



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102307976 A

(43) 申请公布日 2012.01.04

(21) 申请号 200980156261.X *C10M 133/16* (2006.01)
(22) 申请日 2009.12.08 *C10M 141/08* (2006.01)
(30) 优先权数据 *C10M 141/10* (2006.01)
61/120,932 2008.12.09 US
(85) PCT申请进入国家阶段日
2011.08.08
(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2009/067091 2009.12.08
(87) PCT申请的公布数据
W02010/077630 EN 2010.07.08
(71) 申请人 卢布里佐尔公司
地址 美国俄亥俄州
(72) 发明人 S·L·巴特利 M·R·贝克
S·巴苏
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 李颖 林柏楠
(51) Int. Cl.
C10M 129/76 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54) 发明名称
含衍生自羟基羧酸的化合物的润滑组合物

(57) 摘要
本发明涉及包括 (a) 衍生自羟基羧酸的化合物, 和 (b) 润滑粘度的油的润滑组合物。本发明进一步提供所述润滑组合物用于润滑防滑减速器的用途。

1. 润滑防滑差速器的方法,包括向所述防滑差速器供应包含以下组分的润滑组合物:
(a) 羟基羧酸的衍生物,和 (b) 润滑粘度的油。
2. 权利要求 1 的方法,其中所述羟基羧酸的衍生物是羟基多元羧酸的衍生物。
3. 权利要求 2 的方法,其中所述羟基多元羧酸的衍生物选自羟基羧酸二酯、羟基羧酸二-酰胺、羟基羧酸酰亚胺、羟基羧酸二-酰亚胺、羟基羧酸酯-酰胺、羟基羧酸酯-酰亚胺和羟基羧酸酰亚胺-酰胺。
4. 上述权利要求 2-3 任一项的方法,其中所述羟基多元羧酸的衍生物选自羟基羧酸酰亚胺、羟基羧酸二-酰亚胺、羟基羧酸酯-酰亚胺和羟基羧酸酰亚胺-酰胺。
5. 上述权利要求 2-4 任一项的方法,其中所述羟基多元羧酸的衍生物选自羟基羧酸酰亚胺和羟基羧酸二-酰亚胺。
6. 上述权利要求 2-5 任一项的方法,其中所述羟基多元羧酸的衍生物是酒石酸的衍生物、柠檬酸的酰亚胺衍生物或它们的混合物。
7. 上述权利要求 2-6 任一项的方法,其中所述羟基多元羧酸的衍生物是酒石酸的酰亚胺衍生物、柠檬酸的酰亚胺衍生物或它们的混合物。
8. 上述权利要求 2-7 任一项的方法,其中所述羟基多元羧酸的衍生物是酒石酸的酰亚胺衍生物,或它们的混合物。
9. 上述权利要求 1-8 任一项的方法,其中所述羟基羧酸的衍生物按润滑组合物的 0.1wt% -5wt%,或 0.2wt% -3wt%,或大于 0.2wt%至 3wt%的量存在。
10. 上述权利要求 1-9 任一项的方法,还包括含硫化合物。
11. 权利要求 10 的方法,其中所述含硫化合物是二巯基噻二唑或衍生物,或它们的混合物。
12. 权利要求 10 的方法,其中所述含硫化合物是多硫化合物或硫化烯烃。
13. 上述权利要求 1-12 任一项的方法,其中所述润滑组合物还包含含磷化合物。
14. 权利要求 13 的方法,其中所述含磷化合物是磷酸酯的胺盐。
15. 权利要求 14 的方法,其中所述磷酸酯的胺盐是 (i) 磷酸的羟基-取代的二酯的胺盐或 (ii) 磷酸的磷酸化羟基-取代的二-或三-酯的胺盐。
16. 上述权利要求 1-15 任一项的方法,其中所述润滑组合物还包含含硼化合物。
17. 权利要求 16 的方法,其中所述含硼化合物是硼酸化分散剂、硼酸酯或硼酸化磷脂。
18. 上述权利要求 1-17 任一项的方法,其中所述润滑组合物具有 0.3wt% -5wt%,或 0.8wt% -2.5wt%的硫含量。
19. 上述权利要求 1-18 任一项的方法,其中所述润滑组合物是后处理剂浓缩物。
20. 上述权利要求 1-19 任一项的方法,其中所述润滑组合物是完全配制的流体。
21. 上述权利要求 1-19 任一项的羟基羧酸的衍生物在防滑差速器中提供可接受水平的以下至少一项的用途:(i) 润滑剂热稳定性,(ii) 润滑剂氧化稳定性,(iii) 摩擦系数,(iv) 燃料经济性,(v) 沉积控制,(vi) 密封适应性,(vii) 清洁和 (viii) 颤动(异常噪音)。
22. 上述权利要求 1-19 任一项的羟基羧酸的衍生物在防滑差速器中提供可接受水平的摩擦的用途。

含衍生自羟基羧酸的化合物的润滑组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及包括 (a) 衍生自羟基羧酸的化合物, 和 (b) 润滑粘度的油的润滑组合物。本发明进一步提供所述润滑组合物在润滑防滑差速器中的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 车辆中的防滑差速器通常采用湿多片式离合器, 即浸于润滑剂中的离合器片。防滑差速器通常具有伞齿轮或正齿轮行星系统, 该行星系统将驱动力矩均匀地分布到两个驱动轮, 而不管它们的旋转速度如何。这使得驱动轮可以在拐角期间滚动, 而在该轮子和路面之间没有滑动, 尽管它们有不同的旋转速度。为了控制滑动, 可以使用含能够改进摩擦性能的化合物、分散剂和含硫和 / 或磷的极压剂的润滑剂。这种类型的润滑剂的实例公开在美国专利 4, 308, 154 ; 5, 547, 586 ; 4, 180, 466 ; 3, 825, 495 和欧洲专利申请 0399764 A1 中。

