



(10) 授权公告号 CN 110691838 B

(45) 授权公告日 2022. 08. 05

(21) 申请号 201880036326.6

(22) 申请日 2018.05.30

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110691838 A

(43) 申请公布日 2020.01.14

(30) 优先权数据  
17305631.8 2017.05.31 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.11.29

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2018/064176 2018.05.30

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02018/220007 EN 2018.12.06

(73) 专利权人 道达尔销售服务公司

地址 法国皮托

(72) 发明人 伊莎贝尔·罗格德菲尔萨克  
瓦莱丽·杜瓦杨

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11413  
专利代理师 刘晶晶 刘继富

(51) Int.Cl.  
C10M 159/12 (2006.01)  
C07F 5/04 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 2015299606 A1, 2015.10.22  
EP 3072951 A1, 2016.09.28

审查员 史开元

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

包含多胺、酸和硼官能团的化合物及其作为  
润滑剂添加剂的用途

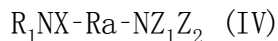
(57) 摘要

一种至少由以下物质反应得到的产物：-任  
选经烷基取代的羟基苯甲酸，-硼化合物，-选自  
包含两个或三个胺官能团的化合物的胺组分，其  
中所述至少一个胺官能团被至少一个烷基取代。  
包含该产物的润滑剂组合物。该产物作为润滑剂  
用于二冲程船用发动机和四冲程船用发动机、更  
优选二冲程船用发动机的用途。

1. 一种至少由以下物质反应得到的产物：

- 未经取代的或经烷基取代的羟基苯甲酸，
- 硼化合物，
- 胺组分，其选自

· 式 (IV) 的二胺：



· 式 (V) 的三胺：



其中

X 表示选自氢、烷基或烯基  $R_2$  的基团，

Y 表示选自氢、烷基或烯基  $R_4$  的基团，

$Z_1$  和  $Z_2$  独立地选自：氢、烷基或烯基  $R_3$ ，

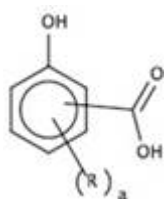
$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  独立地选自包含 1 至 40 个碳原子的烷基和烯基，

$Ra$  和  $Rb$  独立地选自包含 1 至 20 个碳原子的烷基和烯基，

当  $Z_1$  和  $Z_2$  都表示烷基或烯基  $R_3$  时，它们可以不同。

2. 根据权利要求 1 所述的产物，其中所述未经取代的或经烷基取代的羟基苯甲酸选自单烷(烯)基取代的水杨酸、二烷(烯)基取代的水杨酸、酸官能化的杯芳烃及其混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的产物，其中所述未经取代的或经烷基取代的羟基苯甲酸化合物对应于式 (I)：



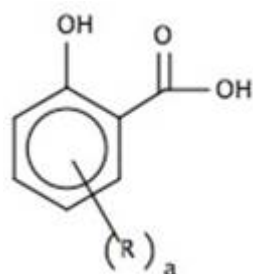
(I)

其中：

R 表示具有 1 至 50 个碳原子的烃基，并且 R 可以包含一个或多于一个杂原子，

a 是整数，a 表示 0、1 或 2。

4. 根据权利要求 3 所述的产物，其中所述未经取代的或经烷基取代的羟基苯甲酸化合物对应于式 (IA)：



(IA)。

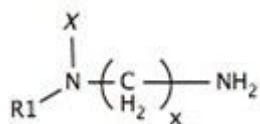
5. 根据权利要求 4 所述的产物，其中所述羟基苯甲酸化合物是水杨酸。

6. 根据权利要求 1 所述的产物，其中所述硼化合物选自：硼酸、硼酸络合物、氧化硼、其

中烷基独立地包含1-4个碳原子的硼酸三烷基酯、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基硼酸、 $C_1$ - $C_{12}$ 二烷基硼酸、 $C_6$ - $C_{12}$ 芳基硼酸、 $C_6$ - $C_{12}$ 二芳基硼酸、 $C_7$ - $C_{12}$ 芳烷基硼酸、 $C_7$ - $C_{12}$ 二芳烷基硼酸,或者通过由一个或多个烷氧基单元替代烷基而衍生自这些化合物的产物。

7. 根据权利要求6所述的产物,其中所述硼化合物为硼酸。

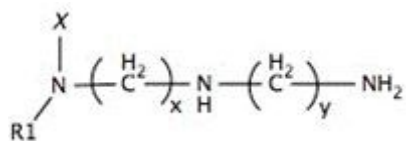
8. 根据权利要求1所述的产物,其中所述胺组分选自对应于式 (IVA) 的化合物:



(IVA)

其中  $x = 2, 3, 4$ 。

9. 根据权利要求1所述的产物,其中所述胺组分选自对应于式 (VB) 的化合物:



(VB)

其中:

$x = 2, 3, 4$ ,

$y = 2, 3, 4$ 。

10. 根据权利要求1所述的产物,其中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 独立地选自具有14至22个碳原子的直链烷基和直链烯基。

11. 根据权利要求10所述的产物,其中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 得自动物和植物油脂。

12. 根据权利要求11所述的产物,其中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 得自牛脂油。

13. 一种润滑剂组合物,其包含权利要求1所述的产物和基础油。

14. 权利要求1所述的产物或权利要求13所述的润滑剂组合物用于润滑二冲程船用发动机和四冲程船用发动机的用途。

## 包含多胺、酸和硼官能团的化合物及其作为润滑剂添加剂的用途

[0001] 本发明涉及酸性有机化合物、硼化合物和包含两个或三个胺官能团的胺组分的反应产物。本发明还涉及包含该反应产物的润滑剂组合物，其生产方法及其用途。

### 背景技术

[0002] 润滑剂的主要功能之一是减少摩擦。但是，润滑油通常需要其他特性才能有效使用。例如，用于大型柴油发动机（例如船用柴油发动机）中的润滑剂通常处于需要特殊考虑的运行条件下。

[0003] 在低速二冲程十字头发动机中使用的船用油有两种类型。一方面，气缸油确保了气缸活塞组件的润滑，另一方面，系统油确保除了气缸活塞组件之外的所有活动部件的润滑。在气缸-活塞组件内，含有酸性气体的燃烧残留物与润滑油接触。

[0004] 酸性气体是由燃油的燃烧形成的；这些酸性气体特别是硫氧化物( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ )，然后它们在与燃烧气体和/或油中存在的水分接触时水解。该水解产生亚硫酸( $\text{HSO}_3$ )或硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )。

[0005] 为了保护活塞衬套的表面并避免过度的腐蚀磨损，必须中和这些酸，这通常通过与润滑剂中包括的碱性位点反应来完成。

[0006] 油的中和能力使通过其BN或碱值来衡量的，其特征在于其碱度。其根据标准ASTM D-2896进行测量，并表示为每克油中的钾碱毫克当量（也称为“mg KOH/g”或“BN点”）。BN是一个标准规范，使得可以将汽缸油的碱度调整为所用燃油的硫含量，以便能够中和燃料中所含的所有硫，并能够通过燃烧和水解转化为硫酸。

