



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102630249 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 05

(21) 申请号 201080051247. 6

(22) 申请日 2010. 09. 07

(30) 优先权数据

61/242, 092 2009. 09. 14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 05. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/047947 2010. 09. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/031659 EN 2011. 03. 17

(73) 专利权人 卢布里佐尔公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 W·D·亚伯拉罕 M·鲍姆 秦海虎

王莹

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 彭飞 林柏楠

(51) Int. Cl.

C10M 167/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1990400 A2, 2008. 11. 12, 全文.

US 6310009 B1, 2001. 10. 30,

W0 2005056739 A1, 2005. 06. 23, 全文.

US 6200936 B1, 2001. 03. 13,

审查员 余俊彦

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

具有良好的水耐受性的农用拖拉机润滑组合物

(57) 摘要

润滑剂, 其组分为:(a) 润滑粘性的油;(b) 下述嵌段的嵌段共聚物:(i) 具有至少8的平均碳原子总数的C₁₋₃₀烷基(甲基)丙烯酸单元的疏水第一嵌段;和(ii) (甲基)丙烯酸单元的第二嵌段, 其至少一些单元包含为该嵌段提供极性的杂原子;(c) 高碱性钙清净剂;(d) 对该润滑剂的金属含量没有贡献的含磷抗磨剂;和(e) 适合降低金属-组合物界面处的静摩擦系数的摩擦改进剂, 该润滑剂适合润滑农用拖拉机。

1. 润滑剂, 包含:

(a) 润滑粘性的油;

(b) 0.01 至 0.4 重量%的重均分子量为 1000 至 400,000 的嵌段共聚物, 其包含:

(i) 至少一个具有 C₁₋₃₀ 烷基(甲基)丙烯酸单元的疏水嵌段, 条件是 C₁₋₃₀ 烷基(甲基)丙烯酸单元的 C₁₋₃₀ 烷基具有至少 8 的数均碳原子数; 和

(ii) 至少一个具有(甲基)丙烯酸单元的附加嵌段, 其至少 50 重量%的单元在(甲基)丙烯酸单元的非酸部分中包含杂原子, 且该附加嵌段具有 0 至 50 重量%的量的非杂原子单元, 所述含杂原子的单元为所述嵌段提供超过所述疏水嵌段的极性的极性, 其中所述杂原子包括氮原子;

其中所述疏水嵌段与所述附加嵌段的重量比为 4:1 至 30:1;

(c) 至少一种高碱性钙或镁清净剂, 其量在润滑剂中提供 0.015 至 0.35 重量%的总钙+镁浓度;

(d) 至少一种对所述润滑剂的金属含量没有贡献的含磷抗磨剂; 和

(e) 至少一种适合降低表面之间的静摩擦系数的摩擦改进剂。

2. 权利要求 1 的润滑剂, 其中所述疏水嵌段与所述附加嵌段的重量比为 4:1 至 18:1。

3. 权利要求 1 的润滑剂, 其中所述疏水嵌段与所述附加嵌段的重量比为 6:1 至 18:1。

4. 权利要求 1 的润滑剂, 其中所述附加嵌段具有 0 至 25 重量%的量的非杂原子单元。

5. 权利要求 1 的润滑剂, 其中所述附加嵌段具有 0 至 20 重量%的量的非杂原子单元。

6. 权利要求 1 的润滑剂, 其中所述附加嵌段具有 0 至 10 重量%的量的非杂原子单元。

7. 权利要求 1 至 6 任一项的润滑剂, 其中所述杂原子包括胺氮原子。

8. 权利要求 1 至 6 任一项的润滑剂, 其中在所述嵌段共聚物的疏水嵌段中, 至少 50 重量%的所述 C₁₋₃₀ 烷基(甲基)丙烯酸单元是 C₁₂₋₁₅ 烷基(甲基)丙烯酸单元, 且最多 50 重量%的所述 C₁₋₃₀ 烷基(甲基)丙烯酸单元是 C₁₆₋₂₀ 烷基(甲基)丙烯酸单元, 该重量百分比是基于整个烷基(甲基)丙烯酸单体单元的重量计算的。

9. 权利要求 7 的润滑剂, 其中在所述嵌段共聚物的疏水嵌段中, 至少 50 重量%的所述 C₁₋₃₀ 烷基(甲基)丙烯酸单元是 C₁₂₋₁₅ 烷基(甲基)丙烯酸单元, 且最多 50 重量%的所述 C₁₋₃₀ 烷基(甲基)丙烯酸单元是 C₁₆₋₂₀ 烷基(甲基)丙烯酸单元, 该重量百分比是基于整个烷基(甲基)丙烯酸单体单元的重量计算的。

