



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103502405 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 08

(21) 申请号 201280017750. 9

代理人 王达佐 安佳宁

(22) 申请日 2012. 04. 02

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C10M 135/20 (2006. 01)

61/474, 063 2011. 04. 11 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 10. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/031837 2012. 04. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/141929 EN 2012. 10. 18

(71) 申请人 范德比尔特化学品有限责任公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 加斯顿·A·艾吉兰

弗朗西斯·S·程 凯文·J·蔡斯

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理

有限责任公司 11204

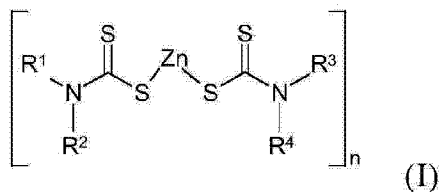
权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

二硫代氨基甲酸锌润滑油添加剂

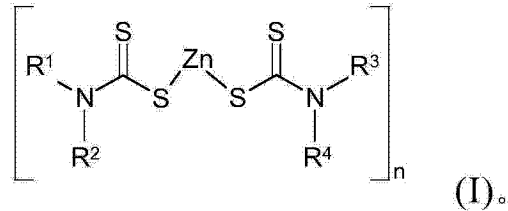
(57) 摘要

用于装备有含氟弹性体密封件的汽油或柴油发动机的含有二硫代氨基甲酸锌部分的润滑油组合物, 其中所述二硫代氨基甲酸锌部分基本由具有烷基 R¹、R²、R³和 R⁴的通式 (I) 的二硫代氨基甲酸锌分子组成, 其中所有分子总共的碳链长度的总加权平均值为 9 或更多。



1. 用于装备有含氟弹性体密封件的汽油或柴油发动机的含有二硫代氨基甲酸锌部分的润滑油组合物,其中所述二硫代氨基甲酸锌部分基本由具有烷基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的通式 I 的二硫代氨基甲酸锌分子组成:

其中所有分子总共的碳链长度的总加权平均值为 9 或更多:



2. 如权利要求 1 所述的润滑油组合物,其中所述二硫代氨基甲酸锌部分基本由烷基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自具有 9 个或更多个碳原子的二硫代氨基甲酸锌分子组成。

3. 如权利要求 1 所述的润滑油组合物,其中所述二硫代氨基甲酸锌部分基本由具有烷基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的二硫代氨基甲酸锌分子组成,其中每一分子中的 R^1 - R^4 总共的平均碳原子数为 9 或更多。

4. 如权利要求 1 所述的润滑油组合物,其中属于所述二硫代氨基甲酸锌的锌的量为 20-1000ppm。

5. 如权利要求 4 所述的润滑油组合物,其中所述二硫代氨基甲酸锌部分基本由其中烷基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自含有 12-60 个碳原子的分子组成。

6. 如权利要求 5 所述的润滑油组合物,其中所述烷基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 来自于天然脂肪油。

7. 如权利要求 5 所述的润滑油组合物,其中所述烷基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自含有 12-18 个碳原子。

8. 如权利要求 6 所述的润滑油组合物,其中所述烷基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自含有 12-18 个碳原子。

9. 如权利要求 1 所述的润滑油组合物,其中所述组合物基本不含醛和 / 或环氧化物。

10. 用于润滑包括含氟弹性体密封件的汽油或柴油发动机以向所述发动机提供抗氧化性、抗磨损性和极压保护并提供改善的密封相容性的方法,其包含在所述发动机中使用权利要求 1 所述的润滑油组合物并与所述密封件接触的步骤。

11. 权利要求 1 所述的润滑油组合物和具有含氟弹性体密封件的汽油或柴油发动机的组合,其中所述润滑油组合物与所述密封件接触。

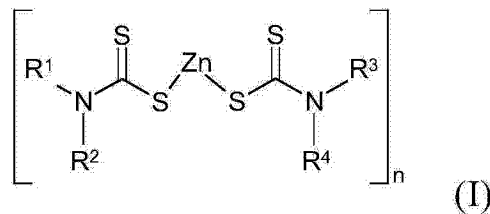
二硫代氨基甲酸锌润滑油添加剂

[0001] 发明背景

[0002] 含有二硫代氨基甲酸锌的润滑油组合物由于其密封相容性通常较差,所以其通常不用于包括含氟弹性体密封件的现代化汽油和柴油发动机,尽管其具有良好的抗氧化性、防淤性、抗磨损和极压性能。密封相容性在润滑剂工业中十分重要,并且由国际润滑剂标准化和认证委员会 (ILSAC) 在 2010 年 10 月建立的新的润滑油 GF-5 标准包括了利用 ASTM D7216 测试的密封相容性标准。该测试包括将含氟弹性体样品浸渍在润滑油中,并在 150°C 下加热 336 小时。然后测试老化的含氟弹性体样品的断裂伸长率、硬度和残留拉伸强度,并与新的含氟弹性体样品的性能进行比较。

[0003] 二硫代氨基甲酸锌是伯和 / 或仲胺与二硫化碳和锌源 (即产生如下结构式 (I) 的化合物的锌盐) 的反应产物:

[0004]



[0005] 其中 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 独立地为氢、烷基或芳基烷基。

[0006] 通常,二硫代氨基甲酸锌以单体或二聚体形式存在,即 n 为 1 或 2。通常,其中 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 各自具有 3-8 个碳原子的更小的烷基足以在润滑油组合物中提供油性。

[0007] 含氟弹性体 (也称为 **Viton®**, Dupont 的注册商标) 是含有氟的弹性体。其于 1957 年被采用以满足航空航天工业对高性能密封弹性体的需求。从那时起, Viton 的使用已经扩展到许多其他行业,尤其是在汽车、流体动力、家电和化学领域。

[0008] 根据其对于流体和化学品的侵蚀的相对抗性, Viton 产品的标准类型被设定为 A、B 或 F。耐化学性的差异归因于弹性体中不同水平的氟,这是由包括弹性体在内的共聚的单体类型和相对量决定的。通常 Viton A 包含 66% 的氟, Viton B 包含 68% 的氟,而 Viton F 包含 70% 的氟。

[0009] 美国专利第 6, 723, 685 号教导了怀疑含氮润滑油添加剂随着时间会促进 Viton 密封件变质。

[0010] 美国专利第 6, 121, 211 号教导了含有硫代氨基甲酸金属盐的润滑油组合物,所述硫代氨基甲酸金属盐为防淤的且 Viton 密封保护的量的至少一种醛或环氧化物或其混合物。硫代氨基甲酸金属盐可以是二硫代氨基甲酸锌,优选其中 R¹ 和 R² 的烷基链长度为 3-5 个碳原子。然而,在制剂中必须具有密封保护量的醛和 / 或环氧化物。

[0011] 美国专利第 5, 364, 545 号教导了润滑油基础油料 (basestock)、有机钼化合物以及由二硫代磷酸锌和 / 或二硫代氨基甲酸锌组成的有机锌化合物之一或其组合连同有机酰胺的润滑油组合物。然而,没有教导这些组合物的密封相容性。

