



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110462011 A

(43)申请公布日 2019. 11. 15

(21)申请号 201780086740.3

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(22)申请日 2017.12.14

代理人 段菊兰 杨思捷

(66)本国优先权数据

PCT/CN2016/110350 2016.12.16 CN

(51)Int.Cl.

C10M 169/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.08.16

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/082929 2017.12.14

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2018/109128 EN 2018.06.21

(71)申请人 卡斯特罗尔有限公司

地址 英国雷丁

(72)发明人 A.布雷克斯皮尔 G.D.兰布

J.M.雷德肖 K.R.韦斯特 R.耶茨

权利要求书4页 说明书36页 附图1页

(54)发明名称

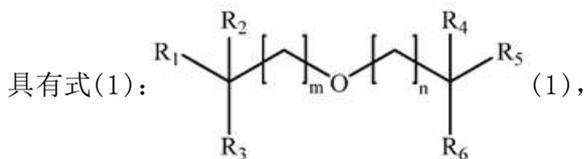
基于醚的润滑剂组合物、方法和用途

(57)摘要

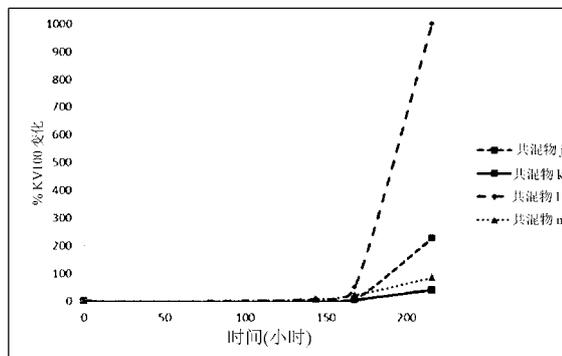
本发明提供一种润滑剂组合物,其包含具有润滑粘度的基础油,其中该基础油包含式(A)的

醚基础油料: R_a-O-R_b (A), 其中: R_a 和 R_b

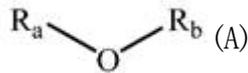
是脂族烃基,且可以相同或不同;润滑剂组合物进一步包含至少一种胺类抗氧化剂和至少一种酚类抗氧化剂。在一些实施方案中,醚基础油料



其中: R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 如本文中所定义。润滑剂组合物可用于润滑内燃发动机中的表面以及用于改善发动机和/或车辆,例如与内燃发动机相关联的机动车辆的燃料经济性性能和/或活塞清洁性能。



1. 一种润滑剂组合物,其包含具有润滑粘度的基础油,其中所述基础油包含式(A)的醚基础油料:



其中: R_a 和 R_b 是脂族烃基,且可以相同或不同;

所述润滑剂组合物进一步包含至少一种胺类抗氧化剂和至少一种酚类抗氧化剂。

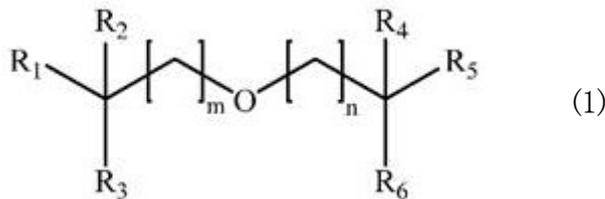
2. 权利要求1所述的润滑剂组合物,其中 R_a 和 R_b 中的至少一者是支链烷基、烷氧基取代的烷基或环烷基取代的烷基。

3. 权利要求2所述的润滑剂组合物,其中 R_a 和 R_b 独立地选自烷基、烷氧基取代的烷基或环烷基取代的烷基,条件是,当 R_a 和 R_b 均为烷基时, R_a 和 R_b 中的至少一者、优选二者是支链烷基;且优选其中 R_a 和 R_b 独立地选自 C_{1-30} 烷基,例如 C_{2-26} 烷基或 C_{3-24} 烷基; C_{5-30} 环烷基取代的烷基,例如 C_{5-25} 环烷基取代的烷基或 C_{2-30} 烷氧基取代的烷基,例如 C_{2-20} 烷氧基取代的烷基。

4. 权利要求1至3中任一项所述的润滑剂组合物,其中 R_a 比 R_b 含有更多的碳原子。

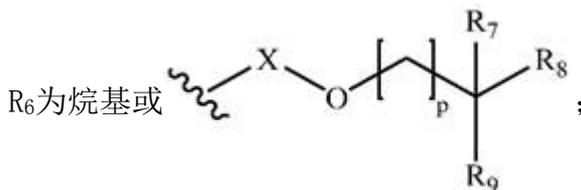
5. 权利要求1至4中任一项所述的润滑剂组合物,其中 R_a 含有12至30个碳原子,优选12至26个碳原子,和/或 R_b 含有2至20个碳原子,优选2至12个碳原子。

6. 权利要求1至5中任一项所述的润滑剂组合物,其中所述醚基础油料具有式(1):



其中: R_1 和 R_2 是烷基,或者与它们所连接的碳原子一起为环烷基;

R_3 、 R_4 和 R_5 为H或烷基;



其中: R_7 和 R_8 为H、烷基,或者与它们所连接的碳原子一起为环烷基;

R_9 是H或烷基;

X是亚烷基或不存在;以及

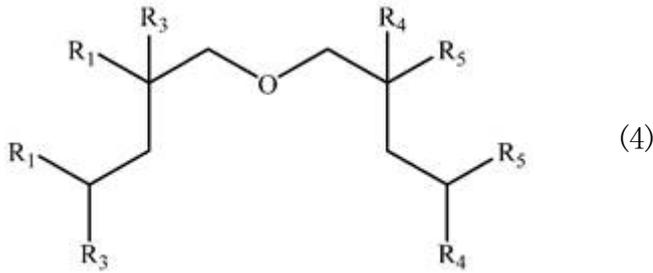
p是0、1、2或3;且

m和n是0、1、2或3,其中当 R_4 和 R_5 是H时,m是0。

7. 权利要求6所述的润滑剂组合物,其中 R_1 和 R_2 是 C_{1-15} 烷基,或者与它们所连接的碳原子一起为 C_{5-30} 环烷基,例如 C_{2-12} 烷基,或者与它们所连接的碳原子一起为 C_{5-25} 环烷基;和/或其中 R_3 、 R_4 和 R_5 是H或 C_{1-15} 烷基,例如H或 C_{2-12} 烷基,优选其中 R_5 是H。

8. 权利要求6或权利要求7所述的润滑剂组合物,其中m和n是0、1或2,例如0或1。

9. 权利要求6至8中任一项所述的润滑剂组合物,其中所述醚基础油料具有式(4):



其中： R_1 和 R_4 是烷基；

R_3 和 R_5 是H或烷基；优选其中：

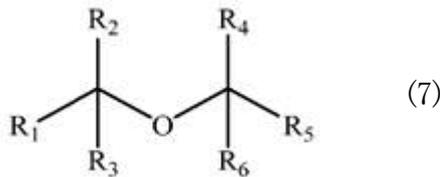
R_1 是 C_{4-12} 烷基，例如 C_{6-10} 烷基；

R_3 是H；

R_4 是 C_{1-10} 烷基，例如 C_{2-8} 烷基；且

R_5 是H。

10. 权利要求6至8中任一项所述的润滑剂组合物，其中所述醚基础油料具有式(7)：



其中： R_1 和 R_2 是烷基，或者与它们所连接的碳一起为环烷基；

R_3 、 R_4 和 R_5 是H或烷基；且

R_6 是烷基。

11. 权利要求1至10中任一项所述的润滑剂组合物，其中所述醚基础油料含有总数为20至50，例如25至45，例如28至40或28至36的碳原子。

12. 权利要求1至11中任一项所述的润滑剂组合物，其中所述醚基础油料由生物衍生原料制备；优选其中所述醚基础油料含有大于50重量%，例如大于70重量%或大于80重量%的生物基碳。

13. 权利要求1至12中任一项所述的润滑剂组合物，其中所述润滑剂组合物的所述基础油包含大于10重量%，例如大于25重量%或大于40重量%的所述醚基础油料和/或其中所述润滑剂组合物包含大于50重量%，例如大于65重量%或大于80重量%的所述基础油。

14. 权利要求13所述的润滑剂组合物，其中所述润滑剂组合物的所述基础油进一步包含选自以下的基础油料：I类基础油料、II类基础油料、III类基础油料、IV类基础油料和V类基础油料、及其混合物，优选其中所述基础油进一步包含III类基础油料。

15. 权利要求1至14中任一项所述的润滑剂组合物，其中所述润滑剂组合物具有以下项的至少之一：

在40 °C下，小于60 cSt，例如小于55 cSt或小于50 cSt的运动粘度；

在100 °C下，小于12 cSt，例如小于10 cSt或小于9.5 cSt的运动粘度；

大于100，例如大于110或大于120的粘度指数；

在150 °C和 10^6 s^{-1} 的剪切速率下，不大于3 cP，例如不大于2.8 cP的粘度；和

小于25重量%，例如不超过20重量%、小于15重量%或小于10重量%的诺亚克挥发度。

16. 权利要求1至15中任一项所述的润滑剂组合物，其中所述润滑剂组合物具有以下项

的至少之一：

经CEC-L-088-02测试,由40 °C下绝对粘度增加不超过45 cSt,例如不超过35 cSt或不超过25 cSt指示的氧化稳定性性能;

经CEC-L-109-14测试,由100 °C下运动粘度的增加在216小时小于200%,优选小于150%,和/或100 °C下运动粘度的增加在168小时小于200%,优选小于150%指示的氧化稳定性性能;

经CEC-L-054-96测试,至少2.5%,例如至少3%的燃料经济性性能;以及

经CEC-L-088-02测试,由综合活塞评价为至少8.5,例如9指示的活塞清洁性能。

17. 权利要求1至16中任一项所述的润滑剂组合物,其中所述润滑剂组合物中胺类抗氧化剂与酚类抗氧化剂的重量比为4:1至1:4,优选3:1至1:3,更优选2:1至1:2。

18. 权利要求1至17中任一项所述的润滑剂组合物,其中按所述润滑剂组合物的重量计,所述润滑剂组合物中胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂的总合并量不超过4.0%、不超过3.0%、不超过2.5%或不超过2.0%。

19. 权利要求1至18中任一项所述的润滑剂组合物,其中按所述润滑剂组合物的重量计,所述润滑剂组合物中胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂的总合并量为至少0.25%、至少0.5%或至少0.75%。

20. 权利要求1至19中任一项所述的润滑剂组合物,其中按所述润滑剂组合物的重量计,所述润滑剂组合物中非胺类抗氧化剂和非酚类抗氧化剂的总量不超过1.0%、不超过0.75%或不超过0.5%。

21. 权利要求1至20中任一项所述的润滑剂组合物,其中所述至少一种酚类抗氧化剂选自烷基化单酚、烷基化氢醌、羟基化硫代二苯基醚、亚烷基双酚、酰氨基苯酚和硫化烷基苯酚、及其碱金属盐和碱土金属盐。

22. 权利要求1至21中任一项所述的润滑剂组合物,其中所述至少一种酚类抗氧化剂选自2-叔丁基-4-庚基苯酚、2-叔丁基-4-辛基苯酚、2-叔丁基-4-十二烷基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁基-4-庚基苯酚、2,6-二叔丁基-4-十二烷基苯酚、2-甲基-6-叔丁基-4-庚基苯酚、2-甲基-6-叔丁基-4-十二烷基苯酚、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、2'-双(4-庚基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-双(4-辛基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-双(4-十二烷基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-双(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基-双(2,6-二叔丁基苯酚)及其衍生物。

23. 权利要求1至22中任一项所述的润滑剂组合物,其中所述至少一种胺类抗氧化剂选自烷基化和非烷基化的芳族胺、烷基化二苯胺、N-烷基化苯二胺、苯基- α -萘胺和烷基化苯基- α -萘胺。

24. 权利要求1至23中任一项所述的润滑剂组合物,其中所述至少一种胺类抗氧化剂选自p,p'-二辛基苯胺、叔辛基苯基- α -萘胺、p-辛基苯基- α -萘胺、一辛基二苯基胺、N,N'-二(2-萘基)-p-苯二胺、苯基-1-萘胺、苯基-2-萘胺、烷基苯基-1-萘胺、烷基苯基-2-萘胺、及其衍生物。

25. 权利要求1至24中任一项所述的润滑剂组合物,其中基于所述润滑剂组合物的总重量计,所述润滑剂组合物中所含的磷的量小于0.5 wt.%,优选为0.001至0.3 wt.%,更优选为0.025至0.2 wt.%,且甚至更优选为0.04至0.12 wt.%。

26. 权利要求1至25中任一项所述的润滑剂组合物,其中所述润滑剂组合物中所含的硼的量为0.005 wt.%至0.05 wt.%,优选为0.0075 wt.%至0.035 wt.%。

27. 权利要求1至26中任一项所述的润滑剂组合物,其中所述润滑剂组合物包含一种或更多种二烷基二硫代磷酸金属盐,优选为二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)的形式,其量为0.01 wt.%至10.0 wt.%,优选为0.1 wt.%至5 wt.%,更优选为0.2 wt.%至2.5 wt.%且甚至更优选为0.3 wt.%至1.0 wt.%。

28. 一种制备润滑剂组合物的方法,所述方法包括提供如权利要求1至14任一项中所定义的基础油,以及将所述基础油与至少一种胺类抗氧化剂和至少一种酚类抗氧化剂以及任选地一种或更多种额外的润滑剂添加剂共混,以便制备所述润滑剂组合物。

29. 一种润滑表面的方法,所述方法包括向所述表面供应根据权利要求1至27任一项中所述的润滑剂组合物,例如其中向内燃发动机中的表面供应所述润滑剂组合物。

30. 根据权利要求1至27中任一项的润滑剂组合物用于润滑表面的用途,例如其中所述润滑剂组合物用于润滑内燃发动机中的表面。

31. 如权利要求1至12任一项中所定义的醚基础油料用于降低润滑剂组合物中所要求的抗氧化剂的量以便所述润滑剂组合物实现特定水平的氧化稳定性性能的用途,所述润滑剂组合物包含至少一种胺类抗氧化剂和至少一种酚类抗氧化剂。

32. 一种改善发动机和/或车辆,例如与内燃发动机相关联的机动车辆的燃料经济性性能和/或活塞清洁性能的方法,其包括向所述发动机和/或所述车辆提供根据权利要求1至27中任一项的润滑剂组合物的步骤。

33. 根据权利要求1至27中任一项的润滑剂组合物改善发动机和/或车辆,例如与内燃发动机相关联的机动车辆的燃料经济性性能和/或活塞清洁性能的用途。

基于醚的润滑剂组合物、方法和用途

[0001] 本发明涉及含有基础油的润滑剂组合物，该基础油包含某种醚基础油料 (basestock)，其适用于意欲在内燃发动机中使用的润滑剂组合物。还提供了润滑剂组合物和醚基础油料的方法和用途。

[0002] 背景

[0003] 润滑组合物通常包含具有润滑粘度的基础油连同一种或更多种添加剂，以递送包括例如以下的性质：减少的摩擦和磨损、改善的粘度指数、改善的分散性、清净性、和耐氧化及腐蚀性。润滑剂基础油可包含一种或更多种润滑基础油料。

[0004] 汽车发动机润滑剂中使用的润滑剂基础油料通常获自石油化学来源，例如可作为在精炼原油过程中分离的高沸点馏分或者作为来自石油化学来源的原料的化学反应产物来获得它们。润滑剂基础油料也可由费-托蜡制备。

[0005] 根据API标准1509“ENGINE OIL LICENSING AND CERTIFICATION SYSTEM (发动机油许可和认证系统)”，第17版，附录E (2013年10月，连同2015年3月勘误表)，可将润滑剂基础油料分类为I、II、III、IV和V类基础油料，如表1中所列出。

