(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102782102 B
(45)授权公告日 2014.09.24

(21)申请号 201080063751.8
(22)申请日 2010.12.10
(30)优先权数据
61/286,105 2009.12.14 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.08.13
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2010/059802 2010.12.10
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2011/081835 EN 2011.07.07
(73)专利权人 卢布里佐尔公司
地址 美国俄亥俄州
(72)发明人 R·约迪斯 S·L·克劳利
J·A·科奇什
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 李颖 林柏楠
(51)Int.Cl.
C10M 133/06(2006.01)
C10M 133/22(2006.01)
C10M 133/24(2006.01)
C10M 135/12(2006.01)
C10M 159/12(2006.01)
(56)对比文件
US 4058469 ,1977.11.15,
US 5430177 A,1995.07.04,
US 4209408 ,1980.06.24,
CN 1266845 A,2000.09.20,
审查员 张明辉

权利要求书2页 说明书19页

(54)发明名称

含抗磨剂的润滑组合物

(57)摘要

本发明提供润滑组合物,其含有润滑粘度的油和腈化合物。本发明进一步涉及用所述润滑组合物润滑内燃发动机的方法。

CN 102782102 B

1. 润滑内燃发动机的方法，包括向所述内燃发动机供给润滑组合物，该润滑组合物包含润滑粘度的油和通过包括以下步骤的方法获得的腈化合物：

步骤 (1)：使

(i) 含羰基的化合物，与

(ii) 由式 $N \equiv C-CH_2-T$ 表示的化合物反应，

其中

T 是吸电子基团，选自 $-C \equiv N$、$-CO_2R^1$、$-C(O)NR^2R^3$ 或 $-C(O)SR^4$；

R^1 是含 1-30 个碳原子的烃基；

R^2 是氢或含 1-30 个碳原子的烃基；

R^3 是氢或含 1-30 个碳原子的烃基；

R^4 是氢或含 1-30 个碳原子的烃基；和

步骤 (2)：使步骤 (1) 的产物与具有可提取质子的化合物，或与烃基卤化物反应。

2. 权利要求 1 的方法，其中 R^1 是含 4-20 个碳原子的烃基。

3. 权利要求 1 的方法，其中 R^2 是含 4-20 个碳原子的烃基。

4. 权利要求 1 的方法，其中 R^3 是含 4-20 个碳原子的烃基。

5. 权利要求 1 的方法，其中 R^4 是含 4-20 个碳原子的烃基。

6. 权利要求 1 的方法，其中所述具有可提取质子的化合物是硫醇或伯或仲胺。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述具有可提取质子的化合物是硫醇、四唑、1,2,4- 三唑或苯并三唑或甲苯基三唑。

8. 上述权利要求 7 的方法，其中所述硫醇由式 $E(-SH)_m$ 表示，其中 E 含有 4-50 个碳原子，且其中 m 是 1-10。

9. 上述权利要求 8 的方法，其中 E 含有 4-20 个碳原子。

10. 上述权利要求 8 的方法，其中 E 含有 6-12 个碳原子。

11. 上述权利要求 8 的方法，其中 m 是 1-6。

12. 上述权利要求 8 的方法，其中 m 是 1-2。

13. 上述权利要求 8 的方法，其中 m 是 1。

14. 上述权利要求 6 的方法，其中所述硫醇由式 $E(-SH)_m$ 表示，其中 $m = 1$ 并且 E 是 C_{6-12} 直链烷基。

15. 上述权利要求 7 的方法，其中所述硫醇由式 $E(-SH)_m$ 表示，其中 $m = 1$ 并且 E 是 C_{6-12} 直链烷基。

16. 上述权利要求 1-15 中任一项的方法，其中所述吸电子基团 T 是 $-C \equiv N$。

17. 上述权利要求 1-15 中任一项的方法，其中所述腈化合物按润滑组合物的 0.001wt％至 5wt％的量存在。

18. 上述权利要求 17 的方法，其中所述腈化合物按润滑组合物的 0.005wt％至 2.5wt％的量存在。

19. 上述权利要求 17 的方法，其中所述腈化合物按润滑组合物的 0.01wt％至 2wt％的量存在。

20. 上述权利要求 17 的方法，其中所述腈化合物按润滑组合物的 0.05wt％至 0.5wt％的量存在。

21. 上述权利要求 17 的方法，其中所述腈化合物按润滑组合物的 0.05wt％至 0.1wt％的量存在。

22. 上述权利要求 1-15 中任一项的方法，其中所述润滑组合物的特征为具有 (i)0.5wt％或更低的硫含量，(ii)0.1wt％或更低的磷含量，和 (iii)1.5wt％或更低的硫酸盐灰分含量。

23. 上述权利要求 1-15 中任一项的方法，其中所述润滑组合物还包含抗磨剂、分散剂粘度改进剂、摩擦改进剂、粘度改进剂、抗氧化剂、过碱性清净剂或它们的混合物中的至少一种。

24. 上述权利要求 1-15 中任一项的方法，其中所述润滑组合物还包含分散剂粘度改进剂。

25. 上述权利要求 1-15 中任一项的方法，其中所述润滑组合物还包含含磷抗磨剂，该含磷抗磨剂是二烷基二硫代磷酸锌。

26. 上述权利要求 1-15 中任一项的方法，其中所述润滑组合物还包含过碱性清净剂，其中所述过碱性清净剂选自酚盐、含硫酚盐、磺酸盐、水杨酸盐和它们的混合物。

27. 权利要求 1-15 中任一项的方法，其中所述内燃发动机包括具有钢表面的缸膛、气缸柱或活塞环。

28. 权利要求 1-15 中任一项的方法，其中所述含羰基的化合物是酮或醛。

29. 腈化合物在润滑剂中作为铅或铜缓蚀剂用于内燃发动机的用途，其中所述腈化合物通过包括以下步骤的方法获得：

步骤 (1)：使

(i) 含羰基的化合物，与

(ii) 由式 $N \equiv C\text{-}CH_2\text{-}T$ 表示的化合物反应，

其中

T 是吸电子基团，选自 $-C \equiv N$、$-CO_2R^1$、$-C(O)NR^2R^3$ 或 $-C(O)SR^4$；

R^1 是含 1-30 个碳原子的烃基；

R^2 是氢或含 1-30 个碳原子的烃基；

R^3 是氢或含 1-30 个碳原子的烃基；

R^4 是氢或含 1-30 个碳原子的烃基；和

步骤 (2)：使步骤 (1) 的产物与具有可提取质子的化合物或烃基取代的卤化物反应。

30. 权利要求 29 的用途，其中 R^1 是含 4-20 个碳原子的烃基。

31. 权利要求 29 的用途，其中 R^2 是含 4-20 个碳原子的烃基。

32. 权利要求 29 的用途，其中 R^3 是含 4-20 个碳原子的烃基。

33. 权利要求 29 的用途，其中 R^4 是含 4-20 个碳原子的烃基。

34. 权利要求 29-33 中任一项的用途，其中所述含羰基的化合物是酮或醛。

含抗磨剂的润滑组合物

技术领域

[0001] 本发明提供含抗磨剂和润滑粘度的油的润滑组合物。本发明进一步涉及所述润滑组合物在内燃发动机中的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 众所周知，润滑油包含用于保护内燃发动机免受腐蚀、磨损、烟炱沉积物和酸积累影响的许多表面活性添加剂（包括抗磨剂、分散剂或清净剂）。通常，此类表面活性添加剂对发动机组件磨损可能具有有害影响（在铁基和铝基组件中都有），从而关系到腐蚀或燃料经济性。用于发动机润滑油的常规抗磨添加剂是二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP)。据信 ZDDP 抗磨添加剂通过在金属表面形成保护膜来保护发动机。ZDDP 还可能对燃料经济性和效率以及铅和铜腐蚀具有有害影响。因此，发动机润滑剂还可以含有摩擦改进剂以消除 ZDDP 对燃料经济性的有害影响以及含有缓蚀剂以消除 ZDDP 对铅和铜腐蚀的有害影响。其它添加剂还可能提高铅腐蚀。

[0004] 此外，含有磷化合物和硫的发动机润滑剂显示出对颗粒物排放和其它污染物的排放起部分作用。此外，硫和磷易于使催化转换器中所用的催化剂中毒，而导致所述催化剂性能的降低。

