



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104136589 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201280070848. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 12. 27

C10M 133/16 (2006. 01)

C07C 231/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/581, 182 2011. 12. 29 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 08. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/071731 2012. 12. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/101882 EN 2013. 07. 04

(71) 申请人 卢布里佐尔公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 S·巴苏 D·J·萨科曼多

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 彭立兵 林柏楠

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

用于差速器的限滑摩擦改性剂

(57) 摘要

本发明的目的是提供一种油溶性化合物和润滑组合物和在差速器中使用它的方法。该化合物具有式 $R' N((CH_2)_2 CONHR'')_2$, 其中 R' 为 H 或 C_{8-28} 烷基基团, 其中烷基基团内最多 4 个碳原子可任选由氮或氧原子所替代, 并且其中 R'' 为 H 或 C_{8-28} 烷基基团, 条件是至少一个 R' 或 R'' 为烷基基团。本发明另外提供了一种生产适用于限滑性能的油溶性化合物的方法。该方法包括由丙烯酸酯和式 $R' NH_2$ 的烷基胺制备迈克尔加合物, 然后采用式 $R'' NH_2$ 的另一种烷基胺使迈克尔加合物进行酰胺化反应。

1. 式 $R'N((CH_2)_2CONHR'')_2$ 的油溶性化合物, 其中 R' 为 H 或 C_{8-28} 烃基基团, 其中烃基基团内最多 4 个碳原子可任选由氮或氧原子所替代, 并且其中 R'' 为 H 或 C_{8-28} 烃基基团, 条件是至少一个 R' 或 R'' 为烃基基团。

2. 权利要求 1 的油溶性化合物, 其中 R' 和 R'' 为 C_{18} 烃基基团。

3. 权利要求 2 的油溶性化合物, 其中 R' 和 R'' 均为油基。

4. 权利要求 1 的油溶性化合物, 其中 R' 为油基, 并且 R'' 为椰油基。

5. 权利要求 1 的油溶性化合物, 其中 R' 为椰油基, 并且 R'' 为油基。

6. 包含主要量润滑粘度的油和式 $R'N((CH_2)_2CONHR'')_2$ 的油溶性化合物的润滑组合物, 其中 R' 和 R'' 独立地为 C_{8-28} 烃基基团, 其中烃基基团内最多 4 个碳原子可任选由氮或氧原子所替代。

7. 权利要求 6 的润滑组合物, 其中 R' 和 R'' 为 C_{18} 烃基基团。

8. 权利要求 7 的润滑组合物, 其中 R' 和 R'' 均为油基。

9. 权利要求 6 的润滑组合物, 其中 R' 为油基, 并且 R'' 为椰油基。

10. 权利要求 6 的润滑组合物, 其中 R' 为椰油基, 并且 R'' 为油基。

11. 权利要求 6 的润滑组合物, 其中 R' 为油基, 并且 R'' 为 $-(CH_2)_3-NH-$ 油基。

12. 一种提供限滑性能的方法, 该方法包括将权利要求 6-11 的任一项的润滑组合物加入到限滑差速器中和操作限滑差速器的步骤。

13. 一种生产适用于限滑性能的油溶性化合物的方法, 该方法包括由丙烯酸酯和式 $R'NH_2$ 的烷基胺制备迈克尔加合物, 然后采用式 $R''NH_2$ 的另一种烷基胺使迈克尔加合物进行酰胺化反应, 其中 R' 和 R'' 独立地为 C_{8-28} 烃基基团, 其中烃基基团内最多 4 个碳原子可任选由氮或氧原子所替代。

用于差速器的限滑摩擦改性剂

[0001] 发明背景

[0002] 本发明涉及一种包含 (a) 润滑粘度的油和 (b) 油溶性化合物的润滑组合物。本发明另外提供了该润滑组合物用于润滑限滑 (limited slip) 差速器 (differential) 的用途。

[0003] 汽车差速器通常具有伞齿轮 (bevel gear) 和正齿轮 (spur gear) 行星系统, 所述系统将驱动扭矩均匀分配到两个驱动轮上, 与它们的旋转速度无关。这使得驱动轮在转弯的过程中可能滚动而不存在轮与路面之间滑动的情况, 尽管所述驱动轮的旋转速度不同。当一个轮在低牵引表面上时, 可以传送的扭矩的量局限于该轮滑动之前可被施加的量。

[0004] 限滑差速器通常使用湿式多片离合器, 即与润滑剂接触的离合器片, 以在滑动情况的过程中向非滑动的轮提供更多扭矩。在正常转向的过程中, 对于一个轮比另一个轮旋转更快而言, 离合器片必须松开或脱离。上述情况可能伴随着 NVH (噪音、振动、声振粗糙度 (noise, vibration harshness))。

[0005] 为了控制滑动, 可以使用含有能够改善摩擦性能的化合物、分散剂和含有硫和 / 或磷的极压剂的润滑剂。上述类型的润滑剂的实例公开于 US 专利 4, 308, 154 ; 4, 180, 466 ; 3, 825, 495 ; 和欧洲专利申请 0 399 764 A1 中。

