



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102159689 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 20

(21) 申请号 200980136087. 2 *C10M 133/48* (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 09. 14 *C10M 133/58* (2006. 01)

(30) 优先权数据 *C10M 159/12* (2006. 01)

61/097, 376 2008. 09. 16 US *C10N 10/04* (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日 *C10N 20/06* (2006. 01)

2011. 03. 16 *C10N 40/25* (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据 *C10N 40/26* (2006. 01)

PCT/US2009/056784 2009. 09. 14 *C10N 60/02* (2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据 (56) 对比文件

W02010/033447 EN 2010. 03. 25 WO 2007119400 A1, 2007. 10. 25,

JP 2049096 A, 1990. 02. 19,

US 5034143 , 1991. 07. 23,

FR 2833260 A1, 2003. 06. 13,

US 2006217273 A1, 2006. 09. 28,

(73) 专利权人 卢布里佐尔公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 P·E·莫热 J·R·布朗

M·D·吉赛尔曼 C·W·施罗克

S·克劳利 W·巴顿 W·C·沃德

审查员 李真

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 李颖

(51) Int. Cl.

*C10M 129/20* (2006. 01)

*C10M 133/40* (2006. 01)

*C10M 133/44* (2006. 01)

*C10M 133/46* (2006. 01)

权利要求书4页 说明书26页

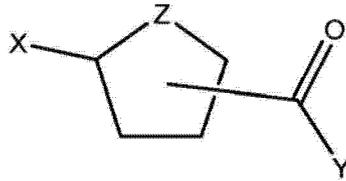
(54) 发明名称

含杂环化合物的组合物和润滑内燃发动机的方法

(57) 摘要

本发明涉及化合物在润滑组合物中作为发动机油抗磨剂和 / 或极压剂的用途, 其中所述化合物是具有含 6-40 个碳原子的烃基的杂环, 所述杂环是 (i) 具有选自酯、酰胺、盐和酸中至少之一的官能团的杂环化合物, 或 (ii) 嘧啶。

1. 化合物在润滑组合物中作为发动机油抗磨剂和 / 或极压剂的用途, 其中所述化合物是具有含 6-40 个碳原子的烃基的杂环, 其中所述杂环由以下通式表示:



其中, 独立地, 每个变量

Z 是  $-O-$  或  $>NH$  或  $>NR^1$  或  $>NR^2$  或  $>NR^{12}$ ;

$R^1$  是通式  $-Ak'-O-C(O)R^3$  的酯基, 其中  $Ak'$  基团是含 2-6 个碳原子的亚烷基;

$R^2$  是含 1-6 个碳原子的烷基;

$R^3$  是含 1-40 个碳原子的烃基;

Y 是  $-O-R^4$  或  $-NHR^4$  或  $-N(R^4)_2$ ,  $-O-R^{11}$  或  $-NHR^{11}$  或  $-N(R^{11})_2$ ,  $-OH$ , 与胺阳离子或金属阳离子结合的氧阴离子;

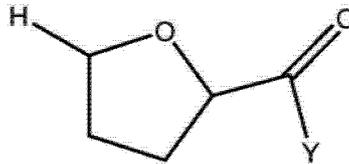
$R^4$  是含 6-40 个碳原子的烃基;

$R^{11}$  是含 1-40 个碳原子的烃基, 或羟烷基;

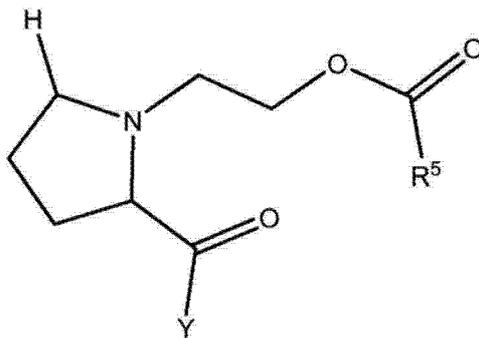
$R^{12}$  是含 1-40 个碳原子的烃基; 和

X 是氢、含 1-30 个碳原子的烷基。

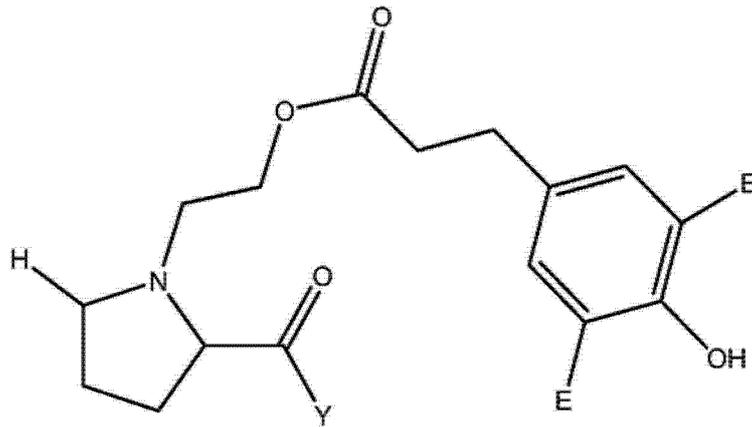
2. 权利要求 1 的用途, 其中所述杂环由以下通式表示:



或



或



其中,独立地,每个变量

$R^5$  是含 1-4 个碳原子的烷基;

Y 是  $-O-R^4$  或  $-NHR^4$  或  $-N(R^4)_2$ ;

$R^4$  是含 6-40 个碳原子的烃基;和

E 是空间位阻基团。

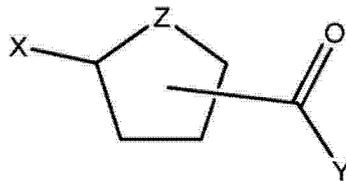
3. 权利要求 1 的用途,其中所述含 6-40 个碳原子的烃基 ( $R^4$ ) 是直链或支化烷基。

4. 上述权利要求 1-3 中任一项的用途,其中所述化合物按润滑组合物的 0.01 重量 %-10 重量 % 存在。

5. 上述权利要求 1-3 中任一项的用途,其中所述化合物按润滑组合物的 0.2-5 重量 % 存在。

6. 上述权利要求 1-3 中任一项的用途,其中所述润滑组合物进一步表征为具有:  
(i) 0.5 重量 % 或更低的硫含量, (ii) 0.1 重量 % 或更低的磷含量,和 (iii) 1.5 重量 % 或更低的硫酸盐灰分含量。

7. 润滑组合物,其包含润滑粘度的油和具有含 6-40 个碳原子的烃基的杂环,其中所述杂环由以下通式表示:



其中,独立地,每个变量

Z 是  $-O-$  或  $>NH$  或  $>NR^1$  或  $>NR^2$  或  $>NR^{12}$ ;

$R^1$  是通式  $-Ak'-O-C(O)R^3$  的酯基,其中  $Ak'$  基团是含 2-6 个碳原子的亚烷基;

$R^2$  是含 1-6 个碳原子的烷基;

$R^3$  是含 1-40 个碳原子的烃基;

Y 是  $-O-R^4$  或  $-NHR^4$  或  $-N(R^4)_2$ ,  $-O-R^{11}$  或  $-NHR^{11}$  或  $-N(R^{11})_2$ ,  $-OH$ , 与胺阳离子或金属阳离子结合的氧阴离子;

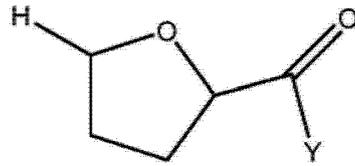
$R^4$  是含 6-40 个碳原子的烃基;

$R^{11}$  是含 1-40 个碳原子的烃基,或羟烷基;

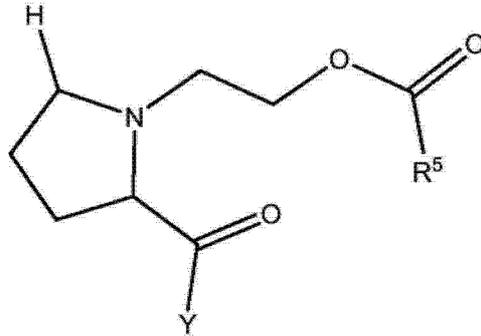
$R^{12}$  是含 1-40 个碳原子的烃基;和

X 是氢、含 1-30 个碳原子的烷基。

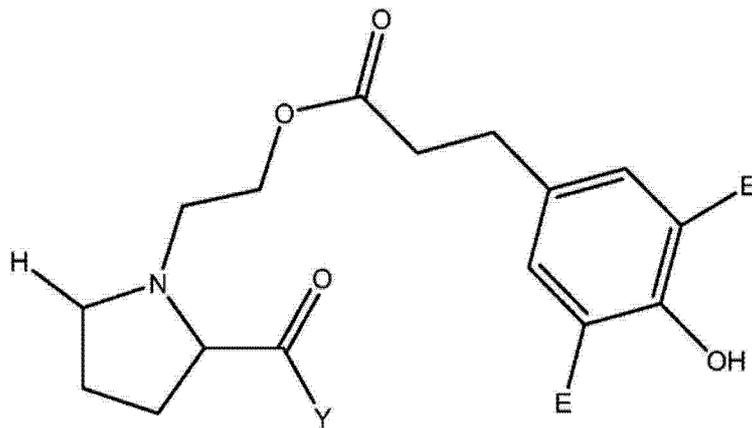
8. 权利要求 7 的润滑组合物,其中所述杂环由以下通式表示:



或



或



其中,独立地,每个变量

$R^5$  是含 1-4 个碳原子的烷基;

Y 是  $-O-R^4$  或  $-NHR^4$  或  $-N(R^4)_2$ ;

$R^4$  是含 6-40 个碳原子的烃基;和

E 是空间位阻基团。

9. 上述权利要求 7 的润滑组合物,其中所述含 6-40 个碳原子的烃基是直链或支化烷基。

10. 上述权利要求 8 的润滑组合物,其中所述含 6-40 个碳原子的烃基是直链或支化烷基。

11. 上述权利要求 7-10 中任一项的润滑组合物,其中所述杂环化合物按润滑组合物的 0.01 重量%-10 重量% 存在。

12. 上述权利要求 7-10 中任一项的润滑组合物,其中所述杂环化合物按润滑组合物的 0.2-5 重量% 存在。

13. 上述权利要求 7-10 中任一项的润滑组合物,其中所述润滑组合物进一步表征为具

有：(i)0.5重量%或更低的硫含量，(ii)0.1重量%或更低的磷含量，和(iii)1.5重量%或更低的硫酸盐灰分含量。

14. 润滑发动机的方法，包括向所述发动机供应上述权利要求7-13中任一项所述的润滑组合物，其中所述发动机含有润滑的铁组件。

15. 润滑发动机的方法，包括向所述发动机供应如权利要求7-13中任一项中所定义的润滑组合物，其中所述发动机含有润滑的铝合金组件。

## 含杂环化合物的组合物和润滑内燃发动机的方法

### 发明领域

[0001] 本发明提供含杂环化合物的润滑组合物。本发明进一步涉及通过用所述润滑组合物润滑内燃发动机而润滑内燃发动机的方法。本发明进一步涉及所述杂环化合物作为抗磨剂和 / 或极压剂的用途。

### [0002] 发明背景

[0003] 发动机制造商已经关注改进发动机设计以改进燃料经济性和效率（通常，基于美国联邦企业平均燃料效能 (CAFE) 标准）和降低磨损。尽管在发动机设计和操作的改进上已有成效，但是发动机油润滑剂的改进配方也可以降低磨损同时改进燃料经济性和效率。它们也起到降低相接触的滑动移动部件（通常是金属或陶瓷移动部件）间摩擦的作用。

[0004] 已知润滑油包含用于保护内燃发动机免受磨损、氧化、烟炱沉积物和酸度积累影响的多种添加剂（包括抗磨剂、抗氧化剂、分散剂或清净剂）。用于发动机润滑油的常规抗磨添加剂是二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP)。据信 ZDDP 抗磨添加剂通过在金属表面形成保护膜来保护发动机。ZDDP 对燃料经济性和效率可能具有有害影响。因此，发动机润滑剂还可含有摩擦改性剂以消除 ZDDP 对燃料经济性和效率的任何有害影响。ZDDP 和摩擦改进剂均通过吸附在滑动表面上起作用，且均会相互干扰彼此间的功能。

[0005] 此外，含有磷化合物和硫的发动机润滑剂已显示出对颗粒物排放物和其它污染物的排放起部分作用。此外，硫和磷易于使催化转换器中所用的催化剂中毒，而导致所述催化剂性能的降低。

