

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102498194 A

(43) 申请公布日 2012. 06. 13

(21) 申请号 201080041712. 8

代理人 窦霞

(22) 申请日 2010. 08. 05

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C10M 133/12(2006. 01)

61/231, 468 2009. 08. 05 US

C10M 141/08(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C10N 30/10(2006. 01)

2012. 03. 20

C10N 40/04(2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/044601 2010. 08. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02011/017555 EN 2011. 02. 10

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵兰 - 普法尔茨

(72) 发明人 D · E · 查桑 P · 法萨诺

M · F · 埃吉奇阿科 V · 巴杰帕伊

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038

权利要求书 5 页 说明书 19 页 附图 16 页

(54) 发明名称

润滑剂组合物

(57) 摘要

润滑剂组合物适合用于柴油发动机并抗由生物柴油燃料的氧化性副产物引起的降解。所述组合物包括 (A) 基础油, (B) 至少一种二苯胺抗氧化剂和 (C) 至少一种抗氧化剂。所述抗氧化剂 (C) 选自含硫的酚类抗氧化剂、苯基 -  $\alpha$  - 萍胺抗氧化剂和它们的组合。所述润滑剂组合物使用一种方法形成。在这种方法中, (A) 基础油具有根据 ASTM D 6186 测量的初始氧化值。另外, 在该方法中, 当所述润滑剂组合物经测量含至多约 6wt % 的生物柴油燃料时, 所述润滑剂组合物具有根据 ASTM D6186 测量的等于或大于 (A) 基础油的初始氧化值的最终氧化值。

1. 适合用于柴油发动机且抗由生物柴油燃料的氧化性副产物引起的降解的润滑剂组合物，所述组合物包含：

A. 基础油；

B. 至少一种二苯胺抗氧化剂；和

C. 至少一种选自含硫的酚类抗氧化剂、苯基- $\alpha$ -萘胺抗氧化剂和它们的组合的抗氧化剂。

2. 根据权利要求 1 的润滑剂组合物，其中所述 (C) 至少一种抗氧化剂既包含所述含硫的酚类抗氧化剂又包含所述苯基- $\alpha$ -萘胺抗氧化剂。

3. 根据权利要求 1 的润滑剂组合物，其中所述 (C) 至少一种抗氧化剂包含所述含硫的酚类抗氧化剂。

4. 根据权利要求 1 的润滑剂组合物，其中所述 (C) 至少一种抗氧化剂主要由所述含硫的酚类抗氧化剂构成。

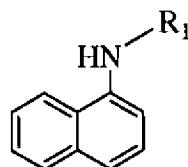
5. 根据权利要求 4 的润滑剂组合物，其中所述 (C) 至少一种抗氧化剂不含所述苯基- $\alpha$ -萘胺抗氧化剂。

6. 根据权利要求 1 的润滑剂组合物，其中所述 (C) 至少一种抗氧化剂包含所述苯基- $\alpha$ -萘胺抗氧化剂。

7. 根据权利要求 1 的润滑剂组合物，其中所述 (C) 至少一种抗氧化剂主要由所述苯基- $\alpha$ -萘胺抗氧化剂构成。

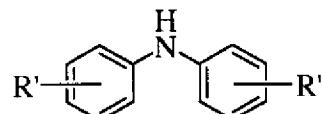
8. 根据权利要求 7 的润滑剂组合物，其中所述 (C) 至少一种抗氧化剂不含所述含硫的酚类抗氧化剂。

9. 根据权利要求 1、2 或 6-8 中任一项的润滑剂组合物，其中所述苯基- $\alpha$ -萘胺抗氧化剂进一步限定为具有以下式：



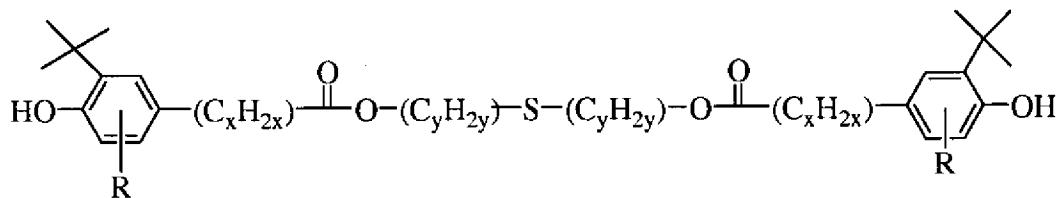
其中  $R_1$  是含 6-12 个碳原子的芳基或含 6-20 个碳原子并被一个、两个或三个各自含 1-18 个碳原子的直链或支链烷基取代的芳基。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项的润滑剂组合物，其中所述 (B) 至少一种二苯胺抗氧化剂进一步限定为具有以下式：



其中每个  $R'$  独立地是氢原子、含 1-18 个碳原子的直链或支链烷基或含 7-14 个碳原子的芳烷基；

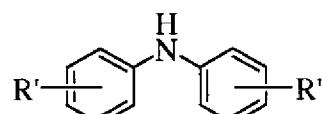
其中所述 (C) 至少一种抗氧化剂包含所述含硫的酚类抗氧化剂并且所述含硫的酚类抗氧化剂进一步限定为具有以下式：



其中 x 是 0-6 的数, y 是 2-20 的数, R 是含 1-6 个碳原子的直链或支链烷基。

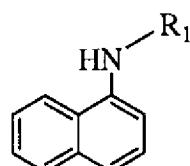
11. 根据权利要求 1-10 中任一项的润滑剂组合物, 其中所述 (B) 至少一种二苯胺抗氧化剂进一步限定为包含至少一种辛基化 / 丁基化二苯胺抗氧化剂, 此外还包含硫代二亚乙基二 [3-(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基 ) 丙酸酯 ] 。

12. 根据权利要求 1-9 或 11 中任一项的润滑剂组合物, 其中所述 (B) 至少一种二苯胺抗氧化剂进一步限定为具有以下式 :



其中每个 R' 独立地是氢原子、含 1-18 个碳原子的直链或支链烷基或含 7-14 个碳原子的芳烷基 ;

其中所述 (C) 至少一种抗氧化剂包含所述苯基 - $\alpha$ - 萍胺抗氧化剂并且所述苯基 - $\alpha$ - 萍胺抗氧化剂进一步限定为具有以下式 :



其中 R<sub>1</sub> 是含 6-12 个碳原子的芳基或含 6-20 个碳原子并被一个、两个或三个各自含 1-18 个碳原子的直链或支链烷基取代的芳基。

13. 根据权利要求 1、2、6-9、11 或 12 中任一项的润滑剂组合物, 其中所述 (B) 至少一种二苯胺抗氧化剂进一步限定为包含至少一种辛基化 / 丁基化二苯胺抗氧化剂, 其中所述 (C) 至少一种抗氧化剂包含所述苯基 - $\alpha$ - 萍胺抗氧化剂, 并且所述苯基 - $\alpha$ - 萍胺抗氧化剂进一步限定为辛基化苯基 - $\alpha$ - 萍胺。

14. 根据权利要求 1-13 中任一项的润滑剂组合物, 其中所述 (B) 至少一种二苯胺抗氧化剂和所述 (C) 至少一种抗氧化剂各自按相对彼此约 9 : 1- 约 1 : 9 的重量比存在。

15. 根据权利要求 1-14 中任一项的润滑剂组合物, 其中所述 (B) 至少一种二苯胺抗氧化剂和所述 (C) 至少一种抗氧化剂按约 0.3-7 重量份 /100 重量份所述基础油的总量存在。

16. 根据权利要求 1-14 中任一项的润滑剂组合物, 其中所述 (B) 至少一种二苯胺抗氧化剂和所述 (C) 至少一种抗氧化剂按约 0.5-3 重量份 /100 重量份所述基础油的总量存在。

17. 根据权利要求 1-14 中任一项的润滑剂组合物, 还包含生物柴油燃料。

18. 根据权利要求 17 的润滑剂组合物, 其中所述生物柴油燃料按 1-50wt % 的量存在于所述润滑剂组合物中。

19. 根据权利要求 17 的润滑剂组合物, 其中所述生物柴油燃料包含至少一种植物或含油种子油的脂肪酸甲酯。

20. 根据权利要求 19 的润滑剂组合物, 其中脂肪酸甲酯进一步限定为大豆油脂肪酸甲

酯、菜籽油脂肪酸甲酯、棕榈油脂肪酸甲酯或椰子油脂肪酸甲酯。

21. 根据权利要求 17-20 中任一项的润滑剂组合物，其中所述生物柴油燃料进一步限定为第一、第二或第三代生物柴油燃料。

22. 根据权利要求 1-21 中任一项的润滑剂组合物，其中所述基础油进一步限定为 API 第 II 类或第 III 类基础油。

23. 根据权利要求 1-10、12-14 或 17-22 中任一项的润滑剂组合物，其中所述基础油进一步限定为 API 第 II 类基础油，所述 (B) 至少一种二苯胺抗氧化剂进一步限定为辛基化 / 丁基化二苯胺，并且所述 (C) 至少一种抗氧化剂包含辛基化苯基 - $\alpha$ - 萍胺，且 (B) 和 (C) 按约 0.5-3 重量份 /100 重量份所述基础油的总量存在。

24. 根据权利要求 1-16 或 18-24 中任一项的润滑剂组合物，还按 0.5-6 重量份 /100 重量份所述润滑剂组合物的量包含生物柴油燃料。

25. 根据权利要求 1-24 中任一项的润滑剂组合物，其中所述 (A) 基础油具有根据 ASTM D 6186 测量的初始氧化值和其中当所述润滑剂组合物经测量含至多约 6wt % 的生物柴油燃料时，所述润滑剂组合物具有根据 ASTM D 6186 测量的等于或大于所述 (A) 基础油的初始氧化值的最终氧化值。

26. 根据权利要求 25 的润滑剂组合物，包含 0.3-7 重量份所述 (B) 和 (C) 抗氧化剂 /100 重量份所述润滑剂组合物。

27. 根据权利要求 25 的润滑剂组合物，包含 0.9-3.5 重量份所述 (B) 和 (C) 抗氧化剂 /100 重量份所述润滑剂组合物。

28. 根据权利要求 25 的润滑剂组合物，包含少于约 2.1 重量份所述 (B) 和 (C) 抗氧化剂 /100 重量份所述润滑剂组合物。

29. 通过改进抗由生物柴油燃料的氧化性副产物引起的降解性而改进适合用于柴油发动机的润滑剂组合物的性能的方法，其中所述润滑剂组合物包含 (A) 基础油，所述方法包括以下步骤：

i. 提供 (A) 基础油；

ii. 提供 (B) 至少一种二苯胺抗氧化剂；

iii. 提供 (C) 至少一种选自含硫的酚类抗氧化剂、苯基 - $\alpha$ - 萍胺抗氧化剂和它们的组合的抗氧化剂；和

iv. 将 (A)、(B) 和 (C) 组合而形成润滑剂组合物；

其中所述 (A) 基础油具有根据 ASTM D 6186 测量的初始氧化值，和

其中当所述润滑剂组合物经测量含至多约 6wt % 的生物柴油燃料时，所述润滑剂组合物具有根据 ASTM D 6186 测量的等于或大于 (A) 基础油的初始氧化值的最终氧化值。

30. 根据权利要求 29 的方法，其中所述润滑剂组合物包含 0.3-7 重量份 (B) 和 (C) 抗氧化剂 /100 重量份润滑剂组合物。

31. 根据权利要求 29 的方法，其中所述润滑剂组合物包含 0.9-3.5 重量份 (B) 和 (C) 抗氧化剂 /100 重量份润滑剂组合物。

32. 根据权利要求 29 的方法，其中所述润滑剂组合物包含少于约 2.1 重量份 (B) 和 (C) 抗氧化剂 /100 重量份润滑剂组合物。

33. 根据权利要求 29-32 中任一项的方法，其中在柴油发动机的润滑剂油箱中用生物

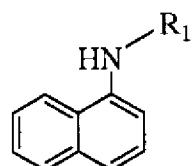
柴油燃料稀释所述润滑剂组合物。

34. 根据权利要求 29-33 中任一项的方法, 其中所述 (C) 至少一种抗氧化剂既包含含硫的酚类抗氧化剂又包含苯基 -  $\alpha$  - 萘胺抗氧化剂。

35. 根据权利要求 29-33 中任一项的方法, 其中所述 (C) 至少一种抗氧化剂包含含硫的酚类抗氧化剂。

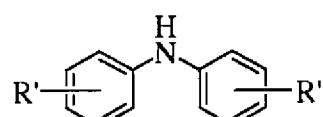
36. 根据权利要求 29-33 中任一项的方法, 其中所述 (C) 至少一种抗氧化剂包含苯基 -  $\alpha$  - 萘胺抗氧化剂。

37. 根据权利要求 29-34 或 36 中任一项的方法, 其中所述苯基 -  $\alpha$  - 萘胺抗氧化剂进一步限定为具有以下式 :



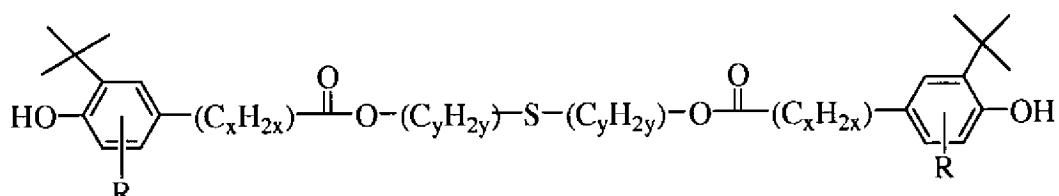
其中 R<sub>1</sub> 是含 6-12 个碳原子的芳基或含 6-20 个碳原子并被一个、两个或三个各自含 1-18 个碳原子的直链或支链烷基取代的芳基。

38. 根据权利要求 29-35 中任一项的方法, 其中所述 (B) 至少一种二苯胺抗氧化剂进一步限定为具有以下式 :



其中每个 R' 独立地是氢原子、含 1-18 个碳原子的直链或支链烷基或含 7-14 个碳原子的芳烷基 ;

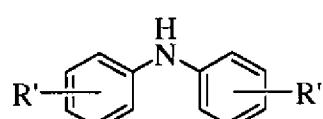
其中所述 (C) 至少一种抗氧化剂包含含硫的酚类抗氧化剂并且所述含硫的酚类抗氧化剂进一步限定为具有以下式 :



其中 x 是 0-6 的数, y 是 2-20 的数, R 是含 1-6 个碳原子的直链或支链烷基。

39. 根据权利要求 29-34 中任一项的方法, 其中所述 (B) 至少一种二苯胺抗氧化剂进一步限定为包含至少一种辛基化 / 丁基化二苯胺抗氧化剂, 此外还包含硫代二亚乙基二 [3-(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基) 丙酸酯 ]。

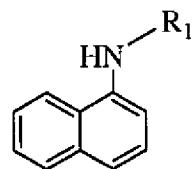
40. 根据权利要求 29-34 中任一项的方法, 其中所述 (B) 至少一种二苯胺抗氧化剂进一步限定为具有以下式 :



其中每个 R' 独立地是氢原子、含 1-18 个碳原子的直链或支链烷基或含 7-14 个碳原子的芳烷基 ;

其中所述 (C) 至少一种抗氧化剂包含苯基 -  $\alpha$  - 萘胺抗氧化剂并且所述苯基 -  $\alpha$  - 萘胺

抗氧化剂进一步限定为具有以下式：



其中 R<sub>1</sub> 是含 6-12 个碳原子的芳基或含 6-20 个碳原子并被一个、两个或三个各自含 1-18 个碳原子的直链或支链烷基取代的芳基。

41. 根据权利要求 29-34 中任一项的方法, 其中所述 (B) 至少一种二苯胺抗氧化剂进一步限定为包含至少一种辛基化 / 丁基化二苯胺抗氧化剂, 其中所述 (C) 至少一种抗氧化剂包含所述苯基 - α - 萘胺抗氧化剂, 并且所述苯基 - α - 萘胺抗氧化剂进一步限定为辛基化苯基 - α - 萘胺。

42. 根据权利要求 29-34 中任一项的方法, 其中基础油进一步限定为 API 第 II 类基础油, 所述 (B) 至少一种二苯胺抗氧化剂进一步限定为辛基化 / 丁基化二苯胺, 并且所述 (C) 至少一种抗氧化剂包含辛基化苯基 - α - 萘胺, 且 (B) 和 (C) 按约 0.5-3 重量份 /100 重量份所述基础油的总量存在。

## 润滑剂组合物

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求于2009年8月5日提交的美国临时申请序列号61/231,468的优先权，该文献的公开内容全文引入本文作为参考。

### 技术领域

[0003] 本发明一般性地涉及包括基础油和两种抗氧化剂的润滑剂组合物。更具体地说，所述润滑剂组合物包括基础油、至少一种二苯胺抗氧化剂和至少一种含硫酚类抗氧化剂和 / 或苯基 - α - 萘胺抗氧化剂。

### 背景技术

[0004] 润滑剂组合物是本领域中普遍公知的并广义上分类为油或水基组合物，即包括大重量百分比的非极性化合物或大重量百分比的水的组合物。润滑剂组合物通常进一步分类为发动机油、传动系统油、齿轮油、自动和手动传动流体和油、液压油、工业齿轮油、涡轮机油、生锈和氧化 (R&O) 抑制油、压缩机油或造纸机油等。这些组合物中的每一种具有特定的规格和设计要求。虽然如此，大多数设计用来使腐蚀和磨损最小化，抗热和物理损坏，并能够使常见的污染物例如氧化性化合物和金属碎片的影响最小化。

[0005] 通常将稳定剂添加到润滑剂组合物中以改进性能特性。在很多情况下，抗氧化剂用来降低组合物和存在于其中的各种化合物的氧化降解。在柴油发动机中，例如，发动机燃烧室中的高温和含氮氧化物的存在倾向于促进组合物的氧化。事实上，含氮氧化物充当氧化催化剂。