[0006] 表1

[0007]

类	饱和烃含量 (重量%) ASTM D2007		硫含量 (重量%)		粘度指数 ASTM D2270
			ASTM D2622、D4294、 D4927、D3120 或 D1552		
I	< 90	和/或	> 0.03	和	≥ 80 且 < 120
II	≥ 90	和	≤ 0.03	和	≥ 80 且 < 120
III	≥ 90	和	≤ 0.03	和	≥ 120
IV	聚 α -烯烃				
V	不在 I、II、III 或 IV 类中的所有基础油料				

[0008] 通常通过已知方法制造I类基础油料，所述方法包括例如溶剂提取和溶剂脱蜡，或溶剂提取和催化脱蜡。通常通过已知方法制造II类和III类基础油料，所述方法包括例如催化氢化和/或催化加氢裂化，以及催化加氢异构化。IV类基础油料包括例如α-烯烃的氢化低聚物。

[0009] 基础油料具有用于赋予包含其的润滑剂组合物的性质的组合是合意的。在一些情况下，例如在乘用车发动机油中，基础油料在润滑剂组合物上赋予低的粘度分布可能是合意的，因为这导致改善的燃料经济性。特别地，合意的是，基础油料具有低的运动粘度以及良好的低温粘度特性，例如如使用微型旋转粘度计 (MRV) 测量的低倾点或低粘度。然而，一般趋势是对于基础油的粘度分布的改善 (即，粘度参数的降低) 伴随着不合意的挥发度增

[0025] m和n是0、1、2或3,条件是,当R₄和R₅是H时,m是0。

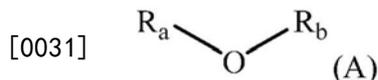
[0026] 还提供制备润滑剂组合物的方法。

[0027] 还提供使用润滑剂组合物来润滑表面的方法、以及润滑剂组合物用于润滑表面的用途。

[0028] 还提供改善润滑剂组合物的氧化稳定性、以及改善发动机和/或车辆(例如与内燃发动机相关联的机动车辆)的燃料经济性性能和/或活塞清洁性能的方法和用途。

[0029] 详述

[0030] 提供润滑剂组合物,其包含具有润滑粘度的基础油,其中基础油包含式(A)的醚基础油料:



[0032] 其中:R_a和R_b是脂族烃基,且可以相同或不同;

[0033] 润滑剂组合物进一步包含至少一种胺类抗氧化剂和至少一种酚类抗氧化剂。

[0034] 用于本发明的目的,除非另有指出,否则如本文中使用的以下术语应理解为具有下列含义:

[0035] 如本文中使用的术语“脂族烃基”是指包含氢和碳原子的基团,其中一个或更多个碳原子可任选被-0-置换,该基团可以是饱和或不饱和的,优选为饱和的,且含有1至40个碳原子。烃基的实例包括含有2至80个碳原子,例如3至26个碳原子或4至24个碳原子的烃基。在一个或更多个碳原子被-0-置换的情况下,优选2%至35%或5%至25%的碳原子被-0-置换。在其它实例中,脂族烃基具有1至3个碳原子被-0-置换,例如2个碳原子被-0-置换。在其它实例中,没有碳原子被-0-置换。

[0036] 脂族烃基的实例包括无环基团、非芳族环状基团和包含无环部分和非芳族环状部分二者的基团。脂族烃基可以是直链或支链。脂族烃基包括所规定的一价基团和多价基团。一价烃基的实例包括烷基、烯基、炔基和碳环基(例如环烷基或环烯基)。

[0037] 如本文中使用的术语“烷基”是指一价直链或支链烷基部分,其含有1至40个碳原子。烷基的实例包括含有1至30个碳原子,例如2、3或4个碳原子至24、25或26个碳原子,例如1至20个碳原子、1至14个碳原子、2至26个碳原子和3至24个碳原子的烷基。特别的实例包括含有1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29和30个碳原子的烷基。烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基等等。除非另外具体指出,否则术语“烷基”不包括任选的取代基。

[0038] 如本文中使用的术语“环烷基”是指一价饱和的脂族烃基部分,其含有3至40个碳原子,且含有至少一个环,其中所述环具有至少3个环碳原子。本文提及的环烷基可任选具有与其连接的烷基。环烷基的实例包括含有3至16个碳原子,例如3至10个碳原子的环烷基。特别的实例包括含有3、4、5或6个环碳原子的环烷基。环烷基的实例包括属于单环、多环(例如双环)或桥环体系的基团。环烷基的实例包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基等等。

[0039] 如本文中使用的术语“烯基”是指一价直链或支链烃基(alkyl group),其含有2至40个碳原子,并且另外含有至少一个碳-碳双键,除非规定,否则碳-碳双键具有E或Z构型。烯基的实例包括含有2至28个碳原子,例如3至26个碳原子,例如4至24个碳原子的烯基。特别的实例包括含有2、3、4、5或6个碳原子的烯基。烯基的实例包括乙烯基、2-丙烯基、1-丁烯

基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基等等。

[0040] 术语“亚烷基”是指二价直链或支链饱和烃基，其由氢和碳原子组成，并且含有1至30个碳原子。亚烷基的实例包括含有1至20个碳原子，例如1至12个碳原子，例如1至10个碳原子的亚烷基。特别的实例包括含有1、2、3、4、5或6个碳原子的亚烷基。

[0041] 如本文中使用的术语“烷氧基”是指-O-烷基，其中烷基如本文所定义。在一些实例中，烷氧基含有1至40个碳原子，例如1至28个碳原子或1至26个碳原子，或1至24个碳原子，例如1至10个碳原子。特别的实例包括含有1、2、3、4、5或6个碳原子的烷氧基。烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基等等。

[0042] 术语“烷氧基取代的烷基”和“环烷基取代的烷基”是指直链或支链烷基，其中烷基链的一个氢分别被如本文所述的烷氧基或环烷基置换。

[0043] 在一些实施方案中，式(A)的 R_a 和 R_b 中的至少一者是烷基是支链烷基、烷氧基取代的烷基或环烷基取代的烷基。

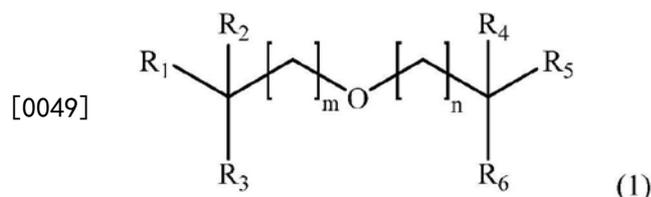
[0044] 在一些实施方案中，式(A)的 R_a 和 R_b 独立地选自烷基、烷氧基取代的烷基和环烷基取代的烷基，条件是，在 R_a 和 R_b 均为烷基的情况下， R_a 和 R_b 中的至少一者是支链烷基。在优选的实施方案中，当 R_a 和 R_b 均为烷基时， R_a 和 R_b 均为支链烷基。

[0045] 在一些实施方案中，式(A)的 R_a 和 R_b 独立地选自 C_{1-30} 烷基，例如 C_{2-20} 烷基； C_{5-30} 环烷基取代的烷基，例如 C_{5-25} 环烷基取代的烷基；或 C_{2-30} 烷氧基取代的烷基，例如 C_{2-20} 烷氧基取代的烷基。

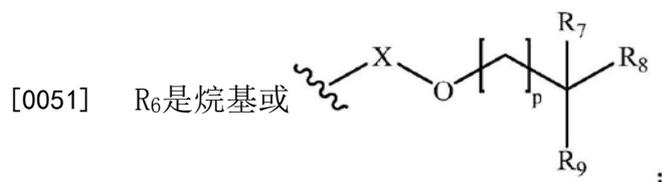
[0046] 在一些实施方案中，式(A)的 R_a 含有比 R_b 更多的碳原子。

[0047] 在一些实施方案中，式(A)的 R_a 含有12至30个碳原子、优选12至26个碳原子，和/或 R_b 含有2至20个碳原子、优选2至12个碳原子。

[0048] 在特别优选的实施方案中，润滑剂组合物的醚基础油料是式(1)的化合物：



[0050] 其中： R_1 和 R_2 是烷基，或者与它们所连接的碳原子一起为环烷基； R_3 、 R_4 和 R_5 是H或烷基；



[0052] 其中： R_7 和 R_8 是H、烷基，或者与它们所连接的碳原子一起为环烷基；

[0053] R_9 是H或烷基；

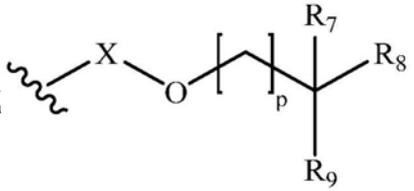
[0054] X是亚烷基或不存在；以及

[0055] p是0、1、2或3；且

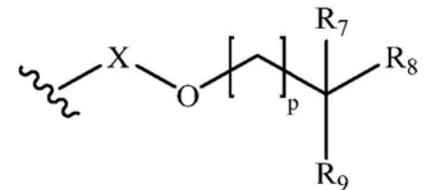
[0056] m和n是0、1、2或3，条件是，当 R_4 和 R_5 是H时，m是0。

[0057] 在一些实施方案中, R_1 和 R_2 是 C_{1-15} 烷基, 或者与它们所连接的碳原子一起为 C_{5-30} 环烷基, 例如 C_{2-12} 烷基, 或者与它们所连接的碳原子一起为 C_{5-25} 环烷基。

[0058] 在一些实施方案中, R_3 、 R_4 和 R_5 是H或 C_{1-15} 烷基, 例如H或 C_{2-12} 烷基。优选地, R_5 是H。

[0059] 在一些实施方案中, R_6 是 C_{1-20} 烷基或  例如 C_{1-16} 烷基

或

[0060] 

[0061] 在一些实施方案中, R_7 和 R_8 是H、 C_{1-20} 烷基, 或者与它们所连接的碳原子一起为 C_{5-30} 环烷基, 例如H、 C_{2-12} 烷基, 或者与它们所连接的碳原子一起为 C_{5-25} 环烷基。优选地, R_7 和 R_8 是 C_{1-20} 烷基, 例如 C_{2-12} 烷基。

[0062] 在一些实施方案中, R_9 是H或 C_{1-20} 烷基, 例如H或 C_{2-12} 烷基。优选地, R_9 是H。

[0063] 在一些实施方案中, X是 C_{1-20} 亚烷基, 例如 C_{3-15} 亚烷基。

[0064] 在一些实施方案中, p是0、1或2, 例如0或1。

[0065] 在一些实施方案中, m和n是0、1或2, 例如0或1。

[0066] R_1 和 R_2 如所描述地为烷基, 或者与它们所连接的碳原子一起为环烷基。将理解, 在 R_1 和 R_2 均为烷基的情况下, 它们可以彼此相同或不同。类似的考虑应用于被定义为一组取代基的一部分的其它取代基。因此, 该考虑应用于例如 R_3 、 R_4 和 R_5 ; 应用于 R_7 和 R_8 ; 以及应用于由m和n取的值。例如, 在将 R_3 、 R_4 和 R_5 描述为H或烷基的情况下, 将理解, R_3 、 R_4 和 R_5 各自可以为H, R_3 、 R_4 和 R_5 各自可以为烷基, 或者 R_3 、 R_4 和 R_5 的一个子集可以为H且 R_3 、 R_4 和 R_5 的另一子集可以为烷基。在 R_3 、 R_4 和 R_5 或其子集是烷基的情况下, R_3 、 R_4 和 R_5 各自可以为相同的烷基, 或者它们可以为不同的烷基。相比之下, 在化学式中的若干位置使用 R_1 (或任何其它符号) 的情况下, 其用来表示在这些位置的每一处存在相同的基团。

[0067] 在本文中公开的各个实施方案中, 润滑剂组合物的醚化合物可含有总数为约20至约50的碳原子。例如, 醚化合物中的碳总数可以为约25至约45, 例如约28至约40或约28至约36。

[0068] 如先前所指出的, 本文中提及的烷基和亚烷基 (即, 可由 R_a 、 R_b 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和X代表的那些) 可以是直链烷基或亚烷基, 但是它们也可以是支链的。在一些实施方案中, 每一烷基和每一亚烷基含有单个分支点或者是直链烷基或亚烷基。例如, 当 R_a 和 R_b 均为烷基时, 这些烷基中的至少一个是支链的, 优选均为支链的。在一些实施方案中, 例如关于 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和X基团, 烷基和亚烷基是直链烷基或亚烷基。将理解, 除了烷基分支 (如果存在的话) 之外, 除非另有指出, 烷基和亚烷基是未经取代的, 并因此可以不含不同于碳或氢的任何原子。

[0069] 式(A) 和/或式(1)的化合物在 40°C 下可具有小于约25cSt, 例如小于约20cSt或小

于约17cSt的运动粘度。该化合物在100℃下可具有小于约7cSt,例如小于约5cSt或小于约4cSt的运动粘度。该化合物可具有大于约100,例如大于约110或大于约120的粘度指数。可根据ASTM D7279来测量40℃下的运动粘度和100℃下的运动粘度。可根据ASTM D2270来测量粘度指数。

[0070] 该化合物可具有小于约26重量%,例如小于约20重量%、小于约16重量%或小于约12重量%的诺亚克挥发度(Noack volatility)。可根据CEC-L-40-A-93来测量诺亚克挥发度。

[0071] 该化合物在150℃和 10^6s^{-1} 的剪切速率下可具有不大于1.7cP,例如不大于1.5cP的粘度。可根据CEC-L-36-A-90来测量这种高温高剪切粘度。

[0072] 本文中描述的醚化合物可用于减少润滑剂组合中所要求的抗氧化剂添加剂的总量(所述抗氧化剂包含至少一种胺类抗氧化剂和至少一种酚类抗氧化剂),以便于润滑剂组合实现特定水平的氧化稳定性性能,优选在润滑剂组合用于内燃发动机(例如与机动车辆相关联的那种)的情况下。在优选的实施方案中,用于通过使用本文中描述的醚化合物进行改善的润滑剂组合包含按润滑剂组合的重量计,在润滑剂组合中具有不超过4.0%、不超过3.0%、不超过2.5%或不超过2.0%的总合并量的胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂。在优选的实施方案中,用于通过使用本文中描述的醚化合物进行改善的润滑剂组合按润滑剂组合的重量计,在润滑剂组合中具有至少0.25%、至少0.5%或至少1.0%的总合并量的胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂。

[0073] 因此,还提供了以下方法:减少润滑剂组合中所要求的抗氧化剂添加剂总量(所述抗氧化剂包含至少一种胺类抗氧化剂和至少一种酚类抗氧化剂),以便于润滑剂组合实现特定水平的氧化稳定性性能,该方法包括向润滑剂组合提供或供应至少一种本文中描述的醚化合物的步骤。在优选的实施方案中,润滑剂组合用于内燃发动机,例如与机动车辆相关联的那种。在优选的实施方案中,用于凭借本文中描述的醚化合物进行改善的润滑剂组合按润滑剂组合的重量计,在润滑剂组合中具有不超过4.0%、不超过3.0%、不超过2.5%或不超过2.0%的总合并量的胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂。在优选的实施方案中,用于凭借本文中描述的醚化合物进行改善的润滑剂组合按润滑剂组合的重量计,在润滑剂组合中具有至少0.25%、至少0.5%或至少1.0%的总合并量的胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂。

[0074] 本文中描述的润滑剂组合可用于改善发动机和/或车辆(例如与内燃发动机相关联的机动车辆)的燃料经济性性能和/或活塞清洁性能。因此,提供了改善发动机和/或车辆(例如与内燃发动机相关联的机动车辆)的燃料经济性性能和/或活塞清洁性能的方法,其包括为发动机和/或车辆提供如本文中所描述的润滑剂组合的步骤。