[0006] 随着对排放物控制（通常降低  $\text{NO}_x$  形成、 $\text{SO}_x$  形成、硫酸盐灰分的形成）的增加，仍希望降低发动机油中硫、磷和硫酸盐灰分的量。还认为来自 ZDDP 的磷是较挥发性的且随着 GF-5 规格的即将推广，可以要求对磷排放物的更严限制。然而，降低抗磨添加剂如 ZDDP 的水平可能增加磨损并导致发动机的其它负面性能。

[0007] 另外，随着技术发展，发动机的元件要接触更苛刻的运行条件。运行条件可以包括更高功率密度发动机、涡轮增压机的使用、替代燃料的使用等。在许多苛刻的运行条件下，润滑剂和元件的磨损和 / 或氧化更容易发生。

[0008] 美国专利 4, 840, 741 公开了衍生自吡啶、嘧啶、吡嗪、哒嗪和 / 或它们的稠合衍生物的抗磨添加剂。所述抗磨剂还用以下中的至少一种官能化：卤素、氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、氯溴甲基、溴甲基、二溴甲基、氰基、异氰基、甲基氰基、氰基甲基、氰酸酯、异氰酸酯、硫氰酸酯、异硫氰酸酯、硝基、硝基甲基、亚硝基、甲酰基、乙酰基、甲基羧酸酯、甲氧基、甲硫基、硫醇和二硫化物。

[0009] SU 1068466 公开了含有 1-4 重量%的 1-(2-氨基乙基)-2-咪唑啉酮与二-C<sub>8-10</sub>-烷基二硫代磷酸酯的盐的具有好抗卡和抗磨性能的润滑油。

### [0010] 发明概述

[0011] 本发明的发明人已经发现本文公开的润滑组合物和方法能够提供可接受水平的以下至少一项：(i) 磷排放物（通常减少或防止排放物），(ii) 硫排放物（通常减少或防止排放物），和 (iii) 磨损和 / 或极压性能（通常减少或防止磨损）。

[0012] 在一个实施方案中,本发明提供润滑组合物,其包含润滑粘度的油和具有含 6-40 个碳原子的烃基的杂环,其中所述杂环是:

[0013] (b1) 具有选自酯、酰胺、盐和酸中至少之一的官能团的杂环化合物,或

[0014] (b2) 嘧啶(即,不一定具有(b1)中所述的官能团)。

[0015] 在一个实施方案中,本发明提供润滑组合物,其包含润滑粘度的油和具有含 6-40(或 6-20,或 8-18) 个碳原子的烃基的杂环,其中所述杂环选自下组:

[0016] (i) 含酯杂环;

[0017] (ii) 含酰胺杂环;和

[0018] (iii) 嘧啶(即,不一定具有(b1)中所述的官能团)。

[0019] 在一个实施方案中,含 6-40 个碳原子的烃基可以是直链或支化烷基。

[0020] 在一个实施方案中,所述化合物可以按润滑组合物的 0.01 重量%-10 重量%,或 0.2-5 重量%存在。

[0021] 在一个实施方案中,本发明提供本文所述化合物作为抗磨剂和/或极压剂的用途。

[0022] 在一个实施方案中,本发明提供本文公开的化合物作为发动机油抗磨剂和/或极压剂的用途。

[0023] 在一个实施方案中,发动机含有铝合金组分。

[0024] 在一个实施方案中,润滑组合物可以进一步表征为具有以下至少之一:(i)0.8 重量%或更低的硫含量,(ii)0.2 重量%或更低的磷含量,或(iii)2 重量%或更低的硫酸盐灰分含量。

[0025] 在一个实施方案中,润滑组合物可以进一步表征为具有以下至少之一:(i)0.5 重量%和更低的硫含量,(ii)0.1 重量%和更低的磷含量,和(iii)1.5 重量%和更低的硫酸盐灰分含量。

[0026] 在一个实施方案中,润滑组合物还包括摩擦改进剂、粘度改进剂、抗氧化剂、过碱性清净剂、琥珀酰亚胺分散剂或它们的混合物中的至少一种。

[0027] 在一个实施方案中,润滑组合物还包括粘度改进剂和过碱性清净剂。

[0028] 在一个实施方案中,润滑组合物还包括过碱性清净剂和琥珀酰亚胺分散剂。

[0029] 在一个实施方案中,本发明提供润滑发动机的方法,包括将本文所公开润滑组合物供给所述发动机。

[0030] 发明详述

[0031] 本发明提供上面公开的润滑组合物和润滑机械装置的方法。通常,机械装置可以是内燃发动机。

[0032] 杂环

[0033] 杂环可以是吡咯、吡咯烷、吡咯烷酮、吡啶、哌啶、吡喃酮、吡啶、吡嗪、哒嗪、1,2-二唑、1,3-二唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、喹啉、咪唑、咪唑、噁唑、噁唑啉、噁唑、噁吩、中氮茛、嘧啶、三嗪、呋喃、四氢呋喃、二氢呋喃或它们的混合物。在一个实施方案中,杂环(或含酯杂环或含酰胺杂环)可以是呋喃或四氢呋喃。

[0034] 在一个实施方案中,杂环具有含氮或氧的环。

[0035] 在一个实施方案中,杂环(或含酯杂环或含酰胺杂环)可以是吡咯、吡咯烷、吡咯

烷酮、吡啶、哌啶、吡喃酮、嘧啶、噁唑啉、三嗪或它们的混合物。在一个实施方案中，杂环（或含酯杂环或含酰胺杂环）可以是吡咯或吡咯烷。

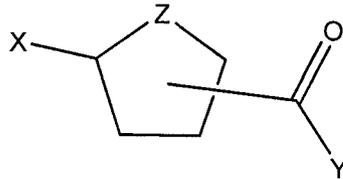
[0036] 不希望受到理论束缚，认为，杂环（包括本发明的嘧啶化合物）能够与发动机的表面（通常金属（既包括铁又包括铝）基表面）形成 5-元或 6-元螯合物。所形成的螯合物据认为产生帮助提供抗磨和 / 或极压性能的表面涂层。

[0037] 本文所述杂环可以是芳族杂环或非芳族杂环。

[0038] 在一个实施方案中，杂环（或含酯杂环或含酰胺杂环）不是芳族化合物。

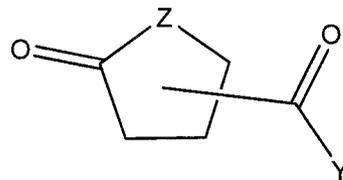
[0039] 当为非芳族杂环时，杂环（或含酯杂环或含酰胺杂环）可以由以下通式表示：

[0040]



[0041] 或

[0042]



[0043] 其中，独立地，每个变量

[0044] Z 可以是 -O- 或 > NH 或 > NR<sup>1</sup> 或 > NR<sup>2</sup> 或 > NR<sup>12</sup>；

[0045] R<sup>1</sup> 可以是通式 -Ak'-O-C(O)R<sup>3</sup> 的酯基，其中 Ak' 基团可以是含 2-6，或 2-3 个碳原子的亚烷基；

[0046] R<sup>2</sup> 可以是含 1-6，或 2-3 个碳原子的烷基；

[0047] R<sup>3</sup> 可以是含 1-40 个碳原子的烃基（通常，直链或支化烷基）（通常，含 4-20 个碳原子的直链或支化烷基或烯基，或位阻酚）；

[0048] Y 可以是 -O-R<sup>4</sup> 或 -NHR<sup>4</sup> 或 -N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>，-O-R<sup>11</sup> 或 -NHR<sup>11</sup> 或 -N(R<sup>11</sup>)<sub>2</sub>，-OH，氧阴离子（与胺阳离子或金属阳离子结合）（或通常，-O-R<sup>4</sup> 或 -NHR<sup>4</sup> 或 -N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub> 或，最通常 -O-R<sup>4</sup> 或 -NHR<sup>4</sup>）；

[0049] R<sup>4</sup> 可以是含 6-40 个碳原子的烃基（通常，直链或支化烷基）；

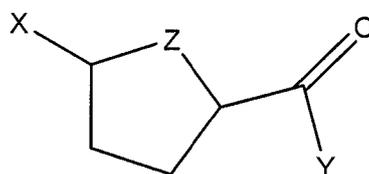
[0050] R<sup>11</sup> 可以是含 1-40，或 2-20 个碳原子的烃基（通常，直链或支化烷基），或羟烷基（通常，含 1-10，或 1-5 个碳原子，例如羟乙基或羟丙基）；

[0051] R<sup>12</sup> 可以是含 1-40 个碳原子的烃基（通常，直链或支化烷基）（通常，含 4-20 个碳原子的直链或支化烷基或烯基），和

[0052] X 可以是氢、-C(O)Y、含 1-30 个碳原子的烷基，或邻接的芳族环或杂环。

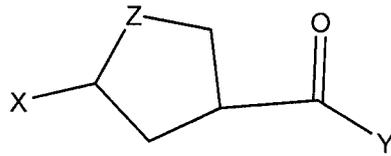
[0053] 在一个实施方案中，杂环（或含酯杂环或含酰胺杂环）可以由以下通式表示：

[0054]



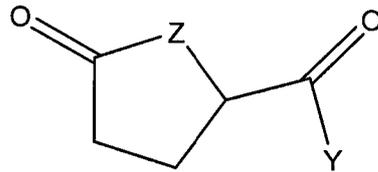
[0055] 或

[0056]



[0057] 或

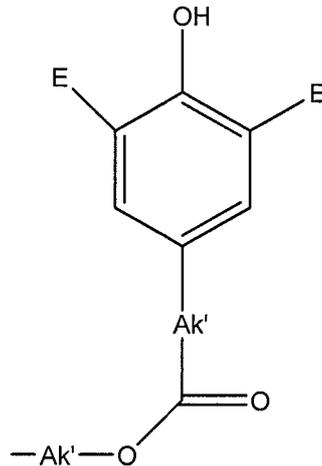
[0058]



[0059] 其中每个变量如上所述。

[0060] 当 Z 可以是  $>NR^1$ ,  $R^1$  可以是通式  $-Ak'-O-C(O)R^3$  的酯基,  $R^3$  可以是位阻酚基团时, 该  $-Ak'-O-C(O)R^3$  基可以由以下通式表示:

[0061]



[0062] 其中, 独立地, 每个变量

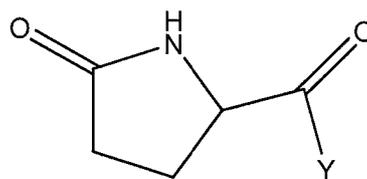
[0063]  $Ak'$  可以是含 2-6, 或 2-3 个碳原子的亚烷基; 和

[0064] E 可以是空间位阻基团, 即空间上大的基团 (通常, 仲或叔丁基, 一般是叔丁基)。

[0065]  $R^4$  的烃基 (通常, 直链或支化烷基) 的实例包括辛基、2-乙基己基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、异十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、油基或它们的混合物。

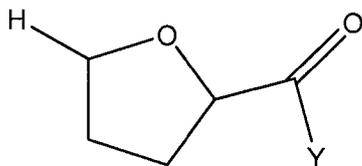
[0066] 在一个实施方案中, 杂环 (或含酯杂环或含酰胺杂环) 可以由以下通式表示:

[0067]



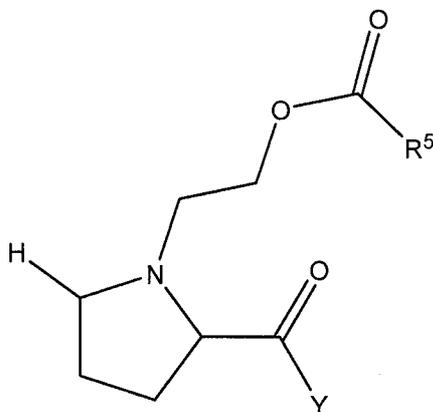
[0068] 或

[0069]



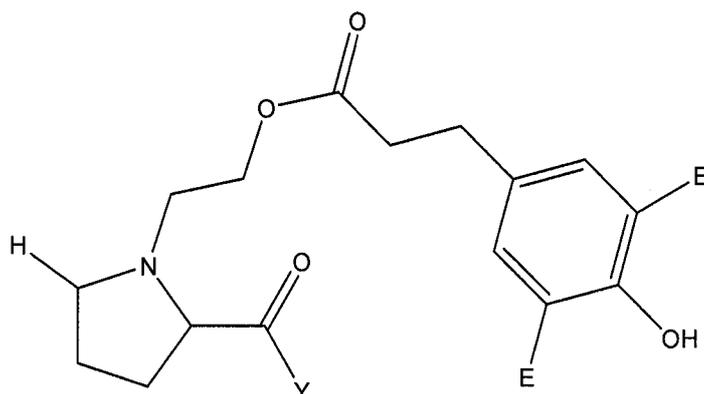
[0070] 或

[0071]