[0006] 如本领域中充分认可的那样，生物柴油燃料正快速变成重要的可再生能源。生物柴油燃料可以用作燃料本身（没有稀释）或可以与传统的石油柴油燃料结合使用。生物柴油燃料的物理性能和化学稳定性取决于脂肪酸组成和含量。衍生自植物油的生物柴油燃料往往包括不饱和烷基，它们比饱和烷基更倾向于氧化。结果，生物柴油燃料往往与柴油发动机中氧化性副产物的产生和累积相关联。

[0007] 当使用柴油燃料时，某些量的非消耗（即，非燃烧）和 / 或氧化性降解的燃料通常在活塞环和密封件上通过并进入润滑剂油箱。这种现象在本领域中已知称为“渗漏”。传统的柴油燃料和生物柴油燃料都经历这种现象，结果，往往聚集在润滑剂油箱中。尽管传统的柴油燃料往往聚集在所述油箱中，但是它通常由于蒸发而不累积。在另一方面，生物柴油燃料具有比传统柴油燃料高的蒸馏和沸腾温度并，因此，往往由于减少的蒸发而累积在所述油箱中。在一些情形下，一旦传统的柴油燃料蒸发，生物柴油燃料就在所述油箱中变得浓缩。为此，因为生物柴油燃料的氧化产生的氧化性副产物也往往在所述油箱中累积和 / 或变得浓缩。这些氧化性副产物直接地影响流经所述油箱的润滑剂组合物的性能。尽管许多润滑剂组合物包括抗氧化剂，但是这些抗氧化剂在中和生物柴油燃料的氧化性副产物方面传统上不足以且无效。结果，润滑剂组合物和柴油发动机的性能和耐久性受损。因此，仍存在开发抗由生物柴油燃料的氧化性副产物引起的降解的改进了的润滑剂组合物的机会。

## 附图说明

[0008] 本发明的其它优点将被容易地意识到,因为当结合附图考虑时,参考以下详细描述,本发明的其它优点将变得更好理解,在附图中:

[0009] 图 1 是说明重负荷发动机油 (HDEO) 根据 ASTM D 6186 的高压差示扫描量热法 (DSC) 测试的结果的线图。所述 HDEO 包括 2wt% 熟化的大豆甲酯作为生物柴油燃料和各种重量百分比的实施例的抗氧化剂混合物 A-E。相对于添加到所述 HDEO 中的所述混合物的重量百分比将氧化诱导的分钟数绘图。图 1 中给出的结果证实,根据 ASTM D 6186, 各种混合物相对于达到等于或大于 HDEO 本身的初始氧化值的 HDEO/ 生物柴油组合的最终氧化值的不同有效性。

[0010] 图 2 类似于图 1,不同之处在于 HDEO 被 2wt% 的作为生物柴油燃料的熟化菜籽甲酯污染。

[0011] 图 3 也类似于图 1,不同之处在于 HDEO 被 2wt% 的作为生物柴油燃料的熟化棕榈甲酯污染。

[0012] 图 4 也类似于图 1,不同之处在于 HDEO 被 2wt% 的作为生物柴油燃料的熟化椰子甲酯污染。

[0013] 图 5 类似于图 1,不同之处在于 HDEO 被 6wt% 的作为生物柴油燃料的熟化大豆甲酯污染。

[0014] 图 6 类似于图 2,不同之处在于 HDEO 被 6wt% 的作为生物柴油燃料的熟化菜籽甲酯污染。

[0015] 图 7 也类似于图 3,不同之处在于 HDEO 被 6wt% 的作为生物柴油燃料的熟化棕榈甲酯污染。

[0016] 图 8 也类似于图 4,不同之处在于 HDEO 被 6wt% 的作为生物柴油燃料的熟化椰子甲酯污染。

[0017] 图 9 是说明重负荷发动机油 (HDEO) 根据 SAE 040793 中描述的程序的粘度测试的结果的线图。所述 HDEO 包括 2wt% 熟化的大豆甲酯作为生物柴油燃料和各种重量百分比的实施例的抗氧化剂混合物 A-E。相对于添加到所述 HDEO 中的所述混合物的重量百分比将达到所述 HDEO/ 生物柴油组合的粘度的 375% 增加所需要的小时数绘图。图 9 中给出的结果证实各种混合物相对于增加小时数以增加根据 SAE 040793 的粘度的不同有效性。

[0018] 图 10 类似于图 9,不同之处在于 HDEO 被 2wt% 的作为生物柴油燃料的熟化菜籽甲酯污染。

[0019] 图 11 也类似于图 9,不同之处在于 HDEO 被 2wt% 的作为生物柴油燃料的熟化棕榈甲酯污染。

[0020] 图 12 也类似于图 9,不同之处在于 HDEO 被 2wt% 的作为生物柴油燃料的熟化椰子甲酯污染。

[0021] 图 13 类似于图 9,不同之处在于 HDEO 被 6wt% 的作为生物柴油燃料的熟化大豆甲酯污染。

[0022] 图 14 类似于图 10,不同之处在于 HDEO 被 6wt% 的作为生物柴油燃料的熟化菜籽甲酯污染。

[0023] 图 15 也类似于图 11, 不同之处在于 HDEO 被 6wt % 的作为生物柴油燃料的熟化棕榈甲酯污染。

[0024] 图 16 也类似于图 12, 不同之处在于 HDEO 被 6wt % 的作为生物柴油燃料的熟化椰子甲酯污染。

#### [0025] 发明概述和优点

[0026] 本发明提供适合用于柴油发动机并且抗由生物柴油燃料的氧化性副产物引起的降解的润滑剂组合物。所述润滑剂组合物包括 (A) 基础油、(B) 至少一种二苯胺抗氧化剂和 (C) 至少一种选自含硫的酚类抗氧化剂、苯基 - $\alpha$ - 萍胺抗氧化剂和它们的组合的抗氧化剂。本发明还提供通过改进抗由生物柴油燃料的氧化性副产物引起的降解性而改进润滑剂组合物的性能的方法。所述方法包括以下步骤 : 提供 (A) 基础油, 提供 (B) 至少一种二苯胺抗氧化剂, 和提供 (C) 至少一种抗氧化剂。所述方法还包括将 (A)、(B) 和 (C) 结合而形成润滑剂组合物的步骤。在这种方法中, (A) 基础油具有根据 ASTM D 6186 测量的初始氧化值。另外, 在该方法中, 当所述润滑剂组合物经测量含至多约 6wt % 的生物柴油燃料时, 所述润滑剂组合物具有根据 ASTM D 6186 测量的等于或大于 (A) 基础油的初始氧化值的最终氧化值。抗氧化剂 (B) 和 (C) 补充 (A) 基础油和总体润滑剂组合物并允许所述润滑剂组合物抗由生物柴油燃料的氧化性副产物引起的降解。

#### [0027] 发明详述

[0028] 本发明提供适合用于柴油发动机并抗由生物柴油燃料的氧化性副产物引起的降解的润滑剂组合物。在各种实施方案中, 润滑剂组合物可以进一步描述为完全配制的润滑剂或另选为发动机油。在一个实施方案中, 术语 “完全配制的润滑剂” 是指是最终商业油的总最终组合物。这种最终商业油可以包括, 例如, 清净剂、分散剂、抗氧化剂、消泡添加剂、倾点下降剂、粘度指数改进剂、抗磨损添加剂、摩擦改进剂及其它常规的添加剂。本领域中, 发动机油可以被称为包括下述基础油和性能添加剂 (不包括下述 (B) 和 (C))。润滑剂组合物可以如于 2009 年 8 月 5 日提交的美国临时申请序列号 61/231, 468 所述, 该文献的公开内容也明确全文引入本文作为参考。

[0029] 润滑剂组合物 (以下称为 “组合物”) 除了 (B) 至少一种二苯胺抗氧化剂和 (C) 至少一种选自含硫的酚类抗氧化剂、苯基 - $\alpha$ - 萍胺抗氧化剂和它们的组合的抗氧化剂之外, 还包括 (A) 基础油。 (A)、(B) 和 (C) 中的每一种在下面更详细描述。

#### [0030] 基础油 :

[0031] 基础油不受特别限制并且可以进一步限定为包括一种或多种润滑粘度的油例如天然和合成润滑油和它们的混合物。在一个实施方案中, 基础油进一步限定为润滑剂。在另一个实施方案中, 基础油进一步限定为润滑粘度的油。在又一个实施方案中, 基础油进一步限定为用于火花点火和压缩点火内燃发动机 (包括汽车和卡车发动机、二冲程发动机、航空活塞发动机和船舶和铁路柴油发动机) 的曲轴箱润滑油。或者, 基础油可以进一步限定为待用于气体发动机、固定动力发动机和涡轮机的油。基础油可以进一步限定为重型或轻型发动机油。在一个实施方案中, 基础油进一步限定为重型柴油发动机油。或者, 基础油可以描述为润滑粘度的油或润滑油, 例如美国专利号 6, 787, 663 和 U. S. 2007/0197407 所公开那样, 所述文献中每一篇明确引入本文供参考。还考虑在内的是基础油可以如于 2009 年 8 月 5 日提交的美国序列号 61/231, 468 所述, 该文献的公开内容明确全文引入本文作为参

考。

[0032] 基础油可以进一步限定为基料油。或者，基础油可以进一步限定为由单一制造商根据相同规格（不依赖于供给源或制造商的场所）制备，满足相同制造商的规格并由独特配方、产品识别号或这两者确认的组分。基础油可以使用多种不同方法来制造或衍生，这些方法包括，但不限于蒸馏、溶剂精炼、氢加工、低聚、酯化和再精炼。再精炼原料通常基本上不含通过制造、污染或先前的使用所引入的材料。在一个实施方案中，基础油进一步限定为基料板岩，如本领域中已知的那样。

[0033] 或者，基础油可以衍生自加氢裂化、加氢、加氢整理、精炼和再精炼油或它们的混合物或可以包括一种或多种这样的油。在一个实施方案中，基础油进一步限定为润滑粘度的油，例如天然或合成油和 / 或它们的组合。天然油包括但不限于，动物油和植物油（例如蓖麻油、猪油）以及液体石油和溶剂处理或酸处理的矿物润滑油例如链烷烃类、环烷烃类或混合链烷烃类 - 环烷烃类油。

[0034] 在各种其它实施方案中，基础油可以进一步限定为衍生自煤或页岩的油。适合的油的非限制性实例包括烃油，例如聚合和互聚合的烯烃（例如聚丁烯、聚丙烯、丙烯 - 异丁烯共聚物、聚（1- 己烯）、聚（1- 辛烯）、聚（1- 癸烯）和它们的混合物）；烷基苯（例如，十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯和二（2- 乙基己基）苯）；聚苯（例如，联苯、三联苯和烷基化的聚苯）；烷基化的二苯醚和烷基化的二苯硫醚及其衍生物、类似物和同系物。

[0035] 在还有的其它实施方案中，基础油可以进一步限定为合成油，其可以包括一种或多种氧化烯聚合物和它们的互聚物和衍生物，其中端羟基通过酯化、醚化或类似的反应而改性。通常，这些合成油是经过氧化乙烯或氧化丙烯的聚合形成聚氧亚烷基聚合物来制备的，该聚氧亚烷基聚合物可以进一步反应形成油。例如，还可以利用这些聚氧亚烷基聚合物的烷基和芳基醚（例如，具有 1,000 的平均分子量的甲基聚异丙二醇醚；具有 500-1,000 的分子量的聚乙二醇的二苯醚；和具有 1,000-1,500 的分子量的聚丙二醇的二乙醚）和 / 或它们的单和多元羧酸酯（例如乙酸酯、混合 C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 脂肪酸酯或四乙二醇的 C<sub>13</sub> 含氧酸二酯）。

[0036] 在甚至其它实施方案中，基础油可以包括二羧酸（例如邻苯二甲酸，琥珀酸，烷基琥珀酸和烯基琥珀酸，马来酸，壬二酸，辛二酸，癸二酸，富马酸，己二酸，亚油酸二聚物，丙二酸，烷基丙二酸和烯基丙二酸）与各种醇（例如丁醇，己醇，十二烷基醇，2- 乙基己基醇，乙二醇，二甘醇单醚和丙二醇）的酯。这些酯的具体实例包括，但不限于，己二酸二丁酯，癸二酸二（2- 乙基己基）酯，富马酸二正己基酯，癸二酸二辛酯，壬二酸二异辛酯，壬二酸二异癸酯，邻苯二甲酸二辛酯，邻苯二甲酸二癸酯，癸二酸二（二十烷基）酯，亚油酸二聚物的 2- 乙基己基二酯，通过让 1mol 的癸二酸与 2mol 的四乙二醇和 2mol 的 2- 乙基己酸反应所形成的复合酯，和它们的组合。可用作基础油或包括在基础油中的酯还包括由 C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> 一元羧酸和多元醇和多元醇醚例如新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和三季戊四醇形成的那些。

[0037] 基础油另选可以描述为精炼和 / 或再精炼油或它们的组合。未精炼的油通常是从天然或者合成源得到的，而未经进一步纯化处理。例如，由干馏操作直接获得的页岩油、由蒸馏直接获得的石油或由酯化方法直接获得的并没有进一步处理而使用的酯油都能用于本发明。精炼油类似于未精炼的油，不同之处在于它们通常已经经历纯化而改进一种或多

种性能。许多这样的纯化技术是本领域的技术人员已知的,例如溶剂萃取、酸或碱萃取、过滤、渗滤和类似的纯化技术。再精炼油亦称再生或再加工油,并经常通过针对除去废添加剂和油分解产物的技术进行另外加工。

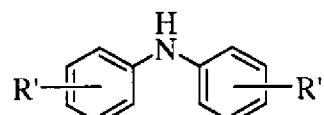
[0038] 基础油也可以描述为如美国石油学会 (API) 基础油换用规则中规定的那样。换言之,基础油可以进一步描述为五个基础油类中之一或其中多于一类的组合:第 I 类(硫含量>0.03wt%,和/或<90wt%饱和物,粘度指数80-120);第II类(硫含量小于或等于0.03wt%,和大于或等于90wt%饱和物,粘度指数80-120);第III类(硫含量小于或等于0.03wt%,和大于或等于90wt%饱和物,粘度指数小于或等于120);第IV类(所有聚 $\alpha$ -烯烃(PAO));和第V类(没有包括在第I、II、III或IV类中的所有其它基础油)。在一个实施方案中,基础油选自API第I、II、III、IV、V类和它们的组合。在另一个实施方案中,基础油选自API第II、III、IV类和它们的组合。在又一个实施方案中,基础油进一步限定为API第II、III或IV类油并包括占润滑油的最大约49.9wt%,通常直至最大约40wt%,更通常直至最大约30wt%,更加通常直至最大约20wt%,更加通常直至最大约10wt%,更加通常直至最大约5wt%的API第I或V类油。还考虑在内的是通过加氢处理、加氢整理、加氢异构化或其它氢化升级方法制备的第II类和第III类基料可以包括在上述API第II类中。此外,基础油可以包括费-托油或气至液GTL油。它们例如公开在U.S. 2008/0076687中,该文献明确引入本文供参考。

[0039] 基础油通常按70-99.9,80-99.9,90-99.9,75-95,80-90,或85-95重量份/100重量份组合物的量存在于组合物中。另选,基础油可以按大于70、75、80、85、90、91、92、93、94、95、96、97、98或99重量份/100重量份组合物的量存在。在各种实施方案中,润滑油在完全配制的润滑剂(包括稀释剂或载体油存在物)中的量为约80-约99.5wt%,例如,约85-约96wt%,例如约90-约95wt%。当然,基础油的重量百分比可以是在上述那些范围和数值内的任何数值或数值范围(整数和分数),和/或可以与上述数值和/或数值范围偏差±5%、±10%、±15%、±20%、±25%、±30%等。

[0040] (B) 至少一种二苯胺抗氧化剂:

[0041] 回头提及(B)至少一种二苯胺抗氧化剂,这种抗氧化剂不受特别限制。在一个实施方案中,所述二苯胺抗氧化剂进一步限定为具有以下式:

[0042]



[0043] 其中每个R'独立地是氢原子、含1-18个碳原子的直链或支链烷基或含7-14个碳原子的芳烷基。在各种实施方案中,直链或支链烷基具有2-17,3-16,4-15,5-14,6-13,7-12,8-11或9-10个碳原子。烷基可以文化或未文化并且可以进一步限定为,例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、正戊基、异戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、1,1,3-三甲基己基、1,1,3,3-四甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、1-甲基十一烷基、十二烷基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基或十八烷基。或者,R'可以包括具有偶数碳原

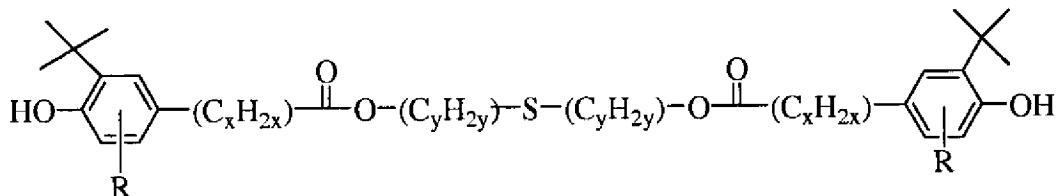
子或奇数碳原子或这两种的烷基的混合物。例如, R' 可以包括 C<sub>x</sub>/C<sub>y</sub> 烷基的混合物, 其中 x 和 y 是奇数或偶数。另选, 一个可以是奇数并且另一个可以是偶数。在各种实施方案中, x 和 y 是彼此相差 2 的数, 例如 6 和 8, 8 和 10, 10 和 12, 12 和 14, 14 和 16, 16 和 18, 7 和 9, 9 和 11, 11 和 13, 13 和 15, 或 15 和 17。R' 还可以包括 3 或更多烷基的混合物, 它们中每一个可以包括偶数或奇数个碳原子。

