



(51) МПК
C07C 211/51 (2006.01)
C10M 133/12 (2006.01)
C07C 209/24 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010144254/04, 28.10.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 28.10.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 29.10.2009 US 12/608,039

(43) Дата публикации заявки: 10.05.2012 Бюл. № 13

(45) Опубликовано: 10.07.2015 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2493144 C2, 20.09.2013. & RU 2010128575, 01.12.2008, приоритет 12.12.2007, 17.09.2008 . US 5232614 A1, 03.08.1993 . US 6030930 A, 29.02.2000 & RU 95122676 A1. US 2009156446 A1, 18.06.2009 . EA 14021 B1, 30.08.2010 . SU 617018 A3, 1978-07-25 . RU 2489479 C2 10.08.2013, 10.08.2013 . & RU 2010128648, 20.01.2012. приоритет 12.12.2007, 18.07.2008

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б.Спаская, 25, стр.3, ООО
 "Юридическая фирма Городисский и
 Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

ХАРТЛИ Джозеф П. (GB),
 РОУЛАНД Роберт Дж. (US),
 ЧЭН Цзе (US),
 ЕМЕРТ Джейкоб (US),
 ШТИБЕР Джозеф (US)

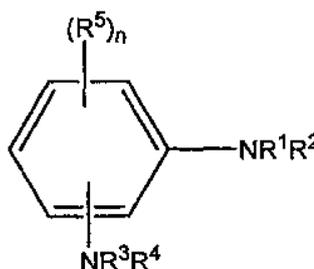
(73) Патентообладатель(и):

ИНФИНЕУМ ИНТЕРНЭШНЛ
 ЛИМИТЕД (GB),
 КЕМТУРА КОРПОРЕЙШН (US)

(54) СПОСОБ СМАЗКИ И КОМПОЗИЦИИ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ

(57) Реферат:

Изобретение относится к новым N,N'-тетра-алифатическим гидрокарбилфенилендиаминам формулы (I), которые могут быть использованы в качестве беззольных источников TBN, и к композиции картерного смазочного масла. Композиция содержит основное количество масла с подходящей для смазки вязкостью и менее чем 50 масс. % одного или более указанного N,N'-тетра-алифатического гидрокарбилфенилендиамина. Изобретение также относится к способу смазывания поверхностей двигателей внутреннего сгорания с компрессионным зажиганием в процессе его эксплуатации. В формуле (I)



каждый из R¹, R², R³ и R⁴ является независимо алифатической гидрокарбильной группой, выбранной из алкильной группы, имеющей от 3 до 12 углеродных атомов, при этом по меньшей мере один из R¹, R², R³ и R⁴ является алкильной

группой, разветвленной в положении альфа к присоединенному азоту и имеющей от 3 до 12 углеродных атомов, и по меньшей мере один из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 является алкильной группой, разветвленной в положении бета к присоединенному азоту, имеющей от 4 до 12 углеродных атомов; каждый R^5 является независимо водородом или алифатической гидрокарбильной группой, выбранной из алкильной группы, имеющей от 1 до 12

углеродных атомов; и n составляет от 0 до 4. Преимущественными соединениями являются N,N' -ди-(вторбутил)- N,N' -ди-(2-этилгексил)- p -фенилендиамин и N,N' -ди(1,3-метилбутил)- N,N' -ди(2-этилгексил)- p -фенилендиамин. Композиции на основе соединения формулы (I) совместимы с фторэластомерными материалами уплотнителя и удовлетворяют требованиям стандарта по испытанию на коррозию медной пластинки. 5 н. и 6 з.п. ф-лы, 8 табл., 6 пр.

R U 2 5 5 6 2 0 4 C 2

R U 2 5 5 6 2 0 4 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07C 211/51 (2006.01)
C10M 133/12 (2006.01)
C07C 209/24 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2010144254/04, 28.10.2010

(24) Effective date for property rights:
28.10.2010

Priority:

(30) Convention priority:
29.10.2009 US 12/608,039

(43) Application published: 10.05.2012 Bull. № 13

(45) Date of publication: 10.07.2015 Bull. № 19

Mail address:

129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj

(72) Inventor(s):

KhARTLI Dzhozef P. (GB),
ROULAND Robert Dzh. (US),
ChEhN Tsze (US),
EMERT Dzhejkob (US),
ShTIBER Dzhozef (US)

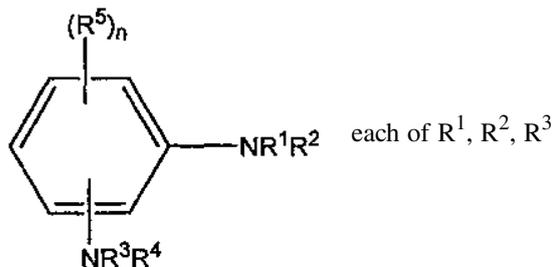
(73) Proprietor(s):

INFINEUM INTERNEhShNL LIMITED (GB),
KEMTURA KORPOREJShN (US)(54) **LUBRICATION METHOD AND LUBRICATING OIL COMPOSITIONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to novel N,N'-tetra-aliphatic hydrocarbyl phenylenediamines of formula (I), which can be used as ash-free TBN sources, and to a crankcase lubricating oil composition. The composition contains a basic amount of oil with viscosity which is suitable for lubrication and not less than 50 wt % of one or more said N,N'-tetra-aliphatic hydrocarbyl phenylenediamines. The invention also relates to a method of lubricating surfaces of a compression ignition internal combustion engine during operation thereof. In formula (I)



and R⁴ is independently an aliphatic hydrocarbyl group selected from an alkyl group having 3 to 12 carbon atoms, wherein at least one of R¹, R², R³ and R⁴ is an alkyl group, branched in an alpha position to the bonded nitrogen and having 3 to 12 carbon atoms, and at least one of R¹, R², R³ and R⁴ is an alkyl group, branched a beta position to the bonded nitrogen, having 4 to 12 carbon atoms; each R⁵ is independently hydrogen or an aliphatic hydrocarbyl group, selected from an alkyl group having 1 to 12 carbon atoms; and n ranges from 0 to 4. The preferable compounds are N,N'-di-(sec-butyl)-N,N'-di-(2-ethylhexyl)-p-phenylenediamine and N,N'-di(1,3-methylbutyl)-N,N'-di(2-ethylhexyl)-p-phenylenediamine.

EFFECT: compositions based on the compound of formula (I) are compatible with fluoroelastomeric sealing materials and satisfy copper plate corrosion test standards.

11 cl, 8 tbl, 6 ex

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Это изобретение относится к соединениям фенилендиамина, применяемым в качестве беззольных присадок, повышающих общее щелочное число TBN композиций смазочных масел, и к композициям смазочных масел, в частности, к композициям картерных смазочных масел двигателя с пониженным содержанием сульфатного зольного остатка (SASH), содержащим эти соединения фенилендиамина, и удовлетворяющим требованиям на совместимость с уплотнителями и требованиям испытания на коррозионную агрессивность.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Возникающие экологические проблемы вызывают необходимость проведения постоянных исследований по снижению выбросов CO, углеводородов и оксидов азота (NO_x) маломощных двигателей внутреннего сгорания с компрессионным воспламенением (на дизельном топливе) и с электрозажиганием (на бензине). Кроме того, непрерывно проводятся исследования по снижению выброса твердых частиц двигателей внутреннего сгорания с компрессионным воспламенением. Для удовлетворения все более жестких требований разрабатываемых стандартов по вредным выбросам для транспортных средств с мощным дизельным двигателем, изготовителям комплектного оборудования могут потребоваться дополнительные устройства для окончательной обработки выхлопных газов. Такие устройства для окончательной обработки выхлопных газов могут включать каталитические конвертеры, содержащие один или более катализаторов окисления, накопительных катализаторов NO_x, и/или катализаторов восстановления NH₃; и/или уловитель твердых частиц.

В процессе эксплуатации происходит отравление катализаторов окисления, и они проявляют меньшую активность, в результате воздействия определенных элементов/ соединений, присутствующих в выхлопных газах двигателя, в частности, вследствие воздействия фосфора и соединений фосфора, попадающих в выхлопные газы в результате разложения фосфорсодержащих присадок смазочного масла. Катализаторы восстановления являются чувствительными к воздействию серы и соединений серы в выхлопных газах двигателя, попадающих туда в результате разложения как базового масла, используемого для смешивания смазочного материала, так и серосодержащих присадок смазочного масла. Уловители твердых частиц могут забиваться остатками металлов, которые являются продуктом разложения металлсодержащих присадок смазочного масла.

Для обеспечения длительного ресурса работы двигателя, необходимо иметь присадки смазочного масла, которые оказывают минимальное отрицательное воздействие на такие устройства для окончательной обработки выхлопных газов, и технические характеристики, предъявляемые производителями комплектного оборудования к смазочным маслам для мощных дизельных двигателей при "замене масла при техобслуживании" и при "первой заправке маслом" требуют, чтобы максимальное содержание серы не превышало 0,4 масс.%; максимальное содержание фосфора - 0,12 масс.%, и содержание сульфатного зольного остатка составляло величину ниже, чем 1,1 масс.%, такие смазочные масла относят к смазочным маслам типа "mid-SAPS" (где "SAPS" является акронимом для слов "сульфатный зольный остаток, фосфор, сера"). В будущем, производители комплектного оборудования могут дополнительно ужесточить уровни максимальных содержаний до 0,08 масс.% фосфора, 0,2 масс.% серы и 0,8 масс.% сульфатного зольного остатка, при этом такие смазочные масла будут относить к композициям смазочных масел типа "low-SAPS".