[0072] 或

[0073]



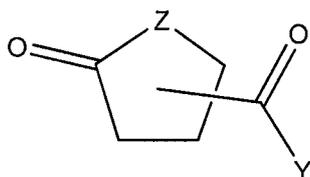
[0074] 其中,独立地,每个变量

[0075]  $R^5$  可以是含 1-4 个碳原子的烷基;[0076] Y 可以是  $-O-R^4$  或  $-NHR^4$  或  $-N(R^4)_2$  (或通常  $-O-R^4$  或  $-NHR^4$ );[0077]  $R^4$  可以是含 6-40 个碳原子的烃基(通常,直链或支化烷基);和

[0078] E 可以是空间位阻基团(通常,仲或叔丁基,一般是叔丁基)。

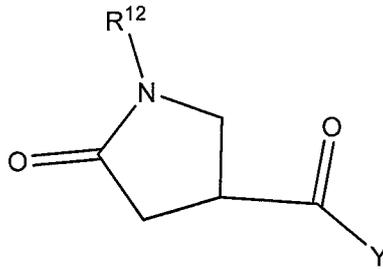
[0079] 在一个实施方案中,以下通式的具有选自酯、酰胺、盐和酸中至少之一的官能团的杂环化合物:

[0080]



[0081] 可以描述为以下通式的化合物

[0082]



[0083] 其中,独立地,每个变量

[0084]  $R^{12}$  可以是含 1-40 个碳原子的烃基(通常,直链或支化烷基)(通常,含 4-20 个碳原子的直链或支化烷基或烯基),和

[0085] Y 可以是  $-O-R^{11}$  或  $-NHR^{11}$  或  $-N(R^{11})_2$ ,  $-OH$ , 氧阴离子(与按足以满足 Y 的价态的量存在的胺阳离子或金属阳离子结合);和

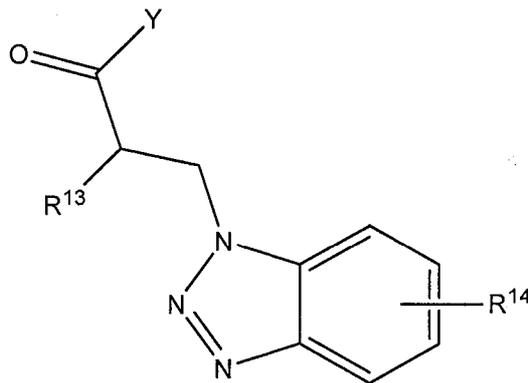
[0086]  $R^{11}$  可以是含 1-40, 或 2-20 个碳原子的烃基(通常,直链或支化烷基),或羟烷基。

[0087] 所述金属阳离子包括锂、钾、钠、钙、镁、锌、铜或它们的混合物。

[0088] 在一个实施方案中,杂环(或含酯杂环或含酰胺杂环)可以是芳族化合物。

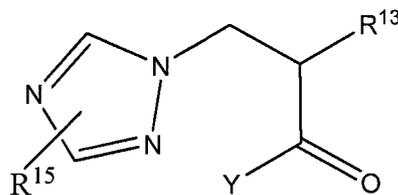
[0089] 在一个实施方案中,杂环(或含酯杂环或含酰胺杂环)可以由以下通式表示的芳族化合物:

[0090]



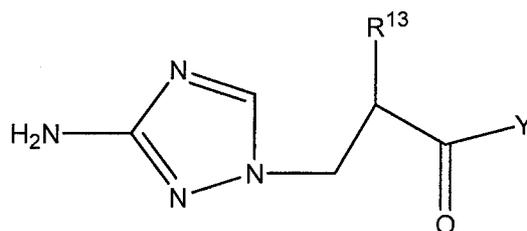
[0091] 或

[0092]



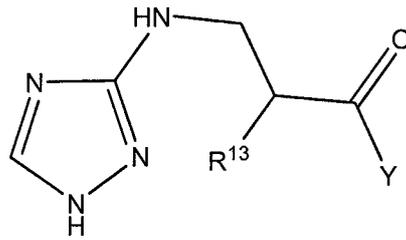
[0093] 或

[0094]



[0095] 或

[0096]



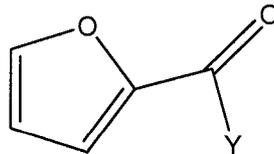
[0097] 其中

[0098] Y 可以是 -O-R<sup>4</sup> 或 -NHR<sup>4</sup> 或 -N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub> (或通常 -O-R<sup>4</sup> 或 -NHR<sup>4</sup>) ;[0099] R<sup>4</sup> 可以是含 6-40 个碳原子的烃基 (通常,直链或支化烷基) ;[0100] R<sup>13</sup> 可以是酯、腈、酮、酸、酰胺或醛 ;[0101] R<sup>14</sup> 可以是含 1-20, 或 1-10, 或 1-4 个碳原子的烷基 (通常, 甲基) ; 和[0102] R<sup>15</sup> 可以是氢或含 1-4 个碳原子的烷基 (通常是氢)。

[0103] 上面的三唑化合物可以衍生自 1,2,4-三唑、苯并三唑 (例如甲苯基三唑)、3-氨基-1,2,4-三唑或它们的混合物。

[0104] 在一个实施方案中,杂环 (或含酯杂环或含酰胺杂环) 可以由以下通式表示的芳族化合物 :

[0105]

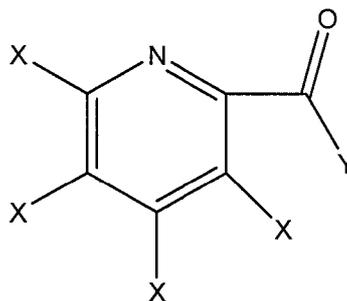


[0106] 其中,独立地,每个变量

[0107] Y 可以是 -O-R<sup>4</sup> 或 -NHR<sup>4</sup> 或 -N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub> (或通常, -O-R<sup>4</sup> 或 -NHR<sup>4</sup>) ; 和[0108] R<sup>4</sup> 可以是含 6-40 个碳原子的烃基 (通常,直链或支化烷基)。

[0109] 在一个实施方案中,杂环 (或含酯杂环或含酰胺杂环) 可以由以下通式表示的芳族化合物 :

[0110]



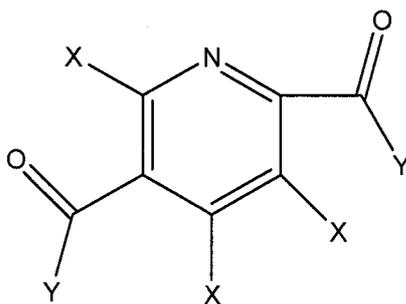
[0111] 其中,独立地,每个变量

[0112] Y 可以是 -O-R<sup>4</sup> 或 -NHR<sup>4</sup> 或 -N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub> (或通常 -O-R<sup>4</sup> 或 -NHR<sup>4</sup>) ;[0113] R<sup>4</sup> 可以是含 6-40 个碳原子的烃基 (通常,直链或支化烷基) ; 和

[0114] X 可以是氢、-C(O)Y、含 1-30 个碳原子的烷基、或邻接的芳族环或杂环。

[0115] 在一个实施方案中,杂环可以由以下通式表示的芳族化合物 :

[0116]



[0117] 其中,独立地,每个变量

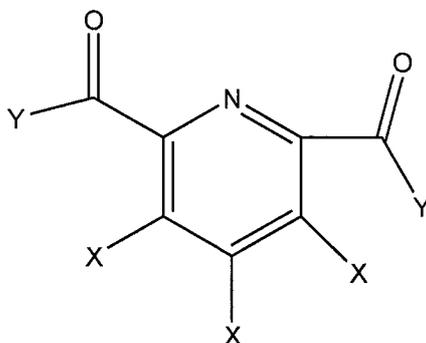
[0118] Y 可以是  $-O-R^4$  或  $-NHR^4$  或  $-N(R^4)_2$  (或通常,  $-O-R^4$  或  $-NHR^4$ );

[0119]  $R^4$  可以是含 6-40 个碳原子的烃基 (通常,直链或支化烷基);和

[0120] X 可以是  $-C(O)Y$ 、含 1-30 个碳原子的烷基、或邻接的芳族环或杂环,或氢 (X 可以通常是氢)。

[0121] 在一个实施方案中,杂环 (或含酯杂环或含酰胺杂环) 可以由以下通式表示的芳族化合物:

[0122]



[0123] 其中,独立地,每个变量

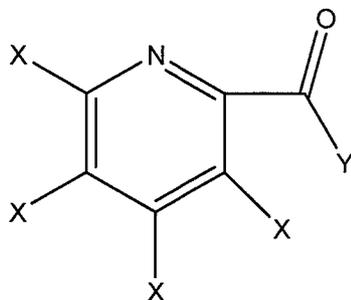
[0124] Y 可以是  $-O-R^4$  或  $-NHR^4$  或  $-N(R^4)_2$  (或通常,  $-O-R^4$  或  $-NHR^4$ );

[0125]  $R^4$  可以是含 6-40 个碳原子的烃基 (通常,直链或支化烷基);和

[0126] X 可以是  $-C(O)Y$ 、含 1-30 个碳原子的烷基、或邻接的芳族环或杂环,或氢 (X 可以通常是氢)。

[0127] 在一个实施方案中,杂环 (或含酯杂环或含酰胺杂环) 可以由以下通式表示的芳族化合物:

[0128]



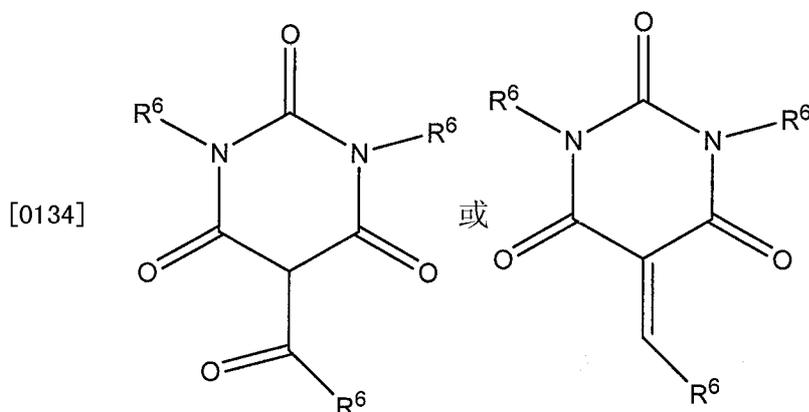
[0129] 其中,独立地,每个变量

[0130] Y 可以是  $-O-R^4$  或  $-NHR^4$  或  $-N(R^4)_2$  (或通常,  $-O-R^4$  或  $-NHR^4$ );

[0131]  $R^4$  可以是含 6-40 个碳原子的烃基 (通常,直链或支化烷基);和

[0132] X 可以是  $-C(O)Y$ 、含 1-30 个碳原子的烷基、或邻接的芳族环或杂环、或氢 (X 可以通常是氢)。

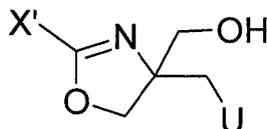
[0133] 在一个实施方案中, 嘧啶可以是嘧啶杂环的氧化或还原变体, 例如由以下通式表示的那些:



[0135] 其中, 独立地, 每个变量  $R^6$  可以是氢或含 3-40 个碳原子的烃基 (通常, 直链或支化烷基, 或烷芳基 (例如十二烷基苯基或 3-庚基苯基)), 条件是至少一个  $R^6$  含有 6-40 个碳原子。

[0136] 在一个实施方案中, 杂环 (或含酯杂环或含酰胺杂环) 可以由以下通式表示的非芳族化合物 (即, 噁唑啉):

[0137]



[0138] 其中, 独立地, 每个变量

[0139] U 可以是  $-OC(O)R^4$  或  $-NH-C(O)-R^4$  或  $-NR^5-C(O)-R^4$  或  $-OH$ ;

[0140]  $R^4$  可以是含 6-40 个碳原子的烃基 (通常, 直链或支化烷基);