[0007] 因此，燃油的硫含量越高，船用油的BN就需要越高。这就是为什么BN在5至140mg KOH/g之间的船用油见于市场上的原因。该碱度是由清净剂提供的，该清净剂是中性的和/或被不溶性金属盐特别是金属碳酸盐过碱化。主要为阴离子型的清净剂是例如水杨酸盐、酚盐、磺酸盐、羧酸盐等的金属皂，它们形成胶束，其中不溶性金属盐的颗粒保持悬浮。常用的中性清净剂固有地具有通常小于150mg KOH/克清净剂的BN，而常用的高碱性清净剂固有地具有150至700mg KOH/克清净剂的标准方式的BN。将它们在润滑剂中的质量百分比确定为期望BN水平的函数。

[0008] 在某些地区，特别是沿海地区，出于环境方面的考虑，提出了有关限制船用燃油中的硫水平的要求。因此，IMO（国际海事组织）发布的MARPOL附则6（防止船舶产生空气污染的规章）于2005年5月生效。其设定了重质燃油的硫含量的全球上限为4.5%w/w，并建立了称为SECA（硫排放控制区）的二氧化硫排放控制区。进入这些区域的船舶必须使用最大硫含量为1.5%w/w的燃油或旨在限制 $\text{SO}_x$ 排放以符合规定值的任何其他替代处理方法。符号w/w表示化合物相对于包含其的燃油或润滑组合物的总重量的重量百分比。

[0009] 最近，MEPC（海洋环境保护委员会）于2008年4月开会，批准了对MARPOL规章的附则6的拟议修正案。这些提议汇总于下表。他们提出了一种方案，其中对最大硫含量的限制变得更加严格，即，全球最大硫含量从2012年起从4.5%w/w降低至3.5%w/w。SECA（硫排放控

制区)将变成ECA(排放控制区),自2010年起将最大允许硫含量从1.5%w/w另外降低至1.0%w/w,并增加了有关NO<sub>x</sub>和颗粒物含量的新限制。

MARPOL 附则 6 修正案 (MEPC 第 57 次会议- 2008 年 4 月)		
[0010]	一般限制	ECA 的限制
	硫最大值	
	燃油含量 3.5% w/w, 2012 年 1 月 1 日	燃油含量 1 % w/w, 2010 年 7 月 1 日
	燃油含量 0.5 % w/w, 2020 年 1 月 1 日	燃油含量 0.1 % w/w, 2015 年 1 月 1 日

[0011] 跨洲航线的船舶已经根据当地的环境限制使用了不同的重质燃油,从而使其运营成本得以优化。无论燃油的最大允许硫含量的最终水平如何,这种情况都将继续。因此,目前在建的大多数集装箱船都提供了燃油舱的利用,一方面提供高硫含量的“公海”燃油,另一方面提供硫含量小于或等于0.1%w/w的“SECA”燃油。在这两类燃油之间切换可能需要适应发动机的运行状况,特别是使用适当的气缸润滑剂。

[0012] 目前,在存在高硫含量(3.5%w/w以下)的燃油时,使用BN为70或更低的船用润滑剂。在存在具有低硫含量(0.1%w/w)的燃油时,使用具有BN为40或更低的船用润滑剂。在这两种情况下,由于达到了船用润滑油的中性和/或高碱性清净剂所提供的碱性位点的必要浓度,因此实现足够的中和能力,但是每次更换燃油类型时都必须更换润滑油。

[0013] 此外,由于以下观察结果,这些润滑剂各自都有使用限制:在存在低硫含量(0.1w/w)的燃油时以固定润滑水平使用高BN气缸润滑剂产生显著过量的碱性位点(高BN)以及未使用的高碱性清净剂(其含有不溶性金属盐)的胶束失稳的风险。这种失稳导致主要在活塞顶上形成不溶性金属盐(例如碳酸钙)的沉积物的风险,并能够最终导致衬套抛光类型过度磨损的风险。此外,在存在高硫含量的燃油时,就总中和能力而言使用低BN气缸润滑剂是不够的,因此可能引起严重的腐蚀风险。

[0014] 因此,低速二冲程发动机的气缸润滑的优化需要选择具有适合燃油和发动机运行条件的BN的润滑剂。这种优化降低了发动机运行的灵活性,并且要求船员在定义必须执行从一种类型的润滑剂切换为另一种类型的润滑剂的条件时具有大量的技术知识。

[0015] 实际上,船用发动机,特别是二冲程船用发动机的运行条件是越来越严格的标准。因此,与发动机,特别是与发动机的热部件(例如节段活塞泵(segment-piston-pump))直接接触的润滑剂,不仅应该确保对高温的抵抗力,从而减少或防止在发动机的热部件形成沉积物,而且应该确保对燃料燃烧过程中产生的硫酸具有良好的中和作用。

[0016] 需要一种船用清净剂,其能够在高硫燃料以及低硫燃料的存在下使用,并具有良好的硫酸中和能力,同时保持良好的耐热性,从而降低在发动机的热部件形成沉积物的风险。

[0017] 还需要具有BN,特别是具有低于或等于BN 70的BN的船用润滑剂,其能够在高硫燃

料以及低硫燃料的存在下使用,并具有良好的硫酸中和能力,同时保持良好的耐热性,因此降低在发动机热区的沉积物形成风险。

[0018] 还期望有一种用于船用发动机的润滑剂,包括用于二冲程船用发动机的润滑剂,其随着时间的推移,尤其是在其使用期间,不显示黏度增加或显示黏度增加的风险低。

[0019] 本发明的目的是提供一种克服全部或部分上述缺点的润滑剂添加剂。本发明的另一个目的是提供一种润滑剂添加剂,其在润滑剂组合物内的配制易于实施。

[0020] 本发明的另一个目的是提供一种克服全部或部分上述缺点的润滑剂组合物。

[0021] 本发明的另一个目的是提供一种其配制易于实施的润滑剂组合物。

[0022] 本发明的另一个目的是提供一种润滑船用发动机的方法,特别是用于润滑同时使用低硫燃料和高硫燃料的二冲程船用发动机的方法。

[0023] 本发明的另一个目的是提供一种润滑船用发动机的方法,特别是润滑使用极低硫燃料的二冲程船用发动机的方法。

[0024] 本发明的另一个目的是提供一种用于减少船舶发动机特别是二冲程船舶发动机的热部件中沉积物的形成的方法。

[0025] 文献US2015/0299606公开了可以在润滑油中使用的不含金属的清淨剂和抗氧化剂添加剂,其包含酸性有机化合物、硼化合物、多胺(例如聚乙烯亚胺)和任选地烷氧基化胺和/或烷氧基化酰胺的反应产物。该文献没有公开酸性有机化合物、硼化合物、其中至少一个胺被烃基取代的多胺的反应产物。

[0026] US 2005/172543公开了包含酸性有机化合物、硼化合物和碱性有机化合物的反应产物的组合物,以及其用作用于润滑剂和烃燃料的清淨剂添加剂的用途。

[0027] EP 3 072 951公开了一种用于润滑油组合物的清淨剂组合物,所述清淨剂包括:

[0028] -高碱性磺酸钙,和

[0029] -不含金属的低灰分清淨剂,其包含以下物质的反应产物:

[0030] -酸性有机化合物,

[0031] -硼化合物,和

[0032] -包含一种或多种胺的胺组分。

[0033] 这些文献都没有公开如下文所定义的酸性有机化合物、硼化合物和多胺的反应产物。

[0034] US2016/0281014公开了一种润滑油清淨剂组合物,其包含高碱性磺酸钙和低灰分清淨剂,所述低灰分清淨剂不含金属并且包含酸性有机化合物(例如烷基化水杨酸)、硼化合物和胺组分的反应产物。