[0012] 美国专利第 4, 479, 883 教导了具有特别改善的减摩性质的润滑油组合物,其包含

多羧酸与二醇或甘油的酯以及所选的二硫代氨基甲酸金属盐,并包含相对低水平的磷。该二硫代氨基甲酸金属盐能为二硫代氨基甲酸锌。未教示密封相容性。

[0013] 美国专利第 4,612,129 号教示了含硫的油溶性组合物,其用作润滑油添加剂,特别是用于含少量磷或无磷的润滑剂。该发明的一些组合物包括至少一种二硫代氨基甲酸锌,其中烷基为 2-8 个碳原子。这些润滑组合物具有良好的脂密封相容性,但没有提及含氟弹性体密封相容性。

[0014] 美国专利第 2,265,851 号教示了润滑油组合物的二硫代氨基甲酸金属盐,其中烷基 R¹ 和 R² 共包含 8 个或更少的碳原子,并且金属可以为锌。

[0015] 由于二硫代氨基甲酸锌在润滑油组合物中作为良好的抗氧化剂、抗淤剂、减摩添加剂和极压添加剂的能力,所以非常期望改善其的含氟弹性体密封性能。

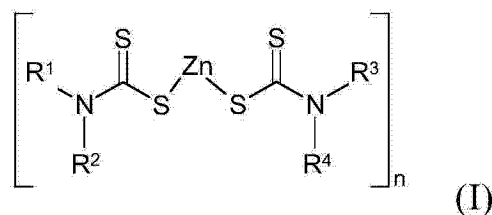
[0016] 发明概述

[0017] 我们已经惊奇地发现即使在高浓度时,由一种或多种二烷基胺制得的、使得在所得 ZnDTC 中每一烷基 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 包含平均 9 个或更多个、优选 12 个或更多个碳原子的二硫代氨基甲酸锌在全配方的机油组合物中,与每一烷基平均含有少于 9 个碳原子的二硫代氨基甲酸锌或二硫代氨基甲酸锌混合物相比,具有显著提高的含氟弹性体密封相容性。或者,本发明的二硫代氨基甲酸锌可具有 9 个或更多个、优选 12 个或更多个碳原子作为 R¹-R⁴ 中的平均值。另外,本发明的二硫代氨基甲酸锌可以基本由二硫代氨基甲酸锌分子的混合物组成,其中每一分子可以具有任意数量的平均碳链长度,只要每个 R 基团的所有二硫代氨基甲酸锌分子的总加权平均值为 9 个或更多个碳原子。这些配方已经能够通过含氟弹性体的 GF-5 密封相容性标准。我们已经发现在没有向全配方机油加入密封稳定性化学质如醛和 / 或环氧化物的情况下的上述情形,并且据此,本发明的实施方式为不含或基本不含(即,小于 0.01 重量%)的醛和 / 或环氧化物的润滑组合物。本发明还在于本发明润滑组合物连同其中所述润滑组合物与含氟弹性体密封件接触的内燃机的组合;以及润滑内燃机的方法,所述方法包括在其中所述润滑组合物与含氟弹性体密封件接触的发动机内使用本发明的润滑组合物。

[0018] 发明详述

[0019] 我们已经发现,本发明的目的,即在意图用于包括含氟弹性体密封件的汽油或柴油发动机的润滑组合物中使用通式 (I) 的二硫代氨基甲酸锌,是可以实现的,其中所述二硫代氨基甲酸锌部分由、或基本由包含烷基 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 的二硫代氨基甲酸锌分子组成,其中所有分子总共的碳链长度的总加权平均值为 9 个或者更多个,优选为 12 个或更多个碳原子。在一优选实施方案中,二硫代氨基甲酸锌分子内的每一烷基含有平均 9 个或更多个,优选 12 个或更多个碳原子。在另一实施方案中,每个二硫代氨基甲酸锌分子含有平均 9 个或更多个,优选 12 个或更多个碳原子。

[0020]

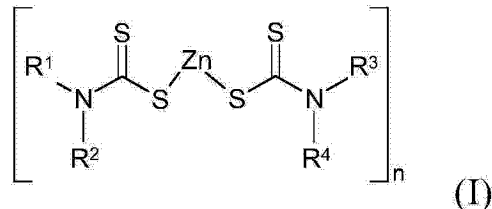


[0021] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地为氢、烷基或者芳基烷基,并且 $n=1$ 或 2 。

[0022] 二硫代氨基甲酸锌

[0023] 二硫代氨基甲酸锌通常通过伯胺或仲胺与二硫化碳反应、之后添加锌盐以得到二硫代氨基甲酸酯配体而制备。根据胺的烷基,所制备的二硫代氨基甲酸酯配体可以是:单体的,即每个分子含有一个锌原子以及两个二硫代氨基甲酸酯配体;或二聚体,且每个分子含有两个锌原子和四个二硫代氨基甲酸酯配体。

[0024]



[0025] 在本发明中可用的典型的烷基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为平均含有 9 个或更多个碳原子的那些,并且包括烷基、饱和和 / 或不饱和的支链和 / 或直链的芳基烷基。烷基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以相同或不同,且各自含有不同的碳原子数,为 1 至 60。烷基也可以含有醚键。

[0026] 在通式 (I) 中的 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的优选基团之一是具有 12 至 60 个碳原子、更优选为具有 12 至 18 个碳原子的烷基,例如月桂基、十八烷基、十三烷基、异十三烷基和其他基团。对烷基的同分异构性质没有限制。例如,异十三烷基可以代表多种的结构异构体,包括支链和直链的。

[0027] 在通式 (I) 中的 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的另一优选基团为脂环族烷基。 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的又一优选基团为烷氧基,其在链中具有一个或多个氧。

[0028] 烷基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以来自于天然脂肪油,例如椰子油、菜籽油、亚麻籽油、向日葵油、牛脂和猪油。来自于天然脂肪油的烷基通常具有混合的链长。例如,来自于椰子油的烷基平均具有 12 个碳原子(月桂基),但还含有肉豆蔻基 (C_{14})、棕榈基 (C_{16})、辛酰基 (C_8)、癸酰基 (C_{10})、十八烷基 (C_{18})、油烯基 (C_{18})、亚油烯基 (linoly1) (C_{18}),包括饱和和不饱和的。

[0029] 烷基也可来自于工业过程。丁烯和丙烯寡聚而形成的更长支链烷基的混合物可以用作生产烷基的原料。

[0030] 二硫代氨基甲酸锌也可以是两种或更多种不同的二硫代氨基甲酸酯的混合物,只要烷基链长度的总加权平均值是 9 个或更多个碳原子。例如,可以提供二戊基二硫代氨基甲酸酯和二-十三烷基二硫代氨基甲酸酯的混合物,只要二戊基与二-十三烷基的比(或加权平均值)能使得平均烷基链长度为 9 或更多。