[0005] 随着对硫酸盐灰分的形成和排放物释放的控制增加（通常降低 NOx 形成、SOx 形成），仍希望降低发动机油中硫、磷和硫酸盐灰分的量。因此，已经减少含磷抗磨剂例如 ZDDP、过碱性清净剂例如钙或镁磺酸盐和酚盐的量。结果，已经考虑无灰添加剂例如多元醇或含羟基酸的酯，包括单油酸甘油酯和烷氧基化胺用来提供摩擦性能。然而，仍观察到无灰摩擦改进剂在有些情况下可能增加金属即铜或铅的腐蚀。铜和铅腐蚀可能来自轴承及源自使用铜或铅的合金的其它金属发动机组件。因此，仍需要减少由无灰添加剂引起的腐蚀的量。然而，减少抗磨添加剂及其它含灰添加剂的量可能导致磨损和 / 或腐蚀的量增加（铅和铜）。

[0006] 美国专利 3,127,349 公开了任选含腈酯的组合物，该组合物能够提高含粘度指数改进剂的油的粘度指数并减弱随着时间的粘度指数降低。

[0007] 美国专利 3,366,569 公开了使亚烷基多胺与烃基取代的酰化剂和腈例如丙烯腈接触而得到的组合物。所述组合物提供清净性和防锈。

[0008] 美国专利 4,025,446 公开了使用数种聚腈化合物作为有效的抗磨剂。

[0009] 美国专利 4,209,408 公开了含至少一种多官能含硫腈的润滑组合物。

[0010] 美国专利 4,012,408 和 3,896,050 公开了衍生自氰基取代的异噻唑的铜腐蚀抑制剂。

[0011] 美国专利 4,031,015 公开了含烯烃与 α，β - 不饱和腈的反应产物以形成有机腈的油溶性组合物。然后使所述有机腈与胺或多胺反应。

[0012] 英国专利 GB 1538889 公开了含腈化合物的润滑组合物，该腈化合物具有 (i) 脂族硫醚基团或 (ii) 脂族醚基团。

[0013] 美国专利 4,058,469 公开了使用多官能腈作为有效的密封溶胀剂和破乳剂。

[0014] 美国专利申请 2006/0189489A1 公开了含基础油、单油酸甘油酯和一种或多种腈的润滑组合物。

[0015] 美国专利申请 2006/183652 公开了含基础油、油基酰胺、醚和至少一种腈的润滑组合物。

[0016] Romanian 期刊出版物 Revistade Chimie(Bucharest, Romania)(1981),32(7),686-7 公开了含 0.5wt％至 1wt％四种腈作为缓蚀剂、极压剂或抗磨剂的机油。所述腈包括十二烷基腈、硬脂基腈、油基腈和亚麻籽油的混合腈衍生物。

[0017] 发明概述

[0018] 本发明发明人已经发现了能够提供抗磨损性能、摩擦改性（尤其是对于提高燃料经济性）、极压性能或铅或铜腐蚀抑制中至少一项的润滑组合物。在一个实施方案中，本发明能够提供铅或铜腐蚀抑制（通常铅腐蚀抑制）。

[0019] 除非另有说明，本文涉及的每种化学物质或组合物应该解释为是商品级材料，它们可以包含异构体、副产物、衍生物和其它通常认为存在于商品级中的那些物质。然而，在不算任何溶剂或稀释油的情况下给出每种化学成分的量，所述溶剂或稀释油可以通常存在于该商业材料中，除非另有说明。

[0020] 在本发明一个实施方案中，提供包含润滑粘度的油和通过包括以下步骤的方法获得 / 可通过包括以下步骤的方法获得的腈化合物的润滑组合物：

[0021] 步骤 (1) 使：

[0022] (i) 含羰基的化合物（通常酮或醛），与

[0023] (ii) 由式 $N \equiv C-CH_2-T$ 表示的化合物反应，

[0024] 其中

[0025] T 可以是吸电子基团，例如 $-C \equiv N$、$-CO_2R^1$ 或 $-C(O)NR^2R^3$、$-C(O)SR^4$，T 通常可以是 $-C \equiv N$；

[0026] R^1 可以是烃基，通常含 1-30，或 4-20 个碳原子；

[0027] R^2 可以是氢或烃基，通常含 1-30，或 4-20 个碳原子；

[0028] R^3 可以氢或烃基（通常含 1-30，或 4-20 个碳原子）或氢；

[0029] R^4 可以氢或烃基（通常含 1-30，或 4-20 个碳原子）或氢；和

[0030] 步骤 (2) 使步骤 (1) 的产物与具有可提取质子的化合物（通常硫醇、伯或仲胺或含氮杂环化合物（例如（四唑、吡咯、吡咯烷、吡咯烷酮、吡啶、氨基吡啶、哌啶、吡唑、吡嗪、哒嗪、1,2,4- 三唑、苯并三唑、喹啉、吲哚、咪唑））或与烃基卤化物反应。通常，步骤 (2) 可以包括使步骤 (1) 的产物与硫醇、四唑（例如氨基四唑）、1,2,4- 三唑或苯并三唑（例如甲苯基三唑）或氨基三唑反应。

[0031] 在一个实施方案中，具有可提取质子的化合物可以是硫醇或伯或仲胺，通常硫醇。

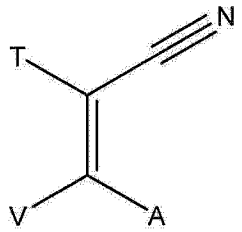
[0032] 在一个实施方案中，本发明提供包含润滑粘度的油和通过包括以下步骤的方法获得 / 可通过包括以下步骤的方法获得的产物的润滑组合物：

[0033] 步骤 (1)：使

[0034] (i) 含羰基的化合物（通常酮或醛），与

[0035] (ii) 由式 $N \equiv C-CH_2-T$ 表示的化合物反应，以形成以下式 (1) 的化合物：

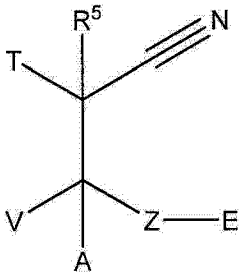
[0036]



式(1)

[0037] 和步骤(2):使式(1)的化合物与硫醇或胺反应以形成以下式(2)、式(3)、式(4)、式(5)的化合物或它们的混合物:

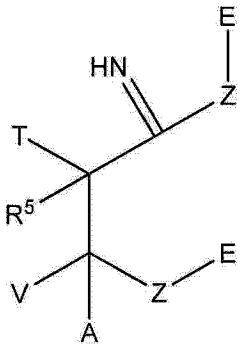
[0038]



式(2)

[0039] 或

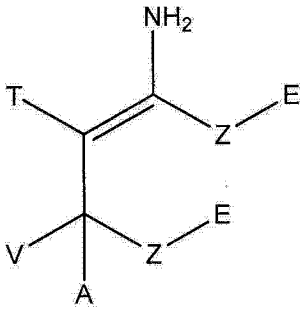
[0040]



式(3)

[0041] 或

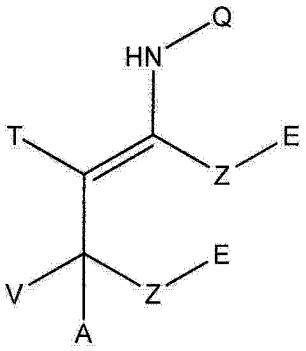
[0042]



式(4)

[0043] 或

[0044]



式(5)

[0045] 其中

[0046] T 可以是吸电子基团，例如 -C ≡ N、$-CO_2R^1$ 或 $-C(O)NR^2R^3$、$-C(O)SR^4$、$-C(S)R^2R^3$，T 通常可以是 -C ≡ N；

[0047] R^1 可以是烃基，通常含 1-30，或 4-20 个碳原子；

[0048] R^2 可以是氢或烃基，通常含 1-30，或 4-20 个碳原子；

[0049] R^3 可以氢或烃基（通常含 1-30，或 4-20 个碳原子）；

[0050] R^4 可以氢或烃基（通常含 1-30，或 4-20 个碳原子）；

[0051] R^5 可以是氢，或通常含 1-10，或 1-5，或 1-2 个碳原子的烃基（R^5 通常可以是氢）；

[0052] V 可以是烃基或氢，或芳族基团（例如苯基、苄基或萘基）。通常，V 可以是含 1-30，或 4-20 个碳原子的烃基；和

[0053] A 可以是烃基（通常含 1-30，或 4-20 个碳原子）或氢；通常是氢；

[0054] Z 可以是 -S- 或 > NR^4；

[0055] R^4 可以是氢或烃基（通常含 1-30，或 4-20 个碳原子），R^4 通常可以是氢；

[0056] E 可以是烃基（通常含 4-50，或 4-20，或 6-12 个碳原子）。烃基可以包括脂环族或环状基团（例如，E 可以烷基、芳族或杂环基团），或双官能基团；和

