



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107922869 A

(43)申请公布日 2018.04.17

(21)申请号 201680048095.1

(22)申请日 2016.08.02

(30)优先权数据

62/205,240 2015.08.14 US

62/205,250 2015.08.14 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.02.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/045157 2016.08.02

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/030785 EN 2017.02.23

(71)申请人 范德比尔特化学品有限责任公司

地址 美国康涅狄格州

(72)发明人 米希尔·帕特尔

文森特·J·加托

(74)专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理
有限责任公司 11204

代理人 王达佐 洪欣

(51)Int.Cl.

C10M 133/12(2006.01)

C10N 10/04(2006.01)

C10N 10/10(2006.01)

C10M 135/18(2006.01)

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

用于包含有机钼化合物和衍生三唑的润滑剂组合物的添加剂

(57)摘要

用于重型柴油发动机的润滑组合物,所述润滑组合物被配制成允许使用有机钼化合物但是克服Cu和/或Pb腐蚀的问题并且还维持弹性体密封件相容性。润滑剂的特征在于具有这样的组合物,即所述组合物包含(A)有机钼化合物,(B)三唑的烷基化二苯胺衍生物,(C)基础油,以及任选的(D)选自抗氧化剂、分散剂、清洁剂、抗磨添加剂、极压添加剂、摩擦改性剂、防锈剂、腐蚀抑制剂、密封膨胀剂、消泡剂、倾点降低剂和粘度指数改性剂的一种或多种添加剂。

1. 润滑组合物,其包含主要量的润滑基础油和(A)在所述润滑组合物中提供约50ppm至800ppm的总的钼含量的有机钼化合物以及(B)以所述润滑组合物的约0.01wt%至5.0wt%的量存在的三唑的烷基化二苯胺衍生物。

2. 如权利要求1所述的润滑组合物,其中所述总的钼含量为约75ppm至约350ppm。

3. 如权利要求1所述的润滑组合物,其中所述有机钼化合物选自二硫代氨基甲酸钼和钼酯/酰胺复合物中的一种或两种。

4. 如权利要求1所述的润滑组合物,其中所述三唑的烷基化二苯胺衍生物以所述润滑组合物的约0.05wt%至3.0wt%的量存在。

5. 如权利要求1所述的润滑组合物,其中基于钼含量(以wt%计)比三唑衍生物含量(以wt%计), (A):(B)的比率为约0.001:1至20:1。

6. 如权利要求1所述的润滑组合物,其中所述三唑的烷基化二苯胺衍生物选自1-[二-(4-烷基苯基)氨基甲基]三唑以及1-[(4-烷基苯基)(苯基)氨基甲基]三唑中的一种或两种。

7. 如权利要求6所述的润滑组合物,其中所述三唑的烷基化二苯胺衍生物选自以下中的一种或多种:

- 1-[二-(4-丁基苯基)氨基甲基]三唑,
- 1-[二-(4-辛基苯基)氨基甲基]三唑,
- 1-[二-(4-壬基苯基)氨基甲基]三唑,
- 1-[(4-丁基苯基)(苯基)氨基甲基]三唑,
- 1-[(4-辛基苯基)(苯基)氨基甲基]三唑,
- 1-[(4-壬基苯基)(苯基)氨基甲基]三唑以及
- 1-[(4-丁基苯基)(4-辛基苯基)氨基甲基]三唑。

8. 如权利要求1所述的润滑组合物,其中铜和/或铅腐蚀的减少是根据高温腐蚀台架试验ASTM D 6594。

9. 如权利要求1所述的润滑组合物,其中所述润滑油为在组分(B)不存在时根据高温腐蚀台架试验ASTM D 6594被测定为对Cu和/或Pb具有腐蚀性的油。

10. 与润滑油组合物联用的添加剂组合物,所述添加剂组合物包含(A)有机钼组合物和(B)三唑的烷基化二苯胺衍生物,其中基于以重量计的钼的量和以重量计的三唑衍生物的量, (A):(B)的比率为约0.001:1至20:1。

11. 如权利要求10所述的组合物,其中所述三唑衍生物选自1-[二-(4-烷基苯基)氨基甲基]三唑和1-[(4-烷基苯基)(苯基)氨基甲基]三唑中的一种或多种。

12. 如权利要求11所述的组合物,其中所述三唑衍生物选自以下中的一种或多种:

- 1-[二-(4-丁基苯基)氨基甲基]三唑,
- 1-[二-(4-辛基苯基)氨基甲基]三唑,
- 1-[二-(4-壬基苯基)氨基甲基]三唑,
- 1-[(4-丁基苯基)(苯基)氨基甲基]三唑,
- 1-[(4-辛基苯基)(苯基)氨基甲基]三唑,
- 1-[(4-壬基苯基)(苯基)氨基甲基]三唑以及
- 1-[(4-丁基苯基)(4-辛基苯基)氨基甲基]三唑。

13. 如权利要求10所述的组合物,其中所述有机钼化合物为二硫代氨基甲酸钼和钼酯/酰胺复合物中的一种或两种。

14. 减少重型柴油发动机油中高温铜和铅腐蚀的方法,所述重型柴油发动机油包含约50ppm至800ppm钼,所述方法包括向所述发动机油添加按所述发动机油的重量计0.05wt%至3.0wt%的三唑的烷基化二苯胺衍生物的步骤。

15. 如权利要求14所述的方法,其中所述钼以二硫代氨基甲酸钼和钼酯/酰胺复合物中的一种或两种的形式存在。

16. 如权利要求14所述的方法,其中所述三唑衍生物选自以下中的一种或多种:

1-[二-(4-丁基苯基)氨基甲基]三唑,

1-[二-(4-辛基苯基)氨基甲基]三唑,

1-[二-(4-壬基苯基)氨基甲基]三唑,

1-[(4-丁基苯基)(苯基)氨基甲基]三唑,

1-[(4-辛基苯基)(苯基)氨基甲基]三唑,

1-[(4-壬基苯基)(苯基)氨基甲基]三唑,以及

1-[(4-丁基苯基)(4-辛基苯基)氨基甲基]三唑。

用于包含有机钼化合物和衍生三唑的润滑剂组合物的添加剂

[0001] 发明描述

[0002] 本发明描述了有效减少含有高含量的有机钼化合物的发动机油的Cu和Pb腐蚀,并同时还维持有效保护内燃机中使用的氟弹性体密封件的新型组合物。本发明还描述了耐Cu和Pb腐蚀并且与氟弹性体密封件相容的含有高含量钼的新型发动机油组合物。本发明还描述了减少在用高含量的有机钼化合物配制的发动机油中的Cu和Pb腐蚀并同时还维持氟弹性体密封件相容性的方法。

[0003] 组合物包含(A)有机钼化合物和(B)三唑的烷基化二苯胺衍生物。

[0004] 新型发动机油组合物包含:(A)有机钼化合物,(B)三唑的烷基化二苯胺衍生物,和(C)一种或多种基础油,以及任选的(D)选自抗氧化剂、分散剂、清洁剂、抗磨添加剂、极压添加剂、摩擦改性剂、防锈剂、腐蚀抑制剂、密封膨胀剂、消泡剂、倾点降低剂和粘度指数改性剂的一种或多种添加剂。

[0005] 减少Cu和Pb腐蚀并同时维持氟弹性体密封件相容性的方法包括,将(A)和(B)作为共混物、作为单独组分、或者作为与(D)中所述的任选的添加剂组合的共混物或单独组分添加到润滑发动机油中,在B不存在时,所述润滑发动机油通过高温腐蚀台架试验ASTM D 6594的测定被确定为对Cu和/或Pb具有腐蚀性。对Cu具有腐蚀性的油是报告测试结束用过的油的Cu水平增加超过重型柴油CJ-4规格的20ppm最大值的油。对Pb具有腐蚀性的油是报告测试结束用过的油的Pb水平增加超过重型柴油CJ-4规格的120ppm最大值的油。

[0006] 现有技术描述

[0007] 第20100173808号和第20080200357号美国申请描述了衍生三唑的使用,但不存在钼或未提及钼。第20040038835号美国申请描述了衍生三唑,但没有教导氟弹性体密封件相容性的重要性。第5580482号美国专利描述了用于甘油三酯油的衍生三唑,但未提及钼或不存在钼。

[0008] 在第2012/0258896号美国申请中公开了氟弹性体(也被称为Viton®,杜邦的注册商标)在汽车应用中的重要性。第6,723,685号美国专利教导了某些含氮润滑剂添加剂可以导致氟弹性体密封件随时间推移而降解。

[0009] 发明概述

[0010] 已知在润滑剂中使用有机钼化合物提供许多有益的性质,其包括氧化保护、沉积物控制、磨损保护和摩擦减少,以改善燃料经济性能。通常有两类钼化合物用来实现这些益处。它们是含硫的有机钼化合物(其中二硫代氨基甲酸钼和三核有机钼化合物是最为人熟知的)和无硫的有机钼化合物(其中有机钼酸酯和羧酸钼是最为人熟知的)。这些产品为润滑剂提供了有价值的益处,但也有局限性。主要限制在于,它们倾向于腐蚀发动机油(主要是重型柴油发动机油)中的Cu和Pb。使用高温腐蚀台架试验ASTM D 6594测定柴油发动机油的腐蚀。如果测试后用过的油具有超过20ppm的Cu水平增加,则油将会因Cu腐蚀而不合格。如果测试结束用过的油具有超过120ppm的Pb水平增加,则油将会因Pb腐蚀而不合格。这个腐蚀问题限制了可用于润滑剂、特别是重型柴油发动机油中的有机钼化合物的含量。基于

所选钼化合物的类型,铜、铅或两者都可能存在腐蚀问题。因此,为了通过ASTM D 6594,在某些重型柴油发动机油制剂中使用非常低含量的有机钼化合物,有时根本没有。这在配制曲轴箱发动机油,特别是重型柴油发动机油中往往是主要限制,这是因为钼化合物对于改善上述其他性质可能是相当有价值的。因此,当用于发动机油,特别是重型柴油发动机油制剂中时,需要减少有机钼化合物的Cu和Pb腐蚀。具体而言,需要含有高含量的有机钼化合物的发动机油制剂对Cu和Pb的腐蚀通过高温腐蚀台架试验ASTM D 6594。

[0011] 已经报告了减少在ASTM D 6594中的Pb腐蚀的技术。例如,第2004/0038835号美国专利申请表明,在某些基于甘油的添加剂和硫化物存在于发动机油中时,某些1,2,4-三唑的烷基胺衍生物金属减活剂有效减少Pb腐蚀。然而,该申请未讨论Cu腐蚀的作用或这些1,2,4-三唑的烷基胺衍生物对与氟弹性体密封件的相容性的影响。

[0012] 在该专利申请中,显示了1,2,4-三唑的烷基胺衍生物尽管有时有效减少Cu和/或Pb腐蚀,但是对于发动机油是不良的添加剂,因为它们缺少与氟弹性体密封件的相容性(参见实施例2C与实施例2A的比较,以及实施例2F与实施例2B的比较)。根据ASTM D7216中所述的程序评估发动机油与典型的氟弹性体密封件的相容性。FKM是汽车应用中使用的与发动机油接触的典型的氟弹性体密封材料之一。通过将弹性体样品在150℃下浸入测试润滑剂中持续336±0.5小时来测定硬度和拉伸性质的变化,从而评估氟弹性体的相容性。分别根据ASTM D471和ASTM D2240中所述的程序评估弹性体的拉伸性质和硬度。ILSAC GF-5规格分别将拉伸性质和硬度的变化限制到(-65,+10)和(-6,+6)。然而,对密封件相容性的任何显著的负作用被视为发动机油制剂中的问题。因此,在新添加剂存在时,需要不仅通过规格限制,而且需要显示出在ASTM D7216中无害或无显著变化。