[0031] 也可以从仲胺如二-十三胺和二戊胺的混合物制备二硫代氨基甲酸酯,只要链长的总加权平均值是 9 个或更多个碳原子。

[0032] 在此方面,由于低碳(即 8 个或更少)二硫代氨基甲酸酯的不利影响,本发明的润滑组合物必须具有二硫代氨基甲酸酯部分,所述二硫代氨基甲酸酯部分由、或基本由总具有 9 或更大的加权平均碳链长度的二硫代氨基甲酸酯组成。二硫代氨基甲酸酯部分可以仅由其中每一基团 R^1 - R^4 具有 9 个或更多个碳原子的分子组成;和 / 或仅由其中每一分子中 R^1 - R^4 的平均碳原子数为 9 个或更多个碳原子的分子组成;和 / 或仅由 R^1 - R^4 具有任何数量的碳原子的分子组成,只要所有二硫代氨基甲酸酯分子的碳链长度的总加权平均值为 9 或

更大。

[0033] 在本发明中, 润滑油配方中可用的二硫代氨基甲酸锌的量可为从二硫代氨基甲酸锌向润滑油提供 1,000ppm 的锌至从二硫代氨基甲酸锌向润滑油提供 20ppm 的锌。

[0034] 基础油

[0035] 用作润滑剂媒介物的基础油是典型的在汽车和工业应用中使用的油, 其中例如, 涡轮机油、液压油、齿轮油、曲轴箱润滑油和柴油。天然基础油包括矿物油、石油油料、石蜡油和植物油。基础油也可以选自源于石油烃和合成来源的油。烃类基础油可以选自环烷油、芳香油和石蜡矿物油。合成油可以选自于酯型油(如硅酸酯、季戊四醇酯和羧酸酯)、氢化矿物油、硅酮、硅烷、聚硅氧烷、亚烷基聚合物和聚乙二醇醚。

[0036] 润滑油组合物可包含的必要成分包括下列:

[0037] 1. 硼酸化和 / 或非硼酸化分散剂

[0038] 2. 其他抗氧化剂化合物

[0039] 3. 摩擦改性剂

[0040] 4. 压力 / 抗磨添加剂

[0041] 5. 粘度调节剂

[0042] 6. 降凝剂 (Pour point depressants)

[0043] 7. 除垢剂

[0044] 8. 消泡剂

[0045] 1. 硼酸化和 / 或非硼酸化分散剂

[0046] 非硼酸化无灰分散剂可并入到最终的液体组合物, 其的量占高达 10 重量%(基于无油的情况)。下文列出的多种类型的无灰分散剂是本领域内已知的。也可包括硼酸化无灰分散剂。

[0047] (A) “羧酸分散剂”为含有至少约 34 个, 优选至少约 54 个碳原子的羧酸酰化剂(酸、酸酐、酯等)与含氮的化合物(例如, 胺)、有机羟基化合物(例如, 包括一元醇和多元醇的脂肪族化合物, 或包括苯酚和萘酚的芳香族化合物)、和 / 或碱性无机物质反应的反应产物。这些反应产物包括羧酸酰化剂的酰亚胺、酰胺以及酯反应产物。这些物质的实例包括琥珀酰亚胺分散剂和羧酸酯分散剂。羧酸酰化剂包括烷基琥珀酸及酸酐, 其中烷基为聚丁基部分、脂肪酸、异脂族酸(例如, 8-甲基硬脂酸)、二聚酸、加成二羧酸、不饱和脂肪酸与不饱和羧酸试剂的加成(4+2 和 2+2)产物、三聚酸、加成三羧酸(例如, Empol[®] 1040、

Hystrene[®] 5460 和 Unidyme[®] 60)、以及烃基取代的羧酸酰化剂(源自烯烃和 / 或聚烯烃)。在一优选实施方案中, 羧酸酰化剂为脂肪酸。脂肪酸一般包含约 8 个至约 30 个, 或约 12 个至约 24 个碳原子。羧酸酰化剂在美国专利号 2, 444, 328、3, 219, 666 和 4, 234, 435 中教示, 将其并入本文作为参考。胺可为单胺或多胺。单胺一般具有至少一个含有 1 个至约 24 个碳原子或 1 至约 12 个碳原子的烃基。单胺的实例包括脂肪(C₈-C₃₀)胺、伯醚胺、叔-脂族伯胺、羟胺(伯、仲或叔烷醇胺)、醚N-(羟基烷基)胺以及羟基烷基胺。多胺包括烷氧基化二胺、脂肪二胺、亚烷基多胺(亚乙基多胺)、含有羟基的多胺、聚氧化亚烷基多胺、缩合多胺(至少一个羟基化合物与至少一个含有至少一个伯或仲氨基的多胺反应物之间的缩合反应)以及杂环多胺。可使用的胺包括美国专利号 4, 234, 435 和美国专利号 5, 230, 714 所

公开的那些,将其并入本文作为参考。这些“羧酸分散剂”的实例描述于英国专利 1,306,529 以及美国专利号 3,219,666、3,316,177、3,340,281、3,351,552、3,381,022、3,433,744、3,444,170、3,467,668、3,501,405、3,542,680、3,576,743、3,632,511、4,234,435 和 Re26,433,将其并入本文以用作对分散剂的公开的参考。

[0048] (B) “胺分散剂”为较高分子量脂肪族或脂环族卤化物与胺、优选聚亚烷基多胺的反应产物。胺分散剂的实例描述于例如美国专利号 3,275,554、3,438,757、3,454,555 和 3,565,804,将其并入本文以用作对分散剂的公开的参考。

[0049] (C) “Mannich 分散剂”为其中烷基含有至少约 30 个碳原子的烷基酚与醛(特别是甲醛)和胺(特别是聚亚烷基多胺)的反应产物。将美国专利号 3,036,003、3,236,770、3,414,347、3,448,047、3,461,172、3,539,633、3,586,629、3,591,598、3,634,515、3,725,480 和 3,726,882 中所描述的物质并入本文以用作对分散剂的公开的参考。

[0050] (D) 处理后的分散剂通过将羧酸、胺或 Mannich 分散剂与试剂如脲、硫脲、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃取代的琥珀酸酐、腈、环氧化物、硼化合物、磷化合物、钼化合物、钨化合物等反应而获得。将美国专利号 3,200,107、3,282,955、3,367,943、3,513,093、3,639,242、3,649,659、3,442,808、3,455,832、3,579,450、3,600,372、3,702,757、3,708,422、4,259,194、4,259,195、4,263,152、4,265,773、7,858,565 和 7,879,777 并入本文以用作对分散剂的公开的参考。