[0035] EP 1 783 134公开了一种制备用于内燃机的润滑油应用的中高TBN清淨剂-分散剂的方法。这些添加剂包含高碱性碱金属羟基苯甲酸烷基酯。此类添加剂在润滑油中的溶解度较低,出于该理由主要用于四冲程慢速发动机。

[0036] 组合了烷基化水杨酸、硼化合物和胺组分的添加剂具有令人满意的抗腐蚀和耐磨性。但是,对于这些化合物中的一些,增加润滑油中的添加剂的量会增加中和发生时的油黏度,从而降低润滑功效。其他化合物在控制油黏度增加方面已被证明是令人满意的,但在清淨性能方面不太令人满意。其他化合物在清淨性能方面也被证明是令人满意的,但是在发生中和时油黏度增加方面不太令人满意。

[0037] 因此,需要这样的润滑剂添加剂,其将同时提供有效的耐腐蚀性和耐磨性,在使用时将提供令人满意的流变性以增强润滑功效,并且将提供高清净性能,从而避免沉积物的形成。

[0038] 本发明的反应产物有利地提供了改善的清净作用和氧化稳定性。此外,反应产物对润滑油具有优异的清净作用和清洁度,并且不降低使用中的油的流变性。它们提供优异的耐腐蚀性和耐磨性。

## 发明内容

[0039] 本发明涉及至少以下物质的反应产物:

[0040] -羟基苯甲酸,其任选经烷基取代,

[0041] -硼化合物,

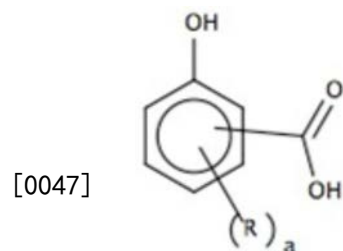
[0042] -胺组分,其选自具有两个或三个胺官能团的化合物,其中至少一个胺官能团被至少一个烷基取代。

[0043] 本发明还涉及一种润滑剂组合物,其包含所述反应产物和基础油。

[0044] 本发明还涉及所述产物或所述润滑剂组合物用于润滑二冲程船用发动机和四冲程船用发动机、更优选二冲程船用发动机的用途。

[0045] 根据有利的实施方式,经烷基取代的羟基苯甲酸选自单烷基(烯)基取代的水杨酸、二烷基(烯)基取代的水杨酸、酸官能化的杯芳烃,特别是水杨酸杯芳烃,及其混合物。

[0046] 根据更有利的实施方式,任选经烷基取代的羟基苯甲酸化合物对应于式(I):



(I)

[0048] 其中:

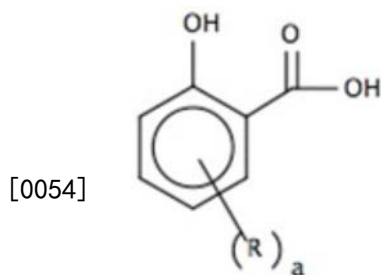
[0049] R表示具有1至50个碳原子的烷基,并且R可以包含一个或多于一个杂原子,

[0050] a是整数,a表示0、1或2。

[0051] 根据有利的变化方案,在式(I)中,a表示1或2。

[0052] 根据另一变化方案,在式(I)中,a表示0。

[0053] 根据还更有利的实施方式,任选经烷基取代的羟基苯甲酸对应于式(IA):



(IA)

[0055] 根据有利的变化方案,在式 (IA) 中,a表示1或2。

[0056] 根据另一变化方案,在式 (IA) 中,a表示0。

[0057] 根据有利的实施方式,硼化合物选自:硼酸、硼酸络合物、氧化硼、其中烷基独立地包含1-4个碳原子的硼酸三烷基酯、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基硼酸、 $C_1$ - $C_{12}$ 二烷基硼酸、 $C_6$ - $C_{12}$ 芳基硼酸、 $C_6$ - $C_{12}$ 二芳基硼酸、 $C_7$ - $C_{12}$ 芳烷基硼酸、 $C_7$ - $C_{12}$ 二芳烷基硼酸,或者通过用一个或多于一个烷氧基单元取代烷基而衍生自这些化合物的产物,有利地,所述硼化合物为硼酸。

[0058] 根据有利的实施方式,胺组分选自包含两个或三个胺官能团、并且至少一个胺官能团被至少一个 $C_1$ - $C_{40}$ 烷基或烯基取代的化合物。

[0059] 根据有利的变化方案,胺组分选自式 (IV) 的二胺:



[0061] 其中

[0062] X表示选自氢、烷基或烯基 $R_2$ 的基团,

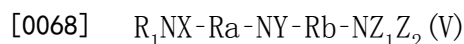
[0063]  $Z_1$ 和 $Z_2$ 独立地选自:氢、烷基或烯基 $R_3$ ,

[0064]  $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 独立地选自包含1至40个碳原子的烷基和烯基,

[0065] Ra选自包含1至20个碳原子的烷基和烯基,

[0066] 当 $Z_1$ 和 $Z_2$ 都表示烷基或烯基 $R_3$ 时,它们可以不同。

[0067] 根据另一有利变化方案,胺组分选自式 (V) 的三胺:



[0069] 其中

[0070] X表示选自氢、烷基或烯基 $R_2$ 的基团,

[0071] Y表示选自氢、烷基或烯基 $R_4$ 的基团,

[0072]  $Z_1$ 和 $Z_2$ 独立地选自:氢、烷基或烯基 $R_3$ ,

[0073]  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 独立地选自包含1至40个碳原子的烷基和烯基,

[0074] Ra和Rb独立地选自包含1至20个碳原子的烷基和烯基,

[0075] 当 $Z_1$ 和 $Z_2$ 都表示烷基或烯基 $R_3$ 时,它们可以不同。

[0076] 根据有利的实施方式, $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 独立地选自具有14至22个碳原子,优选具有14至18个碳原子,更优选具有16至18个碳原子的直链烷基和烯基。

[0077] 根据更有利的实施方式, $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 得自动物和植物油脂,例如牛脂油 (tallow oil)、椰子油和棕榈油,优选得自牛脂油。



## 具体实施方式

[0078] 后接一个或多个特征的术语“基本上由……组成”，是指除明确列出的成分或步骤之外，实质上不影响本发明性质和特性的成分或步骤也可以包括在本发明的方法或材料中。

[0079] 除非另外明确指出，否则表述“包括X至Y”包括端值。该表述表示目标范围包括X和Y值，以及从X到Y的所有值。

[0080] “烷基”是指可以为直链、带支链或环状的饱和烃链。

[0081] “烯基”是指可以是直链、带支链或环状的烃链，其包含至少一个不饱和键，优选碳-碳双键。

[0082] “芳基”是指芳香烃官能团。该官能团可以是单环或多环的。作为芳基的实例可以提及：苯基、萘基、蒽基、菲基和并四苯基。

[0083] “芳烷基”是指包含烷基链取代基的芳香烃官能团，优选为单环的。

[0084] “烃基”是指选自以下的化合物或化合物的部分：烷基、烯基、芳基、芳烷基。当提及，一些烃基包括杂原子。

[0085] 羟基苯甲酸

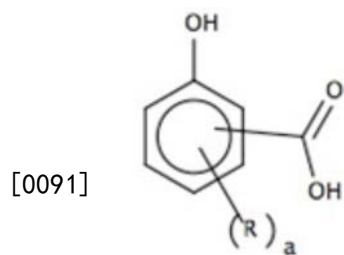
[0086] 任选经烃基取代的羟基苯甲酸化合物是包含至少一个苯甲酸部分的分子，并且芳环带有至少一个羟基官能团并且可能具有一个烷基、烯基、芳基或芳烷基取代基。当存在时，烃基取代基和羟基官能团相对于酸性官能团和相对于彼此可以在邻位、间位或对位。烃基取代基可以包含1至50个碳原子。

