



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106459805 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201580030310.0

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(22)申请日 2015.04.07

代理人 张蓉珺 林柏楠

(30)优先权数据

61/977,343 2014.04.09 US

(51)Int.Cl.

C10M 133/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.12.07

C10M 169/04(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/024687 2015.04.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/157267 EN 2015.10.15

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 K·J·德桑蒂斯 R·L·库尔曼

权利要求书2页 说明书39页

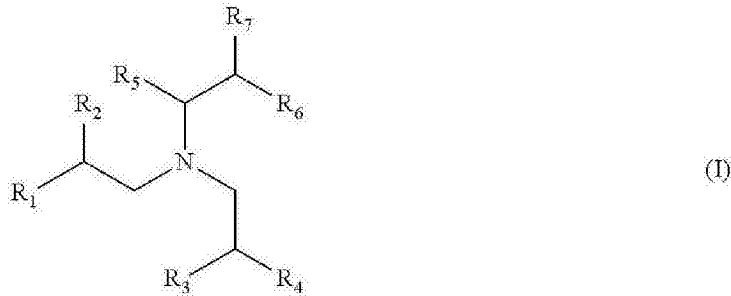
(54)发明名称

含有密封相容性添加剂和空间位阻胺的润滑油组合物

(57)摘要

本公开涉及用于润滑剂组合物的添加剂包，其提供改善的含氟聚合物相容性。添加剂包含有胺化合物和密封相容性添加剂。本公开还涉及包含基础油、胺化合物和密封相容性添加剂的润滑剂组合物。密封相容性添加剂改进了所得润滑剂组合物的含氟聚合物密封件相容性。

1. 一种润滑剂组合物,其包含:
基础油;
式I的胺化合物:



其中R₁、R₂、R₃和R₄各自独立地为具有1至12个碳原子的烷基;R₅和R₆各自独立地为H或具有1至12个碳原子的烷基;R₇为具有1至12个碳原子的烷基或为芳基;

前提是当R₅为H且R₇为烷基时,R₆为烷基;进一步的前提是R₁、R₂、R₃和R₄中不超过三个同时为甲基;和

密封相容性添加剂。

2. 根据权利要求1所述的润滑剂组合物,其中以所述润滑剂组合物的总重量为基础计,所述胺化合物以0.01至10重量%的量存在。

3. 根据权利要求2所述的润滑剂组合物,其中所述润滑剂组合物具有根据ASTM D-2896测量的至少约6mg KOH/g的组成TBN。

4. 根据权利要求3所述的润滑剂组合物,其中所述润滑剂组合物的组成TBN中的至少10%衍生自包括至少一种式(I)的胺化合物的无灰TBN源。

5. 根据权利要求4所述的润滑剂组合物,其中所述润滑剂组合物具有以所述润滑剂组合物的总重量为基础计不大于1.1重量%的SASH含量。

6. 根据权利要求2所述的润滑剂组合物,其还包含含有磷的抗磨添加剂。

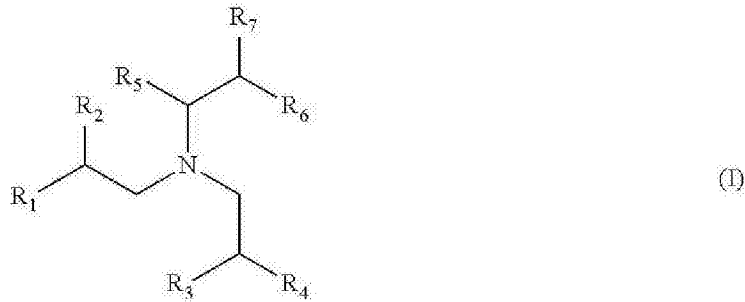
7. 根据权利要求1所述的润滑剂组合物,其具有含氟聚合物密封相容性,使得当根据CEC L-39-T96测试时,浸没在所述润滑剂组合物中的含氟聚合物密封件显示出-60至10%的伸长变化,或-50至10%的拉伸强度变化。

8. 根据权利要求1所述的润滑剂组合物,其中所述密封相容性添加剂选自环硼氧烷化合物、环氧化合物、卤化物化合物、磺酸酯化合物及其组合。

9. 根据权利要求8所述的润滑剂组合物,其中以所述润滑剂组合物的总重量为基础计,所述密封相容性添加剂以0.01至10重量%的量存在。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的润滑剂组合物,其中所述密封相容性添加剂为环氧化合物。

11. 一种添加剂包,其包含:
式I的胺化合物:



其中R₁、R₂、R₃和R₄各自独立地为具有1至12个碳原子的烷基；R₅和R₆各自独立地为H或具有1至12个碳原子的烷基；R₇为具有1至12个碳原子的烷基或为芳基；

前提是当R₅为H且R₇为烷基时，R₆为烷基，进一步的前提是R₁、R₂、R₃和R₄中不超过三个同时为甲基；和

密封相容性添加剂。

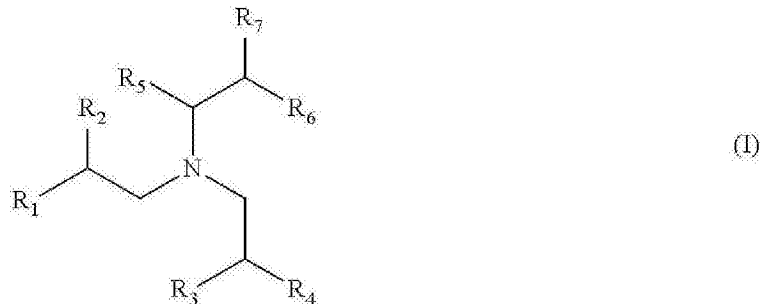
12. 根据权利要求11所述的添加剂包，其还包含抗磨添加剂。

13. 根据权利要求12所述的添加剂包，其中所述密封相容性添加剂选自环硼氧烷化合物、环氧化合物、卤化物化合物、磺酸酯化合物及其组合。

14. 根据权利要求11、12或13所述的添加剂包，其中所述密封相容性添加剂为环氧化合物。

15. 一种润滑包含含氟聚合物密封件的系统的方法，所述方法包括：

提供包含基础油、密封相容性添加剂和式I的胺化合物的润滑剂组合物：



其中R₁、R₂、R₃和R₄各自独立地为具有1至12个碳原子的烷基；R₅和R₆各自独立地为H或具有1至12个碳原子的烷基；R₇为具有1至12个碳原子的烷基或为芳基；

前提是当R₅为H且R₇为烷基时，R₆为烷基，进一步的前提是R₁、R₂、R₃和R₄中不超过三个同时为甲基；和

使所述含氟聚合物密封件与所述润滑剂组合物接触。

含有密封相容性添加剂和空间位阻胺的润滑油组合物

技术领域

[0001] 本发明总体上涉及一种润滑剂组合物,其包括基础油、密封相容性添加剂和胺化合物。本发明还涉及用于润滑剂组合物的添加剂包。

背景技术

[0002] 已知并习惯于向基于矿物或合成油的润滑剂组合物中加入稳定剂以改进它们的性能特性。一些常规的胺化合物是润滑剂的有效稳定剂。这些常规的胺化合物可以帮助中和在燃烧过程中形成的酸。然而,这些常规的胺化合物由于其对含氟聚合物密封件的不利影响而通常不用于内燃机中。

[0003] 本发明的一个目的是提供改进润滑剂组合物的含氟聚合物密封相容性的新添加剂。

发明内容

[0004] 本发明提供了一种改进润滑剂组合物的含氟聚合物相容性的用于润滑剂组合物的添加剂包。添加剂包含有密封相容性添加剂和至少一种胺化合物。

[0005] 本发明还提供了具有改进的含氟聚合物相容性的润滑剂组合物。润滑剂组合物包含基础油、密封相容性添加剂和胺化合物。

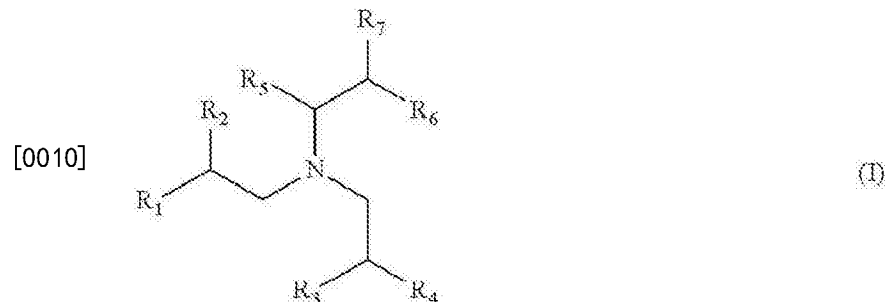
[0006] 本发明也提供润滑包含含氟聚合物密封件的系统的方法。该方法包括提供包含基础油、密封相容性添加剂和胺化合物的润滑剂组合物;和使所述含氟聚合物密封件与所述润滑剂组合物接触。

[0007] 包含胺化合物和密封相容性添加剂的润滑剂组合物表现出与含氟聚合物密封件的改进的相容性,如CEC L-39-T96所示。

具体实施方式

[0008] 用于润滑剂组合物的添加剂包含有胺化合物和密封相容性添加剂。添加剂包可以添加到常规润滑剂组合物中。添加剂包和所得润滑剂组合物(在添加了添加剂包之后)都在本公开中被总体考虑和描述。

[0009] 胺化合物包括具有通式I的化合物:



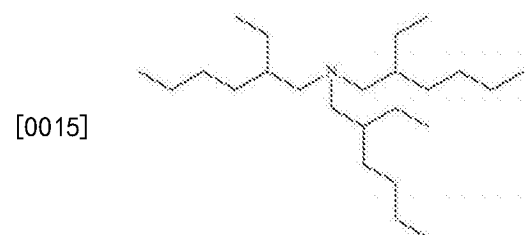
[0011] 其中R₁、R₂、R₃和R₄各自独立地为具有1至12个碳原子的烷基;R₅和R₆各自独立地为H或具有1至12个碳原子的烷基;R₇为具有1至12个碳原子的烷基或为芳基;前提是当R₅为H且

R₇为烷基时,R₆为烷基,进一步的前提是R₁、R₂、R₃和R₄中不超过三个同时为甲基。或者,胺化合物可以描述为带有2个β-支化的烷基(在烷基链的第二个碳原子上支化)和一个β-支化、2-芳基取代或α-支化(在烷基链的第一个碳原子上支化)的烷基的胺。通式I的胺化合物是空间位阻胺化合物,并且可以称为空间位阻胺化合物。通常,已发现取代基的这种组合提供了一种空间位阻水平,其防止胺化合物在用于润滑剂组合物中时对腐蚀和与含氟聚合物发动机密封材料的相容性具有不利影响,特别是当胺化合物与密封相容性添加剂组合使用时。

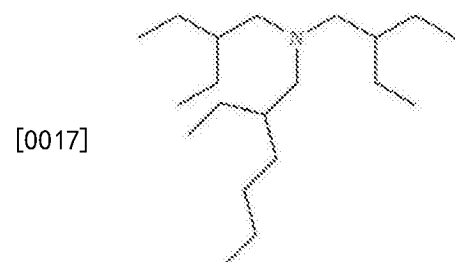
[0012] 在某些实施方案中,胺化合物是通式I的化合物,其中R₅为H;R₁、R₂、R₃、R₄和R₆各自为具有1至约6个碳原子的烷基;并且R₇为C₁至C₆烷基或2-芳基,前提是R₁、R₂、R₃和R₄中不超过3个同时为甲基。

[0013] 示例性的通式I的胺化合物如下所示:

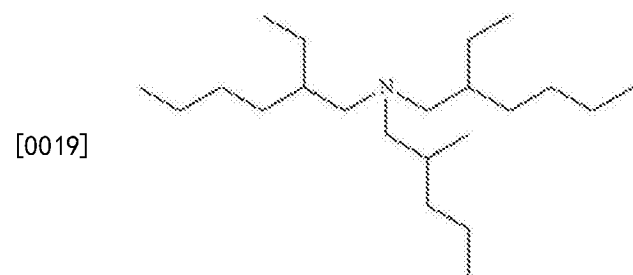
[0014] 三(2-乙基己胺):



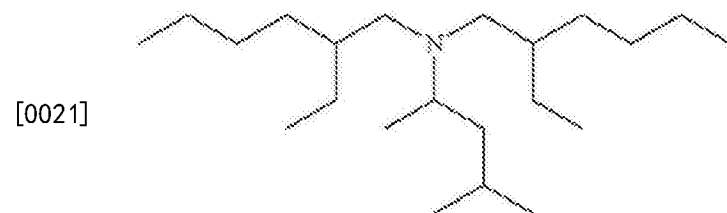
[0016] 2-乙基-N,N-双(2-乙基丁基)己-1-胺:



[0018] 2-乙基-N-(2-乙基己基)-N-(2-甲基戊基)己-1-胺:

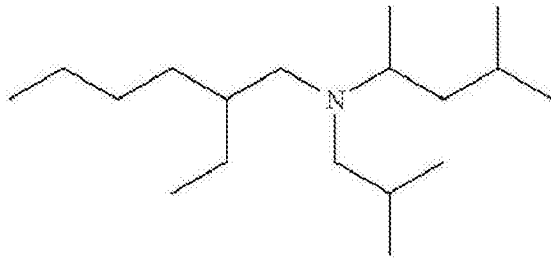


[0020] 2-乙基-N-(2-乙基己基)-N-(4-甲基戊-2-基)己-1-胺:



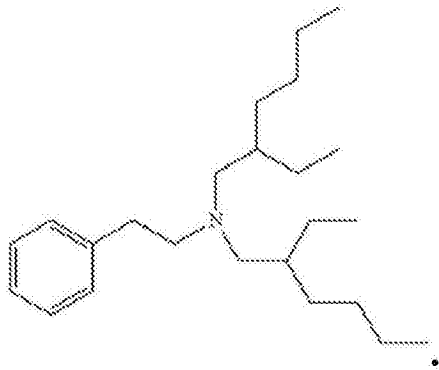
[0022] 2-乙基-N-异丁基-N-(4-甲基戊-2-基)己-1-胺:

[0023]



[0024] 2-乙基-N-(2-乙基己基)-N-苯基乙基己-1-胺:

[0025]



[0026] 在某些实施方案中,通式I的胺化合物具有至少约175至约690,至少约225至约690,至少约275至约690,至少约175至约600,至少约175至约400,至少约225至约600,或至少约275至约400道尔顿的分子量。

[0027] 适用于润滑剂组合物中的胺化合物可具有至少约50mg KOH/g,例如至少约100mg KOH/g,或至少约150mg KOH/g的TBN(净值),如根据ASTM D-4739测得的。适用于润滑剂组合物中的胺化合物可具有不大于约300mg KOH/g,例如不大于约250mg KOH/g或不大于约200mg KOH/g的TBN(净值),如根据ASTM D-4739测得的。

[0028] 如果包含,以润滑剂组合物的总重量为基础计,所述润滑剂组合物以0.1-10重量%的量包含胺化合物。在一些实施方案中,以润滑剂组合物的总重量为基础计,润滑剂组合物以0.1至30,0.1至25,0.1至20,或0.1至15重量%的量包含胺化合物。可选地,以润滑剂组合物的总重量为基础计,润滑剂组合物可以以0.5至5,1至3,或1至2重量%的量包含胺化合物。

[0029] 润滑剂组合物还包含密封相容性添加剂。密封相容性添加剂可以包括多种不同的形式,只要包含密封相容性添加剂的润滑剂组合物在根据CEC L-39-T96测量时表现出与含氟聚合物密封件改进的相容性。据信密封相容性添加剂与胺化合物相互作用,但不反应,从而在润滑剂组合物接触含氟聚合物密封件时妨碍胺化合物与润滑剂组合物中的含氟聚合物密封件负面相互作用的趋势。

[0030] 在某些实施方案中,密封相容性添加剂为卤素化合物、环氧化合物、环硼氧烷(boroxine)化合物、磺酸酯或其组合。

[0031] 卤素化合物最少包括一个或多个卤素原子。然而,卤素化合物可以为各种形式。例如,卤素化合物可以包含烃主链。更特别地,卤素化合物可以包括烷基卤化合物,或者可以包括具有一个或多个键合至其上的卤素原子的季胺化合物。或者,卤素化合物可以是元素卤素,例如Cl₂、Br₂、I₂或F₂。

[0032] 在一个或多个实施方案中,卤素化合物包含烃主链和与烃主链中的碳原子键合的

至少一个卤素原子。卤素化合物可以是直链或支化链的。烃主链可以是环状或非环状的。烃主链也可以是直链的。烃主链可以包括1至30, 2至25, 2至20, 2至15, 9至15或9至12个碳原子。

[0033] 卤素化合物可以包含一个或多个侧基, 所述侧基选自醇基、烷氧基、链烯基、炔基、胺基、芳基、烷基芳基、芳基烷基、杂芳基、烷基、环烷基、环烯基、酰胺基、醚基、酯基及其组合, 各自独立地具有1至30, 1至20, 1至15或3至12个碳原子。这些侧基中的每一个可以与位于卤素化合物的烃主链中的碳原子键合。“未取代的”意指指定的烃基或烃基团不含取代基官能团, 如烷氧基、酰胺、胺、酮、羟基、羧基、氧基、硫代、和/或硫羟基团, 以及指定的烃基或烃基团不含杂原子和/或杂化基团。

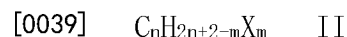
[0034] 在一个实施方案中, 卤素化合物是环状的, 意味着卤素化合物包括一个或多个侧链环状基团; 意味着如果存在, 烃主链是环状的; 或意味着两者。在另一个实施方案中, 卤素化合物是非环状的, 意味着烃主链(如果存在)是非环状的, 并且卤素化合物不含侧链环状基团。

[0035] 烃主链(如果存在)可以包括除卤素原子以外的官能团, 如羟基、羧基、羰基、环氧基、氧基、硫代、和硫羟基团。这些官能团可以与位于卤素化合物的烃主链中的碳原子键合。烃主链(如果存在)还可以包含一个或多个杂原子, 如氧、硫和氮杂原子; 或一个或多个杂化基团, 如吡啶基、咪唑基、噻吩基和咪唑基。

[0036] 或者, 如果存在, 烃主链可以不包括与烃主链中除卤素原子以外的碳原子键合的侧基或官能团。附加地或可选地, 烃主链可以不含杂原子和杂化基团。烃主链可以为饱和或不饱和的。