Несмотря на то, что для получения смазочных масел типа mid-SAPS и low-SAPS, которые совместимы с устройствами окончательной обработки выхлопных газов, снижают количества присадок к маслам, содержащих фосфор, серу и золу, при этом композиция смазочного масла должна продолжать обеспечивать высокие эксплуатационные характеристики смазки, включающие соответствующее моющее действие, определяемое техническими характеристиками производителей комплектного оборудования при "замене масла при техобслуживании" и при "первой заправке маслом", такими как технические характеристики для смазочных масел для мощных дизельных двигателей ACEA E6 и MB p228.51 (европейские) и API CI-4+ и API CJ-4 (США).
10 Специалистам в этой области известны критерии, согласно которым композицию смазочного масла классифицируют как удовлетворяющую приведенным выше промышленным стандартам.

Увеличения общего щелочного числа (TBN) композиции может улучшить способность смазки нейтрализовывать кислотные побочные продукты сгорания, количество которых увеличивается в двигателях, снабженных системами рециркуляции выхлопных газов (EGR), в частности, систем EGR с конденсацией, в которых выхлопные газы охлаждаются перед рециркуляцией, и может увеличить интервал между заменами смазочного масла. До настоящего времени, значение TBN обеспечивали за счет сильнощелочных детергентов, введение которых в композицию приводит к образованию сульфатного зольного остатка. Было бы предпочтительно получить композицию смазочного масла с высоким значением TBN, используя компонент присадки, повышающий значение TBN, но который не приводит к образованию сульфатного зольного остатка. Так как известно, что сильнощелочные компоненты вызывают коррозию, и в ряде случаев снижают совместимость между смазочными композициями и используемых в двигателях уплотнителями из фторэластомерных материалов, было бы предпочтительно разработать такой компонент, который бы не вызывал коррозии, и отрицательно не влиял бы на совместимость с уплотнителями. Вследствие требований к применению более экономичных топлив, стали более распространенными менее вязкие смазочные материалы, такие как смазочные материалы марок 0W и 5W 20 и 30. Для того чтобы получить более простой состав таких смазок, предпочтительно, чтобы было минимальным количество полимера, вводимого с помощью присадок. Поэтому, было бы еще более предпочтительно получать неполимерный беззольный источник TBN.

Патентные документы US Patent Nos. 5525247, 5672570 и 6569818 относятся к "низкозольным" композициям смазочного масла, в которых содержание сульфатного зольного остатка снижают за счет замены сильнощелочных детергентов на нейтральные детергенты. В этих патентах такие смазки описывают как обеспечивающие достаточное моющее действие, но не указано, что они обеспечивают достаточное значение TBN для использования, например, в мощных дизельных двигателях. В американской патентной заявке 2007/0203031 описано применение азотсодержащих дисперсантов с высоким значением TBN в качестве беззольных источников TBN.

В патенте US No. 5232614 описаны соединения замещенного парафенилендиаминна в качестве эффективных антиоксидантов для композиций смазочных масел.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение направлено на решение упомянутых выше проблем путем предложения использовать конкретные соединения тетраалкилированного фенилендиаминна в качестве беззольных присадок, повышающих значение TBN, в композициях смазочных масел, которые удовлетворяют требованиям на совместимость с уплотнителями и требованиям на испытание на коррозионную агрессивность.

В соответствии с первым аспектом изобретения, предлагается N,N'-тетра-
алифатический гидрокарбилфенилендиамин, в котором от одной до трех
гидрокарбильных (например, алкильных) групп являются разветвленными на альфа
углеродном атоме и имеют от 3 до 12 углеродных атомов, и от одной до трех
5 гидрокарбильных (например, алкильных) групп являются разветвленными на бета
углеродном атоме и имеют от 4 до 12 углеродных атомов.

В соответствии со вторым аспектом изобретения, предлагается композиция
картерного смазочного масла, такого как смазочное масло для мощных дизельных
двигателей, включающее или полученное путем смешения основного количества масла
10 с подходящей для смазки вязкостью и небольшого количества одного или более
соединений фенилендиамина по первому аспекту.

В соответствии с третьим аспектом настоящего изобретения, предлагается способ
повышения значения TBN композиции смазочного масла, согласно стандарту ASTM
D4739, без одновременного увеличения содержания SASH в композиции, включающий
15 введение в композицию небольшого количества одного или более соединений
фенилендиамина, определенного в первом аспекте изобретения, в результате чего
композиция смазочного масла при стендовом испытании на коррозию при высокой
температуре (ASTM D6594) имеет характеристику по коррозии медной пластинки,
которая попадает в диапазон стандартов API CJ-4 и ACEA E6, и при испытании MB-
20 АК6 имеет характеристику по совместимости с фторэластомерным уплотнителем
двигателя, которая попадает в диапазон стандарта MB p228.51.

В соответствии с четвертым аспектом изобретения, предлагается способ смазки
поверхностей двигателя внутреннего сгорания с компрессионным зажиганием в процессе
его эксплуатации, включающий:

25 (а) введение в небольшом количестве одного или более соединений фенилендиамина,
определенных в первом аспекте изобретения, в основное количество масла с подходящей
для смазки вязкостью с получением в результате этого композиции смазочного масла,
значение TBN которой, измеренное по стандарту ASTM D4739, увеличивается без
одновременного повышения величины SASH, и композиция смазочного масла при
30 стендовом испытании на коррозию при высокой температуре (ASTM D6594) имеет
характеристику по коррозии медной пластинки, которая попадает в диапазон стандартов
API CJ-4 и ACEA E6, и при испытании MB-АК6 имеет характеристику по совместимости
с фторэластомерным уплотнителем двигателя, которая попадает в диапазон стандарта
MB p228.51;

35 (b) введение композиции смазочного масла в картер двигателя; и
(с) эксплуатацию двигателя.

В соответствии с пятым аспектом изобретения, предлагаются композиции смазочного
масла по второму аспекту, удовлетворяющие рабочим характеристикам одного или
более стандартов ACEA E6, MB p228.51, API CI-4+ и API CJ-4 для смазывающих масел
40 для мощных двигателей.

В соответствии с шестым аспектом изобретения, предлагается мощный дизельный
двигатель, оборудованный системой рециркуляции выхлопных газов (EGR),
предпочтительно, системой EGR с конденсацией, уловителем твердых частиц, где картер
этого двигателя смазывается композицией смазочного масла по второму аспекту.

45 В соответствии с седьмым аспектом изобретения, предлагается способ приготовления
смазочного масла с высоким значением TBN, имеющего пониженное содержание SASH,
включающий введение в указанную композицию смазочного масла одного или более
соединений фенилендиамина по первому аспекту.

В этом описании заявки следующие слова и выражения в случае их использования имеют значения, приводимые ниже:

"активный ингредиент" или "(а.и.)" относится к материалу присадки, который не является разбавителем или растворителем;

5 "содержащий, включающий", или любое близкое по смыслу слово, обозначает присутствие заявляемых признаков, стадий, или единых целых, или компонентов, но не исключает присутствие или добавление одного или более других признаков, стадий, единых целых, компонентов или их групп; выражения "состоит из" или "состоит в основном из", или близкие по смыслу выражения, могут входить в объем термина
10 "содержит, включает", или близких по смыслу слов, где выражение "состоит в основном из" позволяет включение веществ, по существу не оказывающих влияние на характеристики композиции, к которой применяют это выражение;

"основное количество" обозначает более 50 масс.% композиции;

"небольшое количество" обозначает менее 50 масс.% композиции;

15 "TBN" обозначает общее щелочное число, измеренное в соответствии с указанными стандартами ASTM D2896 или ASTM D4739.

Кроме того, в описании этой заявки:

"содержание фосфора" измеряют в соответствии со стандартом ASTM D5185;

20 "содержание сульфатной зольности" измеряют в соответствии со стандартом ASTM D874;

"содержание серы" измеряют в соответствии со стандартом ASTM D2622;

"KV100" обозначает кинематическая вязкость при 100°C, измеренную в соответствии со стандартом ASTM D445; и

25 "гидрокарбильная" и близкие по смыслу слова относятся к группам, которые содержат атомы углерода и водорода, и которые связаны с оставшейся частью молекулы непосредственно через углеродный атом. Они могут содержать гетероатомы, при условии, что такие гетероатомы практически не влияют на углеводородную природу гидрокарбильных групп.

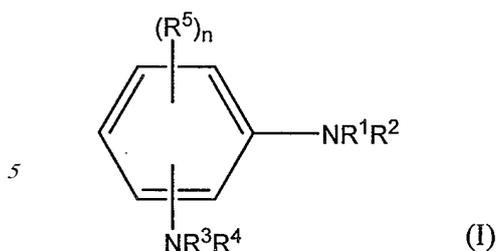
30 Кроме того, следует иметь в виду, что при условиях приготовления, хранения или применения, используемые различные необходимые, а так же предпочтительные и традиционные компоненты могут участвовать в реакции, и что в объеме изобретения входит также продукт, получаемый или полученный в результате любой такой реакции.

35 Кроме того, следует иметь в виду, что устанавливаемые здесь любая более высокая или более низкая характеристика, пределы интервала и отношения могут быть независимо объединены.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

40 Обнаружено, что соединения N,N'-тетра-алифатический гидрокарбилфенилендиамина изобретения повышают значения TBN смазочного масла, измеренное в соответствии со стандартом ASTM D2896, а также измеренное в соответствии со стандартом ASTM D4739. Кроме того, как продемонстрировано в примерах описания этой заявки, указанные соединения фенилендиамина не вызывают ухудшения характеристики смазочных масел при любом из испытаний на совместимость с уплотнителем, таком как испытание MBSEAL-2/AK6, и не вызывают ухудшения характеристики смазочных масел при любом из испытаний НТСВТ, описанных в стандарте ASTM D6594, в
45 частности, при испытании на коррозию медной пластинки.