[0044] 芳烷基可以进一步限定为苄基、α - 甲基苄基或枯基。在各种实施方案中, 芳烷基具有 8-13, 9-12, 或 10-11 个碳原子。在其它实施方案中, 二苯胺抗氧化剂是烷基化二苯胺, 例如壬基化二苯胺。或者, 二苯胺抗氧化剂可以是, 例如, 通过如美国专利号 4, 824, 601 所述用摩尔过量的二异丁烯将二苯胺烷基化制备的辛基化 / 丁基化二苯胺, 该文献明确全文引入本文供参考。在一个实施方案中, 所述 (B) 至少一种二苯胺抗氧化剂进一步限定为包括至少一种辛基化 / 丁基化二苯胺抗氧化剂, 此外还包括硫代二亚乙基二 [3-(3,5- 二叔丁基-4- 羟基苯基) 丙酸酯]。还考虑在内的是 (B) 至少一种二苯胺抗氧化剂可以如于 2009 年 8 月 5 日提交的美国临时申请序列号 61/231, 468 所述, 该文献的公开内容明确全文引入本文作为参考。

[0045] (C) 含硫的酚类抗氧化剂 / 苯基 - α - 萍胺抗氧化剂 :

[0046] 含硫的酚类抗氧化剂也不受特别限制。在一个实施方案中, 含硫的酚类抗氧化剂进一步限定为具有以下式 :

[0047]

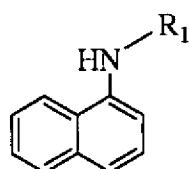


[0048] 其中 x 是 0-6 的数, y 是 2-20 的数, R 是含 1-6 个碳原子的直链或支链烷基。适合的烷基的各种非限制性实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2- 乙基丁基。在各种实施方案中, x 是 1-5, 2-4, 或 3-4 的数。在其它实施方案中, y 是 3-19, 4-18, 5-17, 6-16, 7-15, 8-14, 9-13, 10-12 或 11-12 的数。

[0049] 在一个实施方案中, 含硫的酚类抗氧化剂进一步限定为含硫原子的二 (低级) 烷基羟基苯基链烷酸的酯, 如美国专利号 3, 441, 575 和 4, 228, 297 所述, 该文献据此全文引入供参考。具体实例是硫代二亚乙基二 [3-(3,5- 二叔丁基-4- 羟基苯基) 丙酸酯]。

[0050] 苯基 - α - 萍胺抗氧化剂也不受特别限制。在一个实施方案中, 所述苯基 - α - 萍胺抗氧化剂进一步限定为具有以下式 :

[0051]



[0052] 其中 R<sub>1</sub> 是含 6-12 个碳原子的芳基或含 6-20 个碳原子并被一个、两个或三个各自含 1-18 个碳原子的直链或支链烷基取代的芳基。在各种实施方案中, 芳基具有 7-11, 8-10, 或 9-10 个碳原子。适合的非限制性实例包括苯基、萘基或联苯基。另选, 芳基可以具有

7-19, 8-18, 9-17, 10-16, 11-15, 12-14, 或 12-13 个碳原子。所述一个、两个或三个直链或支链烷基可以如上对于 R' 所述。烷基化苯基 - α - 萍基胺抗氧化剂在美国专利号 5, 160, 647 中描述为起始材料, 该文献引入供参考。特定的实例是辛基化苯基 - α - 萍胺。还考虑在内的是苯基 - α - 萍基胺抗氧化剂和 / 或含硫的酚类抗氧化剂可以如于 2009 年 8 月 5 日提交的美国临时申请序列号 61/231, 468 所述, 该文献的公开内容明确全文引入本文作为参考。

[0053] 在一个实施方案中, (B) 至少一种二苯胺抗氧化剂进一步限定为具有上述式, 其中每个 R' 独立地是氢原子、含 1-18 个碳原子的直链或支链烷基或含 7-14 个碳原子的芳烷基。在该相同的实施方案中, (C) 至少一种抗氧化剂包括含硫的酚类抗氧化剂并且所述含硫的酚类抗氧化剂进一步限定为具有上述式, 其中 x 是 0-6 的数, y 是 2-20 的数, R 是含 1-6 个碳原子的直链或支链烷基。

[0054] 在一个备选的实施方案中, (B) 至少一种二苯胺抗氧化剂进一步限定为具有上述式, 其中每个 R' 独立地是氢原子、含 1-18 个碳原子的直链或支链烷基或含 7-14 个碳原子的芳烷基。在这个实施方案中, (C) 至少一种抗氧化剂包括苯基 - α - 萍胺抗氧化剂并且所述苯基 - α - 萍胺抗氧化剂进一步限定为具有上述式, 其中 R1 是含 6-12 个碳原子的芳基或含 6-20 个碳原子并且被一个、两个或三个各自含 1-18 个碳原子的直链或支链烷基取代的芳基。

[0055] 在又一个实施方案中, (B) 至少一种二苯胺抗氧化剂进一步限定为包括至少一种辛基化 / 丁基化二苯胺抗氧化剂。在该相同的实施方案中, (C) 至少一种抗氧化剂包括苯基 - α - 萍胺抗氧化剂, 并且所述苯基 - α - 萍胺抗氧化剂进一步限定为辛基化苯基 - α - 萍胺。

[0056] 在各种实施方案中, (B) 至少一种二苯胺抗氧化剂和 (C) 至少一种抗氧化剂分别按约 9 : 1- 约 1 : 9 的重量比存在。或者, (B) 和 (C) 可以按约 (8 : 1, 7 : 1, 6 : 1, 5 : 1, 4 : 1, 3 : 1, 2 : 1 或 1 : 1) 至约 (1 : 8, 1 : 7, 1 : 6, 1 : 5, 1 : 4, 1 : 3, 1 : 2 或 1 : 1) 的重量比存在。在其它实施方案中, 所述重量比为约 8 : 2- 约 2 : 8, 约 7 : 3- 约 3 : 7, 约 6 : 4- 约 4 : 6 或约 1 : 1。上述比例不是限制性的并且可以是在上述那些范围和数值内的任何数值或数值范围(整数和分数), 和 / 或可以与上述数值和 / 或数值范围偏差 ±5%、±10%、±15%、±20%、±25%、±30% 等。

[0057] 在还有的其它实施方案中, (B) 和 (C) 的组合按约 0.3- 约 7 重量份, 约 0.9- 约 3.5 重量份, 约 0.5-2, 约 0.5-3, 或少于约 2.1 重量份 / 100 重量份组合物的量存在。在其它实施方案中, (B) 和 (C) 的组合按约 0.3, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 6.5 或约 7wt % 的量存在, 基于组合物的总重量而不是生物柴油燃料和所述组合物的组合的总重量。上述量不是限制性的并且可以是在上述那些范围和数值内的任何数值或数值范围(整数和分数), 和 / 或可以与上述数值和 / 或数值范围偏差 ±5%、±10%、±15%、±20%、±25%、±30% 等。

[0058] 在一个实施方案中, (C) 至少一种抗氧化剂既包括含硫的酚类抗氧化剂又包含苯基 - α - 萍胺抗氧化剂。在另一个实施方案中, (C) 至少一种抗氧化剂包括含硫的酚类抗氧化剂。在又一个实施方案中, (C) 至少一种抗氧化剂主要由含硫的酚类抗氧化剂构成。在还有的另一个实施方案中, (C) 至少一种抗氧化剂不含苯基 - α - 萍胺抗氧化剂。或者, (C) 至少一种抗氧化剂可以包括苯基 - α - 萍胺抗氧化剂。(C) 至少一种抗氧化剂可以主要由苯

基 - α - 萘胺抗氧化剂构成。(C) 至少一种抗氧化剂也可以不含含硫的酚类抗氧化剂。

[0059] **添加剂：**

[0060] 所述组合物可以额外包括一种或多种添加剂以改进各种化学和 / 或物理性能。所述一种或多种添加剂的非限制性实例包括抗磨添加剂、金属减活剂、防锈剂、粘度指数改进剂、倾点下降剂、分散剂、清净剂和抗摩添加剂。这样的组合物通常称为发动机油。

[0061] **抗磨添加剂：**

[0062] 上面首先介绍的抗磨添加剂不受特别限制并且可以是本领域中已知的任何抗磨添加剂。在一个实施方案中，抗磨添加剂选自 ZDDP、二烷基二硫代磷酸锌和它们的组合。或者，抗磨添加剂可以包括含硫和 / 或含磷和 / 或含卤素的化合物，例如硫化烯烃和植物油，二烷基二硫代磷酸锌，烷基化磷酸三苯酯，磷酸三甲苯酯，磷酸三甲酚酯，氯化链烷烃，烷基和芳基二 - 和三硫化物，单和二烷基磷酸酯的胺盐，甲基膦酸的胺盐，二乙醇氨基甲基甲苯基三唑，双 (2- 乙基己基 ) 氨基甲基甲苯基三唑，2,5- 二巯基 -1,3,4- 噻二唑的衍生物，3-[ ( 二异丙氧基硫膦基 ) 硫 ] 丙酸乙酯，硫代磷酸三苯酯 ( 硫逐磷酸 (phosphorothioate) 三苯酯 )，硫代磷酸三 ( 烷基苯基 ) 酯和它们的混合物 ( 例如硫代磷酸三 ( 异壬基苯基 ) 酯 )，硫代磷酸二苯基单壬基苯基酯，硫代磷酸异丁基苯基二苯基酯，3- 羟基 -1,3- 硫杂磷杂环丁烷 3- 氧化物的十二烷基胺盐，三硫代磷酸 5,5,5- 三 [ 异辛基 2- 乙酸酯 ] ，2- 巍基苯并噻唑的衍生物，例如 1-[N,N- 双 (2- 乙基己基 ) 氨甲基 ]-2- 巍基 -1H-1,3- 苯并噻唑，乙氧基羰基 -5- 辛基二硫代氨基甲酸酯，和 / 或它们的组合。还考虑在内的是抗磨添加剂可以如于 2009 年 8 月 5 日提交的美国临时申请序列号 61/231,468 所述，该文献的公开内容全文引入本文作为参考。

[0063] 抗磨添加剂通常按 0.1-20,0.5-15,1-10,5-10,5-15,5-20,0.1-1,0.1-0.5, 或 0.1-1.5 重量份 /100 重量份组合物的量存在于组合物中。或者，抗磨添加剂可以按少于 20, 少于 15, 少于 10, 少于 5, 少于 1, 少于 0.5 或少于 0.1 重量份 /100 重量份组合物的量存在。当然，抗磨添加剂的重量百分比可以是在上述那些范围和数值内的任何数值或数值范围 ( 整数和分数 )，和 / 或可以与上述数值和 / 或数值范围偏差 ±5% 、 ±10% 、 ±15% 、 ±20% 、 ±25% 、 ±30% 等。

[0064] **抗氧化剂：**

[0065] 除了上述抗氧化剂之外，组合物可以也包括其它抗氧化剂。适合的，非限制性抗氧化剂包括烷基化单酚，例如 2,6- 二 - 叔丁基 -4- 甲基苯酚，2- 叔丁基 -4,6- 二甲基苯酚，2,6- 二叔丁基 -4- 乙基苯酚，2,6- 二叔丁基 -4- 正丁基苯酚，2,6- 二叔丁基 -4- 异丁基苯酚，2,6- 二环戊基 -4- 甲基苯酚，2-(α- 甲基环己基 )-4,6- 二甲基苯酚，2,6- 二 ( 十八烷基 )-4- 甲基苯酚，2,4,6- 三环己基苯酚，2,6- 二叔丁基 -4- 甲氧基甲基苯酚，2,6- 二壬基 -4- 甲基苯酚，2,4- 二甲基 -6-(1'- 甲基十一烷 -1'- 基 ) 苯酚，2,4- 二甲基 -6-(1'- 甲基十七烷 -1'- 基 ) 苯酚，2,4- 二甲基 -6-(1'- 甲基十三烷 -1'- 基 ) 苯酚和它们的组合。

[0066] 适合的抗氧化剂的其它非限制性实例包括烷基硫甲基酚，例如 2,4- 二辛基硫甲基 -6- 叔丁基苯酚，2,4- 二辛基硫甲基 -6- 甲基苯酚，2,4- 二辛基硫甲基 -6- 乙基苯酚，2,6- 双十二烷基硫甲基 -4- 壬基苯酚和它们的组合。还可以利用氢醌和烷基化氢醌，例如 2,6- 二 - 叔丁基 -4- 甲氧基苯酚，2,5- 二 - 叔丁基氢醌，2,5- 二 - 叔戊基氢醌，2,6- 二苯

基-4-十八烷氧基苯酚,2,6-二-叔丁基氢醌,2,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲醚,3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲醚,硬脂酸3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基酯,己二酸双-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)酯,和它们的组合。

[0067] 另外,还可以使用羟基化的硫代二苯醚,例如2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯酚),2,2'-硫代双(4-辛基苯酚),4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚),4,4'-硫代双(6-叔丁基-2-甲基苯酚),4,4'-硫代双(3,6-二仲戊基苯酚),4,4'-双-(2,6-二甲基-4-羟基苯基)二硫化物,和它们的组合。

[0068] 还考虑在内的是可以利用亚烷基双酚,例如2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚),2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚),2,2'-亚甲基双[4-甲基-6-( $\alpha$ -甲基环己基)苯酚],2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚),2,2'-亚甲基双(6-壬基-4-甲基苯酚),2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯酚),2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚),2,2'-亚乙基双(6-叔丁基-4-异丁基苯酚),2,2'-亚甲基双[6-( $\alpha$ -甲基苄基)-4-壬基苯酚],2,2'-亚甲基双[6-( $\alpha$ , $\alpha$ -二甲基苄基)-4-壬基苯酚],4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚),4,4'-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲基苯酚),1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷,2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚,1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷,1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基-苯基)-3-正十二烷基疏基丁烷,乙二醇双[3,3-二(3'-叔丁基-4'-羟基苯基)丁酸酯],双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基-苯基)二环戊二烯,对苯二甲酸双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]酯,1,1-双-(3,5-二甲基-2-羟基苯基)丁烷,2,2-双-(3,5-二叔丁基-4-羟基-苯基)丙烷,2,2-双-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基疏基丁烷,1,1,5,5-四-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷,和它们的组合,作为抗氧化剂。

[0069] 还可以利用O-、N-和S-苄基化合物,例如3,5,3',5'-四叔丁基-4,4'-二羟基-二苄基醚,十八烷基-4-羟基-3,5-二甲基苄基疏基乙酸酯,三-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)胺,二(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)二硫醇对苯二甲酸酯,二-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫化物,异辛基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基疏基乙酸酯,和它们的组合。

[0070] 羟苄基化的丙二酸酯,例如2,2-二(3,5-二叔丁基-2-羟苄基)-丙二酸二(十八烷基)酯,2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)-丙二酸二(十八烷基)酯,2,2-二(3,5-二叔丁基-4-羟苄基)丙二酸二(十二烷基疏基乙基)酯,2,2-二(3,5-二叔丁基-4-羟苄基)丙二酸二[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]酯,和它们的组合,也适合用作抗氧化剂。

[0071] 还可以使用三嗪化合物,例如2,4-二(辛基疏基)-6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪,2-辛基疏基-4,6-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪,2-辛基疏基-4,6-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪,2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,2,3-三嗪,1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟苄基)异氰脲酸酯,1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙基)-1,3,5-三嗪,1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)-六氢-1,3,5-三嗪,1,3,5-三(3,5-二环己基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯,和它们的组合。

[0072] 抗氧化剂的额外的适合的，但是非限制性的实例包括芳族羟基化合物，例如 1,3,5-三-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-2,4,6-三甲基苯,1,4-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-2,3,5,6-四甲基苯,2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯酚,和它们的组合。还可以利用苄基膦酸酯，例如 2,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二甲酯,3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二乙酯,3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二(十八烷基)酯,5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基膦酸二(十八烷基)酯,3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸的单乙酯的钙盐,和它们的组合。另外，酰氨基苯酚，例如 4-羟基-N-月桂酰苯胺,4-羟基-N-硬脂酰苯胺,N-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)氨基甲酸辛酯。

[0073] 还可以使用 3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与一元或多元醇，例如甲醇、乙醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-二(羟乙基)草酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷形成的酯，和它们的组合。进一步考虑在内的是可以使用  $\beta$ -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与一元或多元醇形成的酯，例如与甲醇、乙醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-二(羟乙基)草酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷形成的酯，和它们的组合。还可以使用 13-(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸与一元或多元醇形成的酯，例如与甲醇、乙醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-二(羟乙基)草酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷形成的酯，和它们的组合。此外，可以利用 3,5-二-叔丁基-4-羟基乙酸与一元或多元醇形成的酯，例如与甲醇、乙醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-二(羟乙基)草酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷形成的酯，和它们的组合。

[0074] 适合的抗氧化剂的另外的非限制性实例包括含氮的那些，例如  $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺，例如 N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六亚甲基二胺,N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟基-苯基丙酰基)三亚甲基二胺,N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼。抗氧化剂的其它适合的非限制性实例包括胺类抗氧化剂例如 N,N'-二异丙基-对苯二胺、N,N'-二仲丁基-对苯二胺、N,N'-二(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-二(1-乙基-3-甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-二(1-甲基庚基)-对苯二胺、N,N'-二环己基-对苯二胺、N,N'-二苯基-对苯二胺、N,N'-二(2-萘基)-对苯二胺、N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺、N-(1,3-二甲基-丁基)-N'-苯基-对苯二胺、N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-对苯二胺、N-环己基-N'-苯基-对苯二胺、4-(对甲苯氨基磺酰基)二苯胺、N,N'-二甲基-N,N'-二仲丁基-对苯二胺、二苯胺、N-烯丙基二苯胺、4-异丙氧基二苯胺、N-苯基-1-萘胺、N-苯基-2-萘胺、辛基化二苯胺，例如对，对'-二叔辛基二苯胺、4-正丁基氨基苯酚、4-丁酰氨基苯酚、4-壬酰氨基