[0004] 含适合于 (i) 沉积控制 (美国专利 3, 284, 409) 和 (ii) 磨损性能的化合物的润滑剂描述在国际申请 WO 96/037585、美国专利申请 2002/0119895 和美国专利 5, 487, 838 中。

[0005] 发明概述

[0006] 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) 润滑剂热稳定性, (ii) 润滑剂氧化稳定性, (iii) 高静摩擦系数, (iv) 燃料经济性, (v) 沉积控制, (vi) 密封适应性, (vii) 清洁和 (viii) 低的噪音、振动和通常表现为颤动 (即通常称为低频“咆哮”和“呻吟”的异常噪音, 尤其是在高速拐角操纵期间) 的刺耳 (NVH) 倾向。本发明的发明人还出人意料地发现本文公开的润滑剂组合物和方法也可以适合于具有一个或多个相异片材料的限滑系统。例如, 所述片材料可以是钢、纸张、陶瓷、碳纤维和采用片类型的混合物例如在陶瓷上的钢、纸张中的碳纤维或纸张上的钢的系统。

[0007] 在一个实施方案中, 本发明提供润滑防滑差速器的方法, 包括向所述防滑差速器供应包含以下组分的润滑组合物: (a) 羟基羧酸的衍生物 (或衍生自羟基羧酸的化合物), 和 (b) 润滑粘度的油。

[0008] 在一个实施方案中, 本发明提供包含 (a) 羟基羧酸的衍生物 (或衍生自羟基羧酸的化合物) 和 (b) 润滑粘度的油的润滑组合物在防滑差速器中用来提供可接受水平的以下至少一项的用途: (i) 润滑剂热稳定性, (ii) 润滑剂氧化稳定性, (iii) 摩擦系数, (iv) 燃料经济性, (v) 沉积控制, (vi) 密封适应性, 和 (vii) 颤动 (异常噪音)。在一个实施方案中, 所述用途提供可接受水平的摩擦系数。

[0009] 发明详述

[0010] 本发明提供本文上面公开的润滑组合物和方法。

[0011] 衍生自羟基羧酸的化合物

[0012] 本发明的润滑组合物包括羟基羧酸的衍生物 (或衍生自羟基羧酸的化合物) 或它们的混合物。本文所使用的表述“... 的衍生物”是指涵盖字面上“衍生自”所指出的羟基羧酸的材料以及可能“可衍生自”所述羟基羧酸的那些材料, 不管它们实际上是否是使用所示酸作为起始材料准备的。羟基羧酸的衍生物包括通过使酸基和 / 或醇基反应制备或可制备的材料, 例如酯、酰胺和酰亚胺和多个这些官能团的混合物。

[0013] 羟基羧酸包括单羟基一元羧酸、多羟基一元羧酸、单羟基多元羧酸和多羟基多元羧酸。此外,羟基多元羧酸可以是单羟基多元羧酸例如柠檬酸或多羟基多元羧酸例如酒石酸。羟基羧酸的衍生物(或衍生自羟基羧酸的化合物)包括羟基羧酸的酰胺、酯或酰亚胺衍生物,或它们的混合物。通常,羟基羧酸的衍生物可以是羟基多元羧酸例如酒石酸的衍生物。

[0014] 在一个实施方案中,羟基羧酸的酰胺、酯或酰亚胺衍生物可以是以下物质中至少一种:羟基羧酸二酯、羟基羧酸二-酰胺、羟基羧酸单酰亚胺、羟基羧酸二-酰亚胺、羟基羧酸酯-酰胺、羟基羧酸酯-酰亚胺和羟基羧酸酰亚胺-酰胺。在一个实施方案中,羟基羧酸的酰胺、酯或酰亚胺衍生物可以由以下物质构成的组中的至少一种:羟基羧酸二酯、羟基羧酸二-酰胺和羟基羧酸酯-酰胺。

[0015] 适合的羟基羧酸的实例包括柠檬酸、酒石酸、乳酸、乙醇酸、羟基丙酸、羟基戊二酸或它们的混合物。在一个实施方案中,羟基羧酸的酰胺、酯或酰亚胺衍生物可以衍生自酒石酸、柠檬酸、羟基-琥珀酸、二羟基单酸、单羟基二酸或它们的混合物。在一个实施方案中,羟基羧酸的酰胺、酯或酰亚胺衍生物包括酒石酸或柠檬酸的衍生物(或衍生自酒石酸或柠檬酸的化合物)。在一个实施方案中,羟基羧酸的酰胺、酯或酰亚胺衍生物包括衍生自酒石酸的化合物。

[0016] 羟基羧酸的衍生物可以选自羟基羧酸二酯、羟基羧酸二-酰胺、羟基羧酸酰亚胺、羟基羧酸二-酰亚胺、羟基羧酸酯-酰胺、羟基羧酸酯-酰亚胺和羟基羧酸酰亚胺-酰胺。

[0017] 羟基羧酸的衍生物可以选自羟基羧酸酰亚胺、羟基羧酸二-酰亚胺、羟基羧酸酯-酰亚胺和羟基羧酸酰亚胺-酰胺。

[0018] 羟基羧酸的衍生物可以选自羟基羧酸酰亚胺和羟基羧酸二-酰亚胺。

[0019] 羟基羧酸的衍生物可以是酒石酸的衍生物、柠檬酸的酰亚胺衍生物或它们的混合物。

[0020] 羟基羧酸的衍生物可以是酒石酸的酰亚胺衍生物、柠檬酸的酰亚胺衍生物或它们的混合物。

[0021] 在一个实施方案中,羟基羧酸的衍生物是酯或酰亚胺。羟基羧酸的酯衍生物可以是酒石酸酯。羟基羧酸的酰亚胺衍生物可以是酒石酰亚胺(tartrimide)。

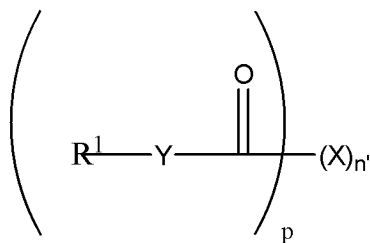
[0022] 在一个实施方案中,羟基羧酸的衍生物(或衍生自羟基羧酸的化合物)可以是羟基羧酸的酰亚胺衍生物。