Соединения N-N'-тетра-алифатический гидрокарбилфенилен-диамина, применяемые в этом изобретении, могут быть изображены следующей формулой:



10 где каждый из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 является независимо алифатической гидрокарбильной группой, предпочтительно, алкильной группой, имеющей от 3 до 12 углеродных атомов, при этом, по меньшей мере, один из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 является алкильной группой, разветвленной в положении альфа к присоединенному азоту и имеющей от 3 до 12 углеродных атомов, и, по меньшей мере, один из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 является алкильной группой, разветвленной в положении бета к присоединенному азоту, имеющей от 4 до 15 12 углеродных атомов;

R^5 , или каждый R^5 , является независимо водородом или алифатической гидрокарбильной группой, предпочтительно, алкильной группой, имеющей от 1 до 12 углеродных атомов; и

n составляет от 0 до 4.

20 Предпочтительными являются фенилендиамины приведенной выше формулы, в которых каждый из R^1 и R^3 является независимо алкильной группой, разветвленной в положении альфа к присоединенному атому азота, имеющей от 3 до 12 углеродных атомов; и каждый из R^2 и R^4 является независимо алкильной группой, разветвленной в положении бета к присоединенному атому азота, имеющей от 4 до 12 углеродных атомов. 25

Предпочтительно, чтобы соединения фенилендиамина, применяемые в этом изобретении, имели значение TBN (измеренное в соответствии со стандартом ASTM D-2896 и/или ASTM D4739, предпочтительно, измеренное в соответствии со стандартом 30 ASTM D4739), по меньшей мере, 50, например, по меньшей мере, 100, предпочтительно, по меньшей мере, 120 мг KOH/г.

Фенилендиамины настоящего изобретения могут находиться в виде единственного соединения, или могут являться смесью соединений приведенной выше формулы.

Предпочтительно, чтобы фенилендиамин настоящего изобретения имел, или в среднем 35 имел, молекулярную массу от 450 до 700, например, от 450 до 650, предпочтительно, от 500 до 600.

Предпочтительно, чтобы атомы азота располагались в пара положении друг к другу.

Соединения фенилендиамина, применяемые в изобретении, могут быть получены при помощи известных в технике способов.

40 Композиции смазочного масла настоящего изобретения включают основное количество масла с подходящей для смазки вязкостью и небольшое количество одного или более указанных соединений фенилендиамина.

Масла с подходящей для смазки вязкостью, применяемые в контексте настоящего изобретения, могут быть выбраны из природных смазочных масел, синтетических 45 смазочных масел и их смесей. Смазочное масло может различаться по вязкости от минеральных масел легких дистиллятов до тяжелых смазочных масел, таких как масла для бензиновых двигателей, минеральные смазочные масла и масла для мощных дизельных двигателей. Обычно, вязкость масла, измеряемая при 100°C, находится в

пределах от 2 до 40, в частности, от 4 до 20, мм²сек⁻¹.

Природные масла включают животные масла и растительные масла (например, касторовое масло, лядровое масло); жидкие нефтяные масла, и подвергнутые гидроочистке, обработке растворителем или кислотной обработке минеральные масла парафинового, нафтенового и смешанного парафинового-нафтенового типов. Масла с подходящей для смазки вязкостью, получаемые из угля или сланца, также служат в качестве применяемых базовых масел.

Синтетические смазочные масла включают углеводородные масла и галогензамещенные углеводородные масла, такие как полимеризованные и сополимеризованные олефины (например, полибутилены, полипропилены, сополимеры пропилена и изобутилена, хлорированные полибутилены, поли(1-гексены), поли(1-октены), поли(1-децены)); алкилбензолы (например, додецилбензолы; тетрадецилбензолы, динонилбензолы, ди(2-этилгексил)бензолы); полифенилы (например, бифенилы, терфенилы, алкилированные полифенолы); и алкилированные дифениловые эфиры и алкилированные дифенилсульфиды и их производные, аналоги и гомологи. Также применяются синтетические масла, получаемые из углеводородов, синтезируемых в результате конверсии природного газа по Фишеру-Тропшу, которые обычно называют как базовые масла, полученные конверсией природного газа в жидкие углеводороды, или как базовые масла "GTL".

Полимеры оксидов алкиленов и их сополимеры и производные, в которых терминальные гидроксильные группы были модифицированы путем этерификации, и так далее, составляют другой класс известных синтетических смазочных масел. Их примерами являются полимеры полиоксиалкиленов, получаемых полимеризацией оксида этилена или оксида пропилена, и алкиловые и ариловые эфиры полимеров полиоксиалкиленов (например, метилполиизопрופן-гликолевый эфир, имеющий молекулярную массу 1000, или дифениловый эфир полиэтиленгликоля, имеющий молекулярную массу от 1000 до 1500); и их моно- и поликарбоновые эфиры, например, эфиры уксусной кислоты, смешанные эфиры C₃-C₈ жирных кислот и диэфир C₁₃ оксокислоты и тетраэтиленгликоля.

Другой подходящий класс синтетических смазочных масел включает эфиры дикарбоновых кислот (например, фталевой кислоты, янтарной кислоты, алкилянтарных кислот и алкенилянтарных кислот, малеиновой кислоты, азелаиновой кислоты, субериновой кислоты, себаценовой кислоты, фумаровой кислоты, адипиновой кислоты, димер линолевой кислоты, малоновой кислоты, алкилмалоновых кислот, алкенилмалоновых кислот) с различными спиртами (например, бутиловым спиртом, гексиловым спиртом, додециловым спиртом, 2-этилгексиловым спиртом, этиленгликолем, моноэфиром диэтиленгликоля, пропиленгликолем). Конкретные примеры таких эфиров включают дибутиладипат, ди(2-этилгексил)себаценоат, ди-н-гексилфумарат, диоктилсебаценоат, диизооктилазелаианат, диизодецилазелаианат, диоктилфталат, дидецилфталат, диэкозилсебаценоат, 2-этилгексиловый диэфир димера линолевой кислоты, и сложный эфир, образованный путем взаимодействия одного моля себаценовой кислоты с двумя молями тетраэтиленгликоля и двумя молями 2-этилкапроновой кислоты.

Эфиры, применяемые в качестве синтетических масел, также включают эфиры, получаемые из C₅-C₁₂ монокарбоновых кислот и полиолов и эфиров полиолов, таких как неопентилгликоль, триметилпропан, пентаэритрит, дипентаэритрит и трипентаэритрит.

Масла на основе кремния, такие как полиалкил-, полиарил-, полиалкокси- или полиарилоксисиликоновые масла и силикатные масла, включают другой применяемый класс синтетических смазочных материалов; такие масла включают тетраэтилсиликат, тетраизопропилсиликат, тетра-(2-этилгексил)силикат, тетра-(4-метил-2-этилгексил)силикат, тетра-(п-третбутилфенил)силикат, гекса-(4-метил-2-этилгексил)дисилоксан, поли(метил)силоксаны и поли(метилфенил)силоксаны. Другие синтетические смазывающие масла включают жидкие эфиры фосфорсодержащих кислот (например, трикрезилфосфат, триоктилфосфат, диэтиловый эфир децилфосфоновой кислоты) и полимерные тетрагидрофураны.

Масло с подходящей для смазки вязкостью может включать базовый компонент группы I, группы II или группы III или смеси базовых масел упомянутых выше базовых компонентов. Предпочтительно, чтобы масло с подходящей для смазки вязкостью являлось базовым компонентом группы II или группы III или их смесью, или смесью базового компонента группы I и одного или более базовых компонентов группы II и группы III. Предпочтительно, чтобы основное количество масла с подходящей для смазки вязкостью являлось базовым компонентом группы II, группы III, группы IV или группы V, или их смесью. Предпочтительно, чтобы базовый компонент, или смесь базовых компонентов имела содержание насыщенных соединений, по меньшей мере, 65, более предпочтительно, по меньшей мере, 75, например, по меньшей мере, 85%.

Наиболее предпочтительно, чтобы базовый компонент или смесь базовых компонентов имела содержание насыщенных соединений более чем 90%. Предпочтительно, чтобы масло или смесь масел имело содержание серы менее чем 1, предпочтительно, менее чем 0,6, наиболее предпочтительно, менее чем 0,4% по массе.

Предпочтительно, чтобы значение летучести масла или смеси масел, измеренное при помощи испытания летучести по Нок (ASTM D5880), составляло меньше чем или равнялась 30, предпочтительно, меньше чем или равнялась 25, более предпочтительно, меньше чем или равнялась 20, наиболее предпочтительно, меньше чем или равнялась 16%. Предпочтительно, чтобы индекс вязкости (VI) масла или смеси масел составлял, по меньшей мере, 85, предпочтительно, по меньшей мере, 100, наиболее предпочтительно, примерно от 105 до 140.

Определения для базовых компонентов и базовых масел в этом изобретении являются такими же, как определения, приводимые в публикации Американского нефтяного института (API) "Система лицензирования и сертификации моторного масла" ("Engine Oil Licensing and Certification System", Industry Services Department, Fourteenth Edition, December 1996, Addendum 1, December 1998. В указанной публикации базовые компоненты подразделяются на следующие категории:

а) базовые компоненты группы I содержат менее чем 90 процентов насыщенных соединений и/или более чем 0,03 процента серы и имеют индекс вязкости больше чем или равный 80 и меньше чем 120 при использовании методов испытаний, приведенных в таблице 1.

б) базовые компоненты группы II содержат больше чем или равное 90 процентам насыщенных соединений и меньшее чем или равное 0,03 процентам серы имеют индекс вязкости больше чем или равный 80 и меньше чем 120 при использовании методов испытаний, приведенных в таблице 1.