[0087] 羟基苯甲酸化合物包括水杨酸（羟基-2-苯甲酸）、羟基-3-苯甲酸，羟基-4-苯甲酸，优选水杨酸。

[0088] 烃基取代的羟基苯甲酸化合物非限制性地包括单烷（烯）基取代的水杨酸、二烷（烯）基取代的水杨酸、酸官能化的杯芳烃，特别是水杨酸杯芳烃，及其混合物。

[0089] 杯芳烃是由几个酚单元组成的大环，所述酚单元可以在对位被取代并通过亚甲基桥连接。该环状低聚物包含形成环并通过亚甲基桥- $(\text{CH}_2)_n$ -或类似桥连接的4至16个酚的系列。

[0090] 根据第一变化方案，任选经烃基取代的羟基苯甲酸化合物可以对应于以下式(I)：



(I)

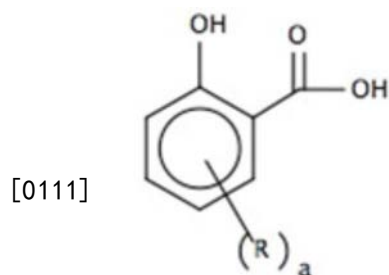
[0092] 其中：

[0093] R表示具有1至50个碳原子的烃基，并且R可以包含一个或多个杂原子，

[0094] a是整数，a表示0、1或2。

[0095] 根据第一变化方案，a=0。

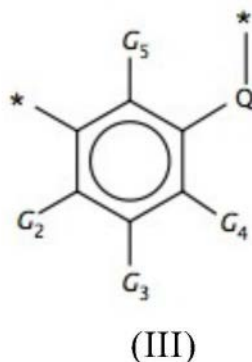
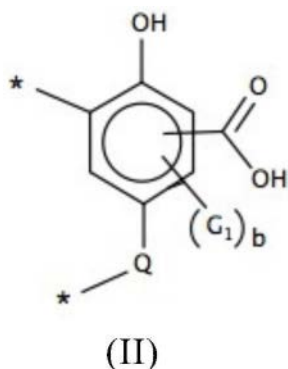
- [0096] 根据另一个变化方案,  $a=1$  或  $2$ 。
- [0097] 当  $a=2$  时, 两个烃基可以相同或不同。
- [0098] 有利地,  $a=1$ 。
- [0099] 式 (I) 中的烃基是指烷基、烯基、芳基和芳烷基, 可能包含一个或多于一个杂原子。
- [0100] 式 (I) 中的烃基可以是直链、带支链或环状的。
- [0101] R 中的杂原子可以选自 O、N、S。例如, 它们可以以下一种或多于一种形式存在: -OH、-NH<sub>2</sub> 或 -SH 取代基, 或 -O-、-NH-、-N= 或 -S- 桥。
- [0102] 优选地, R 不包含杂原子。
- [0103] 优选地, R 选自烷基和烯基。
- [0104] 有利地, R 代表具有 1 至 50 个碳原子的烷基或烯基。
- [0105] 优选地, R 选自直链和带支链的烷基和烯基。
- [0106] 甚至更有利地, R 代表具有 1 至 50 个碳原子的直链烷基。
- [0107] 优选地, R 包含 12 至 40 个碳原子, 甚至更优选地, R 包含 18 至 30 个碳原子。
- [0108] 水杨酸可商购获得。
- [0109] 可以根据 EP1 783 134 中公开的方法制备烃基取代的羟基苯甲酸。
- [0110] 有利地, 在式 (I) 中, -OH 和 -COOH 在苯环的邻位, 并且式 (I) 的分子是水杨酸或式 (IA) 的水杨酸衍生物:



(IA)

- [0112] 其中 R 和  $a$  具有与式 (I) 中相同的定义, 并且这些参数的有利变化方案与式 (I) 中的相同。
- [0113] 烃基取代的水杨酸可以以商品名 RD-225 和 S-220 购自 Chemtura 或以商品名 OL0A 16300、OL0A 16301 和 OL0A 16305 购自 Oronite 或以商品名 M7101、M7102、M7121 和 M7125 购自 Infineum。
- [0114] 根据第二种变化方案, 任选经烃基取代的羟基苯甲酸化合物可以选自杯芳烃结构。根据本发明的杯芳烃结构包括环状结构, 其包含  $m$  个单元的式 (II) 的经烃基取代的羟基苯甲酸和  $n$  个单元的式 (III) 的苯酚, 它们结合在一起形成环:

[0115]



[0116] 其中

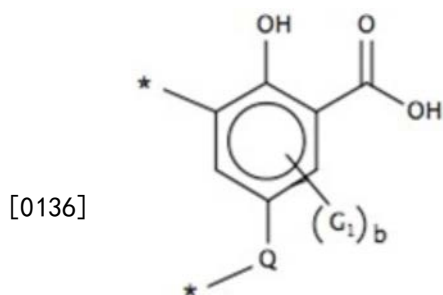
[0117]  $G_1$ 表示具有1至50个碳原子的烃基,并且 $G_1$ 可以包含一个或多于一个杂原子,[0118]  $b$ 是整数, $b$ 表示0、1或2,[0119]  $Q$ 独立地表示二价桥基,[0120]  $G_2$ 、 $G_3$ 、 $G_4$ 和 $G_5$ 选自:OH、H或可以包含一个或多于一个杂原子的具有1至50个碳原子的烃基,条件是 $G_2$ 、 $G_3$ 、 $G_4$ 和 $G_5$ 中的一个或两个为OH,[0121]  $m$ 和 $n$ 是符合以下各项的整数:[0122]  $m$ 为1至8,[0123]  $n$ 为至少3,[0124]  $m+n$ 是4至20。[0125] 根据一个变化方案, $b$ 表示0。[0126] 根据另一个变化方案, $b$ 表示1或2。[0127] 有利地, $m+n$ 为5至12。[0128] 当 $b=2$ 时,两个烃基 $G_1$ 可以相同或不同。

[0129] 式(II)和(III)中的烃基是指烷基、烯基、芳基和芳烷基,其可能包含一个或多于一个杂原子。

[0130] 式(II)和(III)中的烃基可以是直链、带支链或环状的。

[0131]  $G_1$ 、 $G_2$ 、 $G_3$ 、 $G_4$ 和 $G_5$ 中的杂原子可以选自O、N、S。例如,它们可以以下中的一种或多于一种形式存在:-OH、-NH<sub>2</sub>或-SH取代基或-O-、-NH-、-N=或-S-桥。[0132] 优选地, $G_1$ 选自烷基和烯基。[0133] 有利地, $G_1$ 表示具有1至50个碳原子的烷基或烯基。甚至更有利地, $G_1$ 代表具有1至50个碳原子的直链烷基。[0134] 优选地, $G_1$ 包含12至40个碳原子,甚至更优选地, $G_1$ 包含18至30个碳原子。