[0023] 美国专利申请 US 60/939949(2007年5月24日提交),现 W02008/147704,和 US 60/939952(2007年5月24日提交),现 W02008/147700 公开了适合的羟基羧酸化合物,及其制备方法。

[0024] 加拿大专利 1183125;美国专利公开 No. 2006/0183647 和 US-2006-0079413;美国专利申请 No. 60/867402(现 W02008/067259) 和英国专利 2105743A 都公开了适合的酒石酸衍生物的实例。

[0025] 在一个实施方案中,羟基羧酸的酰胺、酯或酰亚胺衍生物可以由式(1)(即,1a 或 1b)表示:

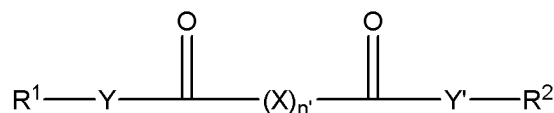
[0026]



[0027] 式 (1a)

[0028] 或

[0029]



[0030] 式 (1b)

[0031] 其中

[0032] 对于式 (1b), n' 是 0-10, 对于式 (1a), n' 是 1-10;

[0033] p 是 1-5;

[0034] Y 和 Y' 独立地为 $-O-$ 、 $>NH$ 、 $>NR^3$, 或酰亚胺基团, 该酰亚胺基团通过将 (1b) 中的 Y 和 Y' 基团或 (1a) 中的两个 Y 基团合起来并在两个 $>C=O$ 基团间形成 $R^1-N<$ 基团而形成;

[0035] X 独立地为 $-CH_2-$ 、 $>CHR^4$ 、 $>CR^4R^5$ 、 $>CHOR^6$ 、 $>C(OH)CO_2R^6$ 、 $>C(CO_2R^6)_2$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2R^4$ 或 $-CHR^4R^5$ 、 $-CH_2OR^6$ 、 $-CH(CO_2R^6)_2$ 、 $\equiv C-R^6$ (其中 \equiv 等于三价, 并且可以仅适用于式 (1a)), 或它们的混合物, 以满足式 (1a) 和 / 或 (1b) 的化合价 (通常式 (1a) 或 (1b) 的化合物具有至少一个含羟基的 X (即, $>CHOR^6$, 其中 R^6 是氢));

[0036] R^1 和 R^2 独立地为烃基, 通常包含 1-150 或 4-30 或 8-15 个碳原子;

[0037] R^3 是烃基;

[0038] R^4 和 R^5 独立地为含酮基基团 (例如酰基)、酯基或烃基, 或 $-OR^6$ 或 $-CO_2R^6$ 或 $-OH$ (当 X 是 $>CR^4R^5$ 时, 通常不超过一个 $-OH$); 和

[0039] R^6 独立地是氢或烃基, 烃基通常含 1-150, 或 4-30, 或 8-15 个碳原子。

[0040] 在一个实施方案中, 式 (1) 的化合物含有酰亚胺基团。酰亚胺基团通常通过将 Y 和 Y' 基团合起来并在两个 $>C=O$ 基团间形成 $R^1-N<$ 基团而形成。

[0041] 在一个实施方案中, 式 (1) 的化合物具有定义如下的 m 、 n 、 X 和 R^1 、 R^2 和 R^6 : m 是 0 或 1, n 是 1-2, X 是 $>CHOR^6$, R^1 、 R^2 和 R^6 独立地是含 4-30 个碳原子的烃基。

[0042] 在一个实施方案中, Y 和 Y' 都是 $-O-$ 。

[0043] 在一个实施方案中, 式 (1) 的化合物具有如下定义的 m 、 n 、 X 、 Y 、 Y' 和 R^1 、 R^2 和 R^6 : m 是 0 或 1, n 是 1-2, X 是 $>CHOR^6$; Y 和 Y' 都是 $-O-$, R^1 、 R^2 和 R^6 独立地是氢或含 4-30 个碳原子的烃基。

[0044] 式 (1) 的二酯、二-酰胺、酯-酰胺、酯-酰亚胺化合物可以通过使二元羧酸 (例如酒石酸) 与胺或醇, 任选地在已知的酯化催化剂存在下反应制备。在酯-酰亚胺化合物的情况下, 必须具有至少三个羧酸基 (例如柠檬酸)。所述胺或醇通常具有足够碳原子以满足式 (1) 中所定义的 R^1 和 / 或 R^2 的要求。

[0045] 在一个实施方案中, R^1 和 R^2 可以独立地是直链或支化烷基。在一个实施方案中, 烷基是支化烷基。在一个实施方案中, 烷基是直链烷基。 R^1 和 R^2 可通过胺或醇引入到式 (1) 中。醇包括一元醇和多元醇。醇的碳原子可以是直链、支化链或它们的混合物。

[0046] 适当的支化醇的实例包括 2-乙基己醇、异十三烷醇、格尔伯特醇 (Guerbet alcohol) 或其混合物。

[0047] 一元醇的实例包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一烷醇、十二烷醇、十三烷醇、十四烷醇、十五烷醇、十六烷醇、十七烷醇、十八烷醇、十九烷醇、二十烷醇或它们的混合物。在一个实施方案中, 一元醇含有 5-20 个碳原子。