10. 权利要求 1 至 6 和 9 任一项的润滑剂, 其中所述嵌段共聚物中的含杂原子的单元在单体单元的非酸部分中包含氧原子、氮原子或硫原子。

11. 权利要求 7 的润滑剂, 其中所述嵌段共聚物中的含杂原子的单元在单体单元的非酸部分中包含氧原子、氮原子或硫原子。

12. 权利要求 8 的润滑剂, 其中所述嵌段共聚物中的含杂原子的单元在单体单元的非酸部分中包含氧原子、氮原子或硫原子。

13. 权利要求 1 至 6、9、11 和 12 任一项的润滑剂, 其中所述嵌段共聚物中的含杂原子的单元衍生自选自丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基丙酯、丙烯酸二甲基氨基丙酯、二甲基氨基丙基丙烯酰胺、二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺及其混合物的含氮单体, 或衍生自选自丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸 2-羟乙酯及其混合物的含氧单体。

14. 权利要求 1 至 6、9、11 和 12 任一项的润滑剂,其中所述至少一种高碱性钙或镁清净剂包含高碱性磺酸钙清净剂。

15. 权利要求 1 至 6、9、11 和 12 任一项的润滑剂,其中所述至少一种高碱性钙或镁清净剂的量为 0.05 至 1.5 重量%。

16. 权利要求 1 至 6、9、11 和 12 任一项的润滑剂,其中二烷基二硫代磷酸锌以为该润滑剂提供小于 0.01 重量%的磷的量存在。

17. 权利要求 1 至 6、9、11 和 12 任一项的润滑剂,其不含二烷基二硫代磷酸锌。

18. 权利要求 1 至 6、9、11 和 12 任一项的润滑剂,其中所述含磷抗磨剂包含:磷的酸酯或含磷的醚。

19. 权利要求 1 至 6、9、11 和 12 任一项的润滑剂,其中所述含磷抗磨剂以向所述润滑剂提供 0.01 至 0.25 重量%磷的量存在。

20. 权利要求 1 至 6、9、11 和 12 任一项的润滑剂,其中所述摩擦改进剂包含具有 6 至 24 个碳原子的脂肪酸的金属盐、或具有 6 至 24 个碳原子的脂肪酸与多亚烷基多胺的缩合产物、烷氧基化的脂肪胺、脂肪亚磷酸盐 / 酯、或它们的混合物。

21. 权利要求 1 至 6、9、11 和 12 任一项的润滑剂,其中所述摩擦改进剂的量为 0.2 至 2 重量%。

22. 润滑车辆的方法,包括向其供应权利要求 1 至 21 任一项的润滑剂。

23. 权利要求 22 的方法,其中所述车辆是非公路用车。

24. 权利要求 23 的方法,其中所述非公路用车是农用拖拉机。

25. 权利要求 22 的方法,其中所述车辆包含用所述润滑剂润滑的手动变速器。

26. 权利要求 1 至 6、9、11 和 12 任一项的润滑剂,其中所述含磷抗磨剂包含含磷的羧酸、酯或酰胺。

27. 权利要求 1 至 6、9、11 和 12 任一项的润滑剂,其中所述含磷抗磨剂包含亚磷酸盐 / 酯。

具有良好的水耐受性的农用拖拉机润滑组合物

[0001] 发明背景

[0002] 所公开的技术涉及可用作润滑剂或功能流体的流体,尤其是用于润滑车辆,特别是非公路用车,例如农用拖拉机,或包含手动变速器的车辆。该技术涉及使用两亲二嵌段聚合物作为耐水剂。

[0003] 用于许多非公路用车用途、特别是农用拖拉机用途的传统润滑剂基于发动机油润滑剂,但事实上除了汽油或柴油内燃机润滑中的要求外,农用拖拉机用途具有另外的技术润滑要求。大多数农用拖拉机润滑剂包含相对大量的高碱性金属清净剂,反映了它们的发动机油传统。该清净剂通常有益于提供低的静摩擦系数水平,这对润滑农用拖拉机的湿刹车部件的金属-组合物界面而言是合意的。清净剂也有助于水耐受性,即水污染在润滑剂内的充分和稳定分散。但是,高量清净剂与过度磨损相关。发动机油的特征还在于,通常在农用拖拉机流体中包含二烷基二硫代磷酸锌(ZDDPs)作为抗磨剂以致力于解决磨损问题。但是,ZDDPs可能造成腐蚀问题,尤其是在存在水的情况下。此外,ZDDPs会造成变速离合器材料和湿刹车材料在高能发生条件下的摩擦耐久性问题。