苯酚、4-十二烷酰基氨基苯酚、4-十八烷酰基氨基苯酚、二(4-甲氧基苯基)胺、2,6-二叔丁基-4-二甲氨基甲基苯酚、2,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、1,2-二[(2-甲基-苯基)氨基]乙烷、1,2-二(苯基氨基)丙烷、(邻甲苯基)双胍、二[4-(1',3'-二甲基-丁基)苯基]胺、叔辛基化N-苯基-1-萘胺、单和二烷基化叔丁基/叔辛基二苯胺的混合物、单和二烷基化异丙基/异己基二苯胺的混合物、单和二烷基化叔丁基二苯胺的混合物、2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪、吩噻嗪、N-烯丙基吩噻嗪、N,N,N',N'-四苯基-1,4-二氨基丁-2-烯、N,N-二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-六亚甲基二胺、癸二酸二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮以及2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇和它们的组合。

[0075] 适合的抗氧化剂的其它非限制性实例包括脂族或芳族亚磷酸酯(盐),硫代二丙酸或硫代二乙酸的酯,或者二硫代氨基甲酸或二硫代磷酸的盐,2,2,12,12-四甲基-5,9-二羟基-3,7,1-三硫杂十三烷和2,2,15,15-四甲基-5,12-二羟基-3,7,10,14-四硫杂十六烷和它们的组合。另外,可以使用硫化脂肪酯、硫化脂肪和硫化烯烃和它们的组合。还考虑在内的是抗氧化剂可以如于2009年8月5日提交的美国临时申请序列号61/231,468所述,该文献的公开内容明确全文引入本文作为参考。

[0076] 所述一种或多种抗氧化剂在组合物中的量不受特别限制,但是通常按0.1-2,0.5-2,1-2,或1.5-2重量份/100重量份组合物的量存在。或者,所述一种或多种抗氧化剂可以按少于2,少于1.5,少于1或少于0.5重量份/100重量份组合物的量存在。当然,所述一种或多种抗氧化剂的重量百分比可以是在上述那些范围和数值内的任何数值或数值范围(整数和分数),和/或可以按与上述数值和/或数值范围偏差±5%、±10%、±15%、±20%、±25%、±30%等的量存在。

[0077] 金属减活剂:

[0078] 在各种实施方案中,一种或多种金属减活剂可以包括在组合物中。所述一种或多种金属减活剂的适合的,非限制性实例包括苯并三唑及其衍生物,例如4-或5-烷基苯并三唑(例如甲苯并三唑)及其衍生物、4,5,6,7-四氢苯并三唑和5,5'-亚甲基二苯并三唑;苯并三唑或甲苯并三唑的曼尼希碱,例如1-[二(2-乙基己基)氨基甲基]甲苯并三唑和1-[二(2-乙基己基)氨基甲基]苯并三唑;和烷氧基烷基苯并三唑如1-(壬氧基甲基)苯并三唑,1-(1-丁氧基乙基)苯并三唑和1-(1-环己氧基丁基)甲苯并三唑,和它们的组合。

[0079] 所述一种或多种金属减活剂的附加的非限制性实例包括1,2,4-三唑及其衍生物,例如3-烷基(或芳基)-1,2,4-三唑,和1,2,4-三唑如1-[二(2-乙基己基)氨基甲基]-1,2,4-三唑的曼尼希碱;烷氧基烷基-1,2,4-三唑如1-(1-丁氧基乙基)-1,2,4-三唑;以及酰化3-氨基-1,2,4-三唑,咪唑衍生物,例如4,4'-亚甲基二(2-十一烷基-5-甲基咪唑)和双[N-(甲基)咪唑-2-基]甲醇辛醚,和它们的组合。

[0080] 所述一种或多种金属减活剂的其它非限制性实例包括含硫的杂环化合物,例如2-巯基苯并噻唑,2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑及其衍生物;以及3,5-双[二(2-乙基己基)氨基甲基]-1,3,4-噻二唑啉-2-酮,和它们的组合。所述一种或多种金属减活剂的其它非限制性实例包括氨基化合物,例如亚水杨基亚丙基二胺,水杨基氨基胍及其盐,和它们

的组合。还考虑在内的是金属减活剂可以如于 2009 年 8 月 5 日提交的美国临时申请序列号 61/231, 468 所述, 该文献的公开内容明确全文引入本文作为参考。

[0081] 所述一种或多种金属减活剂在组合物中的量不受特别限制, 但是通常按 0.01-0.1, 0.05-0.1, 或 0.07-0.1 重量份 /100 重量份组合物的量存在。或者, 所述一种或多种金属减活剂可以按少于 0.1, 少于 0.7, 或少于 0.5 重量份 /100 重量份组合物的量存在。所述一种或多种金属减活剂的重量百分比可以是在上述那些范围和数值内的任何数值或数值范围(整数和分数), 和 / 或可以按与上述数值和 / 或数值范围偏差 ±5%、±10%、±15%、±20%、±25%、±30% 等的量存在。

[0082] 防锈剂和摩擦改进剂:

[0083] 在各种实施方案中, 一种或多种防锈剂和 / 或摩擦改进剂可以包括在组合物中。所述一种或多种防锈剂和 / 或摩擦改进剂的适合的非限制性实例包括有机酸, 它们的酯, 金属盐, 胺盐和酸酐, 例如烷基 - 和烯基 - 琥珀酸和它们与醇、二醇或羟基羧酸的偏酯, 烷基 - 和烯基 - 琥珀酸的部分酰胺, 4-壬基苯氧基乙酸, 烷氧基 - 和烷氧基乙氧基 - 羧酸如十二烷氧基乙酸、十二烷氧基(乙氧基)乙酸和它们的胺盐, 以及还有 N- 油酰基肌氨酸、脱水山梨糖醇单油酸酯、环烷酸铅、烯基琥珀酸酐, 例如十二碳烯基琥珀酸酐, 2-羧甲基 -1- 十二烷基 -3- 甲基甘油和它们的胺盐, 和它们的组合。所述一种或多种防锈剂和 / 或摩擦改进剂的其它适合的非限制性实例包括含氮化合物, 例如有机和无机酸的脂族或脂环族的伯、仲或叔胺和胺盐, 例如油溶性羧酸烷基铵, 以及 1-[N, N- 二 (2- 羟乙基) 氨基]-3-(4- 壬基苯氧基) 丙 -2- 醇, 和它们的组合。所述一种或多种防锈剂和 / 或摩擦改进剂的其它适合的非限制性实例包括杂环化合物, 例如: 取代的咪唑啉和噁唑啉, 以及 2- 十七碳烯基 -1-(2- 羟乙基) 咪唑啉, 含磷化合物, 例如: 磷酸偏酯或膦酸偏酯的胺盐, 以及二烷基二硫代磷酸锌, 含钼化合物, 例如二硫代氨基甲酸钼和其它含硫和含磷衍生物, 含硫化合物, 例如: 二壬基萘磺酸钡, 石油磺酸钙, 烷基硫代 - 取代的脂族羧酸, 脂族 2- 磺基羧酸的酯及其盐, 甘油衍生物, 例如: 甘油单油酸酯, 1-(烷基苯氧基)-3-(2- 羟乙基) 甘油, 1-(烷基苯氧基)-3-(2,3- 二羟基丙基) 甘油和 2- 羧基烷基 -1,3- 二烷基甘油, 和它们的组合。还考虑在内的是防锈剂和摩擦改进剂可以如于 2009 年 8 月 5 日提交的美国临时申请序列号 61/231, 468 所述, 该文献的公开内容明确全文引入本文作为参考。

[0084] 所述一种或多种防锈剂和摩擦改进剂在组合物中的量不受特别限制, 但是通常按 0.05-0.5, 0.01-0.2, 0.05-0.2, 0.1-0.2, 0.15-0.2, 或 0.02-0.2 重量份 /100 重量份组合物的量存在。或者, 所述一种或多种防锈剂和摩擦改进剂可以按少于 0.5, 少于 0.4, 少于 0.3, 少于 0.2, 少于 0.1, 少于 0.5 或少于 0.1 重量份 /100 重量份组合物的量存在。所述一种或多种防锈剂和摩擦改进剂的重量百分比可以是在上述那些范围和数值内的任何数值或数值范围(整数和分数), 和 / 或可以按与上述数值和 / 或数值范围偏差 ±5%、±10%、±15%、±20%、±25%、±30% 等的量存在。

[0085] 粘度指数改进剂:

[0086] 在各种实施方案中, 一种或多种粘度指数改进剂可以包括在组合物中。所述一种或多种粘度指数改进剂的适合的非限制性实例包括聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、乙烯基吡咯烷酮 / 甲基丙烯酸共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丁烯、烯烃共聚物、苯乙烯 / 丙烯酸共聚物和聚醚, 和它们的组合。还考虑在内的是粘度指数改进剂可以如于 2009 年 8 月 5 日提

交的美国临时申请序列号 61/231,468 所述,该文献的公开内容明确全文引入本文作为参考。

[0087] 所述一种或多种粘度指数改进剂在组合物中的量不受特别限制,但是通常按 1-1, 2-8, 3-7, 4-6, 或 4-5 重量份 /100 重量份组合物的量存在。或者,所述一种或多种粘度指数改进剂可以按少于 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 或 1 重量份 /100 重量份组合物的量存在。所述一种或多种粘度指数改进剂的重量百分比可以是在上述那些范围和数值内的任何数值或数值范围(整数和分数),和 / 或可以按与上述数值和 / 或数值范围偏差 ±5%、±10%、±15%、±20%、±25%、±30% 等的量存在。

[0088] 倾点下降剂:

[0089] 在各种实施方案中,一种或多种倾点下降剂可以包括在组合物中。倾点下降剂的适合的非限制性实例包括聚甲基丙烯酸酯和烷基化萘衍生物,和它们的组合。还考虑在内的是倾点下降剂可以如于 2009 年 8 月 5 日提交的美国临时申请序列号 61/231,468 所述,该文献的公开内容明确全文引入本文作为参考。

[0090] 所述一种或多种倾点下降剂在组合物中的量不受特别限制,但是通常按 0.1-1, 0.5-1, 或 0.7-1 重量份 /100 重量份组合物的量存在。或者,所述一种或多种倾点下降剂可以按少于 1, 少于 0.7, 或少于 0.5 重量份 /100 重量份组合物的量存在。所述一种或多种倾点下降剂的重量百分比可以是在上述那些范围和数值内的任何数值或数值范围(整数和分数),和 / 或可以按与上述数值和 / 或数值范围偏差 ±5%、±10%、±15%、±20%、±25%、±30% 等的量存在。

[0091] 分散剂:

[0092] 在各种实施方案中,一种或多种分散剂可以包括在组合物中。所述一种或多种分散剂的适合的非限制性实例包括聚丁烯基琥珀酰胺或聚丁烯基琥珀酰亚胺、聚丁烯基膦酸衍生物和碱性镁、钙和钡的磺酸盐以及酚盐,琥珀酸酯和烷基酚胺(曼尼希碱),和它们的组合。还考虑在内的是分散剂可以如于 2009 年 8 月 5 日提交的美国临时申请序列号 61/231,468 所述,该文献的公开内容明确全文引入本文作为参考。

[0093] 所述一种或多种分散剂在组合物中的量不受特别限制,但是通常按 0.1-5, 0.5-4.5, 1-4, 1.5-3.5, 2-3 或 2.5-3 重量份 /100 重量份组合物的量存在。或者,所述一种或多种分散剂可以按少于 5, 4.5, 3.5, 3, 2.5, 2, 1.5 或 1 重量份 /100 重量份组合物的量存在。所述一种或多种分散剂的重量百分比可以是在上述那些范围和数值内的任何数值或数值范围(整数和分数),和 / 或可以按与上述数值和 / 或数值范围偏差 ±5%、±10%、±15%、±20%、±25%、±30% 等的量存在。

[0094] 清净剂:

[0095] 在各种实施方案中,一种或多种清净剂可以包括在组合物中。所述一种或多种清净剂的适合的非限制性实例包括过碱性或中性金属磺酸盐、酚盐和水杨酸盐,和它们的组合。还考虑在内的是清净剂可以如于 2009 年 8 月 5 日提交的美国临时申请序列号 61/231,468 所述,该文献的公开内容明确全文引入本文作为参考。

[0096] 所述一种或多种清净剂在组合物中的量不受特别限制,但是通常按 0.1-5, 0.5-4.5, 1-4, 1.5-3.5, 2-3 或 2.5-3 重量份 /100 重量份组合物的量存在。或者,所述一种或多种清净剂可以按少于 5, 4.5, 3.5, 3, 2.5, 2, 1.5 或 1 重量份 /100 重量份组合物的量存

在。所述一种或多种清净剂的重量百分比可以是在上述那些范围和数值内的任何数值或数值范围（整数和分数），和 / 或可以按与上述数值和 / 或数值范围偏差 ±5%、±10%、±15%、±20%、±25%、±30% 等的量存在。

[0097] 在各种实施方案中，组合物基本上不含水，例如包括少于 5、4、3、2 或 1wt% 的水。或者，组合物可以包括少于 0.5 或 0.1wt% 的水或可以不含水。当然，水的重量百分比可以是在上述那些范围和数值内的任何数值或数值范围（整数和分数），和 / 或可以按与上述数值和 / 或数值范围偏差 ±5%、±10%、±15%、±20%、±25%、±30% 等的量存在。

[0098] 本发明还提供添加剂浓缩物包，其包括一种或多种金属减活剂、一种或多种抗氧化剂、一种或多种抗磨添加剂和所述一种或多种本发明的烷基醚羧酸腐蚀抑制剂。在各种实施方案中，所述添加剂浓缩物包可以包括一种或多种上述附加的添加剂。所述添加剂包可以按 0.1-1, 0.2-0.9, 0.3-0.8, 0.4-0.7, 或 0.5-0.6 重量份 / 100 重量份组合物的量包括在组合物中。添加剂浓缩物包的重量百分比可以是在上述那些范围和数值内的任何数值或数值范围（整数和分数），和 / 或可以按与上述数值和 / 或数值范围偏差 ±5%、±10%、±15%、±20%、±25%、±30% 等的量存在。

[0099] 上述一些化合物可以在润滑剂组合物中相互作用，因此呈最终形式的润滑剂组合物的组分可以不同于最初添加或组合在一起的那些组分。由此形成的一些产物，包括将本发明组合物以其预计应用使用时形成的产物，不容易描述或不可描述。虽然如此，所有这样的改进型、反应产物和在以其预计应用使用本发明组合物时形成的产物是被明确考虑在内并据此包括在本文中。本发明的各种实施方案包括上述改进型、反应产物和由使用所述组合物形成的产物中的一种或多种。

[0100] 生物柴油燃料：

[0101] 所述组合物可以包括生物柴油燃料。或者，所述组合物可以用生物柴油燃料稀释。术语“用生物柴油燃料稀释”通常描述润滑剂组合物包括至少 1wt% 的生物柴油燃料，或被至少 1wt% 的生物柴油燃料污染。所述组合物通常由于在柴油发动机操作期间的“渗漏”而被生物柴油燃料污染。燃料稀释到发动机油中通常不能容易地防止。在一个实施方案中，术语“用 ... 稀释”是指组合物在柴油发动机的操作期间用生物柴油燃料稀释。

[0102] 所述组合物相对于用生物柴油稀释得到了保护，因为组分（即，抗氧化剂（B）和（C）使通常由用生物柴油燃料稀释发动机油产生的不利效果最小化。通常，术语“稀释”是指组合物用生物柴油燃料污染。稀释或污染通常以在组合物中约 1wt% 生物柴油燃料发生。在各种实施方案中，组合物被约 1-50, 约 5-50, 约 10-40, 约 10-30, 约 20-30, 约 5-30, 约 5-10, 约 5-15, 约 5-20, 约 5-25, 约 5-35, 约 5-40, 或约 5-50wt% 的生物柴油燃料稀释或污染。生物柴油燃料的重量百分比可以是在上述那些范围和数值内的任何数值或数值范围（整数和分数），和 / 或可以按与上述数值和 / 或数值范围偏差 ±5%、±10%、±15%、±20%、±25%、±30% 等的量存在。

[0103] 生物柴油燃料通常包括低级烷基脂肪酸酯，例如通过使甘油三酸酯与低级醇，例如甲醇或乙醇进行酯交换而制备的那些。典型的生物柴油燃料是菜籽油或大豆油的脂肪酸甲酯。生物柴油燃料的来源包括植物和动物源。再循环的烹饪用油可以是生物柴油燃料的来源。生物柴油燃料的各种类型和它们的制备例如揭示在美国专利号 5,578,090、5,713,965、5,891,203、6,015,440、6,174,501 和 6,398,707 中，它们中每一篇在此引入供

参考。还考虑在内的是生物柴油燃料可以如于 2009 年 8 月 5 日提交的美国临时申请序列号 61/231, 468 所述, 该文献的公开内容明确全文引入本文作为参考。

[0104] 通常, 生物柴油燃料包括衍生自植物或含油种子的含 12-22 个碳原子的饱和和不饱和直链脂肪酸的混合物的低级烷基酯。在各种实施方案中, 术语“低级烷基酯”描述 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 酯, 尤其是甲酯和乙酯。饱和、单不饱和和多不饱和 C<sub>13</sub>-C<sub>22</sub> 脂肪酸的甲酯的混合物通常称为“生物柴油”或“脂肪酸甲酯”(FAME)。

[0105] 衍生自植物来源例如大豆、菜籽、玉米、棕榈、椰子或向日葵油的生物柴油在本领域中通常称作第一代生物柴油燃料。第二代生物柴油燃料通常衍生自非食物来源例如麻风树属、藻类、酵母、用过的烹饪用油、动物脂肪(牛脂)或蓖麻油。第三代生物柴油燃料通常衍生自其它来源例如木材/木质纤维素或生物质。本发明的生物柴油燃料可以包括上述类型中一种或多种。在一个实施方案中, 生物柴油燃料包括植物或含油种子油的至少一种脂肪酸甲酯。