[0013] 本发明提供了实现这些目标的组合物和方法。具体地,本发明提供在用高含量的钼配制的发动机油中减少Cu和Pb腐蚀(如通过ASTM D 6594测定),并同时依然维持对氟弹性体密封件退化的相容性或中性的组合物和方法。

[0014] 在有机钼化合物存在下,甚至Cu和Pb腐蚀防护方面的小的改进也将在高级发动机油制剂中被证明具有重要价值。例如,甚至将成品重型柴油发动机油制剂中的钼含量从0-25ppm增加到75ppm-200ppm的能力,将允许使用钼来更好地控制氧化、沉积物和磨损。

[0015] 本发明允许在需要通过高温腐蚀台架试验ASTM D 6594的发动机油制剂中使用显著较高含量的有机钼化合物(至少多至320ppm,可能多至800ppm)。此外,还通过更改ASTM D 6594中使用的温度和试验持续时间来评估发动机油制剂的腐蚀性,其中使用了与ASTM D 6594相比更高的温度和更短的试验持续时间。这些主要包括重型柴油发动机油。然而,本发明应适用于其中Cu和Pb腐蚀可能成为问题的任何发动机油制剂。其他实例包括客车发动机油、船用柴油、铁路柴油、天然气发动机油、赛车油、混合发动机油、涡轮增压汽油和柴油发动机油、配备直接喷射技术的发动机以及两冲程和四冲程内燃机中使用的发动机油。

[0016] 本发明将提供在重型柴油发动机油中使用较高含量的有机钼的能力以解决各种可能的性能问题,其包括改善的氧化控制、改善的沉积物控制、更好的磨损保护、摩擦减少以及改善燃料经济性、整体润滑剂稳健性(robustness)和耐用性。

[0017] 本发明可表示提供少量增加重型柴油发动机油中的钼含量的非常成本有效的方式。如今大多数重型柴油不含钼,或者如果含有也是非常低含量(小于50ppm)。本发明可以允许以非常成本有效的方式使用50ppm至800ppm,优选75ppm-320ppm的钼。用这种技术可能

获得较高含量的钼,但成本较高。

[0018] 组分A-有机钼化合物

[0019] 组分A可以是含硫有机钼化合物或无硫有机钼化合物。

[0020] 含硫有机钼化合物可以是如第6723685号美国专利中所述的单核、双核、三核或四核。优选双核含硫有机钼化合物和三核含硫有机钼化合物。更优选地,含硫有机钼化合物选自二硫代氨基甲酸钼(MoDTC)、二硫代磷酸钼(MoDTP)、二硫代次膦酸钼、黄原酸钼、硫代黄原酸钼、硫化钼及其混合物。

[0021] 可以使用的含硫有机钼化合物,包括如欧洲专利说明书EP1040115和第6232276号美国专利中所述的三核钼-硫化合物,如第4098705号、第4178258号、第5627146号美国专利以及第20120264666号美国专利申请中所述的二硫代氨基甲酸钼,如第3509051号和第6245725号美国专利中所述的硫化的二硫代氨基甲酸钼,如第3356702号和第5631213号美国专利中所述的二硫代氨基甲酸氧硫化钼,如第7312348号美国专利中所述的高度硫化的二硫代氨基甲酸钼,如第7524799号美国专利中所述的高度硫化的二硫代氨基甲酸氧硫化钼,如第7229951号美国专利中所述的亚胺二硫代氨基甲酸钼复合物,如第62039696号和第10121086号日本专利以及第3840463号、第3925213号和第5763370号美国专利中所述的二烷基二硫代磷酸钼,如第2001040383号日本专利中所述的硫化的二硫代磷酸氧钼,如第2001262172号和第2001262173号日本专利中所述的氧硫化的二硫代磷酸钼,以及如第3446735号美国专利中所述的二硫代磷酸钼。

[0022] 此外,含硫有机钼化合物可以是如第4239633号、第4259194号、第4265773号和第4272387号美国专利中所述的润滑油分散剂的一部分,或如第4832857号美国专利中所述的润滑油清洁剂的一部分。

[0023] 可以使用的商业含硫有机钼化合物的实例,包括由Vanderbilt Chemicals,LLC制造的MOLYVAN 807、MOLYVAN 822和MOLYVAN 2000以及MOLYVAN 3000,以及由Adeka Corporation制造的SAKURA-LUBE 165和SAKURA-LUBE 515,以及由Infineum International Ltd.制造的Infineum C9455。

[0024] 发动机油组合中含硫有机钼化合物的处理含量,可以是导致由高温腐蚀台架试验ASTM D 6594确定的Cu和/或Pb腐蚀的任意含量。实际处理含量可以从25ppm变化至1000ppm钼金属,并且将基于制剂中存在的组分B和组分C、发动机油添加剂的量以及成品润滑剂中使用的基础油类型而变化。含硫有机钼的优选含量是50ppm至500ppm钼金属,最优选的含量是75ppm至350ppm钼金属。

[0025] 可以使用的无硫有机钼化合物包括,如第4692256号美国专利中所述的有机胺与钼的复合物,如第3285942号美国专利中所述的二醇钼酸盐复合物,如第20120077719号美国专利申请中所述的钼酰亚胺,如第5143633号美国专利中所述的有机胺和有机多元醇与钼的复合物,如第6509303号、第6645921号和第6914037号美国专利中所述的具有高钼含量的无硫有机钼化合物,如第4889647号美国专利所述的通过使脂肪油、二乙醇胺和钼源反应而制备的钼复合物;如第5137647号美国专利中所述的由脂肪酸和2-(2-氨基乙基)氨基乙醇制备的有机钼复合物,如第5412130号美国专利中所述的2,4-杂原子取代的-氧化钼-3,3-二氧杂环烷烃(dioxacycloalkane),以及如第3042694号、第3578690号和RE30642号美国专利中所述的羧酸钼。