[0048] 醇包括一元醇或多元醇。适合的多元醇的实例包括乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、甘油、山梨糖醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷、淀粉、葡萄糖、蔗糖、甲基葡糖苷或它们的混合物。在一个实施方案中, 多元醇与一元醇一起混合使用。通常, 在这样的组合中, 一元醇占混合物的至少 60 摩尔%, 或至少 90 摩尔%。

[0049] 用于制备本发明酒石酸酯的酒石酸可以商购, 并且它可能以一种或多种同分异构形式存在, 例如 d-酒石酸、l-酒石酸或 d, l-酒石酸或内消旋酒石酸, 这通常取决于来源 (天然) 或合成方法 (从马来酸合成)。例如, d-酒石酸和 l-酒石酸的外消旋混合物从马来酸与过氧化氢 (用钨酸催化剂) 的催化氧化获得。本领域技术人员显而易见的是这些衍生物还可以由二酸的功能等效物制备, 例如酯、酰氯或酸酐。

[0050] 当式 (1) 化合物衍生自酒石酸时, 所得酒石酸酯可以为固体、半固体或液态油, 这取决于用于制备酒石酸酯的特定醇。对于在润滑组合物中用作添加剂, 酒石酸酯有利地可溶于和 / 或可稳定分散于这样的油质组合物中。例如, 要用于油中的组合物通常为油溶性和 / 或可稳定地分散在将使用它们的油中。在本说明书和所附权利要求书中使用的术语“油溶性”不一定是指全部所述组合物可与所有油互溶或可以任何比例溶于所有油中。而是意指该组合物可溶于要在其中起作用的油 (例如矿物油、合成油等) 或配制的润滑剂中, 以使溶液显示一种或多种所需性能的程度可溶。类似地, 这样的“溶液”不一定是严格物理或化学含义的真溶液。对本发明而言, 它们还可以是从实际目的来看显示出接近于真溶液的性能而足以在本发明范围内可与它们互换的微乳液或胶态分散体。

[0051] 羟基羧酸的衍生物 (或衍生自羟基羧酸的化合物) 可以按润滑组合物的 0.1wt% -5wt%, 或 0.2wt% -3wt%, 或大于 0.2wt% 至 3wt% 的量存在于润滑组合物中。

[0052] 磷酸酯的胺盐

[0053] 在一个实施方案中, 润滑组合物还包括磷酸酯的胺盐。用来制备磷酸酯胺盐的磷酸可以是磷酸或硫代磷酸。

[0054] 磷酸酯的胺盐可以含有各自具有 1-30, 6-30, 8-30, 10-24 或 12-20, 或 16-20 个碳原子的酯基, 条件是部分或所有酯基足够长以使磷酸酯的胺盐溶解在润滑粘度的油中。通常, 含 4 或更多碳原子的酯基是尤其有用的。

[0055] 适合的酯基的实例包括异丙基、甲基-戊基 (也可以称为 1,3-二甲基丁基)、2-乙基己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基或它们的混合物。

[0056] 在一个实施方案中, 酯基选自异丙基、甲基-戊基 (也可以称为 1,3-二甲基丁基)、2-乙基己基、庚基、辛基、壬基、癸基和它们的混合物。

[0057] 可以适合用作胺盐的胺包括伯胺、仲胺、叔胺和它们的混合物。该胺包括具有至少一个烃基,或在某些实施方案中,两个或三个烃基的那些。烃基可以含有 2-30 个碳原子,或在其它实施方案中,含 8-26,或 10-20,或 13-19 个碳原子。

[0058] 伯胺包括乙胺、丙胺、丁胺、2-乙基己胺、辛胺和十二烷基胺,以及直链胺如正辛胺、正癸胺、正十二烷基胺、正十四烷基胺、正十六烷基胺、正十八烷基胺和油胺。其它有用的脂肪胺包括可商购的脂肪胺例如“Armeen®”胺(可以从 Akzo Chemicals, Chicago, Illinois 获得的产品),例如 Armeen C、Armeen O、Armeen OL、Armeen T、Armeen HT、Armeen S 和 Armeen SD,其中字母牌号涉及脂肪基,例如椰油基、油基、牛油或硬脂基。

[0059] 适合的仲胺的实例包括二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、二戊胺、二己胺、二庚胺、甲基乙基胺、乙基丁基胺、乙基戊基胺、二椰油胺和二-2-乙基己胺。仲胺可以是环胺例如哌啶、哌嗪和吗啉。

[0060] 胺还可以是叔-脂族伯胺。在这种情况下,脂族基可以是含 2-30,或 6-26,或 8-24 个碳原子的烷基。叔烷基胺包括单胺例如叔丁胺、叔己胺、1-甲基-1-氨基-环己烷、叔辛胺、叔癸胺、叔十二烷基胺、叔十四烷基胺、叔十六烷基胺、叔十八烷基胺、叔二十四烷基胺和叔二十八烷基胺。

[0061] 含磷酸酯的胺盐可以是 C_{12-20} 烷基磷酸与叔 C_{11-22} 烷基伯胺的反应产物。

[0062] 在一个实施方案中,含磷酸酯的胺盐包括具有 C11-C14 叔烷基伯氨基的胺或它们的混合物。在一个实施方案中,磷化合物的胺盐包括具有 C14-C18 叔烷基伯胺或其混合物的胺。在一个实施方案中,磷化合物的胺盐包括具有 C18-C22 叔烷基伯胺或其混合物的胺。

[0063] 在一个实施方案中,含磷酸酯的胺盐包括十八碳烯基磷酸与 Primene 81R™ 的反应产物。

[0064] 在本发明中还可以使用胺的混合物。在一个实施方案中,胺的有用的混合物是“Primene™ 81R”和“Primene™ JMT”。Primene™ 81R 和 Primene™ JMT(二者均由 Rohm & Haas 生产和销售)分别可以是 C11-C14 叔烷基伯胺和 C18-C22 叔烷基伯胺的混合物。