[0051] (E) 聚合物分散剂为油溶单体如甲基丙烯酸癸酯、乙烯基癸醚和高分子量烯烃与含极性取代基的单体的互聚物,例如氨基烷基丙烯酸酯或丙烯酰胺和聚-(氧乙烯)-取代的丙烯酸酯。聚合物分散剂公开于美国专利号 3,329,658、3,449,250、3,519,656、3,666,730、3,687,849 和 3,702,300,将其并入本文以用作对分散剂和无灰分散剂的公开的参考。

[0052] 硼酸化分散剂公开于美国专利号 3,087,936 和 3,254,025,将其并入本文以用作对硼酸化分散剂的公开的参考。

[0053] 还包括的可能的分散剂添加剂公开于美国专利号 5,198,133 和 4,857,214,将其并入本文作为参考。这些专利的分散剂包括烯基琥珀酰亚胺或琥珀酰亚胺无灰分散剂与磷酸酯或与无机含磷的酸或酸酐以及硼化合物的反应产物。

[0054] 2. 其他抗氧化剂化合物

[0055] 若需要,可在本发明的组合物中使用其他抗氧化剂。典型的抗氧化剂包括受阻酚抗氧化剂(hindered phenolic antioxidants)、芳香仲胺抗氧化剂、受阻胺抗氧化剂、硫化酚抗氧化剂、油性铜化合物、含磷的抗氧化剂、有机硫化物、二硫化物和聚硫化物等。

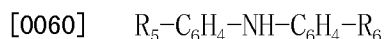
[0056] 示例性位阻酚抗氧化剂包括邻烷基化酚化合物,例如,2,6-二-叔-丁基苯酚、4-甲基-2,6-二-叔-丁基苯酚、2,4,6-三-叔-丁基苯酚、2-叔-丁基苯酚、2,6-二异丙基苯酚、2-甲基-6-叔-丁基苯酚、2,4-二甲基-6-叔-丁基苯酚、4-(N,N-二甲基氨基)-2,8-二-叔-丁基苯酚、4-乙基-2,6-二-叔-丁基苯酚、2-甲基-6-苯乙基苯酚、2,6-二苯乙基-4-壬基苯酚,及其类似物和同源物。二个或更多个单核酚化合物的混合物也是适用的。

[0057] 其他优选的可用于本发明组合物的酚抗氧化剂为亚甲基桥接的烷基酚,且这些抗氧化剂可单独或互相组合地使用,或与位阻非桥接的酚化合物组合地使用。示例性

亚甲基桥接的化合物包括 4,4'-亚甲基双(6-叔-丁基-邻甲酚)、4,4'-亚甲基双(2-叔-戊基-邻甲酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔-丁基苯酚)、4,4'-亚甲基双(2,6-二-叔-丁基苯酚)以及类似的化合物。特别优选为亚甲基桥接的烷基酚的混合物,例如美国专利号 3,211,652 所述,将其并入本文作为参考。

[0058] 胺抗氧化剂,特别是油溶性芳香族仲胺,也可用于本发明的组合物。尽管优选为芳香族仲单胺,但芳香族仲多胺也适用。示例性芳香族仲单胺包括二苯胺、含 1 或 2 个烷基取代基(每一个具有高达约 16 个碳原子)的烷基二苯胺、苯基-β-萘胺、苯基-p-萘胺、含 1 或 2 个烷基或芳烷基(每一个具有高达约 16 个碳原子)的烷基-或芳烷基-取代的苯基-β-萘胺、含 1 或 2 个烷基或芳烷基(每一个具有高达约 16 个碳原子)的烷基-或芳烷基-取代的苯基-p-萘胺,以及类似的化合物。

[0059] 优选的芳香族胺抗氧化剂的类型为下述通式的烷基化二苯胺:



[0061] 其中 R^5 为具有 8 至 12 个碳原子(更优选为 8 或 9 碳原子)的烷基(优选为支链烷基),且 R^6 为氢原子或具有 8 至 12 个碳原子(更优选为 8 或 9 碳原子)的烷基(优选为支链烷基)。最优选地, R^5 与 R^6 相同。一种这样的优选化合物为市售商品,如 Naugalube[®] 438L,其被理解为主要是 4,4'-二壬基二苯胺(即双(4-壬基苯酚)(胺))的物质,其中壬基为支链的。

[0062] 受阻胺为可用于本发明的组合物的另一种类型的胺类抗氧化剂,其有二种主要类型,啞啉和哌啉。这些已详述于前文,以及详述于美国专利号 5,073,278、美国专利号 5,273,669 和美国专利号 5,268,113。优选的受阻胺包括由 Cytec 以商品名 Cyasorb[®] UV-3853 和 Cyasorb[®] UV-3581 销售的 4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啉和十二烷基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啉)琥珀酸酯;由 Songwon 以商品名 Songlight[®] 7700 和 Songlight[®] 2920LQ 销售的二(2,2,6,6-四甲基哌啉-4-基)癸二酸酯和二(1,2,2,6,6-五甲基哌啉-4-基)癸二酸酯;以及由 Ciba 以商品名 Tinuvin[®] 123 销售的双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啉基)癸二酸酯。

[0063] 优选在本发明组合物中包括的其他可用类型的抗氧化剂为一种或多种液态部分硫化的酚化合物,例如是通过下述而制备的:使一氯化硫与液态的酚混合物(所述酚混合物的至少约 50 重量%由一种或多种反应性受阻酚组成)成比例地反应,从而提供每摩尔反应性受阻酚约 0.3 至约 0.7g 一氯化硫,从而产生液态产物。用于制备这样的液态产物组合物的典型的酚混合物包括含有约 75 重量%的 2,6-二-叔-丁基苯酚、约 10 重量%的 2-叔-丁基苯酚、约 13 重量%的 2,4,6-三-叔-丁基苯酚和约 2 重量%的 2,4-二-叔-丁基苯酚的混合物。此反应为放热反应,因此优选将温度保持为约 15°C 至约 70°C,最优选为约 40°C 至约 60°C。

[0064] 其他可使用类型的抗氧化剂为 2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉(TMDQ)聚合物以及含有芳香化端单元的同源物,例如描述于美国专利号 6,235,686 中的那些,将其并入本文作为参考。

[0065] 可使用的抗氧化剂为含硫的物质,例如亚甲基双(二烷基二硫代氨基甲酸酯),其中烷基含有4至8个碳原子。例如,亚甲基双(二丁基二硫代氨基甲酸酯)为 R. T. Vanderbilt Co., Inc 市售的 VANLUBE 7723[®]。

[0066] 也可使用不同抗氧化剂的混合物。一种适合的混合物由下述的组合构成:(i)至少3种不同位阻叔丁基化一元酚的油溶性混合物,其在25°C为液态;(ii)至少3种不同位阻叔丁基化亚甲基桥接的多酚的油溶性混合物;以及(iii)至少一种双(4-烷基苯基)胺,其中烷基为具8至12个碳原子的支链烷基,(i)、(ii)和(iii)的重量比为,每重量份组分(iii)3.5至5.0份组分(i)和0.9至1.2份组分(ii),如美国专利号5,328,619所述,将其并入本文作为参考。