[0106] 在一个实施方案中, 生物柴油燃料包括 100wt% 的低级烷基脂肪酸酯或低级烷基脂肪酸酯与传统的石油柴油燃料相结合的组合。在各种备选的实施方案中, 生物柴油燃料包括约 2- 约 98wt% 脂肪酸酯和约 98- 约 2wt% 石油柴油燃料。在一个实例中, 生物柴油燃料包括约 10- 约 90wt% 脂肪酸酯和约 90- 约 10wt% 柴油。在另一个实例中, 生物柴油燃料包括约 25- 约 75wt% 脂肪酸酯和约 75- 约 25wt% 柴油燃料。本发明不限于上述那些量。低级烷基脂肪酸酯和 / 或柴油燃料的重量百分比可以是在上述那些范围和数值内的任何数值或数值范围(整数和分数), 和 / 或可以按与上述数值和 / 或数值范围偏差 ±5%、±10%、±15%、±20%、±25%、±30% 等的量存在。

[0107] 在一个实施方案中, 基础油进一步限定为 API 第 II 类基础油, 所述(B) 至少一种二苯胺抗氧化剂进一步限定为辛基化 / 丁基化二苯胺, 并且所述(C) 至少一种抗氧化剂包含辛基化苯基 -α - 萘胺, 且 (B) 和 (C) 按约 0.5-3 重量份 / 100 重量份所述基础油的总量存在。

[0108] 形成润滑剂组合物的方法:

[0109] 本发明还提供改进组合物性能的方法。所述方法包括以下步骤: 提供(A)基础油, 提供(B)至少一种二苯胺抗氧化剂, 提供(C)至少一种抗氧化剂, 和将(A)、(B) 和 (C) 合并形成润滑剂组合物。

[0110] 根据 ASTM D 6186 的评价:

[0111] 在这种方法中, 基础油具有根据 ASTM D 6186 测量的初始氧化值。通常, 这种数值是在没有 (B) 和 (C) 的情况下测量的。更具体地说, 根据 ASTM D 6186 评价基础油以测定代表原始设计和商业上销售的基础油(通常没有抗氧化剂 (B) 和 (C) 中的任何一种或任何其它外加的没有已经存在于商业上销售的基础油中的添加剂)的原始条件的初始氧化值。在其它实施方案中, 可以根据 SAE 940793, 结合或代替 ASTM D 6186 评价基础油。SAE 940793 的试验程序描述在具有相同题目的 SAE 论文中。在测定初始氧化值后, 如果需要的话, 可以使用上述一种或两种方法测定中间氧化值。如果组合物被生物柴油燃料稀释, 或包括生物柴油燃料, 则可以测定中间氧化值。中间氧化值通常仅出于分析目的而测量。添加到组合物中的生物柴油燃料的量不受特别限制。由于生物柴油燃料氧化和形成氧化性副产物的倾向, 所述中间氧化值低于初始氧化值并代表对其中可能使用此种基础油的柴油发动机有害。

的降解条件。当然,通常不在工作的柴油发动机中测量中间氧化值并且同时优选在工作的发动机中避免会产生此种中间氧化值的条件,因为如果基础油在工作的发动机中降解到这种程度,则可能导致油的失效,和对发动机的损害。为了避免这种情况,会需要油的过早置换。

[0112] 另外,在该方法中,当组合物经测量含至多约 6wt% 的生物柴油燃料时,所述组合物具有根据 ASTM D 6186 测量的等于或大于 (A) 基础油的初始氧化值的最终氧化值。应该理解的是,组合物不限于包括至多约 6wt%,但是通常当它含有这种量的生物柴油燃料时进行评价。换言之,和如上所述,组合物中的生物柴油燃料的量可以改变并且可以超过 6wt%。通常,所述量为 0.5–6, 1–5.5, 1.5–5, 2–4.5, 2.5–4, 或 3–3.5 重量份 /100 重量份组合物。在备选的实施方案中,并且也如上所述,生物柴油可以按约 1–50, 约 5–50, 约 10–40, 约 10–30, 约 20–30, 约 5–30, 约 5–10, 约 5–15, 约 5–20, 约 5–25, 约 5–35, 约 5–40, 或约 5–50 重量份生物柴油燃料 /100 重量份组合物的量存在。当然,可以利用在上述那些范围和数值内的任何数值或数值范围(整数和分数)。或者,生物柴油燃料可以按与上述数值和 / 或数值范围偏差  $\pm 5\%$ ,  $\pm 10\%$ ,  $\pm 15\%$ ,  $\pm 20\%$ ,  $\pm 25\%$ ,  $\pm 30\%$  等的量存在。改变生物柴油燃料在组合物中的量改变中间氧化值。通常,增加量的生物柴油燃料降低中间氧化值。在一个实施方案中,在柴油发动机的润滑剂油箱中用生物柴油燃料稀释所述组合物。

[0113] 在测定初始氧化值后,然后可以使用也如上所述的一种或两种方法测量上面首先介绍的最终氧化值。可以使用如上所述组合物中的相同量的生物柴油燃料测量最终氧化值。换言之,即使没有测定中间值,也可以使用相同量的生物柴油燃料测定最终氧化值。在一个实施方案中,当除了 (A)、(B) 和 (C) 之外还有至多约 6wt% 的生物柴油燃料存在于组合物中时,测定最终氧化值。当利用本发明的抗氧化剂 (B) 和 (C) 时,组合物的最终氧化值往往等于或大于 (A) 基础油的初始氧化值。这指示,甚至在降解 / 生物柴油燃料和由其形成的氧化性副产物的稀释 / 添加后,本发明的抗氧化剂 (B) 和 (C) 使基础油的原始品质至少恢复到至少其原始条件。如果最终氧化值大于初始氧化值,则此类数据指示本发明的抗氧化剂 (B) 和 (C) 改进基础油的品质到比其原始品质甚至更好和更优选的水平(甚至在降解 / 生物柴油燃料和由其形成的氧化性副产物的稀释 / 添加后)。在各种实施方案中,考虑在内的是最终氧化值可以在初始氧化值的约, 5, 4, 3, 2 或 1% 范围内(即,  $\pm$ )。

[0114] 在一个实施方案中,(A) 基础油具有在没有 (B) 和 (C) 的情况下测量并且根据 ASTM D 6186 测量的初始氧化值,其中所述润滑剂组合物当包含 (A)、(B) 和 (C) 和至多约 6wt% 生物柴油燃料并根据 ASTMD 6186 测量时测量的最终氧化值,和其中所述润滑剂组合物的最终氧化值等于或大于 (A) 基础油的初始氧化值。在相关实施方案中,组合物包括 0.3–7 重量份 (B) 和 (C) 抗氧化剂 /100 重量份润滑剂组合物。在备选相关实施方案中,组合物包括 0.9–3.5 重量份 (B) 和 (C) 抗氧化剂 /100 重量份润滑剂组合物。在另一个相关实施方案中,组合物包括少于约 2.1 重量份 (B) 和 (C) 抗氧化剂 /100 重量份润滑剂组合物。

## 具体实施方式

[0115] 实施例

[0116] 根据本发明形成抗氧化剂的两种混合物(混合物 A 和 B)。还形成三种对比混合物(对比混合物 C、D 和 E),但是它们不代表本发明。

[0117] 更具体地说，混合物 A 是 80/20 重量比的辛基化 / 丁基化二苯胺和硫代二亚乙基二 [3-(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基 ) 丙酸酯 ] 的混合物。

[0118] 混合物 B 是 80/20 重量比的辛基化 / 丁基化二苯胺和辛基化苯基 - $\alpha$ - 萍胺的混合物。

[0119] 对比混合物 C 是根据美国专利号 5,503,759 的实施例 1 制备的二苯胺和吩噻嗪的混合物的二异丁烯反应产物。

[0120] 对比混合物 D 是 1/1 重量比的辛基化 / 丁基化二苯胺和 3-(3,5- 二 - 四丁基 -4- 羟基苯基 ) 丙酸异辛酯的混合物。

[0121] 对比混合物 E 是 1/1 重量比的辛基化 / 丁基化二苯胺和 4,4- 亚甲基双 (2,6- 二 - 叔丁基苯酚 ) 的混合物。

[0122] 一般程序：

[0123] 根据 ASTM D 6186 和 SAE 940793 独立地评价 15W-40 油 ( 即，重型柴油发动机油 ; HDEO) 以测定代表原始设计和商业上销售的油的原始条件的初始氧化值。应该理解的是，在这一情况下，15W-40 油也可以描述为上面介绍的上位 “ 基础油 ” 的一个实施方案。随后，用 2 或 6wt% 的变化类型的熟化生物柴油燃料 ( 即，大豆甲酯、菜籽甲酯、棕榈甲酯或椰子甲酯 ) 污染样品 15W-40 油。在污染后，根据 ASTM D 6186 和 SAE 940793 再次独立地评价样品以测定中间氧化值。由于熟化生物柴油燃料氧化和形成氧化性副产物的倾向，所述中间氧化值低于初始氧化值并代表对其中可能使用此种 15W-40 油的柴油发动机有害的降解条件。

[0124] 随后，将各种量的混合物 A 和 B 和对比混合物 C-E 与 15W-40 油 / 生物柴油燃料的样品组合以形成组合物 A 和 B ( 本发明 ) 和对比组合物 C-E ，其中的每一种包括各种量的相应混合物。在形成后，然后根据 ASTM D6186 和 SAE 940793 独立地评价这些组合物以测定最终氧化值。换言之，将各种量的混合物 A 和 B 和对比混合物 C-E 添加到 15W-40 油 / 生物柴油燃料的样品中以增加中间氧化值至至少原始条件。不同来说，ASTM D6186 和 SAE 940793 用来测定需要使用的混合物的量以致组合物的最终氧化值等于或甚至大于油本身的初始氧化值。甚至以不同方式来说，使用这些试验测定需要多少混合物使 15W-40 油返回到其原始条件或比原始 / 初始条件甚至更好的条件。比原始 / 初始条件甚至更好的条件由高于初始氧化值的最终氧化值表示。

[0125] ASTM D 6186 是通过加压差示扫描量热法 (PDSC) 测量润滑油的氧化诱导时间的标准试验方法。在这种方法中，称量少量油加入样品盘并放置在试验池中。将该池加热到规定温度，然后用氧气加压。保持该池处于调节的温度和压力直到放热反应发生。测量外推的起始时间并报道为 15W-40 油在规定试验温度下的氧化诱导时间。更具体地说，在 150psi 下进行 ASTM D 6186 并用来评价薄膜氧化。在等温条件下在 200°C 经由高压差示扫描量热法测量氧化诱导时间。

[0126] SAE 940793 还描述为粘度增加试验 (VIT) 并描述在 SAE 论文 #940793 中。在这种方法中，将乙酰丙酮合铁 (III) 降解催化剂添加到 30 克在玻璃氧化管中的 15W-40 油中。在油浴中将该管子加热到 160°C 并让氧气鼓泡通过该 15W-40 油。周期性地取出样品以测定 15W-40 油的运动粘度增加。将这些测量值绘图并通过作图插值法测定直到 375% 粘度增加的时间。更具体地说，进行 SAE 940793 以用可溶性铁催化剂测定粘度增加和本体氧化试验

160°C。

[0127] 上述生物柴油是大豆、菜籽、棕榈或椰子油的甲酯并在 110°C 下在 15mL/min 的空气流下熟化 20 小时。进行这种熟化以模拟在柴油发动机中的燃烧期间的氧化降解。

[0128] 下表 1 给出了当将各种生物柴油燃料以 2 或 6wt % 添加到 15W-40 油中时, 恢复 15W-40 油的原始 ASTM D 6186 值所需要的混合物的重量百分比。

[0129] 表 1

[0130]

	添加到 15W-40 油中的生物柴油燃料 wt%							
	熟化大豆甲酯		熟化菜籽甲酯		熟化棕榈甲酯		熟化椰子甲酯	
	2wt%	6wt%	2wt%	6wt%	2wt%	6wt%	2wt%	6wt%
混合物 A	1.35	1.85	1.3	1.6	1.2	2.0	1.0	2.1
混合物 B	0.90	1.50	<1	1.3	<1	2.0	<1	<1
对比混合物 C	1.25	1.60	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
对比混合物 D	3.00	3.6	2.9	>3	~2	>3	3.0	>3
对比混合物 E	2.65	3.5	2.8	>3	>3	>3	2.7	2.9

[0131] \* 混合物 A 和 B 以 80/20 重量比利用且不以 1 : 1 比例利用, 因为这些混合物在 1 : 1 比例时不是液体, 因此不能被评价

[0132] 下表 2 给出了当将各种生物柴油燃料以 2 或 6wt % 添加到 15W-40 油中时恢复 15W-40 油的原始粘度 (VIT ; SAE 0407930) 所需要的混合物的重量百分比。

[0133] 表 2

[0134]

混合物	添加到 15W-40 油中的生物柴油燃料 wt%							
	熟化大豆甲酯		熟化菜籽甲酯		熟化棕榈甲酯		熟化椰子甲酯	
	2wt%	6wt%	2wt%	6wt%	2wt%	6wt%	2wt%	6wt%
混合物 A	3.0	>3	<1	3.3	<1	<1	<1	<1
混合物 B	1.85	>3	<1	3.4	<1	1.4	1.4	<1
对比混合物 C	>3	>3	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
对比混合物 D	>3	>3	<1	>3	<1	<1	<1	<1
对比混合物 E	>3	>3	<1	>3	<1	<1	<1	<1

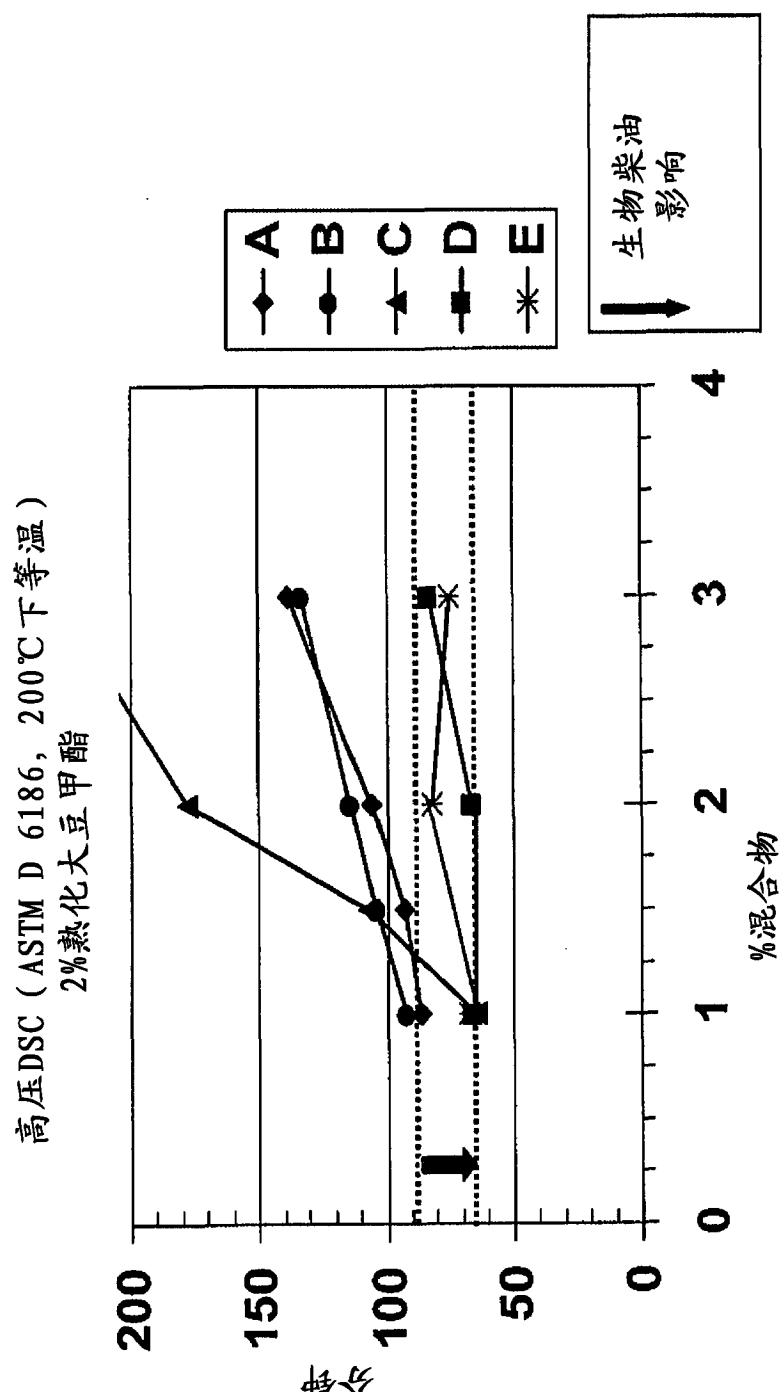
[0135] 给出的数据代表图 1-16 的线图中给出的较大数据组的归纳。在图 1-16 中的一些中,没有评价混合物 C。HDEO 的一些甲酯污染物相对于氧化影响较温和。与这种温和影响相关联的甲酯往往由于它们组成的减少的不饱和度而更为氧化性稳定的。结果,这些甲酯相对于污染呈现较少的实际问题。使用少于 1wt% 的混合物使包括这些甲酯的 15W-40 油恢复到它们的原始条件。这些结果在上述表中指示为“< 1”。

[0136] 上面给出的数据一般性指示向 15W-40 油和本发明混合物中添加 6wt% 生物柴油燃料的影响导致约 45 分钟的氧化诱导时间的减少。上面给出的数据还指示向 15W-40 油和混合物中添加 2wt% 生物柴油燃料的影响导致约 24 分钟的氧化诱导时间的减少。该数据还指示向 15W-40 油和本发明混合物中添加 6wt% 生物柴油燃料的影响导致直到达到在 160℃ 下的 375% 粘度增加时减少了 81 小时。甚至此外,该数据还指示向 15W-40 油和本发明混合物中添加 2wt% 生物柴油燃料的影响导致直到达到在 160℃ 下的 375% 粘度增加时减少了 70 小时。因此,该数据证明本发明的混合物在保护受生物柴油污染的发动机油以防氧化方面是优越的。