[0057] Q 可以是酰基例如 $C(O)CH_3$，或烃基（通常含 1-20 个碳原子），或苄基。烃基可以包括脂环族基团或环状基团（例如，Q 可以烷基、芳族或杂环基团），或双官能基团。

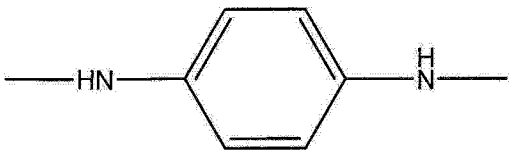
[0058] 在一个实施方案中，当 Z 是 -S-，且 T 是 $-C(O)NR^2R^3$ 时，V 是含 1-5，或 1-4 个碳原子的烃基。

[0059] 通常，当使式 (1) 的化合物与硫醇反应时，R^5 可以是氢。

[0060] 当使式 (2) 的化合物进一步与碱（例如三乙胺）反应接着用 C_{1-10}- 烷基卤（例如烷基碘）烷基化时，R^5 可以是如上面所限定的烃基，其中对 R^5 所限定的碳原子的数目与所述烷基卤的碳原子的数目相同。

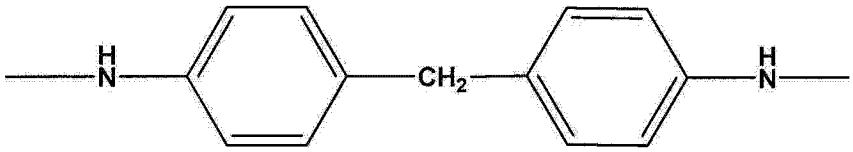
[0061] 所述双官能基团可以是亚烷基（通常含 1-20，或 1-10，或 1-5，或 1-3 个碳原子）。亚烷基桥联基的实例包括亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基或亚戊基），或苯 1,4- 二氨基例如：

[0062]



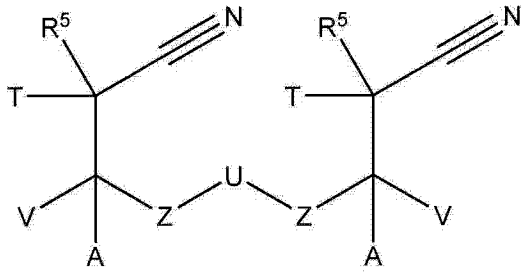
[0063] 或

[0064]



[0065] 在一个实施方案中，式 (2) 和 / 或 (3) 的化合物可以具有由式 (2a) 和 (3a) 表示的双 - 结构 ：

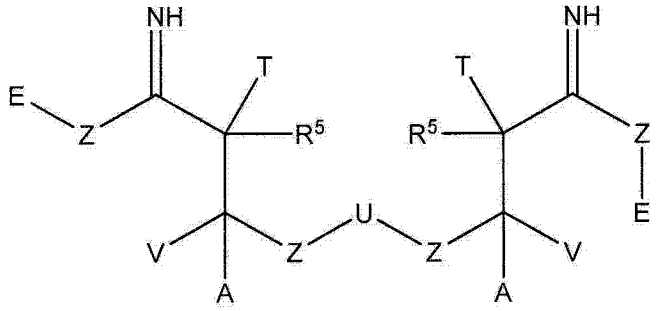
[0066]



式(2a)

[0067] 或

[0068]



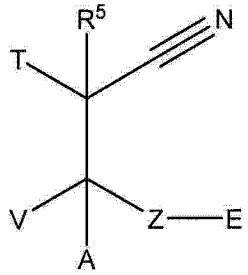
式(3a)

[0069] 其中 E、Z、T、R^5 和 Z 与上面所限定的相同，U 可以是此前在 E 的定义内描述的双官能基团。

[0070] 式 (2a) 和 / 或 (3a) 的化合物可以如下获得 ：在步骤 (3) 中使步骤 (2) 的产物与二氨基 - 或二硫化合物，例如 1，2- 乙烷二硫醇、1，3- 丙烷二硫醇、1，4- 丁烷二硫醇、1，2- 二氨基乙烷、苯二胺、1，4- 二氨基丁烷或 1，3- 二氨基丙烷或二巯基噻二唑反应。

[0071] 在一个实施方案中，本发明提供包含润滑粘度的油和至少一种式 (2) 至式 (5) 的化合物或它们的混合物的润滑组合物 ：

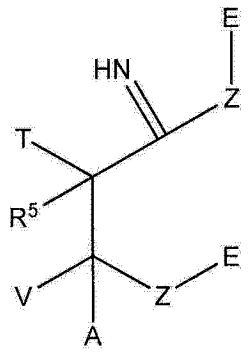
[0072]



式(2)

[0073] 或

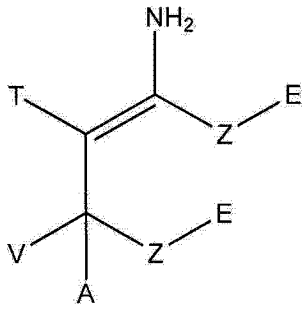
[0074]



式(3)

[0075] 或

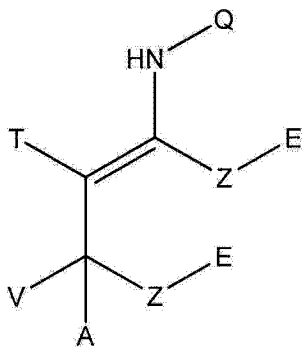
[0076]



式(4)

[0077] 或

[0078]



式(5)

[0079] 其中

[0080] T 可以是吸电子基团，例如 -C ≡ N、$-CO_2R^1$ 或 $-C(O)NR^2R^3$、$-C(O)SR^4$、$-C(S)R^2R^3$，T 通常可以是 -C ≡ N；

[0081] R^1 可以是烃基，通常含 1-30，或 4-20 个碳原子；

[0082] R^2 可以是氢或烃基，通常含 1-30，或 4-20 个碳原子；

[0083] R^3 可以氢或烃基（通常含 1-30，或 4-20 个碳原子）；

[0084] R^4 可以氢或烃基（通常含 1-30，或 4-20 个碳原子）；

[0085] R^5 可以是氢，或通常含 1-10，或 1-5，或 1-2 个碳原子的烃基（通常 R^5 可以是氢）；

[0086] V 可以是烃基或氢，或芳族基团（例如苯基、苄基或萘基）。通常，V 可以是含 1-30，或 4-20 个碳原子的烃基；和

[0087] A 可以是烃基（通常含 1-30，或 4-20 个碳原子）或氢；通常是氢；

[0088] Z 可以是 -S- 或 > NR^4；

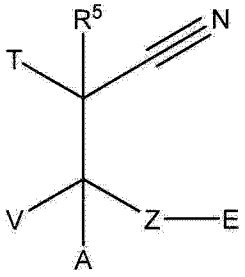
[0089] R^4 可以是氢或烃基（通常含 1-30，或 4-20 个碳原子），R^4 通常可以是氢；

[0090] E 可以是烃基（通常含 4-50，或 4-20，或 6-12 个碳原子）。烃基可以包括脂环族或环状基团（例如，E 可以烷基、芳族或杂环基团），或双官能基团；和

[0091] Q 可以是酰基例如 $C(O)CH_3$，或烃基（通常含 1-20 个碳原子），或苄基。烃基可以包括脂环族基团或环状基团（例如，Q 可以是烷基、芳族或杂环基团），或双官能基团。

[0092] 在一个实施方案中，本发明提供包含润滑粘度的油和式 (2) 至式 (3) 的化合物或它们的混合物的润滑组合物：

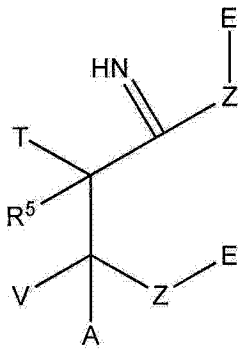
[0093]



式(2)

[0094] 或

[0095]



式(3)