[0135] 优选地,单元(II)选自对应于以下式(IIA)的单元:



(IIA)

[0137] 其中 $G_1$ 、Q和b具有与式(II)中相同的定义,并且这些参数的有利变化方案与式(II)中相同。

[0138] 有利地,在式(III)中, $G_5$ 是羟基。

[0139] 有利地, $G_2$ 、 $G_3$ 、 $G_4$ 独立地表示H或具有1至50个碳原子的烷基或烯基。甚至更有利地, $G_2$ 、 $G_3$ 、 $G_4$ 独立地表示H或具有1至40个碳原子的直链烷基。

[0140] 优选地, $G_2$ 、 $G_3$ 、 $G_4$ 独立地选自H和包含1至30个碳原子的直链烷基,甚至更优选它们选自H和包含4至25个碳原子的直链烷基。

[0141] 当存在多于一个的单元(II)时,单元(II)可以相同或不同。

[0142] 单元(III)在杯芳烃分子中可以相同或不同。

[0143] 当在环中存在多于一个的单元(II) ( $m>1$ )时,单元(II)和(III)会随机分布。

[0144] 每个Q可以独立地选自-S-和由式-( $\text{CHG}_6$ )<sub>c</sub>-表示的基团,其中 $G_6$ 选自:氢或具有1至10个碳原子的烃基,并且c为1至4的整数。有利地,每个 $G_6$ 为H或含有1至6个碳原子的烃基,甚至更优选每个 $G_6$ 为H。

[0145] 优选地,至少50%的桥基Q独立地由式-( $\text{CHG}_6$ )<sub>c</sub>-表示。优选地,c为1-4的整数,其中每个 $G_6$ 为H或含有1-6个碳原子的烃基,甚至更优选每个 $G_6$ 为H。

[0146] 有利地,所有Q基团选自-( $\text{CHG}_6$ )<sub>c</sub>-,并且c为1,其中每个 $G_6$ 为H或含有1-6个碳原子的烃基,甚至更优选每个 $G_6$ 为H。

[0147] 硼化合物

[0148] 硼化合物选自硼酸、羟基硼酸、硼酸酯和羟基硼酸酯、氧化硼、硼酸络合物。

[0149] 硼化合物可以例如选自:硼酸、氧化硼、硼酸络合物、其中烷基独立地包含1-4个碳原子的硼酸三烷基酯、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基硼酸、 $C_1$ - $C_{12}$ 二烷基硼酸、 $C_6$ - $C_{12}$ 芳基硼酸、 $C_6$ - $C_{12}$ 二芳基硼酸、 $C_7$ - $C_{12}$ 芳烷基硼酸、 $C_7$ - $C_{12}$ 二芳烷基硼酸,或者由一个或多个烷基氧基单元取代烷基而衍生自这些化合物的产物。

[0150] 烷基和烷氧基可以是直链、带支链或环状的。

[0151] 硼酸络合物是具有包含一个或多个醇官能团的分子的络合物。

[0152] 有利地,硼化合物是硼酸。

[0153] 胺组分

[0154] 胺组分选自包括两个或三个胺官能团(二胺和三胺)、并且至少一个胺官能团被至少一个烃基取代的化合物。

[0155] 优选地,胺组分选自包括两个或三个胺官能团(二胺和三胺)、并且至少一个胺官

能团被至少一个C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>烷基或烯基取代的化合物。

[0156] 根据第一变化方案,胺组分选自二胺。根据该变化方案,胺组分有利地选自单烷基和二烷基氨基烷基胺(IV):

[0157]  $R_1NX-Ra-NZ_1Z_2$  (IV)

[0158] 其中

[0159] X表示选自氢、烷基或烯基R<sub>2</sub>的基团,

[0160] Z<sub>1</sub>和Z<sub>2</sub>独立地选自:氢、烷基或烯基R<sub>3</sub>,

[0161] R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>独立地选自包含1至40个碳原子的烷基和烯基,

[0162] Ra选自包含1至20个碳原子的烷基和烯基,

[0163] 当Z<sub>1</sub>和Z<sub>2</sub>都表示烷基或烯基R<sub>3</sub>时,它们可以不同。

[0164] 根据第二变化方案,胺组分选自三胺。根据该变化方案,胺组分有利地选自单烷基和二烷基氨基烷基氨基烷基胺(IV):

[0165]  $R_1NX-Ra-NY-Rb-NZ_1Z_2$  (V)

[0166] 其中

[0167] X表示选自氢、烷基或烯基R<sub>2</sub>的基团,

[0168] Y表示选自氢、烷基或烯基R<sub>4</sub>的基团,

[0169] Z<sub>1</sub>和Z<sub>2</sub>独立地选自:氢、烷基或烯基R<sub>3</sub>,

[0170] R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>独立地选自包含1至40个碳原子的烷基和烯基,

[0171] Ra和Rb独立地选自包含1至20个碳原子的烷基和烯基,

[0172] 当Z<sub>1</sub>和Z<sub>2</sub>都表示烷基或烯基R<sub>3</sub>时,它们可以不同。

[0173] 下文详述的说明和优选实施方式与式(IV)和式(V)都相关。

[0174] 式(IV)和(V)中的“烷基”优选是指烷基和烯基,它们可以是直链、带支链或环状的。

[0175] R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>优选选自直链和带支链烷基和烯基。甚至更优选地,R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>选自直链烷基和烯基。

[0176] R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>优选选自包含4至30个碳原子,甚至更优选8至22个碳原子的烷基和烯基。

[0177] 根据有利的实施方式,R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>独立地选自具有14至22个碳原子,优选具有14至18个碳原子,更优选具有16至18个碳原子的直链烷基和烯基。

[0178] 尽管基团R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>可以不同,但是在一个实施方式中它们是相同的,因为此类材料更经济地制造。不管它们是否相同,R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>独立地优选得自化学原料或天然来源,例如得自天然油和脂肪。特别地,如果使用天然来源,则意味着R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>中的每一个可以是具有不同链长的烷基和烯基的混合物。合适地,R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>得自动物和植物油脂,例如得自牛脂油、菜籽油、葵花籽油、大豆油、亚麻油、橄榄油、棕榈油、蓖麻油、木油、玉米油、南瓜油、葡萄籽油、荷荷巴油、芝麻油、核桃油、榛子油、杏仁油、乳木果油、夏威夷果油、棉油、苜蓿油、黑麦油、红花油、花生油、椰子油和椰干油,以及它们的混合物。

[0179] 优选地,R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>得自牛脂油、椰子油和棕榈油。优选地,R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>基团代表获自牛脂油的脂肪族基团,并且形成相应的脂肪烷基(烯基)多胺混合物。

[0180] R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>得自动物和植物油脂,是指R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>对应于通过还原获自动物和

植物油脂的脂肪酸而获得的脂肪族链的混合物。

[0181] 根据一些变化方案,使用氢化的基团 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 可能是有益的。但是,对于某些原料,即使在氢化后,仍可能残留相当数量的不饱和键。或者,原料的 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 基团是不饱和的。同样,其中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 中的一个完全饱和而一个不饱和的式(IV)和(V)化合物是可以根据本发明使用的胺产物。