[0026] 此外,无硫有机钼化合物可以是如第4176073号、第4176074号、第4239633号、第4261843号和第4324672号美国专利中所述的润滑油分散剂的一部分,或如第4832857号美国专利中所述的润滑油清洁剂的一部分。

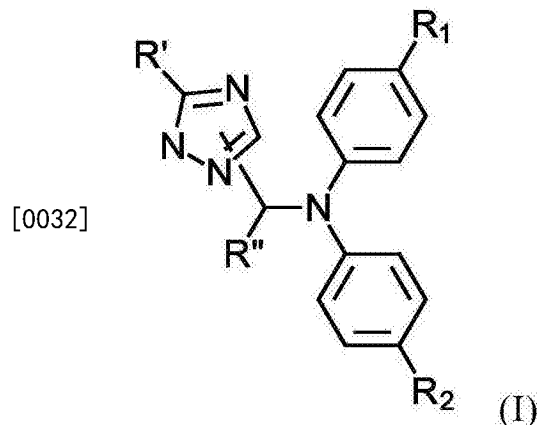
[0027] 可以使用的商业无硫有机钼化合物的实例,包括由Vanderbilt Chemicals,LLC制造的MOLYVAN 855,由Adeka公司制造的SAKURA-LUBE 700,以及由OM Group Americas,Inc.制造的15%钼HEX-CEM。

[0028] 发动机油组合物中无硫有机钼化合物的处理含量,可以是导致如由高温腐蚀台架试验ASTM D 6594确定的Cu和/或Pb腐蚀的任意含量。实际处理含量可以从25ppm变化至1000ppm的钼金属,并且将基于制剂中存在的组分A和组分C、发动机油添加剂的量以及成品润滑剂中使用的基础油类型而变化。无硫有机钼的优选含量是50ppm至500ppm的钼金属,最优选含量是75ppm至350ppm的钼金属。

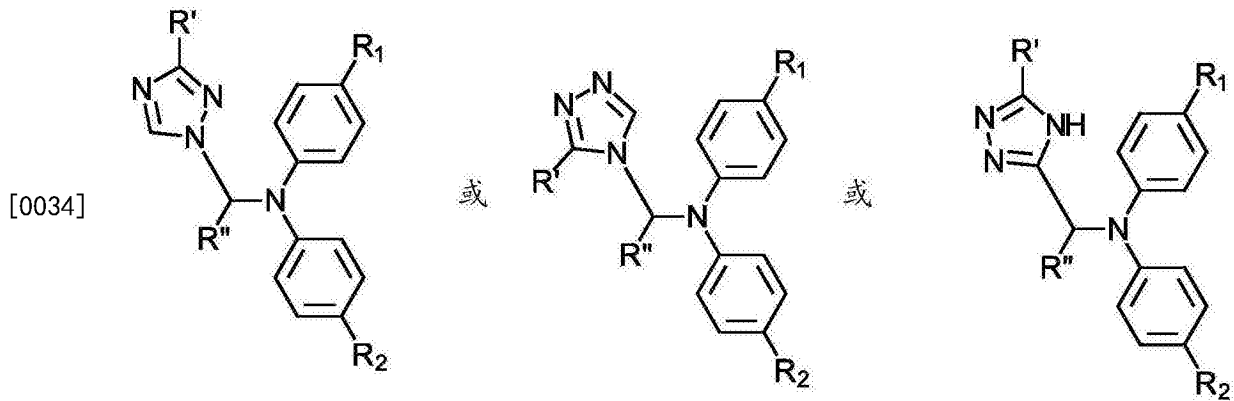
[0029] 组分B-三唑的烷基化二苯胺衍生物

[0030] 三唑的烷基化二苯胺衍生物的关键特征在于,它们不是衍生化的甲苯三唑或衍生化的苯并三唑,并且它们也不是三唑的烷基胺衍生物。重要区别是它们在存在有机钼化合物时用作有效的腐蚀抑制剂并且还显示出对氟弹性体密封件无害的能力。认为本发明的三唑的烷基化二苯胺衍生物由于两个原因而更加有效。第一,由于不存在稠合芳香环,因此它们变为更有效的腐蚀抑制剂。第二,由于不存在烷基胺,因此它们不会对氟弹性体密封件不利或被认为是中性的。这两种特性在一个分子中的组合是新颖的。

[0031] 由1,2,4-三唑(三唑)、甲醛源和烷基化二苯胺通过曼尼希(Mannich)反应制备三唑的烷基化二苯胺衍生物。在第4,734,209号美国专利(其中由各种仲胺代替烷基化二苯胺)和第6,184,262号美国专利(其中由苯并三唑或甲苯三唑代替三唑)中描述了这些反应。水是反应的副产物。该反应可以在挥发性有机溶剂、在稀释剂油中或不存在稀释剂的情况下进行。当使用挥发性有机溶剂时,通常在反应完成后通过蒸馏去除溶剂。可以使用稍微化学计量过量的1,2,4-三唑、甲醛源或烷基化二苯胺,而不会不利地影响分离的最终产物的效用。三唑衍生物具有通式I



[0033] 其中R'和R''独立地选自氢或低级烷基,R1和R2独立地选自具有多至12个碳原子的烷基或苯基烷基或其混合物。还可以由以下独立的化学结构表示通式I的三唑衍生物,其中每一个可能的异构体描述如下:



[0035] 应理解,在制备这些三唑的烷基化二苯胺衍生物时,衍生物的许多可能的异构体是可以的。以下是可以命名这些分子的其它方式,其中R'和R''是氢,并且R1和R2是烷基:

[0036] 1H-1,2,4-三唑-1-甲胺、N,N-双(4-烷基苯基)-

[0037] N,N-双(4-烷基苯基)-((1,2,4-三唑-1-基)甲基)胺

[0038] N,N-双(4-烷基苯基)氨基甲基-1,2,4-三唑

[0039] N,N-双(4-烷基苯基)-((1,2,4-三唑-1-基)甲基)胺

[0040] 双(4-烷基苯基)(1H-1,2,4-三唑-1-基甲基)胺

[0041] N,N-双(4-烷基苯基)-1H[(1,2,4-三唑-1-基)甲基]胺

[0042] N,N-双(4-烷基苯基)-[(1,2,4-三唑-1-基)甲基]胺

[0043] N,N-双(4-烷基苯基)-1,2,4-三唑-1-基甲胺

[0044] 三唑衍生物的烷基化二苯胺部分可以是丙基化、丁基化、戊基化、己基化、庚基化、辛基化、壬基化、癸基化、十一烷基化、十二烷基化、十三烷基化、十四烷基化、十五烷基化和十六烷基化的。烷基可以本质上是直链、支链或环状的。优选地,三唑衍生物的烷基化二苯胺部分是丁基化、辛基化或壬基化的。实例包括:

[0045] 1-[(4-丁基苯基)(苯基)氨基甲基]三唑

[0046] 1-[(4-辛基苯基)(苯基)氨基甲基]三唑

[0047] 1-[二-(4-丁基苯基)氨基甲基]三唑

[0048] 1-[二-(4-辛基苯基)氨基甲基]三唑

[0049] 1-[(4-壬基苯基)(苯基)氨基甲基]三唑

[0050] 1-[二-(4-壬基苯基)氨基甲基]三唑

[0051] 1-[(4-丁基苯基)(4-辛基苯基)氨基甲基]三唑

[0052] 还考虑了被描述为1-[二-(4-混合的丁基/辛基苯基)氨基甲基]三唑的分子的混合物,其包括1-[(4-丁基苯基)(苯基)氨基甲基]三唑、1-[(4-辛基苯基)(苯基)氨基甲基]三唑、1-[二-(4-丁基苯基)氨基甲基]三唑、1-[二-(4-辛基苯基)氨基甲基]三唑和1-[(4-丁基苯基)(4-辛基苯基)氨基甲基]三唑的混合物。

[0053] 特别优选的是,三唑的烷基化二苯胺衍生物为三唑的辛基化或更高级烷基化二苯胺衍生物(例如壬基化、癸基化、十一烷基化、十二烷基化、十三烷基化、十四烷基化、十五烷基化、十六烷基化的)。烷基本质上可以是直链、支链或环状的。优选地,新分子为1-[二-(4-辛基苯基)氨基甲基]三唑或1-[二-(4-壬基苯基)氨基甲基]三唑。然而,预期的是,具有至少一个被辛基化或更高级烷基化的苯基,而另一个苯基可以被C7或更低级的(如C4)烷基化

的分子也是有效的。例如,还考虑了被描述为1-[二-(4-混合的丁基/辛基苯基)氨基甲基]三唑的分子的混合物,其包括1-[(4-丁基苯基)(苯基)氨基甲基]三唑、1-(4-辛基苯基)(苯基)氨基甲基]三唑、1-[二-(4-丁基苯基)氨基甲基]三唑、1-[二-(4-辛基苯基)氨基甲基]三唑和1-[(4-丁基苯基)(4-辛基苯基)氨基甲基]三唑的混合物。在其中所述分子或分子混合物存在于润滑组合物中的情况下,分子混合物的有效量可以基于存在的辛基化的或更高级烷基的比例。

[0054] 三唑的烷基化二苯胺衍生物在发动机油组合物中的处理含量可以为减少Cu和Pb腐蚀所需的任意含量,或者当组分A自身不合格时通过对于Cu和Pb的高温腐蚀台架试验ASTM D 6594所需的任意含量。实际范围为0.01wt%至5.0wt%。优选的范围为0.05wt%至3.0wt%。最优选的范围为0.1wt%至2wt%。应理解,因为本发明的三唑的烷基化二苯胺衍生物不会不利于弹性体密封件,因此它们可以以非常高的含量使用,而不会对发动机油制剂具有负面影响。

[0055] 组分C-基础油

[0056] 可以使用矿物基础油和合成基础油,包括符合API分类的I类、II类、III类、IV类和V类的任何基础油。

[0057] 组分D-其他添加剂

[0058] 其他添加剂选自抗氧化剂、分散剂、清洁剂、抗磨添加剂、极压添加剂、摩擦改性剂、防锈剂、腐蚀抑制剂、密封膨胀剂、消泡剂、倾点降低剂和粘度指数改性剂。可以使用每种类型添加剂的一种或多种。抗磨添加剂优选包含磷。

[0059] 对于重型柴油发动机油,所述其他添加剂将包括一种或多种分散剂、一种或多种钙或镁的高碱性清洁剂、一种或多种抗氧化剂、作为抗磨添加剂的二烷基二硫代磷酸锌、一种或多种有机摩擦改性剂、倾点降低剂以及一种或多种粘度指数改性剂。用于重型柴油发动机油中的任意的其他添加剂包括:(1)补充的基于硫、基于磷、或基于硫和磷的抗磨添加剂。这些补充的抗磨添加剂可以含有灰分生成金属(例如,锌、钙、镁、钨和钛),或者它们可以是无灰分的,(2)补充的抗氧化剂,包括硫化的烯烃和硫化的脂肪和油。以下列表示出了可以与本发明的添加剂组合用于重型柴油发动机油制剂的代表性添加剂:

[0060] 辛基化二苯胺

[0061] 混合的丁基化/辛基化二苯胺

[0062] 壬基化二苯胺

[0063] 辛基化苯基- α -萘胺

[0064] 壬基化苯基- α -萘胺

[0065] 十二烷基化苯基- α -萘胺

[0066] 亚甲基双(二-正丁基二硫代氨基甲酸酯)

[0067] 3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸,C₁₀-C₁₄烷基酯

[0068] 3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸,C₇-C₉烷基酯

[0069] 3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸,异辛酯

[0070] 3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸,丁酯

[0071] 3,5-二-叔丁基-羟基氢化肉桂酸,甲酯,

[0072] 4,4'-亚甲基双(2,6-二-叔丁基苯酚)

- [0073] 甘油单油酸酯
- [0074] 油酸酰胺
- [0075] 甲苯三唑的辛基化二苯胺衍生物
- [0076] N,N'-双(2-乙基己基)-ar-甲基-1H-苯并三唑-1-甲胺
- [0077] 二烷基钨酸铵
- [0078] 二戊基二硫代氨基甲酸锌
- [0079] 衍生自脂肪油和二乙醇胺的反应产物的硼酸酯
- [0080] 丁二酸(4,5-二氢-5-硫代-1,3,4-噻二唑-2-基)硫代-双(2-乙基己基)酯
- [0081] 3-[[双(1-甲基乙氧基)硫磷基]硫代]丙酸,乙酯
- [0082] 二烷基二硫代磷酸琥珀酸酯
- [0083] 二烷基磷酸单烷基伯胺盐
- [0084] 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑衍生物
- [0085] 减少发动机油中的Cu和Pb腐蚀并同时维持氟弹性体密封件相容性的方法包括将组分B添加至发动机油,所述发动机油在组分A存在时对Cu和/或Pb腐蚀不能通过高温腐蚀台架试验ASTM D 6594。

[0086] 还可以预期,本发明的添加剂组合是对现有重型柴油发动机油制剂的有效顶级处理。例如,可以预期改善现有商业重型柴油发动机油的抗氧化、抗磨、摩擦性质或沉积物控制性质。这将代表超出商业许可目的所需的性能改进。在这种情况下,组分A和组分B的共混物将允许使用高含量的钼用于实现更高性能属性,同时依然控制Cu和Pb腐蚀,并且还维持氟弹性体密封件相容性。因此,提高重型柴油发动机油性能的方法将包括向重型柴油发动机油添加组分A和组分B的共混物。另外,本发明考虑了具有组分A和组分B的发动机油,特别是重型柴油发动机油,各组分作为该发动机油制剂的一部分或作为添加剂存在。

[0087] 本发明的润滑组合物包含主要量(例如,以重量计至少80%,优选至少85%)的基础油和添加剂组合物,所述添加剂组合物包含:

[0088] (A) 有机钼化合物,和

[0089] (B) 1,2,4-三唑的烷基化二苯胺衍生物。

[0090] (A) 可以提供约50ppm-800ppm钼,优选约75ppm-320ppm钼的量存在于润滑组合物中。(B) 以0.01wt.%至5.0wt.%、优选0.05wt.%至3.0wt.%以及最优选0.1wt.%至2.0wt.%的量存在于润滑组合物中。

[0091] 应注意,三唑的烷基化二苯胺衍生物的量可以与钼的总量相关,使得在较低钼含量时,需要较少的三唑的烷基化二苯胺衍生物。例如,在(A)提供约50ppm-200ppm钼、优选约120ppm Mo时,(B)以约0.05wt%-0.50wt%存在。在(A)提供约250ppm-500ppm钼、优选约320ppm Mo时,(B)以约0.1wt%-3.0wt%、优选约0.2wt%-2.0wt%存在。

[0092] 本发明还预期添加至润滑组合物中的添加剂浓缩物,所述添加剂浓缩物包含如上的组分(A)和组分(B),其中基于以重量计的钼金属的量相比于衍生化的三唑添加剂的量,(A):(B)的比率为约50:1至1:2,优选为约33:1至1:1。

[0093] 进行了尝试以试图通过使用更常规的腐蚀抑制剂,例如衍生化的甲苯三唑(CUVAN®303)和2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑衍生物(CUVAN®826),减少在高温腐蚀台架试验ASTM D 6594中的铜腐蚀和铅腐蚀。前者产生了非常高的铅腐蚀,而后者产生了非

常高的铜腐蚀。衍生化的甲苯三唑转换为衍生化的三唑提供了可接受的铅腐蚀和铜腐蚀减少。

实施例

[0094] HTCBT腐蚀(实施例1A至实施例1J)

[0095] 根据ASTM D 6594试验方法,使用高温腐蚀台架试验(HTCBT)评估这些润滑剂对铜和铅金属的腐蚀潜能。试验方法的细节可以在ASTM标准的年鉴中找到。对于试验样品,使用 100 ± 2 克润滑剂。将铜、铅、锡和磷青铜四个金属样品的每一个浸渍于试验润滑剂中。该试验润滑剂保持在 135°C ,并以 $5 \pm 0.5\text{L/h}$ 鼓入干燥空气持续1周。按照ASTM D 6594试验方法,重型柴油发动机油的API CJ-4规格将氧化油中的铜和铅的金属浓度分别限制为20ppm最大值和120ppm最大值。在试验后,采用感应耦合等离子体(ICP)分析技术,对润滑剂分析油中的铜和铅金属。

[0096] 在表1、2和3中,“基础共混物”是SAE 15W-40SAE粘度等级完全配制的重型柴油发动机油,其由基础油、分散剂、清洁剂、VI改进剂、抗氧化剂、抗磨剂、倾点降低剂和任何其它添加剂组成。然后,如实施例1A至实施例1J所述进一步配制基础共混物。使用的100%活性的三唑的烷基胺衍生物为可从巴斯夫公司获得的IRGAMET®30,1-(N,N-双(2-乙基己基)氨基甲基)-1,2,4-三唑。使用的二硫代氨基甲酸钼为可从范德比尔特化学品有限公司(Vanderbilt Chemicals,LLC.)获得的MOLYVAN®3000,10wt.%的硫代氨基甲酸钼。使用的钼酯/酰胺为可从范德比尔特化学品有限公司获得的MOLYVAN®855,8wt.%的无硫有机钼产品。