[0096] 其中

[0097] T 可以是吸电子基团，例如 -C ≡ N、$-CO_2R^1$ 或 $-C(O)NR^2R^3$、$-C(O)SR^4$，T 通常可以

是 -C ≡ N ;

[0098] R^1 可以是烃基,通常含 1-30,或 4-20 个碳原子 ;

[0099] R^2 可以是氢或烃基,通常含 1-30,或 4-20 个碳原子 ;

[0100] R^3 可以氢或烃基 (通常含 1-30,或 4-20 个碳原子) ;

[0101] R^4 可以氢或烃基 (通常含 1-30,或 4-20 个碳原子) ;

[0102] R^5 可以是氢,或通常含 1-10,或 1-5,或 1-2 个碳原子的烃基 (R^5 通常可以是氢) ;

[0103] V 可以是烃基或氢,通常是含 1-30,或 4-20 个碳原子的烃基 ;

[0104] A 可以是烃基 (通常含 1-30,或 4-20 个碳原子) 或氢 ;通常是氢 ;

[0105] Z 可以是 -S- 或 > NR^4 ;

[0106] R^4 可以是氢或烃基 (通常含 1-30,或 4-20 个碳原子),R^4 通常可以是氢 ;和

[0107] E 可以是烃基,通常含 4-50,或 4-20,或 6-12 个碳原子。

[0108] 在一个实施方案中,本发明提供润滑组合物,其中所述腈化合物可以按润滑组合物的 0.001wt％至 5wt％,或 0.005wt％至 2.5wt％,或 0.01wt％至 2wt％,或 0.05wt％至 0.5wt％,或 0.05wt％至 0.1wt％存在。

[0109] 在一个实施方案中,本发明提供包含本文公开的腈化合物和烷基化二苯胺的润滑组合物。烷基化二苯胺可以包括双壬基化二苯胺、壬基二苯胺、辛基二苯胺、双辛基化二苯胺、双癸基化二苯胺、癸基二苯胺和它们的混合物。在一个实施方案中,二苯胺可以包括壬基二苯胺、二壬基二苯胺、辛基二苯胺、二辛基二苯胺或它们的混合物。在一个实施方案中,二苯胺可以包括壬基二苯胺或二壬基二苯胺。

[0110] 当存在时,烷基化二苯胺可以按润滑组合物的 0.05wt％至 5wt％,或 0.1wt％至 3wt％,或 0.5wt％至 2wt％存在。

[0111] 在一个实施方案中,本发明提供润滑组合物,其中本文公开的腈化合物可以按 0.01wt％至 2wt％ (或通常 0.05wt％至 0.5wt％) 存在并且烷基化二苯胺可以按润滑组合物的 0.1wt％至 3wt％ (或通常 0.5wt％至 2wt％) 存在。

[0112] 在一个实施方案中,本发明提供润滑内燃发动机的方法,包括将本文所公开的润滑组合物供给内燃发动机。

[0113] 在一个实施方案中,本发明提供本文描述的腈化合物在润滑剂中作为抗氧化剂、抗磨剂、摩擦改进剂、极压剂、密封溶胀剂或铅或铜 (通常铅) 缓蚀剂用于内燃发动机的用途。

[0114] 在一个实施方案中,本发明提供本文公开的腈化合物在润滑剂中作为抗氧化剂或铅或铜 (通常铅) 缓蚀剂用于内燃发动机的用途。

[0115] 发明详述

[0116] 本发明提供润滑组合物,润滑上面所公开的发动机的方法,和上面所公开的腈化合物的用途。

[0117] 润滑粘度的油

[0118] 润滑组合物包含润滑粘度的油。这些油包括天然和合成油,衍生自加氢裂解、氢化和加氢精制的油,未精炼的、精炼的、再精炼的油或它们的混合物。未精炼的、精炼的和再精炼的油的更详细描述提供在国际公布 WO2008/147704,第 [0054]-[0056] 段中。天然和合成润滑油的更详细描述分别描述在 WO2008/147704 的第 [0058]-[0059] 段中。合成油也可以

通过费-托反应(Fischer-Tropsch reactions)制备并且通常可以是加氢异构化的费-托烃或蜡。在一个实施方案中,油可以通过费-托气-液合成程序以及其它气-液油制备。

[0119] 润滑粘度的油也可以如2008年4月版的“Appendix E-API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils”1.3节,小标题1.3.“Base Stock Categories”中规定那样定义。在一个实施方案中,润滑粘度的油可以是API第II组或第III组油。

[0120] 润滑粘度的油的存在量通常是在从100wt%中减去本发明化合物和其它性能添加剂的总量之后剩余的量。

[0121] 润滑组合物可以呈浓缩物和/或完全配制润滑剂形式。如果本发明的润滑组合物(包含本文公开的添加剂)呈浓缩物形式(它们可以与额外的油组合而完全或部分地形成成品润滑剂),则这些添加剂与润滑粘度的油和/或稀释油的比例包括按重量1:99-99:1,或按重量80:20-10:90的范围。

[0122] 腈化合物

[0123] 本文描述的腈化合物可以衍生自许多化合物,所述化合物衍生自由式$N\equiv C-CH_2-T$表示的化合物,其中T可以是$-C\equiv N$、$-CO_2R^1$或$-C(O)NR^2R^3$、$-C(O)SR^4$,T通常可以是$-C\equiv N$。当T是:

[0124] $-C\equiv N$时,该化合物是丙二腈;

[0125] $-CO_2R^1$时,该化合物是2-氰基乙酸烃基酯,其中烃基通常含1-30,或4-20个碳原子;

[0126] $-C(O)NR^2R^3$时,当R^2和R^3都是通常含1-30,或4-20个碳原子的烃基时,该化合物是2-氰基-N,N-二烃基乙酰胺;

[0127] $-C(O)NR^2R^3$时,当R^2和R^3之一是氢并且R^2和R^3中任一是通常含1-30,或4-20个碳原子的烃基时,该化合物是2-氰基-N,N-烃基乙酰胺;

[0128] $-C(O)SR^4$时,当R^4是通常含1-30,或4-20个碳原子的烃基时,该化合物是2-氰基硫代乙酸S-烃基酯;

[0129] $-C(O)SR^4$时,当R^4是氢时,该化合物是2-氰基S-硫代乙酸。

[0130] 在一个实施方案中,T可以是$-C\equiv N$。

[0131] 2-氰基乙酸烃基酯的实例包括2-氰基乙酸丁酯、2-氰基乙酸己酯、2-氰基乙酸2-乙基己基酯、2-氰基乙酸辛酯、2-氰基乙酸壬酯、2-氰基乙酸癸酯、2-氰基乙酸十二烷基酯、2-氰基乙酸十三烷基酯、2-氰基乙酸十四烷基酯、2-氰基乙酸十五烷基酯、2-氰基乙酸十六烷基酯、2-氰基乙酸十七烷基酯、2-氰基乙酸十八烷基酯、2-氰基乙酸十九烷基酯或2-氰基乙酸二十烷基酯。

[0132] 2-氰基-N,N-二烃基乙酰胺的实例包括2-氰基-N,N-二丁基乙酰胺、2-氰基-N,N-二己基乙酰胺、2-氰基-N,N-二(2-乙基己基)乙酰胺、2-氰基-N,N-二壬基乙酰胺、2-氰基-N,N-二癸基乙酰胺、2-氰基-N,N-二(十一烷基)乙酰胺、2-氰基-N,N-二(十二烷基)乙酰胺、2-氰基-N,N-二(十三烷基)乙酰胺、2-氰基-N,N-二(十四烷基)乙酰胺、2-氰基-N,N-二(十五烷基)乙酰胺、2-氰基-N,N-二(十六烷基)乙酰胺、2-氰基-N,N-二(十七烷基)乙酰胺、2-氰基-N,N-二(十八烷基)乙酰胺、2-氰基-N,N-二(十九烷基)乙酰胺或2-氰基-N,N-二(二十烷基)乙酰胺。