[0075] 本文中描述的醚化合物可具有小于-10℃,例如小于约-25℃或小于约-35℃的倾点。可根据ASTM D5950来测量倾点。

[0076] 醚化合物在-35℃下可具有小于约1800cP,例如小于约1500cP或小于约1200cP的冷曲轴箱模拟器粘度(cold-crankcase simulator viscosity),例如根据ASTM D5293所测量的。

[0077] 醚化合物可具有大于约165℃,例如大于约175℃或大于约185℃的DSC氧化开始温度,例如根据ASTM E2009(方法B)所测量的。

[0078] 在特别的实施方案中,式(A)或式(1)的醚化合物可具有在100℃下约3至约4cSt的运动粘度和小于约20重量%,例如小于约16重量%或小于约12重量%的诺亚克挥发度;或在100℃下约2至约3cSt的运动粘度和小于约40重量%,例如小于约30重量%的诺亚克挥发度。

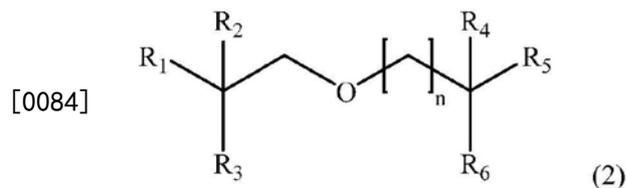
[0079] 式(A)或式(1)的醚化合物特别适于共混入润滑剂组合物中。特别地,该化合物与包括烃基础油料在内的常规基础油料可混溶以及与常规润滑剂添加剂可混溶。另外,该化合物可以相对高的量(例如以大于约10重量%,例如大于约20重量%或大于约30重量%的量)在润滑剂组合物中使用,同时符合针对润滑剂组合物的弹性体相容性要求。

[0080] 式(A)和式(1)的化合物可由宽范围的市售可得的原料制备。

[0081] 在一些实施方案中,该化合物由生物衍生原料制备。例如,该化合物可含有大于约50重量%,例如大于约70重量%或大于约80重量%的生物基碳。可根据ASTM D6866来测量该化合物的生物基碳含量。

[0082] 格尔伯特(醇)衍生的(Guerbet-derived)基础油料

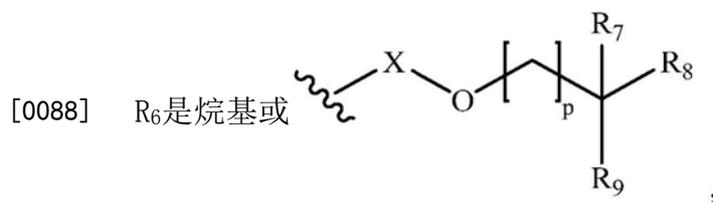
[0083] 在优选的实施方案中,式(1)的化合物衍生自β-烷基化醇。在这些实施方案中,该化合物可具有式(2):



[0085] 其中:R₁和R₂是烷基,或者与它们所连接的碳原子一起为环烷基;

[0086] R₃和R₅是H或烷基;

[0087] R₄是烷基;



[0089] 其中:R₇和R₈是H、烷基,或者与它们所连接的碳原子一起为环烷基;

[0090] R₉是H或烷基;

[0091] X是亚烷基或不存在;以及

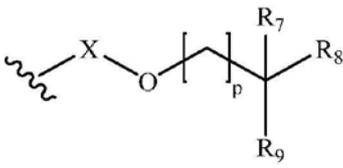
[0092] p是0、1、2或3;且

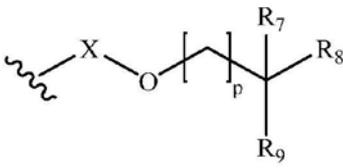
[0093] n是0、1、2或3。

[0094] 在一些实施方案中,R₁和R₂是C₁₋₁₅烷基,或者与它们所连接的碳原子一起为C₅₋₃₀环烷基,例如C₂₋₁₂烷基,或者与它们所连接的碳原子一起为C₅₋₂₅环烷基。优选地,R₁和R₂是C₁₋₁₅烷基,例如C₂₋₁₂烷基。

[0095] 在一些实施方案中,R₃和R₅是H或C₁₋₁₅烷基,例如H或C₂₋₁₂烷基。优选地,R₃和R₅是H。

[0096] 在一些实施方案中,R₄是C₁₋₁₅烷基,例如C₂₋₁₂烷基。

[0097] 在一些实施方案中, R₆是C₁₋₁₅烷基或  例如C₁₋₁₂烷基或

[0098] 。

[0099] 在一些实施方案中, R₇和R₈是H、C₁₋₂₀烷基, 或者与它们所连接的碳原子一起为C₅₋₃₀环烷基, 例如H、C₂₋₁₂烷基, 或者与它们所连接的碳原子一起为C₅₋₂₅环烷基。优选地, R₇和R₈是C₁₋₂₀烷基, 例如C₂₋₁₂烷基。

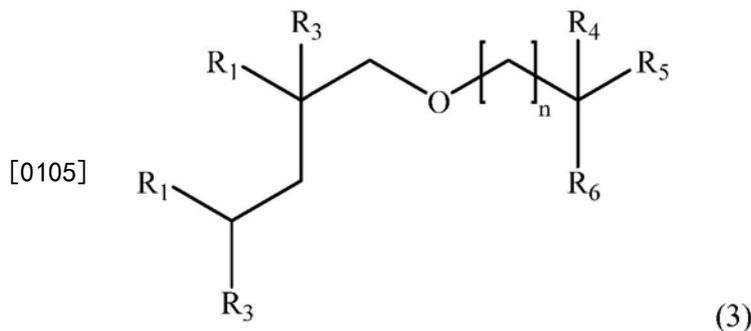
[0100] 在一些实施方案中, R₉是H或C₁₋₂₀烷基, 例如H或C₂₋₁₂烷基。优选地, R₉是H。

[0101] 在一些实施方案中, X是C₁₋₂₀亚烷基, 例如C₃₋₁₅亚烷基。

[0102] 在一些实施方案中, p是0、1或2, 例如0或1。

[0103] 在一些实施方案中, n是0、1或2, 例如0或1。

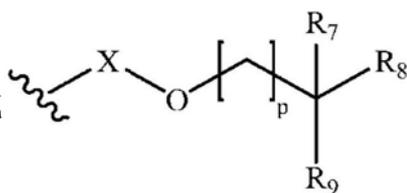
[0104] 在化合物衍生自β-烷基化醇的情况下, 其优选至少部分衍生自格尔伯特醇。至少部分衍生自格尔伯特醇的化合物可具有式(3):



[0106] 其中: R₁是烷基;

[0107] R₃和R₅是H或烷基;

[0108] R₄是烷基;

[0109] R₆是烷基或  ;

[0110] 其中: R₇和R₈是H、烷基, 或者与它们所连接的碳原子一起为环烷基;

[0111] R₉是H或烷基;

[0112] X是亚烷基或不存在; 以及

[0113] p是0、1、2或3; 且

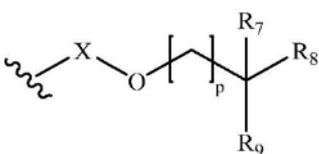
[0114] n是0、1、2或3。

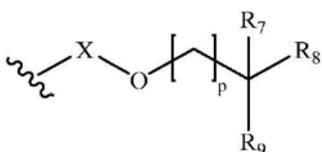
[0115] 在一些实施方案中, R₁是C₁₋₁₂烷基, 例如C₂₋₁₀烷基。

[0116] 在一些实施方案中, R₃是H或C₁₋₁₂烷基, 例如H或C₂₋₁₀烷基。优选地, R₃是H。

[0117] 在一些实施方案中, R_4 是 C_{1-15} 烷基, 例如 C_{2-12} 烷基。

[0118] 在一些实施方案中, R_5 是 H 或 C_{1-15} 烷基, 例如 H 或 C_{2-12} 烷基。优选地, R_5 是 H。

[0119] 在一些实施方案中, R_6 是 C_{1-15} 烷基或  例如 C_{1-12} 烷基或

[0120]  优选地, R_6 是 C_{1-15} 烷基, 例如 C_{1-12} 烷基。

[0121] 在一些实施方案中, R_7 和 R_8 是 H、 C_{1-20} 烷基, 或者与它们所连接的碳原子一起为 C_{5-30} 环烷基, 例如 H、 C_{2-12} 烷基, 或者与它们所连接的碳原子一起为 C_{5-25} 环烷基。优选地, R_7 和 R_8 是 C_{1-20} 烷基, 例如 C_{2-12} 烷基。

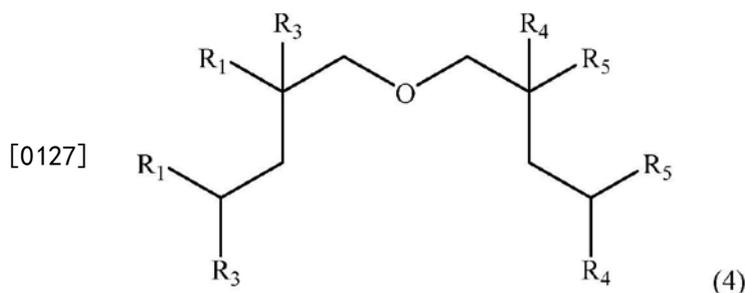
[0122] 在一些实施方案中, R_9 是 H 或 C_{1-20} 烷基, 例如 H 或 C_{2-12} 烷基。优选地, R_9 是 H。

[0123] 在一些实施方案中, X 是 C_{1-20} 亚烷基, 例如 C_{3-15} 亚烷基。

[0124] 在一些实施方案中, p 是 0、1 或 2, 例如 0 或 1。

[0125] 在一些实施方案中, n 是 0、1 或 2, 例如 0 或 1。

[0126] 式 (3) 的化合物的一部分具有可衍生自格尔伯特醇的结构 (即, 含有 R_1 和 R_3 的部分), 而另一部分不需要衍生自格尔伯特醇 (即, 含有 R_4 、 R_5 和 R_6 的部分)。然而, 在优选的实施方案中, 化合物可衍生自两种格尔伯特醇的组合。以这种方式制备的化合物可具有式 (4) :



[0128] 其中: R_1 和 R_4 是烷基;

[0129] R_3 和 R_5 是 H 或烷基。

[0130] 在一些实施方案中, R_1 和 R_4 是 C_{1-12} 烷基, 例如 C_{2-10} 烷基。

[0131] 在一些实施方案中, R_3 和 R_5 是 H 或 C_{1-12} 烷基, 例如 H 或 C_{2-10} 烷基。优选地, R_3 和 R_5 是 H。

[0132] 在特别的实施方案中: R_1 是 C_{4-12} 烷基, 例如 C_{6-10} 烷基;

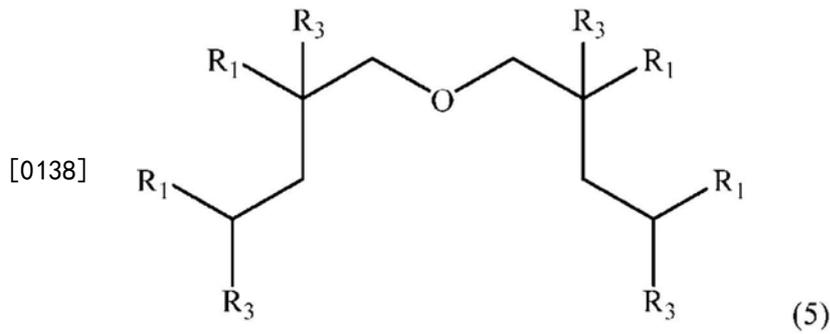
[0133] R_3 是 H;

[0134] R_4 是 C_{1-10} 烷基, 例如 C_{2-8} 烷基; 且

[0135] R_5 是 H。

[0136] 可将两种不同的格尔伯特醇结合, 以形成式 (4) 的化合物, 在这种情况下, R_1 和 R_4 可以不同。或者, R_3 和 R_5 可以不同。在一些实施方案中, R_1 和 R_4 不同, 并且 R_3 和 R_5 也不同。

[0137] 然而, 在一些实施方案中, 该化合物可衍生自其中将相同的格尔伯特醇结合的反应。以这种方式制备的化合物可具有式 (5) :



[0139] 其中:R₁是烷基;且

[0140] R₃是H或烷基。

[0141] 在一些实施方案中,R₁是C₁₋₁₀烷基,例如C₂₋₉烷基。

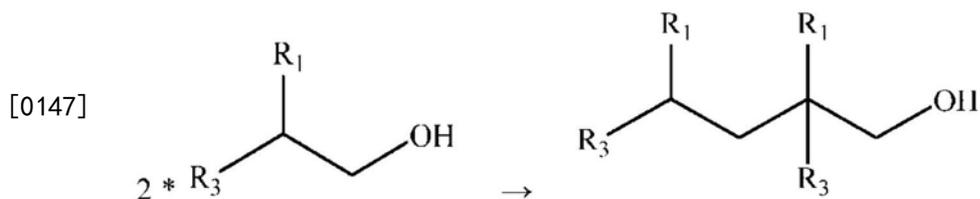
[0142] 在一些实施方案中,R₃是H或C₁₋₉烷基,例如H或C₂₋₈烷基。优选地,R₃是H。

[0143] 在特别的实施方案中:R₁是C₃₋₁₀烷基,例如C₄₋₈烷基;且

[0144] R₃是H。

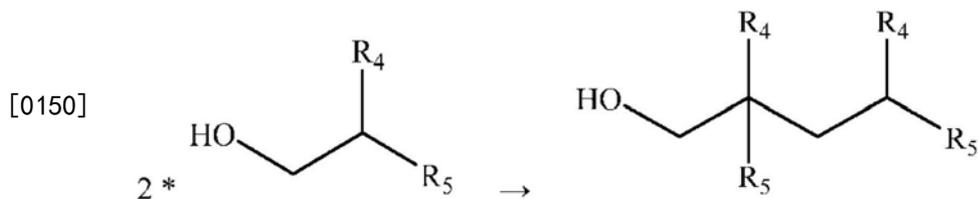
[0145] 衍生自格尔伯特醇的化合物包括表2中所示的化合物GE1-GE3、GE5、GE7-GE9、SE1、SE2和TE1。

[0146] 可例如通过在格尔伯特反应中使伯醇二聚,以形成β-烷基化醇产物来制备格尔伯特醇:



[0148] 其中R₁和R₃如先前所定义;和/

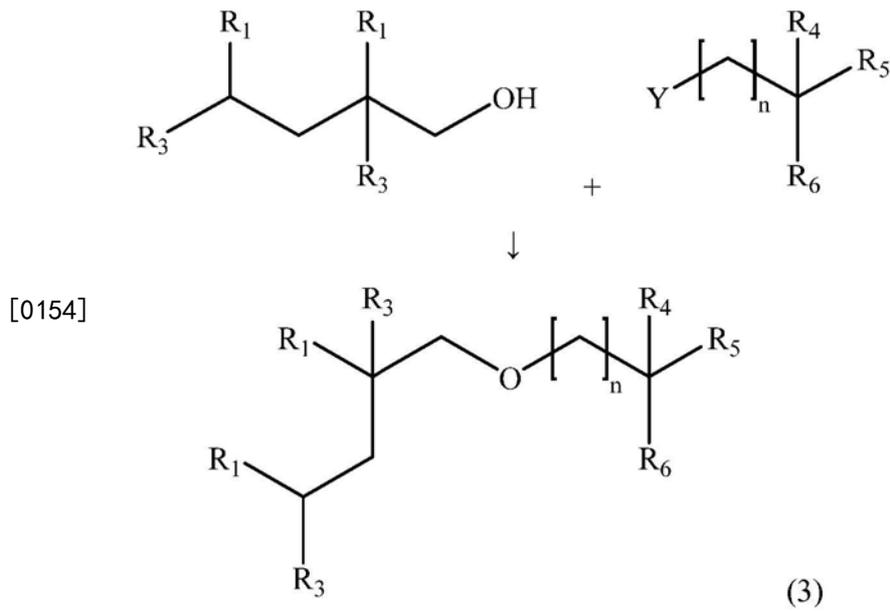
[0149] 或:



[0151] 其中R₄和R₅如先前所定义。

[0152] 格尔伯特反应是技术人员众所周知的。通常在催化剂的存在下,在升高的温度下进行该反应。

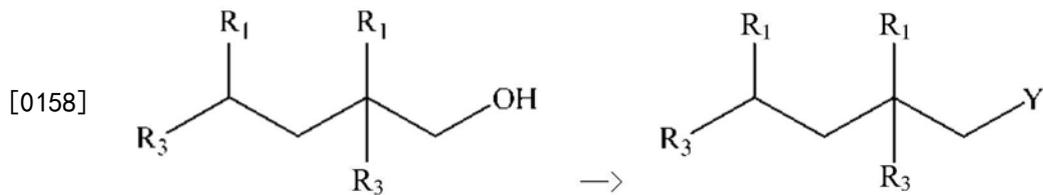
[0153] 可由格尔伯特醇,例如根据以下反应来制备该化合物:



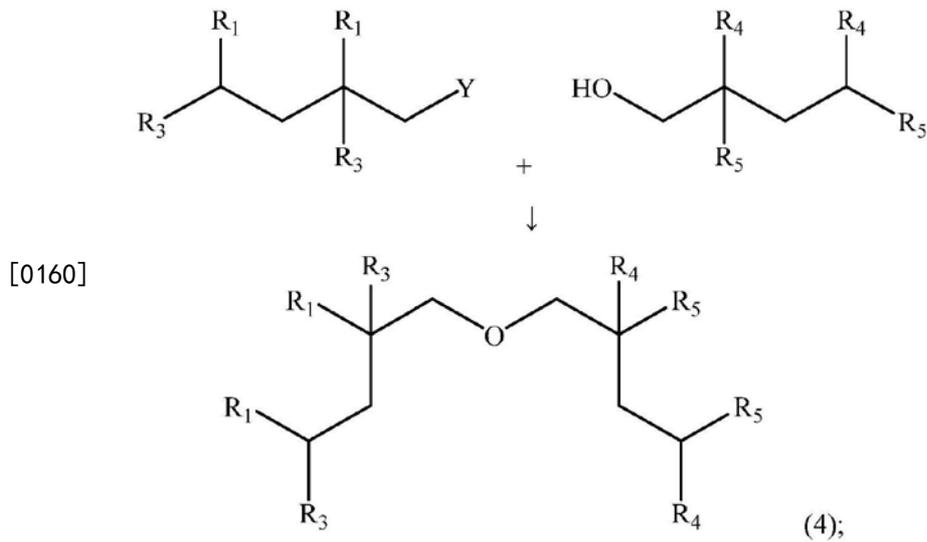
[0155] 其中:Y是离去基团;且

[0156] R_1 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和n如先前针对式(3)的化合物所定义。

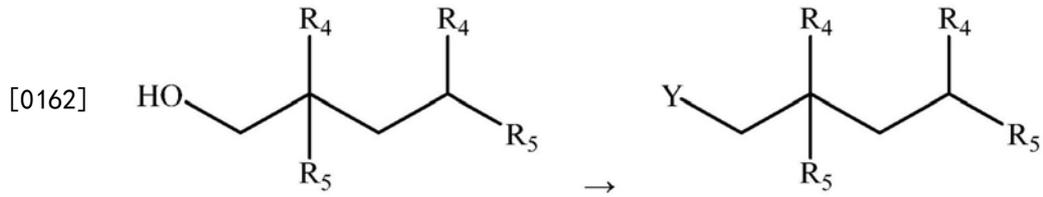
[0157] 在将两种格尔伯特醇结合以形成化合物的情况下,可首先对一种格尔伯特醇进行改性,以致其含有离去基团Y,并然后制备该化合物:



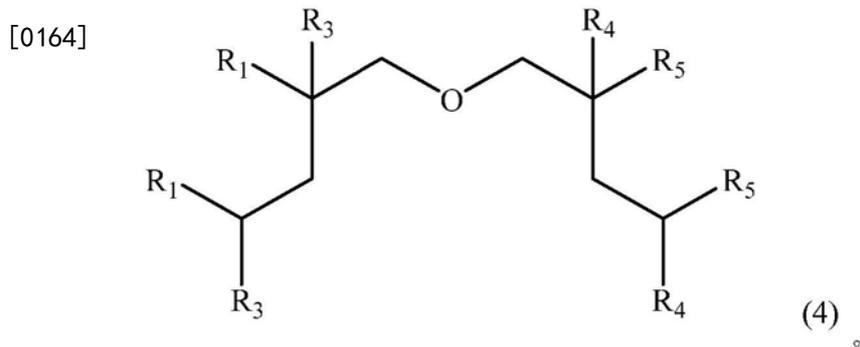
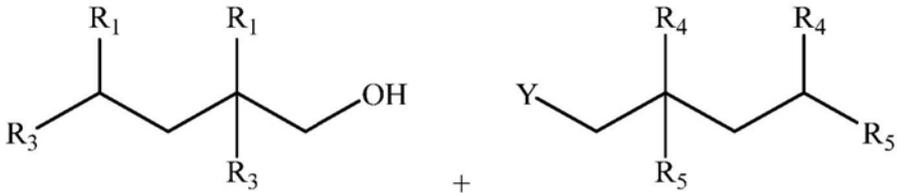
[0159] 然后:



[0161] 或者:



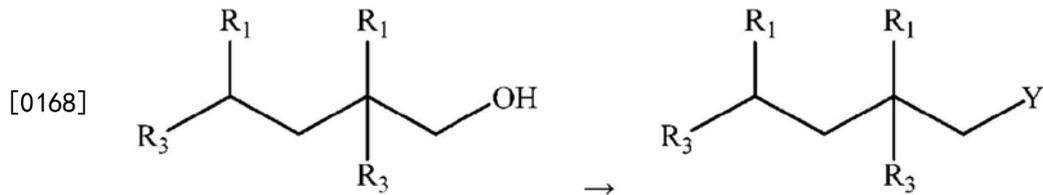
[0163] 然后:



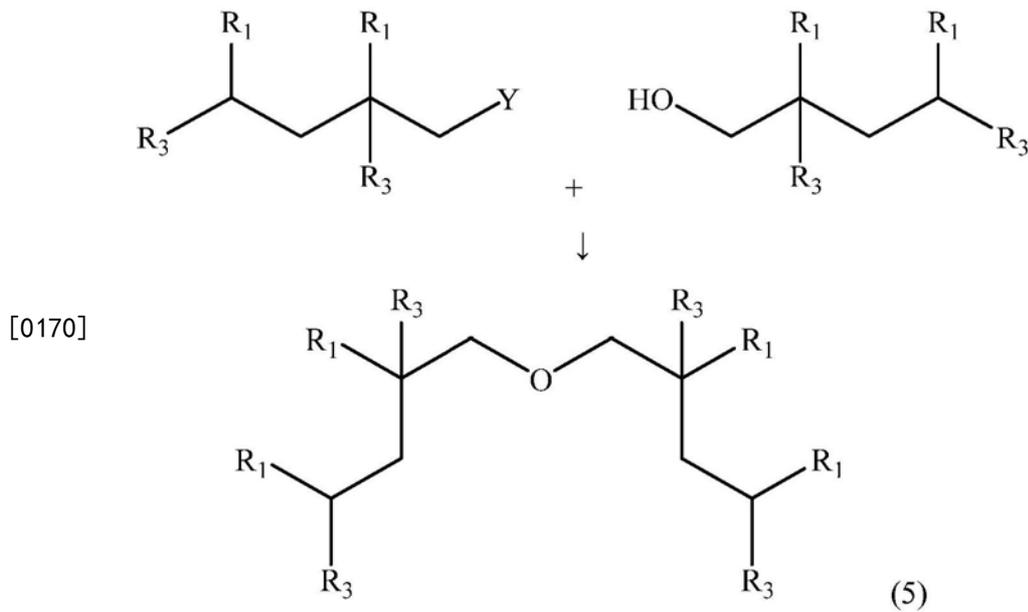
[0165] 其中:Y是离去基团;且

[0166] R₁、R₃、R₄和R₅如先前针对式(4)的化合物所定义。

[0167] 在将相同的格尔伯特醇结合以形成化合物的情况下,可例如根据以下反应来将它们结合:



[0169] 然后:



[0171] 其中:Y是离去基团;且

[0172] R_1 和 R_3 如先前针对式(5)的化合物所定义。

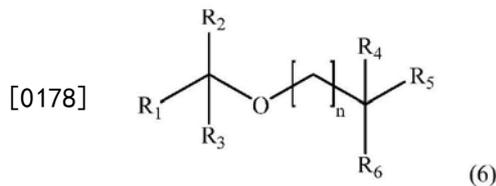
[0173] 技术人员已知用于改性格尔伯特醇,以致其含有离去基团Y的方法和反应条件。例如,可通过使格尔特醇与甲磺酰氯在三乙胺的存在下反应来引入甲磺酸酯基团。可通过使格尔特醇与N-溴代琥珀酰亚胺和三苯基膦反应来引入溴基团。

[0174] 技术人员已知用于进行醚化反应的方法和反应条件。可在上述化合物形成反应(即,醚化反应)中使用碱(例如氢氧化钾或叔丁醇钾)、催化剂(例如Starks催化剂:N-甲基-N,N,N-三正辛基-氯化铵(N-Methyl-N,N,N-trioctyl-octan-1-ammonium chloride))或二者。

[0175] 在上述化合物形成反应中,Y可以是任何合适的离去基团,例如卤素(例如溴、氯或碘)或磺酸酯(例如甲磺酸酯或甲苯磺酸酯)。

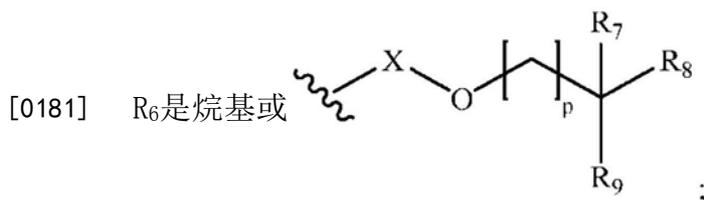
[0176] 仲醚和叔醚基础油料

[0177] 在一些优选的实施方案中,式(1)的化合物是仲醚或叔醚化合物。在这些实施方案中,该化合物可具有式(6):



[0179] 其中: R_1 和 R_2 是烷基,或者与它们所连接的碳一起为环烷基;

[0180] R_3 、 R_4 和 R_5 是H或烷基;



[0182] 其中： R_7 和 R_8 是H、烷基，或者与它们所连接的碳原子一起为环烷基；

[0183] R_9 是H或烷基；

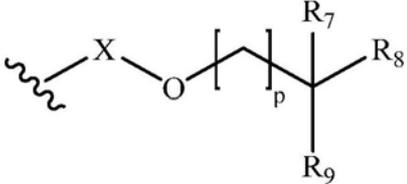
[0184] X是亚烷基或不存在；以及

[0185] p是0、1、2或3；且

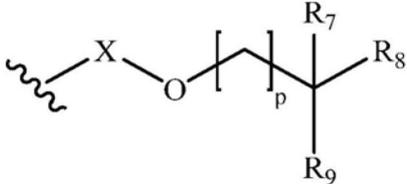
[0186] n是0、1、2或3。

[0187] 在一些实施方案中， R_1 和 R_2 是 C_{1-15} 烷基，或者与它们所连接的碳原子一起为 C_{5-30} 环烷基，例如 C_{2-12} 烷基，或者与它们所连接的碳原子一起为 C_{5-25} 环烷基。优选地， R_1 和 R_2 是 C_{1-15} 烷基，例如 C_{2-12} 烷基。

[0188] 在一些实施方案中， R_3 、 R_4 和 R_5 是H或 C_{1-15} 烷基，例如H或 C_{2-12} 烷基。优选地， R_5 是H。

[0189] 在一些实施方案中， R_6 是 C_{1-20} 烷基或  例如 C_{1-16} 烷基

或

[0190] 。

[0191] 在一些实施方案中， R_7 和 R_8 是H、 C_{1-20} 烷基，或者与它们所连接的碳原子一起为 C_{5-30} 环烷基，例如H、 C_{2-12} 烷基，或者与它们所连接的碳原子一起为 C_{5-25} 环烷基。优选地， R_7 和 R_8 是 C_{1-20} 烷基，例如 C_{2-12} 烷基。

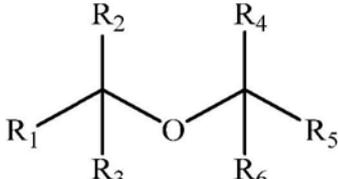
[0192] 在一些实施方案中， R_9 是H或 C_{1-20} 烷基，例如H或 C_{2-12} 烷基。优选地， R_9 是H。

[0193] 在一些实施方案中，X是 C_{1-20} 亚烷基，例如 C_{3-15} 亚烷基。

[0194] 在一些实施方案中，p是0、1或2，例如0或1。

[0195] 在一些实施方案中，n是0、1或2，例如0或1。

[0196] 仲醚和叔醚化合物可具有式(7)：

[0197]  (7)

[0198] 其中： R_1 和 R_2 是烷基，或者与它们所连接的碳一起为环烷基；

[0199] R_3 、 R_4 和 R_5 是H或烷基；且

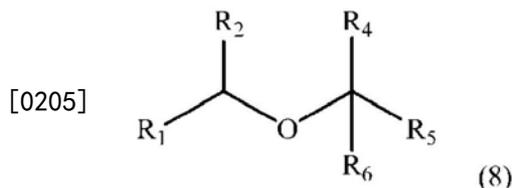
[0200] R_6 是烷基。

[0201] 在一些实施方案中， R_1 和 R_2 是 C_{1-15} 烷基，或者与它们所连接的碳一起为 C_{5-30} 环烷基，例如 C_{2-12} 烷基，或者与它们所连接的碳一起为 C_{5-25} 环烷基。

[0202] 在一些实施方案中， R_3 、 R_4 和 R_5 是H或 C_{1-15} 烷基，例如H或 C_{2-12} 烷基。优选地， R_5 是H。

[0203] 在一些实施方案中， R_6 是 C_{1-20} 烷基，例如 C_{1-16} 烷基。

[0204] 化合物可以是式 (8) 的仲醚化合物:



[0206] 其中:R₁和R₂是烷基,或者与它们所连接的碳一起为环烷基;

[0207] R₄和R₅是H或烷基;且

[0208] R₆是烷基。

[0209] 在一些实施方案中,R₁和R₂是C₁₋₁₅烷基,例如C₂₋₁₂烷基。

[0210] 在其它实施方案中,仲醚可获自环状化合物。在这种情况下,R₁和R₂与它们所连接的碳一起形成环烷基,例如C₅₋₃₀环烷基或C₅₋₂₅环烷基。该环烷基可含有环戊基、环己基或环庚基,其任选具有与之连接的一个或多个烷基,例如C₁₋₁₂烷基或C₁₋₈烷基。