[0141]  $R^5$  可以是含 1-4 个碳原子的烷基; 和

[0142]  $X'$  可以是 U、含 1-30 个碳原子的烷基或烯基、或邻接的芳族环或杂环、或氢 ( $X'$  可以通常是含 1-30, 或 6-20 个碳原子的烷基或烯基), 条件是在任意噁唑啉分子上, U 和  $X'$  不同时是  $-OH$ 。当  $X'$  是  $-OH$  时, 上面表示的结构可以互变异构成氨基甲酸酯。

[0143] 在一个实施方案中, 噁唑啉可以由羧酸 (或其反应性等效物) 与氨基醇或多胺的反应制备, 其中噁唑啉含有至少两个烃基。

[0144] 噁唑啉可以由以下中的任一种制备: 异硬脂酸 / 三羟甲基氨基甲烷 (“THAM”) (2 : 1 摩尔比); 异硬脂酸 / 2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇 (2 : 1 摩尔比); Sarkosyl 0™ / Duomeen T™ (1 : 1 摩尔比), 其中 Sarkosyl 0 是由油酸和肌氨酸 (N-甲基甘氨酸) 制成的市售产品; 十八烷基琥珀酸酐 / 乙醇胺 / 异硬脂酸; 与氧化丙烯反应 (1 : 1 : 1 摩尔比) 的上述材料 (按例如 1 : 1 摩尔比) 中的任一种。

[0145] 这些材料由酸 (1) 与含胺分子 (2) 的缩合获得。一般流程可以具有这样的分子, 即该分子可以平均含有两个与一个中心极性基团连接的长链烷基。

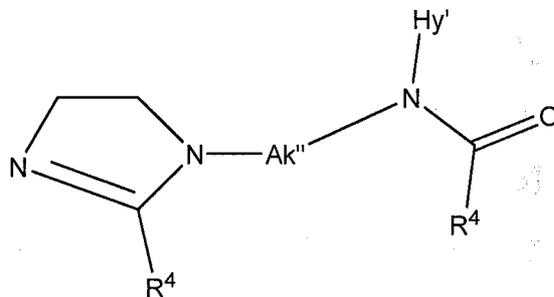
[0146] 羧酸或等效物 (例如, 酸酐、酰卤、酯) (1) 的缩合产物可以如在具体实例中所示,

或是衍生自来自天然植物和动物油或合成制备的脂肪酸的类似羧酸。它们一般含 8-30 个碳原子且在性质上基本上是直链的。实例是硬脂酸、棕榈酸、油酸、妥尔油酸、源自烃的氧化的酸、取代的琥珀酸、源自醇加成到丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯上的醚-酸。

[0147] 含胺材料 (2) 一般是氨基醇或多胺例如 1,3-二胺。术语“多胺”旨在涵盖二胺以及含三个或更多氨基的分子。然而,氨基中至少两个可以含有可置换氢,即应该有至少两个伯或仲氨基。氨基醇的实例是三-羟甲基氨基甲烷、2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇和乙醇胺。预期其它氨基醇还在这种缩合中 useful。1,3-二胺具有通式  $R^7R^8-N-CH_2-CH_2-CH_2-NR^7R^8$ , 其中  $R^7$  和  $R^8$  可以独立地是 H 或烃基,但是如上所述,在氨基的至少两个中,  $R^7$  和  $R^8$  中至少一个可以是 H。典型的烃基包括具有基本上直链性质的  $C_6-C_{40}$  或  $C_8-C_{24}$  烷基。

[0148] 在一个实施方案中,杂环(或含酯杂环或含酰胺杂环)可以是由以下通式表示的非芳族化合物(即,咪唑啉):

[0149]



[0150] 其中,独立地,每个变量

[0151]  $R^4$  可以是含 6-40 个碳原子的烃基(通常,直链或支化烷基);

[0152]  $Ak''$  可以是含 1-6, 或 2-3 或 2 个碳原子的亚烷基,任选地含一个或多个氮原子(通常,亚烷基可以是  $-C_2H_4-$ ); 和

[0153]  $Hy'$  可以是烃基(通常,直链或支化烷基)、或含至多 40 个碳原子的烷基、或多胺(通常,亚乙基多胺)的残基。

[0154] 咪唑啉杂环可以由脂肪酸和多胺的缩合反应制备。在一个实施方案中,缩合产物是烃基咪唑啉。在一个实施方案中,缩合产物是烃基咪唑啉和烃基酰胺的混合物。

[0155] 脂肪酸可以是烷基、环烷基或芳基(通常,烷基)。在一个实施方案中,脂肪酸含有 8 或更多, 10 或更多, 或 14 或更多碳原子(包括羧基的碳)。脂肪酸可以含有 8-30, 或 12-24, 或 16-18 个碳原子。

[0156] 适合的脂肪酸的实例可以包括辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸和妥尔油酸。在一个实施方案中,脂肪酸是硬脂酸。

[0157] 当  $Hy'$  是多胺的残基时,多胺可以衍生自选自亚乙基多胺、亚丙基多胺、亚丁基多胺和它们的混合物的亚烷基多胺。亚丙基多胺的实例可以包括亚丙基二胺和二亚丙基三胺。在一个实施方案中,多胺可以是选自以下的亚乙基多胺:亚乙基二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、 $N-(2-(2-氨基乙基)-N'-[2-[(2-氨基乙基)氨基]乙基]-1,2-乙烷二胺、多胺釜脚和它们的混合物。$

[0158] 润滑粘度的油

[0159] 润滑组合物包含润滑粘度的油。这些油包括天然和合成油,衍生自加氢裂解、氢化和加氢精制的油,未精制的、精制的和再精制的油以及它们的混合物。

[0160] 未精制的油是由天然或合成源直接获得而通常没有（或几乎没有）进一步纯化处理的那些。

[0161] 精制油类似未精制油，不同之处在于前者已经在一个或多个纯化步骤中得到进一步处理，以改善一种或多种性能。纯化技术在本领域中是已知的并且包括溶剂萃取、二次蒸馏、酸或碱萃取、过滤、渗滤等。

[0162] 再精制油亦称回收或再加工油，通过与获得精制油使用的那些方法相似的方法获得并通常还通过旨在除去废添加剂和油分解产物的技术进行加工。

[0163] 可用于制造本发明润滑剂的天然油包括动物油、植物油（例如，蓖麻油）、无机润滑油如液体石油和链烷、环烷或混合链烷-环烷型溶剂处理或酸处理的无机润滑油和衍生自煤炭或页岩的油或它们的混合物。

[0164] 合成润滑油是有用的并且包括烃油如聚合和互聚合的烯烃（通常，氢化）（例如，聚丁烯、聚丙烯、丙烯异丁烯共聚物）；聚（1-己烯）、聚（1-辛烯）、聚（1-癸烯）和它们的混合物；烷基苯（例如十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯、二（2-乙基己基）苯）；多苯（例如，联苯、三联苯、烷基化的多苯）；二苯基烷烃、烷基化二苯基烷烃、烷基化二苯醚和烷基化二苯基硫化物和它们的衍生物、类似物和同系物或它们的混合物。

[0165] 其它的合成润滑油包括多元醇酯（例如**Prolube®** 3970）、二酯、含磷酸的液体酯（例如，磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯和癸烷磷酸的二乙酯）或聚合四氢呋喃。合成油可以通过费-托（Fischer-Tropsch）反应制备并且通常可以是加氢异构化的费-托烃或蜡。在一个实施方案中，油可以通过费-托气-液合成程序以及其它气-液油制备。

[0166] 润滑粘度的油也可以按 American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guidelines 中所规定进行定义。这五种基础油如下：第 I 组（硫含量  $> 0.03$  重量%，和 / 或  $< 90$  重量% 饱和物，粘度指数 80-120）；第 II 组（硫含量  $\leq 0.03$  重量%，和  $\geq 90$  重量% 饱和物，粘度指数 80-120）；第 III 组（硫含量  $\leq 0.03$  重量%，和  $\geq 90$  重量% 饱和物，粘度指数  $\geq 120$ ）；第 IV 组（所有聚  $\alpha$ -烯烃 (PAOs)）；和第 V 组（所有不包括在第 I、II、III 或 IV 组中的其它基础油）。润滑粘度的油包括 API 第 I 组、第 II 组、第 III 组、第 IV 组、第 V 组油或它们的混合物。通常，润滑粘度的油是 API 第 I 组、第 II 组、第 III 组、第 IV 组油或它们的混合物。

[0167] 润滑粘度的油的存在量通常是在从 100 重量% 中减去本发明化合物和其它性能添加剂的总量之后剩余的量。

[0168] 润滑组合物可以呈浓缩物和 / 或完全配制润滑剂形式。如果本发明的润滑组合物（包含上文公开的添加剂）呈浓缩物形式（它们可以与额外的油结合而完全或部分地形成成品润滑剂），则这些添加剂与润滑粘度的油和 / 或稀释油的比例包括按重量 1 : 99-99 : 1, 或按重量 10 : 90-80 : 20 的范围。

[0169] 其它性能添加剂

[0170] 组合物任选地包括其它性能添加剂。其它性能添加剂包括金属钝化剂、粘度改进剂、清净剂、摩擦改进剂、抗磨剂（本发明化合物以外的）、腐蚀抑制剂、分散剂、分散剂粘度改进剂、极压剂、抗氧化剂、泡沫抑制剂、破乳剂、倾点下降剂、密封溶胀剂和它们的混合物中的至少一种。通常，完全配制的润滑油将含有这些性能添加剂中的一种或多种。

[0171] 在一个实施方案中，本发明润滑组合物还包括摩擦改进剂、粘度改进剂、抗氧化

剂、过碱性清净剂、琥珀酰亚胺分散剂或它们的混合物中至少一种。

[0172] 在一个实施方案中,本发明润滑组合物还包括粘度改进剂、抗氧化剂、过碱性清净剂、琥珀酰亚胺分散剂或它们的混合物中至少一种。

#### [0173] 清净剂

[0174] 在一个实施方案中,润滑组合物还包括已知的中性或过碱性清净剂。适合的清净剂基质包括酚盐、含硫酚盐、磺酸盐、萨利克拉特 (salixarates)、水杨酸盐、羧酸、含磷酸、一和 / 或二硫代磷酸、烷基酚、硫偶联的烷基酚化合物或水杨苷。各种过碱性清净剂和它们的制备方法更详细描述在许多专利出版物中,包括 W02004/096957 和其中引用的参考文献。清净剂基质可以与金属例如钙、镁、钾、钠或它们的混合物成盐。

[0175] 在一个实施方案中,过碱性清净剂选自酚盐、含硫酚盐、磺酸盐、萨利克拉特 (salixarates)、水杨酸盐和它们的混合物。通常,所选的过碱性清净剂包括钙或镁酚盐、含硫酚盐、磺酸盐、萨利克拉特 (salixarates)、水杨苷、水杨酸盐或它们的混合物。

[0176] 在一个实施方案中,清净剂可以是水杨酸钙。在另一个实施方案中,清净剂可以是磺酸钙。在另一个实施方案中,本发明清净剂可以是磺酸钙和水杨酸钙的混合物。

[0177] 在一个实施方案中,清净剂可以是苯酚钙。在另一个实施方案中,清净剂可以是磺酸钙。在另一个实施方案中,本发明清净剂可以是磺酸钙和苯酚钙的混合物。

[0178] 当润滑组合物不是润滑 2- 冲程船用柴油发动机时,清净剂可以按润滑组合物的 0 重量% -10 重量%,或 0.1 重量% -8 重量%,或 1 重量% -4 重量%存在 (基于无油,即基于活性材料)。当润滑组合物润滑 2- 冲程船用柴油发动机时,清净剂的量 (基于无油,即基于活性材料) 可以是润滑组合物的 0 重量% -40 重量%,或 2 重量% -35 重量%,或 5 重量% -30 重量%。

#### [0179] 分散剂

[0180] 分散剂通常称为无灰型分散剂,因为在混合入润滑油组合物中之前,它们不含成灰金属并且当添加到润滑剂和聚合物分散剂中时它们通常不贡献任何成灰金属。无灰型分散剂的特征在于极性基团连接到分子量较高的烃链上。典型的无灰分散剂包括 N- 取代的长链烯基琥珀酰亚胺。N- 取代的长链烯基琥珀酰亚胺的实例包括衍生自数均分子量 350-5000,或 500-3000 的聚异丁烯的聚异丁烯琥珀酰亚胺。琥珀酰亚胺分散剂和它们的制备例如公开在美国专利 3, 172, 892 或美国专利 4, 234, 435 中。琥珀酰亚胺分散剂通常是由多胺,通常是聚 (亚乙基胺) 形成的酰亚胺。