[0065] 在一个实施方案中,含磷酸酯的胺盐是 C14-C18 烷基化磷酸与 Primene 81R™ 的反应产物,Primene 81R™ 是 C11-C14 叔烷基伯胺的混合物。

[0066] 含磷酸酯的胺盐的实例包括异丙基、甲基-戊基(1,3-二甲基丁基或其混合物)、2-乙基己基、庚基、辛基、壬基或癸基二硫代磷酸与乙二胺、吗啉或 Primene 81R™ 的反应产物,和它们的混合物。

[0067] 含磷酸酯的胺盐的实例包括十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基或二十烷基二硫代磷酸与乙二胺、吗啉或 Primene 81R™ 的反应产物和它们的混合物。在一个实施方案中,含磷酸酯的胺盐包括十八碳烯基二硫代磷酸与 Primene 81R™ 的反应产物。

[0068] 在一个实施方案中,含磷化合物的胺盐可以是 (i) 磷酸的羟基取代的二酯的胺盐或 (ii) 磷酸的磷酸化羟基-取代的二-或三-酯的胺盐。这种类型的化合物的更详细说明描述在国际公开 WO 2008/094759 中。

[0069] 在一个实施方案中,磷酸的胺盐是美国专利 3,197,405 中描述的化合物。在一个实施方案中,除上面公开的那些以外的含磷化合物的胺盐可以通过美国专利 3,197,405 的实施例 1-25 中的任一个制备。

[0070] 在一个实施方案中,除上面公开的那些以外的含磷化合物的胺盐是由二硫代磷酸与环氧化物或二醇反应制备的反应产物。该反应产物进一步与含磷酸、酸酐或低级酯反应(其中“低级”表示在该酯的醇衍生的部分中 1-8,或 1-6,或 1-4,或 1-2 个碳原子)。环氧化物包括脂族环氧化物或氧化苯乙烯。有用的环氧化物的实例包括氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化辛烯、氧化十二烯、氧化苯乙烯等。在一个实施方案中,环氧化物是氧化丙烯。二醇包括含 2-12,或 2-6,或 2-3 个碳原子的脂族二醇。二硫代磷酸、二醇、环氧化物、无机磷试剂和它们的反应方法在美国专利 No. 3,197,405 和 3,544,465 中进行了描述。然后将所得的酸与胺成盐。

[0071] 适合的二硫代磷酸基产物的实例如下制备:将五氧化二磷(大约 64 克)在 58°C 下在大约 45 分钟的期间内添加到 514 克 0,0-二(1,3-二甲基丁基)二硫代磷酸羟丙酯(通过使二(1,3-二甲基丁基)-二硫代磷酸与 1.3 摩尔氧化丙烯在 25°C 下反应制备)中。在 75°C 下加热该混合物 2.5 小时,与硅藻土混合并在 70°C 下过滤。滤液包含 11.8wt% 磷,15.2wt% 硫和 87(溴酚蓝)的酸值。

[0072] 含磷酸酯的胺盐可以按润滑组合物的 0wt% -5wt%,或 0.01wt% -5wt%,或 0.01wt% -2wt%,或 0.25wt% -1wt% 存在。

[0073] 润滑粘度的油

[0074] 该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、加氢和加氢精制的油,未精炼的、精炼的和再精炼的油以及它们的混合物。

[0075] 未精炼的油是由天然或合成来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。

[0076] 精炼油类似未精炼的油,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。

[0077] 再精炼油亦称回收或再加工油,并通过与制备精炼油使用的那些方法相似的方法制备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。

[0078] 可用于制造本发明润滑剂的天然油包括动物油(例如,猪油)、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。

[0079] 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(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);烷基化的二苯醚和烷基化的二苯硫醚和它们的衍生物、类似物和同系物或它们的混合物。

[0080] 其它的合成润滑油包括多元醇酯(例如 **Priolube®** 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)或聚合物四氢呋喃。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。

[0081] 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。五种基础油如下:第 I 组(硫含量

> 0.03wt%，和 / 或 < 90wt% 饱和物，粘度指数 80-120)；第 II 组（硫含量 ≤ 0.03wt%，和 ≥ 90wt% 饱和物，粘度指数 80-120)；第 III 组（硫含量 ≤ 0.03wt%，和 ≥ 90wt% 饱和物，粘度指数 > 120)；第 IV 组（所有聚 α - 烯烃 (PAO)）；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 组 I、组 II、组 III、组 IV、组 V 油以及它们的混合物。通常，润滑粘度的油是 API 组 I、组 II、组 III、组 IV 油以及它们的混合物。或者，润滑粘度的油通常是 API 组 II、组 III、组 IV 油以及它们的混合物。

[0082] 润滑粘度的油的存在量通常是在从 100wt% 中减去硼酸化磷脂、磷酸酯的胺盐和其它性能添加剂的总量之后剩余的量。

[0083] 润滑组合物可以呈浓缩物和 / 或完全配制润滑剂形式。如果本文公开的润滑组合物呈浓缩物（它们可以与附加的油结合而完全或部分地形成成品润滑剂）形式，则所述润滑组合物与润滑粘度的油和 / 或稀释油的比例包括按重量 1 : 99-99 : 1, 或按重量 80 : 20-10 : 90 的范围。当呈浓缩物形式时，本发明可以属于完全润滑剂组合物，或可以是补充添加剂包或“后处理剂 (top treat)”。