[0004] 希望提供不含二烷基二硫代磷酸锌(或其含量显著降低)的农用拖拉机流体,以降低或消除腐蚀问题和其它问题。但是,为了降低或消除在没有ZDDP的情况下预计变严重的磨损问题,则还希望减少清净剂的量。尽管有这些变化,仍然必须保持用于润滑湿刹车的低静摩擦系数(通常由清净剂提供),始终要保持抗氧化性质和水耐受性。

[0005] 已使用许多材料以试图为润滑剂提供水耐受性。这些包括常用作发动机润滑剂中的分散剂的材料,特别是某些烃基取代的琥珀酸酯。例如,聚异丁烯琥珀酸酐和二乙基氨基乙醇的缩合产物已用于改进某些润滑剂配制物中的水耐受性,但其单独使用通常不够。

[0006] 简言之,在竞争性能要求和组分性质之间找到合适的平衡以设计完全令人满意的农用拖拉机润滑剂是非常困难的挑战。

[0007] 美国专利申请 2006/0189490 公开了一种润滑组合物,其含有基础油和至少一种具有摩擦改进性质的添加剂。该添加剂是线性二嵌段共聚物,包含疏水链段 P 和极性链段 D,所述疏水链段是通过单体组合物的聚合而获得的,所述单体组合物包含 0 至 40% 的(甲基)丙烯酸 C₁₋₅ 烷基酯、50 至 100% 的(甲基)丙烯酸 C₆₋₃₀ 烷基酯、和 0 至 50% 的含酯、硫酯或酰胺官能的极性基团。

[0008] 国际公开 W02006/047393 公开了作为各种润滑剂中的粘度指数改进剂的线性和星形 RAFT 聚合物。该 RAFT 聚合物可具有各种构造,包括二嵌段共聚物。所有聚合物都衍生自(甲基)丙烯酸 C₁₂₋₁₅ 烷基酯。

[0009] 发明概述

[0010] 所公开的技术提供了一种润滑剂组合物,其包含(a)润滑粘性的油;(b)嵌段共聚物,其包含:(i)至少一个具有 C₁₋₃₀ 烷基(甲基)丙烯酸单元的疏水嵌段(例如第一嵌段),条件是 C₁₋₃₀ 烷基(甲基)丙烯酸单元的烷基具有至少 8 的数均碳原子数;和(ii)至少一个具有(甲基)丙烯酸单元的附加(或第二)嵌段,其至少一些单元在(甲基)丙烯酸单元的非酸部分中包含杂原子,为所述附加或第二嵌段提供超过所述疏水(第一)嵌段的极性的

极性；(c)至少一种高碱性钙或镁清净剂，其量在润滑剂中提供 0.015 至 0.35 或至 0.15 重量%的总钙+镁浓度；(d)至少一种对所述润滑剂的金属含量没有贡献的含磷抗磨剂；和(e)至少一种适合降低表面之间的静摩擦系数的摩擦改进剂。

[0011] 所公开的技术还公开了润滑车辆(例如非公路用车)的方法，包括向其供应上述组合。

[0012] 发明详述

[0013] 下面通过非限制性实例描述各种优选特征和实施方案。

[0014] 本技术的组分之一是润滑粘性的油(a)。此类油包括天然和合成油，加氢裂化、氢化和加氢精制产生的油，未精制的、精制的和再精制的油，和它们的混合物。

[0015] 未精制油是直接获自天然或合成来源的那些，通常没有(或很少)经过进一步提纯处理。精制油与未精制油类似，不同的是它们已在一个或多个提纯步骤中经过进一步处理以改进一种或多种性质。提纯技术是本领域中已知的，并包括溶剂萃取、二次蒸馏、酸或碱萃取、过滤、渗滤等。再精制油也称作再生油或再加工油，并通过与用于获得精制油的工艺类似的工艺获得，且常常另外通过旨在除去废添加剂和油分解产物的技术加工。

[0016] 可用于制造本发明的润滑剂的天然油包括动物油、植物油(例如蓖麻油)、矿物润滑油，例如液体石油和溶剂处理过的或酸处理过的链烷型、环烷型或混合链烷-环烷型矿物润滑油，和源自煤或页岩的油，或其混合物。