[0181] 在一个实施方案中,本发明还包括至少一种分散剂,它是衍生自数均分子量 350-5000 或 500-3000 的聚异丁烯的聚异丁烯琥珀酰亚胺。聚异丁烯琥珀酰亚胺可以单独使用或与其它分散剂组合使用。

[0182] 在一个实施方案中,本发明还包括至少一种衍生自聚异丁烯琥珀酸酐、胺和氧化锌以形成与锌的聚异丁烯琥珀酰亚胺配合物的分散剂。该与锌的聚异丁烯琥珀酰亚胺配合物可以单独或组合使用。

[0183] 另一类无灰分散剂包括曼尼希碱。曼尼希分散剂是烷基酚与醛 (特别是甲醛) 和胺 (特别是聚亚烷基多胺) 的反应产物。所述烷基通常含有至少 30 个碳原子。

[0184] 分散剂还可以通过常规方法通过与各种试剂中的任一种反应加以后处理。这些试剂包括硼、脲、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃取代琥珀酸酐、马来酸酐、腈、

环氧化物和磷化合物。

[0185] 分散剂可以按润滑组合物的 0 重量% -20 重量%，或 0.1 重量% -15 重量%，或 0.1 重量% -10 重量%，或 1 重量% -6 重量% 存在（基于无油，即基于活性材料）。

#### [0186] 抗氧化剂

[0187] 抗氧化剂化合物是已知的并且包括例如，硫化烯烃、烷基化二苯胺（通常，二-壬基二苯胺、辛基二苯胺、二-辛基二苯胺）、位阻酚、钼化合物（例如二硫代氨基甲酸钼）或它们的混合物。抗氧化剂化合物可以单独使用或组合使用。抗氧化剂可以按润滑组合物的 0 重量% -20 重量%，或 0.1 重量% -10 重量%，或 0.5 或 1 重量% -5 重量% 存在（基于无油，即基于活性材料）。

[0188] 位阻酚抗氧化剂通常含有仲丁基和 / 或叔丁基作为空间位阻基团。酚基团可以进一步取代有烃基（通常，直链或支化烷基）和 / 或连接到第二芳族基团的桥连基。适合的位阻酚抗氧化剂的实例包括 2,6-二-叔丁基苯酚、4-甲基-2,6-二-叔丁基苯酚、4-乙基-2,6-二-叔丁基苯酚、4-丙基-2,6-二-叔丁基苯酚或 4-丁基-2,6-二-叔丁基苯酚或 4-十二烷基-2,6-二-叔丁基苯酚。在一个实施方案中，位阻酚抗氧化剂可以是酯并且可以包括，例如得自 Ciba 的 Irganox™ L-135。适合的含酯位阻酚抗氧化剂化学的更详细描述参见美国专利 6,559,105。

[0189] 在一个实施方案中，润滑组合物还包括钼化合物。

[0190] 钼化合物选自二烷基二硫代磷酸钼、二硫代氨基甲酸钼、钼化合物的胺盐和它们的混合物。

[0191] 可以用作抗氧化剂的二硫代氨基甲酸钼的适合的实例包括以商品名例如 Molyvan 822™ 和 Molyvan™ A 由 R. T. Vanderbilt Co., Ltd. 出售的商业材料和以商品名 Adeka Sakura-Lube™ S-100、S-165、S-515 和 S-600 由 Asahi Denka Kogyo K. K 出售的市售材料和它们的混合物。

[0192] 当存在时，钼化合物可以向润滑组合物提供 5ppm-300ppm，或 20ppm-250ppm 钼。

#### [0193] 粘度改进剂

[0194] 粘度改进剂包括苯乙烯-丁二烯的氢化共聚物、乙烯-丙烯共聚物、聚异丁烯、氢化苯乙烯-异戊二烯聚合物、氢化异戊二烯聚合物、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚烷基苯乙烯、氢化烯基芳烃共轭二烯共聚物、聚烯烃、马来酸酐-苯乙烯共聚物的酯。

#### [0195] 分散剂粘度改进剂

[0196] 分散剂粘度改进剂（通常，称为 DVM）包括官能化的聚烯烃，例如用酰化剂例如马来酸酐和胺官能化的乙烯-丙烯共聚物；用胺官能化的聚甲基丙烯酸酯，或与胺反应的苯乙烯-马来酸酐共聚物。

#### [0197] 抗磨剂

[0198] 在一个实施方案中，润滑组合物还包括除本文上面所述化合物以外的至少一种其它抗磨剂。

[0199] 这种额外的抗磨剂可以是无灰或成灰的。通常，无灰抗磨剂不含金属，而成灰抗磨剂含金属。

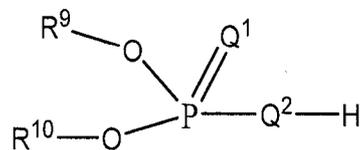
[0200] 抗磨剂可以按润滑组合物的 0 重量% -15 重量%，或 0 重量% -10 重量%，或 0.05 重量% -5 重量% 或 0.1 重量% -3 重量% 存在（基于无油，即基于活性材料）。

[0201] 在一个实施方案中,润滑组合物还包括含磷抗磨剂。通常,含磷抗磨剂可以按提供在下面以小标题“工业应用”的主题中所述范围的磷的量存在。

[0202] 适合的抗磨剂的实例包括磷酸酯、硫化烯烃、含硫抗磨添加剂,包括二烷基二硫代磷酸金属盐(例如伯或仲锌二烷基二硫代磷酸盐,或二烷基二硫代磷酸钼盐)、含硫代氨基甲酸钼的化合物,包括硫代氨基甲酸酯、亚烷基偶联的硫代氨基甲酸酯和双(S-烷基二硫代氨基甲酰基)二硫化物。

[0203] 一些适合的二烷基二硫代磷酸锌盐的实例尤其包括 PCT 申请 US07/073428,现在 WO 2008/011339(标题为“Method of Lubricating an Internal Combustion Engine and Improving the Efficiency of the Emissions Control System of the Engine”)或 PCT 申请 US07/073426,现在 WO 2008/011338(标题为“Lubricating Oil Composition and Method of Improving Efficiency of Emissions Control System”)中公开的那些。这两个申请要求 2006 年 7 月 17 日的优先权。某些二烷基二硫代磷酸锌盐可以定义为由以下通式表示的含磷化合物的混合物的锌盐:

[0204]



[0205] 其中在通式中,  $Q^1$  和  $Q^2$  独立地是 S 或 O,  $R^9$  和  $R^{10}$  可以独立地是烃基,对应这种含磷化合物的混合物而言  $R^9$  加上  $R^{10}$  中的碳原子的平均总数是至少 9.5;其中  $R^9$  和  $R^{10}$  的特征在于 (i) 这些基团的 4-70 重量%含有 2-4 个碳原子和 (ii) 这些基团的 30-96 重量%含有 5-12 个碳原子;和其中,在这种含磷化合物的混合物中该通式的分子的少于 8 摩尔%中,  $R^9$  和  $R^{10}$  中的每一个含有 2-4 个碳原子且在所述混合物中该通式的分子的大于 11 摩尔%中,  $R^9$  具有 2-4 个碳原子,  $R^{10}$  具有 5-12 个碳原子;和其中,在该通式内,  $R^9$  和  $R^{10}$  中在位于 O 原子的  $\beta$  位的碳原子上的氢原子的平均总数是至少 7.25。在其它实施方案中,  $\beta$  氢的数目可以少于 7.25,例如 2 或 4 至 7.25;在其它实施方案中,  $R^9$  加上  $R^{10}$  中的碳原子的总数可以少于 9.5。

[0206] 含二硫代氨基甲酸盐的化合物可以通过使二硫代氨基甲酸或盐与不饱和化合物反应制备。含二硫代氨基甲酸盐的化合物还可以通过同时使胺、二硫化碳和不饱和化合物反应制备。一般而言,该反应在 25°C -125°C 的温度下进行。美国专利 4,758,362 和 4,997,969 描述了二硫代氨基甲酸盐化合物和它们的制备方法。

[0207] 可以硫化而形成硫化烯烃的适合的烯烃的实例包括丙烯、丁烯、异丁烯、戊烯、己烷、庚烯、辛烷、壬烯、癸烯、十一碳烯、十二碳烯、十三碳烯、十四碳烯、十五碳烯、十六碳烯、十七碳烯、十八碳烯、octadecenene、十九碳烯、二十碳烯或它们的混合物。在一个实施方案中,十六碳烯、十七碳烯、十八碳烯、octadecenene、十九碳烯、二十碳烯或它们的混合物和它们的二聚物、三聚物和四聚物是特别有用的烯烃。或者,烯烃可以是二烯例如 1,3-丁二烯和不饱和酯,例如丙烯酸丁酯的狄尔斯-阿尔德 (Diels-Alder) 加合物。

[0208] 另一类硫化烯烃包括脂肪酸和它们的酯。脂肪酸通常由植物油或动物油获得并通常含 4-22 个碳原子。适合的脂肪酸和它们的酯的实例包括甘油三酯、油酸、亚油酸、棕榈油酸或它们的混合物。通常,脂肪酸由猪油、妥尔油、花生油、大豆油、棉子油、葵花油或它们的

混合物获得。在一个实施方案中,将脂肪酸和 / 或酯与烯烃混合。

#### [0209] 极压剂

[0210] 可溶于油的极压 (EP) 剂包括含硫和含氯硫的 EP 剂、氯化烃 EP 剂和磷 EP 剂。此类 EP 剂的实例包括氯化蜡;有机硫化物和多硫化物例如二苄基二硫化物、双(氯代苄基)二硫化物、二丁基四硫化物、硫化的油酸甲基酯、硫化烷基酚、硫化二戊烯、硫化萘烯和硫化狄尔斯-阿尔德加合物;磷硫化烃例如磷硫化物与松脂或油酸甲酯的反应产物;磷酯例如二烃和三烃亚磷酸酯,例如亚磷酸二丁酯、亚磷酸二庚酯、亚磷酸二环己酯、亚磷酸戊基苯基酯;亚磷酸二戊基苯基酯、亚磷酸三(癸基)酯、亚磷酸二硬脂基酯和聚丙烯取代的苯酚亚磷酸酯;硫代氨基甲酸金属盐例如二辛基二硫代氨基甲酸锌和庚基酚二酸钡;烷基和二烷基磷酸的胺盐,包括例如,二烷基二硫代磷酸与氧化丙烯的磷酸化或非磷酸化反应产物的胺盐;和它们的混合物。

#### [0211] 摩擦改进剂

[0212] 在一个实施方案中,还包括摩擦改进剂,或它们的混合物。通常,摩擦改进剂可以按 0 重量% -10 重量%,或 0.05 重量% -8 重量%,或 0.1 重量% -4 重量%存在(基于无油,即活性材料)。

[0213] 适合的摩擦改进剂的实例包括胺、酯或环氧化物的长链脂肪酸衍生物;脂肪咪唑啉例如羧酸和多亚烷基-多胺的缩合产物;烷基磷酸的胺盐;脂肪烷基酒石酸酯;脂肪烷基酒石酰亚胺;或脂肪烷基酒石酰胺。

[0214] 摩擦改进剂还可以涵盖诸如硫化脂肪化合物和烯烃、二烷基二硫代磷酸钼、二硫代氨基甲酸钼、向日葵油、或多元醇和脂族羧酸的单酯的材料(所有这些摩擦改进剂也可以是抗氧化剂或抗磨剂)。

[0215] 在一个实施方案中,摩擦改进剂选自胺、酯或环氧化物的长链脂肪酸衍生物;脂肪烷基酒石酸酯;脂肪烷基酒石酰亚胺;和脂肪烷基酒石酰胺。

[0216] 在一个实施方案中,摩擦改进剂可以是长链脂肪酸酯(上面描述为无灰抗磨剂)。在另一个实施方案中,长链脂肪酸酯可以是单酯,在另一个实施方案中,长链脂肪酸酯可以是(三)甘油酯。

#### [0217] 其它添加剂

[0218] 其它性能添加剂例如腐蚀抑制剂包括美国申请 US05/038319 现在 W02006/047486 的 5-8 段中描述的那些(2004 年 10 月 25 日提交,发明人 McAtee 和 Boyer)、辛胺辛酸盐、十二碳烯基琥珀酸或酸酐和脂肪酸例如油酸与多胺的缩合产物。在一个实施方案中,腐蚀抑制剂包括 **Synalox®** 腐蚀抑制剂。**Synalox®** 腐蚀抑制剂通常是氧化丙烯的均聚物或共聚物。**Synalox®** 腐蚀抑制剂更详细地描述在 Form No. 118-01453-0702AMS, Dow Chemical Company 出版的产品手册中。该产品手册标题为“SYNALOX Lubricants, High-Performance Polyglycols for Demanding Applications”。