[0137] 应该理解的是,所附权利要求书不限于表达所述详述中描述的特定化合物、组合物或方法,它们在落在所附权利要求书范围内的特定实施方案之间可以改变。关于本文用于描述各种实施方案的特定特征或方面而依据的任何马库什组,应意识到的是,不同的,特殊的,和 / 或出乎意料的结果可能从相应马库什组的每个成员获得,而与所有其它马库什成员无关。马库什组的每个成员可以单独地和 / 或组合地被依赖并且为在所附权利要求书范围内的特定实施方案提供足够支持。

[0138] 还应理解,描述本发明各种实施方案所依据的任何范围和子范围独立地和总体地落在所附权利要求书的范围内,并且应理解为描述和考虑所有范围,包括其中的整数和 / 或分数值,即使这些值没有在本文中明确写出。本领域技术人员容易认识到,列举的范围和子范围充分地描述和使得能够实现本发明的各种实施方案,并且这些范围和子范围可以进一步描绘成相关的二分之一、三分之一、四分之一,五分之一等。仅仅作为一个实例,“0.1-0.9”的范围可以进一步描绘成下三分之一,即 0.1-0.3,中间的三分之一,即 0.4-0.6,和上三分之一,即 0.7-0.9,它们单独地且总体地在所附权利要求书范围内,并且可以单独地和 / 或总体地被依赖并且为在所附权利要求书范围内的特定实施方案提供足够支持。另外,关于限定或改变范围的措辞,例如“至少”,“大于”,“少于”,“至多”等,应该理解的是这些措辞包括子范围和 / 或上或下限。作为另一个实例,“至少 10”的范围固有地包括至少 10 至 35 的子范围,至少 10 至 25 的子范围,25-35 的子范围等,并且每个子范围可以单独地和 / 或总体地被依赖并且为在所附权利要求书范围内的特定实施方案提供足够支持。最后,在所公开范围内的个体数字可以被依赖并且为在所附权利要求书范围内的特定实施方案提供足够支持。例如,“1-9”的范围包括各单个整数,例如 3,以及个体数字,包括小数点 (或分数),例如 4.1,它们可以被依赖并且为在所附权利要求书范围内的特定实施方案提供足够支持。

[0139] 已经按举例说明性的方式描述了本发明,并且应该理解的是这些已经使用的术语旨在具有说明的文字的性质而没有限制性质。本发明的许多改进和改变根据上述教导是可能的,并且本发明可以按具体描述以外的其它方式实践。



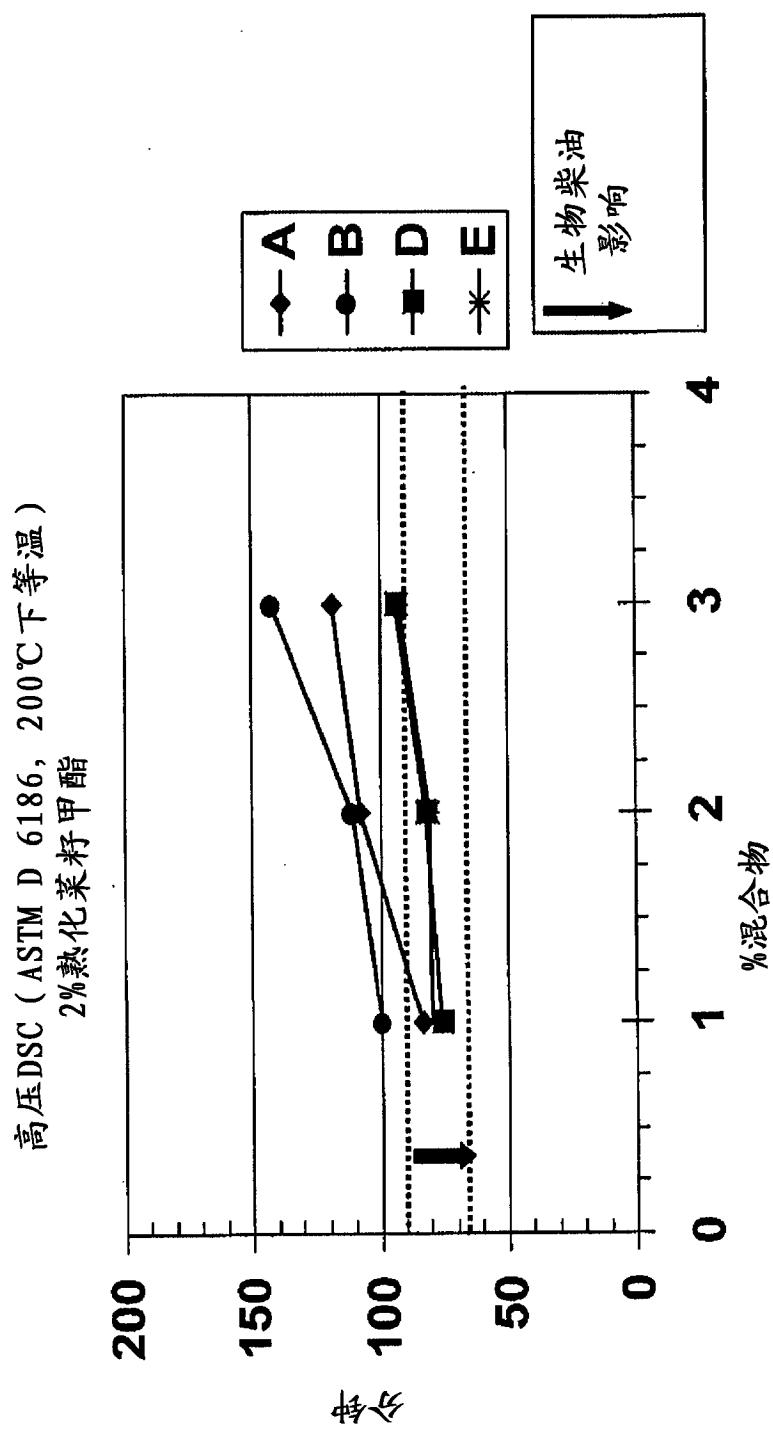


图 2

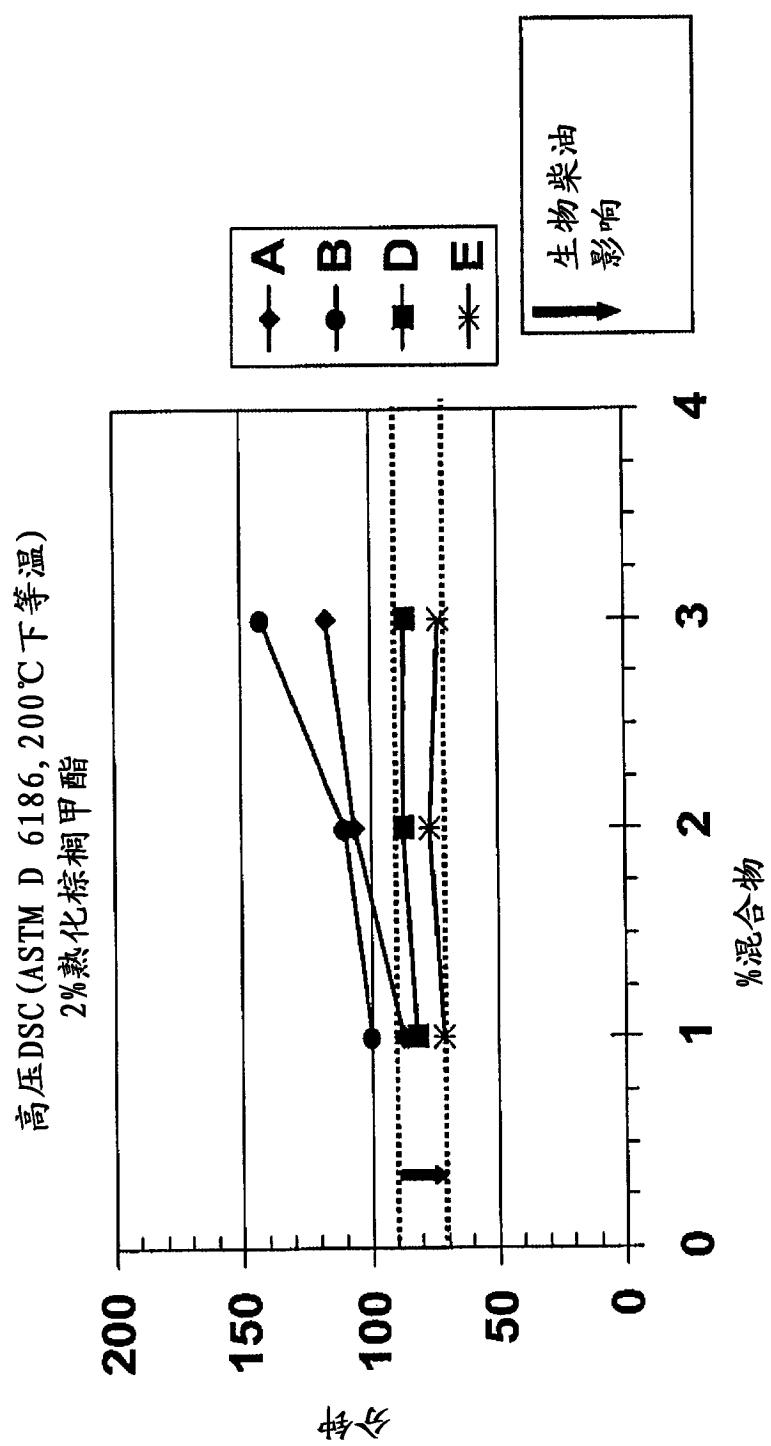


图 3

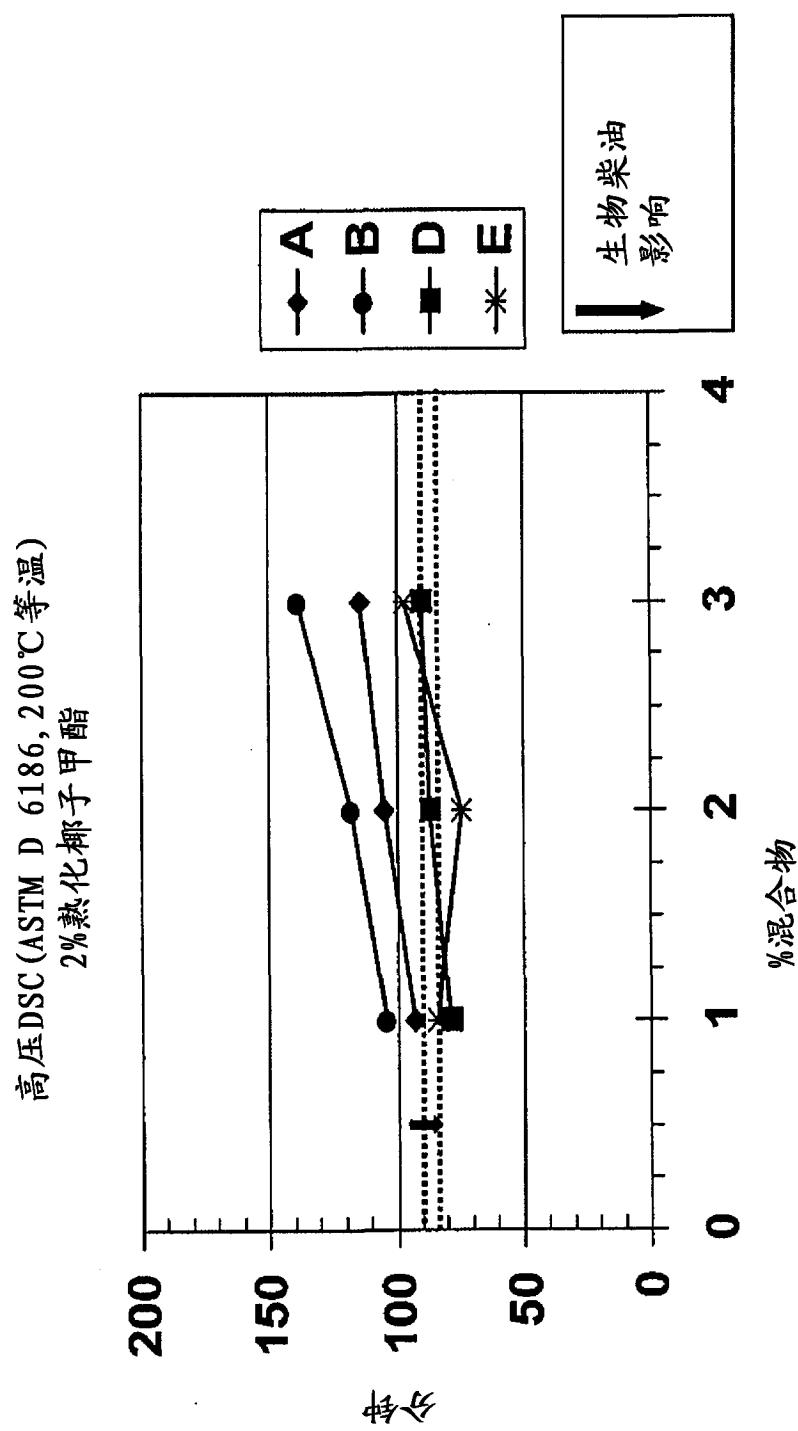
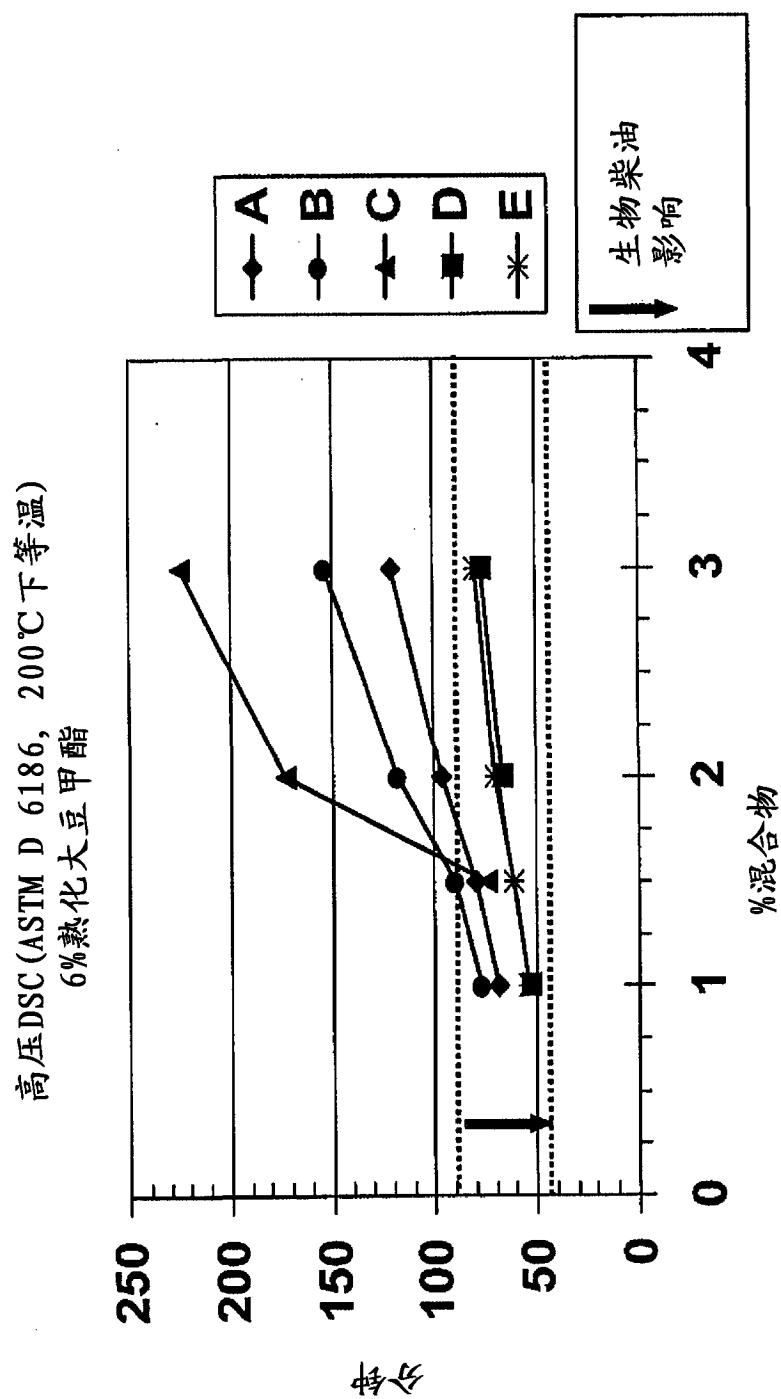


