



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107922876 B

(45)授权公告日 2020.11.03

(21)申请号 201680045002.X

(72)发明人 V·杜瓦杨 C·沙朗孔

(22)申请日 2016.08.03

(74)专利代理机构 北京市铸成律师事务所

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107922876 A

11313

(43)申请公布日 2018.04.17

代理人 王建秀 郭名悦

(30)优先权数据

1557492 2015.08.03 FR

(51)Int.Cl.

C10M 163/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.01.31

(56)对比文件

CN 103649285 A, 2014.03.19

CN 1993449 A, 2007.07.04

CN 103571573 A, 2014.02.12

CN 102066535 A, 2011.05.18

CN 1039837 A, 1990.02.21

WO 2015059162 A1, 2015.04.30

US 4512903 A, 1985.04.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/068477 2016.08.03

审查员 娄升伟

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/021426 FR 2017.02.09

权利要求书2页 说明书21页

(73)专利权人 道达尔销售服务公司

地址 法国皮托

(54)发明名称

脂肪胺用于预防和/或减少发动机中的部件的金属损失的用途

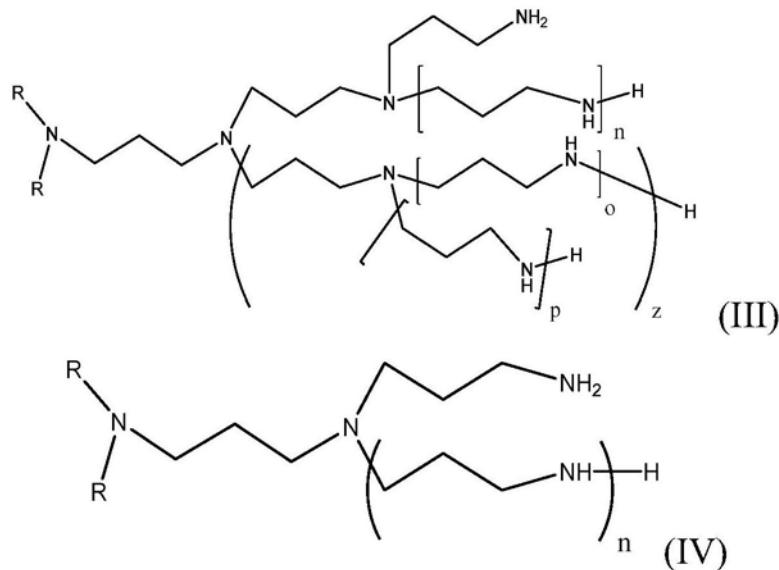
(57)摘要

本发明涉及可溶于润滑组合物中的一种或多种脂肪胺用于预防和/或减少发动机(优选地,船用发动机)的部件的金属损失的用途。本发明还涉及预防和/或减少发动机(尤其是船用发动机)的部件的金属损失的工艺,其中使得所述部件与可溶于润滑组合物中的一种或多种脂肪胺接触。

1. 润滑组合物中一种或多种可溶性脂肪胺钝化发动机的金属部件表面的全部或部分以及预防和/或减少所述金属部件的金属损失的用途，

其中所述脂肪胺选自：

—一种或多种式 (III) 和/或 (IV) 的多烷基胺或其衍生物的混合物：



其中

- R是相同或不同的,其表示包含8至22个碳原子的直链或支链的烷基基团,

- n和z彼此独立,其表示0、1、2或3,并且

- 当z大于0时,o和p彼此独立地表示0、1、2或3,

其中所述混合物包含按重量计至少3%的支链化合物。

2. 根据权利要求1所述的用途,其中所述式 (III) 和/或 (IV) 的多烷基胺的混合物包含按重量计至少5%的具有纯直链结构的化合物。

3. 根据权利要求1或2所述的用途,其中所述式 (III) 和/或 (IV) 的多烷基胺混合物包含按重量计至少4%的支链化合物,以使至少n或z大于或等于1。

4. 根据权利要求1或2所述的用途,其中所述式 (III) 和/或 (IV) 的多烷基胺混合物包含至少式 (III) 和/或 (IV) 的多烷基胺,使得当n、o、p和z不等于0时,它们等于1或2。

5. 根据权利要求1或2所述的用途,其中所述式 (III) 和/或 (IV) 的多烷基胺混合物包含至少式 (III) 和/或 (IV) 的多烷基胺,其中,n、o、p或z独立地是0、1或2。

6. 根据权利要求1或2所述的用途,其中所述式 (III) 和/或 (IV) 的多烷基胺混合物包含至少式 (III) 和/或 (IV) 的多烷基胺及其衍生物,其中,n、o、p或z独立地表示0、1或2。

7. 根据权利要求1或2所述的用途,其中所述式 (III) 和/或 (IV) 的脂肪胺的混合物相对于所述润滑组合物的总重量按重量计占0.1至15%。

8. 根据权利要求1或2所述的用途,其用于在任何类型的燃料的燃烧期间预防和/或减少2-冲程或4-冲程船用发动机中的部件的金属损失。

9. 根据权利要求1或2所述的用途,其用于在任何类型的燃料的燃烧期间预防和/或减少2-冲程或4-冲程船用发动机的热的部位中的部件的金属损失,所述热的部位包括活塞环

套区域。

10. 根据权利要求8所述的用途,其中所述燃料是燃料油,所述燃料油具有相对于所述燃料油的总重量按重量计小于3.5%的硫含量。

11. 根据权利要求9所述的用途,其中所述燃料是燃料油,所述燃料油具有相对于所述燃料油的总重量按重量计小于3.5%的硫含量。

脂肪胺用于预防和/或减少发动机中的部件的金属损失的用途

[0001] 本发明涉及预防和/或减少发动机的部件的金属损失,尤其是预防和/或减少船用发动机的部件的金属损失。更具体地,本发明涉及预防和/或减少由于船用发动机的部件与酸介质的接触而造成的这些部件的金属损失。

[0002] 本发明涉及润滑剂组合物中的一种或多种可溶性脂肪胺用于预防和/或减少发动机(尤其是船用发动机)的部件的金属损失的用途。

[0003] 本发明还涉及用于预防和/或减少发动机(尤其是船用发动机)的部件的金属损失的方法,其中使得所述部件与润滑组合物中的一种或多种可溶性脂肪胺接触。

[0004] 燃料油的燃烧产生酸性气体,尤其是氧化硫(SO_2 、 SO_3)。除了别的之外,这些酸性气体还是燃料油的燃烧残留物;这些残留物与润滑油接触,因此也与发动机部件接触。在与燃烧气体和/或润滑油中存在的水分接触时,这些酸性气体水解为亚硫酸(HSO_3)或硫酸(H_2SO_4),其又与发动机的部件接触。

[0005] 在船用发动机,特别是二冲程船用发动机的情况下,润滑油被分类为两个类别:一方面,汽缸油,其确保气缸活塞组件的润滑;和另一方面,系统油(system oils),其确保除了气缸活塞组件以外的所有运动部件的润滑。更具体而言,包含酸性气体的燃烧残留物是在气缸活塞组件内与润滑油接触的。

[0006] 大体上,通过与包括在润滑剂中的碱性位点的反应进行这些酸的中和。油的中和能力通过其表征其碱度的碱值(BN)来测量。其根据标准ASTM D-2896测量,并且以每克油的氢氧化钾的当量或mg KOH/g油表示。BN是用于调整汽缸油的碱度适用于所使用的燃料的硫含量的经典标准,以中和包含在燃料中的并且有可能通过燃烧和水解被转化为硫酸的所有硫。

[0007] 更具体而言,市场上可得的船用油具有在5至130mg KOH/g油的范围的BN。具体地,该碱度通过经由不溶性金属盐(尤其是金属碳酸盐)而高碱性化的清洁剂提供。主要为阴离子类型的清洁剂是例如金属水杨酸盐、酚盐、磺酸盐或羧酸盐肥皂,其形成胶束,在所述胶束中不溶性金属盐颗粒保持在悬液中。通常的高碱性清洁剂在本质上具有常规在每克清洁剂150和700mg氢氧化钾之间的BN。

[0008] 部分BN也可通过BN通常小于每克清洁剂150mg氢氧化钾的非高碱性或“中性”清洁剂提供。

[0009] 但是,申请人已经发现,在燃料油的燃烧期间,润滑剂组合物中存在的中性和/或高碱性清洁剂化学变质,因此形成灰,也称为残留物或沉积物,其促进发动机(尤其是船用发动机)的积垢。

[0010] 为了减少在燃料油的燃烧期间形成的灰含量,申请人将提供润滑组合物的全部BN的部分清洁剂替换为提供BN并且在燃料油燃烧期间不形成灰或形成很少灰的化合物。因此,申请人已经开发了这样的润滑组合物,在所述组合物中,提供润滑组合物的BN的一部分清洁剂被替换为氨基化合物。

[0011] WO 2009/153453公开了用于气缸的润滑组合物,其具有大于或等于每克润滑剂40

毫克氢氧化钾的BN，并且包含基础油、通过碳酸盐的金属盐高碱性化的基于碱金属或碱土金属的清洁剂、中性清洁剂和具有每克润滑剂150和600毫克氢氧化钾之间的BN的脂肪胺和/或可溶于油的脂肪胺衍生物。

[0012] WO 2014/180843公开了用于气缸的润滑组合物，其具有大于或等于每克润滑剂50毫克氢氧化钾的BN，包含基础油、通过碳酸盐的金属盐高碱性化的基于碱金属或碱土金属的清洁剂、中性清洁剂和具有四个胺单元的脂肪胺混合物。