с) базовые компоненты группы III содержат больше чем или равное 90 процентам насыщенных соединений и меньшее чем или равное 0,03 процентам серы имеют индекс вязкости больше чем или равный 120 при использовании методов испытаний, приведенных в таблице 1.

d) базовые компоненты группы IV являются полиальфаолефинами (PAO).

e) базовые компоненты группы V включают все другие базовые компоненты, не включенные в группы I, II, III, или IV.

5

Таблица I	
Методы анализа базового компонента	
Свойство	Метод испытания
Насыщенные соединения	ASTM D 2007
Индекс вязкости	ASTM D 2270
Сера	ASTM D 2622
	ASTM D 4294
	ASTM D 4927
	ASTM D 3120

10

15

Металлсодержащие или образующие золу детергенты действуют и как детергенты для уменьшения или удаления отложений, и как нейтрализаторы кислоты или ингибиторы коррозии, в результате уменьшая износ и коррозию и увеличивая ресурс двигателя. Детергенты обычно включают полярную головку с длинным гидрофобным хвостом, при этом полярная головка включает соль металла кислотного органического соединения. Соли могут содержать практически стехиометрическое количество металла, и в этом случае их обычно называют нормальными или нейтральными солями и они

20

обычно имеет значение общего щелочного числа или TBN (которое может быть измерено в соответствии со стандартом ASTM D2896) от 0 до 80. Может быть введено большое количество основания металла путем взаимодействия избытка соединения металла (например, оксида или гидроксида) с кислотным газом (например, диоксидом углерода). Полученный сильнощелочной детергент включает нейтрализованный детергент в виде

25

внешнего слоя мицеллы основания металла (например, карбоната). Такие сильнощелочные детергенты могут иметь значение TBN 150 или более, и обычно имеют значения TBN от 250 до 450 или более. В присутствии соединения гидрокарбирированного фенилендиамина настоящего изобретения количество сильнощелочного детергента может быть уменьшено, или могут быть использованы

30

детергенты, имеющие пониженные уровни щелочности (например, детергенты, имеющие значения TBN от 100 до 200), или нейтральные детергенты, в результате получая соответствующее снижение содержания SASH в композиции смазочного масла без снижения ее характеристики по нейтрализации кислоты.

35

Детергенты, которые могут быть использованы, включают маслорастворимые нейтральные и сильнощелочные сульфонаты, феноляты, сульфурированные феноляты, тиофосфонаты, салицилаты, и нафтенаты и другие маслорастворимые карбоксилаты металлов, в частности, щелочных или щелочноземельных металлов, например, натрия, калия, лития, кальция, и магния. Наиболее широко используемыми металлами являются кальций и магний, которые могут оба присутствовать в детергентах, используемых в

40

смазочном масле, и смеси кальция и/или магния с натрием. Особенно удобными металлсодержащими детергентами являются нейтральные и сильнощелочные сульфонаты кальция, имеющие значения TBN от 20 до 450, и нейтральные и сильнощелочные феноляты кальция и сульфурированные феноляты, имеющие значения TBN от 50 до 450. Могут быть использованы комбинации детергентов, либо

45

сильнощелочных, либо нейтральных, или обоих типов.

Сульфонаты могут быть получены из сульфоновых кислот, которые обычно получают путем сульфонирования алкилзамещенных ароматических углеводородов, таких как углеводороды, получаемые при фракционированной перегонке нефти, или алкилированием ароматических углеводородов. Примеры включают углеводороды,

полученные алкилированием бензола, толуола, ксилола, нафталина, дифенила или их галогенпроизводных, таких как хлорбензол, хлортолуол и хлорнафталин.

Алкилирование может проводиться в присутствии катализатора с помощью алкилирующих реагентов, имеющих примерно от 3 до более чем 70 углеродных атомов.

5 Алкиларилсульфонаты обычно содержат в одном алкилзамещенном ароматическом фрагменте примерно от 9 до 80 или более углеродных атомов, предпочтительно, примерно от 16 до 60 углеродных атомов.

Маслорастворимые сульфонаты или алкиларилсульфоновые кислоты могут быть нейтрализованы с помощью оксидов, гидроксидов, алкоксидов, карбонатов, карбоксилатов, сульфидов, гидросульфидов, нитратов, боратов и эфиров металлов. Количество соединения металла выбирают исходя из требуемого значения TBN конечного продукта, но обычно оно находится в интервале примерно от 100 до 220 масс.% (предпочтительно, по меньшей мере, 125 масс.%) от требуемого по стехиометрии.

Соли металлов с фенолами и сульфурованными фенолами получают путем взаимодействия с соответствующим соединением металла, таким как оксид или гидроксид, и нейтральные или сильнощелочные продукты могут быть получены хорошо известными в технике методами. Сульфурованные фенолы могут быть получены путем взаимодействия фенола с серой или серосодержащим соединением, таким как сероводород, моногалогенид серы или дигалогенид серы, с образованием продуктов, которые обычно являются смесями соединений, в которых два или более фенолов соединены серосодержащими мостиками.

Композиции смазочного масла настоящего изобретения могут дополнительно содержать один или более беззольных дисперсантов, которые при добавлении в смазывающие масла эффективно снижают образование отложений при использовании в бензиновых и дизельных двигателях. Беззольные дисперсанты, применяемые в композициях настоящего изобретения, включают маслорастворимую основную полимерную длинную цепь, имеющую функциональные группы, способные к ассоциации с диспергируемыми частицами. Обычно, такие дисперсанты включают аминные, спиртовые, амидные или эфирные полярные фрагменты, присоединенные к основной полимерной цепи, часто при помощи мостиковой группы. Беззольный дисперсант может быть выбран, например, из маслорастворимых солей, эфиров, аминоэфиров, амидов, имидов и оксазолинов длинноцепочечных углеводородзамещенных моно- и поликарбоновых кислот или их ангидридов; тиокарбоксилатных производных длинноцепочечных углеводородов; длинноцепочечных алифатических углеводородов, имеющих непосредственно присоединенные к ним полиаминные фрагменты; и продуктов реакции конденсации Манниха, образующиеся в результате конденсации длинноцепочечного замещенного фенола с формальдегидом и полиалкиленполиамином. Самым распространенным используемым дисперсантом является хорошо известный сукцинимидный дисперсант, который является продуктом конденсации гидрокарбилзамещенного янтарного ангидрида и поли(алкиленамина). И моно-сукцинимидный, и бис-сукцинимидный дисперсанты (и их смеси) являются хорошо известными.

Предпочтительно, чтобы беззольным дисперсантом являлся "высокомолекулярный" дисперсант, имеющий среднечисленную молекулярную массу (M_n) большую чем или равную 4000, например, от 4000 до 20000. Точные интервалы изменения молекулярной массы будут зависеть от типа полимера, используемого для получения дисперсанта, числа присутствующих функциональных групп, и типа используемой полярной функциональной группы. Например, для дисперсанта из полиизобутилена,

высокомолекулярном дисперсантом является дисперсант, образованный основной полимерной цепью, имеющей среднечисленную молекулярную массу от 1680 до 5600. Типичные производимые промышленностью дисперсанты на основе полиизобутилена содержат полимеры полиизобутилена, имеющие среднечисленную молекулярную массу от 900 до 2300, функционализированные малеиновым ангидридом (молекулярная масса = 98), и полученные при помощи полиаминов, имеющих молекулярную массу от 100 до 350. Для получения высокомолекулярных дисперсантов могут также быть использованы полимеры с более низкой молекулярной массой путем введения в дисперсант многочисленных полимерных цепей, которое может быть осуществлено при помощи известных в технике методов.

Предпочтительные группы дисперсантов включают дисперсанты на основе полиаминпроизводных поли- α -олефинов, в частности, дисперсанты на основе этилен/бутен альфа-олефинов и полиизобутилена. Особенно предпочтительными являются беззольные дисперсанты, полученные из полиизобутилена, замещенного группами янтарного ангидрида и подвергнутого взаимодействию с полиэтиленаминами, например, полиэтилендиамином, тетраэтиленпентамином; или с полиоксиалкиленполиамином, например, полиоксипропилендиамином, триметилоламинометаном; с гидроксисоединением, например, пентаэритритом; и их комбинацией. Одной особенно предпочтительной комбинацией дисперсантов является комбинация (А) полиизобутилена, замещенного группами янтарного ангидрида и подвергнутого взаимодействию с (В) гидроксисоединением, например, пентаэритритом; (С) с полиоксиалкиленполиамином, например, полиоксипропилендиамином, или (D) с полиалкилендиамином, например, полиэтилендиамином и тетраэтиленпентамином, при использовании примерно от 0,3 до 2 молей (В), (С) и/или (D) на моль (А). Другой предпочтительной комбинацией дисперсантов является комбинация (А) полиизобутиленянтарного ангидрида с (В) полиалкиленполиамином, например, тетраэтиленпентамином, и (С) многоатомным спиртом или полигидроксизамещенным алифатическим первичным амином, например, пентаэритритом или трисметилоламинометаном, описанная в патентном документе U.S. Patent No. 3632511.

Другой класс беззольных дисперсантов включает продукты конденсации основания Манниха. Обычно, эти продукты получают путем конденсации примерно одного моля алкилзамещенного моно- или полигидроксibenзола с 1-2,5 молями карбонильного соединения (карбонильных соединений) (например, формальдегида и параформальдегида) и 0,5-2 молями полиалкиленполиамина, как это раскрыто, например, в патентном документе U.S. Patent No. 3442808. Такие продукты конденсации основания Манниха могут включать полимерный продукт полимеризации на металлоценновом катализаторе в качестве заместителя на бензольной группе, или могут быть подвергнуты взаимодействию с соединением, содержащим такой полимер, замещенный на янтарном ангидриде таким же способом, как это описано в патентном документе U.S. Patent No. 3442808. Примеры функционализированных и/или производных олефиновых полимеров, синтезированных при помощи металлоценновых каталитических систем, описаны в публикациях, упомянутых выше.