图 4



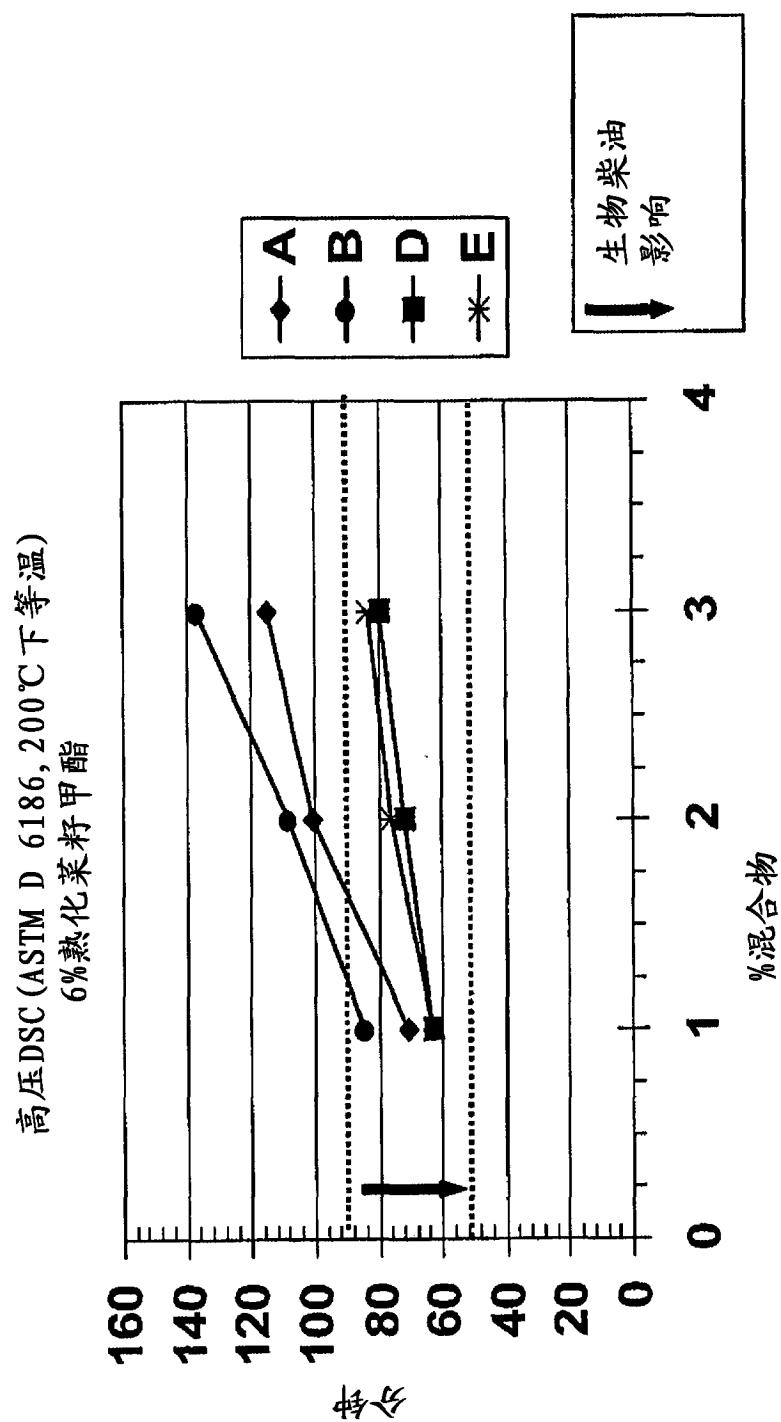


图 6

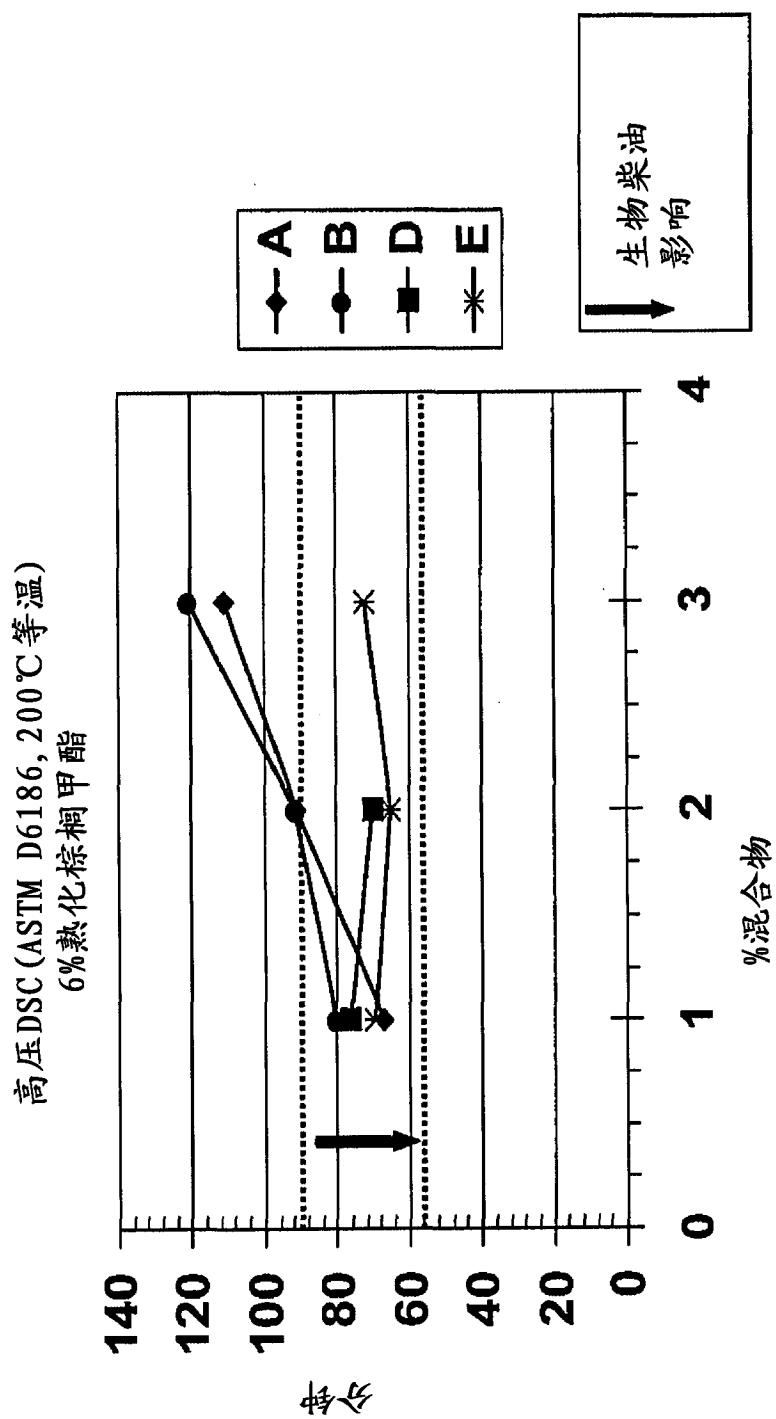


图 7

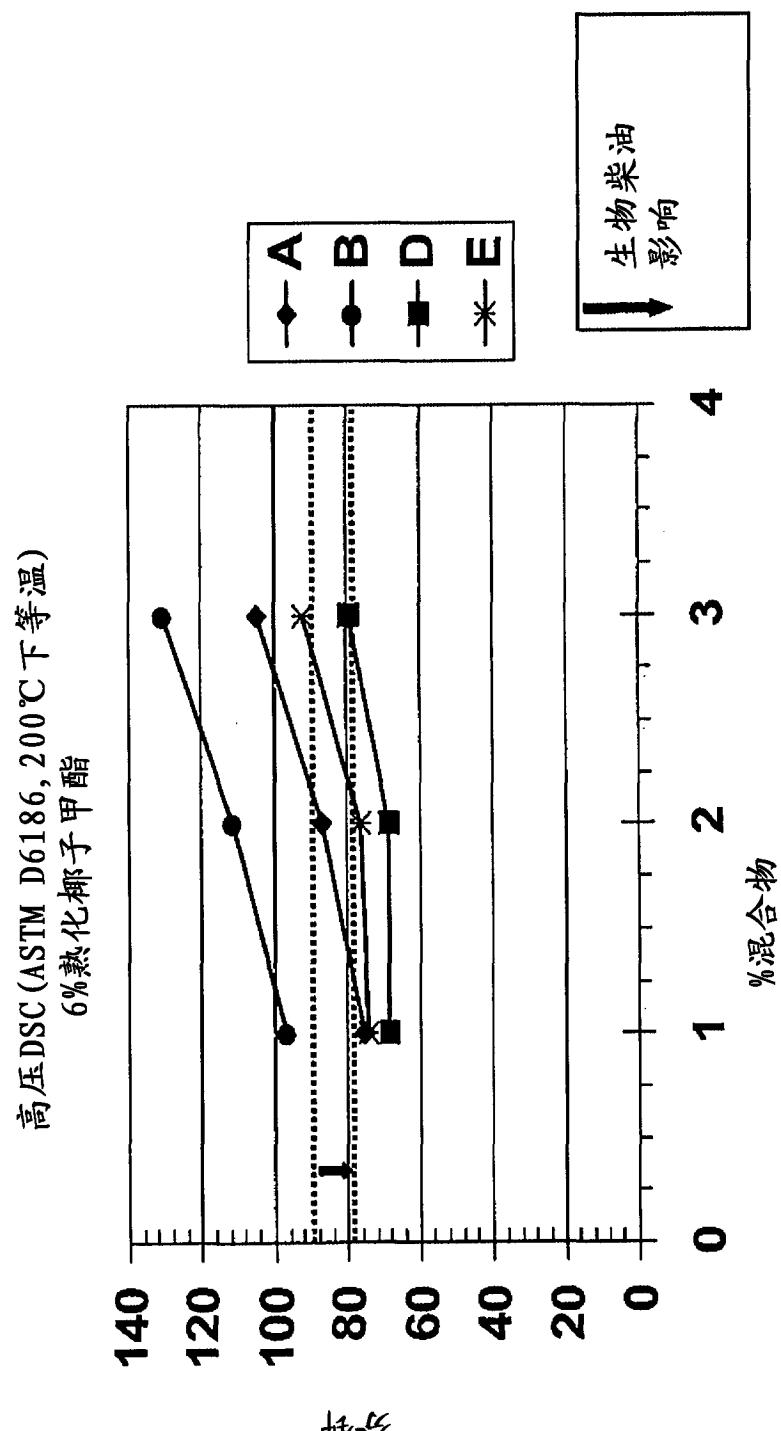


图 8

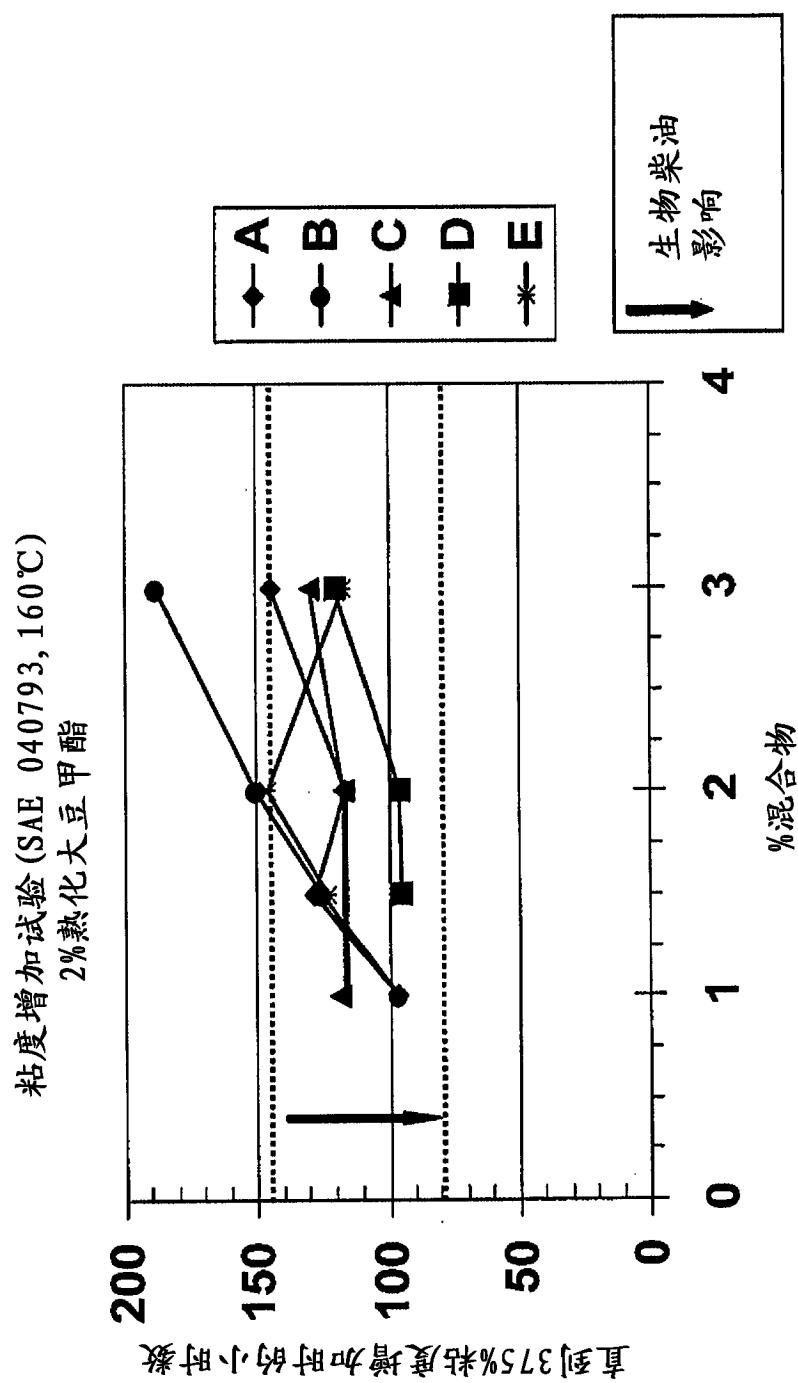


图 9

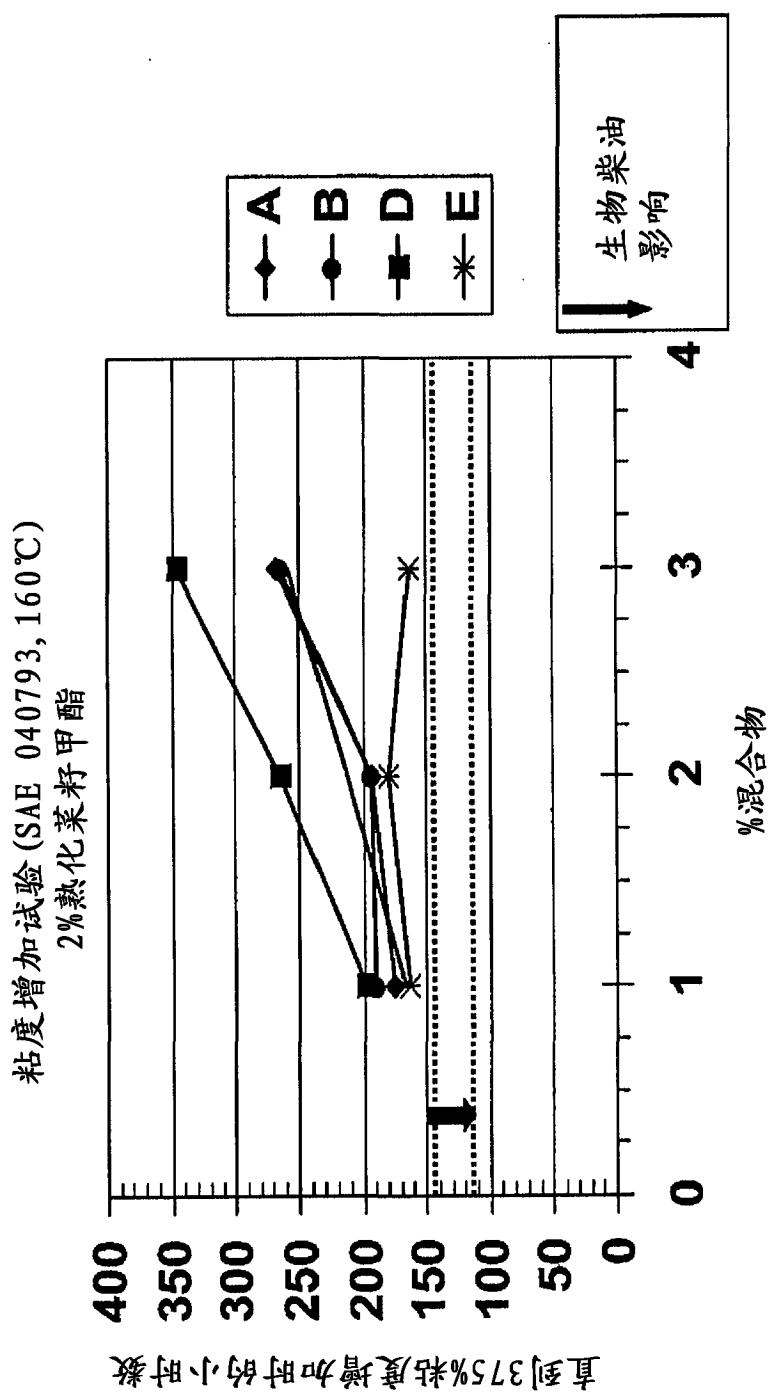


图 10

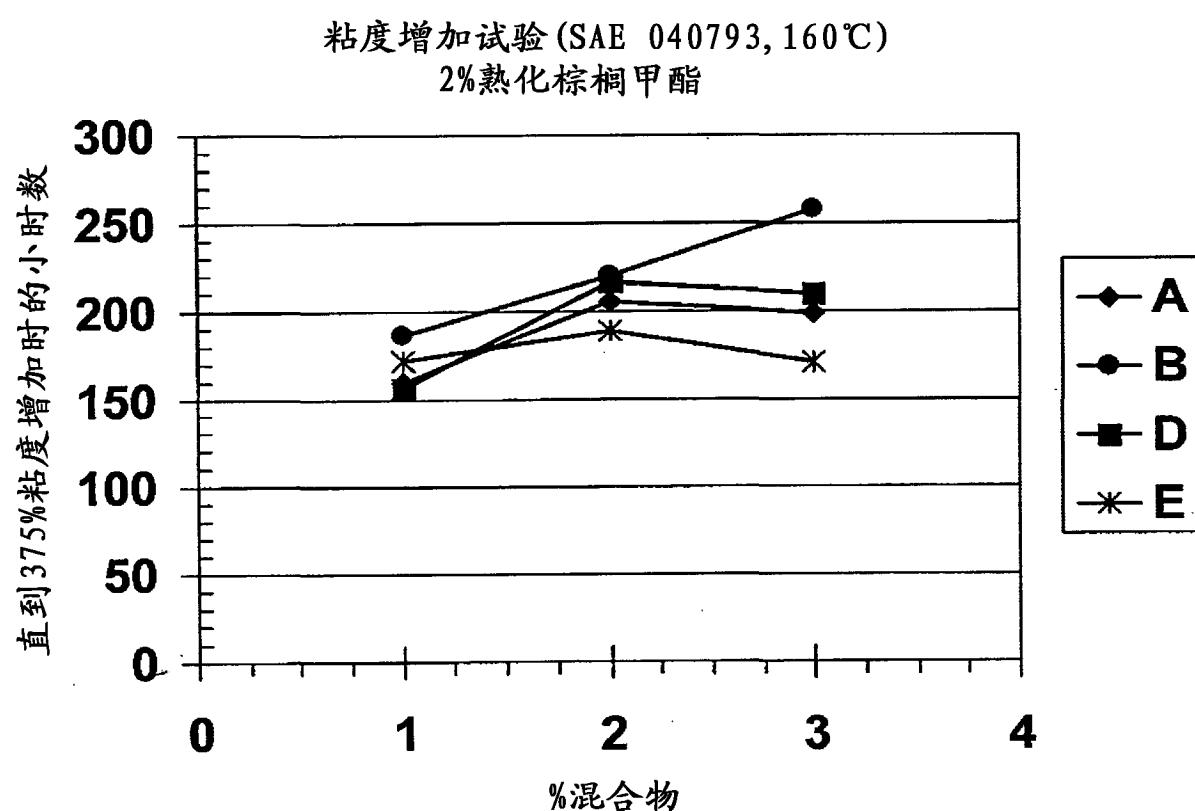