[0084] 其它性能添加剂

[0085] 本发明的组合物任选地还包括至少一种其它性能添加剂。其它性能添加剂包括分散剂、金属钝化剂、清净剂、粘度改进剂、极压剂（通常含硼和 / 或硫和 / 或磷）、抗磨剂、抗氧化剂（例如受阻酚、胺类抗氧化剂或钼化合物）、缓蚀剂、泡沫抑制剂、破乳剂、倾点下降剂、密封溶胀剂、摩擦改进剂和它们的混合物。

[0086] 存在的其它性能添加剂（排除粘度改进剂）的总量（基于无油）可以包括占组合物的 0wt% -25wt%，或 0.01wt% -20wt%，或 0.1wt% -15wt% 或 0.5wt% -10wt% 或 1-5wt% 的范围。虽然可以存在一种或多种其它性能添加剂，但是该其它性能添加剂按彼此不同的量存在是常见的。

[0087] 在一个实施方案中，润滑组合物不含含钼添加剂。

[0088] 粘度改进剂

[0089] 在一个实施方案中，润滑组合物还包括一种或多种粘度改进剂。

[0090] 当存在时，粘度改进剂可以按润滑组合物的 0.5wt% -70wt%，1wt% -60wt%，或 5wt% -50wt%，或 10wt% -50wt% 的量存在。

[0091] 粘度改进剂包括 (a) 聚甲基丙烯酸酯，(b) (i) 乙烯基芳族单体和 (ii) 不饱和羧酸、酸酐或其衍生物的酯化共聚物，(c) (i) α - 烯烃；和 (ii) 不饱和羧酸、酸酐或其衍生物的酯化互聚物，或 (d) 苯乙烯 - 丁二烯的氢化共聚物，(e) 乙烯 - 丙烯共聚物，(f) 聚异丁烯，(g) 氢化苯乙烯 - 异戊二烯聚合物，(h) 氢化异戊二烯聚合物，或 (i) 它们的混合物。

[0092] 在一个实施方案中，粘度改进剂包括 (a) 聚甲基丙烯酸酯，(b) (i) 乙烯基芳族单体；和 (ii) 不饱和羧酸、酸酐或其衍生物的酯化共聚物，(c) (i) α - 烯烃；和 (ii) 不饱和羧酸、酸酐或其衍生物的酯化互聚物，或 (d) 它们的混合物。

[0093] 极压剂

[0094] 极压剂包括含硼和 / 或硫和 / 或磷的化合物。

[0095] 极压剂可以按润滑组合物的 0wt% -20wt%，或 0.05wt% -10wt% 或 0.1wt% -8wt% 存在于该润滑组合物中。

[0096] 在一个实施方案中，极压剂是含硫化合物。在一个实施方案中，含硫化合物可以是

硫化烯烃、多硫化合物或它们的混合物。

[0097] 硫化烯烃的实例包括衍生自丙烯、异丁烯、戊烯的硫化烯烃；有机硫化物和 / 或多硫化合物，包括苄基二硫化物；二（氯苄基）二硫化物；二丁基四硫化物；二叔丁基多硫化物；和油酸的硫化甲基酯、硫化烷基酚、硫化二戊烯、硫化萘烯、硫化 Diels-Alder 加合物、烷硫基 N' N- 二烷基二硫代氨基甲酸酯；或它们的混合物。在一个实施方案中，硫化烯烃包括衍生自丙烯、异丁烯、戊烯或它们的混合物的硫化烯烃。

[0098] 在一个实施方案中，极压剂含硫化合物包括二巯基噻二唑或衍生物，或它们的混合物。二巯基噻二唑的实例包括 2,5- 二巯基 -1,3,4- 噻二唑或烃基取代的 2,5- 二巯基 -1,3,4- 噻二唑或它们的低聚物。烃基取代的 2,5- 二巯基 -1,3,4- 噻二唑的低聚物通常通过在 2,5- 二巯基 -1,3,4- 噻二唑单元间形成硫 - 硫键以形成两个或更多个所述噻二唑单元的衍生物或低聚物来形成。适合的 2,5- 二巯基 -1,3,4- 噻二唑衍生的化合物包括 2,5- 双（叔壬基二硫）-1,3,4- 噻二唑或 2- 叔壬基二硫 -5- 巯基 -1,3,4- 噻二唑。

[0099] 烃基取代的 2,5- 二巯基 -1,3,4- 噻二唑的烃基取代基上的碳原子的数目通常包括 1-30, 或 2-20, 或 3-16。

[0100] 在一个实施方案中，极压剂包括含硼化合物。含硼化合物包括硼酸酯（在一些实施方案中，也可以称为硼酸化环氧化物）、硼酸化醇、硼酸化分散剂或它们的混合物。在一个实施方案中，含硼化合物可以是硼酸酯或硼酸化醇。

[0101] 硼酸酯可由硼化合物与至少一种选自于环氧化合物、卤代醇化合物、表卤代醇化合物、醇及其混合物的化合物的反应制得。醇包括二元醇、三元醇或高级醇，前提是在一个实施方案中羟基位于相邻的碳原子上，即邻近的。

[0102] 适合于制备硼酸酯的硼化合物包括选自硼酸（包括偏硼酸 HBO_2 、原硼酸 H_3BO_3 和四硼酸 $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ）、氧化硼、三氧化二硼和烷基硼酸酯的各种形式。硼酸酯也可由硼卤化物来制备。

[0103] 在一个实施方案中，适合的硼酸酯化合物包括硼酸三丙酯、硼酸三丁酯、硼酸三戊酯、硼酸三己酯、硼酸三庚酯、硼酸三辛酯、硼酸三壬酯和硼酸三癸酯。

[0104] 在一个实施方案中，硼酸酯化合物包括硼酸三丁酯、硼酸三 -2- 乙基己酯或它们的混合物。

[0105] 在一个实施方案中，含硼化合物是硼酸化分散剂，通常衍生自 N- 取代的长链烯基琥珀酰亚胺。在一个实施方案中，硼酸化分散剂包括聚异丁烯琥珀酰亚胺。硼酸化分散剂更详细地描述在美国专利 3,087,936 和专利 3,254,025 中。