[0211] 在一些实施方案中,R₄和R₅是H或C₁₋₁₅烷基,例如H或C₂₋₁₂烷基。优选地,R₅是H。

[0212] 在一些实施方案中,R₆是C₁₋₂₀烷基,例如C₁₋₁₆烷基。

[0213] 在特别的实施方案中:R₁和R₂是C₃₋₁₂烷基,例如C₅₋₁₀烷基;

[0214] R₄和R₅是H;且

[0215] R₆是C₄₋₂₀烷基,例如C₆₋₁₅烷基。

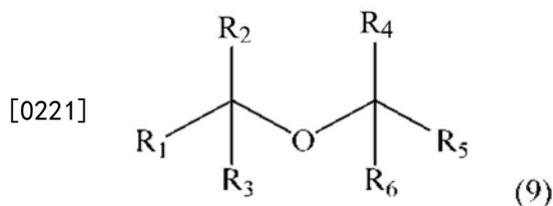
[0216] 在其它特别的实施方案中:R₁和R₂是C₃₋₁₂烷基,例如C₅₋₁₀烷基;

[0217] R₄是C₃₋₁₂烷基,例如C₅₋₁₀烷基;

[0218] R₅是H;且

[0219] R₆是C₃₋₁₂烷基,例如C₅₋₁₀烷基。

[0220] 化合物可以是式 (9) 的叔醚化合物:



[0222] 其中:R₁和R₂是烷基,或者与它们所连接的碳一起为环烷基;

[0223] R₃是烷基;

[0224] R₄和R₅是H或烷基;且

[0225] R₆是烷基。

[0226] 在一些实施方案中,R₁和R₂是C₁₋₁₅烷基,或者与它们所连接的碳一起为C₅₋₃₀环烷基,例如C₂₋₁₂烷基,或者与它们所连接的碳一起为C₅₋₂₅环烷基。优选地,R₁和R₂是C₁₋₁₅烷基,例如C₂₋₁₂烷基。

[0227] 在一些实施方案中,R₃是C₁₋₁₂烷基,例如C₁₋₁₀烷基。

[0228] 在一些实施方案中,R₄和R₅是H或C₁₋₁₅烷基,例如H或C₂₋₁₂烷基。

[0229] 在一些实施方案中,R₆是C₁₋₂₀烷基,例如C₁₋₁₆烷基。

[0230] 在特别的实施方案中:R₁和R₂是C₂₋₁₂烷基,例如C₄₋₁₀烷基;

[0231] R₃是C₁₋₁₀烷基,例如C₁₋₈烷基;

[0232] R_4 和 R_5 是H;且

[0233] R_6 是 C_{4-20} 烷基,例如 C_{6-15} 烷基。

[0234] 在其它特别的实施方案中: R_1 、 R_2 和 R_3 是 C_{2-12} 烷基,例如 C_{4-10} 烷基;

[0235] R_3 是 C_{1-10} 烷基,例如 C_{1-8} 烷基;

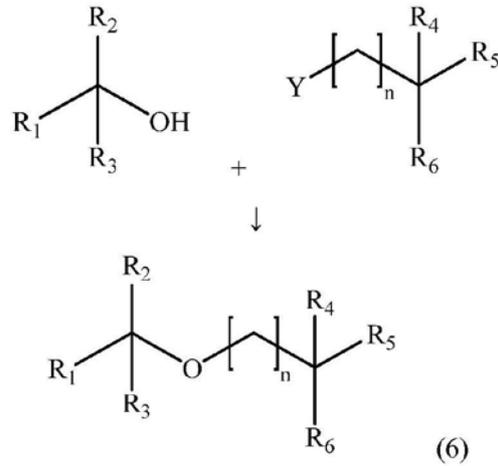
[0236] R_4 是 C_{3-12} 烷基,例如 C_{5-10} 烷基;

[0237] R_5 是H;且

[0238] R_6 是 C_{3-12} 烷基,例如 C_{5-10} 烷基。

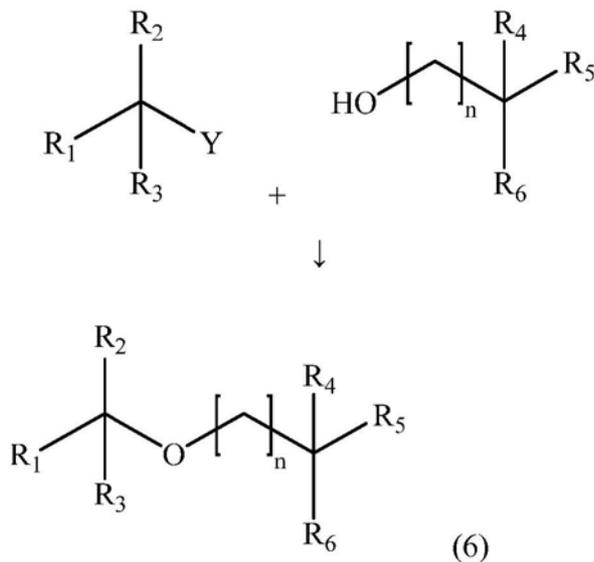
[0239] 仲醚和叔醚化合物的实例包括如表2中所示的SE1、SE2和TE1。

[0240] 可根据以下反应来制备仲醚和叔醚化合物:



或:

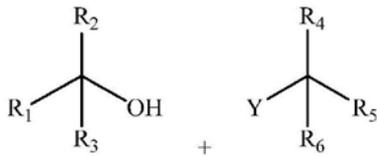
[0241]



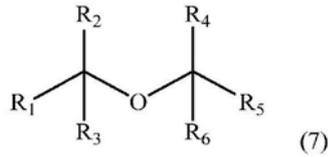
[0242] 其中:Y是离去基团;且

[0243] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和n如先前针对式(6)的化合物所定义。

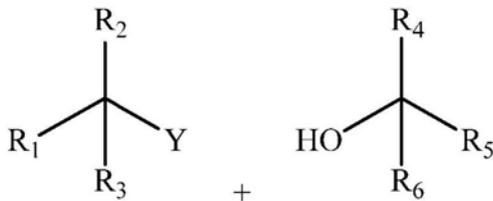
[0244] 类似地:



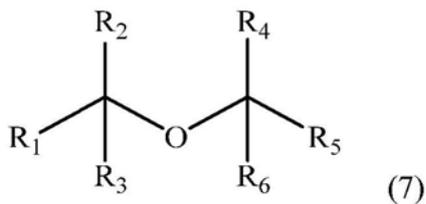
[0245]



[0246] 或者:



[0247]



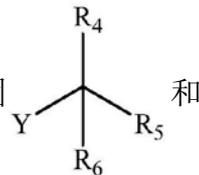
[0248] 其中:Y是离去基团;且

[0249] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 如先前针对式(7)的化合物所定义。

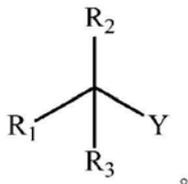
[0250] 技术人员将清楚用于进行这些醚化反应的方法和反应条件。例如,可在硫酸镁、硫酸和二氯甲烷的存在下进行反应。

[0251] 用于醚化反应中使用的仲醇和叔醇起始物料将通常为市售可得的,或者它们可获自市售可得的酮。

[0252] 可通过将离去基团Y引入醇起始物料中来制备基团



[0253]



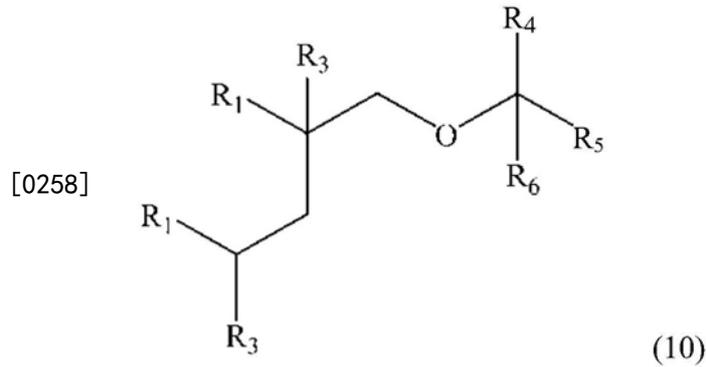
[0254] 技术人员已知用于将离去基团引入醇中的方法和反应条件。

[0255] 在上述仲醚和叔醚化合物形成反应中,Y可以是任何合适的离去基团,例如卤素(例如溴、氯或碘)或磺酸酯(例如甲磺酸酯或甲苯磺酸酯)。

[0256] 衍生自格尔伯特醇的仲醚或叔醚

[0257] 在一些实施方案中,化合物可包含醚,该醚的一侧衍生自仲醇或叔醇,且另一侧衍

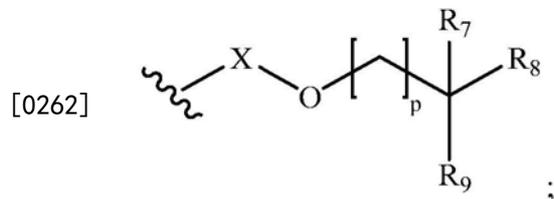
生自格尔伯特醇。在这些实施方案中,该化合物可具有式(10):



[0259] 其中:R₁和R₄是烷基;

[0260] R₃和R₅是H或烷基;

[0261] R₆是烷基或



[0263] 其中:R₇和R₈是H、烷基,或者与它们所连接的碳原子一起为环烷基;

[0264] R₉是H或烷基;

[0265] X是亚烷基或不存在;且

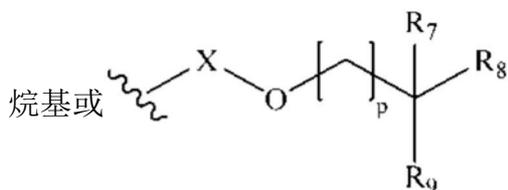
[0266] 且p是0、1、2或3。

[0267] 在一些实施方案中,R₁是C₁₋₁₂烷基,例如C₂₋₁₀烷基。

[0268] 在一些实施方案中,R₃是H或C₁₋₁₂烷基,例如H或C₂₋₁₀烷基。优选地,R₃是H。

[0269] 在一些实施方案中,R₄是C₁₋₁₅烷基,例如C₂₋₁₂烷基。

[0270] 在一些实施方案中,R₅是H或C₁₋₁₅烷基,例如H或C₂₋₁₂烷基。优选地,R₅是H。



[0272] 在一些实施方案中,R₇和R₈是H、C₁₋₂₀烷基,或者与它们所连接的碳原子一起为C₅₋₃₀环烷基,例如H、C₂₋₁₂烷基,或者与它们所连接的碳原子一起为C₅₋₂₅环烷基。优选地,R₇和R₈是C₁₋₂₀烷基,例如C₂₋₁₂烷基。

[0273] 在一些实施方案中,R₉是H或C₁₋₂₀烷基,例如H或C₂₋₁₂烷基。优选地,R₉是H。

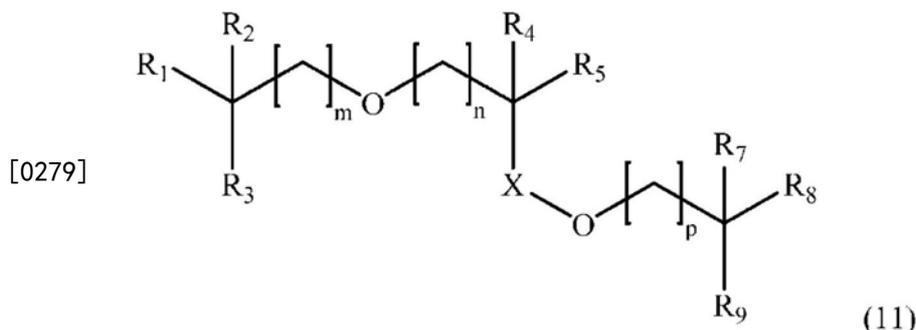
[0274] 在一些实施方案中,X是C₁₋₂₀亚烷基,例如C₃₋₁₅亚烷基。

[0275] 在一些实施方案中, p 是 0、1 或 2, 例如 0 或 1。

[0276] 衍生自格尔伯特醇的仲醚和叔醚化合物的实例包括如表 2 中所示的化合物 SE1、SE2 和 TE1。

[0277] 二醚基础油料

[0278] 通常优选的是, 式 (1) 的化合物是单醚。然而, 在一些实施方案中, 该化合物是二醚化合物。此类化合物可具有式 (11) :



[0280] 其中: R_1 和 R_2 是烷基, 或者与它们所连接的碳原子一起为环烷基;

[0281] R_3 、 R_4 和 R_5 是 H 或烷基;

[0282] R_7 和 R_8 是 H、烷基, 或者与它们所连接的碳原子一起为环烷基;

[0283] R_9 是 H 或烷基;

[0284] X 是亚烷基或不存在;

[0285] p 是 0、1、2 或 3; 且

[0286] m 和 n 是 0、1、2 或 3。

[0287] 在一些实施方案中, R_1 和 R_2 是 C_{1-15} 烷基, 或者与它们所连接的碳一起为 C_{5-30} 环烷基, 例如 C_{2-12} 烷基, 或者与它们所连接的碳一起为 C_{5-25} 环烷基。优选地, R_1 和 R_2 是 C_{1-15} 烷基, 例如 C_{2-12} 烷基。

[0288] 在一些实施方案中, R_3 、 R_4 和 R_5 是 H 或 C_{1-15} 烷基, 例如 H 或 C_{2-12} 烷基。优选地, R_3 和 R_5 是 H。

[0289] 在一些实施方案中, R_7 和 R_8 是 H、 C_{1-20} 烷基, 或者与它们所连接的碳原子一起为 C_{5-30} 环烷基, 例如 H、 C_{2-12} 烷基, 或者与它们所连接的碳原子一起为 C_{5-25} 环烷基。优选地, R_7 和 R_8 是 C_{1-20} 烷基, 例如 C_{2-12} 烷基。

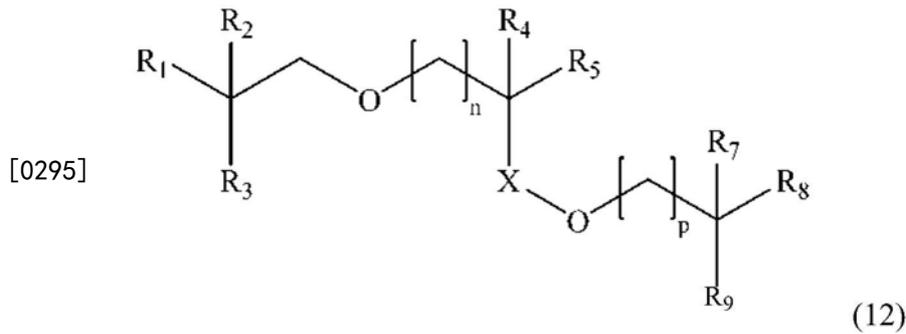
[0290] 在一些实施方案中, R_9 是 H 或 C_{1-20} 烷基, 例如 H 或 C_{2-12} 烷基。优选地, R_9 是 H。

[0291] 在一些实施方案中, X 是 C_{1-20} 亚烷基, 例如 C_{3-15} 亚烷基。

[0292] 在一些实施方案中, p 是 0、1 或 2, 例如 0 或 1。

[0293] 在一些实施方案中, m 和 n 是 0、1 或 2, 例如 0 或 1。

[0294] 在一些实施方案中, 二醚化合物可含有两个醚基团, 其中的至少一个衍生自 β -烷基化醇。在此类实施方案中, 化合物可具有式 (12) :