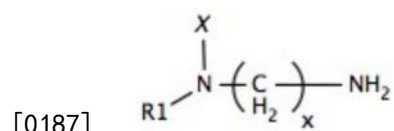
[0182]  $R_a$ 和 $R_b$ 优选选自直链烷基和烯基。有利地, $R_a$ 和 $R_b$ 优选选自烷基,甚至更优选选自直链烷基。甚至更优选地, $R_a$ 和 $R_b$ 选自包含2至4个碳原子的直链烷基。甚至更有利地, $R_a$ 和 $R_b$ 选自:

[0183]  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

[0184] 根据有利地变化方案, $R_a$ 和 $R_b$ 选自:

[0185]  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

[0186] 根据式(IV)变化方案的有利实施方式,胺组分选自对应于式(IVA)的化合物:



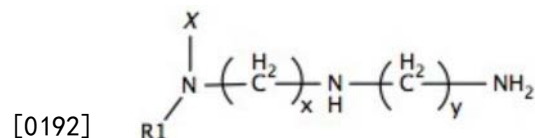
(IVA)

[0188] 其中:

[0189]  $R_1$ 、 $X$ 具有与式(IV)中相同的定义和有利的实施方式,并且

[0190]  $x=2,3,4$ 。

[0191] 根据式(V)变化方案的有利实施方式,胺组分选自对应于式(VB)的化合物:



(VB)

[0193] 其中:

[0194]  $R_1$ 、 $X$ 具有与式(V)中相同的定义和有利的实施方式,并且

[0195]  $x=2,3,4$ ,

[0196]  $y=2,3,4$ 。

[0197] 反应产物

[0198] 任选经烷基取代的羟基苯甲酸、硼化合物和胺组分的反应可以以任何合适的方式实现。

[0199] 例如,可以通过首先以期望比例并在合适的溶剂存在下合并羟基苯甲酸(任选经烷基取代)和硼化合物来进行该反应。

[0200] 合适的溶剂例如是石脑油和极性溶剂,例如水和醇,例如:甲醇、乙醇、丙醇、丁醇。

[0201] 足够的时间后,硼化合物溶解。然后,将胺组分缓慢加入到混合物中以实现中和并形成期望反应产物。

[0202] 通过将反应介质保持在约20℃至约100℃,例如约50℃至约75℃的温度下,通常持续约0.5至5小时、更优选1至4小时的时间,可以有利地进行反应。

[0203] 反应完成后,可使溶剂从反应介质中蒸发,优选地,通过真空蒸馏使其蒸发。或者,溶剂可以与反应产物留在混合物中,按照原样使用。

[0204] 可以根据需要添加稀释油以控制黏度,特别是在通过蒸馏除去溶剂期间控制黏度。

[0205] 该反应产生的产物会包含化合物的复杂混合物。不需要分离反应产物混合物以分离一种或多种特定组分。因此,可以将反应产物混合物原样用于本发明的润滑油组合物中。

[0206] 该反应可以用除羟基苯甲酸(任选经烷基取代)、硼化合物和胺组分以外的其他反应物来完成。

[0207] 然而,根据本发明,优选地,反应产物由反应物的混合物(不包括溶剂)的反应产生,所述反应物的混合物基本上由至少一种羟基苯甲酸(任选经烷基取代)、至少一种硼化合物和至少一种胺组分组成。

[0208] 甚至更优选地,该反应产物是由反应物的混合物(不包括溶剂)反应而形成的,所述反应物的混合物由至少一种羟基苯甲酸(任选经烷基取代)、至少一种硼化合物和至少一种胺组分组成。

[0209] 润滑剂组合物

[0210] 本发明还涉及以上公开的反应产物在润滑油(或润滑剂)组合物中作为添加剂的用途。还涉及包含此类添加剂的润滑剂组合物。

[0211] 有利地,润滑剂组合物包括:

[0212] • 60至99.9%的至少一种基础油,

[0213] • 0.1至20%的上述至少一种羟基苯甲酸(任选经烷基取代)、硼化合物和胺组分的至少一种反应产物

[0214] 百分比由成分的重量相比于组合物的总重量来定义。

[0215] 还更有利地,润滑剂组合物包括:

[0216] • 60至99.9%的至少一种基础油,

[0217] • 0.1至15%的上述至少一种羟基苯甲酸(任选经烷基取代)、硼化合物和胺组分的至少一种反应产物,

[0218] 百分比由成分的重量相比于组合物的总重量来定义。

[0219] 基础油

[0220] 通常,根据本发明的润滑油组合物包含作为第一组分的具有润滑黏度的油,也称为“基础油”。用于本文的基础油可以是在配制用于任何以下应用的润滑油组合物中使用的任何当前已知或后来发现的具有润滑黏度的油,例如,发动机油、船用气缸油、功能流体例如液压油、齿轮油、传动液(例如自动传动液)、涡轮机润滑油、筒状活塞发动机油、压缩机润滑剂、金属加工润滑剂、以及其他润滑油和油脂组合物。

[0221] 有利地,根据本发明的润滑剂组合物是船用发动机润滑油组合物,优选它们是二冲程船用发动机润滑油组合物。

[0222] 通常,用于配制根据本发明的润滑剂组合物的、也称为“基础油”的油可以是矿物、合成或植物来源的油及其混合物。本申请中通常使用的矿物油或合成油属于API分类中定



义类别之一,API分类概述如下:

[0223]		饱和物质含量 (重量百分比)	硫含量(重量百分比)	黏度指数
	1 组 矿物油	<90%	>0.03%	$80 \leq VI < 120$
	2 组 加氢裂化油	$\geq 90\%$	$\leq 0.03\%$	$80 \leq VI < 120$
	3 组 加氢异构油	$\geq 90\%$	$\leq 0.03\%$	$\geq 120$
	4 组	PAO		
	5 组	不包括在 1 组至 4 组中的其他基础油		

[0224] 1组的这些矿物油可以通过如下步骤来获得:将所选择的环烷基原油或石蜡基原油蒸馏,然后通过诸如溶剂萃取、溶剂或催化脱蜡、加氢处理或氢化等方法来纯化这些馏出物。

[0225] 2组和3组的油是通过更严格的纯化方法例如加氢处理、加氢裂化、加氢和催化脱蜡的组合而获得的。4组和5组的合成基础油的实例包括聚 $\alpha$ -烯烃、聚丁烯、聚异丁烯、烷基苯。

[0226] 这些基础油可以单独使用或作为混合物使用。矿物油可以与合成油组合。

[0227] 根据SAEJ300分类,本发明的润滑剂组合物的黏度等级为SAE-20、SAE-30、SAE-40、SAE-50或SAE-60。

[0228] 20级油在100℃下的运动黏度为5.6至9.3mm<sup>2</sup>/s。

[0229] 30级油在100℃下的运动黏度为9.3至12.5mm<sup>2</sup>/s。

[0230] 40级油在100℃下的运动黏度为12.5至16.3mm<sup>2</sup>/s。

[0231] 50级油在100℃下的运动黏度为16.3至21.9mm<sup>2</sup>/s。

[0232] 60级油在100℃下的运动黏度为21.9至26.1mm<sup>2</sup>/s。

[0233] 优选地,根据第一方面和第二方面的润滑剂组合物是气缸润滑剂。

[0234] 用于二冲程船用柴油发动机的气缸油具有黏度等级SAE-40至SAE-60,通常优选SAE-50,其相当于在100℃下的运动黏度为16.3至21.9mm<sup>2</sup>/s。通常,用于二冲程船用柴油发动机的气缸润滑剂的常规配方具有SAE 40至SAE 60,优选为SAE 50(根据SAE J300分类),并且包含至少50重量%的矿物和/或合成来源的润滑基础油,其适用于船用发动机,例如API 1组类别。其黏度指数(VI)为80至120;其硫含量大于0.03%,其饱和物质含量小于90%。