[0219] 可能是有用的是,金属减活剂,包括苯并三唑(通常,甲苯基三唑)的衍生物、二巯基噻二唑衍生物、1,2,4-三唑、苯并咪唑、2-烷基二硫代苯并咪唑或 2-烷基二硫代苯并噻唑;泡沫抑制剂,包括丙烯酸乙酯和丙烯酸 2-乙基己酯和任选的乙酸乙烯酯的共聚物;破乳剂,包括磷酸三烷基酯、聚乙二醇、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯和(氧化乙烯-氧化丙烯)聚合物;倾点下降剂,包括马来酸酐-苯乙烯的酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯或聚丙烯酰

胺。可用于本发明组合物的泡沫抑制剂包括丙烯酸乙酯和丙烯酸 2-乙基己酯和任选的乙酸乙烯酯的共聚物；破乳剂，包括磷酸三烷基酯、聚乙二醇、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯和（氧化乙烯-氧化丙烯）聚合物。

[0220] 可用于本发明组合物的倾点下降剂包括聚  $\alpha$ -烯烃、马来酸酐-苯乙烯的酯、聚（甲基）丙烯酸酯、聚丙烯酸酯或聚丙烯酰胺。

[0221] 工业应用

[0222] 在一个实施方案中，机械装置是内燃发动机。

[0223] 在一个实施方案中，内燃发动机可以是柴油燃料发动机、汽油燃料发动机、天然气燃料发动机或混合汽油/醇燃料发动机。在一个实施方案中，内燃发动机可以是柴油燃料发动机，在另一个实施方案中，可以是汽油燃料发动机。

[0224] 内燃发动机可以是 2-冲程或 4-冲程发动机。适合的内燃发动机包括船用柴油发动机、航空活塞发动机、低负荷柴油发动机、和汽车和卡车发动机。

[0225] 本文所使用的内燃发动机的组件包括发动机的源自通过发动机润滑剂润滑的金属的所有部件。这包括例如，汽缸套、凸轮轴、活塞头等。

[0226] 在一个实施方案中，内燃发动机含有组件铁组件。铁组件包括铁、钢、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  或其它含铁材料。

[0227] 在一个实施方案中，内燃发动机含有铝合金组件。铝合金包括硅酸铝、氧化铝或其它陶瓷材料。在一个实施方案中，铝合金是硅酸铝表面。

[0228] 内燃发动机的润滑组合物可以适合于任何发动机润滑剂，不管硫、磷或硫酸盐灰分（ASTM D-874）含量如何。发动机油润滑剂的硫含量可以是 1 重量%或更低，或 0.8 重量%或更低，或 0.5 重量%或更低，或 0.3 重量%或更低。在一个实施方案中，硫含量可以在 0.001 重量%-0.5 重量%，或 0.01 重量%-0.3 重量%的范围内。磷含量可以是 0.2 重量%或更低，或 0.1 重量%或更低，或 0.085 重量%或更低，或甚至 0.06 重量%或更低，0.055 重量%或更低，或 0.05 重量%或更低。在一个实施方案中，磷含量可以是 100ppm-1000ppm，或 200ppm-600ppm。总硫酸盐灰分含量可以是 2 重量%或更低，或 1.5 重量%或更低，或 1.1 重量%或更低，或 1 重量%或更低，或 0.8 重量%或更低，或 0.5 重量%或更低。在一个实施方案中，硫酸盐灰分含量可以是 0.05 重量%-0.9 重量%，或 0.1 重量%-0.2 重量%-0.45 重量%。

[0229] 在一个实施方案中，润滑组合物是发动机油，其中该润滑组合物特征在于可以具有以下性质：(i) 0.5 重量%或更低的硫含量，(ii) 0.07 重量%或更低的磷含量，和 (iii) 1.5 重量%或更低的硫酸盐灰分含量。

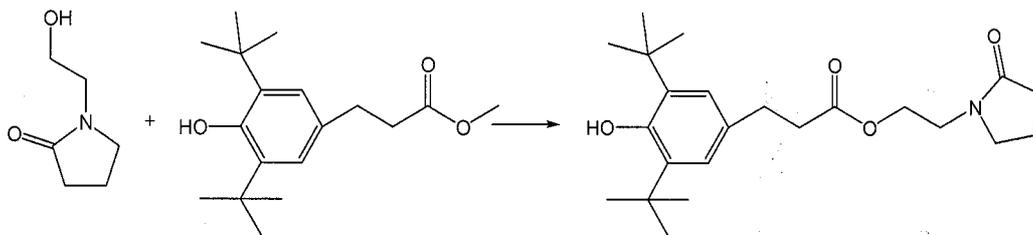
[0230] 在一个实施方案中，润滑组合物可以适合于 2-冲程或 4-冲程船用柴油内燃发动机。在一个实施方案中，所述船用柴油内燃发动机是 2-冲程发动机。

[0231] 下列实施例提供对本发明的说明。这些实施例并非穷举并且不打算限制本发明的范围。

## 实施例

[0232] 实施例 1 (EX1) 是以下反应的反应产物：

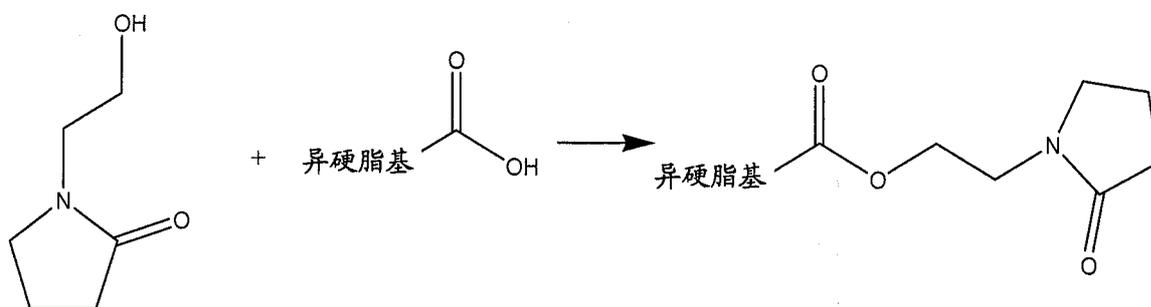
[0233]



[0234] 在装有酚类化合物和内酰胺的皮重一升烧瓶中进行反应。该烧瓶安装有热电偶、搅拌器、表面下氮入口和 Dean Stark 分水器与水冷凝器。将该烧瓶加热到 80℃ 并添加铝催化剂。在搅拌下以 30℃ 增量将烧瓶加热到 180℃。在温度下保持该烧瓶 6 小时。将烧瓶冷却到环境温度。分析所获得的样品，产物示于上面反应流程中。红外分析还表明甲醇副产物的形成。

[0235] 实施例 2 (EX2) 是以下反应的反应产物：

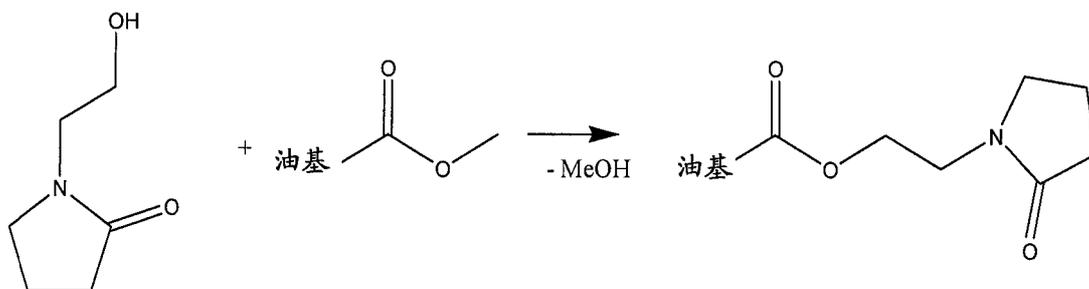
[0236]



[0237] 在与 EX1 类似的烧瓶中进行反应。在 185℃ 下进行反应 10 小时，然后冷却到环境温度。分析还表明水副产物的形成。

[0238] 实施例 3 (EX3) 是以下反应的反应产物：

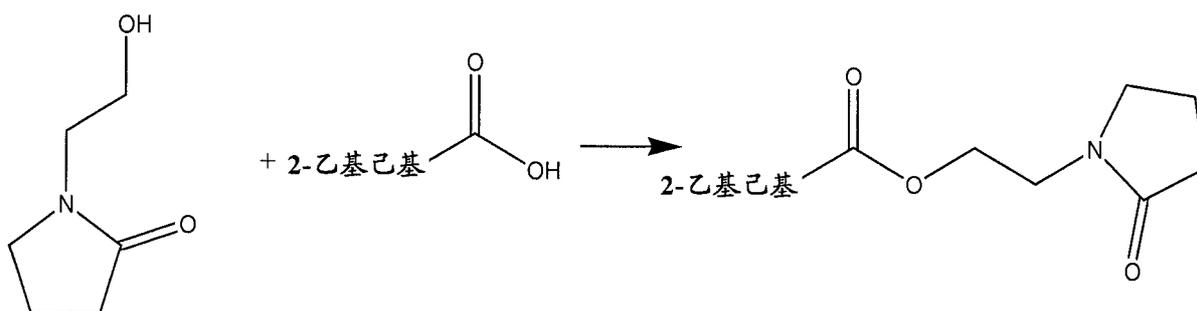
[0239]



[0240] 在与 EX1 类似的烧瓶中进行反应。在 140℃ 下进行反应 7 小时，接着加热到 160℃ 再保持 8 小时。所形成的产物分析显示甲醇副产物的存在，产物示于反应流程中。

[0241] 实施例 4 (EX4) 是以下反应的反应产物：

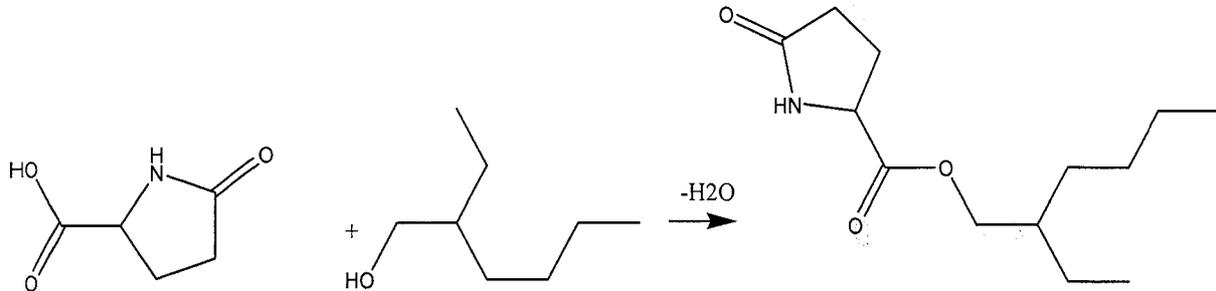
[0242]



[0243] 在与 EX1 类似的烧瓶中进行反应。该反应采用在 80℃ 时添加的 1.5g 磺酸催化剂。然后将该烧瓶加热到 140℃ 保持 4 小时。之后,将该烧瓶加热到 160℃ 保持 1 小时。在 170℃ 添加钾化合物并保持该烧瓶在该温度下 10 小时。

[0244] 实施例 5 (EX5) 是以下反应的反应产物:

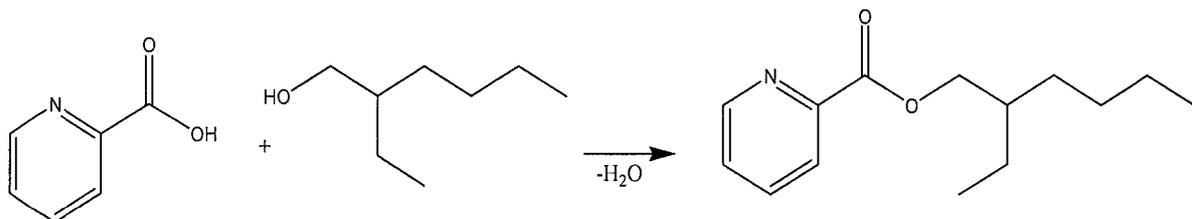
[0245]