[0037] 卤素化合物可以包括氟原子、溴原子、碘原子及其组合。这些卤素原子中的每一个可以键合至烃主链中的碳原子, 烃主链的侧基之一中的碳原子, 或键合至两者。卤素化合物可以每分子包含1、2、3、4、5、6、7、8、9或10个或更多个卤素原子。还预期一个或多个不同的卤素原子可以存在于卤素化合物的同一分子中。

[0038] 在其中卤素化合物包括烷基卤化合物并且可具有通式II的实施方案中:



[0040] 在式II中, $n \geq 1$, $1 \leq m \leq (2n+2)$, X为卤素原子。X可以选自氟、溴、碘及其组合。在一些实施方案中, n可以为1至30, 2至25, 2至20, 2至15, 9至15或9至12; m可以具有1, 2, 3, 4, 5, 6或更大的值。烷基卤化合物可以为伯、仲或叔烷基卤化合物。在一些实施方案中, 烷基卤化合物可以为单卤化物、二卤化物、三卤化物或四卤化物。还预期一个或多个不同的卤素原子可以存在于同一烷基卤化合物中。

[0041] 季卤化合物可以理解为包含一个或多个与其键合的卤素原子的季胺盐。卤素原子可以沿着季胺盐的主体键合, 或者可以作为卤素抗衡离子与季胺盐键合。季胺化合物可以包括1、2、3、4、5或更多个氮原子。季胺化合物也可以包括1、2、3、4、5或更多个卤素原子。还预期一个或多个不同的卤素原子可以存在于同一季胺化合物中。季胺化合物可包括多种不同的侧基, 如烷基, 芳基, 链烯基, 炔基, 环烷基, 芳基烷基或杂芳基, 各自具有1至30, 1至20, 1至15, 或3至12个碳原子, 并且可以进一步被一个或多个胺、亚胺、羟基、卤素和/或羧基基团取代。季胺化合物可以是环状或非环状的。

[0042] 示例性卤素化合物包括四溴乙烷; 乙基碘; 乙基溴; 1, 2-二溴乙烷; 三氟-1, 2, 2-二

溴乙烷;1-氟辛烷;三溴丙烷;二溴环己烷;二溴乙烷;正丙基溴;1-溴-4-氟环己烷;丁基溴;辛基溴;1-碘十二烷;1-溴十二烷;1,4-二碘丁烷;1,4-二溴丁烷;四氟乙烷;3-碘-1-丙醇;1-溴己烷;1-碘己烷;1-溴丙烷;和1-碘丙烷。

[0043] 卤素化合物可以具有30至1500,50至1000、100至500、150至500、200至500、或250至500的重均分子量。

[0044] 卤素化合物可以具有在1个大气压下在50至650,100至450,135至450,140至450,145至450,150至450,155至450或200至400(°C)的范围内的沸点。或者,卤素化合物可以具有在1个大气压下至少100,至少110,至少120,至少130,至少140,至少150,或至少160(°C),且在1个大气压下小于450,小于400,小于350,小于300,或小于250(°C)的沸点。

[0045] 卤素化合物还可以特征在于具有10至300,25至250,50至250,75至250,或85至200(°C)的闪点。或者,卤素化合物可具有至少10,至少15,至少20,至少25,至少30,至少35,至少40,至少45,至少50,至少55,至少60,至少65,至少70,至少75,至少80,或至少85(°C)的闪点,以及小于250,小于225,小于200,小于175,小于150,或小于125(°C)的闪点。

[0046] 在某些实施方案中,卤素化合物在25,30,35,40,45,50,55,60,65,70,75,80,85,90,95或100(°C)的温度和一个大气压下为液态。

[0047] 卤素化合物可以以多种方式合成。例如,卤素化合物可以通过使烯烃与卤素卤化物(如氯化氢或溴化氢)反应以产生相应的单卤代烯烃来制备。或者,卤素化合物可以通过醇与卤化氢反应制备。再或者,卤化物可通过烷基醇与四溴化碳,溴化钠和钨催化剂反应制备,所有这些都在于二甲基甲酰胺溶剂中进行。如果需要除溴以外的卤素,则四溴化碳可以用其它卤素化合物代替。

[0048] 卤素化合物的常规用途涉及形成卤素化合物的反应产物。在这样的常规用途中,以反应之前卤素化合物的总重量为基础计,大于50重量%的卤素化合物通常反应。在某些实施方案中,以在添加剂包或润滑剂组合物中的任何反应之前的用于形成添加剂包和/或润滑剂组合物的卤素化合物的总重量为基础计,至少50,至少60,至少70,至少80或至少90重量%的卤素化合物在添加剂包和/或润滑剂组合物中保持未反应。可选地,以在添加剂包或润滑剂组合物中的任何反应之前的卤素化合物的总重量为基础计,添加剂包和/或润滑剂组合物中至少95,至少96,至少97,至少98,或至少99重量%的卤素化合物保持未反应。

[0049] 术语“未反应的”是指未反应量的卤素化合物不与添加剂包或润滑剂组合物中的任何组分反应的事实。因此,在润滑剂组合物用于最终用途的应用例如内燃机中之前,未反应的卤素化合物在存在于添加剂包或润滑剂组合物中时保持其原始状态。

[0050] 短语“在任何反应之前”是指添加剂包或润滑剂组合物中卤素化合物的量的基础。该短语不要求卤素化合物与添加剂包或润滑剂组合物中的其它组分反应,即100重量%的卤素化合物可以在添加剂包和/或润滑剂组合物中保持未反应,基于在任何反应之前在添加剂包和/或润滑剂组合物中的卤素化合物的总重量。

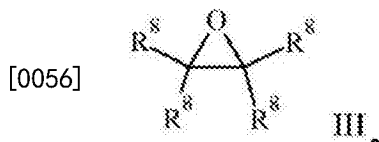
[0051] 在一个实施方案中,在添加剂包或润滑剂组合物中存在的所有组分彼此达到平衡之后,确定保持未反应的卤素化合物的百分比。在添加剂包或润滑剂组合物中达到平衡所必需的时间段可广泛变化。例如,达到平衡所必需的时间量可以从一分钟到许多天,或甚至数周。在某些实施方案中,在添加剂包或润滑剂组合物中保持未反应的卤素化合物的百分比在1分钟,1小时,5小时,12小时,1天,2天,3天,1周,1个月,6个月或1年后测定。

[0052] 据信,卤素化合物与胺化合物相互作用,但不与胺化合物反应,从而在润滑剂组合剂接触含氟聚合物密封件时妨碍胺化合物与润滑剂组合剂中的含氟聚合物密封件负面相互作用的趋势。

[0053] 在添加剂包的上下文中,以添加剂包的总重量为基础计,卤素化合物可以以0.1至99,5至50或10至40重量%的量存在。在润滑剂组合剂的上下文中,以润滑剂组合剂的总重量为基础计,卤素化合物可以以0.01至10,0.05至5,0.1至3或0.1至2重量%的量存在。添加剂包或润滑剂组合剂可以包括不同卤素化合物的混合物。

[0054] 添加剂包可以以1:100至10:1,1:80至2:1,1:50至10:1,或1:10至10:1的重量比包括卤素化合物和通式I的胺化合物。可选地,添加剂包可以以1:3至1:6的重量比包括卤素化合物和胺化合物。更具体地,添加剂包可以以1:10至10:1的重量比、或1:3至1:6的重量比包括卤素化合物和胺化合物。

[0055] 在另一个实施方案中,密封相容性添加剂为环氧化合物。在某些实施方案中,环氧化合物可以由通式III表示:



[0057] 在通式III中,每个 R^8 独立地是氢原子或烃基。由 R^8 表示的多个基团可以键合在一起以形成环状结构。

[0058] 术语“环状”旨在指包括具有连接在一起以形成环的至少三个原子的任何分子的化合物。在一些实施方案中,术语“环状”不包括芳族化合物。

[0059] 环氧化合物可以包括一个或多个环氧环。环氧环可以是末端环氧环或内部环氧环。术语“末端环氧环”是指形成环氧环的碳原子之一必须含有两个氢原子,或者形成环氧环的两个碳也形成环状环的一部分。术语“内部环氧环”是指形成环氧环的碳原子都不与多于一个氢原子键合。环氧化合物可以不含内部环氧环,或者可以包括少于4,3,2或1个内部环氧环。可选地,环氧化合物可包括1,2,3,4或更多个内部环氧环。还可选地,环氧化合物可包括至少1个,至少2个,至少3个,至少4个末端环氧环。在某些实施方案中,至少一个或至少两个环氧环可以是末端的并且可以是环状的,即,环氧环的碳是环状环的一部分。

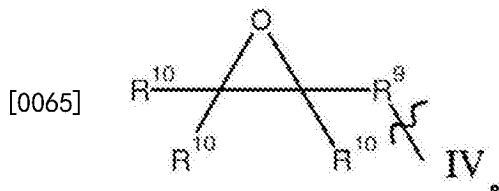
[0060] 由 R^8 表示的每个烃基可以独立地是取代或未取代的、直链或支化链的,烷基,链烯基,环烷基,环烯基,芳基,烷基芳基,芳基烷基基团或它们的组合。由 R^8 表示的每个烃基可以独立地包括1至100,1至50,1至40,1至30,1至20,1至15,1至10,1至6,或1至4个碳原子。可选地,由 R^8 表示的每个烃基可以独立地包括小于20,小于15,小于12或小于10个碳原子。

[0061] “未取代的”意指指定的烃基或烃基团不含取代基官能团,如烷氧基、酰胺、胺、酮、羟基、羧基、氧基、硫代、和/或硫羟基团,以及指定的烃基或烃基团不含杂原子和/或杂化基团。

[0062] 可选地,由 R^8 表示的每个烃基可以独立地被取代,并且包括一个或多个杂原子,例如氧,氮,硫,氯,氟,溴,或碘,和/或一个或多个杂化基团,例如吡啶基,呋喃基,噻吩基和咪唑基。可选地,或除了包括杂原子和杂化基团之外附加地,由 R^8 表示的每个烃基可独立地包括一个或多个选自烷氧基、酰胺、胺、羧基、环氧基、酯、醚、羟基、酮、金属盐、硫酰基、和硫羟基团的取代基。可选地,由 R^8 表示的每个烃基可以独立地是未取代的。

[0063] 示例性的烷基包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、2-乙基己基、辛基和十二烷基。示例性的环烷基为环丙基、环戊基和环己基。示例性的芳基包括苯基和萘基。示例性的芳基烷基包括苄基、苯基乙基、和(2-萘基)-甲基。

[0064] 如上关于通式III所述,由 R^8 表示的烃基可以包括一个或多个环氧基。这些烃基环氧基可以由通式IV表示:



[0066] 在通式IV中, R^9 是二价烃基,并且每个 R^{10} 可以独立地是氢原子或烃基。由 R^9 表示的二价烃基可以是取代或未取代的、直链或支化链的,烷基,链烯基,环烷基,环烯基,芳基,烷基芳基,芳基烷基或其组合。由 R^9 表示的每个烃基可以独立地包括1至100,1至50,1至40,1至30,1至20,1至15,1至10,1至6或1至4个碳原子。还可选地,由 R^9 表示的每个烃基可以独立地包括小于20,小于15,小于12或小于10个碳原子。可选地,由 R^9 表示的每个烃基可以独立地被取代,并且包括一个或多个杂原子,例如氧,氮,硫,氯,氟,溴,或碘,和/或一个或多个杂化基团,例如吡啶基,呋喃基,噻吩基和咪唑基。可选地,或除了包括杂原子和杂化基团之外附加地,由 R^9 表示的每个烃基可独立地包括一个或多个选自烷氧基、酰胺、胺、羧基、环氧基、酯、醚、羟基、酮、金属盐、硫酰基、和硫羟基团的取代基。由 R^{10} 表示的烃基可以具有与如上关于通式III所述的 R^8 相同的含义。由 R^{10} 表示的多个基团可以键合在一起以形成环状结构。

[0067] 再次参考通式III,如果至少一个 R^8 是包括酰胺基的烃基,则示例性的环氧化合物包括N-甲基2,3-环氧丙酰胺,N-乙基2,3-环氧丙酰胺,N-丙基2,3-环氧丙酰胺,N-异丙基2,3-环氧丙酰胺,N-丁基2,3-环氧丙酰胺,N-异丁基2,3-环氧丙酰胺,N-叔丁基2,3-环氧丙酰胺,N-己基2,3-环氧丙酰胺,N-辛基2,3-环氧丙酰胺,N-(2-乙基己基)-2,3-环氧丙酰胺,和N-十二烷基2,3-环氧丙酰胺(propanionamide)。

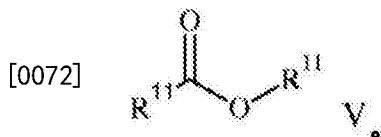
[0068] 在某些实施方案中,通式III的环氧化合物可以是烷基环氧化合物。烷基环氧化合物的实例可以是1,2-环氧丁烷,2-甲基2,3-环氧丁烷,1,2-环氧戊烷,1,2-环氧己烷,1,2-环氧庚烷,1,2-环氧辛烷,1,2-环氧壬烷,1,2-环氧癸烷,1,2-环氧十一烷,1,2-环氧十二烷,1,2-环氧十三烷,1,2-环氧十四烷,1,2-环氧十五烷,1,2-环氧十六烷,1,2-环氧十七烷,1,1-,2-环氧十八烷,1,2-环氧十九烷和2,3-环氧戊烷。

[0069] 可选地,在其他实施方案中,通式III的环氧化合物可以是烷基缩水甘油醚化合物。作为烷基缩水甘油醚化合物的实例,可以举出癸基缩水甘油醚,十一烷基缩水甘油醚,十二烷基缩水甘油醚,十三烷基缩水甘油醚,十四烷基缩水甘油醚,2-乙基己基缩水甘油醚,新戊二醇二缩水甘油醚,三羟甲基丙烷三缩水甘油醚,季戊四醇四缩水甘油醚,1,6-己二醇二缩水甘油醚,山梨醇多缩水甘油醚,聚亚烷基二醇单缩水甘油醚和聚亚烷基二醇二缩水甘油醚。

[0070] 示例性的环氧化合物还包括缩水甘油,缩水甘油衍生物,缩水甘油基,缩水甘油基衍生物,烯丙基2,3-环氧丙基醚,异丙基2,3-环氧丙基醚,(叔丁氧基甲基)环氧乙烷和

[[(2-乙基己基) 氧基] 甲基] 环氧乙烷。

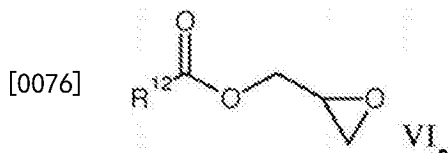
[0071] 在一些实施方案中, 环氧化物可以是环氧化物酯化合物。环氧化物酯化合物可以由通式V表示:



[0073] 在通式V中, 由R¹¹表示的每个基团独立地是氢原子或烃基, 其中由R¹¹表示的至少一个基团是环氧基或者是被环氧基取代的烃基。可选地, 在某些实施方案中, 由R¹¹表示的每个基团是环氧基或被至少一个环氧基取代的烃基。此外, 由通式V中的R¹¹表示的基团中的至少一个可以表示其中环氧环的两个碳是环状环的一部分的环状烃基。由R¹¹表示的烃基可以独立地具有与如上关于通式III所述的R⁸相同的含义。

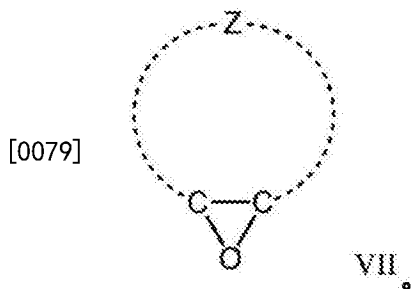
[0074] 通式V的环氧化物酯化合物可以例示为2,3-环氧丙酸甲酯, 2,3-环氧丙酸乙酯, 2,3-环氧丙酸丙酯, 2,3-环氧丙酸异丙酯, 2,3-环氧丙酸丁酯, 2,3-环氧丙酸异丁酯, 2,3-环氧丙酸己酯, 2,3-环氧丙酸辛酯, 2,3-环氧丙酸2-乙基己酯, 和2,3-环氧丙酸十二烷基酯。

[0075] 在某些实施方案中, 通式V的环氧化物酯化合物可以更具体地由通式VI表示:



[0077] 在通式VI中, 由R¹²表示的每个基团可以是氢原子或烃基。由R¹²表示的烃基可以具有与如上关于通式III所述的R⁸相同的含义。通式II的环氧化物酯化合物可以例示为辛酸缩水甘油基-2,2-二甲基酯, 苯甲酸缩水甘油酯, 苯甲酸缩水甘油基-叔丁基酯, 丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0078] 在某些实施方案中, 环氧化物是环状环氧化物。环状环氧化物可以由通式VII表示:



[0080] 在通式VII中, Z表示完成通式VII的环状环所必需的原子的类型和数目。由Z表示的环可以包含2至20, 3至15, 5至15个碳原子。例如, 由Z表示的环可以包括1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11或12个碳, 不计入任何取代基中的碳原子数。Z可以是取代或未取代的、支化或非支化的二价烃基, 其可以包括一个或多个杂原子, 如氧, 氮, 硫, 氯, 氟, 溴, 或碘, 或一个或多个杂化基团, 例如吡啶基, 呋喃基, 噻吩基和咪唑基。除了包括杂原子和/或杂化基团以外附加地, 或者代替包括杂原子和/或杂化基团, 由Z表示的环可以包括一个或多个烃基取代基, 如在通式III中对R⁹所述的那些。由Z表示的二价烃基可以是脂族或芳族的。在一些实施方案中, 由Z表示的二价烃基可以示例为: 环丙基, 环戊基, 环己基, 苯基, 萘基, 苄基, 苯基乙

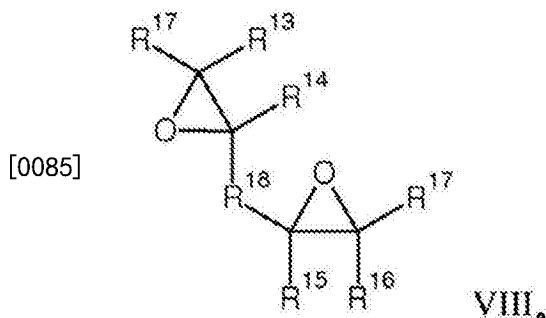
基,和(2-萘基)-甲基。应当理解,上述杂原子、杂化基团和/或取代基可以键合到由Z表示的环中的各种原子上;例如,烃基取代基可以直接键合到由Z表示的环中的一个或多个碳上,Z形成环氧环的一部分。可选地,取代基,杂化基团和杂原子可以键合到烃基中的其它碳原子(如并非环氧环的一部分的碳原子)上。在一些实施方案中,通式VII的环状环氧化合物可以是具有至少两个末端环氧环的脂环族环氧化合物。