[0006] 2010 年 8 月 26 日公开的发明人 Saccomando 等人的 WO 2010/096325 教导了一种用作自动变速器的摩擦改性剂的组合物, 该组合物包含在其一个或两个不同的胺氮原子上具有一个或两个外加基团的长链烷基胺。在该申请中所描述的种类之一如本文中具有分子式为 $R^1N((CH_2)_2CONH(CH_2)_3NHR^4)_2$ 的式 XIIa 所示。WO'325 公开文献未教导在限滑差速器中针对摩擦性能使用烷基胺。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明的目的是提供一种润滑组合物和如本文所公开的方法, 所述方法能够提供摩擦和对通常表现为震颤 (即, 通常称作低频“轰鸣”和“吱嘎声的异常噪音”, 特别是在低速转弯机动的过程中) 的噪音、振动和声振粗糙度 (NVH) 的低倾向性的高度协同作用。发明人已发现, 出乎意料地, 本文公开的润滑剂组合物和方法还可适于具有一个或多个独特的片状材料的限滑系统。例如, 片状材料可以是不锈钢、纸、陶瓷、碳纤维和利用片形的混合物例如不锈钢在陶瓷上、碳纤维在纸内或者不锈钢在纸上的系统。

[0009] 在一个实施方案中, 本发明提供了一种式 $R'N((CH_2)_2CONHR'')_2$ 的油溶性化合物, 其中 R' 可以是 H 或 C_{8-28} 烷基基团, 其中烷基基团内最多 4 个碳原子可任选由氮或氧原子所替代, 并且 R'' 可以是 H 或 C_{8-28} 烷基基团。

[0010] 在另一个实施方案中, 本发明提供了一种包含润滑粘度的油和式 $R'N((CH_2)_2CONHR'')_2$ 的油溶性化合物的润滑组合物, 其中 R' 和 R'' 可以相同或不同, 并且可以为 H 或 C_{8-28} 烷基基团, 其中烷基基团内最多 4 个碳原子可任选由氮或氧原子所替代, 条件是至少一个 R' 或 R'' 为烷基基团。

[0011] 在又一个实施方案中, 本发明提供了一种提供限滑性能的方法, 该方法包括将如本文中所公开的润滑组合物加入到差速器中, 并且操作该差速器。

[0012] 本发明另外提供了一种生产适于限滑性能的油溶性化合物的方法。该方法包括由丙烯酸酯和式 $R'NH_2$ 的烷基胺制备迈克尔加合物,随后使迈克尔加合物与另外的式 $R''NH_2$ 的烷基胺进行酰胺化反应。 R' 和 R'' 可以相同或不同并且可以为 H 或 C_{8-28} 烃基基团,其中烃基基团内最多 4 个碳原子可任选由氮或氧原子所替代。

[0013] 发明详述

[0014] 各种优选的特征和实施方案将在下面借助于非限定性说明进行描述。

[0015] 如本文中所用,术语“油溶性”或“烃溶性”意指会在宏观或总体规模 (gross scale) 上溶解或分散在油或烃中,视情况而言,通常为矿物油中以便可以制备实际的溶液或分散体的材料。为了制备有用的润滑剂制剂,该材料不应该在几天或几个星期内沉淀或沉积。所述材料可在分子规模上显示出真正的溶解度或者可以以不同尺寸或规模的聚集体的形式存在,但是条件是他们总规模上已经溶解或分散。

[0016] 如本文中所用,术语“烃基基团”或“烃基取代基”以其通常的意义使用,其对于本领域技术人员而言是公知的。具体地说,它指的是具有碳原子直接连接到分子的剩余部分上并且具有主要是烃特征的基团。烃基基团的实例包括:

[0017] (i) 烃取代基,即,脂族的(例如,烷基或烯基)、环脂族的(例如,环烷基、环烯基)的取代基、和芳族-、脂族-和环脂族-取代的芳族取代基、以及其中环完全通过分子的另一部分完成(例如,两个取代基一起形成环)的环状取代基;

[0018] (ii) 取代的烃取代基,即,含有不改变取代基的主要烃性质的非烃基团(例如,卤素(特别是氯和氟)、羟基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基和磺酰基)的取代基;

[0019] (iii) 杂取代基,即,在具有主要为烃性质的同时,在本发明的上下文内,在若非如此由碳原子构成的环或链中含有不同于碳的原子的取代基,并且包括作为吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基的取代基;和

[0020] (iv) 杂原子,包括硫、氧和氮。通常,在烃基基团中对于每 10 个碳原子而言存在不多于 2 个,优选不多于 1 个非烃取代基;通常,在烃基基团中不存在非烃取代基。

[0021] 根据本发明的一个方面的油溶性化合物为式 $R'N((CH_2)_2CONHR'')_2$ 的化合物,其中 R' 和 R'' 可以相同或不同并且选自 H 或 C_{8-28} 烃基基团,只要 R' 和 R'' 之间的碳原子的最小量一起为约 C_8 或 C_{10} 。在一个实施方案中,在 R' 和 R'' 的烃基基团内最多 4 个碳原子可任选由氮或氧原子所替代。在另一个实施方案中,仅 R' 的烃基基团可任选含有上述取代基,然而,在另一个类似的实施方案中,仅 R'' 的烃基基团可任选含有上述取代基。在一个实施方案中, R' 的烃基基团与 R'' 的烃基基团均不含有上述取代基。