Дисперсант может быть подвергнут затем дополнительной обработке с помощью ряда традиционных методов дополнительной обработки, таких как борирование, описанных в патентных документах U.S. Patent Nos. 3087936 и 3254025. Борирование дисперсанта легко осуществляется путем обработки ацилазотсодержащего дисперсанта соединением бора, таким как оксид бора, галогенид бора, кислоты бора, и эфиры кислот бора, в количестве, достаточном для обеспечения от 0,1 до 20 атомных частей бора на

каждый моль ацилированной композиции азота. Подходящие дисперсанты содержат от 0,05 до 2,0, например, от 0,05 до 0,7, масс.% бора. Считается, что бор, который находится в продукте в виде полимеров дегидратированной борной кислоты (в основном $(\text{HBO}_2)_3$), присоединен к имидам и диимидам дисперсанта в виде солей амина, например, метаборатной соли диимида. Борирование может быть проведено путем добавления от 0,5 до 4, например, от 1 до 3 масс.% (относительно массы ацилированного соединения азота) соединения бора, предпочтительно, борной кислоты, обычно в виде суспензии, к ацилированному соединению азота и нагревания при перемешивании при температуре от 135 до 190, например, от 140 до 170°C, в течение от 1 до 5 часов, с последующей продувкой азотом. В качестве варианта, обработка бором может быть проведена путем добавления борной кислоты к нагретой реакционной смеси материала дикарбоновой кислоты и амина при удалении воды. Могут также применяться другие широко известные в технике способы дополнительной обработки.

Дисперсант может также быть подвергнут дополнительной обработке путем взаимодействия с так называемым "кэспирующим реагентом". Обычно, азотсодержащие дисперсанты подвергали "кэспированию" снижения отрицательного воздействия таких дисперсантов на фторэластомерные уплотнители в двигателе. Известно множество кэспирующих реагентов и способов кэспирования. Из известных "кэспирующих реагентов" наиболее подходящими являются те, которые превращают основные аминокгруппы дисперсанта в неосновные фрагменты (например, амидо или имидо группы). Реакция азотсодержащего дисперсанта и алкилацетоацетата (например, этилацетоацетата (ЕАА)) описана, например, в патентных документах U.S. Patent Nos. 4839071, 4839072 и 4579675. Реакция азотсодержащего дисперсанта и муравьиной кислоты описана, например, в патентном документе U.S. Patent No.3185704. Продукт реакции азотсодержащего дисперсанта и других подходящих кэспирующих реагентов описаны в патентных документах U.S. Patent Nos. 4663064 (гликолевая кислота), 4612132, 5334321, 5356552, 5716912, 5849676, 5861363 (алкил и алкиленкарбонаты, например, этиленкарбонат), 5328622 (моноэпоксид), 5026495, 5085788, 5259906, 5407591 (поли (например, бис)-эпоксид) и 4686054 (малеиновый ангидрид или янтарный ангидрид). Упомянутый выше список не является исчерпывающим, и специалистам в этой области известны другие методы кэспирования азотсодержащих дисперсантов.

Для соответствующего контроля отложений на поршне может быть добавлен азотсодержащий дисперсант в количестве, обеспечивающий содержание азота в композиции смазочного масла от 0,03 до 0,15, предпочтительно, от 0,07 до 0,12 масс.%.

Беззольные дисперсанты являются основными по природе и, поэтому, имеют значение ТВН, которое в зависимости от природы полярной группы и от того, подвергается или не подвергается дисперсант борированию или обработке с помощью кэспирующего реагента, может составлять от 5 до 200 мг КОН/г. Однако, известно, что высокие уровни основного азота дисперсанта оказывают вредное воздействие на фторэластомерные материалы, традиционно используемые для получения уплотнителей двигателя и, поэтому, предпочтительно использовать минимальное количество дисперсанта, необходимого для обеспечения контроля отложений на поршне, и практически не использовать дисперсант, или, предпочтительно, не использовать дисперсант, имеющий значение ТВН больше чем 5 мг КОН/г. Предпочтительно, чтобы количество используемого дисперсанта вносило в суммарное значение ТВН композиции смазочного масла не больше чем 4, предпочтительно, не больше чем 3 мг КОН/г. Еще более предпочтительно, чтобы дисперсант обеспечивал не более чем 30, предпочтительно, не более чем 25, более предпочтительно, менее чем 20% от суммарного значения ТВН

5 или более. Поэтому дигидрокарбилдитиофосфат цинка может включать диалкилдитиофосфаты цинка. Настоящее изобретение может быть особенно полезным при использовании с композициями смазочных масел, содержащих фосфор при концентрациях примерно от 0,02 до 0,12 масс.%, например, примерно от 0,03 до 0,10 масс.%, или примерно от 0,05 до 0,08 масс.% от суммарной массы композиции. В одном предпочтительном варианте осуществления, композиции смазочного масла настоящего изобретения содержат диалкилдитиофосфат цинка, полученный главным образом (например, свыше 50 моль.%, например, свыше 60 моль.%) из вторичных спиртов.

Ингибиторы окисления или антиоксиданты снижают тенденцию к ухудшению свойств минеральных масел в процессе их эксплуатации. Свидетельством ухудшения свойств в результате окисления может быть наличие отстоя в смазочном масле, похожие на нагар отложения на металлических поверхностях и рост вязкости. Такие ингибиторы окисления включают пространственно затрудненные фенолы, соли щелочноземельных металлов и алкилфенолтиоэфиров, имеющих, предпочтительно, C₅-C₁₂ алкильные боковые цепи, *n*-нонилфенолсульфид кальция, маслорастворимые феноляты и сульфурированные феноляты, фосфосульфурированные или сульфурированные углеводороды, фосфорные эфиры, тиокарбаматы металлов, маслорастворимые соединения меди, описанные в патентном документе U.S. Patent No. 4867890, и молибденсодержащие соединения.

Типичные маслорастворимые ароматические амины, имеющие, по меньшей мере, две ароматические группы, присоединенные непосредственно к одному азоту амина, содержат от 6 до 16 углеродных атомов. Амины могут содержать более чем две ароматические группы. Соединения, имеющие суммарно, по меньшей мере, три ароматических группы, в которых две ароматические группы связаны ковалентной связью, или с помощью атома, или с помощью группы (например, атомом кислорода или серы, или -CO-, -SO₂- или алкиленовой группой), и две непосредственно присоединены к одному азоту амина, также считаются ароматическими аминами, имеющими, по меньшей мере, две ароматические группы, присоединенные непосредственно к азоту. Ароматические кольца обычно замещены с помощью одного или более заместителей, выбранных из алкильных, циклоалкильных, алкоксильных, арилоксильных, ацильных, ациламино, гидроксильных, и нитрогрупп.

Многочисленные антиоксиданты обычно используют в комбинации. В одном предпочтительном варианте осуществления, композиции смазочного масла настоящего изобретения содержат от 0,1 до 1,2 масс.% аминного антиоксиданта и от 0,1 до 3 масс.% фенольного антиоксиданта. В другом предпочтительном варианте осуществления, композиции смазочного масла настоящего изобретения содержат от 0,1 до 1,2 масс.% аминного антиоксиданта, от 0,1 до 3 масс.% фенольного антиоксиданта и соединение молибдена в количестве, обеспечивающем содержание молибдена в композиции смазочного масла от 10 до 1000 ppm.

Характерными примерами подходящих модификаторов вязкости являются полиизобутилен, сополимеры этилена и пропилена, полиметакрилаты, сополимеры метакрилата, сополимеры ненасыщенной дикарбоновой кислоты и винилового соединения, интерполимеры стирола и акриловых эфиров, и частично гидрированные сополимеры стирола/изопрена, стирола/бутадиена, и изопрена/бутадиена, а также частично гидрированные гомополимеры бутадиена и изопрена.

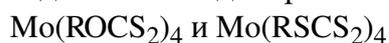
Могут быть также введены присадки, уменьшающие трение, и реагенты для экономии топлива, которые совместимы с другими ингредиентами готового масла. Примеры таких материалов включают глицерилловые моноэфиры высших жирных кислот, например, глицерилмоноолеат; эфиры длинноцепочечных поликарбоновых кислот с

диолами, например, бутандиоловый эфир димеризованной ненасыщенной жирной кислоты; соединения оксазолина; и алкоксилированные алкилзамещенные моноамины, диамины и алкиловые эфиры аминов, например, этоксилированный твердый амин и этоксилированный твердый эфир амина.

5 Другие известные присадки, уменьшающие трение, включают маслорастворимые молибденорганические соединения. Такие молибденорганические присадки, уменьшающие трение, также обеспечивает композиции смазочного масла антиоксидантные и износостойкие характеристики. Примеры таких маслорастворимых молибденорганических соединений включают дитиокарбаматы, дитиофосфаты, 10 дитиофосфинаты, ксантогенаты, тиоксантогенат, сульфиды, и другие подобные соединения молибдена, и их смеси. Особенно предпочтительными являются дитиокарбаматы, диалкилдитиофосфаты, алкилксантогенаты и алкилтиоксантогенаты молибдена.

Кроме того, соединением молибдена может быть кислотное соединение молибдена. 15 Эти соединения реагируют с основным азотом соединения, определяемым при помощи ASTM испытания D-664 или методики титрования D-2896, и в них молибден обычно является шестивалентным. Они включают молибденовую кислоту, молибдат аммония, молибдат натрия, молибдат калия, и другие молибдаты щелочных металлов и другие соли молибдена, например, кислый молибдат натрия, MoOCl_4 , MoO_2Br_2 , $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$, 20 триоксид молибдена или аналогичные кислотные соединения молибдена.