[0081] 通式VII的环状环氧化合物可以示例为1,2-环氧环己烷,1,2-环氧环戊烷,3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯,己二酸双(3,4-环氧环己基甲基)酯,己二酸双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)酯,和4-环氧乙基-1,2-环氧环己烷。

[0082] 如从上述通式III,IV,V,VI和VII应当理解的,环氧化合物可以是单环氧化物或多环氧化合物,例如双环氧化物。多环氧化合物包括至少两个环氧环。此外,在一些实施方案中,多环氧化合物可以包括每分子少于10个,少于8个,少于5个,少于4个,或少于3个的环氧环。

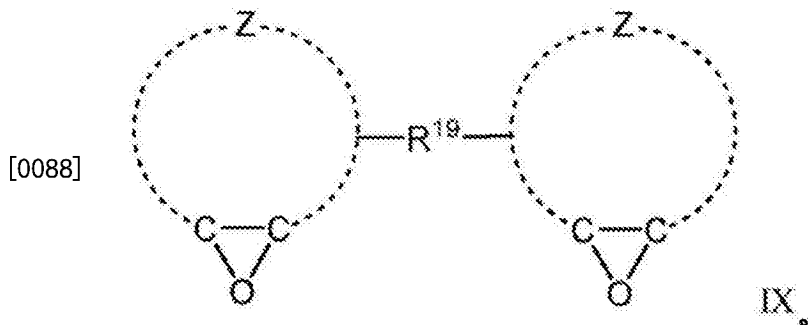
[0083] 多环氧化合物可包括一个或多个取代或未取代的、支化或非支化的烃基或二价烃基,例如烷基,链烯基,环烷基,烷基环烷基,芳基,烷基芳基,芳基烷基及其组合。包含在多环氧化合物中的每个烃基或二价烃基可以独立地被一个或多个杂原子如氧、氮、硫、氯、溴、氟或碘取代,和/或可以独立地包括一个或多个杂化基团,例如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基。多环氧化合物中的每个烃基或二价烃基可以包括一个或多个选自烷氧基、酰胺、胺、羧基、环氧基、酯、醚、羟基、酮、金属盐、硫酰基、和硫羟基团的取代基。多环氧化合物中的烃基或二价烃基中的每一个可以独立地包括1至100,1至50,1至40,1至30,1至20,1至10,1至6或1至4个碳原子。烃基或二价烃基可以彼此键合或与环氧环的一个或多个碳原子键合以形成多环氧化合物。

[0084] 在某些实施方案中,多环氧化合物可以由通式VIII表示:



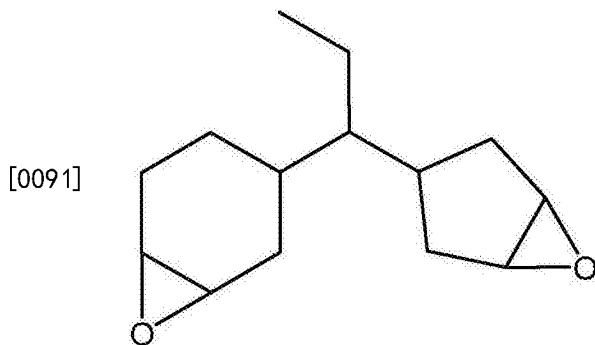
[0086] 在通式VIII中, R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} 和 R^{17} 各自独立地是氢原子或烃基。 R^{18} 是二价烃基。在通式VIII中的 R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} 和 R^{17} 表示的烃基可以具有与以上对通式III中的 R^8 所述的相同的含义。由通式VIII中的 R^{18} 表示的二价烃基可以具有与以上对通式IV中的 R^9 所述的相同的含义。在某些实施方案中, R^{13} 和 R^{14} 与环氧环的两个碳一起形成环状结构。在其他实施方案中, R^{15} 和 R^{16} 与环氧环的两个碳一起形成环状结构。因此,通式VIII的多环氧化合物可以包括一个,两个或多于两个的环状环。此外,在某些实施方案中,通式VIII中的环氧的氧中的至少一个或至少两个直接键合到两个环碳(即形成环状环的一部分的碳)上。

[0087] 可选地,多环氧化合物可由以下所示的通式IX表示:

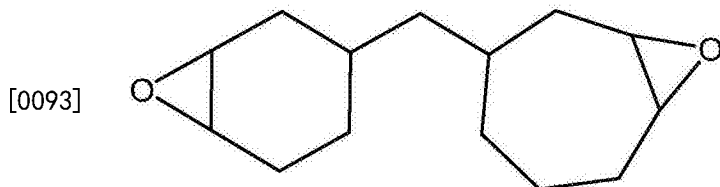


[0089] 在通式IX中,每个Z可以具有与以上对通式IX所述的相同的含义。在通式IX中,R¹⁹是二价烃基。R¹⁹可以具有与以上对通式IV中的R⁹所述的相同的含义。应当理解,由R¹⁹表示的二价烃基可以键合到由Z表示的二价烃基中的各种原子上。例如,在某些实施方案中,由R¹⁹表示的二价烃基可以直接键合到一个或多个环氧环碳上。可选地,由R¹⁹表示的二价烃基可以键合到由Z表示的烃基中的非环氧环碳原子上。通式IX的多环氧化物可以例举:

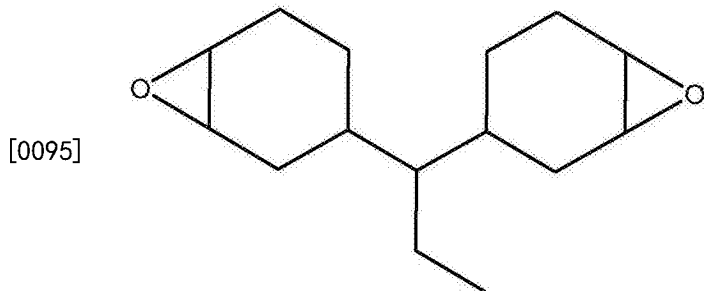
[0090] 3-(1-(6-氧杂双环[3.1.0]己烷-3-基)丙基)-7-氧杂双环[4.1.0]庚烷:



[0092] 3-((7-氧杂双环[4.1.0]庚-3-基)甲基)-8-氧杂双环[5.1.0]辛烷:

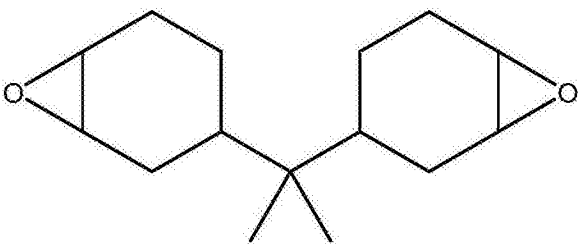


[0094] 4-[1-(7-氧杂双环[4.1.0]庚-4-基)丙基]-7-氧杂双环[4.1.0]庚烷:



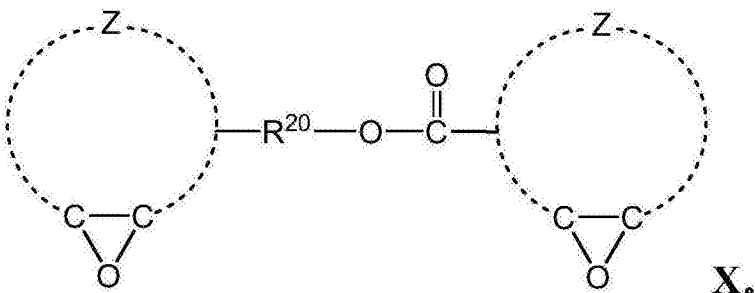
[0096] 4-[1-甲基-1-(7-氧杂双环[4.1.0]庚-4-基)乙基]-7-氧杂双环[4.1.0]庚烷:

[0097]



[0098] 在一个实施方案中,多环氧化物可以是包括至少两个环氧环的多环氧化物酯化合物。在某些实施方案中,多环氧化物酯化合物可以由通式X表示:

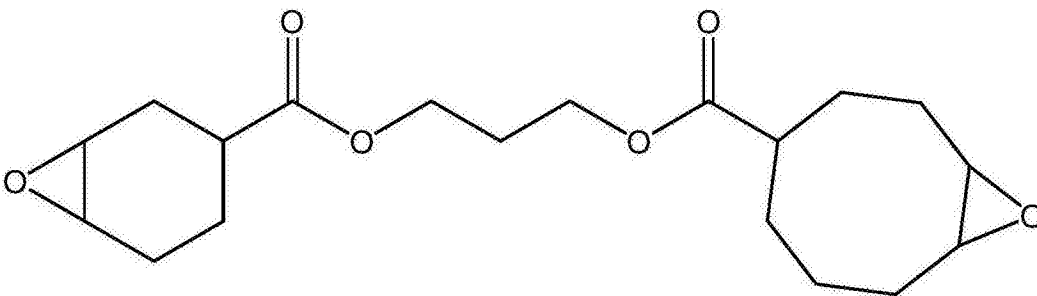
[0099]



[0100] 在通式X中,每个Z可以具有与上面对通式VII所述的相同的含义。在通式X中, R^{20} 是二价烃基。 R^{20} 可以具有与以上对通式IV中的 R^9 所述的相同的含义。应当理解,由 R^{20} 表示的二价烃基可以键合到由Z表示的二价烃基中的各种原子上。例如,在某些实施方案中,由 R^{20} 表示的二价烃基可以直接键合到一个或多个环氧环碳上。可选地,由 R^{20} 表示的二价烃基可以键合到由Z表示的环中的非环氧环碳原子上。在一个实施方案中,通式X的环氧化物是3,4-环氧-环烷基羧酸3,4-环氧环烷基酯,如3,4-环氧-环己烷羧酸3,4-环氧环己基甲基酯。通式X的多环氧化物酯化合物可以例举:

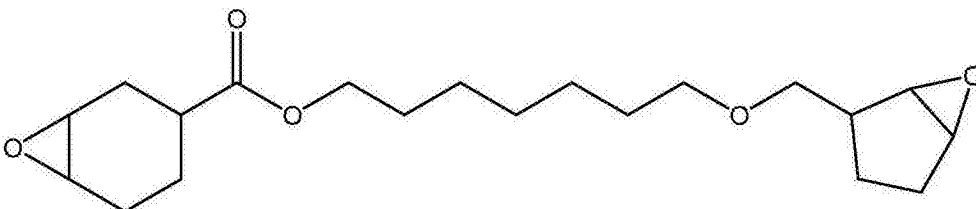
[0101] 9-氧杂双环[6.1.0]壬烷-4-羧酸3-((7-氧杂双环[4.1.0]庚烷-3-羰基)氧基)丙基酯:

[0102]

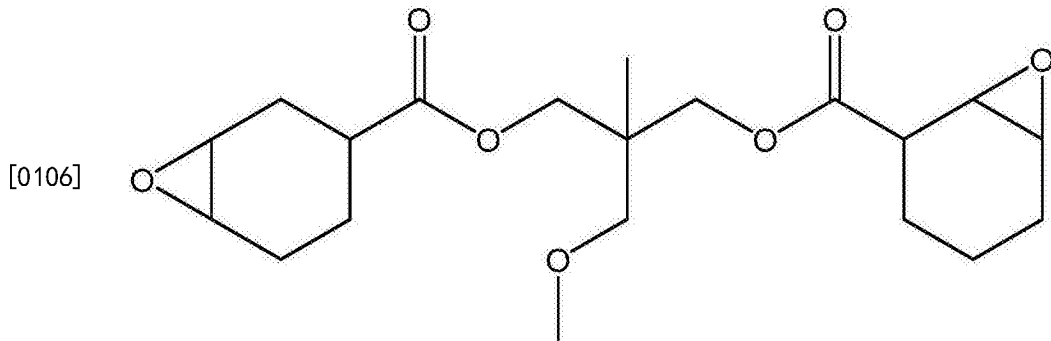


[0103] 7-氧杂双环[4.1.0]庚烷-3-羧酸7-((6-氧杂双环[3.1.0]己烷-2-基)甲氧基)庚基酯:

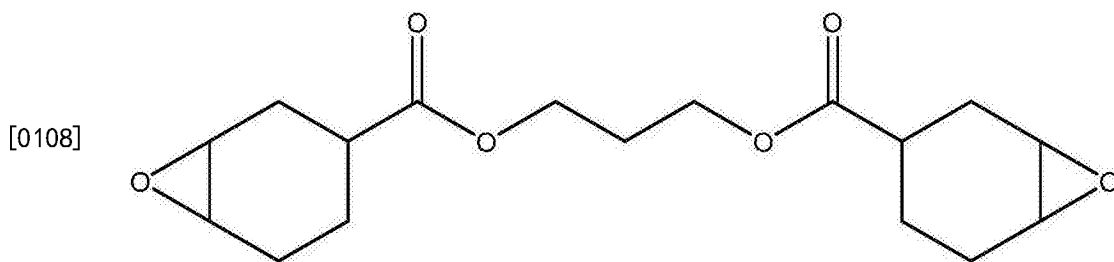
[0104]



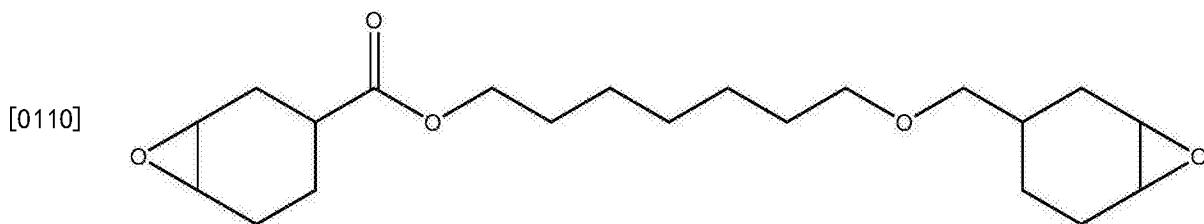
[0105] 7-氧杂双环[4.1.0]庚烷-2-羧酸3-((7-氧杂双环[4.1.0]庚烷-3-羰基)氧基)-2-(甲氧基甲基)-2-甲基丙基酯:



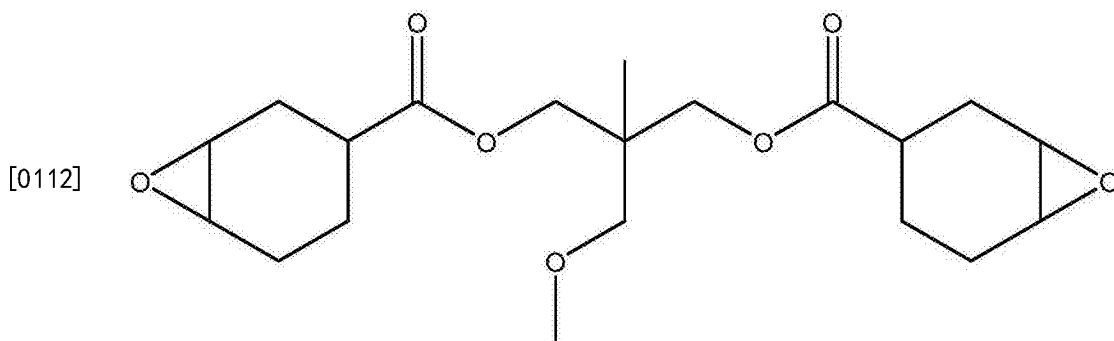
[0107] 7-氧杂双环[4.1.0]庚烷-4-羧酸3-(7-氧杂双环[4.1.0]庚烷-4-羧基氧基)丙基酯:



[0109] 7-氧杂双环[4.1.0]庚烷-4-羧酸7-(7-氧杂双环[4.1.0]庚-4-基甲氧基)庚基酯:



[0111] 7-氧杂双环[4.1.0]庚烷-4-羧酸[2-(甲氧基甲基)-2-甲基-3-(7-氧杂双环[4.1.0]庚烷-4-羧基氧基)丙基]酯:



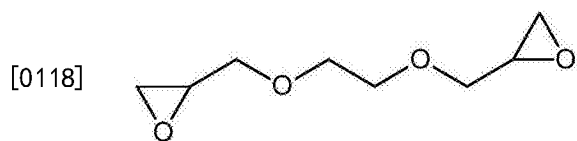
[0113] 还可选地,环氧化合物可以由通式XI表示:

[0114] $[A]_w [B]_x$ XI.