[0133] 2-氰基-N,N-烃基乙酰胺的实例包括2-氰基-N,N-丁基乙酰胺、2-氰基-N,N-己基乙酰胺、2-氰基-N,N-(2-乙基己基)乙酰胺、2-氰基-N,N-壬基乙酰胺、2-氰基-N,N-癸基乙酰胺、2-氰基-N,N-十一烷基乙酰胺、2-氰基-N,N-十二烷基乙酰胺、2-氰基-N,N-十三烷基乙酰胺、2-氰基-N,N-十四烷基乙酰胺、2-氰基-N,N-十五烷基乙酰胺、2-氰基-N,N-十六烷基乙酰胺、2-氰基-N,N-十七烷基乙酰胺、2-氰基-N,N-十八烷基乙酰胺、2-氰基-N,N-十九烷基乙酰胺或2-氰基-N,N-二十烷基乙酰胺。

[0134] 2-氰基硫代乙酸S-烃基酯的实例包括2-氰基硫代乙酸S-丁基酯、2-氰基硫代乙酸S-己基酯、2-氰基硫代乙酸S-(2-乙基己基)酯、2-氰基硫代乙酸S-辛基酯、2-氰基硫代乙酸S-壬基酯、2-氰基硫代乙酸S-癸基酯、2-氰基硫代乙酸S-十一烷基酯、2-氰基硫代乙酸S-十二烷基酯、2-氰基硫代乙酸S-十三烷基酯、2-氰基硫代乙酸S-十四烷基酯、2-氰基硫代乙酸S-十五烷基酯、2-氰基硫代乙酸S-十六烷基酯、2-氰基硫代乙酸S-十七烷基酯、2-氰基硫代乙酸S-十八烷基酯、2-氰基硫代乙酸S-十九烷基酯或2-氰基硫代乙酸S-二十烷基酯。

[0135] 含羰基的化合物可以是酮或醛。除了羰基碳之外,该含羰基的化合物还可以含有含1-30,或4-20个碳原子的烃基。

[0136] 醛的实例包括甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、异丁醛、戊醛、己醛、庚醛、辛醛、2-乙基己醛、壬醛、癸醛、十一烷醛、十二烷醛、十三烷醛、十四烷醛、十五烷醛、十六烷醛、十七烷醛、十八烷醛、十九烷醛或二十烷醛。

[0137] 芳族醛的实例包括苯甲醛或烷基-取代的苯甲醛例如2-甲基苯甲醛、3-甲基苯甲醛、4-甲基苯甲醛、2-乙基苯甲醛、3-乙基苯甲醛、4-乙基苯甲醛、邻甲氧基苯甲醛、对甲氧基苯甲醛、间甲氧基苯甲醛、邻硝基苯甲醛、对硝基苯甲醛、间硝基苯甲醛、对氯苯甲醛、水杨醛或它们的混合物。在一个实施方案中,芳族醛可以是苯甲醛。

[0138] 酮的实例包括丙酮、苯乙酮、环己酮、甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基异丁基酮、丁-2-酮、戊-2-酮、戊-3-酮、己-2-酮、己-3-酮、庚-2-酮、庚-3-酮、庚-4-酮或它们的混合物。

[0139] 硫醇可以由式$E(-SH)_m$表示,其中E可以含有4-50,或4-20,或6-12个碳原子,其中m可以是1-10,或1-6,或1-2,或1。硫醇E基团可以是烃基,例如,烷(烯)基、芳基或烷芳基(通常烷(烯)基包括烷基)。烃基E可以是直链或支化的,通常直链的。在一个实施方案中,硫醇可以由式$E(-SH)_m$表示,其中$m=1$且E是C_{6-12}直链烷基。

[0140] 硫醇可以包括硝基-、甲氧基-、氯-、溴-或烃基-取代的硫酚,乙烷二硫醇,苯硫醇,丁烷-1-硫醇,丁烷-2-硫醇,戊烷-1-硫醇,戊烷-2-硫醇,己烷-1-硫醇,己烷-2-硫醇,庚烷-1-硫醇,庚烷-2-硫醇,辛烷-1-硫醇,辛烷-2-硫醇,壬烷-1-硫醇,壬烷-2-硫醇,壬烷-3-硫醇,壬烷-5-硫醇,癸烷-1-硫醇,癸烷-2-硫醇,癸烷-3-硫醇,癸烷-4-硫醇,癸烷-5-硫醇,十二烷-1-硫醇(也可以称为正十二烷基硫醇),十二烷-2-硫醇,叔壬基硫醇或它们的混合物。

[0141] 腈化合物可以源自于在胺存在下的本文描述的反应。所述胺具有至少一个伯或仲氨基。

[0142] 所述胺可以是单胺、二胺或多胺,或氨基醇,通常单胺或氨基醇。所述胺可以含有烃基,该烃基可以是烷(烯)基、芳基或烷芳基。当烃基含有烷(烯)基(或官能结构部

分）时，碳原子可以是直链或支化的。

[0143] 单胺可以包括含 4-30，或 6-20，或 8-18 个碳原子的各种胺。单胺可以包括丁胺、2- 甲基戊胺、2- 丙基庚胺、2- 丁基辛胺、2- 乙基己胺、辛基胺、壬胺、异辛基胺、异壬基胺、2- 叔丁基庚胺、癸胺、十一烷胺、十二烷胺、2- 甲基十二烷胺、十三烷胺、十四烷胺、十五烷胺、十六烷胺、2- 甲基十六烷胺、十七烷胺、十八烷胺、十九烷胺、二十烷胺、鲸蜡基二十烷胺、硬脂基二十烷胺、二十二烷胺和 / 或三十烷胺。其它有用的单胺包括油胺、硬脂胺、椰油胺、牛脂胺或它们的混合物。

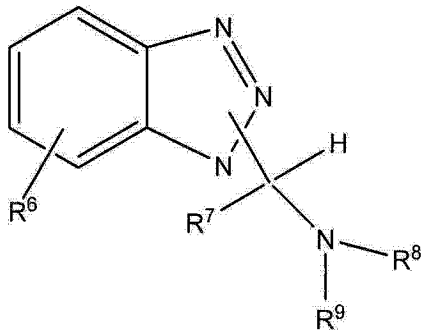
[0144] 伯胺还可以包括胺，该胺包括市售脂肪胺例如**“Armeen®”**胺（可以从 Akzo Chemicals，Chicago，Illinois 获得的产品），例如 Armeen C、Armeen O、Armeen OL、Armeen T、Armeen HT、Armeen S 和 Armeen SD，其中字母标号是指脂肪基，例如椰油基、油基、牛脂基或硬脂基。

[0145] 仲胺的实例包括二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、二戊胺、二己胺、二庚胺、甲基乙胺、乙基丁胺、N- 甲基 -1- 氨基环己烷、**Armeen®** 2C 和乙基戊胺。仲胺可以包括环胺例如哌啶、哌嗪、吗啉、氨基二苯胺、苯二胺或亚甲基二苯胺。

[0146] 氨基醇可以包括乙醇胺、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；丝氨醇；2- 氨基 -2- 甲基 -1，3- 丙二醇；三（羟甲基）氨基甲烷；N- 甲基葡糖胺、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- 丁醇和它们的混合物。在一个实施方案中，氨基醇可以是乙醇胺或二乙醇胺。

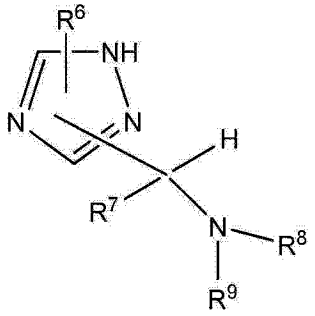
[0147] 苯并三唑可以在以下环位置 1- 或 2- 或 4- 或 5- 或 6- 或 7- 中的至少一个上具有烃基取代基。所述烃基可以含有 1-30，1-15，或 1-7 个碳原子。在一个实施方案中，苯并三唑可以是甲苯基三唑。在一个实施方案中，在 4- 或 5- 或 6- 或 7- 位被取代的烃基苯并三唑可以进一步与醛和仲胺反应并且可以由以下式表示：

[0148]



[0149] 或

[0150]



[0151] 其中

[0152] 所述反应产物可以在环的 1- 或 2- 位处形成碳 - 氮键，所述碳 - 氮键通常在环的 1- 位处；

[0153] R^6 可以是氢或通常含 1-30，或 1-15，或 1 至约 7 个碳原子的烃基。在一个实施方案中，R^6 可以是氢或甲基；

[0154] R^7 可以衍生自反应的醛并且可以是氢或烃基（通常含 1-7，或 1-4，或 1-2 个碳原子）。在一个实施方案中，R^7 可以是氢。适合的醛的实例包括甲醛、乙醛（也可以呈三聚物形式，称为聚乙醛）或丙醛。在一个实施方案中，醛可以是甲醛，其可以是单体、聚合物（低聚甲醛）或在水溶液中，甲醛通常在水溶液中；