[0013] EP 2 486 113公开了包含单胺的船用发动机润滑油，其包含基础油、清洁剂以及氢原子或具有1至50个碳原子的烃基团的单-双取代的单胺。

[0014] 在继续研究中，申请人已惊讶地发现，胺化合物——其通常用于替换润滑组合物的部分BN同时减少燃料油燃烧期间形成的灰含量——也可在发动机（尤其是船用发动机）的部件与燃料油的燃烧产生的酸接触时使得预防和/或减少这些部件的金属损失成为可能。

[0015] 因此，申请人的公司已经发现了在润滑组合物中可溶的一种或多种脂肪胺用于预防和/或减少发动机（优选船用发动机）的部件的金属损失的用途，

[0016] 其中所述脂肪胺选自：

[0017] -式(I)的化合物：

[0018] $R_1 - [(NR_2) - R_3]_m - NR_4 R_5$ ，

[0019] 其中，

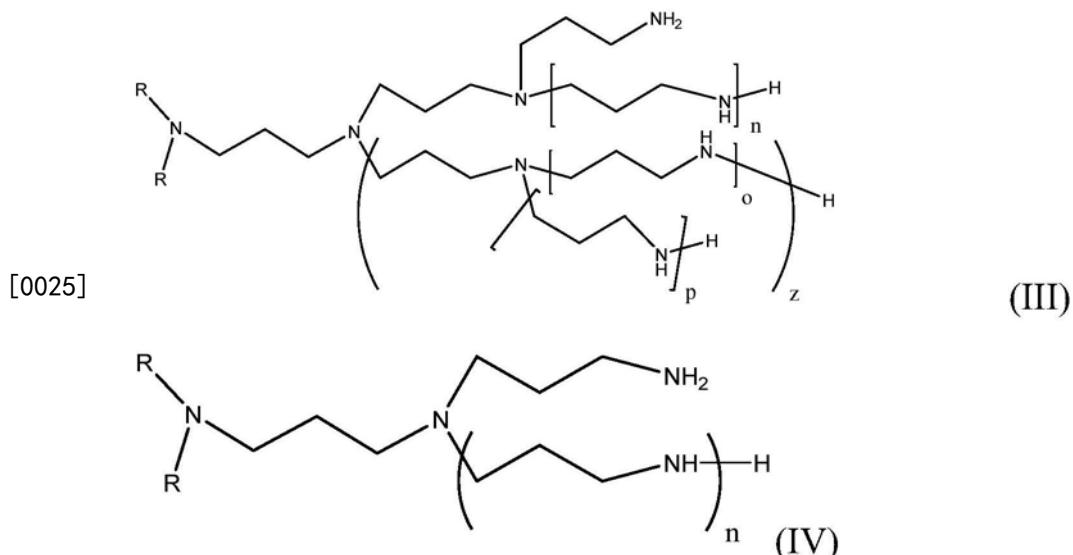
[0020] • R_1 表示直链或支链的、饱和或不饱和的烃基团，其包含至少12个碳原子和任选地至少一个选自氮、硫或氧的杂原子，

[0021] • R_2 、 R_4 或 R_5 独立地表示氢原子或直链或支链的、饱和或不饱和的烃基团，并且任选地包含至少一个选自氮、硫或氧的杂原子，

[0022] • R_3 表示直链或支链的、饱和或不饱和的烃基团，其包含一个或多个碳原子，并且任选地包含至少一个选自氮、硫或氧（优选氧）的杂原子；

[0023] • m 是大于或等于1的整数，优选地在1和10之间，更优选地在1和6之间，甚至更优选地选自1、2或3，或

[0024] -包括一种或多种式(III)和/或(IV)的多烷基胺的脂肪族多烷基胺或其衍生物的混合物：



[0026] 其中

[0027] • R是相同或不同的,其表示包含8至22个碳原子的直链或支链的烷基基团,

[0028] • n和z彼此独立地表示0、1、2或3,并且

[0029] • o和p,在z大于0时,彼此独立地表示0、1、2或3,

[0030] 其中所述混合物包含按重量计至少3%的支链化合物,以使n或z的至少一个大于或等于1,或

[0031] -式(I)、(III)和/或(IV)的脂肪胺的混合物。

[0032] 包含在润滑组合物中的式(I)的脂肪胺本身在申请人所提交的申请W0 2009/153453和W0 2014/180843中是已知的。申请人现在已经发现了这些脂肪胺的新用途。

[0033] 本发明的第一个目的涉及润滑组合物中的一种或多种可溶性脂肪胺用于预防和/或减少发动机(优选船用发动机)的部件的金属损失的用途,其中所述脂肪胺选自:

[0034] -式(I)的化合物:

[0035] $R_1-[NR_2-R_3]_m-NR_4R_5$,

[0036] 其中,

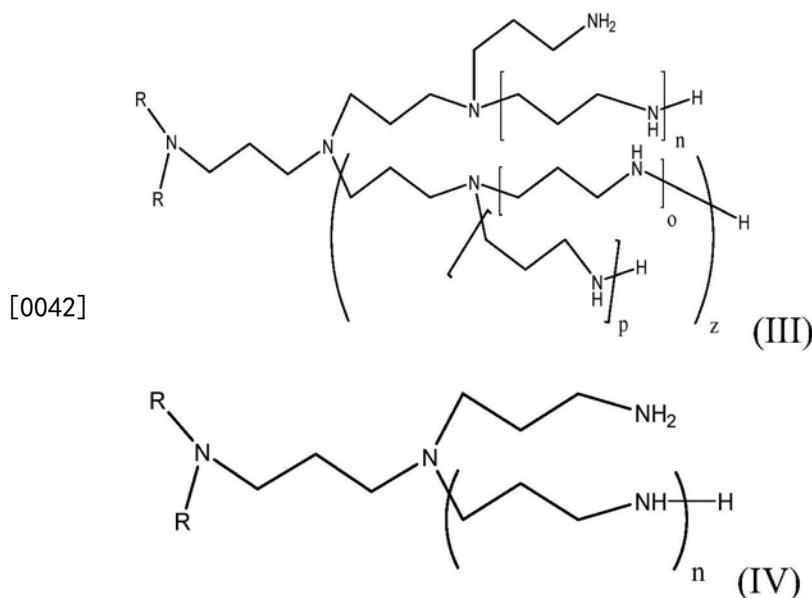
[0037] • R_1 表示直链或支链的、饱和或不饱和的烃基团,其包含至少12个碳原子,和任选地至少一个选自氮、硫或氧的杂原子,

[0038] • R_2 、 R_4 或 R_5 独立地表示氢原子或直链或支链的、饱和或不饱和的烃基团,并且任选地包含至少一个选自氮、硫或氧的杂原子,

[0039] • R_3 表示直链或支链的、饱和或不饱和的烃基团,其包含一个或多个碳原子,并且任选地包含至少一个选自氮、硫或氧(优选氧)的杂原子;

[0040] • m 是大于或等于1的整数,优选地在1和10之间,更优选地在1和6之间,仍更优选地选自1、2或3;或

[0041] -包括一种或多种式(III)和/或(IV)的多烷基胺或其衍生物的二烷基脂肪族多烷基胺的混合物:



[0043] 其中：

[0044] • R是相同或不同的,其表示包含8至22个碳原子的直链或支链的烷基基团,

[0045] • n和z彼此独立地表示0、1、2或3,和

[0046] • o和p,在z大于0时,彼此独立地表示0、1、2或3,

[0047] 其中所述混合物包含按重量计至少3%的支链化合物,以使n或z的至少一个大于或等于1;或

[0048] -式(I)、(III)和/或(IV)的脂肪胺的混合物。

[0049] 不希望被理论限制,申请人已经惊讶地观察到,根据本发明的脂肪胺不仅能够在燃料油燃烧期间不提供灰或提供极少的灰的情况下为润滑组合物带来有机BN,而且在使发动机与燃料油燃烧产生的酸接触时能够预防和/或减少发动机(尤其是船用发动机)的部件的金属损失。更具体而言,申请人已经出乎意料地发现,在大量过量硫酸的存在下,在润滑组合物中可溶的这些脂肪胺能够预防和/或减少直接与所述润滑组合物和大量过量的硫酸接触的部件的金属损失。部件的金属损失的限制和/或减少很可能是由于所述脂肪胺对金属部件的所有或部分表面的钝化。

[0050] 为了本发明的目的,术语“发动机的部件的金属损失”意指由于酸浸蚀这些部件造成的金属损失,而不是通过金属部件彼此摩擦产生的金属损失。

[0051] 优选地,当脂肪胺具有式(I)时:

[0052] • R₁表示直链或支链的、饱和或不饱和的烷基基团,其包含12至22个碳原子(优选14至22个碳原子)和任选地至少一个选自氮、硫或氧的杂原子,和/或

[0053] • R₂、R₄或R₅独立地表示氢原子;包含1和22个之间的碳原子,优选地14和22个之间的碳原子,更优选地16和22个之间的碳原子的饱和或不饱和的、直链或支链的烷基基团;或(R₆-O)_q-H基团,其中R₆是饱和的、直链或支链的烷基基团,其包含至少2个碳原子,优选地2和6个之间的碳原子,更优选地2和4个之间的碳原子,并且q表示大于或等于1的整数,优选地1和6之间的整数,更优选地1和4之间的整数,

[0054] 和/或

[0055] • R₃表示包含2和6个之间的碳原子,优选地2和4个之间的碳原子的直链或支链

的、饱和或不饱和的烷基基团。

[0056] 更优先地,当脂肪胺具有式(I)时:

[0057] • m是1、2或3,

[0058] • R₁表示饱和或不饱和的、直链或支链的烷基基团,其包含12至20个碳原子(优选14至20个碳原子)和任选地至少一个选自氮、硫或氧的杂原子,

[0059] • R₂独立地表示氢原子或饱和的、直链或支链的烷基基团,其包含1至20个碳原子,优选地16至20个碳原子,更优选地16至18个碳原子,

[0060] • R₃表示饱和的直链的烷基基团,其包含2和6个之间的碳原子,优选地2和4个之间的碳原子,

[0061] • R₄和R₅表示氢原子或甲基基团,优选地表示氢原子。

[0062] 有利地,当脂肪胺具有式(I)时:

[0063] • m等于3,

[0064] • R₁表示饱和或不饱和的、直链或支链的烷基基团,其包含12至20个碳原子,优选地14至20个碳原子,更优选地16至20个碳原子,和任选地至少一个选自氮、硫或氧的杂原子,

[0065] • R₂独立地表示氢原子或包含16至18个碳原子的直链或支链的、饱和的烷基基团,

[0066] • R₃表示乙基或丙基基团,

[0067] • R₄和R₅表示氢原子。

[0068] 更优先地,当脂肪胺也具有式(I)时:

[0069] • m等于1、2或3,

[0070] • R₁表示直链或支链的、饱和或不饱和的烷基基团,其包含14至20个碳原子,优选地16至20个碳原子,

[0071] • R₂、R₄或R₅独立地表示氢原子或(R₆-O)_q-H基团,其中R₆是直链的、饱和的烷基基团,其包含2和6个之间的碳原子,更优选地2和4个之间的碳原子,并且q表示1和6之间的整数,更优选地1和4之间的整数,

[0072] • R₃表示饱和的直链的烷基基团,其包含2和6个之间的碳原子,优选地2和4个之间的碳原子。

[0073] 有利地,当脂肪胺也具有式(I)时:

[0074] • m等于3,

[0075] • R₁表示直链或支链的、饱和或不饱和的烷基基团,其包含14至20个碳原子,优选地16至20个碳原子,

[0076] • R₂、R₄或R₅独立地表示氢原子或(R₆-O)_q-H基团,其中R₆是直链的、饱和的烷基基团,其包含2和4个之间的碳原子,并且q表示1和4之间的整数,

[0077] • R₃表示乙基或丙基基团。

[0078] 根据本发明的具体实施方式,当燃烧任何类型的燃料油时,使用式(I)、(III)和/或(IV)的脂肪胺能够预防和/或减少2-冲程或4-冲程船用发动机中的部件的金属损失。

[0079] 优选地,当燃烧任何类型的燃料油时,使用式(I)、(III)和/或(IV)的脂肪胺能够预防和/或减少热的区域(尤其是2-冲程或4-冲程船用发动机的活塞环套区域)中的部件的

金属损失。

[0080] 优选地,燃料油具有相对于燃料油的总重量按重量计小于3.5%的硫含量。

[0081] 发明详述

[0082] 脂肪胺

[0083] 本发明的目的涉及润滑组合物中的一种或多种可溶性脂肪胺用于预防和/或减少发动机(优选船用发动机)的部件的金属损失的用途,其中所述脂肪胺选自:

[0084] -式(I)的化合物:

$$[0085] \quad R_1 - [(NR_2) - R_3]_m - NR_4R_5,$$

[0086] 其中，

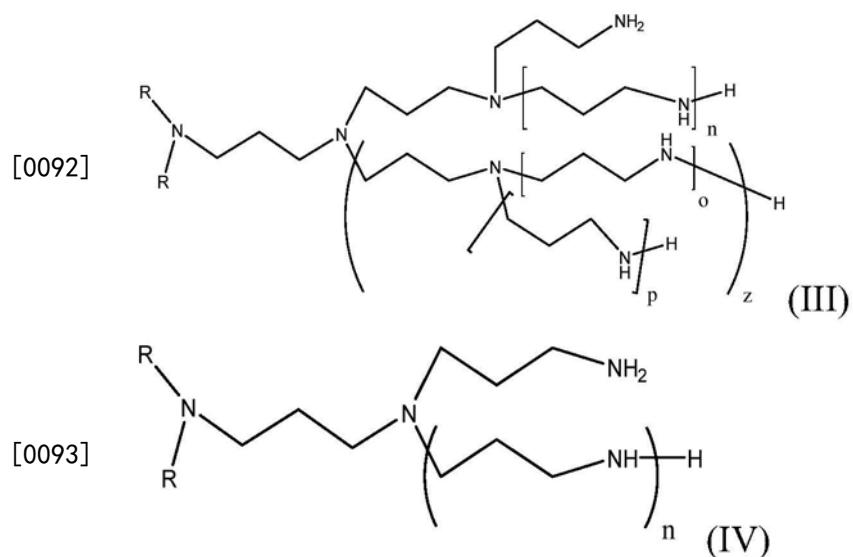
[0087] • R_1 表示直链或支链的、饱和或不饱和的烃基团,其包含至少12个碳原子,和任选地至少一个选自氮、硫或氧的杂原子,

[0088] • R_2 、 R_4 或 R_5 独立地表示氢原子或直链或支链的、饱和或不饱和的烃基团,并且任选地包含至少一个选自氮、硫或氧的杂原子,

[0089] • R_3 表示直链或支链的、饱和或不饱和的烃基团,其包含一个或多个碳原子,并且任选地包含至少一个选自氮、硫或氧(优选氧)的杂原子;

[0090] • m是大于或等于1的整数,优选地在1和10之间,更优选地在1和6之间,仍更优选地选自1、2或3;或

[0091] -包括一种或多种式(III)和/或(IV)的多烷基胺的二烷基脂肪族多烷基胺或其衍生物的混合物：



[0094] 其中：

[0095] • R是相同或不同的,其表示包含8至22个碳原子的直链或支链的烷基基团,

[0096] • n 和 z 彼此独立地表示0、1、2或3，并且

[0097] • σ 和 p ,在 z 大于0时,彼此独立地表示0、1、2或3,

[0098] 其中所述混合物包含按重量计至少3%的支链化合物,以使n或z的至少一个大于或等于1;或

[0099] -式(I)、(III)和/或(IV)的脂肪胺的混合物。

[0100] 优选地，本发明的另一目的涉及润滑组合物中的一种或多种可溶性脂肪胺用于预

防和/或减少发动机(优选船用发动机)的部件的金属损失的用途,其中所述脂肪胺具有式(I):

[0101] $R_1 - [(NR_2) - R_3]_m - NR_4 R_5$,

[0102] 其中,

[0103] • R_1 表示直链或支链的、饱和或不饱和的烃基团,其包含至少12个碳原子,和任选地至少一个选自氮、硫或氧的杂原子,

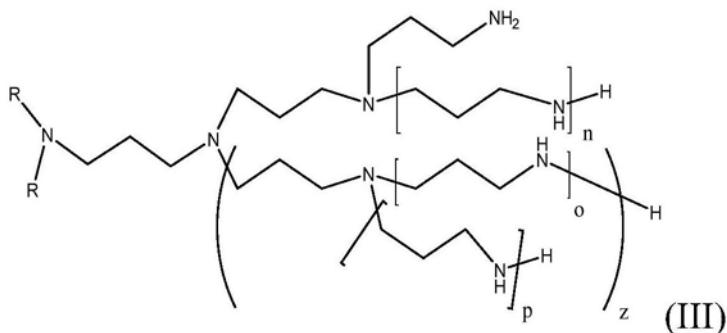
[0104] • R_2 、 R_4 或 R_5 独立地表示氢原子或直链或支链的、饱和或不饱和的烃基团,并且任选地包含至少一个选自氮、硫或氧的杂原子,

[0105] • R_3 表示直链或支链的、饱和或不饱和的烃基团,其包含一个或多个碳原子,并且任选地包含至少一个选自氮、硫或氧(优选氧)的杂原子;

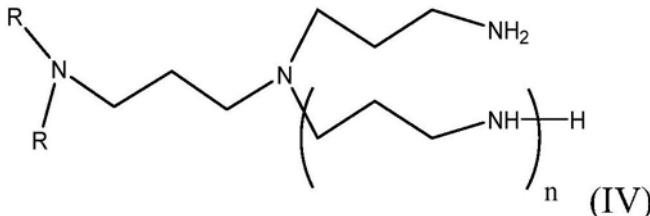
[0106] • m 是大于或等于1的整数,优选地在1和10之间,更优选地在1和6之间,仍更优选地选自1、2或3。

[0107] 优选地,本发明的另一目的涉及润滑组合物中的一种或多种可溶性脂肪胺用于预防和/或减少发动机(优选船用发动机)的部件的金属损失的用途,其中所述脂肪胺是包括一种或多种式(III)和/或(IV)的多烷基胺的脂肪族多烷基胺或其衍生物的混合物:

[0108]



(III)



(IV)

[0109] 其中:

[0110] • R 是相同或不同的,其表示包含8至22个碳原子的直链或支链的烷基基团,

[0111] • n 和 z 彼此独立地表示0、1、2或3,并且

[0112] • o 和 p ,在 z 大于0时,彼此独立地表示0、1、2或3,

[0113] 其中所述混合物包含按重量计至少3%的支链化合物,以使 n 或 z 的至少一个大于或等于1。

[0114] 根据本发明的术语“脂肪胺”被理解为意指式(I)、(III)或(IV)的胺,其包含一种或多种饱和或不饱和的、直链或支链的烃基团,并且任选地包含至少一个选自氮、硫或氧(优选氧)的杂原子。