[0235] 用于二冲程船用柴油发动机的系统油的黏度等级为SAE-20至SAE-40,通常优选为SAE-30,其相当于在100℃下的运动黏度为9.3至12.5mm<sup>2</sup>/s。

[0236] 这些黏度可通过将添加剂和基础油混合而获得,例如,所述基础油包含1组的矿物基础油,例如中性溶剂(Neutral Solvent)(例如150NS、500NS或600NS)基础油和高黏度油



(brightstock)。可以使用矿物基础油、合成基础油或植物来源的基础油的任何其他组合，其作为与添加剂的混合物具有与所选的SAE等级相容的黏度。

[0237] 相对于润滑剂组合物的总重量，本发明的润滑剂组合物中基础油的量为30重量%至90重量%，优选为40%至90%，更优选为50%至90%。

[0238] 在本发明的一个实施方式中，根据标准ASTM D-2896确定的润滑剂组合物的碱值(BN)为每克润滑组合物至多50，优选至多40，有利地至多30毫克氢氧化钾，特别是每克润滑剂组合物10至40，优选15至40毫克氢氧化钾。

[0239] 在本发明的另一个实施方式中，根据标准ASTM D-2896确定的润滑剂组合物的BN为至少50，优选至少60，更优选至少70，有利地70至100。

[0240] 添加剂：

[0241] 任选地可以全部或部分地用一种或多于一种增稠添加剂代替上述基础油，所述增稠添加剂的作用是增加组合物的热黏度和冷黏度，或通过添加剂改善黏度指数(VI)。

[0242] 本发明的润滑剂组合物可以包含至少一种任选添加剂，特别地选自本领域技术人员经常使用的那些。

[0243] 在一个实施方式中，润滑剂组合物还包含选自中性清净剂、高碱性清净剂、抗磨添加剂、油溶性脂肪胺、聚合物、分散添加剂、消泡添加剂或其混合物的任选添加剂。

[0244] 清净剂通常是含有长的亲脂烃链和亲水头的阴离子化合物，其中缔合的阳离子通常是碱金属或碱土金属的金属阳离子。清净剂优选选自羧酸、磺酸、水杨酸、环烷酸以及酚的碱金属盐或碱土金属盐(特别优选钙、镁、钠或钡)。这些金属盐可以包含相对于清净剂的阴离子基团约为化学计量量的金属。在这种情况下，尽管它们也有助于一定的碱性，但还是指非高碱性或“中性”清净剂。这些“中性”清净剂根据ASTM D2896测量的BN通常小于150mg KOH/g清净剂，或小于100mg KOH/g清净剂，或小于80mg KOH/g清净剂。这种类型的所谓中性清净剂可能部分地有助于润滑组合物的BN。例如，使用中性清净剂，例如碱金属和碱土金属(例如钙，钠，镁，钡)的羧酸盐、磺酸盐、水杨酸盐、酚盐、环烷酸盐。当金属过量时(量大于相对于清净剂的阴离子基团的化学计量量)，则这些为所谓的高碱性清净剂。它们的BN高，高于150mg KOH/g清净剂，通常为200至700mg KOH/g清净剂，优选为250至450mg KOH/g清净剂。提供高碱性清净剂特性的过量金属为在油中不溶的金属盐的形式，例如碳酸盐、氢氧化物、草酸盐、乙酸盐、谷氨酸盐，优选碳酸盐。在一种高碱性清净剂中，这些不溶性盐的金属可以与油溶性清净剂金属相同或不同。它们优选选自钙、镁、钠或钡。因此，高碱性清净剂为由不溶性金属盐组成的胶束形式，其通过为在油中可溶性金属盐形式的清净剂而保持悬浮在润滑组合物中。这些胶束可以含有通过一种或多于一种类型的清净剂而稳定化的一种或多种类型的不溶性金属盐。通常根据后一种清净剂的疏水链的性质来命名包含一种类型的清净剂可溶性金属盐的高碱性清净剂。因此，当清净剂分别是酚盐、水杨酸盐、磺酸盐或环烷酸盐时，它们将被称为酚盐、水杨酸盐、磺酸盐、环烷酸盐类型。如果胶束包含疏水链性质互不相同的几种类型的清净剂，则该高碱性清净剂称为混合型。高碱性清净剂和中性清净剂可以选自羧酸盐、磺酸盐、水杨酸盐、环烷酸盐、酚盐和组合至少两种这些种类清净剂的混合清净剂。高碱性清净剂和中性清净剂包括基于选自钙、镁、钠或钡(优选钙或镁)的金属的化合物。高碱性清净剂可以被选自碱金属和碱土金属的碳酸盐，优选碳酸钙的金属不溶性盐过碱化。润滑组合物可以包含至少一种如上定义的高碱性清净剂和至少中性清

剂。

[0245] 聚合物通常是具有2000至50000道尔顿(Mn)的低分子量的聚合物。所述聚合物选自PIB(2000道尔顿)、聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯(30000道尔顿)、烯烃共聚物、烯烃和 $\alpha$ -烯烃共聚物、EPDM、聚丁烯、具有高分子量(100℃下黏度>150)的聚 $\alpha$ -烯烃、氢化或非氢化苯乙烯-烯烃共聚物。

[0246] 抗磨添加剂通过形成吸附在这些表面上的保护膜来保护表面免受摩擦。最常用的是二硫代磷酸锌或DTPZn。同样在此类别中,有各种磷、硫、氮、氯和硼化合物。有各种各样的抗磨添加剂,但使用最广泛的类别是硫磷添加剂,例如金属烷基硫代磷酸盐,尤其是烷基硫代磷酸锌,更具体地说是二烷基二硫代磷酸锌或DTPZn。优选的化合物是式 $Zn((SP(S)(OR_1)(OR_2))_2)$ 的那些,其中 $R_1$ 和 $R_2$ 是烷基,优选具有1至18个碳原子。相对于润滑组合物的总重量,DTPZn通常以约0.1至2重量%的水平存在。磷酸酯胺盐、多硫化物(包括硫化烯烃)也是广泛使用的抗磨添加剂。在润滑组合物中可以任选地发现氮和硫型抗磨和极压添加剂,例如金属二硫代氨基甲酸盐,特别是二硫代氨基甲酸钼。甘油酯也是抗磨添加剂。可以提及单油酸酯、二油酸酯和三油酸酯,单棕榈酸酯和单肉豆蔻酸酯。在一个实施方式中,相对于润滑组合物的总重量,磨损添加剂的含量为0.01-6重量%,优选0.1-4重量%。