[0022] 在某些实施方案中, R' 可以为 C_8-C_{28} 、或 $C_{10}-C_{20}$ 、或 $C_{12}-C_{14}$ 烃基基团。在优选的实施方案中, R' 可以为 C_{18} 烃基基团,例如油基 (oly1) 或硬脂基 (stearyl group)、椰油基 (coco group)、或 $-(CH_2)_3-NH-$ 油基,优选油基。类似地,在某些实施方案中, R'' 可以为 C_8-C_{28} 、或 $C_{10}-C_{20}$ 、或 $C_{12}-C_{14}$ 烃基基团。在优选的实施方案中, R'' 可以为油基、椰油基、或 $-(CH_2)_3-NH-$ 油基,优选油基。如本文中所用,油基指的是 9-十八烯基团并且椰油基指的是椰油烷基胺或同系物胺。椰油烷基胺(或椰油胺)为主要含有衍生自、可衍生自或表征为椰子油的 C_{12} 和 C_{14} 基团的伯胺。

[0023] 根据本发明的一个方面,油溶性化合物的许多优选的实施方案包括,例如,油基 $-N((CH_2)_2CONH-$ 油基) $_2$ (式 I)、油基 $-N((CH_2)_2CONH-(CH_2)_3-NH-$ 油基) $_2$ (式 II)、油

基 $-N((CH_2)_2CONH-椰油基)_2$ (式 III) 和椰油基 $-N((CH_2)_2CONH-油基)_2$ (式 IV)。

[0024] 尽管油溶性化合物可根据各种方法生产,但是由发明人发现的容易且节约成本的路线包括迈克尔加合物的酰胺化。

[0025] 迈克尔加合物由负碳离子或其它亲核试剂亲核加成到 α, β 不饱和羰基化合物上产生。根据本发明的一个方面的迈克尔加合物可通过使式 $CH_2 = CHCOOR$ 的丙烯酸酯与式 $R'NH_2$ 的烷基胺反应形成式 $R'N((CH_2)_2COOR)_2$ 的迈克尔加合物制备,其中 R 可以为 H 或 C_{8-28} 烃基基团,并且 R' 如上所述。在优选的实施方案中, R 可以为 CH_3 。在相同或不同的实施方案中, R' 可以为油基、椰油基或 $-(CH_2)_3-NH-$ 油基,优选油基。

[0026] 迈克尔加合物可与式 $R''NH_2$ 的烷基胺进行酰胺化反应形成式 $R'N((CH_2)_2CONHR'')_2$ 的油溶性化合物,其中 R'' 如上所述。

[0027] 在一个实施方案中,式 I 的油溶性化合物可以通过使丙烯酸甲酯,即式 $CH_2 = CHCOOCH_3$ 的丙烯酸酯与油基胺,即式油基 $-NH_2$ 的烷基胺反应形成式油基 $-N((CH_2)_2COOCH_3)_2$ 的迈克尔加合物,并且随后采用式油基 $-NH_2$ 的烷基胺使迈克尔加合物酰胺化形成式油基 $-N((CH_2)_2CONH-油基)_2$ 的油溶性化合物生产。

[0028] 在另一个实施方案中,式 II 的油溶性化合物可以通过使丙烯酸甲酯与油基胺反应形成式油基 $-N((CH_2)_2COOCH_3)_2$ 的迈克尔加合物,并且随后采用式 $NH_2-(CH_2)_3-NH-$ 油基的烷基胺使迈克尔加合物酰胺化形成式油基 $-N((CH_2)_2CONH-(CH_2)_3-NH-油基)_2$ 的油溶性化合物生产。

[0029] 在又一个实施方案中,式 III 的油溶性化合物可以通过使丙烯酸甲酯与油基胺反应形成迈克尔加合物,并且随后采用椰油胺使迈克尔加合物酰胺化形成式油基 $-N((CH_2)_2CONH-椰油基)_2$ 的油溶性化合物生产。

[0030] 在更进一步的实施方案中,式 IV 的油溶性化合物可以通过使丙烯酸甲酯与椰油胺反应形成迈克尔加合物,并且随后采用油基胺使迈克尔加合物酰胺化形成式椰油基 $-N((CH_2)_2CONH-油基)_2$ 的油溶性化合物生产。

[0031] 根据前述实施方案的油溶性化合物可与润滑粘度的油一起用在润滑组合物中以在限滑差速器中提供摩擦性能。油溶性化合物可以浓度为约 0.1-约 8 重量%,或 0.2-约 7 重量%,并且在一些实施方案中约 0.5-约 5 或约 6 重量%,或甚至是约 0.5-约 3 或约 4 重量%包含在组合物中。

[0032] 润滑粘度的油

[0033] 润滑组合物包含润滑粘度的油。所述油包括天然和合成的油、衍生自加氢裂化、加氢和加氢精制的油、未精炼的、精炼的、再精炼的油或其混合物。国际申请 W02008/147704 第 0054-0056 段提供了未精炼的、精炼的和再精炼的油的更详细的描述。