[0246] 烧瓶类似于 EX1。将该烧瓶加热到 130℃ 并保持 7 小时。然后将该烧瓶加热到 140℃ 并保持 8 小时。然后在 933 帕斯卡 (或 7 托) 下在 150℃ 下汽提该烧瓶 3 小时以除去过量醇和水。反应产生 22g 产物。

[0247] 实施例 6 (EX6) 是以下反应的反应产物:

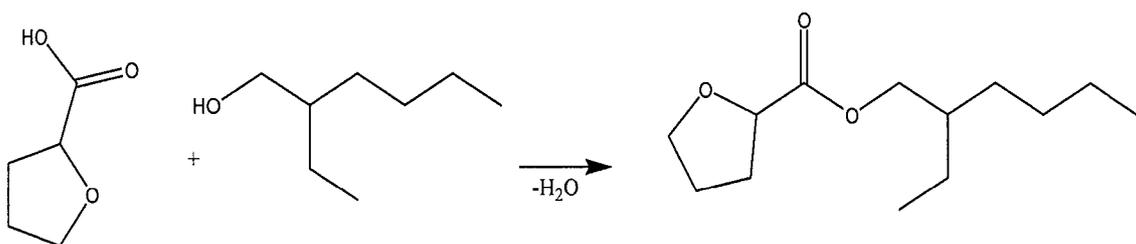
[0248]



[0249] 烧瓶类似于 EX1。将烧瓶加热到 150℃ 并保持 16 小时。然后将该烧瓶冷却到 120℃ 并在大约 600 帕斯卡 (或大约 6 托) 下真空汽提 3 小时。反应产生 25.3g 产物。

[0250] 实施例 7 (EX7) 是以下反应的反应产物:

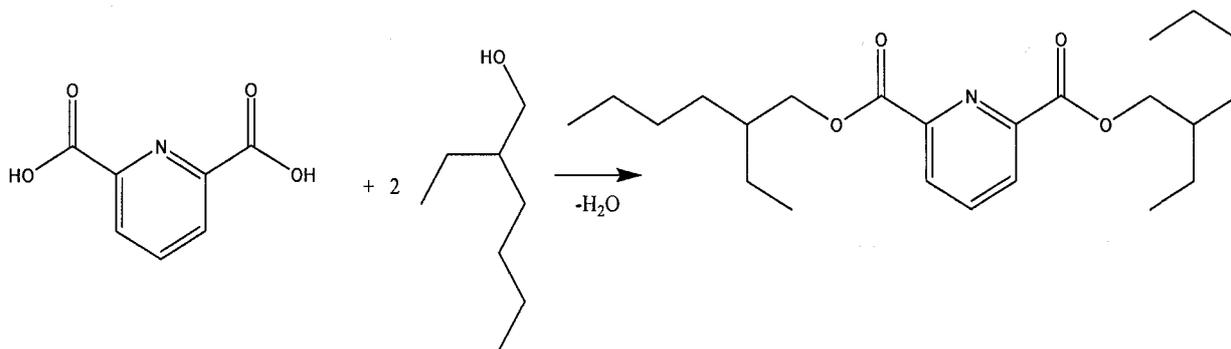
[0251]



[0252] 烧瓶类似于 EX1 中使用的烧瓶。将该烧瓶加热到 130℃ 保持 3 小时接着加热到 140℃ 保持 4 小时。然后将该烧瓶加热到 145℃ 并保持 13 小时。在大约 600 帕斯卡 (或大约 6 托) 下真空汽提所形成的产物 3 小时。反应产生 28g 产物。

[0253] 实施例 8 (EX8) 是以下反应的反应产物:

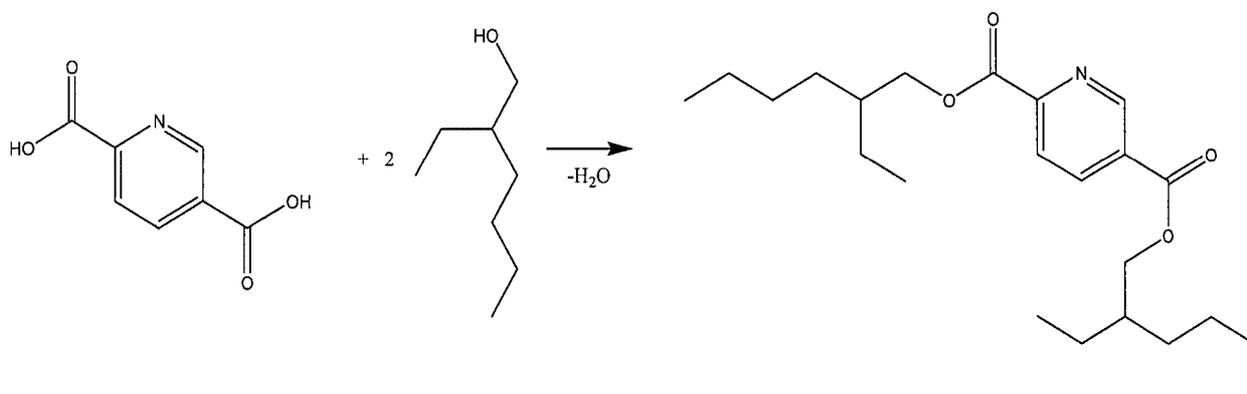
[0254]



[0255] 烧瓶类似于 EX1。将烧瓶加热到 130℃ 保持 6 小时，然后加热到 140℃。然后将该烧瓶在 140℃ 保持 8 小时。在大约 600 帕斯卡（或大约 6 托）下在 120℃ 下真空汽提所得产物 3 小时。反应产生 39.1g 产物。

[0256] 实施例 9 (EX9) 是以下反应的反应产物：

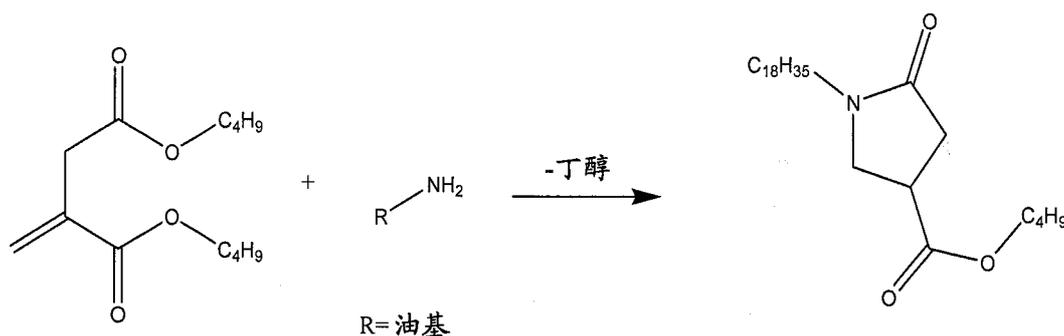
[0257]



[0258] 烧瓶与 EX1 相同。将该烧瓶加热到 130℃ 并保持 6 小时。然后将该烧瓶加热到 150℃ 并保持 8 小时。然后将该烧瓶加热到 160℃ 并保持 8 小时。反应产生 27g 产物。

[0259] 实施例 10 (EX10) 是以下反应的反应产物：

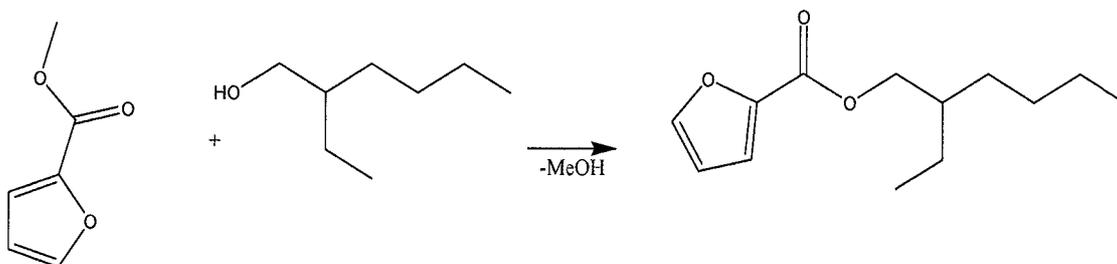
[0260]



[0261] 烧瓶与 EX1 相同。将烧瓶加热到 165℃ 并保持 16 小时。然后将该烧瓶冷却到 130℃ 并在大约 600 帕斯卡（或大约 6 托）下真空汽提 3 小时。

[0262] 实施例 11 (EX11) 是以下反应的反应产物：

[0263]



[0264] 烧瓶与 EX1 相同。向该烧瓶加入钛催化剂并加热到 140℃ 并保持 4 小时。然后将该烧瓶冷却到 135℃ 并保持 13 小时。然后将该烧瓶冷却到 110℃ 并在大约 600 帕斯卡（或大约 6 托）下真空汽提 3 小时。反应产生 28g 产物。

[0265] 实施例 12 (EX12)：咪唑啉的制备。由含 16-18 个碳原子的脂肪酸的混合物与四亚乙基五胺的缩合制备咪唑啉。所得产物含有咪唑啉和直链烷基酰胺的混合物。

[0266] 实施例 13 (EX13)：噁唑啉的制备。通过使异硬脂酸与三-羟甲基氨基甲烷反应制备噁唑啉。

[0267] 实施例 14 (EX14)：四氢嘧啶的制备。通过使 1,3-二胺与异硬脂酸反应制备四氢嘧啶。

[0268] 实施例 15 (EX15)：四氢嘧啶的制备。通过使 1,3-二胺与烷基琥珀酸或酸酐反应制备四氢嘧啶。

[0269] 实施例 16 (EX16)：(a) 衍生自氰基乙酸与 C<sub>8-10</sub>-醇混合物 (Alfo1™810) 反应的酯、(b) 甲醛和 (c) 甲苯基三唑（摩尔比 1 : 1.1 : 1）的反应产物。向装备有机械搅拌器、氮气入口、Dean-Stark 设备、Friedrichs 冷凝器和温度计套管的一升 4-颈圆底烧瓶中加入 72g 甲醛、107g 甲苯基三唑和 171g 衍生自氰基乙酸与 C<sub>8-10</sub>-醇混合物反应的酯。添加 151g 甲苯，10 滴乙酸催化剂和 10 滴哌啶催化剂。然后将该烧瓶加热到 120℃ 并保持 8 小时。获得 55.7g 水。然后将该烧瓶加热到 130℃ 并保持 4 小时。用干冰冷却的接受瓶替代该 Dean-Stark 设备。在真空（< 3kPa, < 20mm Hg）下在 130℃ 下 3 小时除去甲苯溶剂。将产物冷却并装罐。

[0270] 实施例 17 (EX17)：(a) 丙二酸和 C<sub>8-10</sub>-醇混合物 (Alfo1™810) 的酯、(b) 甲醛和 (c) 甲苯基三唑（摩尔比 1 : 1.1 : 1）的反应产物。向装备有机械搅拌器、氮气入口、Dean-Stark 设备、Friedrichs 冷凝器和温度计套管的一升 4-颈圆底烧瓶中加入 2.33g 甲醛、104g 甲苯基三唑和 249g 丙二酸和 C<sub>8-10</sub>-醇的酯。添加 182g 甲苯，10 滴乙酸催化剂和 10 滴哌啶催化剂。然后将该烧瓶加热到 90℃ 并保持 8 小时。然后将该烧瓶加热到 110℃ 并保持 8 小时以共沸除去水。然后将该烧瓶加热到 120℃ 并保持 3 小时。然后通过真空（< 3kPa, < 20mm Hg）在 120℃ 下 3 小时除去溶剂。获得橙色液体，它在冷却后形成低熔点固体。

[0271] 实施例 18 (EX18)：(a) 酮酯（衍生自乙酸乙酯和 C<sub>8-10</sub>-醇混合物 (Alfo1™810) 的摩尔当量反应）、(b) 甲醛和 (c) 甲苯基三唑（摩尔比 1 : 1.1 : 1）的反应产物。向装备有机械搅拌器、氮气入口、Dean-Stark 设备、Friedrichs 冷凝器和温度计套管的一升 4-颈圆底烧瓶中加入 68.5g 甲醛、102g 甲苯基三唑和 177.4g 酮酯。添加 150g 甲苯和 10 滴乙酸催化剂和 10 滴哌啶催化剂。然后将该烧瓶加热到 110℃ 并保持 8 小时以共沸除去水。获得 54.0g 水。然后将该烧瓶加热到 130℃ 并保持 6 小时。然后通过真空（< 3kPa, < 20mm Hg）在 130℃ 下保持 3 小时除去溶剂。在冷却后获得暗褐色液体。