[0155] R^8 和 R^9 源自于反应的胺并独立地是氢或烃基。R^8 和 R^9 通常都是烃基。所述烃基可以含有 1-22，或 2-18，或 4-16，或 6-14 个碳原子。胺的一些实例包括二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丙烯基胺、二异丁基胺、二异丁烯基胺、二戊基胺、二戊烯基胺、二苄胺、二萘胺、二 -2- 乙基己基胺和它们的混合物。

[0156] 在步骤 (1) 中，含羰基的化合物与由式 $N \equiv C\text{-}CH_2\text{-}T$ 表示的化合物的摩尔比可以在 5 ： 1-1 ： 5 的范围内，或 2 ： 1-1 ： 2，或 1 ： 1。

[0157] 步骤 (1) 的产物与具有可提取质子的化合物的摩尔比可以是 5 ： 1-1 ： 5，或 2 ： 1-1 ： 2，或 1 ： 1-1 ： 2。

[0158] 制备本发明化合物的反应可以在各种不同反应条件下进行。反应可以在 15℃ -100℃，或 15℃ -80℃，或 15℃ -60℃的反应温度下进行。反应可以在惰性气氛下，例如在氮气或氩气下，通常在氮气下进行。反应可以在溶剂存在下或没有溶剂的情况下进行（通常包括溶剂）。溶剂可以包括芳族烃溶剂或醇例如乙醇、甲醇、丙醇、异丙醇、甲苯（通常异丙醇）。反应可以在没有催化剂或存在催化剂的情况下进行（通常在催化剂存在下进行）。催化剂的实例可以包括三乙胺、β - 丙氨酸、吡啶、哌啶、吗啉、哌嗪或氯化铵。在一个实施方案中，催化剂可以是三乙胺或 β - 丙氨酸。芳族烃溶剂的实例包括 Shellsolv **AB®**（可从 Shell Chemical Company 商购）；和甲苯萃取物、二甲苯 Aromatic 200、Aromatic 150、Aromatic 100、Solvesso 200、Solvesso 150、Solvesso 100、HAN 857（都可从 Exxon Chemical Company 商购）或它们的混合物。其它芳族烃溶剂包括二甲苯、甲苯或它们的混合物。

[0159] 润滑组合物可以如下制备：将本文描述的方法的产物添加到润滑粘度的油中，任选地在其它性能添加剂（如下文所述）存在下。

[0160] 其它性能添加剂

[0161] 该组合物任选地包含其它性能添加剂。其它性能添加剂包括金属减活剂、粘度改

进剂、清净剂、摩擦改进剂、抗磨剂、缓蚀剂、分散剂、分散剂粘度改进剂、极压剂、抗氧化剂、泡沫抑制剂、破乳剂、倾点下降剂、密封溶胀剂和它们的混合物中的至少一种。通常，完全配制的润滑油将含有这些性能添加剂中的一种或多种。

[0162] 在一个实施方案中，润滑组合物还包括其它添加剂。在一个实施方案中，本发明提供还包含分散剂、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、过碱性清净剂或它们的混合物中的至少一种的润滑组合物。在一个实施方案中，本发明提供润滑组合物，其还包含以下物质中至少一种：聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂、抗磨剂、分散剂粘度改进剂、摩擦改进剂、粘度改进剂（通常烯烃共聚物例如乙烯-丙烯共聚物）、抗氧化剂（包括酚类和胺类抗氧化剂）、过碱性清净剂（包括过碱性磺酸盐和酚盐）或它们的混合物。

[0163] 本发明分散剂可以是琥珀酰亚胺分散剂，或它们的混合物。在一个实施方案中，分散剂可以作为单一分散剂存在。在一个实施方案，分散剂可以按两种或三种不同分散剂的混合物存在，其中至少一种可以是琥珀酰亚胺分散剂。

[0164] 琥珀酰亚胺分散剂可以衍生自脂族多胺，或它们的混合物。脂族多胺可以是脂族多胺例如亚乙基多胺、亚丙基多胺、亚丁基多胺或它们的混合物。在一个实施方案中，脂族多胺可以是亚乙基多胺。在一个实施方案中，脂族多胺可以选自乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、多胺蒸馏釜残液和它们的混合物。

[0165] 分散剂可以是N-取代的长链烯基琥珀酰亚胺。N-取代的长链烯基琥珀酰亚胺的实例是聚异丁烯琥珀酰亚胺。通常，聚异丁烯琥珀酸酐衍生自的聚异丁烯具有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例如公开在美国专利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EP专利申请0355895A中。

[0166] 分散剂还可以通过常规方法通过与各种试剂中的任一种反应加以后处理。这些试剂包括硼化合物、脲、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃取代琥珀酸酐、马来酸酐、腈、环氧化物和磷化合物。

[0167] 分散剂可以按占润滑组合物的0.01wt％至20wt％，或0.1wt％至15wt％，或0.1wt％至10wt％，或1wt％至6wt％的量存在。

[0168] 在一个实施方案中，本发明的润滑组合物还包含分散剂粘度改进剂。所述分散剂粘度改进剂可以按占润滑组合物的0wt％至5wt％，或0wt％至4wt％，或0.05wt％至2wt％的量存在。

[0169] 分散剂粘度改进剂可以包括官能化的聚烯烃，例如已用酰化剂例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在国际公布WO2006/015130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以包括描述在美国专利4,863,62中的那些（参见第2栏第15行到第3栏第52行）或国际公布WO2006/015130中的那些（参见第2页第[0008]段，以及制备实施例描述在第[0065]-[0073]段）。

[0170] 在一个实施方案中，本发明提供还包含含磷抗磨剂的润滑组合物。通常，含磷抗磨剂可以是二烷基二硫代磷酸锌，或它们的混合物。二烷基二硫代磷酸锌是本领域中已知

的。所述抗磨剂可以按占润滑组合物的 0wt％至 3wt％，或 0.1wt％至 1.5wt％，或 0.5wt％至 0.9wt％的量存在。

[0171] 在一个实施方案中，本发明提供还包含钼化合物的润滑组合物。钼化合物可以选自二烷基二硫代磷酸钼、二硫代氨基甲酸钼、钼化合物的胺盐和它们的混合物。所述钼化合物可以为润滑组合物提供 0-1000ppm，或 5-1000ppm，或 10-750ppm，5ppm 至 300ppm，或 20ppm 至 250ppm 钼。

[0172] 在一个实施方案中，本发明提供还包含过碱性清净剂的润滑组合物。过碱性清净剂可以选自不含硫的酚盐、含硫酚盐、磺酸盐、萨利克拉特 (salixarates)、水杨酸盐和它们的混合物。

[0173] 过碱性清净剂还可以包括用混合表面活性剂体系形成的“杂混”清净剂，所述混合表面活性剂体系包括酚盐和 / 或磺酸盐组分，例如酚盐 / 水杨酸盐、磺酸盐 / 酚盐、磺酸盐 / 水杨酸盐、磺酸盐 / 酚盐 / 水杨酸盐，例如，美国专利 6,429,178 ;6,429,179 ;6,153,565 和 6,281,179 中所述那样。例如，当采用杂混磺酸盐 / 酚盐清净剂时，该杂混清净剂被视为相当于不同的酚盐和磺酸盐清净剂分别导入类似量的酚盐和磺酸盐皂的量。

[0174] 通常，过碱性清净剂可以是酚盐、含硫酚盐、磺酸盐、萨利克拉特 (salixarate) 或水杨酸盐的钠、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，磺酸盐清净剂可以是具有至少 8 的金属比的主要直链的烷基苯磺酸盐清净剂，如美国专利申请 2005065045（作为 US 7,407,919 授权）的第 [0026]-[0037] 段中描述那样。直链烷基苯可以具有在直链上的任何地方连接的苯环（通常在 2、3 或 4 位连接），或它们的混合物。所述主要直链的烷基苯磺酸盐清净剂可以尤其用于帮助改进燃料经济性。过碱性清净剂是本领域中已知的。所述过碱性清净剂可以按 0wt％至 15wt％，或 0.1wt％至 10wt％，或 0.2wt％至 8wt％，或 0.2wt％至 3wt％存在。例如，在重型柴油发动机中，清净剂可以按润滑组合物的 2wt％至 3wt％存在。对于小客车发动机，清净剂可以按润滑组合物的 0.2wt％至 1wt％存在。