[0115] 根据本发明,“几种脂肪胺”意指其中至少一种脂肪胺具有式(I)、(III)和/或(IV)的脂肪胺的混合物。

[0116] 优选地,当脂肪胺具有式(I)时:

[0117] • R_1 表示直链或支链的、饱和或不饱和的烷基基团,其包含12至22个碳原子(优选地14至22个碳原子)和任选地至少一个选自氮、硫或氧的杂原子,和/或

[0118] • R_2 、 R_4 或 R_5 独立地表示氢原子;饱和或不饱和的、直链或支链的烷基基团,其包含1和22个之间的碳原子,优选地14和22个之间的碳原子,更优选地16和22个之间的碳原子;

[0119] 或 $(R_6-O)_q-H$ 基团,其中 R_6 是饱和的、直链或支链的烷基基团,其包含至少2个碳原子,优选地2和6个之间的碳原子,更优选地2和4个之间的碳原子,并且 q 表示大于或等于1的整数,优选地1和6之间的整数,更优选地1和4之间的整数,和/

[0120] 或

[0121] • R_3 表示直链或支链的、饱和或不饱和的烷基基团,其包含2和6个之间的碳原子,优选地2和4个之间的碳原子。

[0122] 有利地,当脂肪胺具有式(I)时:

[0123] • m 等于1、2或3,

[0124] • R_1 表示直链或支链的、饱和或不饱和的烷基基团,其包含14至20个碳原子(优选地16至20个碳原子)和任选地至少一个选自氮、硫或氧的杂原子,

[0125] • R_2 独立地表示氢原子或饱和的、直链或支链的烷基基团,其包含1至20个碳原子,更优选地16至20个碳原子,甚至更优选地16至18个碳原子,

[0126] • R_3 表示饱和的直链的烷基基团,其包含2和6个之间的碳原子,优选地2和4个之间的碳原子,

[0127] • R_4 和 R_5 表示氢原子或甲基基团,优选地表示氢原子。

[0128] 尤其地,当脂肪胺具有式(I)时:

[0129] • m 等于3,

[0130] • R_1 表示直链或支链的、饱和或不饱和的烷基基团,其包含14至20个碳原子(优选地16至20个碳原子)和任选地至少一个选自氮、硫或氧的杂原子,

[0131] • R_2 独立地表示氢原子或包含16至18个碳原子的直链或支链的、饱和的烷基基团,

[0132] • R_3 表示乙基或丙基基团,

[0133] • R_4 和 R_5 表示氢原子。

[0134] 有利地,当脂肪胺具有式(I)时:

[0135] • m 等于1、2或3,

[0136] • R_1 表示直链或支链的、饱和或不饱和的烷基基团,其包含14至20个碳原子,优选地16至20个碳原子,

[0137] • R_2 、 R_4 或 R_5 独立地表示氢原子或 $(R_6-O)_q-H$ 基团,其中 R_6 是直链的、饱和的烷基基团,其包含2和6个之间的碳原子,

[0138] 更优选地2和4个之间的碳原子;并且, q 表示1和6之间的整数,更优选地1和4之间的整数,

[0139] • R_3 表示饱和的直链的烷基基团,其包含2和6个之间的碳原子,优选地2和4个之间的碳原子。

[0140] 具体地,当脂肪胺具有式(I)时:

[0141] • m 等于3,

[0142] • R₁表示直链或支链的、饱和或不饱和的烷基基团,其包含14至20个碳原子,优选地16至20个碳原子,

[0143] • R₂、R₄或R₅独立地表示氢原子或(R₆-O)_q-H基团,其中R₆是包含2和4个之间的碳原子的直链的、饱和的烷基基团,并且q表示1和4之间的整数,

[0144] • R₃表示乙基或丙基基团。

[0145] 一般而言,根据本发明的式(I)的脂肪胺主要获得自羧酸。这些酸在氨的存在下被脱水以产生腈,其然后经历催化氢化以产生(尤其地)脂肪胺。

[0146] 根据本发明,式(I)的脂肪胺获得自至少一种羧酸,优选地获得自至少一种脂肪酸。

[0147] 根据本发明,式(I)的脂肪胺的烷基基团具有许多个碳原子,其对应于羧酸的碳链的碳原子数量,优选地对应于脂肪酸的碳链的碳原子的数量。

[0148] 根据本发明,式(I)的相同脂肪胺可以被几种烷基基团取代,所述烷基基团获得自几种相同或不同的羧酸,优选地获得自几种相同或不同的脂肪酸。

[0149] 根据本发明的具体实施方式,所述烷基基团获得自选自下述的脂肪酸:辛酸、壬酸、癸酸、十一稀酸、月桂酸、十三烯酸、肉豆蔻酸、十五烷基酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、十九烷基(nonadecyl)酸、花生酸、二十一烷酸(henicosanoic)、山嵛酸、二十三烷酸(tricosanoic)、二十四烷酸、二十五烷酸(pentacosanoic)、蜡酸、二十七烷酸(heptacosanoic)、褐煤酸、二十九烷酸(nonacosanoic)、三十烷酸、三十一烷酸、紫胶蜡酸(laceroic)及其衍生物、或不饱和脂肪酸如棕榈油酸、油酸、芥酸、神经酸、亚油酸、a-亚麻酸、c-亚麻酸、二-高-c-亚麻酸、花生四烯酸、二十碳五烯酸、二十二碳六烯酸及其衍生物。

[0150] 优选地,脂肪酸由存在于植物油和动物油中的甘油三酯的水解产生,所述植物油和动物油如椰子油、棕榈油、橄榄油、花生油、菜籽油、葵花油、豆油、棉籽油、亚麻油、牛油。天然油可已经被遗传修饰,以使其富含某些脂肪酸(例如菜籽油或油酸葵花油)的含量。

[0151] 一般而言,根据本发明的式(I)的脂肪胺优选地获得自天然植物或动物源。从天然油产生脂肪胺的处理可导致伯、仲和叔多胺的混合物。

[0152] 根据本发明的具体实施方式,当几种式(I)的脂肪胺用于预防和/或减少发动机的部件的金属损失时,所述脂肪胺形成脂肪胺的混合物,所述混合物(具体地)包含可变比例的、所有或部分对应于以下式(Ia)、(Ib)和(Ic)的化合物:

[0153] R₁-[(NR₂)-R₃]-NR₄R₅ (Ia)、

[0154] R₁-[(NR₂)-R₃]₂-NR₄R₅ (Ib)、

[0155] R₁-[(NR₂)-R₃]₃-NR₄R₅ (Ic)

[0156] 其中,

[0157] • R₁表示直链或支链的、饱和或不饱和的烃基团,其包含至少12个碳原子,和任选地至少一个选自氮、硫或氧的杂原子,

[0158] • R₂、R₄或R₅独立地表示氢原子或直链或支链的、饱和或不饱和的烃基团,并且任选地包含至少一个选自氮、硫或氧的杂原子,

[0159] • R₃表示直链或支链的、饱和或不饱和的烃基团,其包含一个或多个碳原子,并且任选地包含至少一个选自氮、硫或氧(优选氧)的杂原子。

[0160] 式(Ia)、(Ib)和(Ic)的脂肪胺的基团R₁、R₂、R₃、R₄、R₅和R₆的定义的优选和优势是如

上针对根据本发明式(I)的脂肪胺所限定的。

[0161] 根据另一具体实施方式,式(I)的脂肪胺的混合物为纯化形式,即,其主要包含单一类型的式(Ia)、(Ib)或(Ic)的胺,例如主要为式(Ia)的二胺、式(Ib)的三胺或主要为式(Ic)的四胺。尤其地,脂肪胺的混合物主要包含式(Ic)的四胺。

[0162] 根据本发明的具体实施方式,式(I)的脂肪胺的混合物主要包含:

[0163] • 式(Ia)的二胺、或

[0164] • 式(Ib)的三胺、或

[0165] • 式(Ic)的四胺,

[0166] 其中,基团R₁、R₂、R₃、R₄、R₅和R₆是如上所限定的。

[0167] 在本发明的另一实施方式中,式(I)的脂肪胺的混合物主要包含式(Ia)的二胺,其中:

[0168] • R₁表示饱和或不饱和的、直链或支链的烷基基团,其包含12至20个碳原子,优选地14至20个碳原子,更优选地16至20个碳原子,

[0169] • R₂表示饱和的、直链或支链的烷基基团,其包含1至5个碳原子,优选1至3个碳原子,更优选甲基基团,

[0170] • R₃表示乙基或丙基基团,

[0171] • R₄和R₅独立地表示饱和的、直链或支链的烷基基团,其包含1至5个碳原子,优选1至3个碳原子,更优选甲基基团。

[0172] 优选地,式(I)的脂肪胺的混合物主要包含式R₁-[(NR₂)-R₃]-NH₂(IIa)的二胺、式R₁-[(NR₂)-R₃]₂-NH₂(IIb)的三胺或式R₁-[(NR₂)-R₃]₃-NH₂(IIc)的四胺,其中:

[0173] • R₁或R₂表示至少一个饱和或不饱和的烷基基团,其获得自从动物脂(tallow)脂肪或豆油或椰子油或从葵花油(油酸油)产生的脂肪酸,并且

[0174] • R₃表示直链或支链的、饱和或不饱和的烃基团,其包含至少2个碳原子。

[0175] 为了本发明的目的,当R₁或R₂表示饱和的烷基基团时,所述饱和的烷基获得自饱和的脂肪酸或获得自氢化的不饱和脂肪酸,尤其是获得自这些双键的全部。

[0176] 有利地,主要包含式R₁-[(NR₂)-R₃]₃-NH₂(IIc)的四胺的式(I)的脂肪胺的混合物是下述形式:

[0177] • 至少一种式(IIc)的脂肪胺,其中R₁表示包含14至16个碳原子的饱和或不饱和的、直链或支链的烷基基团;R₂表示氢原子;并且R₃表示包含2至6个碳原子的直链的、饱和的烷基基团,

[0178] • 至少一种式(IIc)的脂肪胺,其中R₁表示包含至少18个碳原子的饱和或不饱和的、直链或支链的烷基基团;R₂表示氢原子;并且R₃表示包含2至6个碳原子的直链的、饱和的烷基基团,和

[0179] • 至少一种式(IIc)的脂肪胺,其中R₁表示包含至少20个碳原子的饱和或不饱和的、直链或支链的烷基基团;R₂表示氢原子;并且R₃表示包含2至6个碳原子的直链的、饱和的烷基基团。

[0180] 具体地,主要包含式R₁-[(NR₂)-R₃]₃-NH₂(IIc)的四胺的式(I)的脂肪胺的混合物是下述形式:

[0181] • 至少一种式(IIc)的脂肪胺,其中R₁表示包含14至16个碳原子的饱和或不饱和

的、直链或支链的烷基基团;R₂表示氢原子;并且R₃表示包含2至6个碳原子的直链的、饱和的烷基基团,

[0182] • 至少一种式(IIc)的脂肪胺,其中R₁表示包含至少18个碳原子的饱和或不饱和的、直链或支链的烷基基团;R₂表示氢原子;并且R₃表示包含2至6个碳原子的直链的、饱和的烷基基团,并且

[0183] • 至少一种式(IIc)的脂肪胺,其中R₁表示包含至少20个碳原子的饱和或不饱和的、直链或支链的烷基基团;R₂表示氢原子;并且R₃表示包含2至6个碳原子的直链的、饱和的烷基基团,

[0184] 相对于所述脂肪胺的混合物的重量,所述式(IIc)的脂肪胺的重量含量的总和大于90%。

[0185] 有利地,主要包含式R₁-[(NR₂)-R₃]₃-NH₂(IIc)的四胺的式(I)的脂肪胺的混合物也为下述形式:

[0186] • 至少一种式(IIc)的脂肪胺,其中R₁表示直链或支链的不饱和的烷基基团,其包含16至20个碳原子,优选地18至20个碳原子;R₂表示氢原子;并且R₃表示包含2至6个碳原子的直链的、饱和的烷基基团,和

[0187] • 至少一种式(IIc)的脂肪胺,其中R₁表示直链或支链的饱和的烷基基团,其包含16至20个碳原子,优选地18至20个碳原子;R₂表示氢原子;并且R₃表示包含2至6个碳原子的直链的、饱和的烷基基团。

[0188] 具体地,主要包含式R₁-[(NR₂)-R₃]₃-NH₂(IIc)的四胺的式(I)的脂肪胺的混合物是下述形式:

[0189] • 至少一种式(IIc)的脂肪胺,其中R₁表示直链或支链的不饱和的烷基基团,其包含16至20个碳原子,优选地18至20个碳原子;R₂表示氢原子;并且R₃表示包含2至6个碳原子的直链的、饱和的烷基基团,

[0190] • 至少一种式(IIc)的脂肪胺,其中R₁表示直链或支链的饱和的烷基基团,其包含16至20个碳原子,优选地18至20个碳

[0191] 原子;R₂表示氢原子;并且R₃表示包含2至6个碳原子的直链的、饱和的烷基基团,

[0192] 相对于所述脂肪胺的混合物的重量,所述式(IIc)的脂肪胺的重量含量的总和大于90%。

[0193] 优选地,式(I)的脂肪胺混合物不包含除了对应于式(IIc)的脂肪胺以外的脂肪胺。

[0194] 根据本发明的一个具体实施方式,当式(I)的单一脂肪胺用于预防和/或减少发动机的部件的金属损失时,所述脂肪胺对应于下式中的一个:

[0195] • 式(IIa)的二胺、或

[0196] • 式(IIb)的三胺、或

[0197] • 式(IIc)的四胺,

[0198] 其中,

[0199] • R₁表示包含至少14个碳原子的直链或支链的饱和的烃基团,

[0200] • R₂独立地表示氢原子或直链或支链的、饱和的烃基团,其包含至少14个碳原子,

[0201] • R₃表示包含至少2个碳原子的直链的、饱和的烃基团。

- [0202] 在该实施方式中,式(I)的脂肪胺优选地是式(IIc)的四胺,其中,
- [0203] • R_1 表示包含在14和18个之间的碳原子的直链或支链的、饱和的烷基基团,
- [0204] • R_2 独立地表示氢原子或直链或支链的、饱和的烃基团,其包含在14和18个之间的碳原子,
- [0205] • R_3 表示直链的、饱和的烃基团,其包含2和6个之间的碳原子。
- [0206] 在该实施方式中,式(I)的脂肪胺有利地是式(IIc)的四胺,其中,
- [0207] • R_1 表示包含在16和18个之间的碳原子的直链或支链的、饱和的烷基基团,
- [0208] • R_2 独立地表示氢原子或直链或支链的、饱和的烃基团,其包含在16和18个之间的碳原子,
- [0209] • R_3 表示乙基或丙基基团。
- [0210] 优选地,当脂肪胺是式(III)和/或(IV)的多烷基胺的混合物时,所述多烷基胺混合物包含按重量计至少5%的具有纯直链结构的化合物,因为这些化合物已经被证明具有可接受的粘度分布。
- [0211] 根据一个实施方式,当脂肪胺是式(III)和/或(IV)的多烷基胺的混合物时,所述多烷基胺混合物包含按重量计至少4% (%m/m),优选至少5%m/m,优选至少6%m/m,优选多于7%m/m,优选多于7.5%m/m,优选多于10%m/m,更优选20%m/m的支链化合物,在所述支链化合物中,n或z的至少一个大于或等于1。
- [0212] 对于式(III)的产品,这意味着对于支链产品,n必须大于或等于1。
- [0213] 优选地,当脂肪胺是式(III)和/或(IV)的多烷基胺的混合物时,当n、o、p或z等于0时,在链的末端存在的氢原子被共价结合至相应的第二(secondary)氮原子。
- [0214] 优选地,当脂肪胺是式(III)和/或(IV)的多烷基胺的混合物时,所述混合物包含式(III)和/或(IV)的化合物,其中当n、o、p和z不等于0时,它们等于1或2,优选地,当n、o、p和z不等于0时,它们等于1。
- [0215] 根据优选的实施方式,当脂肪胺是式(III)和/或(IV)的多烷基胺的混合物时,所述混合物实质上包含式(III)和/或(IV)的化合物,其中n、o、p或z独立地是0、1或2,优选地,n、o、p或z独立地是0或1。
- [0216] 根据优选的实施方式,当脂肪胺是式(III)和/或(IV)的多烷基胺的混合物时,所述混合物实质上包含式(III)和/或(IV)的化合物以及其衍生物,其中n、o、p和z独立地是0、1或2,优选地,n、o、p和z独立地是0或1。
- [0217] 式(III)和/或(IV)的化合物的衍生物在下面描述。
- [0218] 根据优选的实施方式,每个R基团彼此独立地是直链或支链的烷基基团,其包含14至22个碳原子,优选地14至20个碳原子,更优选地16至20个碳原子。
- [0219] 一般而言,根据本发明的式(III)和(IV)的脂肪胺主要获得自羧酸。这些酸在氨的存在下被脱水以产生腈,其然后经历催化氢化以产生(尤其地)脂肪胺。
- [0220] 根据本发明,式(III)和(IV)的脂肪胺获得自至少一种羧酸,优选地获得自至少一种脂肪酸。
- [0221] 根据本发明,式(III)和(IV)的脂肪胺的烷基基团具有许多个碳原子,其对应于羧酸碳链的碳原子数量,优选地对应于脂肪酸碳链的碳原子的数量。
- [0222] 根据本发明,式(I)的相同脂肪胺可以被几种烷基基团取代,所述烷基基团获得自

几种相同或不同的羧酸,优选地获得自几种相同或不同的脂肪酸。

[0223] 根据本发明,式(I)的相同脂肪胺可以被几种烷基基团取代,所述烷基基团获得自几种相同或不同的羧酸,优选地获得自几种相同或不同的脂肪酸。

[0224] 虽然两个R基团可以不同,但是根据优选的实施方式,它们是相同的,这样的化合物被更经济地生产。无论它们是相同或不同的,两个R基团之一或两者独立地源自化学原料或天然原料,如天然油和脂肪。具体地,如果使用天然原料,则意味着每个基团R在碳链的长度方面可以具有特定的分布。合适地,R源自动物或植物来源的油或脂肪,如动物脂、椰子油和棕榈油。由于根据本发明的二烷基脂肪族多烷基胺的制备包括氢化步骤,因此,在制备本发明产品的工艺期间,使用氢化R基团可以是有利的。有利地,R基团是氢化的动物脂基团。优选地,在制备脂肪族多烷基胺的工艺期间,原料的R基团是不饱和的并且是(部分地)氢化的。