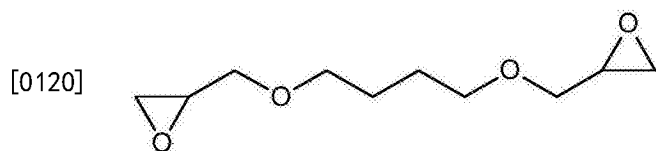
[0115] 在通式XI中,每个A独立地是烃基或二价烃基,每个B是环氧基。由A表示的基团可以具有与以上对通式III中的R⁸或通式IV中的R⁹所述的相同的含义。“w”是具有0至50的值的整数,并且“x”是具有0至10的值的整数,其中w+x ≥ 1,前提是如果x=0,则至少一个由A表示的部分是包括环氧基取代基的烃基。“w”可以是具有1至40,1至30,1至20,1至10,1至8,1至5或1至3的值的整数,并且“x”可以是具有10,9,8,7,6,5,4,3,2或1的值的整数。应当理解,通式XI中的基团A和B可以以任何顺序彼此键合,具有变化的迭代数目。

[0116] 环氧化合物可以由以下化合物例示：

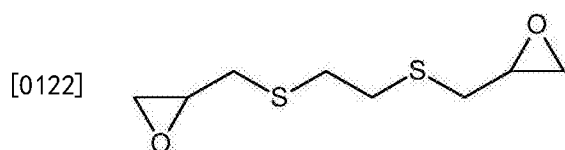
[0117] 2,2'-[乙烷-1,2-二基双(氧代甲烷二基)]双环氧乙烷：



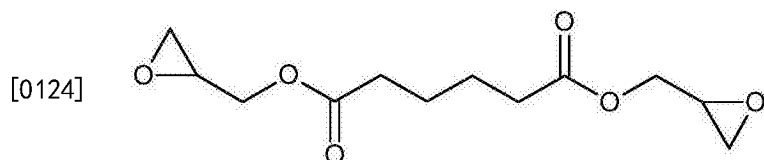
[0119] 2,2'-[丁烷-1,4-二基双(氧代甲烷二基)]双环氧乙烷：



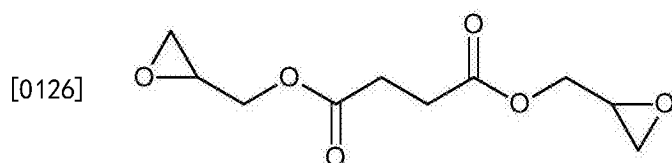
[0121] 2,2'-[乙烷-1,2-二基双(硫烷二基甲烷二基)]双环氧乙烷：



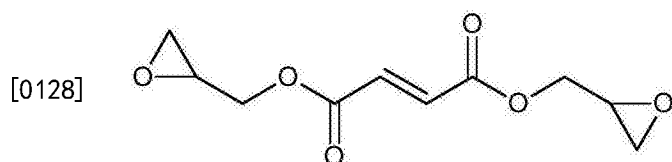
[0123] 己二酸双(环氧乙烷-2-基甲基)酯：



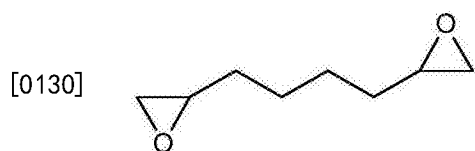
[0125] 丁二酸双(环氧乙烷-2-基甲基)酯：



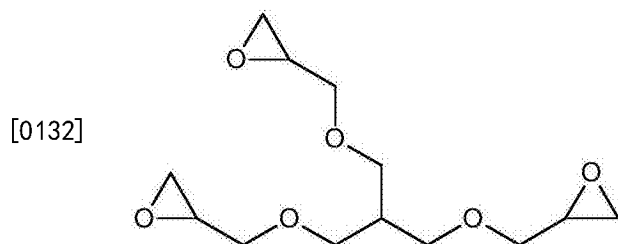
[0127] (2E)-丁-2-烯二酸双(环氧乙烷-2-基甲基)酯：



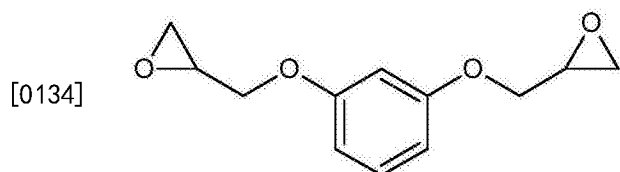
[0129] 2,2'-丁烷-1,4-二基双环氧乙烷：



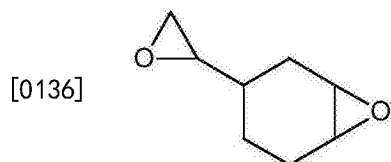
[0131] 2,2'-[苯-1,3-二基双(氧代甲烷二基)]双环氧乙烷：



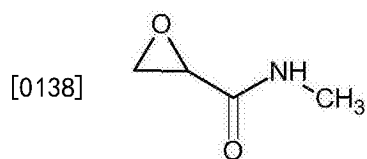
[0133] 2-({3-(环氧乙烷-2-基甲氧基)-2-[(环氧乙烷-2-基甲氧基)甲基]丙氧基}甲基)环氧乙烷:



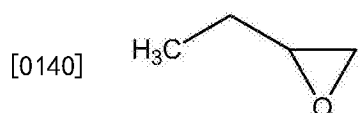
[0135] 3-(环氧乙烷-2-基)-8-氧杂双环[5.1.0]辛烷:



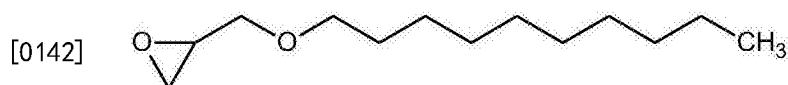
[0137] N-甲基2,3-环氧丙酰胺:



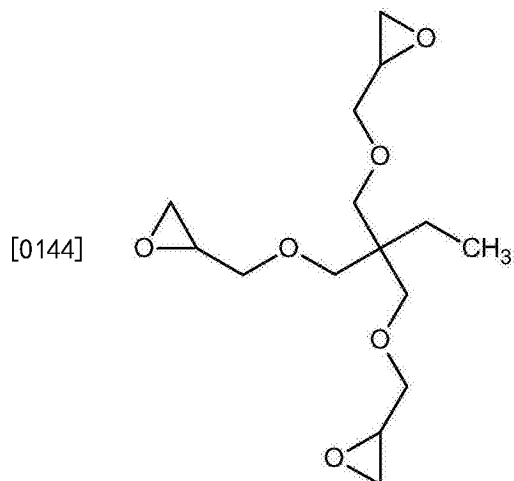
[0139] 1,2-环氧丁烷:



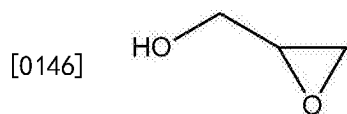
[0141] 癸基缩水甘油醚:



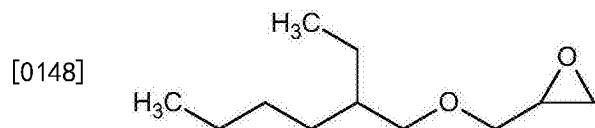
[0143] 三羟甲基丙烷三缩水甘油醚:



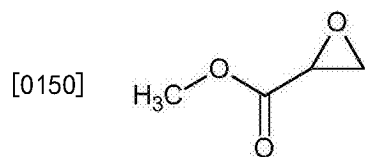
[0145] 缩水甘油:



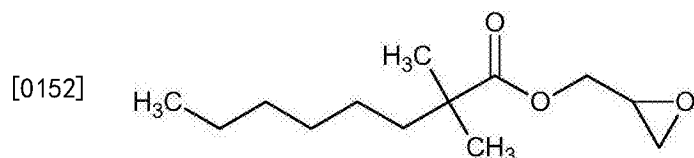
[0147] [[(2-乙基己基)氧基]甲基]环氧乙烷:



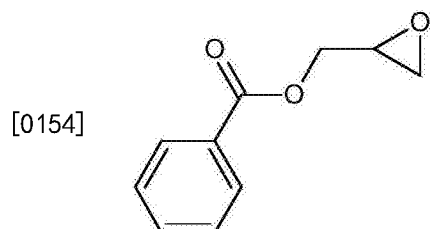
[0149] 2,3-环氧丙酸甲基酯:



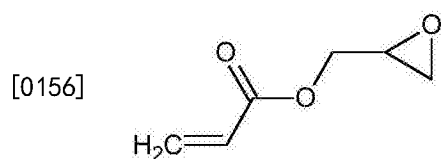
[0151] 辛酸缩水甘油基-2,2-二甲基酯:



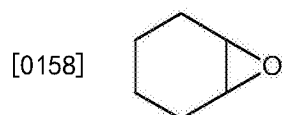
[0153] 苯甲酸缩水甘油酯:



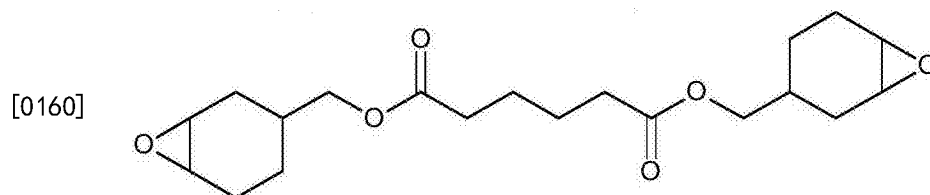
[0155] 丙烯酸缩水甘油酯:



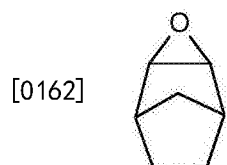
[0157] 1,2-环氧基环己烷:



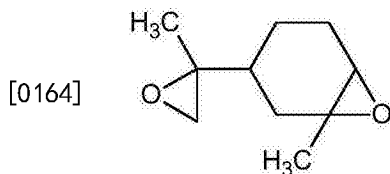
[0159] 己二酸双(3,4-环氧环己基甲基)酯:



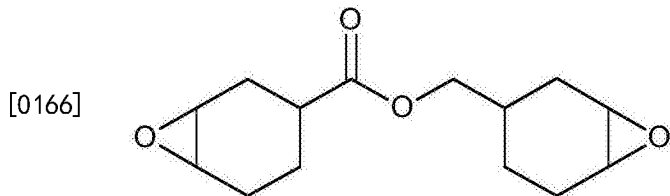
[0161] 外-2,3-环氧降冰片烷:



[0163] 4-(1'-甲基环氧乙基)-1,2-环氧-2-甲基环己烷:



[0165] 3,4-环氧-环己烷羧酸3,4-环氧环己基甲基酯:



[0167] 应当理解,所有这些示例性化合物落入一个或多个通式III,IV,V,VI,VII,VIII,IX,X和XI的范围内和/或在本文对环氧化合物的书面描述的范围之内。

[0168] 在某些实施方案中,环氧化合物可以不含氮,硫,磷,氯,溴和/或碘原子。如上所述,环氧化合物可以是脂族、环状、非环状和/或芳族的。

[0169] 环氧化合物可具有44至1000,50至750,100至500,100至400,或100至200的重均分子量。还可选地,环氧化合物可具有至少30,至少50,至少70,至少90,至少110或至少130的重均分子量。可选地,环氧化合物可具有小于1500,小于1300,小于1100,小于900,小于700,小于500,小于400,或小于300的重均分子量。

[0170] 环氧化合物可具有该环氧化合物每摩尔的环氧环75至300,75至250,75至200,85至190,85至175,95至160,或100至145克的环氧当量。可选地,环氧化合物可具有该环氧化合物每摩尔的环氧环至少50,60,70,80,90,100,110,120,130,140,或150克的环氧当量。如贯穿本公开所提及的,术语“环氧当量”是通过将环氧化合物的重均分子量除以分子中环氧环的数目而获得的数值。

[0171] 环氧化合物的碱度效应可以通过酸滴定来测定。所得到的中和值表示为总碱值(TBN),并且可以使用各种方法测量。ASTM D4739是电位盐酸滴定法。ASTM D4739方法在发动机测试中有利,并且使用用过的油测量TBN消耗/保留。当测试用过的发动机润滑剂时,应该认识到某些弱碱是使用的结果,而不是已经被积累在油中。该测试方法可用于指示在氧化或其它使用条件下使用期间在润滑剂组合物中发生的相对变化,而不考虑所得润滑剂组合物的颜色或其它性质。

[0172] 在一些实施方案中,环氧化合物不负面影响润滑剂组合物的总碱值。可选地,环氧化合物可以将润滑剂组合物的TBN提高至少0.5,1,1.5,2,2.5,3,3.5,4,4.5,5,10或15mg KOH/g环氧化合物。润滑剂组合物的TBN值可以根据ASTM D2896和/或ASTM D4739测定,如下所述。

[0173] 在一些实施方案中,环氧化合物是单体的。术语“单体的”旨在表示主题化合物不包括彼此键合的多于三个、多于两个或多于一个的重复单体单元。可选地,术语“单体的”可以指不包括任何重复单体单元的化合物。换言之,术语“单体的”旨在排除低聚或聚合的化合物。在某些实施方案中,“单体的”环氧化合物不包括已被环氧化以包括一个或多个环氧环的油或烷基脂肪酸酯,如环氧化的植物油。可选地,以润滑剂组合物的总重量为基础计,润滑剂组合物或添加剂包可包含小于5,4,3,2,1,0.5,0.1或0.01重量%的环氧化的脂肪酸酯或环氧化的油。如本文所用,术语“环氧化的油”是指天然油,其被环氧化以每分子包

括至少1个,至少2个,至少3个,至少4个,至少5个,至少6个,至少7个,至少8个或至少9个环氧化物基团,和/或具有大于200,250,300或350的环氧当量。如本文所用,术语“环氧化的脂肪酸酯”是指天然脂肪酸酯或酸,其每分子包括至少1个,至少2个,至少3个,至少4个,至少5个,至少6个,至少7个,至少8个,或至少9个环氧基团,和/或具有大于200,250,300或350的环氧当量。如本文所用,术语“天然”是指天然存在的化合物。

[0174] 环氧化合物可以在1个大气压下具有至少50,60,70,80,90,100,110,120,130,140或150(°C)的沸点。可选地,环氧化合物在1个大气压下具有50至450,55至450,65至450,75至450,85至450,100至450,115至450,125至450,135至450,150至450,或200至400(°C)的沸点。此外,在某些实施方案中,环氧化合物在50°C的稳态温度和1个大气压的稳态压力下为液体。

[0175] 环氧化合物可以在1个大气压下具有25至250,50至250,65至250,75至250,100至250,或115至250(°C)的闪点。可选地,环氧化合物可以在1个大气压下具有至少25,35,45,55,65,75,85,95,105,115,125,或135(°C)的闪点。

[0176] 以润滑剂组合物的总重量为基础计,包含在润滑剂组合物中的环氧化合物的量为0.01至8,0.05至5,0.1至2,0.1至1.5,0.3至1.2,0.4至1,0.1至1,0.1至0.8,或0.2至0.7重量%。以添加剂包的总重量为基础计,环氧化合物可以以0.5至90,1至50,1至30,或5至25(重量%)的量包含在添加剂包中。润滑剂组合物和/或添加剂包可以包括两种或更多种不同环氧化合物的混合物。

[0177] 在某些实施方案中,以润滑剂组合物的总重量为基础计,环氧化合物以足以提供0.01至5,0.01至4.5,0.01至4,0.01至3.5,0.01至3,0.01至2.5,0.01至2,0.01至1.5,0.01至1,0.1至0.9,0.2至0.8或0.3至0.7(重量%)的环氧氧的量包含在润滑剂组合物中。

[0178] 环氧化合物可以使用本领域普通技术人员将理解的各种方法制备。例如,环氧化合物可以通过将烯丙基醚, α , β -不饱和酰胺环氧化成相应的缩水甘油醚、缩水甘油酯或缩水甘油酰胺来制备。可选地,烯烃可以用过氧化氢和有机过酸环氧化以产生环氧化合物。可选地,可以在过渡金属催化剂和共氧化剂的存在下将烯烃环氧化以形成环氧化合物。合适的共氧化剂包括过氧化氢,叔丁基过氧化氢,亚碘酰苯,次氯酸钠等。可选地,缩水甘油酯可以通过 α -卤代酯和醛或酮在碱存在下的Darzens缩合来制备。

[0179] 在一些实施方案中,润滑剂组合物和/或添加剂包不含或以润滑剂组合物的总重量为基础计包含小于5,3,1,0.5,0.1或0.05(重量%)的环氧化反应催化剂。环氧化反应催化剂可以是金属盐,如脂肪酸的金属盐,环烷酸盐,酚盐,醇盐,羧酸盐和相应的硫代类似物,磺酸盐和亚磺酸盐。环氧化反应催化剂也可以指鲸蜡醇钙,异戊基硫代苯酚钡,环烷酸钙(calcium naphthnate),和烷基取代的苯磺酸的金属盐。在一些实施方案中,环氧化反应催化剂定义为在小于100°C,80°C或60°C的温度下催化环氧化合物与润滑剂组合物中的另外的组分的反应的组分。该另外的组分可以包括但不限于本说明书中描述的除环氧化反应催化剂和环氧化合物之外的任何化合物。例如,上述另外的组分可以是分散剂,抗磨添加剂,抗氧化剂或影响润滑剂组合物的总碱值的组分。

[0180] 环氧化合物在润滑剂组合物中的常规用途包括在常规分散剂和常规环氧化合物之间形成反应产物。在这些应用中,常规的环氧化合物通过化学反应消耗,使得最终形成的润滑剂组合物在未反应的状态下不含有明显量的常规环氧化合物。常规的环氧化合物可以

通过加成反应进行反应,使得向润滑剂组合物中加入一种或多种小分子可以使常规环氧化合物的环氧基团开环而不消除或裂解常规环氧化合物的任何部分。

[0181] 在这样的常规用途中,以反应之前在润滑剂组合物中的常规环氧化合物的总重量为基础计,多于50重量%的常规环氧化合物通常与常规分散剂或其它化合物反应。在某些实施方案中,以在任何反应之前在润滑剂组合物中用于形成润滑剂组合物的环氧化合物的总重量为基础计,至少50,60,70,80或90重量%的环氧化合物在润滑剂组合物中保持未反应。可选地,以在润滑剂组合物中在任何反应之前环氧化合物的总重量为基础计,至少95,96,97,98或99重量%的环氧化合物在润滑剂组合物中保持未反应。

[0182] 在某些实施方案中,以润滑剂组合物的总重量为基础计,润滑剂组合物包含小于10,5,1,0.5,0.1,0.01,0.001或0.0001重量%的化合物,其将在低于150,低于125,低于100或低于80(°C)的温度下与环氧化合物反应。可在低于100°C的温度下与环氧化合物反应的示例性类型的化合物包括酸,胺固化剂,酸酐,三唑和/或氧化物。在某些实施方案中,以润滑剂组合物的总重量为基础计,润滑剂组合物可包括总量小于5,3,1,0.5或0.1重量%的酸、胺固化剂、酸酐、三唑和/或氧化物。可选地,以润滑剂组合物的总重量为基础计,润滑剂组合物可包括总量小于0.01,0.001或0.0001重量%的酸、胺固化剂、酸酐、三唑和/或氧化物。还可选地,润滑剂组合物可不含酸,胺固化剂,酸酐,三唑和/或氧化物。

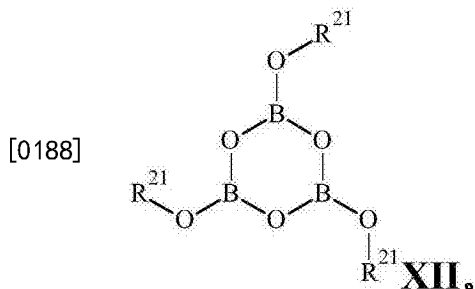
[0183] 在其它常规用途中,常规环氧化合物在润滑剂组合物中经历摩擦聚合(tribopolymerization)以形成保护性润滑膜。在摩擦聚合方法中,聚合物形成剂被吸附在固体表面上并在摩擦条件下聚合以在摩擦表面上直接形成有机聚合物膜。在这种常规用途中,大于50重量%的常规环氧化合物通常通过摩擦聚合进行反应。相反,本发明的润滑剂组合物可以含有大量的不通过摩擦聚合反应的环氧化合物。在某些实施方案中,以用于形成润滑剂组合物的环氧化合物的总重量为基础计,至少50,60,70,80或90重量%的环氧化合物在小于100,80或60°C的温度下在润滑剂组合物中不通过摩擦聚合反应。可选地,以润滑剂组合物中环氧化合物的总重量为基础计,至少95,96,97,98或99重量%的环氧化合物在小于100,80或60°C的温度下在润滑剂组合物中不通过摩擦聚合反应。