图 11

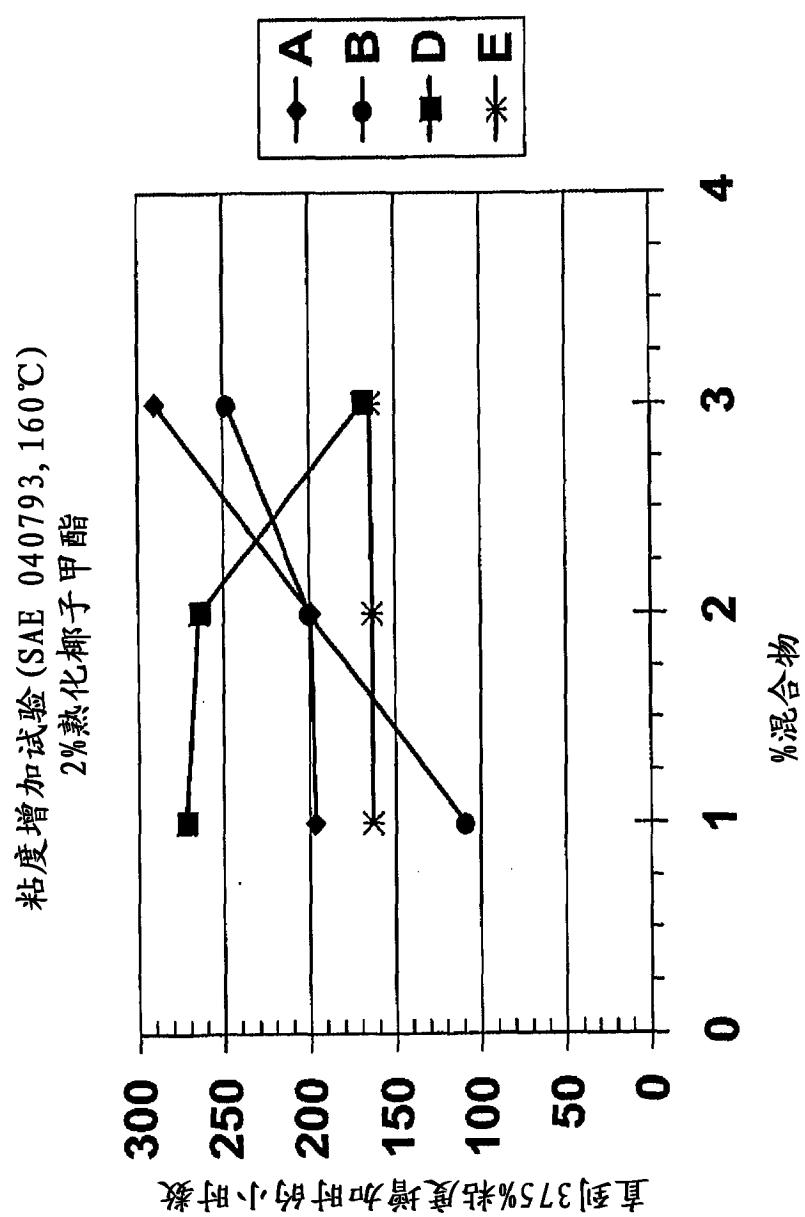


图 12

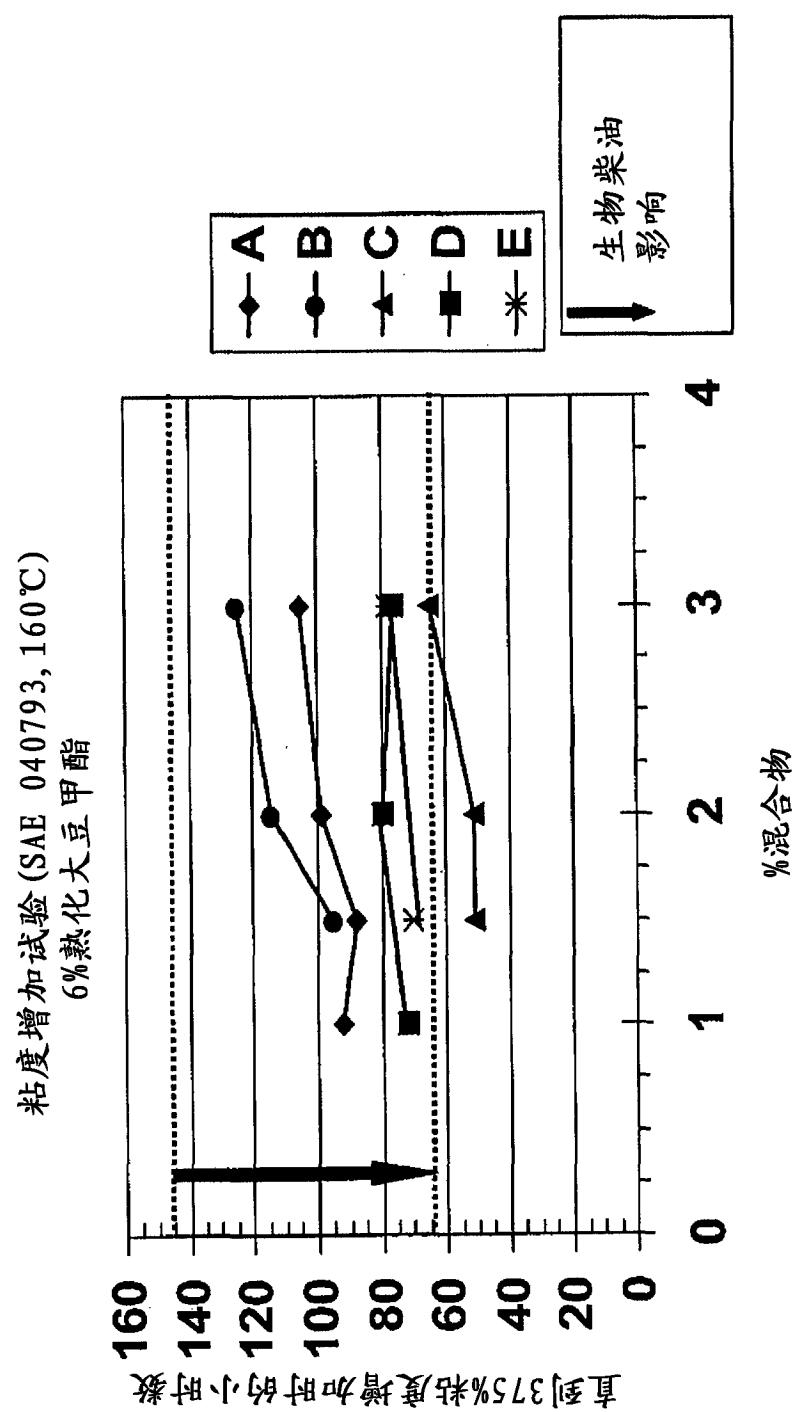


图 13

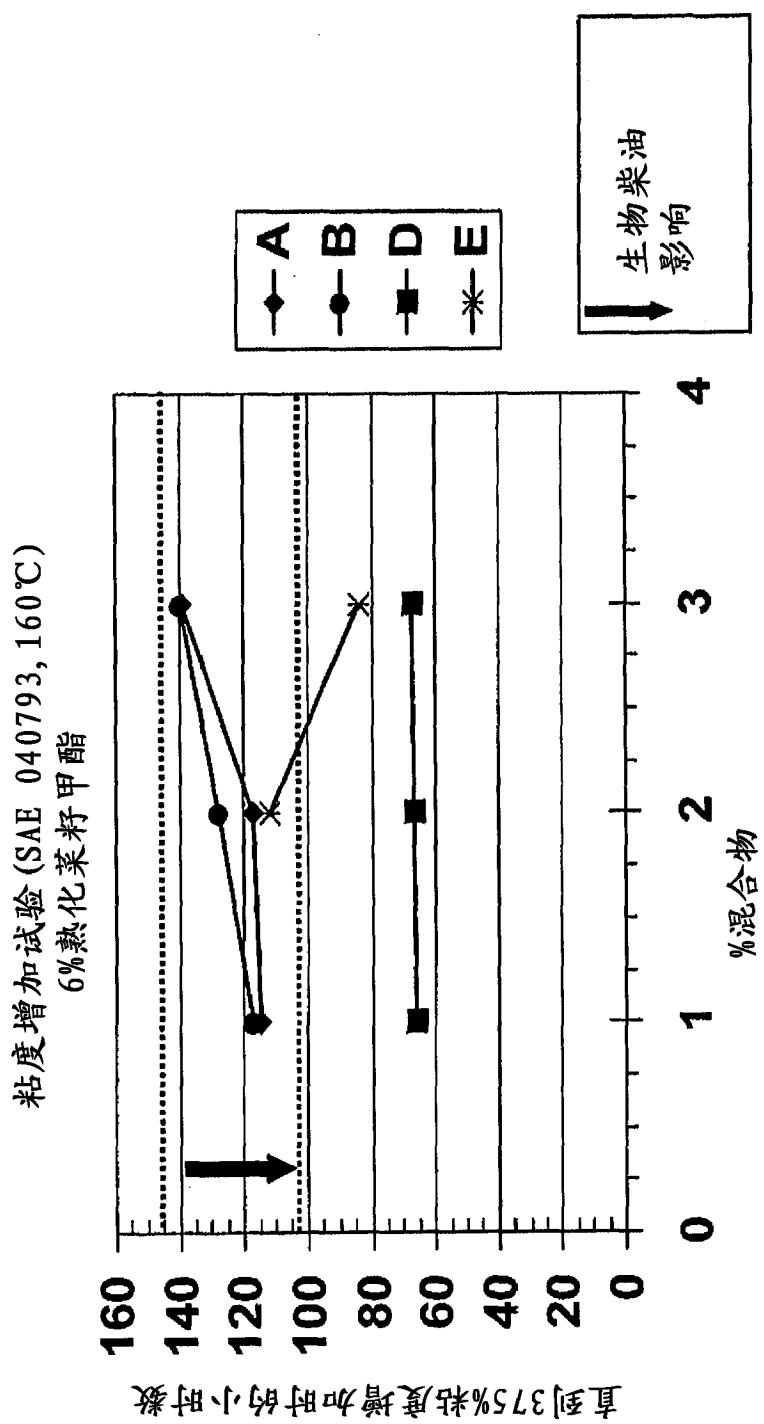


图 14

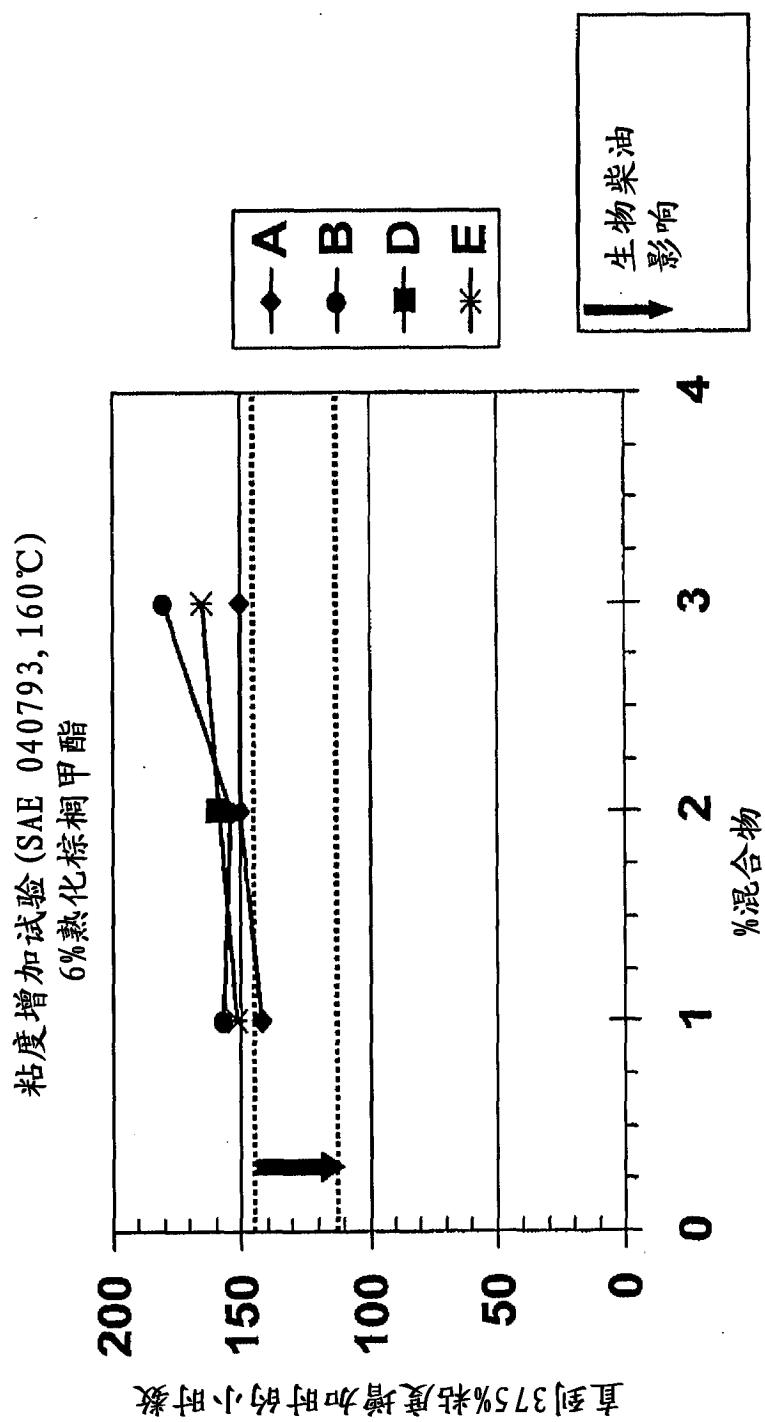


图 15

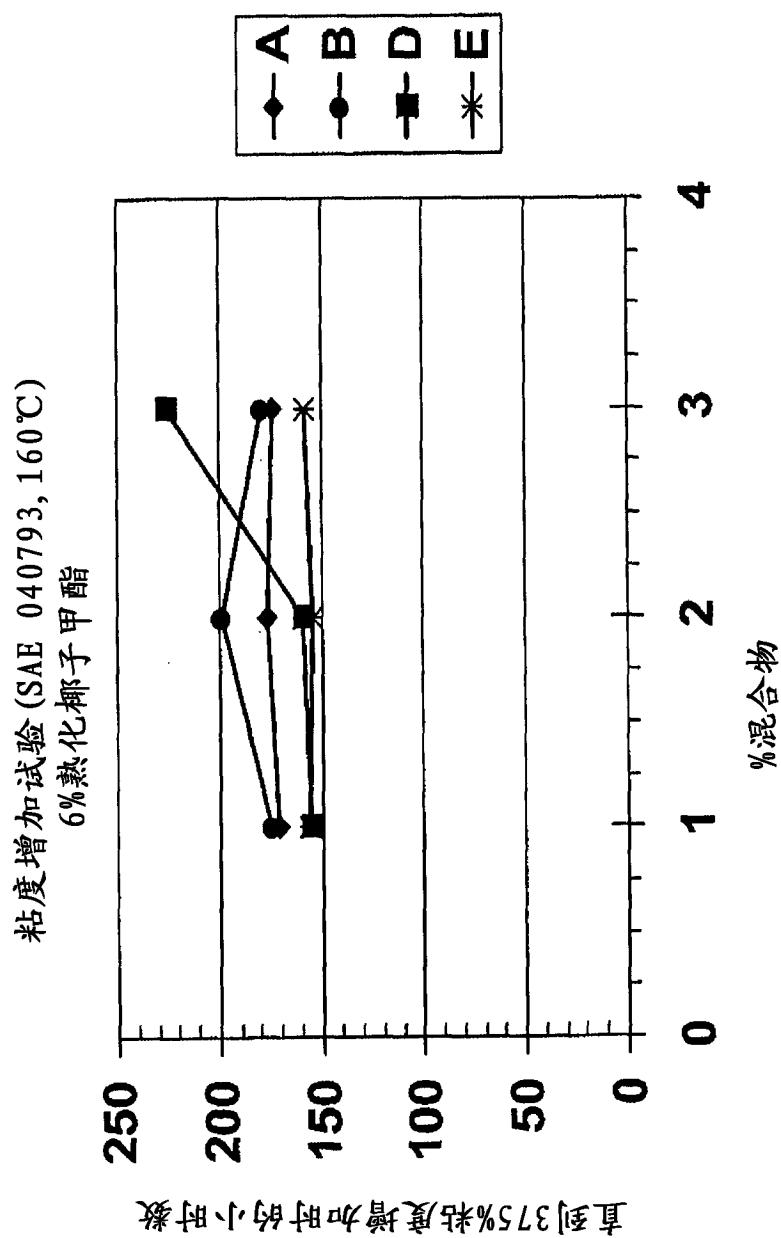


图 16