[0296] 其中： R_1 和 R_2 是烷基，或者与它们所连接的碳原子一起为环烷基；

[0297] R_3 、 R_4 和 R_5 是H或烷基；

[0298] R_7 和 R_8 是H、烷基，或者与它们所连接的碳原子一起为环烷基；

[0299] R_9 是H或烷基；

[0300] X是亚烷基或不存在；

[0301] p是0、1、2或3；且

[0302] n是0、1、2或3。

[0303] 在一些实施方案中， R_1 和 R_2 是 C_{1-15} 烷基，或者与它们所连接的碳原子一起为 C_{5-30} 环烷基，例如 C_{2-12} 烷基，或者与它们所连接的碳原子一起为 C_{5-25} 环烷基。优选地， R_1 和 R_2 是 C_{1-15} 烷基，例如 C_{2-12} 烷基。

[0304] 在一些实施方案中， R_3 、 R_4 和 R_5 是H或 C_{1-15} 烷基，例如H或 C_{2-12} 烷基。优选地， R_3 和 R_5 是H。优选地， R_4 是 C_{1-15} 烷基，例如 C_{2-12} 烷基。

[0305] 在一些实施方案中， R_7 和 R_8 是H、 C_{1-20} 烷基，或者与它们所连接的碳原子一起为 C_{5-30} 环烷基，例如H、 C_{2-12} 烷基，或者与它们所连接的碳原子一起为 C_{5-25} 环烷基。优选地， R_7 和 R_8 是 C_{1-20} 烷基，例如 C_{2-12} 烷基。

[0306] 在一些实施方案中， R_9 是H或 C_{1-20} 烷基，例如H或 C_{2-12} 烷基。优选地， R_9 是H。

[0307] 在一些实施方案中，X是 C_{1-20} 亚烷基，例如 C_{3-15} 亚烷基。

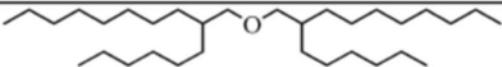
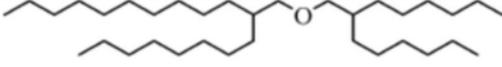
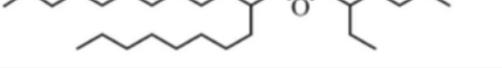
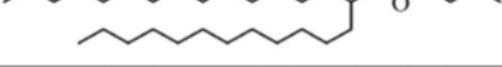
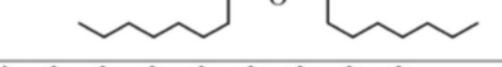
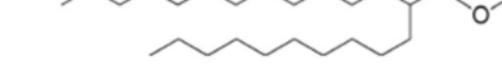
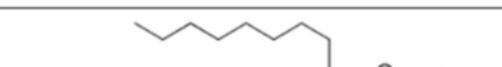
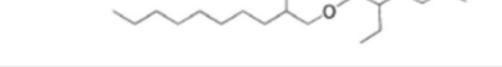
[0308] 在一些实施方案中，p是0、1或2，例如0或1。

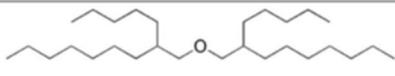
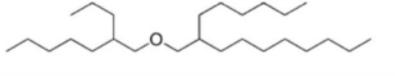
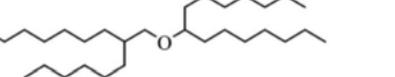
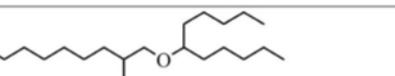
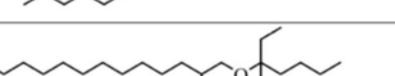
[0309] 在一些实施方案中，n是0、1或2，例如0或1。

[0310] 可优选与本申请结合使用的式(1)的格尔伯特(醇)衍生的基础油料GE1-GE9、仲醚基础油料SE1和SE2、以及叔醚基础油料TE1的实例显示于表2中。

[0311] 表2

[0312]

	分子量	化学式	结构
GE1	466.87	C ₃₂ H ₆₆ O	
GE2	466.87	C ₃₂ H ₆₆ O	
GE3	522.97	C ₃₆ H ₇₄ O	
GE4	466.87	C ₃₂ H ₆₆ O	
GE5	410.76	C ₂₈ H ₅₈ O	
GE6	466.87	C ₃₂ H ₆₆ O	
GE7	522.57	C ₃₆ H ₇₄ O	
GE8	382.42	C ₂₆ H ₅₄ O	
GE9	466.51	C ₃₂ H ₆₆ O	
GE10	410.76	C ₂₈ H ₅₈ O	
GE12	382.71	C ₂₆ H ₅₄ O	
GE14	410.76	C ₂₈ H ₅₈ O	
GE15	354.65	C ₂₄ H ₅₀ O	
GE16	424.79	C ₂₉ H ₆₀ O	
GE18	438.81	C ₃₀ H ₆₂ O	
GE20	354.65	C ₂₄ H ₅₀ O	
GE21	382.71	C ₂₆ H ₅₄ O	

[0313]	GE22	410.76	$C_{28}H_{58}O$	
	GE23	382.71	$C_{26}H_{54}O$	
	SE1	452.84	$C_{31}H_{64}O$	
	SE2	396.43	$C_{27}H_{56}O$	
	TE1	466.87	$C_{32}H_{66}O$	

[0314] 基础油和润滑剂组合物

[0315] 使用式(A)的醚化合物,或其式(1)的子集作为按照本发明的基础油的一部分。

[0316] 基础油可含有一定量的式(A)的化合物或其式(1)的子集的化合物,该量足以将该化合物的有益性质赋予到基础油上。

[0317] 在一些实施方案中,基础油包含大于约5重量%、例如大于约25重量%或大于约40重量%的式(A)的醚化合物,或其式(1)的子集。基础油可包含至多约100%,例如至多约90%的式(A)或其式(1)的子集的化合物。基础油中的式(A)或其式(1)的子集的化合物可由式(A)或其式(1)的子集的单一化合物或化合物的组合构成。

[0318] 基础油的其余部分可以由不是式(A)和式(1)的化合物的基础油料组成。适合在基础油中使用的不同于式(A)和式(1)的那些的基础油料包括非水性基础油料,例如I类、II类、III类、IV类和V类基础油料。基础油的其余部分可包含不同于式(A)和式(1)的那些的单一基础油料或基础油料的组合。

[0319] 基础油用作按照本发明的润滑剂组合物的一部分。

[0320] 润滑剂组合物可含有一定量的基础油,该量足以将式(A)的化合物或其式(1)的子集的化合物的有益性质赋予到润滑组合物上。

[0321] 在一些实施方案中,润滑剂组合物包含大于约50重量%,例如大于约65重量%或大于约80重量%的基础油。基础油可由包含式(A)或其式(1)的子集的化合物的单一基础油或基础油的组合构成。

[0322] 润滑剂组合物包含至少一种胺类抗氧化剂和至少一种酚类抗氧化剂。在一些实施方案中,按润滑剂组合物的重量计,胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂的总合并量不超过4%。在优选的实施方案中,按润滑剂组合物的重量计,润滑剂组合物具有总合并量不超过3.0%、不超过2.5%或不超过2.0%的润滑剂组合物中的胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂。在优选的实施方案中,按润滑剂组合物的重量计,润滑剂组合物具有总合并量至少0.25%、至少0.5%或至少1.0%的润滑剂组合物中的胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂。

[0323] 任何总合并量的胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂都可存在于本发明的润滑剂组合物中,条件是,按润滑剂组合物的重量计,其不超过4%。因此,按照本发明可使用位于以上范围内的抗氧化剂浓度的任何子范围。例如,按照本发明可利用形成自重量百分比下限(0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5)连同重量百分比上

限(4.0、3.9、3.8、3.7、3.6、3.5、3.4、3.3、3.2、3.1、3.0、2.9、2.8、2.7、2.6、2.5、2.4、2.3、2.2、2.1或2.0)的组合的所有子范围。

[0324] 在一些实施方案中,润滑剂组合物中的胺类抗氧化剂与酚类抗氧化剂的重量比为4:1至1:4,优选3:1至1:3,更优选2:1至1:2。

[0325] 本发明的特别的优点涉及通过式(A)或其式(1)的子集的醚化合物的存在而赋予润滑剂组合物的氧化稳定性。这允许在组合物中实现合意的氧化稳定性性质,而不需要与不用任何式(A)或式(1)的醚化合物配制的比较润滑剂组合物中将通常要求的相同的胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂总浓度。按润滑剂组合物的重量计,高性能发动机油的代表性胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂总合并水平可超过5%。相比于不含任何式(A)或式(1)的醚化合物且包含相同的但浓度更高的胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂的常规润滑剂组合物,本发明使得能够使用低得多的胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂总合并浓度以在例如在内燃发动机中使用之前和使用期间均实现相同或更好的氧化稳定性性质。从成本观点以及从润滑剂组合物寿命、燃料经济性和活塞清洁性观点,这是特别有益的。内燃发动机用润滑剂组合物中的胺类抗氧化剂的减少在减少涡轮增压器沉积物以及减少铜腐蚀和增加弹性体相容性方面具有特别益处。同时,酚类抗氧化剂的减少导致润滑剂组合物的环境毒性改善。

[0326] 还已发现本发明的润滑剂组合物的特别合意的氧化稳定性性质也源自酚类抗氧化剂和胺类抗氧化剂二者的存在,其已被观察到与单独使用酚类抗氧化剂或胺类抗氧化剂相比显著增强了润滑剂组合物的氧化稳定性。特别地,针对包含酚类抗氧化剂和胺类抗氧化剂二者的醚组合物,就氧化开始时间的CEC-L-85-99测试和就氧化诱导温度的类似于ASTME2009(B)的方法中,已显示出令人惊奇的协同性。用相应的包含酚类抗氧化剂和胺类抗氧化剂的非基于醚的组合物未观察到这些效果。醚基础油料的有益效果,加上酚类抗氧化剂或胺类抗氧化剂的存在,可以显著提高润滑剂组合物的氧化稳定性达到这样的程度,以致存在的胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂的总合并量可以显著降低但达到与包含较高总量的胺类氧化剂和酚类氧化剂的常规非基于醚的组合物相比相似或改善的氧化稳定性性质。如上所述,通过降低胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂的水平,观察到环境、发动机沉积物和弹性体相容性益处。

[0327] 向润滑剂组合物中添加一种或更多种抗磨添加剂是普遍的,该抗磨添加剂的实例包括二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)。另外,还已发现,本发明的一些有益效果并非如相比之下对于非基于醚的润滑剂组合物的情况所观察到的那样,受到ZDDP的存在的影响。令人惊奇地,本发明的一些有益效果甚至通过润滑剂组合物中ZDDP的存在而被增强。例如,在涉及包含胺类抗氧化剂和/或酚类抗氧化剂的非基于醚的组合物CEC-L-109测试中,已观察到ZDDP的存在加剧了氧化增稠。相比之下,本发明的基于醚的组合物中ZDDP连同胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂的存在出人意料地产生了高氧化稳定性并在CEC-L-109测试中抗氧化增稠,这些指示了润滑剂组合物中的醚基础油料与ZDDP和抗氧化剂组分之间的协同性。因此,本发明的额外的益处在于可与本发明的醚组合物一起使用较大量的ZDDP而不显著影响组合物的氧化稳定性,从而可实现ZDDP的完全抗磨益处。

[0328] 仍进一步地,还已发现,本发明的一些有益效果并非如相比之下对于非基于醚的润滑剂组合物的情况所观察到的那样,受到润滑剂组合物中显著量的硼或镁(例如呈硼化(borated)分散剂或镁清净剂的形式)的存在的影响。在针对非基于醚的润滑剂组合物的

CEC-L-109测试中,硼化分散剂和/或其它含硼添加剂或镁的存在导致100°C下运动粘度的百分比变化显著增加。相比之下,硼和/或镁在根据本发明的基于醚的组合物中的存在是良好耐受的,且没有显著增加氧化增稠。这是特别有益的,因为增加润滑剂组合物中的硼导致增加弹性体相容性和减少润滑表面的腐蚀,同时镁减少了低速提前点火的发生。

[0329] 存在于本发明的组合物中的胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂不受特别限制,条件是,它们适合用于意欲在内燃发动机(例如机动车辆的内燃发动机)中使用的润滑剂组合物。

[0330] 在一些实施方案中,酚类抗氧化剂选自烷基化单酚、烷基化氢醌、羟基化硫代二苯基醚、亚烷基双酚、酰氨基苯酚和硫化烷基苯酚、及其碱金属盐和碱土金属盐。在优选的实施方案中,酚类抗氧化剂选自2-叔丁基-4-庚基苯酚、2-叔丁基-4-辛基苯酚、2-叔丁基-4-十二烷基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁基-4-庚基苯酚、2,6-二叔丁基-4-十二烷基苯酚、2-甲基-6-叔丁基-4-庚基苯酚、2-甲基-6-叔丁基-4-十二烷基苯酚、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、2'-双(4-庚基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-双(4-辛基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-双(4-十二烷基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-双(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)及其衍生物。

[0331] 在一些实施方案中,胺类抗氧化剂选自烷基化和非烷基化的芳族胺、烷基化二苯胺、N-烷基化苯二胺、苯基- α -萘胺和烷基化苯基- α -萘胺。在优选的实施方案中,胺类抗氧化剂选自p,p-二辛基苯胺、叔辛基苯基- α -萘胺、p-辛基苯基- α -萘胺、一辛基二苯基胺、N,N-二(2-萘基)-p-苯二胺、苯基-1-萘胺、苯基-2-萘胺、烷基苯基-1-萘胺、烷基苯基-2-萘胺及其衍生物。

[0332] 润滑剂组合物还可包含不是胺类或酚类性质的其它抗氧化剂。例如,本发明的润滑剂组合物可额外包含选自以下的抗氧化剂:羟基化硫代二苯基醚、硫代丙酸酯、二硫代氨基甲酸金属盐、1,3,4-二巯基噻二唑及衍生物、油溶性铜化合物(例如,二烷基硫代磷酸铜或硫代磷酸铜;合成或天然羧酸的铜盐,所述羧酸例如C₈至C₁₈脂肪酸、不饱和酸或支链羧酸,所述铜盐例如衍生自烯基琥珀酸或酸酐的碱性、中性或酸性Cu(I)和/或Cu(II)盐)、烷基苯酚硫酯的碱土金属盐(合适地含有C₅至C₁₂烷基侧链)、叔辛基苯基硫化钡、硫磷化烃或硫化烃、油溶性酚盐、油溶性硫化酚盐、硫磷化烃、硫化烃、磷酯、低硫过氧化物分解剂等等。

[0333] 如将被理解的,优选的是,非胺类抗氧化剂和非酚类抗氧化剂在其存在的情况下以最小量使用。在一些实施方案中,按润滑剂组合物的重量计,润滑剂组合物中非胺类抗氧化剂和非酚类抗氧化剂的总量不超过1.0%,不超过0.75%或不超过0.5%。在一些实施方案中,存在于润滑剂组合物中的抗氧化剂由胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂组成,或基本上由胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂组成。

[0334] 除了抗氧化剂之外,润滑剂组合物还可包含其它润滑剂添加剂。额外的润滑剂添加剂将通常以约2重量%至约40重量%,例如约3重量%至约30重量%的量存在于润滑剂组合物中。

[0335] 合适的额外的润滑剂添加剂包括清净剂(包括金属和非金属清净剂)、摩擦调节剂、粘度调节剂、分散剂(包括金属和非金属分散剂)、分散剂粘度调节剂、粘度指数改善剂、倾点下降剂、抗磨添加剂、防锈剂、腐蚀抑制剂、抗氧化剂(有时也称为氧化抑制剂)、消泡剂(有时也称为防沫剂)、密封溶胀剂(seal swell agent)(有时也称为密封相容剂)、极压添