[0184] 胺化合物基本上不与环氧化合物反应以形成盐。盐形成的缺乏通过将环氧化合物和胺化合物在润滑剂组合物和/或添加剂包中组合时,在环氧化合物和胺化合物的NMR波谱中缺乏化学位移来证明。换言之,在润滑剂组合物和/或添加剂包达到平衡后,至少50,60,70,80,90,95或99重量%的胺化合物保持未反应。

[0185] 在其中润滑剂组合物基本上由如下组成或由如下组成的各种实施方案中:基础油和密封相容性添加剂;基础油,密封相容性添加剂和胺化合物;或基础油,密封相容性添加剂和抗磨添加剂;或基础油,胺化合物,密封相容性添加剂和抗磨添加剂,所述润滑剂组合物不含或包含小于0.01,0.001或0.0001重量%的酸、胺固化剂、酸酐、三唑和氧化物。

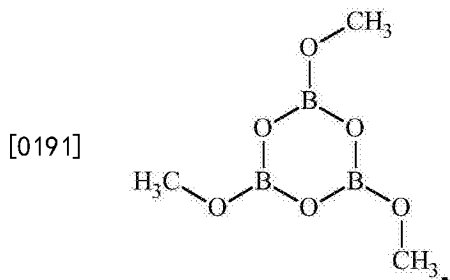
[0186] 在其他实施方案中,密封相容性添加剂为环硼氧烷化合物。因此,环硼氧烷化合物可以包括在润滑剂组合物中或用于润滑剂组合物的添加剂包中,以改进润滑剂组合物的密封相容性。环硼氧烷化合物可以在润滑剂组合物中与通式I的胺化合物组合。据信,当存在于具有胺化合物的润滑剂组合物或添加剂包中时,环硼氧烷化合物与胺化合物相互作用,从而在润滑剂组合物接触含氟聚合物密封件时妨碍胺化合物与润滑剂组合物中的含氟聚合物密封件负面相互作用的趋势,而不影响胺化合物的稳定作用。

[0187] 环硼氧烷化合物具有通式XII:

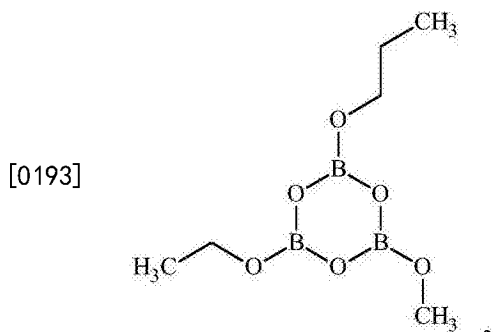


[0189] 在通式XII中,每个R²¹独立地为具有等于或小于7个碳原子的烷基。例如,每个R²¹可以独立地为具有1至7,1至6,1至5,1至4,1至3,或1至2个碳原子的烷基。每个R²¹可以独立地为直链或支化链的。在一种配方中,每个R²¹可以是甲基。示例性的R²¹基团可以独立地包括甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,仲丁基,叔丁基和正己基。

[0190] 环硼氧烷化合物可以包括但不限于三甲氧基环硼氧烷,三丙氧基环硼氧烷,三异丙氧基环硼氧烷,三丁氧基环硼氧烷,三戊氧基环硼氧烷,三己氧基环硼氧烷和三庚氧基环硼氧烷。例如,三甲氧基环硼氧烷可以由下式表示:



[0192] 在某些实施方案中,每个R²¹可以表示不同的烷基。例如,环硼氧烷化合物可以由下式表示:



[0194] 其中由式XII中的R²¹表示的一个基团是甲基,由式XII中的R²¹表示的一个基团是乙基,由式XII中的R²¹表示的一个基团是丙基。还可选地,由R²¹表示的基团可以相同,并且由R²¹表示的一个基团在式XII中可以不同。

[0195] 环硼氧烷化合物可以足以在润滑剂组合物和/或添加剂包中提供所需浓度的硼的量包含在润滑剂组合物和/或添加剂包中。例如,以润滑剂组合物的总重量为基础计,环硼氧烷化合物可以足以提供1至5000ppm硼的量包含在润滑剂组合物中。可选地,以润滑剂组合物的总重量为基础计,环硼氧烷化合物可以足以在润滑剂组合物中提供100至5000, 300至3000, 500至1500, 或700至1200 (ppm) 硼的量包含在润滑剂组合物或添加剂包中。还可选地,以润滑剂组合物的总重量为基础计,环硼氧烷化合物可以足以在润滑剂组合物中提

供1至100,1至40,1至20,或10至20 (ppm) 硼的量提供。

[0196] 可选地,以润滑剂组合物的总重量为基础计,环硼氧烷化合物可以以0.1至10,0.1至5,0.1至1,0.3至0.7,0.5至3或0.5至1.5重量%的量存在于润滑剂组合物中。在其它实施方案中,以润滑剂组合物的总重量为基础计,以大于1重量%,但小于5重量%的量包括环硼氧烷化合物。不同环硼氧烷化合物的混合物也可以组合使用在润滑剂组合物或添加剂包中。

[0197] 如果配制为添加剂包,以添加剂包的总重量为基础计,环硼氧烷化合物可以以0.1至75重量%的量存在。以添加剂包的总重量为基础计,环硼氧烷化合物也可以以0.1至50,0.1至33,或0.1至25重量%的量存在于添加剂包中。

[0198] 环硼氧烷化合物可以通过许多方法制备。仅作为一个实例,环硼氧烷化合物可通过使2摩尔原硼酸(H_3BO_3)与1摩尔硼酸三烷基酯反应制备。硼酸烷基酯可以具有1至7个碳原子,这取决于由通式XII中的 R^{21} 表示的基团中所需的碳原子数。该反应可以在50至150°C的温度下进行,以除去1mol H_2O 。

[0199] 常规硼化合物的常规用途包括在常规胺化合物和常规硼化合物之间形成反应产物。常规硼化合物可以例举反应性硼酸酯和硼酸。在这些应用中,常规硼化合物通过化学反应消耗,使得最终形成的润滑剂组合物不含有明显量的常规硼化合物。此外,在这些应用中,常规胺化合物与常规硼化合物反应以形成盐。盐形成通过对常规硼化合物和常规胺化合物的反应的电子影响来证明,其作为NMR波谱中的化学位移是可见的。还存在发生反应的物理指示,例如热的放出和溶液的增稠(交联)。

[0200] 在常规硼化合物的这种应用中,以反应之前常规硼化合物的总重量为基础计,多于50重量%的常规硼化合物通常与常规胺化合物反应,或者被水解。以任何反应后润滑剂组合物的总重量为基础计,润滑剂组合物可以不含通过环硼氧烷化合物的反应形成的盐,或可以含有小于10,小于5,或小于1重量%的通过环硼氧烷化合物的反应形成的盐。

[0201] 在某些实施方案中,以在任何反应之前在润滑剂组合物中用于形成润滑剂组合物的环硼氧烷化合物的总重量为基础计,至少50,至少60,至少70,至少80,或至少90重量%的环硼氧烷化合物在润滑剂组合物中保持未反应。可选地,以在润滑剂组合物中在任何反应之前环硼氧烷化合物的总重量为基础计,至少95,至少96,至少97,至少98,或至少99重量%的环硼氧烷化合物在润滑剂组合物中保持未反应。

[0202] 在一个实施方案中,在润滑剂组合物中存在的所有组分彼此达到平衡之后,确定保持未反应的环硼氧烷化合物的百分比。在润滑剂组合物中达到平衡所必需的时间段可广泛变化。例如,达到平衡所必需的时间量可以从一分钟到许多天,或甚至数周。在某些实施方案中,在润滑剂组合物中保持未反应的环硼氧烷化合物的百分比在1分钟,1小时,5小时,12小时,1天,2天,3天,1周,1个月,6个月或1年后测定。通常,在最终使用之前确定在润滑剂组合物中保持未反应的环硼氧烷化合物的百分比。

[0203] 在某些实施方案中,以润滑剂组合物的总重量为基础计,润滑剂组合物包含小于0.1,小于0.01,小于0.001,或小于0.0001重量%的将与环硼氧烷化合物反应的化合物。

[0204] 以润滑剂组合物的总重量为基础计,润滑剂组合物可以包含小于100,小于50,小于10,或小于5ppm的 $B(OH)_3^-$ 离子。常规环硼氧烷化合物会在与常规润滑剂组合物组合之前水解使得在常规润滑剂组合物中存在大于100ppm $B(OH)_3^-$ 离子。在这样的水解状态下,本申

请的发明人惊奇地发现,所得的常规环硼氧烷化合物不提供对密封相容性的期望效果。换言之,以环硼氧烷化合物的总重量为基础计,在润滑剂组合物中,至少50,至少60,至少70,至少80,至少90,至少95,或至少99重量%的环硼氧烷化合物处于未水解状态。当确定保持未反应的环硼氧烷化合物的量时,考虑被水解的环硼氧烷化合物的量。

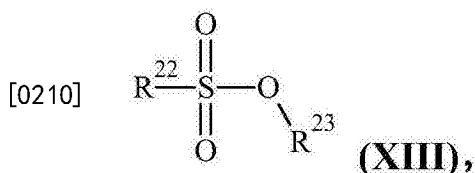
[0205] 此外,环硼氧烷化合物不负面影响润滑剂组合物的总碱值(TBN)。润滑剂组合物的TBN值可以根据ASTM D2896和ASTM D4739测定,如下所述。

[0206] 将环硼氧烷化合物结合到润滑剂组合物中,降低了润滑剂组合物相对于不含环硼氧烷化合物的润滑剂组合物劣化密封件的倾向。

[0207] 在其它实施方案中,密封相容性添加剂是磺酸酯。因此,磺酸酯可以包含在润滑剂组合物或用于润滑剂组合物的添加剂包中,以改进润滑剂组合物的密封相容性。

[0208] 应当理解,在某些方面,磺酸酯可以采取许多形式,只要磺酸酯包括磺酸酯基团。例如,磺酸酯可以指单磺酸酯,二磺酸酯,三磺酸酯,和包括四个或更多个磺酸酯基团的磺酸酯。还预期两个或更多个不同的、或两个或更多个相同的磺酸酯基团可以存在于相同的磺酸酯中。例如,磺酸酯可以在同一分子中包含至少一个甲磺酸酯基团和至少一个甲苯磺酸酯基团。

[0209] 在一个方面,所述磺酸酯具有以下通式(XIII):



[0211] 其中R²²和R²³各自独立地选自烷基。由R²²和R²³表示的每个烷基可以独立地是取代或未取代的、直链或支化链的,烷基,链烯基,环烷基,环烯基,芳基,烷基芳基,芳基烷基基团或它们的组合。由R²²和R²³表示的每个烷基可以独立地包括1至100,1至50,1至40,1至30,1至20,1至17,1至15,1至10,1至6,或1个至4个碳原子。可选地,由R²²和R²³表示的每个烷基可以独立地包括小于20,小于15,小于12或小于10个碳原子。烷基的例子包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、2-乙基己基、辛基、鲸蜡基、3,5,5-三甲基己基、2,5,9-三甲基癸基和十二烷基。示例性的环烷基为环丙基、环戊基和环己基。示例性芳基包括苯基和萘基。示例性的芳基烷基包括苄基、苯基乙基、和(2-萘基)-甲基。

[0212] 在一些实施方案中,磺酸酯不含或包含有限数量的某些取代基。例如,磺酸酯可以包括少于三个,少于两个,一个,或完全不含羰基。在其它方面,磺酸酯不含交内酯(estolide)基团(并且不是交内酯)。在其它方面,磺酸酯不含金属离子和/或其它离子。

[0213] 在某些方面,由R²²和R²³表示的每个烷基可以独立地被取代,并且包括至少一个杂原子,如氧、氮、硫、氯、氟、溴或碘,和/或至少一个杂化基团,如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基。可选地,或除了包括杂原子和杂化基团之外附加地,由R²²和R²³表示的每个烷基可独立地包括至少一个选自烷氧基、酰胺、胺、羧基、环氧基、酯、醚、羟基、酮、磺酸酯、硫酰基、和硫羰基的取代基。例如,由R²²和R²³表示的每个烷基可以包括包含磺酸酯基团的烷基。还可选地,由R²²和R²³表示的至少一个烷基可以包括包含至少两个磺酸酯基团的烷基。

[0214] 在一个实施方案中,通式(XIII)的磺酸酯是环状的,意味着由R²²和R²³表示的至少

一个基团是环状的,或者 R^{22} 或 R^{23} 包括侧基环状基团。在其它方面,通式(XIII)的磺酸酯是非环状的烃基,意味着 R^{22} 和 R^{23} 都是非环状的,并且 R^{22} 和 R^{23} 不含侧基环状基团。还可选地,关于通式(XIII), R^{22} 是甲基, R^{23} 是具有1至17个碳原子的烃基; R^{22} 是甲基, R^{23} 可以是具有1至17个碳原子的烷基; R^{22} 是甲基苄基, R^{23} 是具有1至17个碳原子的烃基;或 R^{22} 是甲基苄基, R^{23} 可以是具有1至17个碳原子的烷基。

[0215] 可选地,如通式(XIII)所考虑,在其它方面, R^{22} 选自对硝基苯磺酸酯和对溴苯磺酸酯,且 R^{23} 为具有1至17个碳原子的烃基。

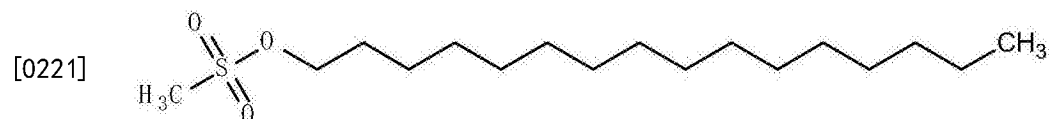
[0216] 在一些方面,磺酸酯不含离子键。换言之,在该方面,存在于磺酸酯的原子之间的键仅由共价键组成。因此,磺酸酯不是盐。

[0217] 磺酸酯可以具有96至1500,100至1000,100至500,150至500,或250至400的重均分子量。

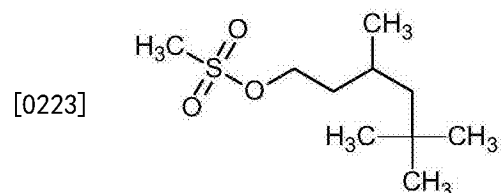
[0218] 在一些方面,基于磺酸酯中的总摩尔数,磺酸酯可包含1至50,1至40,5至30,5至25,或10至25摩尔%的硫。

[0219] 作为实例,通式(XIII)和上述说明包括的磺酸酯可以由一种或多种下列化合物举例说明:

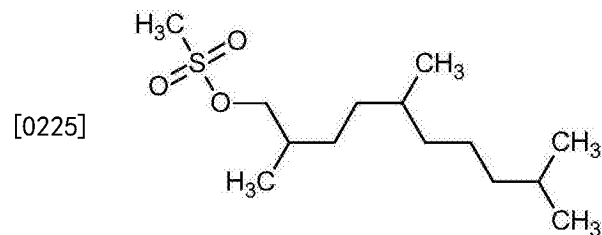
[0220] 甲磺酸鲸蜡酯:



[0222] 甲磺酸3,5,5-三甲基己酯:

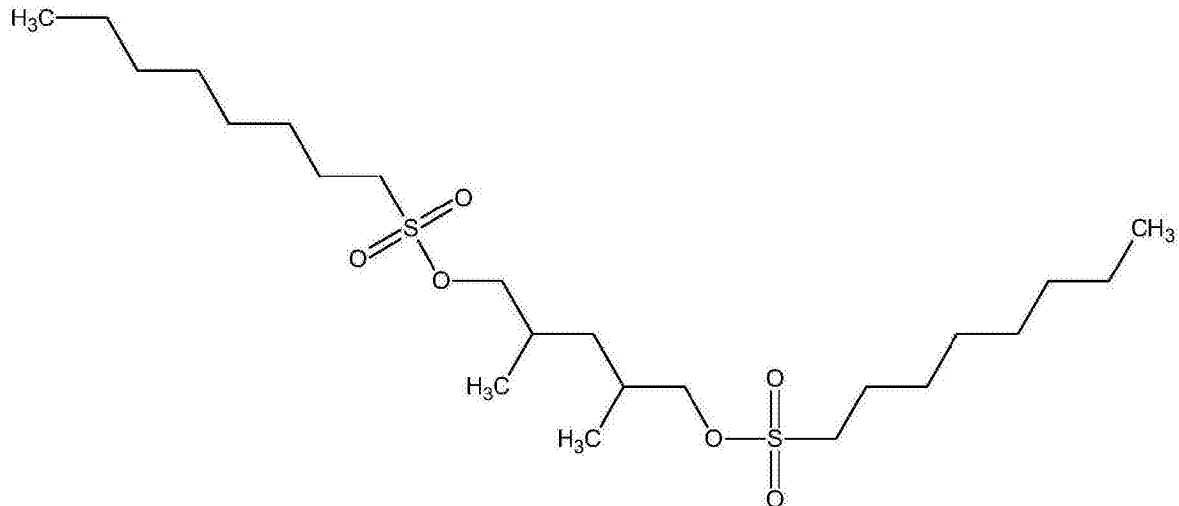


[0224] 甲磺酸2,5,9-三甲基癸酯:

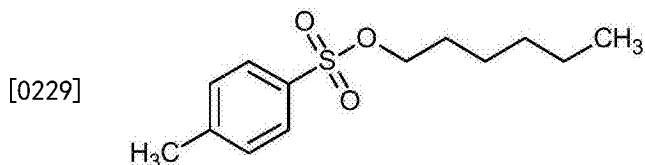


[0226] (2,4-二甲基-5-辛基磺酰氧基-戊基)辛烷-1-磺酸酯:

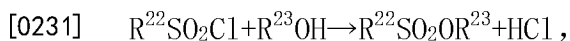
[0227]



[0228] 4-甲基苯磺酸己酯:



[0230] 磺酸酯化合物可以以多种方式合成。例如,磺酸酯可以通过磺酰氯的醇解通过以下反应机理形成:



[0232] 其中 R^{22} 和 R^{23} 各自独立地为如上述通式(XIII)中所述的烃基。然而,应当理解,也可以考虑合成磺酸酯的其它方法。

[0233] 在某些实施方案中,以在添加剂包或润滑剂组合物中的任何反应之前的用于形成添加剂包和/或润滑剂组合物的磺酸酯的总重量为基础计,至少50,至少60,至少70,至少80或至少90重量%的磺酸酯在添加剂包和/或润滑剂组合物中保持未反应。可选地,以在添加剂包或润滑剂组合物中的任何反应之前的磺酸酯的总重量为基础计,添加剂包和/或润滑剂组合物中至少95,至少96,至少97,至少98,或至少99重量%的磺酸酯化合物保持未反应。