Среди соединений молибдена, применяемых в композициях этого изобретения, находятся молибденорганические соединения формул:



25 где R является органической группой, выбранной из группы, состоящей из алкила, арила, арилалкила и алкоксиалкила, обычно с числом углеродных атомов от 1 до 30, и, предпочтительно, от 2 до 12 углеродных атомов, и, наиболее предпочтительно, из алкила с числом углеродных атомов от 2 до 12. Особенно предпочтительными являются диалкилдитиокарбаматы молибдена.

30 Другой группой молибденорганических соединений, применяемых в смазывающих композициях этого изобретения, являются трехъядерные соединения молибдена, особенно соединения формулы $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ и их смеси, где L является независимо 35 выбранными лигандами, имеющими органические группы с достаточным числом углеродных атомов для того, чтобы придавать соединению способность растворяться или диспергироваться в масле, n составляет от 1 до 4, k изменяется от 4 до 7, Q выбирают из группы нейтральных электронодонорных соединений, таких как вода, амины, спирты, фосфины, и эфиры, и z изменяется от 0 до 5 и включает нестехиометрические значения. Суммарно, по меньшей мере, 21 углеродный атом должен присутствовать среди всех органических групп лиганда, например, по меньшей мере, 25, по меньшей мере, 30, или, 40 по меньшей мере, 35 углеродных атомов.

Дисперсант - присадка, улучшающая индекс вязкости, действует и как присадка, 45 улучшающая индекс вязкости, и как дисперсант. Примеры дисперсантов - присадок, улучшающих индекс вязкости, включают продукты реакции аминов, например, полиаминов, с гидрокарбилзамещенной моно- или дикарбоновой кислотой, в которой гидрокарбильный заместитель включает цепочку достаточной длины для придания соединениям свойств улучшения индекса вязкости. Обычно, дисперсантом со свойствами присадки, улучшающей индекс вязкости, может являться, например, полимер $\text{C}_4\text{-C}_{24}$ ненасыщенного эфира винилового спирта или $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ ненасыщенной монокарбоновой

кислоты или C₄-C₁₀ дикарбоновой кислоты с ненасыщенным азотсодержащим мономером, имеющим от 4 до 20 углеродных атомов; полимер C₂-C₂₀ олефина с ненасыщенной C₃-C₁₀ моно- или дикарбоновой кислотой, нейтрализованной амином, гидроксиламином или спиртом; или полимер этилена с C₃-C₂₀ олефином, дополнительно подвергнутый прививке на него C₄-C₂₀ ненасыщенного азотсодержащего мономера или прививке ненасыщенной кислоты на основную цепь полимера и затем взаимодействию групп карбоновой кислоты привитой кислоты с амином, гидроксиламином или спиртом.

Депрессанты, понижающие температуру застывания масла, также известные как присадки, улучшающие текучесть смазочного масла (LOFI), снижают минимальную температуру, при которой жидкость способна сохранять текучесть или при которой ее можно переливать. Такие присадки хорошо известны. Типичными такими присадками, которые улучшают текучесть жидкости при низкой температуре, являются сополимеры C₈-C₁₈ диалкилфумарата и винилацетата, и полиметакрилаты. Контроль пенообразования может быть обеспечен с помощью антивспенивателя полисилоксанового типа, например, силиконового масла или полидиметилсилоксана.

Некоторые из упомянутых выше присадок могут обеспечивать несколько эффектов; так, например, одна единственная присадка может действовать как дисперсант-ингибитор окисления. Этот подход хорошо известен и не нуждается здесь в дополнительных разъяснениях.

В настоящем изобретении может быть предпочтительным включать в композицию присадку, которая поддерживает постоянство вязкости смеси. Несмотря на то, что содержащие полярную группу присадки позволяют достигать подходящей низкой вязкости на стадии перед смешением, было обнаружено, что вязкость некоторых композиций повышается при хранении в течение продолжительного периода времени. Присадки, которые эффективно контролируют такое увеличение вязкости, включают длинноцепочечные углеводороды, функционализированные путем реакции с моно- или дикарбоновыми кислотами или ангидридами, которые используют при получении раскрытых выше беззольных дисперсантов.

Когда смазочные композиции содержат одну или более из упомянутых выше присадок, обычно каждая присадка добавляется в базовое масло в количестве, которое позволяет присадке осуществлять требуемую от нее функцию. Характерные действенные количества таких присадок при их применении в картерных смазочных маслах приводятся ниже. Все приведенные значения выражаются в массовых процентах активного ингредиента.

Таблица II		
ПРИСАДКА	Масс.% (широкий интервал)	Масс.% (предпочтительный интервал)
Детергенты на основе металлов	0,1-15	0,2-9
Ингибиторы коррозии	0-5	0-1,5
Дигидрокарбилдигтиофосфат металла	0,1-6	0,1-4
Антиоксидант	0-5	0,01-3
Депрессант, понижающий температуру застывания масла	0,01-5	0,01-1,5
Антивспениватель	0-5	0,001-0,15
Дополнительные противоизносные присадки	0-1,0	0-0,5
Модификатор трения	0-5	0-1,5
Модификатор вязкости	0,01-10	0,25-3
Базовый компонент	По балансу	По балансу

Предпочтительно, чтобы полностью составленные композиции смазочного масла настоящего изобретения имели значение TBN, по меньшей мере, 6, например, от 6 до 20, предпочтительно, по меньшей мере, 8,5, например, от 8,5 до 13, более предпочтительно, от 9 до 13 мг KOH/г (ASTM D4739).

5 Предпочтительно, чтобы полностью составленные композиции смазочного масла настоящего изобретения имели величину содержания сульфатного зольного остатка (SASH) (ASTM D-874) 1,1 или менее, предпочтительно, 1,0 или менее, более предпочтительно, 0,8 или менее масс. %.

10 Предпочтительно, чтобы полностью составленные композиции смазочного масла настоящего изобретения получали, по меньшей мере, 5, например, по меньшей мере, 10, например, по меньшей мере, 15, предпочтительно, по меньшей мере, 20, например, по меньшей мере, 25% значения TBN композиции от беззольных источников TBN, включая, по меньшей мере, одно соединение фенилендиамина. Более предпочтительно, чтобы полностью составленные композиции смазочного масла настоящего изобретения
15 получали, по меньшей мере, 5, предпочтительно, по меньшей мере, 10, например, по меньшей мере, 15, более предпочтительно, по меньшей мере, 20% TBN композиции, по меньшей мере, из одного из соединений фенилендиамина, и менее чем 25, предпочтительно, менее чем 20, более предпочтительно, менее чем 15% значения TBN композиции от беззольных источников TBN, которые не являются соединениями
20 фенилендиамина, включая основные дисперсанты.

Предпочтительно, чтобы полностью составленные композиции смазочного масла настоящего изобретения, кроме того, имели содержание серы менее чем 0,4, более предпочтительно, менее чем 0,35, более предпочтительно, менее чем около 0,03, например, менее чем 0,15 масс. %. Предпочтительно, чтобы летучесть по Ноку (ASTM
25 D5880) полностью составленной композиции смазочного масла (масло с подходящей для смазывания вязкостью плюс все присадки и дополнительный разбавитель) составляла величину не более 13, например, не более 12, предпочтительно, не более 10. Предпочтительно, чтобы полностью составленные композиции смазочного масла настоящего изобретения имели содержание фосфора не более чем 1200, например, не
30 более чем 1000, или не более чем 800 ppm.

Может быть желательным, хотя и не необходимым, приготавливать один или более концентратов присадок, содержащих присадки (концентраты иногда называют
комплексами присадок), посредством которых несколько присадок могут быть
одновременно добавлены в масло для получения композиции смазочного масла.

35 Концентрат для приготовления композиции смазочного масла настоящего изобретения может содержать, например, от 1, например, от 1 до 30 масс. % одного или более соединений фенилендиамина; от 10 до 40 масс. % азотсодержащего дисперсанта; от 2 до 20 масс. % аминного антиоксиданта, фенольного антиоксиданта, соединения молибдена, или их смесь; от 5 до 40 масс. % детергента; и от 2 до 20 масс.
40 дигидрокарбилдитиофосфата металла.

В конечной композиции может использоваться от 5 до 25, предпочтительно, от 5 до 18, обычно, от 10 до 15 масс. % концентрата, при этом остальная часть является маслом с подходящей для смазки вязкостью и модификатором вязкости.

Все приводимые здесь весовые (и массовые) проценты (если не указано иначе)
45 основываются на содержании активного ингредиента (A.I.) присадки и/или комплекса присадок без учета любого связанного с ними растворителя. Однако детергенты обычно получают в разбавляющем масле, которое не удаляют из продукта, и значение TBN детергента обычно приводят для активного детергента в связанном с ним разбавляющем

масле. Поэтому, весовые (и массовые) проценты в случае детергентов являются (если не указано иначе) суммарным весовым (или массовым) процентом активного ингредиента и связанного с ним разбавляющего масла.

5 Далее это изобретение будет объяснено при помощи следующих примеров, в которых, если не указано иначе, все части являются весовыми (или массовыми).

ПРИМЕРЫ

Настоящее изобретение иллюстрируют, но никоим образом не ограничивают, следующие примеры.