加剂(包括金属、非金属、含磷、不含磷、含硫和不含硫的极压添加剂)、表面活性剂、破乳剂、抗咬粘剂(anti-seizure agent)、蜡改性剂、润滑剂、防污染剂、发色剂、金属钝化剂、及其两种或更多种的混合物。

[0336] 在一些实施方案中,润滑剂组合物包含清净剂。清净剂的实例包括无灰清净剂(即,不含金属的清净剂)和含金属的清净剂。合适的非金属清净剂描述于例如US 7,622,431中。含金属的清净剂包含至少一种有机酸的至少一种金属盐,其称为皂或表面活性剂。合适的有机酸包括例如磺酸、酚类(经适当硫化并包括例如具有多于一个羟基的酚类、具有稠合芳环的酚类、经过改性的酚类,例如亚烷基桥连的酚类、以及曼尼希(Mannich)碱缩合的酚类和水杨苷型酚类,例如通过苯酚与醛在碱性条件下的反应而产生)及其硫化衍生物、和羧酸,包括例如芳族羧酸(例如烷基取代的水杨酸及其衍生物,例如烷基取代的水杨酸及其硫化衍生物)。

[0337] 有利地,也可在本发明的润滑剂组合物中使用镁清净剂而不消极影响氧化稳定性。在一些实施方案中,润滑剂组合物中含有的镁的量为0.025wt.%至0.5wt.%,优选为0.05wt.%至0.4wt.%,更优选为0.08wt.%至0.35wt.%,最优选为0.1wt.%至0.25wt.%。该水平的元素镁可源自镁清净剂和/或其它含镁添加剂或其它形式的使用。

[0338] 在一些实施方案中,润滑剂组合物包含摩擦调节剂。合适的摩擦调节剂包括例如有灰(ash-producing)添加剂和无灰添加剂。合适的摩擦调节剂的实例包括脂肪酸衍生物,包括例如脂肪酸酯、酰胺、胺和乙氧基化胺。合适的酯摩擦调节剂的实例包括甘油的酯,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。特别合适的脂肪酸酯摩擦调节剂是单油酸甘油酯。合适的摩擦调节剂的实例还包括钼化合物,例如有机钼化合物、二烷基二硫代氨基甲酸钼、二烷基硫代磷酸钼、二硫化钼、二烷基二硫代氨基甲酸三钼簇、无硫钼化合物等等。合适的含钼化合物描述于例如EP 1533362 A1中,例如在第[0101]至[0117]段中。

[0339] 在一些实施方案中,润滑剂组合物包含分散剂。合适的无灰分散剂的实例包括长链烃取代的单羧酸及多羧酸或其酸酐的油溶性盐、酯、氨基酯、酰胺、酰亚胺和噁唑啉;长链烃的硫代羧酸酯衍生物;含有直接与其连接的多胺部分的长链脂族烃;通过使长链取代的苯酚与甲醛和聚亚烷基多胺缩合而形成的曼尼希缩合产物;科赫(Koch)反应产物等等。本发明中使用的特别优选的分散剂为含有直接与其连接的多胺部分的长链脂族烃,例如聚异丁烯琥珀酸酐-多胺(PIBSA-PAM)。

[0340] 有利地,本发明的润滑剂组合物中还可使用硼化分散剂而不消极影响氧化稳定性。在一些实施方案中,润滑剂组合物可含有以下量的硼:0.005wt.%至0.05wt.%,优选0.0075wt.%至0.035wt.%。该水平的元素硼可源自硼化分散剂和/或含硼抗磨添加剂或其它形式的使用。

[0341] 在一些实施方案中,润滑剂组合物包含分散剂粘度调节剂。合适的分散剂粘度调节剂的实例及制备它们的方法描述于WO 99/21902、WO 2003/099890和WO 2006/099250中。

[0342] 在一些实施方案中,润滑剂组合物包含粘度指数改善剂。合适的粘度调节剂的实例包括高分子量烃聚合物(例如聚异丁烯、乙烯与丙烯以及高级 α -烯烃的共聚物);聚酯(例如聚甲基丙烯酸酯);氢化聚(苯乙烯-co-丁二烯或异戊二烯)聚合物和改性物(例如星形聚合物);和酯化聚(苯乙烯-co-马来酸酐)聚合物。如通过凝胶渗透色谱法或光散射方法所测

定的,油溶性粘度调节聚合物通常展现至少约15,000至约1,000,000、例如约20,000至约600,000的数均分子量。

[0343] 在一些实施方案中,润滑剂组合物包含倾点下降剂。合适的倾点下降剂的实例包括富马酸C₈至C₁₈二烷基酯/乙酸乙烯酯共聚物、甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺(polyarylamide)、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸烷基酯、富马酸乙烯酯、苯乙烯酯、卤代石蜡与芳族化合物的缩合产物、羧酸乙烯酯聚合物;富马酸二烷基酯、脂肪酸的乙烯酯和烯丙基乙烯基醚的三元聚合物、蜡萘等等。

[0344] 在一些实施方案中,润滑剂组合物包含至少一种抗磨添加剂。合适的抗磨添加剂的实例包括不含磷的添加剂,例如硫化烯烃。合适的抗磨添加剂的实例还包括含磷抗磨添加剂。合适的无灰含磷抗磨添加剂的实例包括亚磷酸三月桂酯和硫代磷酸三苯酯以及US 2005/0198894的第[0036]段中公开的那些。合适的有灰(ash-forming)含磷抗磨添加剂的实例包括二烷基二硫代磷酸金属盐。二烷基二硫代磷酸金属盐的合适的金属的实例包括碱金属和碱土金属、铝、铅、锡、钼、锰、镍、铜和锌。特别合适的二烷基二硫代磷酸金属盐是二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)。

[0345] 在一些实施方案中,基于润滑剂组合物的总重量计,润滑剂组合物中所含的磷的量小于0.5wt.%,优选为0.001至0.3wt.%,更优选为0.025至0.2wt.%,且甚至更优选为0.04至0.12wt.%。

[0346] 由于就本发明的润滑剂组合物的氧化稳定性而言,ZDDP是特别良好耐受的,且当与醚基础油料和抗氧化剂组合使用时似乎还赋予协同效果,因此ZDDP在本发明的组合物中的使用对于润滑剂组合物的总体性质是特别有益的,从抗磨观点尤其如此。因此,在一些实施方案中,润滑剂组合物中的二烷基二硫代磷酸金属盐(优选呈二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)的形式)的量为0.01wt.%至10.0wt.%,优选0.1wt.%至5wt.%,更优选0.2wt.%至2.5wt.%,且甚至更优选0.3wt.%至1.0wt.%。

[0347] 在一些实施方案中,润滑剂组合物包含防锈剂。合适的防锈剂的实例包括非离子聚氧化亚烷基多元醇及其酯、聚氧化亚烷基苯酚、聚氧化亚烷基多元醇、阴离子烷基磺酸、二硫代磷酸锌、金属酚盐、碱性金属磺酸盐、脂肪酸和胺。

[0348] 在一些实施方案中,润滑剂组合物包含腐蚀抑制剂。合适的腐蚀抑制剂的实例包括硫磷化烃和通过硫磷化烃与碱土金属氧化物或氢氧化物的反应所获得的产物、非离子聚氧化亚烷基多元醇及其酯、聚氧化亚烷基苯酚、噻二唑、三唑和阴离子烷基磺酸。合适的环氧化酯腐蚀抑制剂的实例描述于US 2006/0090393中。

[0349] 在一些实施方案中,润滑剂组合物包含消泡剂。合适的消泡剂的实例包括硅酮、有机聚合物、硅氧烷(包括聚硅氧烷和(聚)二甲基硅氧烷、苯基甲基硅氧烷)、丙烯酸酯等等。

[0350] 在一些实施方案中,润滑剂组合物包含密封溶胀剂。合适的密封溶胀剂的实例包括长链有机酸、有机磷酸酯、芳族酯、芳族烃、酯(例如邻苯二甲酸丁基苄酯)和聚丁烯基琥珀酸酐(polybutenyl succinic anhydride)。

[0351] 润滑剂组合物可包含表3中所示的量的润滑剂添加剂。

[0352] 表3

[0353]

	润滑剂组合物	
添加剂类型	合适的量(活性物质)(如果存在的话,按重量计)	优选的量(活性物质)(如果存在的话,按重量计)
含磷抗磨添加剂	相当于约 10 至约 6000 ppm P	相当于约 10 至约 1000 ppm P
含钼抗磨添加剂	相当于约 10 至约 1000 ppm Mo	相当于约 40 至约 600 ppm Mo
含硼抗磨添加剂	相当于约 10 至约 500 ppm B	相当于约 50 至约 350 ppm B
摩擦调节剂	约 0.01 至约 5%	约 0.01 至约 1.5%
含钼摩擦调节剂	相当于约 10 至约 1000 ppm Mo	相当于约 400 至约 600 ppm Mo
含钼添加剂(例如抗磨添加剂和摩擦调节剂二者)	相当于约 10 至约 2000 ppm Mo	相当于约 40 至约 1200 ppm Mo
分散剂	约 0.1 至约 20%	约 0.1 至约 8%
清净剂	约 0.01 至约 6%	约 0.01 至约 4%
粘度指数改善剂	约 0.01 至约 20%	约 0.01 至约 15%
倾点下降剂	约 0.01 至约 5%	约 0.01 至约 1.5%
腐蚀抑制剂和/或防锈剂	约 0.01 至约 5%	约 0.01 至约 1.5%
含硅消泡剂	相当于约 1 至约 20 ppm Si	相当于约 1 至约 10 ppm Si

[0354] 润滑剂组合物在40℃下可具有小于约60cSt,例如小于约55cSt或小于约50cSt的运动粘度。润滑剂组合物在100℃下可具有小于约12cSt,例如小于约10cSt或小于约9.5cSt的运动粘度。润滑剂组合物可具有大于约100,例如大于约110或大于约120的粘度指数。可根据ASTM D445测量40℃下的运动粘度和100℃下的运动粘度。可根据ASTM D2270计算粘度指数。

[0355] 润滑剂组合物可具有小于约25重量%,例如小于约15重量%或小于约10重量%的诺亚克挥发度。可根据CEC-L-40-A-93测量诺亚克挥发度。

[0356] 润滑剂组合物在150℃和 10^6s^{-1} 的剪切速率下可具有不大于3cP,例如不大于2.8cP的粘度。可根据CEC-L-36-A-90测量这种高温高剪切粘度。

[0357] 润滑剂组合物可具有以下项的至少之一:

[0358] 经CEC-L-088-02测试,由40℃下绝对粘度增加不超过45cSt,例如不超过35cSt或

不超过25cSt指示的氧化稳定性性能；经CEC-L-054-96测试，至少2.5%，例如至少3%的燃料经济性性能；经CEC-L-088-02测试，由综合活塞评价为至少8.5，例如9指示的活塞清洁性能；以及经CEC-L-109-14测试，由100℃下运动粘度的增加在216小时小于200%（优选小于150%）和/或在168小时小于200%（优选小于150%）指示的氧化稳定性性能。

[0359] 润滑剂组合物在-30℃下可具有小于约3000，例如小于约2800或小于约2750的冷曲轴箱模拟器性能，例如根据ASTM D5293所测量的。

[0360] 优选的润滑剂组合物满足SAE J300中所列的要求。

[0361] 润滑剂组合物可用于润滑表面的方法。

[0362] 合适的表面包括例如用于车辆（包括例如乘用车和重型车辆）的动力传动系统（例如驱动系和齿轮箱）中的那些；以及内燃发动机（例如内燃发动机的曲轴箱）中的那些。合适的表面还包括涡轮机轴承（例如水力涡轮机轴承）中的那些。

[0363] 合适的内燃发动机包括例如在机动车应用中使用的发动机、在海运应用中使用的发动机和在基于陆地的发电厂中使用的发动机。润滑剂组合物特别适合在机动车内燃发动机中使用。

[0364] 润滑剂组合物可用于改善内燃发动机和/或车辆（例如与内燃发动机相关联的机动车辆）的燃料经济性和/或活塞清洁性能。因此，提供了改善内燃发动机和/或车辆（例如与内燃发动机相关联的机动车辆）的燃料经济性和/或活塞清洁性能的方法，其包括向发动机和/或车辆提供或供应至少一种所述润滑剂组合物的步骤。

[0365] 现将参考附图和实施例来描述本发明，所述附图和实施例在性质上是非限制性的，其中：

[0366] 图1是对应于共混组合物的CEC-L-109测试结果的100℃下运动粘度的百分比增加相对于时间的图，该共混组合物含有格尔伯特（醇）衍生的基础油料（GE3）和/或III类基础油料（Yubase 4）连同变化量的胺类氧化剂和/或酚类氧化剂，以及其它润滑剂添加剂。

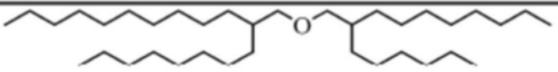
实施例

[0367] 实施例1-醚基础油料的性质

[0368] 制备式(1)的格尔伯特（醇）衍生的基础油料GE3，其结构显示于表4中。

[0369] 表4

[0370]

	分子量	化学式	结构
GE3	522.97	C ₃₆ H ₇₄ O	

[0371] 测试该基础油料的以下性质：

[0372] 根据ASTM D7279测试100℃下的运动粘度（KV100）和40℃下的运动粘度（KV40）。

[0373] 根据ASTM D2270计算粘度指数（VI）。

[0374] 根据ASTM D7346测定倾点。

[0375] 使用基于ASTM E2009（方法B）的方法测试差示扫描量热法（DSC）氧化开始温度。根据该方法，在铝SFI盘中，在500psi的压力下以50℃/分钟的速率将基础油料从50℃加热至

300°C。记录观察到温升时的温度。

[0376] 使用基于IP 393且被认为与CEC-L-40-A-93类似的方法测量诺亚克挥发度。根据该方法,将具有已知诺亚克挥发度的参比油从40°C加热至550°C,以测定达到每种参比油的诺亚克挥发度重量损失时的温度。对基础油料施以与参比油相同的过程。可基于从参比油获得的结果确定基础油料的诺亚克重量。

[0377] 表5中总结了测试结果连同从常规基础油料(Yubase 4:III类基础油料)获得的结果。

[0378] 表5

[0379]

	KV100 (cSt)	KV40 (cSt)	VI	倾点 (°C)	DSC 氧化开始温度 (°C)	诺亚克挥发度 (重量%)
GE3	3.9	16.0	143	-42	202.89	2.4
Yubase 4	4.2	19.2	126	-12	220.00	11.7

[0380] 可见,相比于常规基础油,格尔伯特(醇)衍生的基础油料醚具有更低的挥发度、更低的倾点和更低的运动粘度。

[0381] 实施例2:含有醚基础油料的润滑剂组合物的性质

[0382] 将格尔伯特(醇)衍生的醚基础油料GE3与常规基础油添加剂(添加剂A:市售可得的添加剂包,基于润滑剂组合物的总重量计,其提供7和10wt%之间的高性能发动机油的代表性分散剂水平;添加剂B:冷流动改善剂;添加剂C:氧化抑制剂;以及添加剂D:粘度指数改善剂)和常规基础油(Yubase 4:III类基础油;和Yubase 6:III类基础油)共混,以形成润滑剂共混物。还制备了基线共混物。选择Yubase 4作为基线共混物的主要组分,因为它展现出与格尔伯特(醇)衍生的醚基础油料GE3类似的KV100。该基线共混物据信为用于比较的严格基线,因为它是满足某些规范(ACEA A5/B5、API-SN/GF-4)的5W-30制剂。共混组合物的细节显示于表6中(按重量%计)。

[0383] 表6

[0384]