[0234] 添加剂包可以由密封相容性添加剂和胺化合物组成,或基本上由密封相容性添加剂和胺化合物组成。还预期,添加剂包除了不损害密封相容性添加剂或胺化合物的功能或性能的一种或多种添加剂以外,还可以由密封相容性添加剂和胺化合物组成,或基本上由密封相容性添加剂和胺化合物组成。在其它实施方案中,术语“基本上由...组成”描述添加剂包不含实质上影响添加剂包的整体性能的化合物,如本领域普通技术人员所认识到的。例如,实质上影响添加剂包的整体性能的化合物可以描述为对由添加剂包形成的润滑剂组合物的TBN提高、润滑性、含氟聚合物密封相容性,腐蚀抑制、或酸性有负面影响的化合物。

[0235] 润滑剂组合物可以包括基础油。基础油根据American Petroleum Institute (API) 基础油互换性指南进行分类。换言之,基础油可以进一步描述为五种类型的基础油中的一种或多种: I组(硫含量 >0.03 重量%, 和/或 <90 重量%的饱和物, 粘度指数80-119); II组(硫含量小于或等于 0.03 重量%, 大于或等于 90 重量%的饱和物, 粘度指数80-119); III组(硫含量小于或等于 0.03 重量%, 大于或等于 90 重量%的饱和物, 粘度指数大于或等

于I19) ; IV组(所有聚 α -烯烃(PAO)) ; 和V组(所有不包括在第I、II、III或IV组中的其他类型)。

[0236] 在一些实施方案中,基础油选自API的I组基础油;API的II组基础油;API的III组基础油;API的IV组基础油;API的V组基础油;及其组合。在一个实施方案中,基础油包括API的II组基础油。

[0237] 当根据ASTM D445在100°C下测试时,基础油可以具有1至50,1至40,1至30,1至25,或1至20(cSt)的粘度。可选地,当根据ASTMD445在100°C下测试时,基础油的粘度可以为3至17,或5至14(cSt)。

[0238] 基础油可以进一步定义为用于火花点火和压缩点火的内燃机(包括汽车和卡车发动机,二冲程发动机,航空活塞式发动机,船用发动机和铁路柴油发动机)的曲轴箱润滑油。可选地,基础油可以进一步定义为用于燃气发动机、柴油发动机、固定动力发动机和涡轮机中的油。基础油可以进一步定义为重载或轻载发动机油。

[0239] 在其它实施方案中,基础油可进一步定义为包括一种或多种氧化烯聚合物和互聚物及其衍生物的合成油。氧化烯聚合物的末端羟基可以通过酯化、醚化或类似的反应进行改性。通常,这些合成油通过将环氧乙烷或环氧丙烷聚合以形成聚氧化烯聚合物(所述聚氧化烯聚合物可进一步反应以形成合成油)制备。例如,可以使用这些聚氧化烯聚合物的烷基和芳基醚。例如,重均分子量为1000的甲基聚异丙二醇醚;分子量为500-1000的聚乙二醇的二苯醚;或重均分子量为1,000-1500的聚丙二醇的二乙醚和/或其单羧酸酯和多羧酸酯,例如乙酸酯,混合的C₃-C₈脂肪酸酯,和四甘醇的C₁₃含氧酸二酯也可以用作基础油。可选地,基础油可包括基本上惰性的、通常为液体的有机稀释剂,例如矿物油,石脑油,苯,甲苯或二甲苯。

[0240] 以润滑剂组合物的总重量为基础计,基础油可以包括小于90,小于80,小于70,小于60,小于50,小于40,小于30,小于20,小于10,小于5,小于3,小于1的交内酯化合物,或不含有交内酯化合物(即,包含一个或多个交内酯基团的化合物)。

[0241] 以润滑剂组合物的总重量为基础计,基础油可以以1至99.9,50至99.9,60至99.9,70至99.9,80至99.9,90至99.9,75至95,80至90,或85至95重量%的量存在于润滑剂组合物中。可选地,以润滑剂组合物的总重量为基础计,基础油可以以大于1,10,20,30,40,50,60,70,75,80,85,90,95,98,或99重量%的量存在于润滑剂组合物中。在各种实施方案中,完全配制的润滑剂组合物(包括存在的稀释剂或载体油)中的基础油的量为50至99,60至90,80至99.5,85至96,或90至95重量%,以润滑剂组合物的总重量为基础计。可选地,以润滑剂组合物的总重量为基础计,基础油可以以0.1至50,1至25,或1至15重量%的量存在于润滑剂组合物中。在各种实施方案中,如果包括基础油,添加剂包(包括存在的稀释剂或载体油)中的基础油的量以所述添加剂包的总重量为基础计为0.1至50,1至25或1至15重量%。

[0242] 润滑剂组合物可具有小于约0.4重量%,小于约0.35重量%,或小于约0.03重量%,如小于约0.20重量%的硫含量。润滑剂组合物(润滑粘度的油加上所有添加剂和添加剂稀释剂)的Noack挥发度(ASTM D5880)可以不大于13,例如不大于12,或可选地,不大于10。

[0243] 虽然不是必需的,但是制备一种或多种包含添加剂的添加剂包(添加剂包也可以称为添加剂浓缩物)可能是合乎需要的,由此可以同时多种添加剂添加到油中以形成润

滑剂组合物。

[0244] 在一个或多个实施方案中,润滑剂组合物可以被分类为低SAPS润滑剂,以润滑剂组合物的总重量为基础计,其具有不超过3,2,1,1.1,0.8,或0.5重量%的硫酸盐灰分含量。“SAPS”指硫酸盐灰分、磷和硫。

[0245] 当根据ASTM D2896测试时,润滑剂组合物可具有至少1,至少3,至少5,至少7,至少9mg KOH/g润滑剂组合物的TBN值。可选地,当根据ASTM D2896测试时,润滑剂组合物具有3至100,3至75,50至90,3至45,3至35,3至25,3至15,6至15,或9至12mg KOH/g润滑剂组合物的TBN值。

[0246] 在某些实施方案中,润滑剂组合物从包括至少一种式I的胺化合物的无灰TBN源衍生至少5%,至少10%,或至少20%的组成TBN(根据ASTM D4739测量)。可选地,润滑剂组合物从至少一种通式I的胺化合物衍生至少5%,至少10%,或至少20%的组成TBN。在某些实施方案中,润滑剂组合物含有向润滑剂组合物贡献约0.5至约4mg KOH/g,或约1至约3mg KOH/g的TBN(ASTM D4739)的一定量的通式I的胺化合物。

[0247] 在某些实施方案中,润滑剂组合物是通过粘度描述符SAE15WX,SAE 10WX,SAE 5WX或SAE 0WX鉴定的多级润滑剂组合物,其中X为8,12,16,20,30,40或50。一个或多个不同粘度级别的特性可以在SAE J300分类中找到。

[0248] 润滑剂组合物可具有小于1500,小于1200,小于1000,小于800,小于600,小于400,小于300,小于200,或小于100,或0(ppm)的磷含量,根据ASTM D5185标准测量,或根据ASTM D4951标准测量。润滑剂组合物可具有小于3000,小于2500,小于2000,小于1500,小于1200,小于1000,小于700,小于500,小于300,或小于100(ppm)的硫含量,根据ASTM D5185标准测量,或根据ASTM D4951标准测量。

[0249] 最终润滑剂组合物可以使用5至25重量%,可选地5至18重量%,或10至15重量%的添加剂包,其余为润滑粘度的油和粘度改性剂。在某些实施方案中,添加剂包包括基础油。如果包括基础油,则以添加剂包的总重量为基础计,添加剂包以0.1至50,1至25,或1至15重量%的量包括基础油。

[0250] 润滑剂组合物可以不含或基本上不含羧酸酯和/或磷酸酯。例如,润滑剂组合物可以包括小于20,小于15,小于10,小于5,小于3,小于1,小于0.5,或小于0.1重量%的羧酸酯和/或磷酸酯。羧酸酯和/或磷酸酯可以作为常规基础油包含在水反应性官能流体中。润滑剂组合物可以不含在25°C的稳态温度和1个大气压的稳态压力下为液体的羧酸酯基础油和/或磷酸酯基础油。

[0251] 在某些实施方案中,本公开提供了具有用于重型柴油(HDD)发动机的曲轴箱润滑剂组合物的润滑剂组合物,其含有密封相容性添加剂和一种或多种用作增加润滑剂组合物的TBN的添加剂的胺化合物,而不引入硫酸盐灰分。

[0252] 在某些实施方案中,本公开提供满足重载发动机润滑剂的ACEA E6,MB p228.51,API C)-4+和API CJ-4规范中的一个或多个的性能标准的润滑剂组合物。

[0253] 在某些实施方案中,本发明提供了一种配备有废气再循环(EGR)系统(例如,冷凝的EGR系统和颗粒捕集器)的重载柴油发动机,该发动机的曲轴箱用润滑剂组合物润滑。

[0254] 在某些实施方案中,本公开提供了形成具有降低的SASH含量的高TBN润滑剂组合物的方法,其包括将可作用于增加润滑剂组合物的TBN而不引入硫酸盐灰分的添加剂的

一种或多种胺化合物掺入润滑剂组合中,和掺入密封相容性添加剂。

[0255] 润滑剂组合可以与水不反应。与水不反应是指,少于5,4,3,2,1,0.5或0.1重量%的润滑剂组合在1个大气压的压力和25℃下与水反应。

[0256] 在各种实施方案中,润滑剂组合基本上不含水,例如,以润滑剂组合物的总重量为基础计,润滑剂组合包括小于5,小于4,小于3,小于2,小于1,小于0.5或小于0.1重量%的水。可选地,润滑剂组合可以完全不含水。

[0257] 润滑剂组合可以是一种润滑剂组合,例如曲轴箱润滑剂组合,以润滑剂组合物的总重量为基础计,其具有至少3,至少4,至少5,至少6,至少7,或至少8重量%的总添加剂处理率。可选地,以润滑剂组合物的总重量为基础计,润滑剂组合可具有3至20,4至18,5至16,或6至14重量%的总添加剂处理率。术语“总添加剂处理率”是指包括在润滑剂组合物中的添加剂的总重量百分比。在总添加剂处理率中占有份额的添加剂包括但不限于:密封相容性添加剂(即环氧化合物,卤素化合物,和/或环硼氧烷化合物),胺化合物,分散剂,清净剂,胺类抗氧化剂,酚类抗氧化剂,消泡添加剂,抗磨添加剂,倾点降低剂,粘度改性剂,以及它们的组合。在某些实施方案中,添加剂是润滑剂组合物中除基础油之外的任何化合物。换言之,总添加剂处理率计算不将基础油算作添加剂。

[0258] 添加剂包可包括但不限于:密封相容性添加剂(即环氧化合物,卤素化合物,磺酸酯和/或环硼氧烷化合物),胺化合物,分散剂,清净剂,胺类抗氧化剂,酚类抗氧化剂,消泡添加剂,抗磨添加剂,倾点降低剂,粘度改性剂,以及它们的组合。以润滑剂组合物的总重量为基础计,润滑剂组合可以以至少3,至少4,至少5,至少6,至少7,或至少8重量%的量包括添加剂包。可选地,以润滑剂组合物的总重量为基础计,润滑剂组合可以以3至20,4至18,5至16,或6至14重量%的量包含添加剂包。在一些实施方案中,添加剂包不将基础油的重量算作添加剂。尽管不是必需的,但添加剂包包括润滑剂组合物中除基础油之外的所有化合物。然而,应当理解,某些单独的组分可以独立地和单独地添加到润滑剂组合物中,与将添加剂包添加到润滑剂组合物中分开,但是一旦被单独地添加到润滑剂组合物中的添加剂与其它添加剂一起存在于润滑剂组合物中,其仍然被认为是添加剂包的一部分。

[0259] 添加剂包指密封相容性添加剂(即环氧化合物,环硼氧烷化合物,磺酸酯和/或卤素化合物)、胺化合物、分散剂、清净剂、胺类抗氧化剂、酚类抗氧化剂、消泡添加剂、抗磨添加剂、倾点降低剂、粘度改性剂或其组合在溶液、混合物、浓缩物或共混物(如润滑剂组合物)中的总量。在一些实施方案中,术语“添加剂包”不要求这些添加剂在添加到基础油之前物理包装在一起或共混在一起。因此,包括各自分别添加到基础油中的密封相容性添加剂和分散剂的基础油可以解释为包括包含密封相容性添加剂和分散剂的添加剂包的润滑剂组合物。在其它实施方案中,添加剂包是指密封相容性添加剂、胺化合物,分散剂、清净剂、胺类抗氧化剂、酚类抗氧化剂、消泡添加剂,抗磨添加剂、倾点降低剂、粘度改性剂或其组合的共混物。添加剂包可以共混入基础油中以制备润滑剂组合物。

[0260] 当添加剂包与预定量的基础油组合时,可以配制添加剂包以在润滑剂组合物中提供所需的浓度。应当理解,贯穿本公开的润滑剂组合物的大多数提及内容也适用于添加剂包的描述。例如,应当理解,添加剂包可以包括或排除与润滑剂组合物相同的组分,虽然以不同的量。

[0261] 在一个实施方案中,润滑剂组合物通过ASTM D4951的磷含量。ASTM D4951是通过

电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-OES) 测定润滑剂组合中添加元素的标准测试方法。

[0262] 在另一个实施方案中, 润滑剂组合物通过 ASTM D6795, 其是用于测量在用水和干冰处理和短 (30 分钟) 加热时间后对润滑剂组合物的可过滤性的影响的标准测试方法。ASTM D6795 模拟了新发动机试车一段短时间然后在油中具有一些水的情况下长时间储存时可能遇到的问题。ASTM D6795 设计用于确定润滑剂组合物形成可堵塞油过滤器的沉淀物的倾向。

[0263] 在另一个实施方案中, 润滑剂组合物通过 ASTM D6794, 其是用于测量在用各种量的水处理和长 (6 小时) 加热时间后对润滑剂组合物的可过滤性的影响的标准测试方法。ASTM D6794 模拟了新发动机试车一段短时间然后在具有一些水的油中长时间储存时可能遇到的问题。ASTM D6794 也设计用于确定润滑剂组合物形成可堵塞油过滤器的沉淀物的倾向。

[0264] 在另一个实施方案中, 润滑剂组合物通过 ASTM D6922, 其是用于测定润滑剂组合物中的均匀性和混溶性的标准测试方法。ASTM D6922 设计用于确定润滑剂组合物是否均质以及是否将保持均质, 以及在经受规定的温度变化循环后润滑剂组合物是否与某些标准参考油混溶。

[0265] 在另一个实施方案中, 润滑剂组合物通过 ASTM D5133, 其是使用温度扫描技术的润滑油的低温、低剪切速率、粘度/温度依赖性的标准测试方法。润滑剂组合物的低温、低剪切粘度行为决定了润滑剂组合物是否将以足以立即防止发动机损坏或在低温启动后最终防止发动机损坏的量流入机油箱入口滤网、然后流到油泵、然后流到发动机中需要润滑的位置。

[0266] 在另一个实施方案中, 润滑剂组合物通过 ASTM D5800 和/或 ASTM D6417, 两者都是用于测定润滑剂组合物的蒸发损失的测试方法。蒸发损失在发动机润滑中是特别重要的, 因为在高温发生时, 润滑剂组合物的一部分可以蒸发并因此改变润滑剂组合物的性质。

[0267] 在另一个实施方案中, 润滑剂组合物通过 ASTM D6557, 其是用于评价润滑剂组合物的防锈特性的标准测试方法。ASTM D6577 包括用于评价润滑剂组合物的防锈能力的球锈测试 (BRT) 程序。该 BRT 方法特别适用于在低温和酸性使用条件下评价润滑剂组合物。

[0268] 在另一个实施方案中, 润滑剂组合物通过 ASTM D4951 的硫含量。ASTM D4951 是通过 ICP-OES 测定润滑剂组合中添加元素的标准测试方法。此外, 润滑剂组合物还通过 ASTM D2622, 其是通过波长色散 X 射线荧光光谱法测定石油产品中的硫的标准测试方法。

[0269] 在另一个实施方案中, 润滑剂组合物通过 ASTM D6891, 其是用于评估顺序 IVA 火花点火发动机中的润滑剂组合物的标准测试方法。ASTM D6891 设计用于模拟长时间发动机空转车辆操作。具体地, ASTM D6891 测量润滑剂组合物控制配备有顶置气门机构和滑动凸轮从动件的火花点火发动机的凸轮轴叶片磨损的能力。

[0270] 在另一个实施方案中, 润滑剂组合物通过 ASTM D6593, 其是评价润滑剂组合物用于抑制在用汽油燃料和在低温、轻载条件下运行的火花点火内燃机中的沉积物形成的标准测试方法。ASTM D6593 设计用于评价润滑剂组合物在故意选择的加速沉积物形成的操作条件下对发动机沉积物的控制。

[0271] 在另一个实施方案中, 润滑剂组合物通过 ASTM D6709, 其是用于评价在顺序 VIII

火花点火发动机中的润滑剂组合物的标准测试方法。ASTM D6709设计用于评价润滑剂组合物,以保护发动机免受轴承重量损失。

[0272] 在另一个实施方案中,润滑剂组合物通过ASTM D6984-用于评价序列IIIF, Spark-Ignition中的汽车发动机油的标准测试方法。换言之,在测试结束时润滑剂组合物的粘度增加相对于在测试开始时润滑剂组合物的粘度小于275%。

[0273] 在另一个实施方案中,润滑剂组合物通过以下标准测试方法中的两种,三种,四种或更多种:ASTM D4951、ASTM D6795、ASTM D6794、ASTM D6922、ASTM D5133、ASTM D6557、ASTM D6891、ASTM D2622、ASTM D6593、和ASTM D6709。

[0274] 润滑剂组合物或添加剂包可以进一步包括分散剂。分散剂可以是聚亚烷基胺。聚亚烷基胺包括聚亚烷基结构部分。聚亚烷基结构部分是相同或不同、直链或支化链的C₂₋₆烯烃单体的聚合产物。合适的烯烃单体的实例是乙烯,丙烯,1-丁烯,异丁烯,1-戊烯,2-甲基丁烯,1-己烯,2-甲基戊烯,3-甲基戊烯和4-甲基戊烯。聚亚烷基结构部分的重均分子量为200至10000、500至10000或800至5000。

[0275] 在一个实施方案中,聚亚烷基胺衍生自聚异丁烯。特别合适的聚异丁烯被称为具有高含量的末端双键的“高反应性”聚异丁烯。末端双键是通式XIV中所示类型的 α -烯属双键:

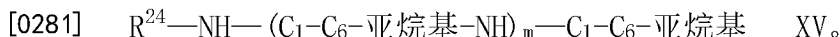


[0277] 通式XIV中所示的键称为亚乙烯基双键。合适的高反应性聚异丁烯是例如具有大于70、80或85摩尔%的亚乙烯基双键分数的聚异丁烯。特别优选具有均匀的聚合物骨架的聚异丁烯。均匀的聚合物骨架特别地具有由至少85、90或95重量%的异丁烯单元组成的那些聚异丁烯。这种高反应性聚异丁烯通常具有在上述范围内的数均分子量。此外,高反应性聚异丁烯可具有1.05至7,或1.1至2.5的多分散性。高反应性聚异丁烯可具有小于1.9或小于1.5的多分散性。多分散性是指重均分子量M_w除以数均分子量M_n的商。

[0278] 胺分散剂可以包括衍生自琥珀酸酐并且具有羟基和/或氨基和/或酰氨基和/或酰亚胺基的结构部分。例如,分散剂可以衍生自聚异丁烯基琥珀酸酐,其可通过使重均分子量为500至5000的常规或高反应性聚异丁烯与马来酸酐经由热途径反应或通过氯化的聚异丁烯而获得。例如,可以使用具有脂族多胺的衍生物,如乙二胺,二亚乙基三胺,三亚乙基四胺或四亚乙基五胺。

[0279] 为了制备聚亚烷基胺,聚烯烃组分可以以已知的方式胺化。示例性方法通过在合适的氮化合物的存在下通过加氢甲酰化和随后的还原胺化制备氧代中间体来进行。

[0280] 分散剂可以是通式XV的聚(氧烷基)基团或多亚烷基多胺基团:



[0282] 其中m是1至5的整数,R²⁴是氢原子或具有1至6个碳原子的烃基,其中C₁-C₆亚烷基代表烷基的相应桥连类似物。分散剂也可以是由1-10个C₁-C₄亚烷基亚胺基团组成的多亚烷基亚胺基团;或者与它们键合到的氮原子一起为任选地取代的5至7元杂环;其任选被一至

三个C₁-C₄烷基取代并任选带有一个另外的环杂原子,如氧或氮。

[0283] 合适的烯基的实例包括具有2至18个碳原子的烷基的单不饱和或多不饱和的(如单不饱和或二不饱和)类似物,其中双键可以在烃链中的任何位置。

[0284] C₄-C₁₈环烷基的实例包括环丁基,环戊基和环己基,以及其被1至3个C₁-C₄烷基取代的类似物。C₁-C₄烷基例如选自甲基、乙基、异丙基或正丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。

[0285] 芳基烷基的实例包括C₁-C₁₈烷基和衍生自单环或双环稠合或非稠合的4-至7-元(特别是6元)的芳族或杂芳族基团的芳基,如苯基,吡啶基,萘基和联苯基。

[0286] 如果使用除了上述分散剂之外的另外的分散剂,这些分散剂可以是各种类型的。分散剂的合适实例包括聚丁烯基琥珀酰胺或酰亚胺,聚丁烯基膦酸衍生物和碱性镁、钙和钡的磺酸盐和酚盐,琥珀酸酯和烷基酚胺(曼尼希碱)及其组合。

[0287] 如果使用,分散剂可以以各种量使用。以润滑剂组合物的总重量为基础计,分散剂可以以0.01至15,0.1至12,0.5至10或1至8重量%的量存在于润滑剂组合物中。可选地,分散剂可以以小于15,小于12,小于10,小于5或小于1重量%的量存在,各自以润滑剂组合物的总重量为基础计。

[0288] 在添加剂包中,分散剂、胺化合物和密封相容性添加剂的总重量小于50重量%,小于45重量%,小于40重量%,小于35重量%或小于30重量%的添加剂包,以添加剂包的总重量为基础计。

[0289] 润滑剂组合物或添加剂包可以进一步包括抗磨添加剂,所述抗磨添加剂任选地包含磷。抗磨添加剂可包括含硫和/或磷和/或卤素的化合物,例如硫化烯烃和植物油,烷基化的磷酸三苯基酯,磷酸三甲苯基酯,磷酸三甲酚基酯,氯化石蜡,烷基和芳基二硫化物和三硫化物,磷酸单-和二烷基酯的胺盐,甲基膦酸的胺盐,二乙醇氨基甲基甲苯基三唑,双(2-乙基己基)氨基甲基甲苯基三唑,2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑的衍生物,3-[(二异丙氧基膦基亚硫酰基)硫代]丙酸乙酯,硫代磷酸三苯基酯(三苯基硫代磷酸酯),硫代磷酸三(烷基苯基)酯及其混合物,硫代磷酸二苯基单壬基苯基酯,硫代磷酸异丁基苯基二苯基酯,3-羟基-1,3-硫杂磷杂庚烷-3-氧化物的十二烷基胺盐,三硫代磷酸5,5,5-三[2-乙酸异辛基酯],2-巯基苯并噻唑的衍生物如1-[N,N-双(2-乙基己基)氨基甲基]-2-巯基-1H-1,3-苯并噻唑,乙氧基羰基-5-辛基二硫代氨基甲酸酯和/或其组合。

[0290] 在一些实施方案中,抗磨添加剂可以示例为二烷基二硫代磷酸盐。二烷基二硫代磷酸盐可以由以下通式XVI表示:

[0291] $[R^{25}O(R^{26}O)PS(S)]_2M$ XVI。

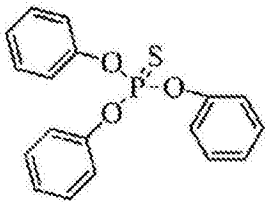
[0292] 其中R²⁵和R²⁶各自为独立地具有1至30,1至20,1至15,1至10,或1至5个碳原子的烃基,其中M是金属原子或铵基。例如,R²⁵和R²⁶可各自独立地为C₁₋₂₀烷基,C₂₋₂₀链烯基,C₃₋₂₀环烷基,C₁₋₂₀芳烷基或C₃₋₂₀芳基。由R²⁵和R²⁶表示的基团可以是取代的或未取代的。由R²⁵和R²⁶基团表示的烃基可以具有与如上对通式III中的R⁸所述的相同的含义。金属原子可以选自铝、铅、锡、锰、钴、镍或锌。铵基团可以衍生自氨或伯胺、仲胺或叔胺。铵基团可以是式R²⁷R²⁸R²⁹R³⁰N⁺,其中R²⁷,R²⁸,R²⁹和R³⁰各自独立地表示氢原子或具有1至150个碳原子的烃基。在某些实施方案中,R²⁷,R²⁸,R²⁹和R³¹可各自独立地为具有4至30个碳原子的烃基。由R²⁷,R²⁸,R²⁹和R³¹表示的烃基可以具有与通式III中的R⁸相同的含义。在一个实施方案中,二烷基二硫

代磷酸盐是二烷基二硫代磷酸锌。润滑剂组合物可以包括不同的二烷基二硫代磷酸盐的混合物。

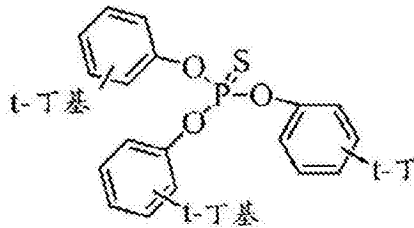
[0293] 在某些实施方案中,对 R^{25} 和 R^{26} ,二烷基二硫代磷酸盐包括伯和仲烷基的混合物,其中仲烷基以主要摩尔比例存在,例如至少60,至少75,或至少85摩尔%,以二烷基二硫代磷酸盐中烷基的摩尔数计。

[0294] 在一些实施方案中,抗磨添加剂可以是无灰的。抗磨添加剂可以进一步定义为磷酸盐。在另一个实施方案中,抗磨添加剂进一步定义为亚磷酸盐。在又一个实施方案中,抗磨添加剂进一步定义为硫代磷酸盐。抗磨添加剂可以可选地进一步定义为二硫代磷酸盐。在一个实施方案中,抗磨添加剂进一步定义为二硫代磷酸盐。抗磨添加剂还可以包括胺,例如仲胺或叔胺。在一个实施方案中,抗磨添加剂包括烷基和/或二烷基胺。下面立即阐述抗磨添加剂的合适的非限制性实例的结构:

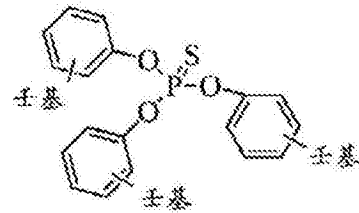
[0295]



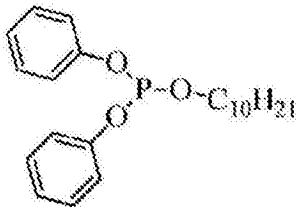
硫代磷酸三苯基酯



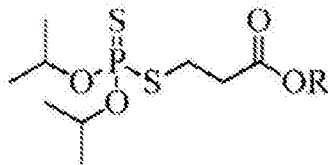
丁基化硫代磷酸三苯基酯



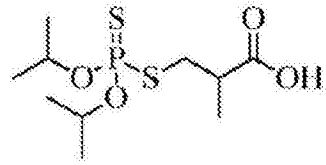
硫代磷酸壬基三苯基酯



癸基亚磷酸二苯酯

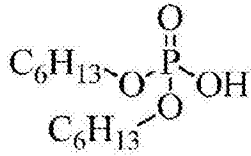


中性二硫代磷酸二烷基酯

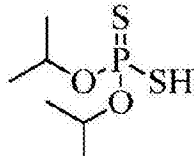


酸性二硫代磷酸二烷基酯

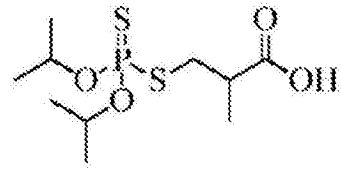
[0296]



+



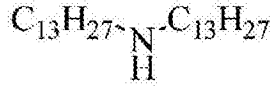
+



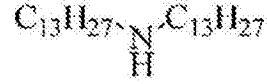
+



胺磷酸盐+
双十三烷基胺



二硫代磷酸异丙酯+
双十三烷基胺



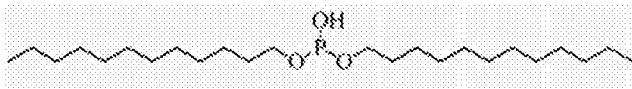
酸性二硫代磷酸二烷基酯+
双十三烷基胺



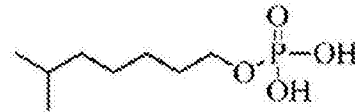
膦酸二甲基十八烷基酯



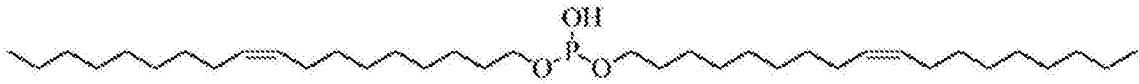
磷酸异辛酯 + C₁₂-C₁₄胺



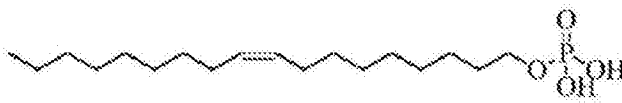
双月桂基亚磷酸氢盐



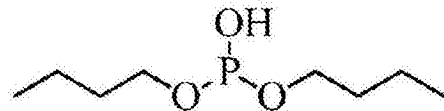
磷酸异辛酯 + C₁₂-C₁₄胺



二油基亚磷酸氢盐



磷酸油基酯



二丁基亚磷酸氢盐

[0297] 抗磨添加剂可以以0.1至20,0.5至15,1至10,0.1至5,0.1至1,0.1至0.5或0.1至1.5重量%的量存在于润滑剂组合物中,各自以润滑剂组合物的总重量为基础计。可选地,抗磨添加剂可以以小于20,小于10,小于5,小于1,小于0.5或小于0.1重量%的量存在,各自以润滑剂组合物的总重量为基础计。添加剂包还可以包括0.1至20,0.5至15,1至10,0.1至5,0.1至1,0.1至0.5或0.1至1.5重量%的含磷的抗磨添加剂,每种基于添加剂包的总重量。

[0298] 润滑剂组合物或添加剂包可以另外包括一种或多种添加剂,以改进润滑剂组合物的各种化学和/或物理性质。这些添加剂可以是除了密封相容性添加剂之外的添加剂,可以

是除了密封相容性添加剂和胺化合物的组合之外的添加剂,或者与胺化合物、密封相容性添加剂和抗磨添加剂组合。一种或多种添加剂的具体实例包括抗氧化剂、金属减活化剂(或钝化剂),防锈剂,粘度指数改进剂,倾点降低剂,分散剂,清净剂和抗摩添加剂。各添加剂可以单独使用或组合使用。如果使用的话,一种或多种添加剂可以以各种量使用。润滑剂组合可以添加几种辅助组分来配制以实现用于某些应用中的某些性能目标。例如,润滑剂组合可以是防锈和氧化润滑剂配制剂,液压润滑剂配制剂,涡轮润滑油和内燃机润滑剂配制剂。因此,预期可以配制基础油以实现如下所述的这些目的。

[0299] 如果使用,抗氧化剂可以为各种类型的。合适的抗氧化剂包括烷基化的单酚,例如2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚,2-叔丁基-4,6-二甲基苯酚,2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚,2,6-二叔丁基-4-正丁基苯酚,2,6-二叔丁基-4-异丁基苯酚,2,6-二环戊基-4-甲基苯酚,2-(α -甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚,2,6-二-十八烷基-4-甲基苯酚,2,4,6-三环己基苯酚,2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚,2,6-二壬基-4-甲基苯酚,2,4-二甲基-6-(1'-甲基十一烷-1'-基)苯酚,2,4-二甲基-6-(1'-甲基十七烷-1'-基)苯酚,2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三烷-1'-基)苯酚,及其组合。

[0300] 合适的抗氧化剂的其它实例包括烷基硫代甲基酚,例如2,4-二辛基硫代甲基-6-叔丁基苯酚,2,4-二辛基硫代甲基-6-甲基苯酚,2,4-二辛基硫代甲基-6-乙基苯酚,2,6-双十二烷基硫代甲基-4-壬基苯酚,及其组合。也可以使用氢醌和烷基化的氢醌,例如2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚,2,5-二叔丁基氢醌,2,5-二叔戊基氢醌,2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚,2,6-二叔丁基氢醌,2,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚,3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚,硬脂酸3,5-二叔丁基-4-羟基苯基酯,己二酸双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)酯以及它们的组合。

[0301] 此外,也可以使用羟基化的硫代二苯基醚,例如2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯酚),2,2'-硫代双(4-辛基苯酚),4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚),4,4'-硫代双(6-叔丁基-2-甲基苯酚),4,4'-硫代双-(3,6-二仲戊基苯酚),4,4'-双-(2,6-二甲基-4-羟基苯基)二硫化物,及其组合。

[0302] 还预期亚烷基双酚,例如2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚),2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚),2,2'-亚甲基双[4-甲基-6-(α -甲基环己基)苯酚],2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚),2,2'-亚甲基双(6-壬基-4-甲基苯酚),2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯酚),2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚),2,2'-亚乙基双(6-叔丁基-4-异丁基苯酚),2,2'-亚甲基双[6-(α -甲基苄基)-4-壬基苯酚],2,2'-亚甲基双[6-(α , α' -二甲基苄基)-4-壬基苯酚],4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚),4,4'-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲基苯酚),1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷,2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚,1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷,1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-3-正十二烷基巯基丁烷,乙二醇双[3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苯基)丁酸酯],双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基-苯基)二环戊二烯,双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]对苯二甲酸酯,1,1-双-(3,5-二甲基-2-羟基苯基)丁烷,2,2-双-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙烷,2,2-双-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基巯基丁烷,1,1,5,5-四-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷及其组合可用作润滑剂组合物中的抗氧化剂。

[0303] 也可使用O-,N-和S-苄基化合物,例如3,5,3',5'-四叔丁基-4,4'-二羟基二苄基醚,十八烷基-4-羟基-3,5-二甲基苄基巯基乙酸酯,三-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)胺,双(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)二硫醇对苯二甲酸酯,双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫醚,异辛基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基巯基乙酸酯及其组合。

[0304] 羟基苄基化的丙二酸酯,例如二-十八烷基-2,2-双-(3,5-二叔丁基-2-羟基苄基)-丙二酸酯,二-十八烷基-2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)-丙二酸酯,二-十二烷基巯基乙基-2,2-双-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯,双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]-2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯及其组合也适合用作抗氧化剂。

[0305] 也可以使用三嗪化合物,例如2,4-双(辛基巯基)-6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪,2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪,2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪,2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,2,3-三嗪,1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯,1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基乙基)-1,3,5-三嗪,1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙酰基)-六氢-1,3,5-三嗪,1,3,5-三-(3,5-双环己基-4-羟基苄基)-异氰脲酸酯及其组合。

[0306] 抗氧化剂的另外的实例包括芳族羟基苄基化合物,例如1,3,5-三-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯,1,4-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,3,5,6-四甲基苯,2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯酚,及其组合。也可以使用苄基膦酸酯,例如二甲基-2,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯,二乙基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯,二-十八烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯,二-十八烷基-5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基膦酸酯,3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸的单乙基酯的钙盐,及其组合。此外,酰氨基酚,例如4-羟基月桂酰苯胺,4-羟基硬脂酰苯胺和N-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)氨基甲酸辛酯。

[0307] 也可以使用[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸与一元醇或多元醇的酯,所述一元醇或多元醇例如,甲醇,乙醇,十八烷醇,1,6-己二醇,1,9-壬二醇,乙二醇,1,2-丙二醇,新戊二醇,硫代二乙二醇,二乙二醇,三乙二醇,季戊四醇,三(羟乙基)异氰脲酸酯,N,N'-双(羟乙基)草酰胺,3-硫杂十一烷醇,3-硫杂十五烷醇,三甲基己二醇,三羟甲基丙烷,4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷及其组合。也可以使用β-(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基)丙酸与一元醇或多元醇的酯,所述一元醇或多元醇例如,甲醇,乙醇,十八烷醇,1,6-己二醇,1,9-壬二醇,乙二醇,1,2-丙二醇,新戊二醇,硫代二乙二醇,二乙二醇,三乙二醇,季戊四醇,三(羟乙基)异氰脲酸酯,N,N'-双(羟乙基)草酰胺,3-硫杂十一烷醇,3-硫杂十五烷醇,三甲基己二醇,三羟甲基丙烷,4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷及其组合。