[0034] 合成的润滑油包括烃油和卤代烃油例如聚合的和互聚的烯烃,还可称作聚 α 烯烃;聚苯;烷基化的二苯醚;烷基-和二烷基苯;和烷基化的二苯硫醚;及其衍生物、类似物和同系物。还包括的有烯化氧聚合物及其互聚物和其衍生物,其中末端羟基可通过酯化或醚化改性。还包括的有二羧酸与各种醇的酯、或由 C_5-C_{12} 单羧酸与多元醇或多元醇醚制备的酯。其它合成的油包括硅基油、含磷的酸的液态酯和聚四氢呋喃。合成的油可通过 Fischer-Tropsch 反应生产并且通常可包含加氢异构化的 Fischer-Tropsch 烃和/或蜡,或加氢异构化的疏松石蜡。在一个实施方案中,油可以通过 Fischer-Tropsch 气-液合成法

以及其它气-液油制备。

[0035] 润滑粘度的油还可如“Appendix E-API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils”, 2008年4月的版本, 第1.3部分, 副标题1.3 “Base Stock Categories”中所定义。在一个实施方案中, 润滑粘度的油可以是API第I类、第II类、第III类或第IV类油。

[0036] 聚 α 烯烃归类为第IV类油。在一个实施方案中, 至少50重量%的润滑粘度的油为聚 α 烯烃(PAO)。通常, 聚 α 烯烃衍生自具有4-30, 或4-20, 或6-16个碳原子的单体。有用的PAO的实例包括衍生自1-癸烯的那些PAO。所述PAO在100℃下具有的粘度为1.5-150mm²/s(cSt)。PAO通常为加氢材料。

[0037] 所存在的润滑粘度的油的量通常为从100重量%中减去本发明的化合物与其它功能性添加剂的量的总和之后剩下的余量。

[0038] 润滑组合物可以呈浓缩物和/或完全配制的润滑剂的形式。如果本发明的润滑组合物(包含本文公开的添加剂)呈可与外加的油混合完全或部分形成成品润滑剂的浓缩物的形式, 所述添加剂与润滑粘度的油和/或稀释剂油的比例以重量计为1:99-99:1, 或以重量计为80:20-10:90。

[0039] 其它功能性添加剂

[0040] 本发明的组合物任选另外包含至少一种其它功能性添加剂。其它功能性添加剂包括分散剂、金属钝化剂、清洁剂、粘度改性剂、极压剂(通常含有硼和/或硫和/或磷)、抗磨剂、抗氧剂(例如位阻酚、胺类抗氧剂或钼化合物)、腐蚀抑制剂、泡沫抑制剂、破乳剂、倾点下降剂、密封膨胀剂、摩擦改性剂及其混合物。

[0041] 所存在的其它性能添加剂(除粘度改性剂以外)的总混合量在无油的基础上可以为组合物的0.0重量%-25重量%, 或0.01重量%-20重量%, 或0.1重量%-15重量%或0.5重量%-10重量%, 或1-5重量%。尽管可以存在一种或多种其它性能添加剂, 但是相对于其它性能添加剂而言相互之间通常以不同的量存在。

[0042] 在一个实施方案中, 润滑组合物中没有含钼添加剂。

[0043] 粘度改性剂

[0044] 在一个实施方案中, 润滑组合物另外包含一种或多种粘度改性剂。当存在时, 粘度改性剂可以润滑组合物的0.5重量%-70重量%, 1重量%-60重量%, 或5重量%-50重量%, 或10重量%-50重量%的量存在。

[0045] 粘度改性剂包括(a) 聚甲基丙烯酸酯、(b) (i) 乙烯基芳族单体与(ii) 不饱和羧酸、酸酐、或其衍生物的酯化共聚物、(c) (i) α -烯烃; 与(ii) 不饱和羧酸、酸酐、或其衍生物的酯化互聚物、或(d) 苯乙烯-丁二烯的加氢共聚物、(e) 乙烯-丙烯共聚物、(f) 聚异丁烯、(g) 加氢苯乙烯-异戊二烯聚合物、(h) 加氢异戊二烯聚合物, 或(i) 其混合物。

[0046] 在一个实施方案中, 粘度改性剂包括(a) 聚甲基丙烯酸酯、(b) (i) 乙烯基芳族单体与(ii) 不饱和羧酸、酸酐、或其衍生物的酯化共聚物、(c) (i) α -烯烃; 与(ii) 不饱和羧酸、酸酐、或其衍生物的酯化互聚物、或(d) 其混合物。

[0047] 分散剂粘度改性剂(通常称为DVM) 包括功能化聚烯烃, 例如在本发明的组合物中还可以使用采用马来酸酐与胺的反应产物功能化的乙烯-丙烯共聚物、采用胺功能化的聚甲基丙烯酸酯或与胺反应的酯化的苯乙烯-马来酸酐共聚物。

[0048] 极压剂

[0049] 极压剂包括含有硼和 / 或硫和 / 或磷的化合物。极压剂在润滑组合物可以润滑组合物的 0.0 重量% -20 重量%, 或 0.05 重量% -10 重量%, 或 0.1 重量% -8 重量%, 或 0.5 重量% -6 重量% 存在。