[0225] 根据本发明的具体实施方式,当脂肪胺是式(III)和/或(IV)的多烷基胺的混合物时,烷基R基团获得自脂肪酸,所述脂肪酸选自辛酸、壬酸、癸酸、十一稀酸、月桂酸、十三烯酸、肉豆蔻酸、十五烷基酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、十九烷酸、花生酸、二十一烷酸、山嵛酸、二十三烷酸、二十四烷酸、二十五烷酸、蜡酸、二十七烷酸、褐煤酸、二十九烷酸、三十烷酸、三十一烷酸、紫胶蜡酸及其衍生物、或不饱和脂肪酸如棕榈油酸、油酸、芥酸、神经酸、亚油酸、 α -亚麻酸、 γ -亚麻酸、 ω -高- γ -亚麻酸、花生四烯酸、二十碳五烯酸、二十二碳六烯酸以及其衍生物。

[0226] 优选地,脂肪酸由存在于植物油和动物油中的甘油三酯的水解产生,所述植物油和动物油如椰子油、棕榈油、橄榄油、花生油、菜籽油、葵花油、豆油、棉籽油、亚麻油、牛油。天然油可已经被遗传修饰,以使其富含某些脂肪酸(例如菜籽油或油酸葵花油)的含量。

[0227] 根据本发明的式(III)和/或(IV)的二烷基脂肪族多烷基胺衍生物组合物包含本发明的脂肪族多烷基胺的一个或多个NH片段被甲基化、烷氧基化或被甲基化和烷氧基化的化合物。已经发现这类化合物具有有利的溶解度,特别是在润滑油中。有利地,烷氧基化衍生物是丁氧基化的、丙氧基化的和/或乙氧基化的。如果使用两种或更多种烷氧基化剂,它们可以以任何顺序使用,例如EO-PO-EO,并且不同的烷氧基单元可以本质上是多面的和/或无规存在的。有利地,伯-NH₂基团以常规方式被一种或多种烯化氧烷氧基化,形成-NH-AO-H基团,其中AO表示一个或多个烯氧基(alkylene-oxy)单元。所获得的-NH-AO-H基团可进一步被烷氧基化,以形成-N(AO-H)₂单元。具体地,当使用大量的烯化氧(即,每摩尔多烷基胺多于8摩尔的烯化氧)时,通常,一种或多种仲胺(如果存在)被烷氧基化。

[0228] 根据一个实施方式,式(III)和/或(IV)的二烷基多胺的所有伯胺和仲胺官能被烷氧基化。根据另一实施方式,二烷基脂肪族多烷基胺以本领域技术人员已知的方式通过甲基化一个或多个NH官能而获得,例如通过与甲酸和甲醛反应。根据一个实施方式,烷氧基化的脂肪族二烷基多烷基胺的一个或多个OH官能被常规甲基化。

[0229] 但是,由于制备式(IV)的多烷基胺混合物可以是更加经济的,因此,式(IV)的多烷基胺混合物是优选的。如果适当,使用式(III)和/或(IV)的多烷基胺混合物。

[0230] 可通过本领域技术人员已知的任何合成途径生产本发明的支链多烷基胺。常规的生产方法可由二胺生产,其涉及两个或更多个循环,出于经济的原因优选两个循环,其中每个循环包括氰乙基化步骤和氢化步骤。该工艺在下文中被称为两步工艺。在可选的工艺中,

一当量二烷基二胺可在一个步骤中与两当量或更多当量的丙烯腈反应,随后进行氢化。在这样的情况中,可考虑包括氰乙基化和氢化步骤的任选的另外的循环。这样的一步工艺可以是有利的,因为其需要更少的中间步骤。为了增加两步工艺中的变化,使用酸催化剂如HCl或乙酸。另一方面,在氰乙基化期间反应温度的提高也能够增加该工艺中的变化。当进行多循环工艺时,随后的氰乙基化步骤的温度大于之前的氰乙基化步骤的温度,从而能够获得具有期望变化的化合物。根据一个实施方式,使用每摩尔初始多胺多于一摩尔的丙烯腈,这也能够将预期产物的变化增加至期望水平。适当地,并且为了维持均匀反应混合物,使用溶剂。优选的溶剂包括C₁₋₄醇和C₂₋₄二醇。在优选的方式中,使用乙醇,因为其允许特别方便的处理。令人惊讶地,已经证明C₁₋₄醇和C₂₋₄二醇并不是简单的溶剂,而且在氰乙基化步骤期间还具有共催化活性。所采用的溶剂的量可在宽范围内变化。出于经济的原因,所采用的量优选是最小的。基于液体反应混合物,溶剂的量(尤其是在氰乙基化步骤中)优选地小于按重量计50、40、30或25%。相对于液体反应混合物,溶剂的量(尤其是在氰乙基化步骤中)优选地大于按重量计0.1、0.5、1、5或10%。

[0231] 根据一个实施方式,根据本发明的式(III)和/或(IV)的二烷基脂肪族多烷基胺的混合物通过BN表征,所述BN根据ASTM D-2896标准测量,其在每克胺150和350mg KOH之间,优选在每克胺170和340mg KOH之间,甚至更优选在每克胺180和320mg KOH之间。

[0232] 根据一个实施方式,在根据本发明的气缸润滑剂中,选择相对于润滑组合物的总重量的二烷基多烷基胺混合物的重量百分比,以使由这些化合物提供的BN代表在每克润滑剂5和60mg KOH之间(优选地,在每克润滑剂10和30mg KOH之间)的贡献,其中所述气缸润滑剂的总BN根据ASTM D-2896测量。

[0233] 润滑组合物

[0234] 能够预防和/或减少发动机(优选船用发动机)的部件的金属损失的、根据本发明的式(I)的脂肪胺或式(III)和/或(IV)的脂肪胺的混合物或式(I)、(III)和/或(IV)的脂肪胺的混合物存在于润滑组合物中。所述润滑组合物包含:

[0235] • 至少一种基础油,优选用于船用发动机的润滑基础油,

[0236] • 至少一种基于碱金属或碱土金属的清洁剂,其通过碳酸盐的金属盐而被高碱性化。

[0237] 优选地,润滑组合物具有根据ASTM D-2896测定的BN,其大于或等于每克润滑剂15毫克氢氧化钾,更优选大于或等于每克润滑剂40毫克氢氧化钾。

[0238] 有利地,润滑组合物具有根据ASTM D-2896测定的BN,其在每克润滑剂40和120毫克氢氧化钾之间,优选在每克润滑剂50和100毫克氢氧化钾之间。

[0239] 有利地,润滑组合物还具有根据ASTM D-2896标准测定的BN,其在每克润滑剂15和40毫克氢氧化钾之间,优选在每克润滑剂20和40毫克氢氧化钾之间。

[0240] 根据本发明的一个实施方式,选择相对于气缸润滑剂的总重量的脂肪胺的质量百分比,以使由该脂肪胺提供的BN代表对所述气缸润滑剂的总BN的至少每克润滑剂2毫克氢氧化钾的贡献,优选地,代表对所述气缸润滑剂的总BN的至少每克润滑剂5毫克氢氧化钾的贡献。

[0241] 在根据本发明的润滑剂气缸中,由脂肪胺提供的BN的比例(以每克成品润滑剂氢氧化钾的毫克数,或BN的“点(point)”表示)由根据ASTM D标准2896测量的其固有的BN和其

在成品润滑剂中的质量百分比计算：

[0242] BN胺润滑剂=x.BN胺/100

[0243] BN胺润滑剂=胺对成品润滑剂的BN的贡献

[0244] x=胺在成品润滑剂中的质量%

[0245] BN胺=胺单独固有的BN (ASTM D-2896)。

[0246] 根据本发明的一个实施方式,选择式(I)、(III)和/或(IV)的脂肪胺相对于气缸润滑剂总重量的质量百分比,以使由该脂肪胺带来的BN代表对所述润滑剂气缸的总BN的每克润滑剂2至30毫克氢氧化钾,更优选地每克润滑剂5至25毫克氢氧化钾的贡献。

[0247] 根据本发明优选的实施方式,相对于润滑组合物总重量,以按重量计0.1至15%,优选地0.5至10%,优选地0.5至8%或3至10%的量添加式(I)的脂肪胺或式(III)和/或(IV)的脂肪胺的混合物或式(I)、(III)和/或(IV)的脂肪胺的混合物。

[0248] 在本发明的另一实施方式中,相对于润滑组合物总重量,式(I)的脂肪胺按重量计占0.5至10%,优选0.5至8%。

[0249] 在本发明的另一实施方式中,式(III)和/或(IV)的多烷基胺二烷基混合物相对于润滑剂总重量的重量百分比在0.1和15%之间,优选地在0.5和10%之间,有利地在3和10%之间。

[0250] 优选地,润滑组合物进一步包含至少一种中性清洁剂。

[0251] 对于用于根据本发明的润滑组合物中的清洁剂,这些对于本领域技术人员而言是众所周知的。

[0252] 根据本发明的具体实施方式,通常用于润滑组合物的制剂中的清洁剂一般是包含长的亲脂烃链和亲水头的阴离子化合物。缔合的阳离子一般是碱金属或碱土金属的金属阳离子。

[0253] 清洁剂优选选自碱金属或碱土金属的羧酸盐、磺酸盐、水杨酸盐和环烷酸盐,以及酚盐的盐。

[0254] 碱金属和碱土金属优选地是钙、镁、钠或钡。

[0255] 这些金属盐可以以大约化学计量的量包含金属。在这样的情况下,清净剂被认为是高碱性或“中性”的,但是它们仍提供一定的碱度。这些“中性”清洁剂通常具有根据ASTM D2896测量的小于150mg KOH/g或小于100或甚至小于80mg KOH/g的BN。

[0256] 该类型的所谓中性清洁剂可部分有助于根据本发明的润滑剂的BN。例如,使用碱金属和碱土金属(例如钙、钠、镁或钡)的羧酸盐、磺酸盐、水杨酸盐、酚盐、环烷酸盐的中性清洁剂。