ХАРАКТЕРИСТИКА TBN

10 Основность композиции смазочного масла может быть определена с помощью кислотного титрования. Получаемое число нейтрализации выражают в виде общего щелочного числа, или TBN, и оно может быть измерено при помощи различных методов. Двумя методами, обычно применяемыми для оценки беззольных основных источников TBN, являются ASTM D4739 (потенциометрическое титрование хлористоводородной

15 кислотой) и ASTM D2896 (потенциометрическое титрование хлорной кислотой). В методе ASTM D2896 используют более сильную кислоту, чем в методе ASTM D4739, и более полярную систему растворителей. Комбинация более сильной кислоты и более полярного растворителя дает более воспроизводимый метод, который позволяет определять присутствие как сильных, так и слабых оснований. Значение TBN,

20 определенное в соответствии с ASTM D2896, часто используют в технических условиях для свежего масла. Метод ASTM D4739 является предпочтительным при испытании двигателя и с отработанными маслами для измерения уменьшения/сохранения TBN. Обычно, метод ASTM D4739 дает более низкое измеренное значение TBN, так как титруются только соединения с более сильными основными свойствами.

КОМПОНЕНТЫ

Использовали следующие алкилированные фенилендиамины ("ФДА"):

ФДА1: N,N'-дивторбутил-N,N'-ди-(2-этилгексил)-п-фенилен-диамин

ФДА2: N,N'-ди-(1,3-диметилбутил)-N,N'-ди-(2-этил-гексил)-п-фенилендиамин

ФДА3: N,N,N',N'-тетра-н-гептил-п-фенилендиамин (для сравнения)

30 ФДА4: N,N,N',N'-тетра-н-пентил-п-фенилендиамин (для сравнения)

ФДА5: N,N'-дивторбутил-N,N'-ди-н-пентил-п-фенилендиамин (для сравнения)

ФДА 1-2 являются фенилендиаминами изобретения; ФДА 3-5 используются для сравнения. Каждый ФДА получали путем восстановительного алкилирования фенилендиамина при помощи альдегида или кетона и триацетоксиборгидрида натрия

35 по модифицированному методу, описанному в публикации Abdel-Majid, A. F. et al., 61 J. ORG. CHEM. 3849-62 (1996). Для специалистов в этой области является очевидным, что для осуществления желаемой реакции с различными исходными реагентами могут потребоваться корректировки стехиометрии, времени реакции и температуры реакции. Следующие примеры иллюстрируют этот метод.

Примеры синтезов

ФДА1: N,N'-дивторбутил-N,N'-ди-(2-этилгексил)-п-фенилен-диамин

N,N'-дивторбутил-п-фенилендиамин (20,8 г, 94 ммоль) и триацетоксигидроборат натрия (60,0 г, 283 ммоль) в дихлорметане (500 мл) обрабатывали 2-этилгексаналем (30,3 г, 236 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре в течение 15 часов.

45 Анализ с помощью ТЖХ показывал, что реакция прошла полностью, и реакционную смесь декантировали в химический стакан, и останавливали реакцию путем добавления насыщенного водного раствора NaHCO₃ и перемешивали до тех пор, пока не прекращали выделяться пузырьки газа. Органическую фазу отделяли и дважды промывали водой,

один раз рассолом и затем сушили ($MgSO_4$), фильтровали и концентрировали в вакууме с получением красного масла. Продукт подвергали хроматографии (элюент 5% этилацетат в гептане). Собирали соответствующие фракции и концентрировали с получением красного масла (36,16 г, 82% выход).

5 **ФДА2: N,N'-ди-(1,3-диметилбутил)-N,N'-ди-(2-этилгексил)-п-фенилендиамин**

N,N'-ди-(1,3-диметилбутил)-п-фенилендиамин (17 г, 61,5 ммоль) и 2-этилгексаналь (18,53 г, 144,5 ммоль) растворяли в дихлорметане (500 мл) и перемешивали вместе в круглодонной колбе емкостью 1 л, снабженной холодильником и магнитной мешалкой, при комнатной температуре и при этом добавляли порциями триацетоксигидроборат натрия (30,63 г, 144,5 ммоль) в течение 1 часа. Смесь выдерживали суммарно в течение 18 часов. Неочищенный продукт перемешивали с 150 мл воды в течение нескольких минут, затем порциями добавляли водный раствор карбоната натрия (60 г в 250 мл воды). В основном выделение пузырьков прекращалось после того, как добавляли 50% карбоната натрия. Смесь перемешивали с дополнительными 100 мл воды и разделяли в делительной воронке. Органическую фазу промывали водой (500 мл + 750 мл) и рассолом (500 мл). Затем ее сушили с помощью сульфата магния, фильтровали через целит 521 и испаряли с получением темно-коричневого масла. Продукт подвергали хроматографии (элюент 5% EtOAc в гептане). Соответствующие фракции объединяли и концентрировали с получением продукта в виде темного масла (28,6 г, 93% выход).

10 ФДА 3, 4 и 5 получали аналогичными методами.

15 **СМАЗОЧНЫЕ МАСЛА**

Количество основных составляющих, которые присутствуют в масле, может быть определено при помощи кислотного титрования. Получаемое число нейтрализации выражают в виде общего щелочного числа, или TBN. Для того чтобы измерить 25 дополнительное TBN в результате добавления ФДА, образцы подвергали испытаниям при дозировке 1% и 2% в масле сравнения обеими методами ASTM D2896 и D4739. В методе D4739 используется менее полярный растворитель и более слабая кислота, чем в методе D2896, и поэтому оттитровываются только более сильные основания. Метод D4739 часто используют в качестве более точного метода измерения способности масла 30 нейтрализовывать кислоты и оценки более высоких эксплуатационных качеств, связанных с этой характеристикой.

Используемыми алкилированными соединениями фенилендиамина являлись пять соединений, приведенных выше.

35 **Пример 1**

Готовили полностью составленную композицию смазочного масла, содержащую дисперсант, смесь детергентов, антиоксидант, противоизносную присадку на основе диалкилдитиофосфата цинка (ZDDP), депрессантную присадку, понижающую температуру застывания масла, модификатор вязкости в базовом масле. Композицию смазочного масла, которая представляла собой выпускаемое промышленностью 40 типичное картерное смазочное масло, использовали в качестве масла для сравнения.

Для исследования эксплуатационных характеристик приведенных выше соединений фенилендиамина, добавляли ФДА1 в количестве 1,00 масс.% и 2,00 масс.% соответственно к отдельным образцам смазочного масла сравнения. К каждому образцу добавляли дополнительное количество базового масла для получения сравнимых 45 суммарных масс. Значение TBN полученных образцов измеряли в соответствии с каждым из методов ASTM D4739 и ASTM D2896 (в единицах мг КОН/г). Результаты приведены в таблице III:

Таблица III			
	Масло сравнения	Образец 1	Образец 2
Масло сравнения (г)	47,50	47,50	47,50
Добавляемое базовое масло (г)	2,50	2,00	1,50
ФДА1		0,50	1,00
Суммарная масса (г)	50	50	50
TBN по методу D4739	8,67	10,07	11,54
TBN по методу D2896	9,60	12,64	14,69
Значение Δ TBN относительно масла сравнения по методу D4739	-	1,40	2,87
Значение Δ TBN относительно масла сравнения по методу D2896	-	3,04	5,09

Данные в таблице III показывают, что ФДА1 эффективно повышает значение TBN композиции смазочного масла, измеренное методами ASTM D2896 и D4739, без увеличения значения содержания SASH.

Примеры 2-5

Повторяли методику примера 1, используя вместо ФДА1 каждый из ФДА 2-5.

Пример 2 (ФДА2)

Результаты, полученные при использовании ФДА2, приведены в таблице IV:

Таблица IV			
	Масло сравнения	Образец 3	Образец 4
Масло сравнения (г)	47,50	47,50	47,50
Добавляемое базовое масло (г)	2,50	2,00	1,50
ФДА2		0,50	1,00
Суммарная масса (г)	50	50	50
TBN по методу D4739	8,67	9,63	10,9
TBN по методу D2896	9,60	11,29	13,63
Значение Δ TBN относительно масла сравнения по методу D4739	-	0,96	2,23
Значение Δ TBN относительно масла сравнения по методу D2896	-	1,69	4,03

Данные в таблице IV показывают, что ФДА2 эффективно повышает значение TBN композиции смазочного масла, измеренное методами ASTM D2896 и D4739, без увеличения значения содержания SASH.

Пример 3 (ФДА3)

Результаты, полученные при использовании ФДА3, приведены в таблице V:

Таблица V			
	Масло сравнения	Образец 1	Образец 2
Масло сравнения (г)	95,00	95,00	95,00
Добавляемое базовое масло (г)	5,00	4,00	3,00
ФДА3		1,00	2,00
Суммарная масса (г)	100	100	100
TBN по методу D4739	8,4	9,5	10,2
TBN по методу D2896	9,3	11,2	13,0
Значение Δ TBN относительно масла сравнения по методу D4739	-	1,1	1,8
Значение Δ TBN относительно масла сравнения по методу D2896	-	1,9	3,7

Данные в таблице V показывают, что ФДА3 эффективно повышает значение TBN композиции смазочного масла, измеренное методами ASTM D2896 и D4739, без увеличения значения содержания SASH.

Пример 4 (ФДА4)

Результаты, полученные при использовании ФДА4, приведены в таблице VI:

Таблица VI			
	Масло сравнения	Образец 3	Образец 4

Масло сравнения (г)	47,50	47,50	47,50
Добавляемое базовое масло (г)	2,50	2,00	1,50
ФДА3		0,50	1,00
Суммарная масса (г)	50,00	50,00	50,00
TBN по методу D4739	8,67	10,02	11,17
TBN по методу D2896	9,51	12,56	14,74
Значение Δ TBN относительно масла сравнения по методу D4739		1,35	2,50
Значение Δ TBN относительно масла сравнения по методу D2896		3,05	5,23

Данные в таблице VI показывают, что ФДА4 эффективно повышает значение TBN композиции смазочного масла, измеренное методами ASTM D2896 и D4739, без увеличения значения содержания SASH.