[0106] 在一个实施方案中，硼酸化分散剂可以与含硫化合物或硼酸酯组合使用。

[0107] 在一个实施方案中，极压剂不是硼酸化分散剂。

[0108] 衍生所述长链烯基的烃的数均分子量包括 350-5000, 或 500-3000, 或 550-1500 的范围。所述长链烯基可以具有 550 或 750 或 950 至 1000 的数均分子量。

[0109] N- 取代的长链烯基琥珀酰亚胺是使用各种试剂，包括硼酸（例如，偏硼酸 HBO_2 、原硼酸 H_3BO_3 和四硼酸 $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ）、氧化硼、三氧化二硼和烷基硼酸酯加以硼酸化的。在一个实施方案中，硼酸化剂是硼酸，其可单独使用或者与其它硼酸化剂组合使用。

[0110] 硼酸化分散剂可以如下制备：将所述硼化合物和 N- 取代的长链烯基琥珀酰亚胺共混并在适温，例如 80°C - 250°C ，或 90°C - 230°C ，或 100°C - 210°C 下加热它们，直到发

生了所需反应。所述硼化合物与 N- 取代的长链烯基琥珀酰亚胺的摩尔比可以具有包括 10 : 1-1 : 4, 或 4 : 1-1 : 3 的范围 ; 或所述硼化合物与 N- 取代的长链烯基琥珀酰亚胺的摩尔比可以是 1 : 2。惰性液体可以用于进行反应。液体可以包括甲苯、二甲苯、氯苯、二甲基甲酰胺或它们的混合物。

[0111] (a) 硼酸化磷脂, 和 (b) 磷酸酯的胺盐以外的) 摩擦改进剂包括脂肪胺、酯类例如硼酸化甘油酯、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、烷氧基化脂肪胺、硼酸化烷氧基化的脂肪胺、脂肪酸的金属盐或脂肪咪唑啉、羧酸与多亚烷基 - 多胺的缩合产物。

[0112] 在一个实施方案中, 润滑组合物可以含有除描述为上述磷酸酯的胺盐的极压剂的化合物以外的含磷或硫抗磨剂。抗磨剂的实例可以包括非离子型磷化合物 (通常是具有 +3 或 +5 氧化态的磷原子的化合物)、金属二烷基二硫代磷酸盐 (通常是二烷基二硫代磷酸锌盐)、金属单或二 - 烷基磷酸盐 (通常磷酸锌盐) 或它们的混合物。

[0113] 非离子型磷化合物包括亚磷酸酯、磷酸酯或它们的混合物。非离子磷化合物的更详细描述包括 US 6, 103, 673 的第 9 栏第 48 行至第 11 栏第 8 行。

[0114] 在一个实施方案中, 本发明的润滑组合物还包括分散剂。所述分散剂可以是琥珀酰亚胺分散剂 (例如 N- 取代的长链烯基琥珀酰亚胺)、Mannich 分散剂、含酯分散剂、脂肪烃基一元羧酸酰化剂与胺或氨的缩合产物、烷基氨基酚分散剂、烃基 - 胺分散剂、聚醚分散剂或聚醚胺分散剂。

[0115] 在一个实施方案中, 琥珀酰亚胺分散剂包括聚异丁烯取代的琥珀酰亚胺, 其中衍生所述分散剂的聚异丁烯可以具有 400-5000, 或 950-1600 的数均分子量。

[0116] 琥珀酰亚胺分散剂和它们的制备方法更完全描述在美国专利 4, 234, 435 和 3, 172, 892 中。

[0117] 适合的含酯分散剂通常是高分子量酯。这些材料在美国专利 3, 381, 022 中有更详细的描述。

[0118] 在一个实施方案中, 分散剂包括硼酸化分散剂。通常, 硼酸化分散剂包括琥珀酰亚胺分散剂, 包括聚异丁烯琥珀酰亚胺, 其中衍生所述分散剂的聚异丁烯可以具有 400-5000 的数均分子量。硼酸化分散剂更详细地描述在上面的极压剂描述内。

[0119] 分散剂粘度改进剂 (通常称为 DVM) 包括官能化的聚烯烃, 例如用马来酸酐和胺的反应产物官能化的乙烯 - 丙烯共聚物, 用胺官能化的聚甲基丙烯酸酯, 或与胺反应的酯化苯乙烯 - 马来酸酐共聚物也可以用于本发明组合物。

[0120] 缓蚀剂包括 1- 氨基 -2- 丙醇、辛酸辛酸盐、十二碳烯基琥珀酸或酸酐和 / 或脂肪酸例如油酸与多胺的缩合产物。

[0121] 金属减活剂包括苯并三唑的衍生物 (通常为甲苯基三唑)、1, 2, 4- 三唑、苯并咪唑类、2- 烷基二硫代苯并咪唑或 2- 烷基二硫代苯并噻唑。金属减活剂也可以描述为缓蚀剂。

[0122] 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。

[0123] 破乳剂包括磷酸三烷基酯, 和乙二醇、氧化乙烯、氧化丙烯或它们的混合物的各种聚合物和共聚物。

[0124] 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。

[0125] 密封溶胀剂包括 Exxon Necton-37™(FN 1380) 和 Exxon Mineral Seal Oil™(FN 3200)。

[0126] 工业应用

[0127] 防滑差速器通常包括与差速器壳或载体中沉积的润滑剂分离的自含润滑剂供应。防滑差速器的自含润滑剂一般不同于供给手动变速器或自动变速器流体的润滑剂。在不包含防滑差速器的手动和自动变速器系统中,一种润滑剂通常足以润滑所有变速器构件。