[0257] 当金属过量(其量大于化学计量的量)时,即为所谓的高碱性清洁剂。它们的BN高,大于150mg KOH/g,一般在200和700mg KOH/g之间,通常在250和450mg KOH/g之间。

[0258] 提供高碱性清洁剂特征的过量金属的形式是不溶于油的金属盐,例如碳酸盐、氢氧化物、草酸盐、乙酸盐、谷氨酸盐,优选碳酸盐。

[0259] 在相同的高碱性清洁剂中,这些不溶性盐的金属可以与可溶于油的清洁剂的那些金属相同或可以不同。它们优选地选自钙、镁、钠或钡。

[0260] 因此,高碱性清洁剂的形式是胶束,所述胶束由通过可溶于油的金属盐形式的清洁剂在润滑组合物中保持悬浮的不溶性金属盐构成。

[0261] 这些胶束可包含通过一种或多种清洁剂类型稳定的一种或多种类型的不溶性金属盐。

[0262] 具有单一类型清洁剂-可溶性金属盐的高碱性清洁剂通常根据后者清洁剂的疏水链的性质命名。

[0263] 因此,根据清洁剂是否是羧酸盐、酚盐、水杨酸盐、磺酸盐或环烷酸盐而分别将它们称为羧酸盐、酚盐、水杨酸盐、磺酸盐、环烷酸盐。

[0264] 如果胶束包含疏水链性质彼此不同的几种类型的清洁剂,则认为高碱性清洁剂是混合类型。

[0265] 对于在根据本发明的润滑组合物中的应用,可溶于油的金属盐优选是羧酸盐、酚盐、磺酸盐、水杨酸和混合的酚盐-磺酸盐清洁剂和/或钙、镁、钠或钡的水杨酸盐。

[0266] 提供高碱性特征的不溶性金属盐是碱金属和碱土金属碳酸盐,优先碳酸钙。

[0267] 用于根据本发明的润滑组合物中的高碱性清洁剂优选为用碳酸钙高碱性化的羧酸盐、酚盐、磺酸盐、水杨酸盐和混合的酚盐-磺酸盐-水杨酸盐清洁剂。

[0268] 根据本发明的一个具体实施方式,包含在润滑组合物中的基础油选自矿物油、合成油或植物油以及其混合物。

[0269] 通常用于本申请中的矿物油或合成油属于如下表中总结的API类别中所限定的类别之一。

	饱和成分含量	硫含量	粘度指数
1 组: 矿物油	< 90 %	> 0.03 %	80≤VI<120
2 组: 加氢裂化油	≥ 90 %	≤ 0.03 %	80≤VI<120
3 组: 加氢异构化油	≥ 90 %	≤ 0.03 %	≥120
4 组	PAO		
5 组	未包括在 1 至 4 组中的其它基料(bases)		

[0270] [0271] 可通过蒸馏所选择的环烷基原油或石蜡基原油,然后通过诸如溶剂萃取、溶剂脱蜡或催化脱蜡、加氢处理或氢化的工艺纯化这些馏出物,获得1组矿物油。

[0272] 通过更严格的纯化工艺(例如加氢处理、加氢裂化、氢化和催化脱蜡的组合)获得2组和3组的油。

[0273] 4组和5组的合成基料的实例包括聚- α 烯烃、聚丁烯、聚异丁烯、烷基苯。

[0274] 这些基础油可单独或作为混合物使用。矿物油可与合成油联合。

[0275] 用于2-冲程船用柴油发动机的汽缸油具有SAE-40至SAE-60的粘度等级,通常为SAE-50(与在100°C, 16.3至21.9mm²/s的运动粘度相当)。

[0276] 40等级油在100°C具有12.5和16.3mm²/s之间的运动粘度。

[0277] 50等级油在100°C具有16.3和21.9mm²/s之间的运动粘度。

[0278] 60等级油在100°C具有21.9和26.1mm²/s之间的运动粘度。

[0279] 根据行业惯例,优选配制这样的用于2-冲程船用柴油发动机的汽缸油,其在100°C具有18和21.5mm²/s之间,优选19和21.5mm²/s之间的运动粘度。

[0280] 该粘度可通过混合添加剂和基础油,例如包含1组矿物基料如中性溶剂(Neutral Solvent)(例如500NS或600NS)和光亮油(Brightstock)基料而获得。可使用矿物基料、合成基料或植物基料的任意其它组合,其与添加剂混合具有与SAE-50等级相容的粘度。

[0281] 一般地,用于慢速2-冲程船用柴油发动机的常规气缸润滑剂制剂是SAE-40至SAE-60,优选SAE-50(J300,根据SAE分类),并且包含按重量计至少50%的、适用于船用发动机中的矿物和/或合成的初始润滑基础油,例如API类别1类,即,通过蒸馏所选择的原油并且通过诸如溶剂萃取、溶剂脱蜡或催化脱蜡、加氢处理或氢化的工艺纯化这些馏出物获得。它们的粘度指数(VI)在80和120之间;它们的硫含量大于0.03%,并且它们的饱和成分含量小于90%。

[0282] 根据本发明的具体实施方式,润滑组合物可进一步包含一种或多种增稠添加剂,其作用是增加热或冷的组合物的粘度,或通过提高粘度指数(VI)的添加剂。

[0283] 优选地,这些添加剂在大多数情况下是大约2000至50 000道尔顿(Mn)的低分子量的聚合物。

[0284] 它们可选自氢化或未氢化的PIB(大约2000道尔顿)、聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯(大约30000道尔顿)、烯烃共聚物、烯烃和 α 烯烃共聚物、EPDM、聚丁烯、具有高分子量的聚 α 烯烃(100°C粘度>150)、苯乙烯-烯烃共聚物。

[0285] 根据本发明的具体实施方式,包含在根据本发明的润滑组合物中的基础油(一种或多种)可部分地或全部地被这些添加剂替换。

[0286] 因此,用于部分地或全部地替换一种或多种基础油的聚合物优选地是前述PIB类型的增稠剂(例如以名称Indopol H2100市售)。

[0287] 根据本发明的具体实施方式,润滑组合物可进一步包含至少一种抗磨损添加剂。

[0288] 优选地,所述抗磨损添加剂是二硫代磷酸锌或DTPZn。该类别也包含各种磷、硫、氮、氯和硼化合物。

[0289] 存在各种抗磨添加剂,但是最常用的类别是含磷-硫添加剂的类别,如金属烷基硫代磷酸盐,特别是烷基硫代磷酸锌,更特别是二烷基二硫代磷酸锌或DTPZn。

[0290] 磷酸胺、聚硫化物,特别是含硫的烯烃,也是常用的抗磨添加剂。

[0291] 在润滑组合物中通常还会遇到包含含氮和含硫的抗磨和特压添加剂(例如金属二硫代氨基甲酸盐,特别是二硫代氨基甲酸钼)的润滑组合物。甘油酯也是抗磨添加剂。可提及例如单油酸酯、二油酸酯和三油酸酯、单棕榈酸酯和单肉豆蔻酸酯。

[0292] 根据本发明的具体实施方式,润滑组合物可进一步包含至少一种分散剂。

[0293] 分散剂是众所周知的用于配制润滑组合物的添加剂,尤其是在船舶领域中的应用。它们的主要作用是保持最初存在于润滑组合物中的颗粒或在其用于发动机期间出现在润滑组合物中的颗粒悬浮。分散剂通过利用空间位阻而防止这些颗粒聚集。它们也可对中和起到协同作用。

[0294] 用作润滑剂添加剂的分散剂通常包含极性基团,所述极性基团与通常包含50至400个碳原子的相对长的烃链连接。所述极性基团通常包含至少一种氮、氧或磷元素。

[0295] 衍生于琥珀酸的化合物是特别用作润滑添加剂的分散剂。尤其地,使用通过琥珀酐和胺的缩合获得的琥珀酰亚胺,通过琥珀酐和醇或多元醇的缩合获得的琥珀酸酯。

[0296] 然后可用各种包含硫、氧、甲醛、羧酸的化合物以及包含硼或锌的化合物处理这些

化合物,以产生例如硼酸化的琥珀酰亚胺或锌封端琥珀酰亚胺。

[0297] 通过缩聚以烷基基团取代的酚、甲醛和伯胺或仲胺获得的曼尼希碱也是用作润滑剂中的分散剂的化合物。

[0298] 可以使用(例如硼酸化或用锌封端的)琥珀酰亚胺PIB类中的分散剂。

[0299] 根据本发明的一个具体实施方式,润滑组合物可进一步包含适用于其使用的所有类型的功能性添加剂,例如对抗清洁剂作用的抗泡沫添加剂(其可例如是极性聚合物如聚甲基硅氧烷、聚丙烯酸酯)、抗氧化剂和/或防锈添加剂,例如金属有机清洁剂或噻二唑。这些对于本领域技术人员是已知的。

[0300] 根据本发明,所述的润滑剂的组合物是指在混合之前单独获取的化合物,应理解,所述化合物在混合之前和之后可以保持相同的化学形式,或可以不保持相同的化学形式。优选地,通过混合单独获取的化合物获得的根据本发明的润滑剂不是乳液或微乳液的形式。

[0301] 发动机

[0302] 使用可溶于润滑组合物中的一种或多种根据本发明的式(I)、(III)和/或(IV)的脂肪胺能够预防和/或减少发动机的部件的金属损失。

[0303] 根据本发明的具体实施方式,当燃烧任何类型的燃料油时,使用一种或多种式(I)、(III)和/或(IV)的脂肪胺化合物能够预防和/或减少2-冲程或4-冲程船用发动机中的部件的金属损失。