[0175] 在一个实施方案中，润滑组合物包含抗氧化剂，或它们的混合物。所述抗氧化剂可以按润滑组合物的 0wt％至 15wt％，或 0.1wt％至 10wt％，或 0.5wt％至 5wt％的量存在。

[0176] 抗氧化剂包含硫化烯烃、烷基化二苯胺（如此前所述）、位阻酚、钼化合物（例如二硫代氨基甲酸钼）或它们的混合物。

[0177] 位阻酚抗氧化剂通常含有仲丁基和 / 或叔丁基作为空间位阻基团。酚基团可以进一步取代有烃基（通常直链或支化烷基）和 / 或连接到第二芳族基团的桥联基。适合的位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是酯并且可以包括，例如得自 Ciba 的 IrganoxTM L-135。适合的含酯受阻酚抗氧化剂化学的更详细描述参见美国专利 6,559,105。

[0178] 在一个实施方案中，摩擦改进剂可以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 ；脂肪烷基酒石酸酯 ；脂肪烷基酒石酰亚胺 ；和脂肪烷基酒石酰胺。摩擦改进剂可以按占润滑组合物的 0wt％至 6wt％，或 0.05wt％

至 4wt％，或 0.1wt％至 2wt％存在。术语“脂肪”可以是指 C_8-C_{22} 基团，通常是直链烃基。

[0179] 适合的摩擦改进剂的实例包括胺的长链脂肪酸衍生物、脂肪酯或脂肪环氧化物；脂肪咪唑啉例如羧酸和多亚烷基－多胺的缩合产物；烷基磷酸的胺盐；脂肪烷基酒石酸酯；脂肪烷基酒石酰亚胺；或脂肪烷基酒石酰胺。

[0180] 摩擦改进剂还可以涵盖诸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、向日葵油或多元醇和脂族羧酸的单酯的材料。

[0181] 在一个实施方案中，摩擦改进剂可以选自胺的长链脂肪酸衍生物、脂肪酯或脂肪环氧化物；脂肪烷基酒石酸酯；脂肪烷基酒石酰亚胺；和脂肪烷基酒石酰胺。摩擦改进剂可以选自脂肪烷基酒石酸酯；脂肪烷基酒石酸酰亚胺和脂肪烷基酒石酰胺。

[0182] 在一个实施方案中，摩擦改进剂可以是长链脂肪酸酯。在另一个实施方案中，长链脂肪酸酯可以是单酯，在另一个实施方案中，长链脂肪酸酯可以是甘油（三）酯。

[0183] 其它性能添加剂例如缓蚀剂包括 WO2006/047486 的 5-8 段中描述的那些，辛胺辛酸盐、十二碳烯基琥珀酸或酸酐和脂肪酸例如油酸与多胺的缩合产物。在一个实施方案中，缓蚀剂包括**Synalox®**缓蚀剂。**Synalox®**缓蚀剂可以是氧化丙烯的均聚物或共聚物。**Synalox®**缓蚀剂更详细地描述在由 Dow Chemical Company 出版的 Form No.118-01453-0702AMS 的产品手册中。该产品手册标题为“SYNALOX Lubricants, High-Performance Polyglycols for Demanding Applications”。

[0184] 可能是有用的是，金属减活剂包括苯并三唑的衍生物（通常为甲苯基三唑）、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；泡沫抑制剂包括聚硅氧烷或丙烯酸乙酯和丙烯酸 2-乙基己酯和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的泡沫抑制剂包括丙烯酸乙酯和丙烯酸 2-乙基己酯和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、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯和（氧化乙烯－氧化丙烯）聚合物。

[0185] 可用于本发明组合物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。

[0186] 在不同的实施方案中，润滑组合物可以具有以下表中所述的组成：

[0187]

添加剂	实施方案(wt %)		
	A	B	C
腈化合物	0.01-1.5	0.01-0.7	0.05-0.1
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
润滑粘度的油	到 100 %的余量	到 100 %的余量	到 100 %的余量

[0188] 工业应用

[0189] 所述润滑组合物可以用于内燃发动机。发动机组件可以具有钢或铝表面（通常钢表面）。

[0190] 铝表面可以源自于铝合金，所述铝合金是低共熔或超低共熔铝合金（例如源自硅酸铝、氧化铝或其它陶瓷材料的那些）。铝表面可以存在于具有铝合金或铝复合材料的缸膛、气缸柱或活塞环上。

[0191] 所述内燃发动机可以具有或可以不具有废气再循环系统。所述内燃发动机可以装备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过滤器 (DPF)，或采用选择性催化还原 (SCR) 的系统。

[0192] 在一个实施方案中，内燃发动机可以是柴油燃料发动机（通常是重型柴油发动机）、汽油燃料发动机、天然气燃料发动机或混合汽油 / 醇燃料发动机。在一个实施方案中，内燃发动机可以是柴油燃料发动机，在另一个实施方案中，可以是汽油燃料发动机。在一个实施方案中，内燃发动机可以是重型柴油发动机。

[0193] 内燃发动机可以是 2- 冲程或 4- 冲程发动机。适合的内燃发动机包括船用柴油发动机、航空活塞发动机、低负荷柴油发动机、和汽车和卡车发动机。

[0194] 内燃发动机的润滑剂组合物可以适合于任何发动机润滑剂，不管硫、磷或硫酸盐灰分 (ASTM D-874) 含量如何。发动机油润滑剂的硫含量可以是 1wt％或更低，或 0.8wt％或更低，或 0.5wt％或更低，或 0.3wt％或更低。在一个实施方案中，硫含量可以在 0.001wt％至 0.5wt％，或 0.01wt％至 0.3wt％的范围内。磷含量可以是 0.2wt％或更低，或 0.12wt％或更低，或 0.1wt％或更低，或 0.085wt％或更低，或 0.08wt％或更低，或甚至 0.06wt％或更低，0.055wt％或更低，或 0.05wt％或更低。在一个实施方案中，磷含量可以是 100ppm 至 1000ppm，或 200ppm 至 600ppm。总硫酸盐灰分含量可以是 2wt％或更低，或 1.5wt％或更低，

或 1.1wt％或更低，或 1wt％或更低，或 0.8wt％或更低，或 0.5wt％或更低或 0.4wt％或更低。在一个实施方案中，硫酸盐灰分含量可以是 0.05wt％至 0.9wt％，或 0.1wt％至 0.2wt％或至 0.45wt％。

[0195] 在一个实施方案中，润滑组合物可以是发动机油，其中该润滑组合物可以表征为具有以下性质中至少一种：(i)0.5wt％或更低的硫含量，(ii)0.1wt％或更低的磷含量，和(iii)1.5wt％或更低的硫酸盐灰分含量。

[0196] 下列实施例提供对本发明的说明。这些实施例并非穷举并且不打算限制本发明的范围。

实施例

[0197] 制备实施例 1(EX1)：向装备有氮气入口和热电偶的 500mL 2- 颈圆底烧瓶中加入 38.9 重量份 2- 乙基己醛、200 重量份乙醇和 20 重量份丙二腈。逐滴添加 0.1 重量份三乙胺。连续地搅拌该烧瓶内容物。在真空下溶剂提取之前搅拌该反应物 1 小时。所得产物认为是 2- 乙基亚己基丙二腈。

[0198] 制备实施例 2(EX2)：向装备有氮气入口和热电偶的 500mL 2- 颈圆底烧瓶中加入 53g EX1 的产物和 61.4g 正十二烷基硫醇。添加 1g 三乙胺，导致反应温度从 13℃上升到 39.5℃。在真空气提产物之前使反应物冷却。

[0199] 制备实施例 3(EX3)：向装备有氮气入口和热电偶的 500mL 2- 颈圆底烧瓶中加入 200g 乙醇和 53g 苯甲醛。然后添加 33g 丙二腈和 10mg β - 丙氨酸。搅拌烧瓶的内容物 20 分钟。然后添加 50g 90％的乙醇溶液以维持产物在溶剂中，同时再持续搅拌 3 小时。然后将形成的产物滗析到 1 升分液漏斗中并用甲苯萃取。用水洗涤有机层两次，接着用饱和 $NaHCO_3$，水然后盐水洗涤。然后用硫酸镁干燥有机层，然后在真空下溶剂提取。然后由乙醇将所得产物再结晶。产物是白色晶体。