[0128] 轴齿轮可以具有许多不同类型差速器中的任一种。差速器通常具有三个主要功能。第一功能是向轮子传输发动机功率。第二功能是充当车辆中的最后齿轮减速,从而从变速器到轮子减缓旋转速度。第三功能是向轮子传输功率,同时允许它们按不同速度旋转。许多差速器是已知的并包括开放差速器、离合器型防滑差速器、粘滞耦合差速器、Torsen 差速器和自锁式差速器。所有这些差速器可以统称轴齿轮。

[0129] 轴齿轮通常要求润滑剂。润滑剂配方依赖于轴齿轮的类型和轴齿轮的操作条件。例如,开放差速器轴齿轮认为要求抗磨和 / 或极压添加剂。不同的是,防滑差速器通常要求摩擦改进剂,因为除了开放差速器(从许多轴液获知)之外通常还存在弹簧组和离合器组。离合器组可以含有一个或多个反作用盘(通常由钢制造)和一个或多个摩擦片。摩擦片是已知的,并且可以由许多材料,包括纸张、碳、石墨、钢和复合材料制成。

[0130] 适合于防滑差速器的润滑组合物可以具有 0.3wt% -5wt%, 或 0.5-5wt%, 或 0.5-3wt% 或 0.8-2.5wt%, 或 1wt% -2wt% 的硫含量。

[0131] 在一个实施方案中,适合于防滑差速器的润滑组合物可以是完全配制流体。

[0132] 在一个实施方案中,适合于防滑差速器的润滑组合物可以是后处理剂浓缩物。

[0133] 当润滑组合物呈后处理剂浓缩物形式时,所述浓缩物可以按 0.2wt% -10wt%, 或 0.5wt% -7wt% 添加,相对于防滑差速器中的润滑剂的量。

[0134] 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

[0135] 实施例 1 (EX1): 用 1.74wt% 油基酒石酰亚胺后处理 1271g 可商购的防滑轴液。

[0136] 对比实施例 1 (CE1) 是与 EX1 相同的可商购轴液,不同在于不添加油基酒石酰亚胺。

[0137] 使用 mu-PVT(mu, 在变化压力、速度和温度下获得的摩擦系数) 摩擦筛选试验在低速 SAE#2 试验机上评价制备的实施例 (EX1 和 CE1)。这种摩擦筛选试验使用具有 Miba™ MC-631 摩擦材料具有以下片配置的 Dana™ 型号 80 片配置 (S-F-S-F-S-F-S-F-S, 其中 S 是钢片, F 是摩擦片), 从而产生 8 个主动摩擦表面。该试验经由改变加压和片差速的规划运行,同时保持温度恒定在 50°C。存在 190、380、570、760、950 和 1075kPa 的六个加压设置。在每个加压设置下,使用 15、50、85 和 120rpm 的四个不同片差速。在每个片差速下,进行二十五个重复周期。每个试验具有总共 600 个周期(六个压力 × 四个速度 × 二十五个周期)。在耐久性周期之前和之后进行 600 个周期 mu-PVT 或摩擦规划以评价摩擦性能的改变。耐久性周期由在 80°C 的流体温度下的 570kPa 的恒定加压和在 120 和 0rpm 之间循环片

差速构成。一个全周期由在 0rpm 下 5 秒和在 120rpm 下 5 秒构成。这重复总共 2500 个周期。主测量是 NVH 评级,其描述在每个离散速度事件期间扭矩信号方面的变化或在该事件期间获得的最小和最大摩擦系数之间的差异。这种测量根据以下表将数值赋予扭矩信号变化的量级:

	<u>扭矩信号变化</u>	<u>NVH 评级</u>
	0 和 0.02 摩擦系数单位之间	0
	0.02 和 0.04 摩擦系数单位之间	1
[0138]	0.04 和 0.06 摩擦系数单位之间	2
	0.06 和 0.08 摩擦系数单位之间	3
	0.08 和 0.10 摩擦系数单位之间	4
	0.10 和 0.12 摩擦系数单位之间	5
	0.12 和 0.14 摩擦系数单位之间	6
	0.14 和 0.16 摩擦系数单位之间	7

[0139] 这些评级对于在一个加压和速度设置下完成的所有周期,然后对于整个试验求和。最大 NVH 评级是 9600 点 (6 个压力 \times 4 个速度 \times 25 次重复 \times 8 个 NVH 评级 = 4800, 对于前和后耐久性评价, $\times 2 = 9600$)。这将认为是非常差的摩擦性能。最小 NVH 评级是 0 点。这将认为是优异的摩擦性能。EX1 的后耐久性 NVH 评级是 152, CE1 的是 565。EX1 和 CE1 的总 NVH 评级分别是 471 和 728。

[0140] 从试验获得的数据表明本发明的润滑组合物能够提供具有低的后耐久性 NVH 倾向 (通常表现为颤动) 的防滑差速器。

[0141] 众所周知,上述一些材料可以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,包括本发明润滑剂组合物在其目标应用时形成的产物,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剂组合物。

[0142] 本文所使用的术语“烃基取代基”或“烃基基团”以其本领域技术人员熟知的普通含义使用。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:

[0143] (i) 烃取代基,即,脂族 (例如烷基或链烯基),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);

[0144] (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);

[0145] (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

的环或链中具有非碳原子的取代基；和

[0146] (iv) 杂原子包括硫、氧、氮，并且包括取代基如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基。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。

[0147] 上面涉及的每篇文献通过引用并入本文。除了在实施例中，或当另有明确说明时，该说明书中规定的材料量、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存在于商品级中的那些材料。然而，在不算任何溶剂或稀释油的情况下给出每种化学成分的量，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。

[0148] 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修改。