[0304] 根据本发明的一个具体实施方式,在燃烧任何类型的燃料油期间,使用一种或多种根据本发明的式(I)、(III)和/或(IV)的脂肪胺能够预防和/或减少2-冲程或4-冲程船用发动机的热部位(尤其是活塞环套)中的部件的金属损失。

[0305] 根据本发明的一个具体实施方式,相对于燃料油的总重量,燃料油具有按重量计小于3.5%的硫含量。

[0306] 以上描述的各种实施方式、变化、优选和优势可单独或组合用于实施本发明的第一主题。

[0307] 工艺

[0308] 本发明的另一个目的涉及用于预防和/或减少发动机(优选地,船用发动机)的部件的金属损失的方法,其中使得所述部件与润滑组合物中的一种或多种可溶性脂肪胺接触,所述脂肪胺选自:

[0309] • 式(I)的化合物:

[0310] $R_1-[NR_2-R_3]_m-NR_4R_5$,

[0311] 其中,

[0312] • R_1 表示直链或支链的、饱和或不饱和的烃基团,其包含至少12个碳原子,和任选地至少一个选自氮、硫或氧的杂原子,

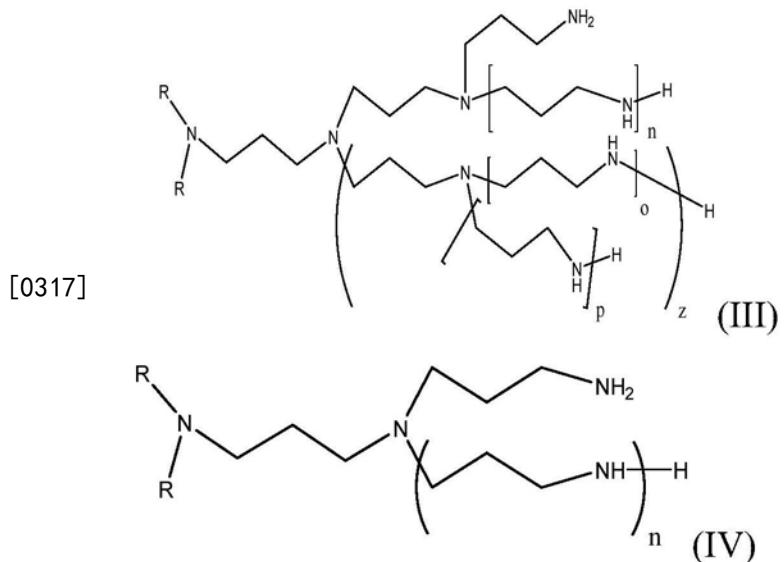
[0313] • R_2 、 R_4 或 R_5 独立地表示氢原子或直链或支链的、饱和或不饱和的烃基团,并且任选地包含至少一个选自氮、硫或氧的杂原子,

[0314] • R_3 表示直链或支链的、饱和或不饱和的烃基团,其包含一个或多个碳原子,并且任选地包含至少一个选自氮、硫或氧(优选氧)的杂原子;

[0315] • m 是大于或等于1的整数,优选地在1和10之间,更优选地在1和6之间,甚至更优

选地选自1、2或3，

[0316] • 包括一种或多种式 (III) 和/或 (IV) 的多烷基胺的脂肪族多烷基胺或其衍生物的混合物：



[0318] 其中

[0319] • R是相同或不同的,其表示包含8至22个碳原子的直链或支链的烷基基团,

[0320] • n和z彼此独立地表示0、1、2或3,并且

[0321] • 当z大于0时,o和p彼此独立地表示0、1、2或3,

[0322] 其中所述混合物包含按重量计至少3%的支链化合物,以使n或z的至少一个大于或等于1,和

[0323] • 式 (I)、(III) 和/或 (IV) 的脂肪胺的混合物。

[0324] 涉及润滑组合物中的一种或多种可溶性脂肪胺用于预防和/或减少发动机(优选地船用发动机)的部件的金属损失的用途的上述各种实施方式、优选、优势、变化与涉及上述方法的本发明的第二目的分开应用或联合应用。

[0325] 通过下面给出的实施例不受限制地阐释本发明。

[0326] 用于测量金属部件损失的实验方案

[0327] 将200g包含一种或多种根据本发明的脂肪胺的润滑组合物引入至700ml测试管中,并且将试样在60℃加热,同时强力搅拌大约30分钟的时期。

[0328] 将之前砂磨、清洁和称重的铸铁板浸入测试管中,从而将其加热和搅动,然后逐步添加稀释至50%的一定量的硫酸,持续1小时30分,以中和所述润滑组合物的总BN的全部或部分。将添加至润滑组合物中的50%稀释的硫酸的量计算为待被中和的BN点数的函数。将稀释至50%的硫酸的添加速率计算为在1小时30分的期间内待被添加的硫酸总量的函数。

[0329] 将如此酸化且包含所述板的润滑组合物随后搅拌另外30分钟,以确保BN的中和反应完成。

[0330] 然后,将浸入酸化润滑组合物中的板从测试管中去除,并且对其称重,以确定由于硫酸的浸蚀而造成的所述铸铁板的金属损失。

实施例

- [0331] 与根据本发明的脂肪胺和与硫酸接触的金属部件的金属损失的评估
- [0332] 这是关于评估与硫酸和与包含在润滑组合物中的根据本发明的脂肪胺直接接触的金属部件的金属损失的问题。
- [0333] 对于此,已经由下述化合物制备了多种润滑组合物:
- [0334] • 润滑基础油,其包含I和/或II组的矿物油(尤其是光亮油型油)的混合物、
- [0335] • 清洁剂包、
- [0336] • 主要包括式(III)和/或(IV)的多烷基胺的脂肪胺1的混合物、
- [0337] • 主要包括式(I)的四胺的脂肪胺2、
- [0338] • 主要包括式(I)的二胺的脂肪胺3、
- [0339] • 主要包括式(I)的三胺的脂肪胺4、
- [0340] • 主要包括式(I)的四胺的脂肪胺5。
- [0341] 表I描述了根据本发明的组合物L₁至L₇以及仅包含基础油和清洁剂包的对照润滑组合物L₈;给出的百分比对应于质量百分比。

[0342] 表I

组合物	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆	L ₇	L ₈ (对照)	L ₉	L ₁₀	L ₁₁
基础油	74.5	76	67.7	63.9	68.7	60.1	60.3	63	68	69	69.5
清洁剂包	22.1	20.6	26.8	28.6	26.7	35	34.8	37	26.8	26.8	26.8
脂肪胺 1	-	-	5.5	7.5	4.6	4.9	4.9	-	-	-	-
脂肪胺 2	3.4	3.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
脂肪胺 3	-	-	-	-	-	-	-	-	5.2	-	-
脂肪胺 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.2	-
脂肪胺 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.7

[0343]

[0344] 表II描述了关于与硫酸和分别与润滑组合物L₁至L₈接触的部件的金属损失的所得结果。

[0345] 表II

[0346]	组合物	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆	L ₇	L ₈ (对照)	L ₉	L ₁₀	L ₁₁
[0347]	金属损失(mg)	1.8	1.4	1.55	0.15	0	0	0.55	89	1	2.8	3.3

[0348] 观察到,不依赖于脂肪胺在润滑组合物中的含量,包含在组合物L₁至L₇和L₉至L₁₁中的根据本发明的脂肪胺的存在能够显著减少,或甚至避免直接与硫酸接触的部件的金属损失,这与不包含根据本发明的脂肪胺的对照组合物不同。具体地,当这些部件被浸入酸性介质中,并且分别在包含在润滑组合物中的根据本发明的不同类型的脂肪胺存在的情况下,部件的金属损失不超过4mg,与之不同地,与硫酸和不包含根据本发明的脂肪胺的润滑组合物接触的部件的金属损失超过80mg。

[0349] 这还是关于这样的问题:评估与包含在润滑组合物中的根据本发明的脂肪胺和与大量过量硫酸直接接触的金属部件的金属损失,以证明在这样的条件下金属损失的减少不是由于所述脂肪胺对硫酸的中和,而是由于所述脂肪胺对金属部件表面的全部或部分的钝化。

[0350] 对于此,在大量过量硫酸的存在下,将两个金属部件分别浸入润滑组合物L₄和L₈中。表III中描述了关于与大量过量硫酸和分别与润滑组合物L₄和L₈接触的部件的金属损失的所得结果。

[0351] 根据上面所述的用于测量金属部件的金属损失的实验方案执行测试,所述测试能够评估与包含在润滑组合物中的根据本发明的脂肪胺和与大量过量硫酸直接放置接触的金属部件的金属损失。在该测试中,计算被引入至根据本发明的润滑组合物中的稀释至50%的硫酸的量,以便中和根据表III的润滑组合物的总BN的150%。

[0352]	组合物	L ₄	L ₈ (对照)
	金属损失(mg)	7	117.7

[0353] 观察到,当与包含在润滑组合物中的根据本发明的脂肪胺接触时,甚至在大量过量硫酸的存在下,金属部件损失极少物质,即,其损失7mg,与之不同地,与不包含根据本发明的脂肪胺的润滑组合物接触的金属部件的金属损失超过115mg。

[0354] 因此,已经清楚地证明,当与酸介质接触时,包含在润滑组合物中的至少一种脂肪胺和/或脂肪胺衍生物的应用能够显著减少或甚至避免发动机(尤其是船用发动机)的部件的金属损失。