[0050] 在一个实施方案中, 极压剂为含硫化合物。在一个实施方案中, 含硫化合物可以为硫化烯烃、多硫化物、或其混合物。

[0051] 硫化烯烃的实例包括衍生自丙烯、异丁烯、戊烯的硫化烯烃; 包括苄基二硫化物的有机硫化物和 / 或多硫化物; 双-(氯代苄基) 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、烷基亚磺酰基 -N' N- 二烷基二硫代氨基甲酸酯; 或其混合物。在一个实施方案中, 硫化烯烃包括衍生自丙烯、异丁烯、戊烯或其混合物的硫化烯烃。

[0052] 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、或其混合物。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- 噻二唑或其低聚物。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- 噻二唑单元之间形成硫 - 硫键以形成两个或多个所述噻二唑单元的衍生物或低聚物形成。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(叔壬基二巯基) -1,3,4- 噻二唑或 2- 叔壬基二巯基 -5- 巯基 -1,3,4- 噻二唑。

[0053] 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 个, 或 2-20 个, 或 3-16 个。

[0054] 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(在一些实施方案中其还可称作硼酸处理的环氧化物)、硼酸处理的醇、硼酸处理的分散剂或其混合物。在一个实施方案中, 含硼化合物可以为硼酸酯或硼酸处理的醇。

[0055] 硼酸酯可通过硼化合物与选自环氧化合物、卤代醇化合物、表卤代醇化合物、醇或其混合物的至少一种化合物的反应制备。醇包括二元醇、三元醇或更高级的醇, 条件是对于一个实施方案而言羟基基团在相邻的碳原子上, 即邻位。

[0056] 适于制备硼酸酯的硼化合物包括选自硼酸(包括偏硼酸, HBO_2 , 正硼酸, H_3BO_3 和四硼酸, $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$)、氧化硼、三氧化硼和硼酸烷基酯的各种形式。硼酸酯还可由卤化硼制备。

[0057] 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。

[0058] 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- 乙基己酯或其混合物。

[0059] 在一个实施方案中, 含硼化合物为硼酸处理的分散剂, 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, 硼酸处理的分散剂包括聚异丁烯琥珀酰亚胺。硼酸处理的分散剂更详细地描述于 US 专利 3,087,936; 和专利 3,254,025 中。

[0060] 在一个实施方案中, 硼酸处理的分散剂可与含硫化合物或硼酸酯组合使用。

[0061] 在一个实施方案中, 极压剂不同于硼酸处理的分散剂。

[0062] 由其衍生出长链烯基基团的烃的数均分子量为 350-5000, 或 500-3000, 或 550-1500。长链烯基基团可具有的数均分子量为 550, 或 750, 或 950-1000。

[0063] N- 取代的长链烯基琥珀酰亚胺使用包括硼酸(例如, 偏硼酸, HBO_2 , 正硼酸, H_3BO_3

和四硼酸, $H_2B_4O_7$)、氧化硼、三氧化硼和硼酸烷基酯的各种试剂硼酸处理。在一个实施方案中, 硼酸处理试剂是硼酸, 其可单独使用或与其它硼酸处理试剂组合使用。

[0064] 硼酸处理的分散剂可通过将硼化合物和 N- 取代的长链烯基琥珀酰亚胺混合并且将它们加热至适合的温度, 例如 $80^{\circ}C$ - $250^{\circ}C$, 或 $90^{\circ}C$ - $230^{\circ}C$, 或 $100^{\circ}C$ - $210^{\circ}C$, 直至发生所需反应来制备。硼化合物与 N- 取代的长链烯基琥珀酰亚胺的摩尔比可以为 10:1-1:4, 或 4:1-1:3; 或者硼化合物与 N- 取代的长链烯基琥珀酰亚胺的摩尔比可以为 1:2。

[0065] 在进行反应时可以使用惰性液体以制备硼酸处理的分散剂。液体可以包括油、甲苯、二甲苯、氯苯、二甲基甲酰胺或其混合物。

[0066] 在一个实施方案中, 分散剂可以为经后处理的分散剂。分散剂可以采用二巯基噻二唑, 任选在一种或多种磷化合物、芳族化合物的二羧酸和硼酸处理试剂的存在下后处理。

[0067] 在一个实施方案中, 经后处理的分散剂可通过加热烯基琥珀酰亚胺或琥珀酰亚胺清洗剂与含磷酸的酯和水以使酯部分水解形成。所述类型的经后处理的分散剂例如公开于 U. S. 专利 5, 164, 103 中。

[0068] 在一个实施方案中, 经后处理的分散剂可通过制备分散剂与二巯基噻二唑的混合物并将该混合物加热至约 $100^{\circ}C$ 以上生产。所述类型经后处理的分散剂例如公开于 U. S. 专利 4, 136, 043 中。

[0069] 在一个实施方案中, 分散剂可经后处理以形成包括一起加热如下物质所制备的产品: (i) 分散剂 (通常为琥珀酰亚胺)、(ii) 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, 或其低聚物、(iii) 硼酸处理试剂 (类似于上面描述的那些); 和 (iv) 任选自 1, 3 二酸和 1, 4 二酸的芳族化合物的二羧酸 (通常为对苯二甲酸) 或 (v) 任选的含磷酸化合物 (包括磷酸或亚磷酸), 所述加热足以提供 (i)、(ii)、(iii) 和任选地 (iv) 或任选地 (v) 的产品, 所述产品溶于润滑粘度的油。所述类型经后处理的分散剂例如公开于国际申请 W02006/654726 A 中。