[0200] 制备实施例 4(EX4)：向装备有氮气入口、热电偶和滴液漏斗的 1 升圆底烧瓶中加入 59.3g EX1 的产物、250g 甲苯和 50g 四氢呋喃。形成淡黄色溶液。向该淡黄色溶液中添加 500mg 三乙胺，接着在 15 分钟内逐滴添加 77.8g 正十二烷基硫醇。在真空下溶剂提取之前搅拌该烧瓶内容物 1 小时。

[0201] 制备实施例 5(EX5)：向装备有氮气入口、热电偶和滴液漏斗的 1 升圆底烧瓶中加入 100g 异丙醇、72g 异丁醛和 66g 丙二腈。搅拌同时添加 1g 三乙胺。搅拌烧瓶的内容物 75 分钟。在 2 小时 50 分钟期间内逐滴添加 202g 十二烷基硫醇。然后真空汽提所得产物以除去溶剂。

[0202] 制备实施例 (EX6)：向装备有氮气入口、热电偶和滴液漏斗的 2 升 4- 颈圆底烧瓶中加入 150g 甲苯、176g EX1 的产物。然后添加 1g 三乙胺，接着在 15 分钟期间内逐滴添加 404g 正十二烷基硫醇。在真空下溶剂提取（即，除去）之前搅拌该烧瓶内容物 1 小时。

[0203] 制备实施例 7(EX7)：向装备有氮气入口、热电偶和滴液漏斗的 1 升 4- 颈圆底烧瓶中加入 77.3g 氰基乙酸甲酯、100g2- 乙基己醛、200g 异丙醇和 1g 三乙胺。在室温下搅拌反应物 2h。经由加料漏斗在 30 分钟内逐滴添加 157.9g 正十二烷基硫醇。在真空下溶剂提取之前搅拌该烧瓶内容物 4 小时。

[0204] 制备实施例 8(EX8)：向装备有氮气入口、热电偶和滴液漏斗的 1 升 4- 颈圆底烧瓶

中加入 100g 氰基乙酸甲酯、72.8g 异丁醛、100g 甲苯和 1g 三乙胺。在室温下搅拌该反应物 2 小时，然后经由加料漏斗在 30 分钟内逐滴添加 202.1g 正十二烷基硫醇。在真空下溶剂提取之前搅拌该烧瓶内容物 4 小时。

[0205] 制备实施例 9(EX9)：在装备有氮气入口、热电偶的 1 升 4- 颈圆底烧瓶中装入 150g 乙醇、71.5gEX1 的产物和 66.1g 甲苯基三唑。添加 200mg 三乙胺。温度随着甲苯基三唑溶解降低。在环境温度下搅拌烧瓶内容物 2 小时，然后添加 101.1g 正十二烷基硫醇。观察到 6℃的放热。在真空下溶剂提取之前在室温下搅拌该烧瓶内容物 2 小时。

[0206] 制备实施例 10(EX10)：在装备有氮气入口、热电偶的 1 升 4- 颈圆底烧瓶中加入 200g 乙醇、88.0gEX1 的产物和 34.5g 1,2,4- 三唑。添加 200mg 三乙胺。温度随着甲苯基三唑溶解降低。在环境温度下搅拌烧瓶内容物 90 分钟，然后添加 101.1g 正十二烷基硫醇。反应具有 6℃的放热。在真空下溶剂提取之前在室温下搅拌该烧瓶内容物 2 小时。

[0207] 制备实施例 11(EX11)：向装备有氮气入口、热电偶的 1 升 4- 颈圆底烧瓶中加入 200g 乙醇、50.0g 2- 甲基戊醛和 33.0g 丙二腈。然后添加 200mg 三乙胺。观察到 15℃的放热。在环境温度下搅拌烧瓶内容物 1 小时，然后添加 3- 氨基 -1,2,4- 三唑和 50g 三乙胺。观察到 10℃的放热。搅拌烧瓶内容物 1 小时，然后添加 101.1g 十二烷基硫醇。反应具有 6℃的放热。在真空下溶剂提取之前在室温下搅拌该烧瓶内容物 1 小时。

[0208] 制备实施例 12(EX12)：在装备有氮气入口、热电偶的 1 升 4- 颈圆底烧瓶中在 10 分钟内加入 200g 异丙醇、88.0g EX1 的产物和 202.2g 正十二烷基硫醇，接着添加 200mg 三乙胺。观察到 10℃的放热。在环境温度下搅拌烧瓶内容物 1 小时，然后添加 50.0g 三乙胺。然后在 15 分钟内向烧瓶中加入 51g 乙酸酐。在环境温度下搅拌该烧瓶内容物 2 小时。在真空下除去溶剂并将产物溶解在甲苯中。然后用 100g 水萃取甲苯（再添加两次水以除去杂质）。在硫酸镁上干燥甲苯层，过滤并在真空中除去溶剂。

[0209] 制备一系列 SAE 15W-40 重型柴油发动机润滑剂 (IVL1-IVL4)，它们含抗氧化剂（位阻酚和烷基化二苯胺混合物）、1.09wt％二烷基二硫代磷酸锌、清净剂的混合物（包括磺酸钙和苯酚钙）、琥珀酰亚胺分散剂、0.2wt％ 2- 叔壬基二硫 -5- 巯基 -1,3,4- 噻二唑并分别进一步含 0.1wt％的 EX2、EX4、EX5 或 EX6 中获得的产物。

[0210] 对比实施例 1(CE1) 是类似于 INVL1 的 SAE 15W-40 发动机润滑剂，不同在于它不含本发明的腈化合物。

[0211] 然后通过 ASTM Methods D6594-08（试验方法涵盖测试柴油发动机润滑剂以测定它们腐蚀各种金属，特别是常用于凸轮从动件和轴承中的铅和铜合金的倾向）和 D130-04e1（铜腐蚀条形物测试）的方法评价 IVL1 至 IVL4 和 CE1 的性能。

[0212] 还通过在High Temperature Cummins Bench Test(HTCBT)（对润滑剂进行的测试以测定它们腐蚀各种金属，尤其是铅和铜的倾向）中评价润滑剂。将铜、铅、锡和磷青铜四种金属样品浸在 100ml 油中并加热到 135℃保持 168、240 和 336 小时，同时有 5 升空气 / 小时吹扫样品。通常，对于产生更低 ppm 量的铅的样品，获得更好结果。

[0213]

	CE1	IVL1
D6594-08 铜 (ppm)	10	10

D130	4C	1B
HTCBT		
Pb ppm(168hr)	66	29
Pb ppm(240hr)	82	31
Pb ppm(336hr)	81	34

[0214] 呈现的数据表明，含本发明腈化合物的本发明的润滑组合物（例如，重型柴油机内燃发动机润滑剂）提供耐铅腐蚀性。

[0215] 众所周知，上述一些材料可以在最终配方中相互作用，以致最终配方的组分可能不同于最初添加的那些。由此形成的产物，包括本发明润滑剂组合物在其目标应用中使用时形成的产物，可能不容易描述。虽然如此，所有这些变型和反应产物包括在本发明范围内；本发明涵盖通过混合上述组分制备的润滑剂组合物。

[0216] 上面涉及的每篇文献通过引用并入本文。除了实施例中，或当另有明确说明时，该说明书中规定材料量、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数值应理解由词语“大约”修饰。应该理解的是，本文给出的任何上限和下限量、范围和比例可以独立地结合。类似地，本发明每种要素的范围和量可以与任何其它要素的范围或量一起使用。

[0217] 本文所使用的术语“烃基取代基”或“烃基”以其本领域技术人员熟知的普通含义使用。具体来说，它是指这样的基团，即其具有直接连接到分子其余部分的碳原子并主要具有烃性质。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，含有在本发明范围内不会改变取代基的主要为烃基的性质的非烃基团的取代基；和杂取代基，即相似地具有主要是烃的性质但是在环或链中含有除碳以外的原子的取代基。术语“烃基取代基”或“烃基”的更详细定义描述在国际公布 WO2008147704 的 [0118]-[0119] 段中。

[0218] 虽然已经根据本发明的优选实施方案对其进行了说明，但是应该理解的是，本发明的各种修改对阅读了本说明书的本领域技术人员是显而易见的。因此，应该理解的是，在此公开的本发明旨在涵盖属于所附权利要求书范围内的那些修改。