Пример 5 (ФДА5)

Результаты, полученные при использовании ФДА5, приведены в таблице VII:

	Масло сравнения	Сравнительный образец 5	Сравнительный образец 6
Масло сравнения (г)	47,50	47,50	47,50
Добавляемое базовое масло (г)	2,50	2,00	1,50
ФДА3		0,50	1,00
Суммарная масса (г)	50	50	50
TBN по методу D4739	8,67	9,69	10,88
TBN по методу D2896	9,60	12,48	15,39
Значение Δ TBN относительно масла сравнения по методу D4739	-	1,02	2,21
Значение Δ TBN относительно масла сравнения по методу D2896	-	2,88	5,79

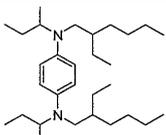
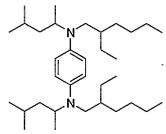
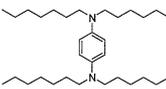
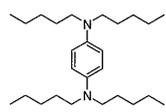
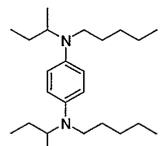
Данные в таблице VII показывают, что ФДА5 эффективно повышает значение TBN композиции смазочного масла, измеренное методами ASTM D2896 и D4739, без увеличения значения содержания SASH.

Пример 6

Каждое из приведенных выше типов полностью составленных смазочных масел подвергали затем испытанию для определения влияния каждого из ФДА 1-5 на коррозию и совместимость с уплотнителем. Влияние на коррозию исследовали при помощи стендового испытания на высокотемпературную коррозию (НТСВТ) (ASTM D6594), которое составленные смазочные масла должны проходить перед получением API CJ-4 и ACEA E6 сертификата. Влияние на совместимость с уплотнителем оценивали с помощью испытания на промышленный стандарт MB-AK6, которое должно быть пройдено, для того чтобы быть отнесенным к смазочному маслу типа MB p228.51. Испытания на совместимость с уплотнителем и на коррозию проводили в присутствии соединения фенилендиамина, обеспечивающего увеличение значения TBN на две единицы (измеренное методом D4739) по сравнению со значением TBN масла сравнения.

Результаты представлены в таблице VIII:

Пример	Соединение	Вычисленное значение TBN (мг КОН/г)	Δ TBN по методу D4739	Δ TBN по методу D2896	НТСВТ @2TBN (D4739)	MB-AK6 испытание на совместимость с уплотнителем @2TBN (D4739)
Масло сравнения	-	-	-	-	Пройдено	Пройдено

5	ФДА1		252,3	2,0	4,0	Пройдено	Пройдено
5	ФДА2		223,6	2,0	4,0	Пройдено	Пройдено
10	ФДА3		223,6	1,5	3,0	-	Не пройдено
15	ФДА4		288,4	2,0	4,0	Пройдено	Не пройдено
15	ФДА5		310,8	2,0	4,0	Не пройдено	Не пройдено

20 Данные в таблице VIII показывают, что ФДА1 и ФДА2 (по изобретению) не оказывали отрицательного действия на коррозию или совместимость с уплотнителем при добавлении к маслу сравнения в количестве, обеспечивающем увеличение значения ТВН на две единицы (по методу D4739). ФДА3 и ФДА4 эффективно повышали значение ТВН композиции смазочного масла, измеренное каждым из методов D2896 и D4739, но
 25 понижали совместимость с уплотнителем. Добавление PDA5 эффективно повышало значение ТВН композиции смазочного масла, измеренное каждым из методов D2896 и D4739, но приводило к тому, что смазочное масло не проходило испытание НТСВТ и имело пониженную совместимость с уплотнителем.

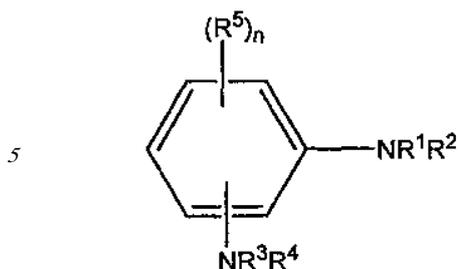
30 Следует иметь в виду, что описание композиции, включающей, состоящей из, или состоящей в основном из многочисленных конкретных компонентов, представленных в описании и в прилагаемых пунктах формулы изобретения, также относится к композициям, полученным путем смешения указанных многочисленных конкретных компонентов. В приведенном выше описании были описаны принципы, предпочтительные варианты осуществления и способы осуществления настоящего
 35 изобретения. Все то, что представлено заявителями, является их изобретением, однако, не следует считать, что раскрытые конкретные варианты осуществления являются ограничениями, так как раскрытые варианты осуществления рассматриваются как иллюстрации, а не ограничения. Специалистами в этой области могут быть внесены изменения без отклонения от сущности изобретения.

40

Формула изобретения

1. Композиция картерного смазочного масла, содержащая основное количество масла с подходящей для смазки вязкостью и менее чем 50 масс. % одного или более N,N'-тетра-алифатических гидрокарбилфенилендиаминов формулы:

45



10 где каждый из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 является независимо алифатической гидрокарбильной группой, выбранной из алкильной группы, имеющей от 3 до 12 углеродных атомов, при этом по меньшей мере один из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 является алкильной группой, разветвленной в положении альфа к присоединенному азоту и имеющей от 3 до 12 углеродных атомов, и по меньшей мере один из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 является алкильной группой, разветвленной в положении бета к присоединенному азоту, имеющей от 4 до 12 углеродных атомов; каждый R^5 является независимо водородом или алифатической гидрокарбильной группой, выбранной из алкильной группы, имеющей от 1 до 12 углеродных атомов; и n составляет от 0 до 4.

20 2. Композиция по п. 1, имеющая значение TBN, измеренное в соответствии со стандартом ASTM D4739, по меньшей мере 6 мг KOH/г.

3. Композиция по п. 2, имеющая значение TBN, измеренное в соответствии со стандартом ASTM D4739, примерно от 6 до 20 мг KOH/г.

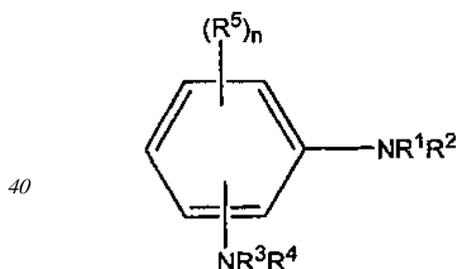
4. Композиция по п. 1, имеющая содержание SASH не более чем 0,8 масс. %.

25 5. Композиция по п. 1, предназначенная для использования для мощного дизельного двигателя (HDD).

6. Композиция по п. 1, которая при стендовом испытании на коррозию при высокой температуре (ASTM D6594) имеет характеристику по коррозии медной пластинки, которая попадает в диапазон стандартов API CJ-4 и ACEA E6, и при испытании MB-
30 АК6 имеет характеристику по совместимости с фторэластомерным уплотнителем двигателя, которая попадает в диапазон стандарта MB p228.51.

7. Способ смазывания поверхностей двигателя внутреннего сгорания с компрессионным зажиганием в процессе его эксплуатации, включающий:

35 (а) введение менее чем 50 масс. % одного или более N,N'-тетра-алифатический-гидрокарбилфенилендиаминов формулы:



45 где каждый из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 является независимо алифатической гидрокарбильной группой, выбранной из алкильной группы, имеющей от 3 до 12 углеродных атомов, при этом по меньшей мере один из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 является алкильной группой, разветвленной в положении альфа к присоединенному азоту и имеющей от 3 до 12 углеродных атомов, и по меньшей мере один из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 является алкильной

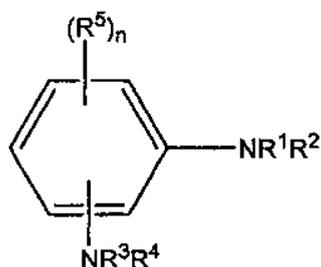
группой, разветвленной в положении бета к присоединенному азоту, имеющей от 4 до 12 углеродных атомов; каждый R^5 является независимо водородом или алифатической гидрокарбильной группой, выбранной алкильной группы, имеющей от 1 до 12 углеродных атомов; и n составляет от 0 до 4,

в основное количество масла с подходящей для смазки вязкостью с получением композиции смазывающего масла, значение TBN которой, измеренное по стандарту ASTM D4739, в результате этого увеличивается без одновременного повышения величины SASH, и которое при стендовом испытании на коррозию при высокой температуре (ASTM D6594) имеет характеристику по коррозии медной пластинки, которая попадает в диапазон стандартов API CJ-4 и ACEA E6, и при испытании MB-AK6 имеет характеристику по совместимости с фторэластомерным уплотнителем двигателя, которая попадает в диапазон стандарта MB p228.51;

(b) введение композиции смазочного масла в картер двигателя; и

(c) эксплуатацию двигателя.

8. N,N' -тетра-алифатический-гидрокарбилфенилендиамин формулы:



где каждый из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 является независимо алифатической гидрокарбильной группой, выбранной из алкильной группы, имеющей от 3 до 12 углеродных атомов, при этом по меньшей мере один из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 является алкильной группой, разветвленной в положении альфа к присоединенному азоту и имеющей от 3 до 12 углеродных атомов, и по меньшей мере один из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 является алкильной группой, разветвленной в положении бета к присоединенному азоту, имеющей от 4 до 12 углеродных атомов; каждый R^5 является независимо водородом или алифатической гидрокарбильной группой, выбранной из алкильной группы, имеющей от 1 до 12 углеродных атомов; и n составляет от 0 до 4.

9. Фенилендиамин по п. 8, где атомы азота расположены в пара положении к другу.

10. N,N' -ди-(вторбутил)- N,N' -ди-(2-этилгексил)- p -фенилендиамин.

11. N,N' -ди(1,3-метилбутил)- N,N' -ди(2-этилгексил)- p -фенилендиамин.