[0067] 其他可用的优选抗氧化剂为美国专利号4,031,023的公开所包括的那些,将其并入本文作为参考。

[0068] 3. 密封膨胀组合物

[0069] 设计为保持密封柔韧性的组合物也是本领域内公知的。优选的密封膨胀组合物为异癸基环丁砜。密封膨胀组合物优选以约0.1-3wt%并入组合物。取代的3-烷氧基环丁砜在美国专利号4,029,587中公开,将其并入本文作为参考。

[0070] 4. 摩擦改性剂

[0071] 摩擦改性剂也为本领域技术人员所公知的。可使用的摩擦改性剂的列举包括在美国专利号4,792,410中,将其并入本文作为参考。美国专利号5,110,488公开了脂肪酸的金属盐,特别是锌盐,并将其并入本文作为参考。可使用的摩擦改性剂包括脂肪亚磷酸酯、脂肪酸酰胺、脂肪环氧化物、硼酸化脂肪环氧化物、脂肪胺、甘油酯、硼酸化甘油酯烷氧基化脂肪胺、硼酸化烷氧基化脂肪胺、脂肪酸的金属盐、硫化烯烃、脂肪酸咪唑啉、二硫代氨基甲酸钼(例如,美国专利号4,259,254,将其并入本文作为参考)、钼酸酯(例如,美国专利号5,137,647和美国专利号4,889,647,将其并入本文作为参考)、具有硫供体的钼酸胺(例如,美国专利号4,164,473,将其并入本文作为参考),及其混合物。

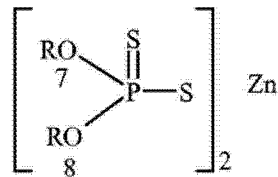
[0072] 优选的摩擦改性剂为前文所述的硼酸化脂肪环氧化物,如按照其硼含量而所包含的。摩擦改性剂优选在组合物中占0.1-10重量%,且可为单一摩擦改性剂或两种或更多种的组合。

[0073] 摩擦改性剂也包括脂肪酸的金属盐。可使用的阳离子优选为锌、镁、钙和钠以及任何其他碱金属或碱土金属。盐可通过每当量胺包含过量的阳离子而过碱化。过量的阳离子接着可用二氧化碳处理以形成碳酸盐。可使适当的盐与酸反应形成盐来制备金属盐,且在适当情况添加二氧化碳至反应混合物中以形成任何超出形成盐所需阳离子的阳离子的碳酸盐。优选的摩擦改性剂为油酸锌。

[0074] 5. 极压/抗磨剂

[0075] 可添加二烷基二硫代磷酸琥珀酸盐以提供抗磨保护。优选可添加锌盐作为二烷基二硫代磷酸的锌盐,并可由下式表示:

[0076]



[0077] 其中 R_7 和 R_8 可为相同或不同的烃基,其含有 1 至 18 个、优选 2 至 12 个碳原子,且含有诸如烷基、烯基、芳基、芳基烷基、烷芳基和脂环族基团的基团。特别地,优选的 R_7 和 R_8 为 2 至 8 个碳原子的烷基。因此,所述基团可为,例如,乙基、正-丙基、异-丙基、正-丁基、异-丁基、仲-丁基、戊基、正-己基、异-己基、正-辛基、癸基、十二烷基、十八烷基、2-乙基己基、苯基、丁基苯基、环己基、甲基环戊基、丙烯基、丁烯基。为了获得油溶性,二硫代磷酸中的总碳原子数(即 R 和 R')一般为约 5 或更多。

[0078] 在润滑组合物中还包括与锌盐相同重量百分比的亚磷酸氢二丁酯(DBPH)和单硫代磷酸三苯酯以及通过使二丁胺、二硫化碳和丙烯酸甲酯反应而生成的硫代氨基甲酸酯,从而提供抗磨/极压性能。硫代氨基甲酸酯描述于美国专利号 4,758,362,且含磷的金属盐描述于美国专利号 4,466,894。将二者并入本文作为参考。镉或铅盐也可用于极压。优选的盐为二硫代氨基甲酸的盐,例如二戊基二硫代氨基甲酸镉。

[0079] 6. 粘度改性剂

[0080] 粘度改性剂(VM)和分散粘度改性剂(DVM)为公知的。例如,VM和DVM的实例为聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚烯烃、苯乙烯-马来酸酯共聚物,以及类似的聚物质,包括均聚物、共聚物和接枝共聚物。粘度改性剂的概括可见于美国专利号 5,157,088、5,256,752 和 5,395,539,将其并入本文作为参考。VM和/或DVM优选以高达 10 重量%的水平并入到完全配制(fully formulated)的组合物。

[0081] 7. 降凝剂(PPD)

[0082] 这些组分特别可用于改善润滑油的低温品质。优选的降凝剂为烷基萘。降凝剂如美国专利号 4,880,553 和 4,753,745 所公开,将其并入本文作为参考。PPD 一般用于润滑组合物以降低在低温和低剪切率下测量的粘度。降凝剂优选以 0.1-5 重量%使用。用以评价润滑液的低温、低剪切速率流变的测试的实例包括 ASTM D97(倾点)、ASTM D2983(布氏粘度)、D4684(微型旋转粘度计)和 D5133(扫描布氏技术(Scanning Brookfield))。

[0083] 8. 除垢剂

[0084] 润滑组合物在许多情况下也优选含有除垢剂。本文所用的除垢剂优选为有机酸的金属盐。除垢剂的有机酸部分优选为磺酸盐、羧酸盐、酚盐或水杨酸盐。除垢剂的金属部分优选为碱金属或碱土金属。优选的金属为钠、钙、钾和镁。优选地,除垢剂为过碱化,表明存在超出形成中性金属盐所需金属的化学当量过量的金属。

[0085] 优选的过碱化的有机盐为具有基本亲油特性的磺酸盐,且其由有机物质形成。有机磺酸盐在润滑剂和除垢剂领域为公知物质。磺酸盐化合物应优选含有平均约 10 至约 40 个碳原子,优选约 12 至约 36 个碳原子,且最优选平均约 14 至 32 个碳原子。同样地,酚盐、草酸盐和羧酸盐优选具有基本亲油特性。

[0086] 虽然本发明允许碳原子为芳香族或石蜡构型,但高度优选的是,使用烷基化芳香族化合物。虽然可使用基于萘的物质,但芳香族的选择在于苯部分。

[0087] 因此,一种特别优选的组分为过碱化单磺化烷基化苯,且优选为单烷基化苯。优选

地,烷基苯部分从釜底残存物来源(still bottom sources)获得并且是单-或二-烷基化合物。应确信的是,在本发明中,单烷基化芳香族化合物在整体性质上优于二烷基化芳香族化合物。