[0272] 润滑组合物

[0273] 通过将表 1-5 所示的添加剂与基础油共混制备适合于 4- 冲程内燃发动机的润滑组合物。

[0274] 表 1

[0275]

	处理率(重量%，除了 ZDDP 基于 ppm 磷给出)						
	润滑剂	1	2	3	4	5	6
粘度改进剂	OCP <sup>1</sup>	8			8		
	OCP <sup>2</sup>		8			8	
	SB			8			8
琥珀酰亚胺分散剂	15 TBN	5	5	5	5	5	5
	30 TBN						
ZDDP	伯				500	500	500
	仲	500	500	500			
过碱性清净剂	磺酸 Ca	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	苯酚 Ca						
抗氧化剂	酚类	2	2	2	2	2	2
	胺类	1	1	1	1	1	1

[0276] 脚注

[0277] OCP<sup>1</sup> 是高 SSI (也可以称为剪切稳定指数) 乙烯 - 丙烯共聚物, 包括常规稀释油

[0278] OCP<sup>2</sup> 是低 SSI 乙烯 - 丙烯共聚物, 包括稀释油

[0279] SB 是氢化苯乙烯丁二烯共聚物, 包括稀释油

[0280] ZDDP 是二烷基二硫代磷酸锌

[0281] Ca 是钙

[0282] 胺类是壬基二苯胺和二 - 壬基二苯胺的混合物

[0283] 酚类是详细描述中所述的位阻酚抗氧化剂

[0284] 表 1 (和以下表) 中所示的分散剂的量包括大约 45 重量%稀释油

[0285] 表 1 (和以下表) 中所示的过碱性清净剂的量包括 40 重量%稀释油。

[0286] 表 2

		处理率(重量%, 除了 ZDDP 基于 ppm 磷给出)					
		7	8	9	10	11	12
粘度改进剂	OCP <sup>1</sup>	8			8		
	OCP <sup>2</sup>		8			8	
	SB			8			8
琥珀酰亚胺分散剂	15 TBN	5	5	5	5	5	5
	30 TBN						
ZDDP	伯				700	700	700
	仲	700	700	700			
过碱性清净剂	磺酸 Ca	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	苯酚 Ca						
抗氧化剂	酚类	2	2	2	2	2	2
	胺类	1	1	1	1	1	1

[0288] 表 3

		处理率(重量%, 除了 ZDDP 基于 ppm 磷给出)					
		13	14	15	16	17	18
粘度改进剂	OCP <sup>1</sup>	8			8		
	OCP <sup>2</sup>		8			8	
	SB			8			8
琥珀酰亚胺分散剂	15 TBN						
	30 TBN	7	7	7	7	7	7
ZDDP	伯				800	800	800
	仲	800	800	800			
过碱性清净剂	磺酸 Ca						
	苯酚 Ca	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
抗氧化剂	酚类	3	3	3	3	3	3
	胺类	1	1	1	1	1	1

[0290] 表 4

		处理率(重量%, 除了 ZDDP 基于 ppm 磷给出)					
		19	20	21	22	23	24
粘度改进剂	润滑剂						
	OCP <sup>1</sup>	8			8		
	OCP <sup>2</sup>		8			8	
	SB			8			8
琥珀酰亚胺分散剂	15 TBN						
	30 TBN	7	7	7	7	7	7
ZDDP	伯				1000	1000	1000
	仲	1000	1000	1000			
过碱性清净剂	磺酸 Ca						
	苯酚 Ca	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
抗氧化剂	酚类	3	3	3	3	3	3
	胺类	1	1	1	1	1	1

[0291] 表 5

[0292]

		处理率(重量%, 除了 ZDDP 基于 ppm 磷给出)					
		25	26	27	28	29	30
粘度改进剂	润滑剂						
	OCP <sup>1</sup>	8			8		
	OCP <sup>2</sup>		8			8	
	SB			8			8
琥珀酰亚胺分散剂	15 TBN						
	30 TBN	7	7	7	7	7	7
ZDDP	伯				1200	1200	1200
	仲	1200	1200	1200			
过碱性清净剂	磺酸 Ca						
	苯酚 Ca	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
抗氧化剂	酚类	3	3	3	3	3	3
	胺类	1	1	1	1	1	1

[0293] 润滑组合物 31 是含 2 重量% 30TBN 琥珀酰亚胺分散剂、8 重量% 磺酸钙、15 重量% 苯酚钙和剩余量基础油的 2- 冲程船用柴油机汽缸润滑剂。

[0294] 然后用 1 重量% 上面制备的每种抗磨杂环化合物处理润滑组合物 1-31 以产生含本发明化合物的润滑组合物。

[0295] 润滑组合物 LC1-LC15 分别源自含 1 重量% 实施例 1 (EX1)-15 (EX15) 的产物的润滑剂 1 (参见表 1)。

[0296] 润滑组合物 LC16-LC30 分别源自含 1 重量% 实施例 1 (EX1)-15 (EX15) 的产物的润滑剂 2 (参见表 1)。

[0297] 用分别含 1 重量%实施例 1 (EX1)-15 (EX15) 的产物处理润滑剂 3-30 (来自表 1-5) 以形成 LC31-LC450。

[0298] 润滑组合物 LC451-LC465 源自于分别含 1 重量%实施例 1 (EX1)-15 (EX15) 的产物的润滑剂 31。

[0299] 润滑剂 32 是 SAE 5W-30 发动机油配方,其除了其它组分之外还含有 570ppm 源自二烷基二硫代磷酸锌的磷,7.9 重量%琥珀酰亚胺分散剂 (包括大约 31 重量%稀释油), 1.48 重量%的磺酸钙过碱性清净剂、苯酚钙过碱性清净剂和水杨酸钙过碱性清净剂的混合物 (总清净剂含大约 42 重量%稀释油),0.5 重量%胺类抗氧化剂的混合物 (通常,由壬基二苯胺和二-壬基二苯胺组成) 和 3.0 重量%详细描述中所述的位阻酚抗氧化剂。

[0300] 润滑组合物 LC466-468 与润滑剂 32 相同,不同的是 LC466 含有 1 重量% EX16 的产物,LC467 含有 1 重量% EX17 的产物,LC468 含有 1 重量% EX18 的产物。

[0301] 对比实施例 1 (CE1) 是与 LC1 相同的润滑剂,不同的是不存在杂环抗磨剂。

[0302] 对比实施例 2 (CE2) 是与润滑剂 32 相同的润滑剂,不同的是不存在杂环抗磨剂。

[0303] 试验 1: Cameron Plint 磨损试验

[0304] Cameron Plint TE-77™ 是往复式磨损试验机。在这一试验中,上钢球试样对着下钢板试样往复。向该 Cameron Plint 中加入 10ml 样品并加热到 50℃ 并保持 1 分钟。然后让样品经历 100N 的负荷两分钟,同时在 15mm 行程长度内按 10Hz 开始往复运动。然后按 3℃ / 分钟将样品加热到 250℃。在试验结束时,使用校准显微镜测量球的磨损伤痕的平均直径 (微米) (沿 X 和 Y 方向测量)。所获得的结果如下。

[0305] 表 6

[0306]

实施例	磨损伤痕 (微米)	膜厚度 (%)	摩擦系数
CE1	924	27.1	0.159
LC1	273	91.8	0.0093
LC2	696	37.3	0.145
LC3	572	70	0.1728
LC4	654	49	0.1299
LC5	332	78.2	0.0958
LC6	335	81	0.1131
LC7	353	70.8	0.1253
LC8	331	81.1	0.1138
LC9	347	84.7	0.1022

LC10	587	70.7	0.1211
LC11	532	66.8	0.1284

[0307] 脚注：表 6 中报道的结果涉及对于铁发动机组件获得的磨损伤痕。

[0308] 对于其余润滑组合物可以观察到类似的倾向。

[0309] 试验 2：HFRR 磨损

[0310] 在可以从 PCS Instruments 获得的程序控制温度高频率往复装备 (HFRR) 中评价实施例 LC12-LC15 和 CE1 的磨损性能。用于评价的 HFRR 条件是 500g 负荷, 75 分钟持续时间, 1000 微米冲程, 20 赫兹频率, 温度分布为在 40°C 下 15 分钟, 接着以 2°C / 分钟的速率提高到 160°C。然后测量磨损伤痕 (微米) 和成膜 (百分率膜厚度), 其中低磨损伤痕值和高成膜值表明改进的磨损性能。百分率膜厚度基于 HFRR 中在上和下金属试验板间的电势的测量。当膜厚度是 100% 时, 1000 微米冲程的全长存在高电势, 这表明无金属与金属接触。相反地, 对于 0% 的膜厚度, 不存在电势, 这表明板间连续的金属与金属接触。对于中等膜厚度, 存在电势, 这表明上和下金属试验板具有一定程度金属与金属接触以及无金属与金属接触的其它区域。所获得的磨损伤痕和成膜结果提供在表 7 中。

[0311] 表 7

[0312]

实施例	球磨损伤痕 (微米)	发动机组件上的 磨损伤痕	摩擦系数
<b>CE1</b>	<b>223</b>	<b>268</b>	<b>0.120</b>
<b>LC12</b>	<b>202</b>	<b>202</b>	<b>0.115</b>
<b>LC13</b>	<b>205</b>	<b>205</b>	<b>0.113</b>

[0313] 脚注：发动机组件上的磨损伤痕 - 是由硅酸铝制成的发动机组件。

[0314] 通过试验 2 的相同方法以 HFRR 评价润滑剂 CE2 和 LC466-LC468。所获得的结果是：

[0315]

实施例	发动机组件上的磨损伤痕	摩擦系数
CE2	394	0.207
LC466	278	0.145
LC467	313	0.173
LC468	305	0.166

[0316] 本发明杂环化合物所获得的结果总体上表明所述化合物在润滑组合物中具有抗磨和 / 或极压性能。

[0317] 上面倾向适用于含有这样的组件的发动机, 即所述组件具有通过发动机油润滑的

铁和 / 或铝表面。

[0318] 众所周知,上述一些材料可能在最终配方中相互作用,以致最终配方的组分可能不同于最初添加的那些。由此形成的产物,包括本发明润滑组合物在其目标应用中使用时形成的产物,可能不容易描述。虽然如此,所有这些改变和反应产物包括在本发明范围内;本发明涵盖通过掺合上述组分制备的润滑组合物。

[0319] 上面涉及的每篇文献通过引用并入本文。除了实施例中,或当另有明确说明时,本说明书中规定材料量、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数值应理解由词语“大约”修饰。除非另有说明,本文涉及的每种化学物质或组合物应该解释为是商品级材料,它们可以包含异构体、副产物、衍生物和其它通常认为将存在于商品级中的那些材料。然而,每种化学成分的量在不算任何溶剂或稀释油的情况下给出,所述溶剂或稀释油可以通常存在于该商业材料中,除非另有说明。应该理解的是,本文给出的任何上限和下限量、范围和比例可以独立地结合。类似地,本发明每种要素的范围和量可以与任何其它要素的范围或量一起使用。由上述通式中的相同符号表示的多个基团可以是相同或不同的。

[0320] 本文所使用的术语“烃基取代基”或“烃基基团”以其普通意义使用,这是本领域技术人员熟知的。具体来说,它是指这样的基团,即其具有直接连接到分子其余部分的碳原子并主要具有烃性质。烃基的实例包括:

[0321] (i) 烃取代基,即,脂族(例如烷基或烯基),脂环族(例如环烷基、环烯基)取代基,和芳族-、脂族-、以及脂环族-取代的芳族取代基,以及环状取代基,其中该环经由该分子的另一部份来完成(例如两个取代基一起形成环);

[0322] (ii) 取代的烃取代基,即,含有非烃基团的取代基,在本发明的范围中该非烃基团不会改变所述取代基的主要烃特征(如,卤素(尤其是氯和氟)、羟基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基、和硫氧基(sulphoxy));

[0323] (iii) 杂取代基,即在本发明的范围中仍主要具有烃性质的在本来由碳原子组成的环或链中还含有非碳原子的取代基的取代基,涵盖诸如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑啉基的取代基;和

[0324] (iv) 杂原子,包括硫、氧和氮。一般而言,在烃基中就每10个碳原子而言将存在不多于2个、优选不多于1个非烃取代基;通常,在所述烃基中不存在非烃取代基。

[0325] 虽然已经根据本发明的优选实施方案对其进行了说明,但是应该理解的是,本发明的各种修改将对阅读了本说明书的本领域技术人员是显而易见的。因此,应该理解的是,在此公开的本发明旨在涵盖属于所附权利要求书范围内的那些改变。