[0097] 表1中的结果清晰地表明,在钼存在于重型柴油发动机油制剂中时,所有三种三唑衍生物对减少HTCBT试验中的铜腐蚀和铅腐蚀是有效的。结果还表明,在钼存在时,在实施例P-2中制备的三唑的混合的丁基化/辛基化二苯胺衍生物在减少腐蚀上约与三唑的烷基胺衍生物一样有效。

[0098]

表 1	1A	1B	1C	1D
基础共混物(wt%)	99.64	99.44	99.24	99.24
二硫代氨基甲酸钼(wt%)	0.16	0.16	0.16	0.16
钼酯/酰胺(wt%)	0.2	0.2	0.2	0.2
100%活性的三唑的烷基胺衍生物(wt%)		0.2		
50%活性的三唑的二辛基化二苯胺衍生物(wt%)实			0.4	

[0099]

施例 P-1				
50%活性的三唑的混合的丁基化/辛基化二苯胺衍生物(wt%) 施例 P-2				0.4
总计 (wt%)	100	100	100	100
Mo (ppm)	320	320	320	320
ASTM D6594				
Cu(ppm) 试验 1	225	7	51	8
Cu(ppm) 试验 2	265	6	48	7
Cu(ppm) 试验 3	272	384	600	6
Pb(ppm) 试验 1	101	47	67	40
Pb(ppm) 试验 2	116	43	99	50
Pb(ppm) 试验 3	82	102	14	42

[0100] 表2中的结果清晰地表明,在使用一种类型的有机钼时,在这种情况下,钼酯/酰胺、三唑的烷基化二苯胺衍生物(在施例P-1和施例P-2中制备的样品)的使用对减少铜腐蚀或铅腐蚀或者两者是有效的,如在HTCBT中所测量。

[0101]

表 2	1E	1F	1G
基础共混物(wt%)	99.8125	99.2	99.2
钼酯/酰胺(wt%)	0.1875	0.4	0.4
50%活性的三唑的二辛基化二苯胺衍生物(wt%) 施例 P-1		0.4	
50%活性的三唑的混合的丁基化/辛基化二苯胺衍生物(wt%) 施例 P-2			0.4
总计(wt%)	100	100	100
Mo (ppm)	150	320	320
ASTM D6594			
Cu 试验 1	46	29	7
Cu 试验 2	405	7	8
Cu 试验 3	172	7	7
Pb 试验 1	144	48	117
Pb 试验 2	11	96	131
Pb 试验 3	140	122	112

[0102] 表3中的结果清晰地表明,在使用一种类型的有机钼时,在这种情况下,二硫代氨基甲酸钼、三唑的烷基化二苯胺衍生物(在施例P-1和施例P-2中制备的样品)的使用对减少铜腐蚀或铅腐蚀或者两者是有效的,如在HTCBT中所测量。

[0103]

表 3	1H	1I	1J
基础共混物(wt%)	99.85	99.28	99.28
二硫代氨基甲酸钼(wt%)	0.15	0.32	0.32
50%活性的三唑的二辛基化二苯胺衍生物(wt%)实施例 P-1		0.4	
50%活性的三唑的混合的丁基化/辛基化二苯胺衍生物(wt%)实施例 P-2			0.4
总计	100	100	100
Mo (ppm)	150	320	320
ASTM D6594			
Cu 试验 1	10	258	27
Cu 试验 2	402	13	28
Cu 试验 3	72	13	62
Pb 试验 1	46	5	22
Pb 试验 2	6	28	38
Pb 试验 3	44	26	14

[0104] 氟弹性体密封件相容性(实施例2A至实施例2H)

[0105] 根据ASTM D7216中所述的程序评估发动机油与典型的密封件弹性体的相容性。评估所用的弹性体为氟弹性体,通常被称为FKM。FKM为汽车应用中使用的与发动机油接触的典型的密封材料之一。通过将弹性体样品浸渍于150℃的试验润滑剂中持续 336 ± 0.5 小时来测定硬度和拉伸性质的变化,从而评估弹性体的相容性。分别根据ASTM D471和ASTM D2240中所述的程序评估弹性体的拉伸性质和硬度。ILSAC GF-5规格分别将拉伸性质和硬度的变化限制到(-65,+10)和(-6,+6)。结果报告在表4中。

[0106]

表 4	2A	2B	2C	2D	2E	2F	2G	2H
基础共混物(wt%)	100	99.64	99.8	99.6	99.6	99.44	99.24	99.24
钼酯/酰胺(wt%)		0.2				0.2	0.2	0.2
二硫代氨基甲酸钼(wt%)		0.16				0.16	0.16	0.16
100%活性的三唑的烷基胺衍生物(wt%)			0.2			0.2		
50%活性的三唑的二辛基化二苯胺衍生物(wt%)实施例 P-1				0.4			0.4	

[0107]

50%活性的三唑的混合的丁基化/辛基化二苯胺衍生物(wt%) 实施例 P-2					0.4			0.4
总计	100	100	100	100	100	100	100	100
拉伸强度的变化(%)	40.09	36.61	56.83	40.51	38.69	55.75	37.94	37.36
硬度的变化	3.8	3.9	5.1	3.2	3.8	4.8	3.0	3.8