[0088] 优选的是,在本发明中,使用单烷基化芳香族化合物(苯)的混合物以获得单烷基化盐(苯磺酸盐)。其中组合物的主要部分包含丙烯聚合物作为烷基来源的混合物有助于盐的溶解度。单官能(例如单磺化)物质的使用避免了分子的交联,减少盐从润滑剂的沉淀。优选的是,盐为过碱化的。来自过碱化的过量金属具有中和酸的作用,其可形成润滑剂。第二个优点为过碱化的盐增加了摩擦的动力系数。优选地,存在的过量金属超出中和酸所需的金属,其的比例基于当量约为高达约 30:1,优选为 5:1 至 18:1。

[0089] 在组合物中使用的过碱化的盐的量基于无油情况优选为约 0.1 至约 10 重量%。过碱化的盐通常在约 50% 的油中制成,并且基于无油情况 TBN 范围为 10-600。硼酸化和非硼酸化的过碱化的除垢剂可见于美国专利号 5,403,501 和 4,792,410,将其并入本文以作为对此相关公开的参考。

[0090] 9. 磷酸盐

[0091] 润滑组合物还优选可包括至少一种磷酸、磷酸盐、磷酸酯或其衍生物,包括量优选为 0.002-1.0 重量% 的含硫的类似物。磷酸、其的盐、酯或衍生物包括选自以下的化合物:磷酸酯或其盐、亚磷酸盐、含磷的酰胺、含磷的羧酸或酯、含磷的醚,及上述的混合物。

[0092] 在一实施方案中,磷酸、酯或衍生物可为磷酸、磷酸酯、磷酸盐、或其衍生物。磷酸包括磷酸、膦酸、次膦酸和硫代磷酸,包括二硫代磷酸以及单硫代磷酸、硫代次膦酸和硫代膦酸。

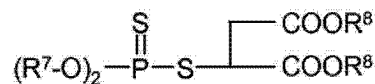
[0093] 一类化合物为 0,0-二烷基-二硫代磷酸酯以及马来酸酯或富马酸酯的加合物。所述化合物可以通过已知方法制备,如描述于美国专利号 3,359,203,例如,0,0-二(2-乙基己基)S-(1,2-二羰丁氧基乙基)二硫代磷酸酯。

[0094] 羧酸酯的二硫代磷酸酯为另一类可用于本发明的化合物。优选为具 2 至 8 个碳原子的烷基酯,例如 3-[[双(1-甲基乙氧基)硫膦基]硫]丙酸乙酯。

[0095] 第三类可用于本发明的无灰二硫代磷酸酯包括:

[0096] (i) 下列通式的那些

[0097]



[0098] 其中 R^7 和 R^8 独立地选自 3 至 8 个碳原子的烷基(R. T. Vanderbilt Co., Inc. 市售的 VANLUBE7611M);

[0099] (ii) 羧酸的二硫代磷酸酯,如 Ciba Geigy Corp 以 IRGALUBE[®] 63 市售的那些;

[0100] (iii) 三苯基硫逐磷酸酯,例如 Ciba Geigy Corp 以 IRGALUBE[®] TPPT 市售的那些;以及

[0101] 锌盐优选添加至润滑组合物,其的量为三苯基硫逐磷酸酯的 0.1-5,其中苯基可被高达二个烷基取代。其中,此基团的实例为三苯基硫逐磷酸酯等,如市售的 IRGALUBE[®]

TPPT(Ciba-Geigy Corp. 制造)。

[0102] 磷酸化合物的优选组为二烷基磷酸单烷基伯胺盐,例如描述于美国专利号 5,354,484 中的那些,将其并入本文作为参考。85%的磷酸为用于添加到完全配制的 ATF 包(ATF package)中的优选化合物,且优选基于 ATF 重量以约 0.01-0.3 重量%的水平而被包括在内。

[0103] 烷基磷酸酯的胺盐可以通过已知方法制备,例如美国专利号 4,130,494 公开的方法,将其并入本文作为参考。适合的磷酸单或二酯或其混合物可被胺中和。当使用单酯时,需要 2 摩尔的胺,而二酯则需要 1 摩尔的胺。在任何情况下,所需的胺的量可通过监测反应的中和点来控制,在所述中和点,总酸值与总碱值基本相等。或者,也可向反应添加中和剂,例如氨或乙二胺。

[0104] 优选的磷酸酯为脂肪族酯,包括 2-乙基己基、正-辛基、己基单-或二-酯。胺可选自伯胺或仲胺。特别优选为具 10 至 24 个碳原子的叔烷基胺。这些胺可为市售的,例如 Rohm and Haas Co. 制造的 **Primene[®]** 81R。

[0105] 磺酸盐为本领域公知的,且可市购。可用于制备本发明增效剂的芳香族磺酸的代 表为烷基化苯磺酸和烷基化萘磺酸,其具有 1 至 4 个烷基,所述烷基各自具有 8 至 20 个碳。特别优选为被具有 9 至 18 个碳的烷基取代的萘磺酸盐,例如,二壬基萘磺酸盐。

[0106] 10. 消泡剂

[0107] 消泡剂为本领域公知的,如硅酮或氟硅酮组合物。这样的消泡剂可从 Dow Corning Chemical Corporation 和 Union Carbide Corporation 购得。优选的氟硅酮消泡剂为 Dow FS-1265。优选的硅酮消泡剂为 DowCorning DC-200 和 Union Carbide UC-L45。其他可单独或以混合物形式包括在组合物中的消泡剂为 Nitro, West Virginia 的 Monsanto Polymer Products Co. 的称为 PC-1244 的聚丙烯酸酯消泡剂。此外,也可包括 Farmington Hills, Michigan 的 OSI Specialties, Inc. 的硅氧烷聚醚共聚物消泡剂。一种这样的物质以 SILWET-L-7220 市售。消泡剂产品优选包括在本发明组合物中,其的水平与基于无油情况的活性成分相比为每百万分之 5 至 80 份。

[0108] 11. 防锈剂

[0109] 防锈剂的实施方案包括烷基萘磺酸的金属盐。

[0110] 12. 铜缓蚀剂

[0111] 可任选添加的铜缓蚀剂的实施方案包括噻唑、三唑和噻二唑。这样的化合物的实例实施方案包括苯并三唑、甲苯基三唑、辛基三唑、癸基三唑、十二烷基三唑、2-巯基苯并噻唑、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑、2-巯基-5-烷基硫代-1,3,4-噻二唑、2-巯基-5-烷基二硫代-1,3,4-噻二唑、2,5-双(烷基硫代)-1,3,4-噻二唑和 2,5-双(烷基二硫代)-1,3,4-噻二唑。

实施例

[0112] 给出以下实施例以用于说明本发明,而不旨在限制本发明。

[0113] 实施例 1

[0114] 二-十八烷基二硫代氨基甲酸锌的制备(FC-577-241)