[0247] 分散剂是用于润滑组合物的配方中的众所周知的添加剂,特别是用于船舶领域。它们的主要作用是使最初在润滑剂中存在或出现的颗粒在润滑剂用于发动机期间保持悬浮。它们通过位阻作用来防止团聚。它们也可以对中和产生协同作用。用作润滑剂添加剂的分散剂通常含有与较长烃链连接的极性基团,该较长烃链通常含有50至400个碳原子。极性基团通常包含至少一种氮、氧或磷元素。衍生自琥珀酸的化合物特别可用作润滑添加剂中的分散剂。还特别使用通过琥珀酸酐和胺的缩合获得的琥珀酰亚胺,通过琥珀酸酐和醇或多元醇的缩合获得的琥珀酸酯。然后这些化合物可以用各种化合物处理,包括硫、氧、甲醛、羧酸和含硼化合物或锌,以产生例如硼酸化琥珀酰亚胺或锌封端琥珀酰亚胺。通过经烷基取代的酚、甲醛和伯胺或仲胺的缩聚反应制得的曼尼希碱也是用作润滑剂中分散剂的化合物。在本发明的一个实施方式中,相对于润滑组合物的总重量,分散剂含量可以大于或等于0.1重量%,优选0.5至2重量%,有利地1至1.5重量%。可以使用PIB琥珀酰亚胺家族的分散剂,例如硼酸化或锌封闭的。

[0248] 其他任选的添加剂可以选自消泡剂,例如极性聚合物如聚二甲基硅氧烷,聚丙烯酸酯。它们也可以选自抗氧化剂和/或防腐蚀添加剂,例如有机金属清净剂或噻二唑。这些添加剂是本领域技术人员已知的。这些添加剂通常以基于润滑组合物的总重量的0.1-5%的重量含量存在。

[0249] 在一个实施方案中,根据本发明的润滑剂组合物还可包含油溶性脂肪胺。

[0250] 该脂肪胺具有通式(VI):

[0251]  $R'_1 - [(NR'_2) - R'_3]_n - NR'_4 R'_5$ , (VI)

[0252] 其中,

[0253] •  $R'_1$ 表示饱和或不饱和的、直链或带支链的烃基,其包含至少12个碳原子,以及任选地至少一个选自氮、硫或氧的杂原子,

[0254] •  $R'_2$ 、 $R'_4$ 和 $R'_5$ 独立地表示氢原子,或饱和或不饱和的、直链或带支链的烃基,其任选地包含至少一个选自氮、硫或氧的杂原子,

[0255] •  $R'_3$  表示饱和或不饱和的、直链或带支链的烃基,其包含至少1个碳原子,以及任选地至少一个选自氮、硫或氧(优选氧)的杂原子,

[0256] •  $n$  是整数, $n$  大于或等于1,优选1至10,更优选1至6,特别是选自1、2或3。

[0257] 优选地,脂肪胺具有通式(VI),其中:

[0258] •  $R'_1$  表示饱和或不饱和的、直链或带支链的烃基,其包含12至22个碳原子,优选14至22个碳原子,以及任选地至少一个选自氮、硫或氧的杂原子,和/或

[0259] •  $R'_2$ 、 $R'_4$  和  $R'_5$  独立地表示氢原子;饱和或不饱和的直链或带支链的烃基,其包含12至22个碳原子,优选14至22个碳原子,更优选16至22个碳原子;  $(R'_6-O)_p-H$  基团,其中  $R'_6$  表示饱和的、直链或带支链的烃基,其包含至少2个碳原子,优选2至6个碳原子,优选2至4个碳原子,且  $p$  大于或等于1,优选1至6,更优选1至4;  $(R'_7-N)_p-H_2$  基团,其中  $R'_7$  表示饱和的、直链或带支链的烃基,其包含至少2个碳原子,优选2至6个碳原子,优选2至4个碳原子,且  $p$  大于或等于1,优选1至6,更优选1至4,和/或

[0260] •  $R'_3$  表示饱和或不饱和的、直链或带支链的烷基,其包含2至6个碳原子,优选2至4个碳原子。

[0261] 在一个实施方式中,相对于润滑剂组合物的总重量,通式(VI)的脂肪胺为0.5-10重量%,优选0.5-8重量%。

[0262] 包含在本发明的润滑剂组合物中的如上定义的任选添加剂可以作为单独的添加剂引入润滑剂组合物中,特别是通过在基础油中单独添加而引入到润滑剂组合物中。但是,它们也可以整合到用于船用润滑剂组合物的添加剂的浓缩物中。

[0263] 船用润滑剂的生产方法

[0264] 本公开内容提供了一种用于生产上述船用润滑剂的方法,该方法包括以下步骤:将基础油与如上定义的至少羟基苯甲酸(任选经烃基取代)、硼化合物和胺组分的反应产物混合。

[0265] 用于润滑发动机的用途

[0266] 本申请还涉及如上定义的至少羟基苯甲酸(任选经烃基取代)、硼化合物和胺组分的反应产物用于润滑发动机、优选船用发动机的用途。具体而言,本发明涉及如上定义的至少羟基苯甲酸(任选经烃基取代)、硼化合物和胺组分的反应产物用于润滑二冲程船用发动机和四冲程船用发动机、更优选二冲程船用发动机中的用途。

[0267] 特别地,如上定义的至少羟基苯甲酸(任选经烃基取代)、硼化合物和胺组分的反应产物适合作为气缸油或系统油用于润滑剂组合物,以润滑二冲程船用发动机和四冲程船用发动机、更优选二冲程船用发动机。

[0268] 本申请还涉及一种润滑二冲程船用发动机和四冲程船用发动机、更优选二冲程船用发动机的方法,所述方法包括将如上所述的船用润滑剂应用于所述船用发动机。特别是,通常通过脉冲润滑系统或通过用于润滑二冲程发动机的喷油器将润滑剂喷到活塞环组上,从而将润滑剂应用到气缸壁上。已经观察到,将根据本发明的润滑剂组合物应用于汽缸壁提供了增强的抗腐蚀保护、改善的发动机清洁度。

[0269] 实验

[0270] I-材料和方法:

[0271] -水杨酸购自Sigma Aldrich

[0272] -硼酸购自Sigma Aldrich

[0273] -二胺购自Akzo Nobel

[0274] -基础油1:密度为895至915kg/m<sup>3</sup>的矿物油组I或高黏度油,

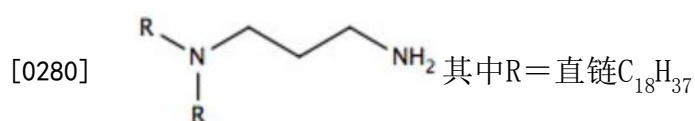
[0275] -基础油2:I组矿物油,特别是称为600NS,根据ASTM D7279测量的在40℃下的黏度为120cSt,

[0276] -包含消泡剂的清净剂包装

[0277] -C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>水杨酸通过以下方案制备:将水杨酸(50.0g)与1-十八碳烯与催化量的甲磺酸(0.3当量)混合,并在8小时加热到130℃。

[0278] II-润滑剂组合物C1的制备:

[0279] 在环境温度下并在搅拌下将13.8克水杨酸和3.1克硼酸的混合物悬浮在50mL庚烷/水/甲醇(20/15/15)中。将所述混合物加热至70℃。向该混合物中加入31.4g下式的二胺以提供溶液:



[0281] 将溶液在4小时加热到70℃。然后,在真空下除去溶剂,所得产物A1为均匀的淡琥珀色粘性流体。

[0282] 表I中公开了组合物C1。表I中公开的百分比对应于重量百分比。

[0283] 表I

[0284]

组成	C <sub>1</sub> (本发明)
基础油 1	29.8
基础油 2	55.0
清净剂包装	9.0
A1	6.2
TBN (以 mgKOH/g 组合物计的总碱值)	25