[0070] 适合的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。在许多实施方案中, 烃基取代基基团上的碳原子的数目包括 1-30 个, 或 2-25 个, 4-20 个或 6-16 个。适合的 2, 5- 双 (烷基 - 二巯基) -1, 3, 4- 噻二唑的实例包括 2, 5- 双 (叔辛基二巯基) -1, 3, 4- 噻二唑、2, 5- 双 (叔壬基二巯基) -1, 3, 4- 噻二唑、2, 5- 双 (叔癸基二巯基) -1, 3, 4- 噻二唑、2, 5- 双 (叔十一烷基二巯基) -1, 3, 4- 噻二唑、2, 5- 双 (叔十二烷基二巯基) -1, 3, 4- 噻二唑、2, 5- 双 (叔十三烷基二巯基) -1, 3, 4- 噻二唑、2, 5- 双 (叔十四烷基二巯基) -1, 3, 4- 噻二唑、2, 5- 双 (叔十五烷基二巯基) -1, 3, 4- 噻二唑、2, 5- 双 (叔十六烷基二巯基) -1, 3, 4- 噻二唑、2, 5- 双 (叔十七烷基二巯基) -1, 3, 4- 噻二唑、2, 5- 双 (叔十八烷基) -1, 3, 4- 噻二唑、2, 5- 双 (叔十九烷基) -1, 3, 4- 噻二唑或 2, 5- 双 (叔二十烷基二巯基) -1, 3, 4- 噻二唑, 或其低聚物。

[0071] 摩擦改性剂包括脂肪族磷酸酯、磷酸酯的胺盐、与胍、氨基胍、脲或硫脲反应的脂肪族羧酸的反应产物及其盐、脂肪族胺、脂肪族羟基胺、硼酸处理的磷脂、硼酸盐、硼酸酯、脂肪族亚磷酸酯、脂肪族酰胺、脂肪族环氧化物、硼酸处理的脂肪族环氧化物、烷氧基化的脂肪族胺、硼酸处理的烷氧基化的脂肪族胺、脂肪族聚醚、脂肪族酸的金属盐、或脂肪族咪唑啉、羧酸与聚亚烷基多元胺的缩合产物、脂肪族马来酰亚胺、脂肪族酒石酰亚胺和脂肪族噁唑啉。

[0072] 在一个实施方案中,润滑组合物可包含不同于如上所述作为磷酸酯胺盐的极压剂的上述化合物的含有磷或硫的抗磨剂。抗磨剂的实例可包括非离子磷化合物(通常为具有氧化态为+3或+5的磷原子的化合物)、二烷基二巯基磷酸金属盐(通常为二烷基二巯基磷酸锌)、单-或二-烷基磷酸金属盐(通常为磷酸锌)或其混合物。

[0073] 非离子磷化合物包括亚磷酸酯、磷酸酯或其混合物。非离子磷化合物的更详细的描述包括 US 6,103,673 的第 9 栏第 48 行至第 11 栏第 8 行。

[0074] 在一个实施方案中,本发明的润滑组合物另外包含分散剂。该分散剂可以为琥珀酰亚胺分散剂(例如 N-取代的长链烯基琥珀酰亚胺)、Mannich 分散剂、含有酯的分散剂、脂肪族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。

[0075] 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,其中衍生出该分散剂的聚异丁烯具有的数均分子量为 400-5000,或 950-1600。

[0076] 琥珀酰亚胺分散剂及其制备方法更全面描述于 US 专利 3,172,892、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、Re 26,433 和 6,165,235、7,238,650 和 EP 专利申请 0 355 895 A 中。

[0077] 适合的含有酯的分散剂通常为高分子量酯。所述材料更详细地描述于 U. S. 专利 3,381,022 中。

[0078] 在一个实施方案中,分散剂包括硼酸处理的分散剂。

[0079] 通常硼酸处理的分散剂包括琥珀酰亚胺分散剂,所述琥珀酰亚胺分散剂包括聚异丁烯琥珀酰亚胺,其中衍生出该分散剂的聚异丁烯具有的数均分子量为 400-5000。硼酸处理的分散剂更详细地描述于以上关于极压剂的描述中。

[0080] 腐蚀抑制剂包括胺、脂肪族胺、1-氨基-2-丙醇、辛基胺辛酸酯、十二碳烯基琥珀酸或酸酐和/或脂肪酸例如油酸与多元胺的缩合产物。

[0081] 金属钝化剂包括苯并三唑的衍生物(通常为甲基苯并三唑)、1,2,4-三唑、苯并咪唑、2-烷基二巯基苯并咪唑、噻二唑或 2-烷基二巯基苯并噻唑。金属钝化剂还可如腐蚀抑制剂所述。