[0115] 向 250mL 圆底烧瓶放入 60g 的二-十八胺(来自天然油的脂肪胺)和 2.40g 氧化

锌。然后逐滴加入 9.0g 二硫化碳,并将混合物搅拌 30 分钟。然后将烧瓶搅动并于 70℃ 加热 2 小时,然后在 90℃ 下搅拌另外 2 小时。然后,利用真空除去反应的水,并将温度升高到 130℃,并将反应在该状态保持 3 小时。然后,将浅黄色物质在 120℃ 下通过硅藻土 (Celite) 过滤,从而在环境温度下静置时得到 Zn 含量为 4.2% 的蜡状固体。

[0116] 实施例 2

[0117] 二-十三烷基二硫代氨基甲酸锌的制备 (基于丙烯的) (FC-577-242)

[0118] 向 250mL 圆底烧瓶放入 76.5g 二-十三胺和 8.10g 氧化锌。然后逐滴加入 16.0g 二硫化碳,并将混合物搅拌 30 分钟。然后将烧瓶搅动并于 70℃ 加热 2 小时,然后在 90℃ 搅拌另外 2 小时。然后,利用真空除去反应的水,并将温度升高到 130℃,并将反应在该状态保持 3 小时。然后,将浅黄色物质在 120℃ 下通过硅藻土过滤,得到 Zn 含量为 6.0% 的浅黄色液体。

[0119] 实施例 3

[0120] 二-十三烷基二硫代氨基甲酸锌的制备 (基于丁烯的) (FC-577-243)

[0121] 向 250mL 圆底烧瓶放入 76.5g 二-十三胺和 8.10g 氧化锌。然后逐滴加入 16.0g 二硫化碳,并将混合物搅拌 30 分钟。然后将烧瓶搅动并于 70℃ 加热 2 小时,然后在 90℃ 搅拌另外 2 小时。然后,利用真空除去反应的水,并将温度升高到 130℃,并将反应在该状态保持 3 小时。然后,将浅黄色物质在 120℃ 下通过硅藻土过滤,得到 Zn 含量为 5.8% 的浅黄色液体。

[0122] 实施例 4

[0123] 二椰油基二硫代氨基甲酸锌的制备 (FC-577-219)

[0124] 向 250mL 圆底烧瓶放入 76.0g 的 Armeen2C (可商购的二椰油胺 (dicocoamine) (主要是从椰子油衍生的 C₁₂ 烷基)) 和在 15.0g 水中的 8.20g 氧化锌。然后逐滴加入 16.0g 二硫化碳,并将混合物搅拌 30 分钟。然后将烧瓶搅动并于 70℃ 加热 2 小时,然后在 90℃ 搅拌另外 2 小时。利用真空除去反应的水,并将温度升高到 130℃,并将反应在该状态保持 3 小时。然后,将浅黄色物质在 120℃ 下通过硅藻土过滤,在环境温度下静置时得到 Zn 含量为 6.2% 的浅黄色液体。

[0125] 比较实施例 5C

[0126] 二-正辛基二硫代氨基甲酸锌的制备 (FC-577-240)

[0127] 向 250mL 圆底烧瓶放入 48.40g 二-正辛胺和 8.10g 氧化锌。然后逐滴加入 16.0g 二硫化碳,并将混合物搅拌 30 分钟。然后将烧瓶搅动并于 70℃ 加热 2 小时,然后在 90℃ 搅拌另外 2 小时。然后,利用真空除去反应的水,并将温度升高到 130℃,并将反应在该状态保持 3 小时。然后,将浅黄色物质在 120℃ 下通过硅藻土过滤,得到 Zn 含量为 8.1% 的浅黄色液体。

[0128] 比较实施例 6C

[0129] 二-2-乙基己基二硫代氨基甲酸锌的制备 (FC-577-239)

[0130] 向 250mL 圆底烧瓶放入 48.30g 二-2-乙基己胺和 8.10g 氧化锌。然后逐滴加入 16.0g 二硫化碳,并将混合物搅拌 30 分钟。然后将烧瓶搅动并于 70℃ 加热 2 小时,然后在 90℃ 搅拌另外 2 小时。然后,利用真空除去反应的水,并将温度升高到 130℃,并将反应在该状态保持 3 小时。然后,将浅黄色物质在 120℃ 下通过硅藻土过滤,得到 Zn 含量为 8.1% 的

浅黄色液体。

[0131] 实施例 7

[0132] 通过掺入实施例 1 的产物以向商用 SAE5W-20 机油提供 620ppm 的额外的锌,从而制备润滑剂组合物。

[0133] 实施例 8

[0134] 通过掺入实施例 1 的产物以向商用 SAE5W-20 机油提供 310ppm 的额外的锌,从而制备润滑剂组合物。

[0135] 实施例 9

[0136] 通过掺入实施例 2 的产物以向商用 SAE5W-20 机油提供 620ppm 的额外的锌,从而制备润滑剂组合物。

[0137] 实施例 10

[0138] 通过掺入实施例 2 的产物以向商用 SAE5W-20 机油提供 310ppm 的额外的锌,从而制备润滑剂组合物。

[0139] 实施例 11

[0140] 通过掺入实施例 3 的产物以向商用 SAE5W-20 机油提供 620ppm 的额外的锌,从而制备润滑剂组合物。

[0141] 实施例 12

[0142] 通过掺入实施例 3 的产物以向商用 SAE5W-20 机油提供 310ppm 的额外的锌,从而制备润滑剂组合物。

[0143] 实施例 13

[0144] 通过掺入实施例 4 的产物以向商用 SAE5W-20 机油提供 620ppm 的额外的锌,从而制备润滑剂组合物。

[0145] 实施例 14

[0146] 通过掺入实施例 4 的产物以向商用 SAE5W-20 机油提供 310ppm 的额外的锌,从而制备润滑剂组合物。

[0147] 比较实施例 15

[0148] 通过掺入实施例 5C 的产物以向商用 SAE5W-20 机油提供 620ppm 的额外的锌,从而制备润滑剂组合物。

[0149] 比较实施例 16

[0150] 通过掺入实施例 5C 的产物以向商用 SAE5W-20 机油提供 310ppm 的额外的锌,从而制备润滑剂组合物。

[0151] 比较实施例 17

[0152] 通过掺入实施例 6C 的产物以向商用 SAE5W-20 机油提供 620ppm 的额外的锌,从而制备润滑剂组合物。

[0153] 比较实施例 18

[0154] 通过掺入实施例 6C 的产物以向商用 SAE5W-20 机油提供 310ppm 的额外的锌,从而制备润滑剂组合物。

[0155] 比较实施例 19

[0156] 其为用于实施例 7-14 和比较实施例 15-18 的商用 SAE5W-20 机油。

[0157] 实施例 20

[0158] Viton 密封相容性测试

[0159] Viton 密封测试根据利用 Viton FKM 含氟弹性体的 ASTM D7216 而进行。Viton 试样片被浸渍在实施例 7-14 和比较实施例 15-19 中的机油样品中,然后在 150°C 加热 336 小时。然后,测试老化的试样片的硬度、残留伸长率以及残留拉伸强度。GF-5 限度用于硬度;+ 或 -6 计示 A(Durometer A) 硬度点;残留伸长率,40-110%;残留拉伸强度,35-110%。性能结果见表 1。