[0308] 合适的抗氧化剂的其它实例包括包含氮的那些,例如β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸的酰胺,例如N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙酰基)六亚甲基二胺,N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基-丙酰基)三亚甲基二胺,N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙酰基)肼。抗氧化剂的其它合适的实例包括胺类抗氧化剂,例如N,N'-二异丙基-对苯二胺,N,N'-二仲丁基-对苯二胺,N,N'-双(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺,N,N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)-对苯二胺,N,N'-双(1-甲基庚基)-对苯二胺,N,N'-双环己基-对苯二胺,N,N'-二苄基-对苯二胺,N,N'-双(2-萘基)-对苯二胺,N-异丙基-N'-苄基-对苯二胺,N-(1,3-二

甲基-丁基)-N'-苯基-对苯二胺,N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-对苯二胺,N-环己基-N'-苯基-对苯二胺,4-(对甲苯氨磺酰基)二苯基胺,N,N'-二甲基-N,N'-二仲丁基-对苯二胺,二苯基胺,N-烯丙基二苯基胺,4-异丙氧基二苯基胺,N-苯基-1-萘胺,N-苯基-2-萘胺,辛基化的二苯基胺,例如p,p'-二叔辛基二苯基胺,4-正丁基氨基苯酚,4-丁酰基氨基苯酚,4-壬酰基氨基苯酚,4-十二烷酰基氨基苯酚,4-十八烷酰基氨基苯酚,双(4-甲氧基苯基)胺,2,6-二叔丁基-4-二甲基氨基甲基苯酚,2,4'-二氨基二苯基甲烷,4,4'-二氨基二苯基甲烷,N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷,1,2-双[(2-甲基-苯基)氨基]乙烷,1,2-双(苯基氨基)丙烷,(邻-甲苯基)双胍,双[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺,叔辛基化的N-苯基-1-萘胺,单-和二烷基化的叔丁基/叔辛基二苯基胺的混合物,单-和二烷基化的异丙基/异己基二苯基胺的混合物,单-和二烷基化的叔丁基二苯基胺的混合物,2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪,吩噻嗪,N-烯丙基吩噻嗪,N,N,N',N'-四苯基-1,4-二氨基丁-2-烯及其组合。

[0309] 合适的抗氧化剂的另外的实例包括脂族或芳族亚磷酸酯,硫代二丙酸或硫代二乙酸的酯,或二硫代氨基甲酸或二硫代磷酸的盐,2,2,12,12-四甲基-5,9-二羟基-3,7,1-三硫杂十三烷和2,2,15,15-四甲基-5,12-二羟基-3,7,10,14-四硫杂十六烷及其组合。此外,可以使用硫化脂肪酯,硫化脂肪和硫化烯烃及其组合。

[0310] 如果使用,抗氧化剂可以以各种量使用。以润滑剂组合物的总重量为基础计,抗氧化剂可以以0.01至5,0.1至3,或0.5至2重量%的量存在于润滑剂组合物中。可选地,以润滑剂组合物的总重量为基础计,抗氧化剂可以小于5,小于3,或小于2重量%的量存在。

[0311] 如果使用,金属减活化剂可以为各种类型的。合适的金属减活化剂包括苯并三唑及其衍生物,因此,例如4-或5-烷基苯并三唑(例如甲苯三唑)及其衍生物,4,5,6,7-四氢苯并三唑和5,5'-亚甲基双苯并三唑;苯并三唑或甲苯三唑的曼尼希碱,例如,1-[双(2-乙基己基)氨基甲基]甲苯三唑和1-[双(2-乙基己基)氨基甲基]苯并三唑;以及烷氧基烷基苯并三唑如1-(壬氧基甲基)苯并三唑,1-(1-丁氧基乙基)苯并三唑和1-(1-环己氧基丁基)甲苯三唑及其组合。

[0312] 合适的金属减活化剂的其它实例包括1,2,4-三唑及其衍生物,以及1,2,4-三唑的曼尼希碱,例如1-[双(2-乙基己基)氨基甲基-1,2,4-三唑;烷氧基烷基-1,2,4-三唑,如1-(1-丁氧基乙基)-1,2,4-三唑;和酰化的3-氨基-1,2,4-三唑,咪唑衍生物,例如4,4'-亚甲基双(2-十一烷基-5-甲基咪唑)和双[(N-甲基)咪唑-2-基]甲醇辛基醚,及其组合。合适的金属减活化剂的其它实例包括含硫杂环化合物,例如2-巯基苯并噻唑,2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑及其衍生物;和3,5-双[二(2-乙基己基)氨基甲基]-1,3,4-噻二唑啉-2-酮,及其组合。金属减活化剂的再另外的实例包括氨基化合物,例如亚水杨基丙二胺,水杨基氨基胍及其盐,及其组合。

[0313] 如果使用,金属减活化剂可以以各种量使用。以润滑剂组合物的总重量为基础计,金属减活化剂可以以0.01至0.1,0.05至0.01,或0.07至0.1重量%的量存在于润滑剂组合物中。可选地,以润滑剂组合物的总重量为基础计,金属减活化剂可以小于1.0,小于0.7,或小于0.5重量%的量存在。

[0314] 如果使用,防锈剂和/或摩擦改进剂可以是各种类型的。防锈剂和/或摩擦改进剂的合适实例包括有机酸,它们的酯,金属盐,例如烷基-和烯基琥珀酸及其与醇、二醇或羟基

羧酸的偏酯,烷基-和烯基琥珀酸的偏酰胺,4-壬基苯氧基乙酸,烷氧基-和烷氧基乙氧基羧酸如十二烷氧基乙酸、十二烷氧基(乙氧基)乙酸,以及N-油酰基肌氨酸,脱水山梨醇单油酸酯,环烷酸铅,链烯基琥珀酸酐,例如十二碳烯基琥珀酸酐,2-羧甲基-1-十二烷基-3-甲基甘油,及其组合。其它实例包括杂环化合物,例如:取代的咪唑啉和噁唑啉,和2-十七碳烯基-1-(2-羟乙基)咪唑啉,含磷化合物,例如:磷酸偏酯或磷酸偏酯的胺盐,含钼化合物如二硫代氨基甲酸钼和其它含硫和磷的衍生物,含硫化合物,例如:二壬基萘磺酸钡,石油磺酸钙,烷硫基取代的脂族羧酸,脂族2-磺基羧酸的酯及其盐,甘油衍生物,例如:甘油单油酸酯,1-(烷基苯氧基)-3-(2-羟乙基)甘油,1-(烷基苯氧基)-3-(2,3-二羟基丙基)甘油和2-羧基烷基-1,3-二烷基甘油,及其组合。

[0315] 如果使用,防锈剂和/或摩擦改进剂可以以各种量使用。以润滑剂组合物的总重量为基础计,防锈剂和/或摩擦改进剂可以以0.01至0.1,0.05至0.01,或0.07至0.1重量%的量存在于润滑剂组合物中。可选地,以润滑剂组合物的总重量为基础计,防锈剂和/或摩擦改进剂可以小于1,小于0.7,或小于0.5重量%的量存在。

[0316] 如果使用,粘度指数改进剂可以为各种类型的。粘度指数改进剂的合适实例包括聚丙烯酸酯,聚甲基丙烯酸酯,乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酸酯共聚物,聚乙烯基吡咯烷酮,聚丁烯,烯烃共聚物,苯乙烯/丙烯酸酯共聚物和聚醚及其组合。

[0317] 如果使用,粘度指数改进剂可以以各种量使用。以润滑剂组合物的总重量为基础计,粘度指数改进剂可以以0.01至20,1至15,或1至10重量%的量存在于润滑剂组合物中。可选地,以润滑剂组合物的总重量为基础计,粘度指数改进剂可以小于10,小于8,或小于5重量%的量存在。

[0318] 如果使用,倾点降低剂可以为各种类型的。倾点降低剂的合适实例包括聚甲基丙烯酸酯和烷基化萘衍生物,及其组合。

[0319] 如果使用,倾点降低剂可以以各种量使用。以润滑剂组合物的总重量为基础计,倾点降低剂可以以0.01至0.1,0.05至0.01,或0.07至0.1重量%的量存在于润滑剂组合物中。可选地,以润滑剂组合物的总重量为基础计,倾点降低剂可以小于1.0,小于0.7,或小于0.5重量%的量存在。

[0320] 如果使用,清净剂可以为各种类型的。清净剂的合适实例包括高碱性或中性金属磺酸盐、酚盐和水杨酸盐,及其组合。

[0321] 如果使用,清净剂可以以各种量使用。以润滑剂组合物的总重量为基础计,清净剂可以以0.01至5,0.1至4,0.5至3或1至3重量%的量存在于润滑剂组合物中。可选地,清净剂可以以小于5,小于4,小于3,小于2或小于1重量%的量存在,以润滑剂组合物的总重量为基础计。

[0322] 根据本发明提供使用和使用的优选润滑剂组合物包括通过CECL-39-T96密封相容性测试的那些。CEC L-39-T96测试包括将含氟聚合物的试样在润滑剂组合物中保持在150℃。然后取出密封件试样并干燥,并评价密封件试样的性能并与未在润滑剂组合物中加热的密封件试样进行比较。评价这些性质的百分比变化以定量含氟聚合物密封件与润滑剂组合物的相容性。将密封相容性添加剂结合到润滑剂组合物中,降低了润滑剂组合物相对于不含密封相容性添加剂的润滑剂组合物劣化密封件的倾向。

[0323] 合格/不合格标准包括在没有预老化的新鲜油中浸渍7天后某些特性的最大变化。

每个特性的最大变化取决于所使用的弹性体的类型、所使用的发动机的类型以及是否使用后处理装置。

[0324] 浸渍前和浸渍后测量的特性包括硬度DIDC(点);拉伸强度(%);断裂伸长率(%);体积变化(%)。对于重型柴油发动机,合格/不合格标准如下表1所示:

[0325] 表1:CEC L-39-T96的含氟聚合物密封相容性

[0326]

重型柴油发动机	
性质	弹性体类型

[0327]

硬度 DIDC, 点	-1/+5
拉伸强度, %	-50/+10
断裂伸长率, %	-60/+10
体积变化, %	-1/+5

[0328] 在这些测试中,如果暴露的试样显示出如下变化则常规润滑剂组合物通过测试:-1%至+5%的硬度变化;-50%至+10%的拉伸强度变化(与未经测试的试样相比);-60%至+10%的断裂伸长率变化(与未测试试样相比);和-1%至+5%的体积变化(与未测试的试样相比)。

[0329] 上述的一些化合物可以在润滑剂组合物中相互作用,使得最终形式的润滑剂组合物的组分可以不同于最初添加或组合在一起的那些组分。由此形成的一些产品,包括在本发明的润滑剂组合物的预期用途中使用本发明的润滑剂组合物时形成的产品,不容易描述或描写。然而,在本发明的润滑剂组合物的预期用途中使用本发明的润滑剂组合物时形成的所有这些改性、反应产物和产品都被明确地预期并因此包括在本文中。本发明的各种实施方案包括一种或多种改性,反应产物和由使用如上所述的润滑剂组合物形成的产物。

[0330] 提供润滑系统的方法。该方法包括使该系统与上述润滑剂组合物接触。该系统还可以包括内燃机。可选地,系统可进一步包括利用润滑剂组合物的任何内燃机或应用。该系统包括至少一个含氟聚合物密封件。

[0331] 该方法可以包括将润滑剂组合物提供给内燃机的曲轴箱,在内燃机的燃烧室中提供燃料,以及在内燃机中燃烧燃料。

[0332] 含氟聚合物密封件可以包括含氟弹性体。含氟弹性体可以根据例如FKM的ASTM D1418和ISO 1629名称分类。含氟弹性体可以包括六氟丙烯(HFP)和偏二氟乙烯(VF2的VDF)的共聚物,四氟乙烯(TFE)、偏二氟乙烯和六氟丙烯的三元共聚物,全氟甲基乙烯基醚(PMVE),TFE和丙烯的共聚物,以及TFE、PMVE和乙烯的共聚物。以含氟聚合物密封件的总重量为基础计,氟含量例如在66至70重量%之间变化。FKM是在聚合物链上具有取代基氟和全氟烷基或全氟烷氧基的聚亚甲基类型的氟橡胶。

[0333] 此外,提供了形成润滑剂组合物的方法。该方法包括将基础油和密封相容性添加剂、以及任选的胺化合物和/或抗磨添加剂混合。胺化合物和密封相容性添加剂可以以任何方便的方式结合到基础油中。因此,胺化合物和密封相容性添加剂可以通过以所需的浓度水平分散或溶解在基础油中而直接添加到基础油中。可选地,可将基础油直接加入到胺化合物和密封相容性添加剂中,同时搅拌,直到胺化合物和密封相容性添加剂以所需的浓度水平提供。这种共混可以在环境温度或更低的温度下进行,例如30,25,20,15,10或5℃。

[0334] 实施例

[0335] 不受限制,在下面的实施例中,通过用胺化合物或密封相容性添加剂对市售的API-CJ4,ACEA E重载发动机油(“参考润滑剂”)进行顶部处理直至达到同质来配制示例性润滑剂组合物。某些实例包括参考润滑剂。其它实例包括与胺化合物和/或密封相容性添加剂组合的参考润滑剂。

[0336] 实施例2-5中使用的胺化合物是三(2-乙基己基)胺。实施例4和5中使用的密封相容性添加剂是3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯。

[0337] 每个实施例的参考润滑剂和任何另外的组分的相应量显示在下表2-3中:

[0338] 表2:实施例#1-#5的配制剂

[0339]

实施例#	1	2	3	4	5
参考润滑剂(g)	800	784	776	778	770
密封相容性添加剂(g)	0	0	0	6	6
胺化合物(g)	0	16	24	16	24
总重量(g)	800	800	800	800	800

[0340] 根据工业标准CEC L-39-T96密封相容性测试来测试示例性润滑剂组合物的密封相容性。CEC-L-39-T96密封相容性测试通过在润滑剂组合物中加入密封件或垫片,将其中含有密封件的润滑剂组合物加热至高温,并保持高温一段时间来进行。然后移除并干燥密封件,并评估密封件的机械性能并与未在润滑剂组合物中加热的密封件试样进行比较。分析这些性质的百分比变化以评估该密封件与润滑剂组合物的相容性。

[0341] 密封相容性测试的结果如下表3所示:

[0342] 表3:密封相容性测试结果-实施例#1-5

[0343]

实施例 #	1		2		3		4		5	
体积变化 (%)	1.1	1.0	0.9	0.8	0.9	0.9	0.7	0.8	1.2	1.0
点硬度 DIDC	6	5	6	6	5	5	2	2	3	3
拉伸强度 (%)	-62	-54	-65	-64	-66	-65	-50	-50	-50	-50
断裂伸长率 (%)	-46	-47	-64	-64	-66	-65	-46	-45	-45	-44

[0344] 根据上述教导,本公开的许多修改和变化是可能的,并且本公开可以以与在所附权利要求的范围内具体描述的不同的方式实施。本文明确涵盖独立权利要求和单项及多项从属的从属权利要求的所有组合的主题。应当理解,所附权利要求不限于具体实施方式中描述的具体化合物、组合物或方法,其可以在落入所附权利要求的范围内的特定实施方案之间变化。关于在此依赖于用于描述各种实施方案的特定特征或方面的任何马库什组,应当理解,可以从相应马库什组的每个成员获得不同的、特殊的和/或意想不到的结果(独立于所有其它马库什成员)。可以单独地或组合地依赖马库什组的每个成员,并且为所附权利要求的范围内的具体实施方案提供足够的支持。

[0345] 本文明确涵盖独立权利要求和单项及多项从属(介于两者之间或其他)的从属权利要求的所有组合的主题。实例包括但不限于以下:

[0346] 权利要求3可以从属于权利要求1或2;权利要求4可以从属于权利要求1-3;

[0347] 权利要求5可以从属于权利要求1至4中的任一项;

[0348] 权利要求6可以从属于权利要求1至5中的任一项;

[0349] 权利要求7可以从属于权利要求1至6中的任一项;

[0350] 权利要求8可以从属于权利要求1至7中的任一项;

[0351] 权利要求9可以从属于权利要求1至8中的任一项;

[0352] 权利要求13可以从属于权利要求11至12中的任一项;

[0353] 权利要求14可以从属于权利要求11至13中的任一项;

[0354] 权利要求13可以从属于权利要求10至12中的任一项;和

[0355] 权利要求14可以从属于权利要求10至13中的任一项。

[0356] 如上所述,润滑剂组合物可包括不同量的一种或多种上述添加剂。某些添加剂的代表性量如下所述:

[0357]

实施例#	范围#1	范围#2	范围#3
密封相容性添加剂(重量%)	0.1-10	0.1-5	0.1-2
胺化合物(重量%)	0-10	0.1-5	0.1-3
抗磨添加剂(重量%)	0-10	0.1-5	0.1-2
胺分散剂(重量%)	0-20	0.1-15	0.1-10
抗氧化剂(重量%)	0-10	0.1-5	0.1-2
基础油	余量	余量	余量

[0358] 还应当理解,在描述本公开的各种实施方案时所依赖的任何范围和子范围独立地和共同地落入所附权利要求的范围内,并且被理解为描述和预期包括整个和/或其中的分数值,即使这些值在本文中并没有明确写出。本领域技术人员容易地认识到,所列举的范围和子范围充分描述和实现了本公开的各种实施方案,并且这样的范围和子范围可以进一步划分为相关范围的一半,三分之一,四分之一,五分之一等。仅作为一个实例,“0.1至0.9”的范围可进一步描述为下三分之一,即0.1至0.3,中三分之一,即0.4至0.6,以及上三分之一,即0.7至0.9,其单独地和共同地在所附权利要求的范围内,并且可以单独地和/或共同地被依赖,并且为所附权利要求的范围内的具体实施方案提供足够的支持。此外,关于定义或修改范围的语言(例如“至少”,“大于”,“小于”,“不大于”等),应当理解,这种语言包括子范围

和/或上限或下限。作为另一个示例，“至少10”的范围固有地包括从至少10到35的子范围，从至少10到25的子范围，从25到35的子范围等等，并且每个子范围可以独立地和/或共同地被依赖，并且为所附权利要求的范围内的具体实施方案提供足够的支持。最后，可以依赖所公开的范围内的单个数字，并且在所附权利要求的范围内的具体实施方案提供足够的支持。例如，范围“从1到9”包括各种单个整数，如3，以及包括小数点(或分数)，例如4.1的单个数字，其可以被依赖并且在所附权利要求的范围内的具体实施方案提供足够的支持。