[0082] 发泡抑制剂包括丙烯酸乙酯和丙烯酸 2-乙基己酯和任选地醋酸乙烯酯的共聚物。还包括硅氧烷,通常为聚二甲基硅氧烷。

[0083] 破乳剂包括磷酸三烷基酯、和乙二醇、氧化乙烯、氧化丙烯的各种聚合物和共聚物、或其混合物

[0084] 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。

[0085] 密封膨胀剂包括 Exxon Necton-37™(FN 1380) 和 Exxon Mineral Seal Oil™(FN 3200)。

[0086] 工业实用性

[0087] 限滑差速器的自包含润滑剂通常不同于供应到手动变速器或自动变速器流体的润滑剂。

[0088] 轴齿轮(axle gear)可以具有许多不同类型差速器的任一种。差速器通常具有三

个主要功能。第一个功能是将发动机功率传输到车轮。第二个功能是在车辆内用作最终的齿轮减速,减慢传输到车轮的旋转速度。第三个功能是在车轮在不同速度下旋转的同时将功率传输到车轮。多种差速器是已知的并且包括开式差速器、离合器型限滑差速器、粘性耦合式差速器、Torsen 差速器和锁止式差速器。所有的这些差速器可以统称为轴齿轮。

[0089] 轴齿轮通常需要润滑剂。润滑剂配方取决于轴齿轮的类型和轴齿轮的操作条件。例如,据信开式差速器轴齿轮需要抗磨和 / 或极压添加剂。限滑差速器另外需要摩擦改性剂,因为除了开式差速器(由许多轴液(axle fluid)已知),通常还存在钢板弹簧组件和离合器组件。离合器组件可含有一个或多个反应板(通常由钢制造)和一个或多个摩擦板。摩擦板是已知的,并且可由包括纸、碳、石墨、钢和复合材料的多种材料制造。

[0090] 适于限滑差速器的润滑组合物可以具有的硫含量为 0.3 重量% -5 重量%,或 0.5 重量% -5 重量%,或 0.5 重量% -3 重量%或 0.8 重量% -2.5 重量%,或 1 重量% -2 重量%。

[0091] 在一个实施方案中,适于限滑差速器的润滑组合物可以是完全配制的流体。

[0092] 在一个实施方案中,适于限滑差速器的润滑组合物可以为 top treat 的浓缩物。

[0093] 当润滑组合物呈 top treat 的浓缩物的形式时,在限滑差速器中浓缩物可以相对于润滑剂的量 0.2 重量% -10 重量%,或 0.5 重量% -7 重量%,0.5 重量% -5%,或 1.0-3.0 重量%添加。

[0094] 在本发明的实施方案中,提供了一种提供限滑性能的方法,其包括将本文公开的润滑组合物加入到差速器内并操作差速器。

[0095] 本文公开的润滑剂组合物和方法可适用于具有一种或多种独特板材料的限滑系统。例如,板材料可以为钢、纸、陶瓷、碳纤维和利用板类型的混合物例如钢在陶瓷上、碳纤维在纸内或钢在纸上的体系。

[0096] 所述的每种化学组份的量是排除了通常可存在于商购材料中任何溶剂或稀释剂油的,即,如果不另外指出,其是基于活性化学物质的。但是,如果不另外指出,本文所涉及的每种化学物质或组合物应该理解为可能含有异构体、副产物、衍生物和其它通常理解为可以商购级别存在的此类材料的商购级材料。

[0097] 已知上述一些材料可能在最终的配方中互相反应,以致于最终配方的组份可能不同于初始添加的那些组份。例如,金属离子(例如,清洁剂的金属离子)可以迁移到其它分子的其它酸性或阴离子位点上。由此形成的产物,包括在将本发明的组合物应用于最终用途时形成的产物,可能不能简单描述。虽然如此,所有的上述改性和反应产物均包含在本发明的范围之内;本发明包括通过将上述组份混合制备的组合物。

实施例

[0098] 制备实施例 1 (EX1):将油基胺(152.5g)和甲醇(350g)加入到 1L 4 颈烧瓶中。经加料漏斗在室温下逐滴添加丙烯酸甲酯(97.8g)并加热反应。在减压下除去过量的甲醇并加入另外的油基胺(303g)。加热反应混合物直至收集到 80%的理论馏出物并且在真空下除去剩余物。最终的产物在室温下是米白色蜡状固体。

[0099] 制备实施例 2 (EX2):将油基胺(152.5g)和甲醇(350g)加入到 1L 4 颈烧瓶中。经加料漏斗在室温下逐滴添加丙烯酸甲酯(98g)并加热反应。在减压下除去过量的甲醇并加

入 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-$ 油基胺 (365g)。加热反应混合物直至收集到 80% 的理论馏出物并且在真空下除去剩余物。最终的产物在室温下是米白色蜡状固体。

[0100] 制备实施例 3 (EX3) : 将油基胺 (294g) 和甲醇 (700g) 加入到 2L 4 颈烧瓶中。经加料漏斗在室温下在 45 分钟内逐滴添加丙烯酸甲酯 (189g) 并加热反应。在减压下除去过量的甲醇并加入椰油胺 (779.5g)。加热反应混合物直至收集到 80% 的理论馏出物并且在真空下除去剩余物。最终的产物在室温下是米白色蜡状固体。

[0101] 制备实施例 4 (EX4) : 将椰油胺 (281.2g) 和甲醇 (750g) 加入到 3L 4 颈烧瓶中。经加料漏斗在室温下在 1 小时内逐滴添加丙烯酸甲酯 (238g) 并加热反应混合物。在减压下除去过量的甲醇。添加油基胺 (698.2g) 并加热反应混合物直至收集到 80% 的理论馏出物并且在真空下除去剩余物。最终的产物在室温下是米白色蜡状固体。