[0160] 表 1

[0161] Viton 密封相容性测试

[0162]

	平均烷基 碳原子数	加入的锌 含量, ppm	硬度变 化, 点	拉伸强度 变化, %	残留伸长 率变化, %	通过/未 通过
实施例 7	18	620	-0.7	81.2	73.8	通过
实施例 8	18	310	-0.6	85.6	80.2	通过
实施例 9	13	620	-0.3	53.8	51.8	通过
实施例 10	13	310	-0.6	70.1	60.9	通过
实施例 11	13	620	-0.5	48.2	49.3	通过
实施例 12	13	310	-0.7	63.5	59.0	通过
实施例 13	12	620	-3.6	46.2	45.4	通过
实施例 14	12	310	-2.0	68.7	63.9	通过
比较实施例 15	8	620	2.9	25.6	25.6	未通过
比较实施例 16	8	310	0.8	35.8	36.5	未通过
比较实施例 17	8	620	1.7	30.2	25.9	未通过
比较实施例 18	8	310	0.8	41.8	33.6	未通过
比较实施例 19	N/A	0	-1.1	98.3	94.5	通过

[0163] 从结果中可以看出,烷基链长度 R^1-R^4 平均等于或大于 9 个、尤其是大于或等于 12 个碳原子的二硫代氨基甲酸锌化合物通过了密封相容性测试的三方面,甚至在向润滑油添加的锌为 620ppm 的相对高摩尔浓度时。 R^1-R^4 各自等于 8 个碳原子的比较实施例 15-18 未通过测试的大多数方面,仅通过了硬度变化。

[0164] 实施例 21

[0165] 平均碳链长度为 9 的混合胺二硫代氨基甲酸锌的制备 (FC-602-51)

[0166] 向 250mL 圆底烧瓶放入 38.9g 二-十三胺、15.70g 二戊胺和 8.14g 氧化锌。然后逐滴加入 16.0g 二硫化碳,并将混合物搅拌 30 分钟。然后,将烧瓶搅动并于 70°C 加热 2 小时,然后在 90°C 搅拌另外 2 小时。然后,利用真空除去反应的水,并将温度升高到 130°C,并将反应在该状态保持 3 小时。然后,将浅黄色物质在 120°C 下通过硅藻土过滤,得到 Zn 含量为 7.5% 的浅黄色液体。

[0167] 实施例 22

[0168] 平均碳链长度为 12.2 的混合胺二硫代氨基甲酸锌的制备 (FC-602-52)

[0169] 向 250mL 圆底烧瓶放入 70.00g 二-十三胺、3.14g 二戊胺和 8.14g 氧化锌。然后逐滴加入 15.2g 二硫化碳,并将混合物搅拌 30 分钟。然后,将烧瓶搅动并于 70°C 加热 2 小时,然后在 90°C 搅拌另外 2 小时。然后,利用真空除去反应的水,并将温度升高到 130°C,并将反应在该状态保持 3 小时。然后,将浅黄色物质在 120°C 下通过硅藻土过滤,得到 Zn 含量为 6.0% 的浅黄色液体。

[0170] 实施例 23

[0171] 平均碳链长度为 11.4 的混合胺二硫代氨基甲酸锌的制备 (FC-602-53)

[0172] 向 250mL 圆底烧瓶放入 62.24g 二-十三胺、6.28g 二戊胺和 8.14g 氧化锌。然后逐滴加入 15.2g 二硫化碳,并将混合物搅拌 30 分钟。然后,将烧瓶搅动并于 70°C 加热 2 小时,然后在 90°C 下搅拌另外 2 小时。利用真空除去反应的水,并将温度升高到 130°C,并将反应在该状态保持 3 小时。然后,将浅黄色物质在 120°C 下通过硅藻土过滤,得到 Zn 含量为 6.6% 的浅黄色液体。

[0173] 实施例 24

[0174] 平均碳链长度为 10.6 的混合胺二硫代氨基甲酸锌的制备 (FC-602-54)

[0175] 向 250mL 圆底烧瓶放入 54.46g 二-十三胺、9.42g 二戊胺和 8.14g 氧化锌。然后逐滴加入 15.2g 二硫化碳,并将混合物搅拌 30 分钟。然后,将烧瓶搅动并于 70°C 加热 2 小时,然后在 90°C 搅拌另外 2 小时。然后,利用真空除去反应的水,并将温度升高到 130°C,并将反应在该状态保持 3 小时。然后,将浅黄色物质在 120°C 下通过硅藻土过滤,得到 Zn 含量为 6.7% 的浅黄色液体。

[0176] 实施例 25

[0177] 通过掺入实施例 20 的产物以向商用 SAE5W-20 机油提供 620ppm 的额外的锌,从而制备润滑剂组合物。

[0178] 实施例 26

[0179] 通过掺入实施例 21 的产物以向商用 SAE5W-20 机油提供 620ppm 的额外的锌,从而制备润滑剂组合物。

[0180] 实施例 27

[0181] 通过掺入实施例 22 的产物以向商用 SAE5W-20 机油提供 620ppm 的额外的锌,从而制备润滑剂组合物。

[0182] 实施例 28

[0183] 通过掺入实施例 23 的产物以向商用 SAE5W-20 机油提供 620ppm 的额外的锌,从而制备润滑剂组合物。

[0184] 比较实施例 29

[0185] 通过掺入纯二戊基二硫代氨基甲酸锌以向商用 SAE5W-20 机油提供 620ppm 的额外的锌,从而制备润滑剂组合物。

[0186] 实施例 30

[0187] Viton 密封相容性测试

[0188] 测试如实施例 20 所述的那样来进行。

[0189] 表 2

[0190] Viton 密封相容性测试

[0191]

	平均烷基 碳原子数	加入的锌 含量, ppm	硬度变 化, 点	拉伸强度 变化, %	残留伸长 率变化, %	通过/未 通过
实施例 25	9	620	0.1	72.8	67.1	通过
实施例 26	12.2	620	-0.2	77.2	72.9	通过
实施例 27	11.4	620	-0.7	79.4	71.1	通过
实施例 28	10.6	620	-0.2	65.6	59.1	通过
比较实施例 29	5	620	2.8	37.4	32.0	未通过
比较实施例 19	N/A	0	-1.1	98.3	94.5	通过

[0192] 从结果中可以看出,由烷基链长度 R^1-R^4 平均等于或大于 9 个、尤其是大于或等于 9 个碳原子的混合物制成的二硫代氨基甲酸锌化合物通过了密封相容性测试的三个方面的测试,甚至在向润滑油添加的锌为 620ppm 的相对高摩尔浓度时。比较实施例 28 未通过测试的一个方面,即残留伸长率的变化,并且在拉伸强度变化方面是非常受限的。