[0108] 表4清楚地表明,基础共混物加钼(2B)和基础共混物加三唑的烷基化二苯胺衍生物(2D和2E)对氟弹性体密封件退化不是不利的,或者被认为是中性的。这在由2A移至2B、2D或2E时,拉伸强度或硬度几乎无变化得以证明。注意,本发明的制剂2G和2H对于氟弹性体密封件退化也是中性的。然而,含有三唑的烷基胺衍生物的制剂(2C和2F)显示出拉伸强度和硬度大幅增加,表明三唑的烷基胺衍生物对于氟弹性体密封件是不利的。

[0109] 因此,包含(a)有机钼化合物和(b)三唑的烷基化二苯胺衍生物的新型制剂可以通过ASTM D 6594测定的Cu和/或Pb腐蚀提供非常有效的保护,以及对氟弹性体密封件的退化是完全中性的。以上已经显示出,尽管三唑的烷基胺衍生物对减少通过ASTM D 6594测定的Cu和Pb腐蚀也是有效的,但是它们对氟弹性体密封件退化严重不利,因此不能对Cu和Pb腐蚀问题提供实际解决方案。

[0110] HTCBT腐蚀(实施例3至实施例7)

[0111] 在表5中,“基础共混物”是SAE 0W-20粘度等级完全配制的发动机油,其由基础油、分散剂、清洁剂、VI改进剂、抗氧化剂、抗磨剂和倾点降低剂组成。然后,如表5所示的实施例中所述进一步配制基础共混物。

[0112] 根据ASTM D 6594试验方法使用高温腐蚀台架试验(HTCBT)和改进的HTCBT方法评估这些制剂对铜和铅金属的腐蚀性。在改进的HTCBT方法中,将试验润滑剂保持在165°C下,并且将干燥空气以 5 ± 0.5 L/h鼓入通过润滑剂,持续48小时。在试验后,使用感应耦合等离子体(ICP)分析技术对润滑剂分析在油中的Cu和Pb金属。

[0113] 实施例3显示出,根据ASTM D 6594和改进的HTCBT试验,添加钼具有增加重型柴油发动机油中的Cu和Pb腐蚀的作用。实施例4和实施例5显示出如先前讨论的三唑的烷基胺衍生物的有益性质。尽管三唑的烷基胺衍生物对减少腐蚀是有效的,但是以上实施例2C和实施例2F清楚地表明它们对密封件相容性是非常不利的。实施例6是使用N,N-双(2-乙基己基)-ar-甲基-1H-苯并三唑-1-甲胺的比较例,其为可从范德比尔特化学品有限公司以CUVAN® 303获得的甲苯三唑的烷基胺衍生物的腐蚀抑制剂。实施例7为使用2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑衍生物的比较例,其为可从范德比尔特化学品有限公司以CUVAN® 826获得的基于硫的腐蚀抑制剂。实施例6和实施例7清楚地表明,对比的腐蚀抑制剂不如实施例4中的三唑腐蚀抑制剂有效。

[0114]

表 5

实施例		3	4	5	6	7
1	基础共混物*	99.637	99.437	99.437	99.437	99.437
2	钼酯/酰胺(wt%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
3	二硫代氨基甲酸钼(wt%)	0.163	0.163	0.163	0.163	0.163
4	100%活性的三唑的烷基胺衍生物(wt%)		0.2			
5	100%活性的三唑的烷基胺衍生物(wt%)替代来源			0.2		
6	N,N-双(2-乙基己基)-ar-甲基-1H-苯并三唑-1-甲胺				0.2	
7	2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑衍生物					0.2
8	总计	100	100	100	100	100
	ASTM D6594					
	Cu (20 ppm 最大值)试验 1	97	4	4	4	390
	Cu (20 ppm 最大值)试验 2	101	4	12	2	366
	Pb (120 ppm 最大值)试验 1	41	2	<1	13	114
	Pb (120 ppm 最大值)试验 2	52	1	224	190	102
	改进的 HTCBT 方法					
	Cu (20 ppm 最大值)试验 1	164	6	4	26	50
	Cu (20 ppm 最大值)试验 2	164	4	3	25	214
9	Pb (120 ppm 最大值)试验 1	28	8	2	14	6
10	Pb (120 ppm 最大值)试验 2	20	22	2	165	17

[0115] 实施例P-1:在50%的加工油中制备1-(N,N-双(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)氨基甲基)-1,2,4-三唑

[0116] 在配备有温度探针、顶置式搅拌器和Dean Stark装置的500ml三颈圆底烧瓶中,装入VANLUBE®81(二辛基二苯胺)(62.5g,0.158摩尔)、1,2,4-三唑(11.0g,0.158摩尔)、多聚甲醛(5.5g,0.158摩尔)、水(3g,0.166摩尔)和加工油(37.7g)。在快速混合下,将混合物在氮气下加热至100°C-105°C。在100°C下继续混合一小时。一小时后,应用真空水抽吸装置,并将反应温度升高至120°C。将反应混合物保持在该温度下一小时。回收预期量的水,这表明发生了完全反应。将反应混合物冷却至90°C,并转移到容器中。分离浅琥珀色液体(102.93g)。

[0117] 实施例P-2:在50%的加工油中制备1,2,4-三唑的混合的丁基化/辛基化二苯胺衍生物

[0118] 在配备有温度探针、顶置式搅拌器和Dean Stark装置的500ml三颈圆底烧瓶中,装入VANLUBE®961(混合的丁基化/辛基化二苯胺)(60g,0.201摩尔)、1,2,4-三唑(13.9g,0.200摩尔)、多聚甲醛(6.8g,0.207摩尔)、水(3.8g,0.208摩尔)和加工油(77g)。在快速混合下,将混合物在氮气下加热至100°C-105°C。在100°C下继续混合一小时。一小时后,应用真空水抽吸装置,并将反应温度升高至120°C。将反应混合物保持在该温度下一小时。回收预期量的水,这表明发生了完全反应。将反应混合物冷却至90°C,并转移到容器中。分离深琥珀色液体(138.86g)。