[0102] 轴润滑剂

[0103] 比较例 1 (CE1) 为具有表 1 中的配方的可商购轴液, 并且不含有外加的限滑摩擦改性剂。

[0104]

表 1	
组份	重量%-基于活性物
润滑粘度的油	65.00
极压剂	5.38
粘度改性剂	25.06
腐蚀抑制剂	0.22
抗磨剂	1.66
分散剂	2.41
消泡剂	0.15
摩擦改性剂	0.13

[0105] 比较例 2 (CE2) 具有表 2 中的配方的可商购轴液并且含有 1.8 重量%可商购的含磷摩擦改性剂。

[0106]

表 2	
组份	重量% - 基于活性物
CE1	95.0
另外的润滑粘度的油	2.2
含磷 FM	1.8

[0107] 轴润滑剂 1 (ALEX1) 是采用 1.8 重量%的 EX1 top treat 的 CE1 轴液。

[0108] 轴润滑剂 2 (ALEX2) 是采用 1.8 重量%的 EX2 top treat 的 CE1 轴液。

[0109] 轴润滑剂 3 (ALEX3) 是采用 1.8 重量%的 EX3 top treat 的 CE1 轴液。

[0110] 轴润滑剂 4 (ALEX4) 是采用 1.8 重量%的 EX4 top treat 的 CE1 轴液。

[0111] 用于测试的润滑剂通过将一种下表中所确定的制备实施例的材料加入到所指出的基础配方中制备。在全尺寸低速摩擦装置 (FSLVFA) 中评价含有 EX1-EX4 的润滑剂。该装置使用 SAE Paper 2010-01-2231 定义的离合器测试样品。该测试在改变速度、温度和压力的同时进行。测试由开始和 17 小时持续阶段之后的摩擦性能评价组成。在 90℃ 油温、16rpm 和 7070N 载荷下磨合 (break in) 阶段进行 10 分钟。该阶段对离合器系统进行调节以用于前耐久性 (pre-durability) 性能评估。前耐久性性能评估通过将速度在 5 秒内从 0 逐渐加速至 5rpm, 然后回到零实现。载荷设定至两个水平, 3535N 和 7070N, 其相应于由轴内离合器组件施加的轴向压缩载荷的范围。在三个油温下评价以上两个载荷: 40℃、90℃ 和 120℃。样品离合器组件经受耐久性阶段, 该阶段包括在 120℃ 油温、7070N 和 16rpm 下运行该试验装置 17 小时。然后使用如前测试评价相同的条件进行后耐久性评价。在 SAE 文件 2010-01-2231 中提供了该测试方法更详细的描述。下表显示了 NVH(5rpm 下) 和弯曲 (curvature) 的后耐久性评定结果。获得的数据如下:

[0112]

润滑剂	前测试评价		后测试评价	
	扭矩(N-m)	扭矩 vs 时间图形	扭矩(N-m)	扭矩 vs 时间图形
CE1	37	光滑, 线性	范围 31-42	振荡
CE2	34	光滑, 线性	31	光滑, 线性
ALEX1	35	光滑, 线性	28	光滑, 线性
ALEX2	35	光滑, 线性	25	光滑, 线性

[0113]

流体	NVH (5 rpm 下)	曲率
CE1	2.1	7.6
CE2	0.6	4.4
ALEX1	0.7	3.0
ALEX2	0.6	0.6

[0114] 附注:

[0115] 在 5rpm 下的噪音、振动、声振粗糙度 (NVH) 是在 5rpm 下保持 2 秒的过程中基于扭矩信号的移动平均数的扭矩信号的标准偏差。高的 NVH 评定结果表明在摩擦表面发生“粘滑” (stick-slip)。当板“粘住”时扭矩骤增而当板“滑动”时扭矩下降。NVH 描述了扭矩信号的振幅并且与扭矩信号的形状无关。良好的 FM 候选者应该在 5rpm 下具有低的 NVH。

[0116] 曲率描述了扭矩信号的形状, 据信其与静态与动态摩擦系数之差有关。曲率是在板分离与静止时的扭矩与在 5rpm 下保持 2 秒的过程中的扭矩相比较的平均差。正曲率意思是在扫描过程中向下凹 (向下弯曲)。负曲率意思是在扫描过程中向上凹 (向上弯曲)。理想的情况是曲率应该接近于零, 这意味着在所有的速度下扭矩信号是平的。轻微负曲率值是可接受的, 但高的正曲率值是较不期望的。

[0117] 上面所提及的每个文献均在此引通过引用结合于此。任何文献的提及并不是认可该文献可作为现有技术的资格或者构成了任何司法领域内本领域技术人员的普通知识。

除了在实施例中,或者在另外明确指出的情况下,说明书中具体说明的材料的用量、反应条件、分子量、碳原子数等等的所有数量均理解为用词“约”修饰。应该理解本文中所述的上限和下限量、范围和比例界限可独立地组合。类似地,本发明每个元素的范围和用量可与任何其它元素的范围或数量一起使用。