	基线 共混物	GE3 共混物
添加剂 A	16.4	16.4
添加剂 B	0.15	0.15
添加剂 C	0.1	0.1
添加剂 D	4	4
Yubase 4	67.45	17.45
Yubase 6	11.9	11.9
GE3	0	50

[0385] 在共混组合物的制备期间没有遇到混溶性问题。

[0386] 测试共混组合物,以查看基础油料的有利性质是否会反映在完全配制的润滑剂组合物中。测试以下性质:

[0387] 根据ASTM D445 (SAE J300的一部分) 测试100℃下的运动粘度 (KV100) 和40℃下的运动粘度 (KV40)。

[0388] 根据ASTM D2270计算粘度指数 (VI)。

[0389] 根据ASTM D5293 (SAE J300的一部分) 在-30℃下进行冷启动模拟器 (CCS) 分析。

[0390] 根据CEC-L-36-A-90进行高温高剪切 (HTHS) 分析。

[0391] 根据ASTM D2896测定总碱值 (TBN)。

[0392] 根据CEC-L-40-A-93测试诺亚克挥发度。

[0393] 根据IP 163测量硫酸盐灰分含量。

[0394] 测试结果总结于表7中。

[0395] 表7

	基线 共混物	GE3 共混物
[0396] KV40 (cSt)	53.59	44.63
KV100 (cSt)	9.542	8.688
VI	164	177
CCS -30 °C (cP)	4656	2702
HTHS (cP)	2.98	2.75
TBN (mg KOH/g)	11.66	11.44
诺亚克 (重量%)	11.2	9.7
硫酸盐灰分 (%)	1.22	1.27

[0397] 可见, 格尔伯特 (醇) 衍生的基础油料的性质也展现在共混组合物中。特别地, 观察到有益的粘度、挥发度和冷流动性质。格尔伯特 (醇) 衍生的基础油料还展现类似于基线共混物的HTHS测量值、TBN和硫酸盐灰分含量。

[0398] 实施例3:CEC-L-85-99测试

[0399] 对包含格尔伯特 (醇) 衍生的基础油料 (GE3)、III类基础油料 (Yubase 4) 或IV类基础油料 (PAO 4) 连同变化量的胺类氧化剂 (二苯胺) 和/或酚类氧化剂 (取代的苯酚) 的共混组合物施以测量DSC氧化开始温度的CEC-L-85-99测试和测量被测试共混物的DSC氧化诱导时间的类似于ASTM E2998 B的方法。从CEC-L-85-99测试获得的结果显示于表8中 (以重量%显示组成数据)。

[0400] 表8

[0401]

共混物	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K	L	M
Yubase 4	100	99.5	99.5	99								
PAO 4					100	99.5	99.5	99				
GE3 醚									100	99.5	99.5	99
胺类 AO			0.5	0.5			0.5	0.5			0.5	0.5
酚类 AO		0.5		0.5		0.5		0.5		0.5		0.5

[0402]

DSC 氧化开始 温度 (°C)	221	246	246	254	222	245	249	258	209	236	241	252
DSC 氧化诱导 时间 (min)	<3.0	7.5	4.1	20.0	<3.0	10.4	6.0	20.8	<3.0	4.2	3.1	27.8

[0403] 表8中的结果证明了,当醚共混物中存在酚类抗氧化剂(共混物K)或胺类抗氧化剂(共混物L)时,氧化开始温度和氧化诱导时间均增加,这表明增加的氧化稳定性(相比于共混物J)。另外,当添加胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂二者时(共混物M),观察到氧化开始温度和氧化诱导时间的显著增加。尤其,当比较非醚共混物(共混物B至D和F至H)时,清楚的是,当存在胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂二者时(共混物D和H),相比于它们单独存在时(共混物B、C、F和G),氧化开始温度和氧化诱导时间仅适度增加。这表明,存在着与醚基础油料与胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂相关联的协同效果,使用非醚基础油料没有观察到该效果,或当酚类抗氧化剂和胺类抗氧化剂单独存在时。在比较包含存在的胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂二者的测试共混物(共混物D、H和M)时,可容易看到这种效果,其中移动到基于醚的体系(共混物M)时导致氧化诱导时间比基于III类和IV类的体系(共混物D和H)增加超过25%。

[0404] 实施例4:CEC-L-85-99测试-完全配制的润滑剂组合物

[0405] 对完全配制的润滑剂组合物施以CEC-L-85-99测试,所述组合物包含格尔伯特(醇)衍生的基础油料(GE3)和III类基础油料(Yubase 4)连同变化量的胺类氧化剂和/或酚类氧化剂(低=0.1wt.%,高=0.5wt.%)、以及其它润滑剂添加剂(包括(非硼化)分散剂、清净剂、粘度指数调节剂(VIM)和仲ZDDP)。从CEC-L-85-99测试获得的结果显示于表9中(以重量%显示组成数据)。

[0406] 表9中的结果证明了,当增加基于醚的组合物中的酚类抗氧化剂和胺类抗氧化剂的水平时,氧化开始温度和氧化诱导时间均增加,这表明增加的氧化稳定性。另外,相比于当胺类抗氧化剂或酚类抗氧化剂之一以0.1wt%的较低浓度存在时(组合物10、11、14和15),当各自以0.5wt.%的水平添加胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂二者时(组合物12和16),

观察到氧化开始温度和氧化诱导时间的显著增加。

[0407]

表9

润滑剂组合物	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Yubase 4	84.62	84.22	84.22	83.82	84.085	83.685	83.685	83.285	34.62	34.22	34.22	33.82	34.085	33.685	33.685	33.285
GE3醚									50	50	50	50	50	50	50	50
酚类AO	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5
胺类AO	0.1	0.1	0.5	0.5	0.1	0.1	0.5	0.5	0.1	0.1	0.5	0.5	0.1	0.1	0.5	0.5
清净剂	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18
分散剂	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
ZDDP					0.535	0.535	0.535	0.535					0.535	0.535	0.535	0.535
VM	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
DSC氧化开始温度(°C)	262	261	266	269	267	267	271	266	258	258	262	266	261	259	269	267
DSC氧化诱导时间(min)	19.2	25.0	36.1	47.2	43.9	40.0	56.3	45.0	17.2	21.8	30.2	44.6	43.0	41.5	45.2	61.6

[0408] 尤其,除了胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂之外,ZDDP的存在也惊人地赋予氧化稳定性的显著增加,如由氧化开始温度和氧化诱导时间的相应增加所示(组合物13至16相比于组合物9至12)。此外,在基于醚的组合物中存在等量(0.5wt.%)的胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂的情况下(组合物16),这种效果特别明显。然而,在相应的非基于醚的体系(组合物8)中没有观察到这种明显的效果,这表明存在着与醚基础油料连同胺类抗氧化剂和酚类

抗氧化剂以及ZDDP的组合相关联的协同效果。因此，ZDDP的存在提供了本发明的组合物的氧化稳定性方面的进一步改善，同时还造成了润滑剂组合物的改善的抗磨性能。

[0409] 实施例5:旋转弹 (RotaryBomb) 和CEC-L-109测试

[0410] 对完全配制的润滑剂组合物施以CEC-L-109测试，所述组合物包含格尔伯特(醇)衍生的基础油料(GE3)和III类基础油料(Yubase 4)连同变化量的胺类氧化剂和/或酚类氧化剂、以及其它润滑剂添加剂(包括(非硼化)分散剂、硼化分散剂、清净剂、粘度调节剂(VM)和仲ZDDP)。CEC-L-109测试是高温氧化测试，其被设计为经由测量100°C下的运动粘度的百分比增加(“KV 100%变化”)来测定发动机润滑剂的氧化稳定性，其中较低的百分比变化指示较高的氧化稳定性。从CEC-L-109测试获得的结果显示于表10中(以重量%显示组成数据)。

[0411]

表10

润滑剂组合物	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
Yubase 4	84.618	83.818	84.083	83.283	82.484	32.484	82.484	32.484	82.484	32.484
GE3醚						50		50		50
酚类AO	0.1	0.5	0.1	0.5	1	1	1	1	1	1
胺类AO	0.1	0.5	0.1	0.5	1	1	1	1	1	1
清净剂	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	1.32	1.32
含镁清净剂									0.86	0.86
分散剂	6	6	6	6	6	6			6	6
硼化分散剂							6	6		
ZDDP			0.535	0.535	0.334	0.334	0.334	0.334	0.334	0.334
VM	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
消泡剂	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
平均KV100变化(%)	76.0	64.3	561	太粘稠 而不能 测量	227	40.7	太粘稠 而不能 测量	84.4	太粘稠 而不能 测量	76.1

[0412] CEC-L-109测试结果(呈100℃下运动粘度的平均百分比增加形式)例示了增加总抗氧化剂浓度的益处(比较组合物b的结果与组合物a的结果)以及ZDDP的存在对于本测试中的非基于醚的润滑剂组合物的氧化稳定性的消极影响(比较组合物a和b的结果与组合物c和d的结果)。

[0413] 然而,从组合物f的结果显而易见的是,如由CEC-L-109测试所测量的基于醚的组合物的氧化稳定性不受ZDDP的存在的显著影响,其中这显然不是相应的非基于醚的组合物e的情况,该组合物e具有与组合物f相同的ZDDP和抗氧化剂水平(组合物f的40.7%变化vs.组合物e的227%变化)。这些结果指示了润滑剂组合物中的醚基础油料与ZDDP和抗氧化剂组分之间的协同性。因此,这意味着,较大的ZDDP可与本发明的醚组合物一起使用而不显著影响该组合物的氧化稳定性,以致可实现ZDDP的完全的抗磨益处。

[0414] 对于润滑剂组合物g和h,6wt.%硼化分散剂的存在为润滑剂组合物提供了大约0.021wt.%的硼(基于元素计)。硼化分散剂以及相关的硼的存在造成显著增加了非基于醚的组合物g在100℃下运动粘度的百分比变化(太粘稠而不能测量)。相比之下,硼化分散剂在基于醚的组合物h中的存在是良好耐受的,仅仅有适度的100℃下运动粘度的平均百分比增加(84.4%)。这些结果证明了,尽管增加了硼含量,但本发明的醚组合物的氧化稳定性得到基本维持。这是特别有益的,因为增加润滑剂组合物中的硼导致增加弹性体相容性以及降低腐蚀。

[0415] 对于润滑剂组合物i和j,0.86wt.%含镁清净剂的存在为润滑剂组合物提供了大约0.072wt.%镁(基于元素计)。含镁清净剂的存在导致显著增加了非基于醚的组合物i在100℃下运动粘度的百分比变化(太粘稠而不能测量)。相比之下,含镁清净剂在基于醚的组合物j中的存在是良好耐受的,仅仅有适度的100℃下运动粘度的平均百分比增加(76.1%)。这些结果证明了,尽管增加了镁含量,但本发明的醚组合物的氧化稳定性得到基本维持。这是特别有益的,因为相比于含钙清净剂,增加润滑剂组合物中的含镁清净剂针对相同的总碱值(酸中和能力)提供了降低的硫酸盐灰分水平。

[0416] 如以上所讨论的相比于常规的非基于醚的组合物(组合物e和g),本发明的组合物(组合物f和h)中存在ZDDP和/或硼化分散剂的效果也例示于图1中。

[0417] 以上实施例中的结果证明了醚基础油料连同胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂对于改善氧化稳定性的益处,以及与ZDDP的协同性所引起的额外益处。这些结果证明了,在按照本发明的包含醚基础油料的润滑剂组合物中可使用较低量的胺类抗氧化剂和酚类抗氧化剂,并相比于常规的非基于醚的润滑剂组合物实现了类似的或更好的氧化稳定性。减少用于内燃发动机的润滑剂组合物中的胺类抗氧化剂在减少涡轮增压器沉积物以及减少铜腐蚀和增加弹性体相容性方面具有特别的益处。同时,酚类抗氧化剂的减少导致润滑剂组合物的环境毒性的改善。

[0418] 本文中公开的尺寸和值不应理解为严格局限于所记载的确切数值。相反,除非另有规定,否则每一个此类尺寸意欲表示所记载的值和围绕该值的功能等效范围二者。例如,公开为“40mm”的尺寸意欲表示“约40mm”。

[0419] 除非明确排除或另外限制,否则通过引用将本文引用的每一篇文献(包括任何交叉引用的或相关的专利或申请)以其整体由此并入本文。任何文献的引用并非承认其是关于本文所公开或要求保护的发明的现有技术,或承认其单独或与任何其它一篇或更多篇参考文献的任何组合教导、暗示或公开了任何此类发明。进一步地,在术语在本文献中的任何含义或定义与该术语在通过引用并入的文献中的任何含义或定义相冲突的情况下,应以该术语在本文献中指定的含义或定义为准。

[0420] 虽然已经例示和描述了本发明的特别的实施方案,但是对于本领域技术人员将显

而易见的是,可做出各种其它变化和修改而不背离本发明的精神和范围。因此,在随附的权利要求书中意欲涵盖在本发明的范围和精神内的所有此类变化和修改。

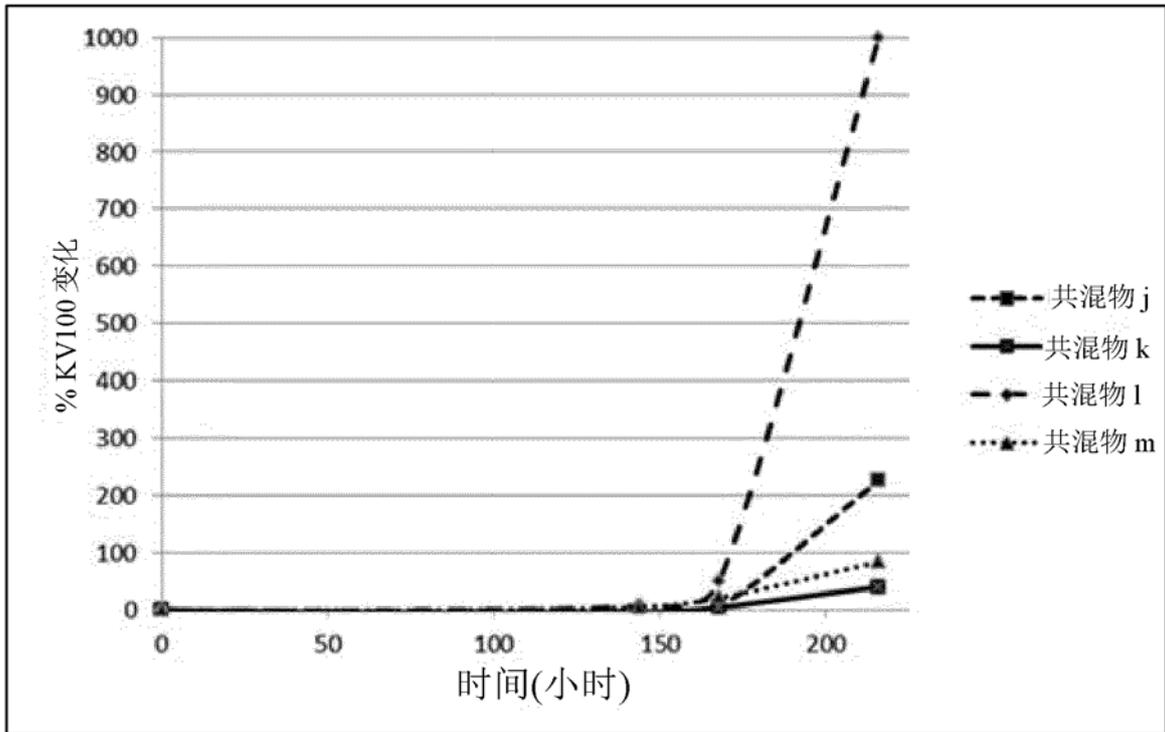


图 1