[0017] 合成润滑油可用，并包括烃油，例如聚合和共聚的烯烃(通常是氢化的)(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)及其混合物；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)、聚苯(例如联苯、三联苯、烷基化的聚苯)；二苯基链烷、烷基化的二苯基链烷、烷基化的二苯醚、烷基化的二苯硫以及它们的衍生物、类似物 and 同系物，或其混合物。

[0018] 其它合成润滑油包括多元醇酯(如**Priolube®** 3970)、二酯、含磷的酸的液体酯(例如磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯和癸烷膦酸的二乙酯)或聚合四氢呋喃。合成油可以通过费托反应制造，并通常可以是加氢异构化的费托烃或蜡。在一个实施方案中，油可以通过费托天然气合成油合成程序制备以及是其它天然气合成油。

[0019] 润滑粘性的油也可以如 American Petroleum Institute(API) Base Oil Interchangeability Guidelines 中规定的那样定义。这五类基础油如下：第 I 类(硫含量 >0.03 重量%，和 / 或 <90 重量%饱和物，粘度指数 80-120)；第 II 类(硫含量 ≤ 0.03 重量%，和 ≥ 90 重量%饱和物，粘度指数 80-120)；第 III 类(硫含量 ≤ 0.03 重量%，和 ≥ 90 重量%饱和物，粘度指数 ≥ 120)；第 IV 类(所有聚 α 烯烃 PAOs)；和第 V 类(第 I、II、III 或 IV 类中不包含的所有其它油)。该润滑粘性的油包括 API 第 I 类、第 II 类、第 III 类、第 IV 类、第 V 类油或其混合物。该润滑粘性的油通常是 API 第 I 类、第 II 类、第 III 类、第 IV 类油或其混合物。

[0020] 存在的所述润滑粘性的油的量通常是从 100 重量%中减去本发明的化合物与其它性能添加剂的量之和后留下的余量。

[0021] 该润滑组合物可以是浓缩物和 / 或全配制物润滑剂形式。如果本发明的润滑组合物(包含上文公开的添加剂)是浓缩物(其可以与附加的油合并以完全或部分形成成品润滑剂)形式，这些添加剂与润滑粘性的油和 / 或与稀释油的比率包括按重量计 1:99 至 99:1，

或按重量计 10:90 至 80:20。

[0022] 除非另行指明,各化学组分(非油)的量在本文中不包括商业材料中可能常规存在的任何溶剂或稀释油,即基于活性化学品表示。但是,除非另行指明,本文中提到的各化学品或组合物应被解释为是商品级材料,其可能含有异构体、副产物、衍生物和通常被认为在商品级中存在的其它这样的材料。

[0023] 本文中提到的某些材料可以是通用结构 $R-C(O)-OR'$ 或 $R-C(O)-NHR'$ 或 $R-C(O)-NR'R''$ 的酯或酰胺。这些可以被视为羧酸 $RC(O)OH$ 与醇或胺 HOR' 、 $HNHR'$ 或 $HNR'R''$ 的缩合产物,即使实际上不是通过缩合反应制备的。为了定义,这种结构的 $R-C(O)$ 部分可以被视为该结构的酸部分。同样地,这些结构的 OR' 、 NHR' 或 $NR'R''$ 部分可以分别被称作该结构的醇或胺部分,或笼统称作非酸部分。本文中的“非酸部分中的杂原子”是指除了与分子的酸部分键合的 O 或 N 之外还存在的杂原子(例如 O、N、S 或任选地例如 P、卤素)。该杂原子可以在碳链内或作为碳链上的取代基或取代基的一部分。

[0024] 嵌段共聚物(b)是可以为润滑剂配制物提供水-乳化性质、以及任选地倾点下降性质的材料。在一个实施方案中,该嵌段共聚物是二嵌段共聚物,其包含:

[0025] (a)具有 C_{1-30} 烷基(甲基)丙烯酸单元的疏水(或第一)嵌段,其中至少 50 重量%的所述 C_{1-30} 烷基(甲基)丙烯酸单元是 C_{12-15} 烷基(甲基)丙烯酸单元,且最多 50 重量%的所述 C_{1-30} 烷基(甲基)丙烯酸单元是 C_{16-20} 烷基(甲基)丙烯酸单元,条件是所述 C_{1-30} 烷基(甲基)丙烯酸单元的烷基具有至少 8 的平均碳原子总数;和

[0026] (b)第二嵌段,其具有进一步具有提供极性基团的杂原子基团的(甲基)丙烯酸单元。

[0027] 上述嵌段内单体的重量百分比是基于整个烷基(甲基)丙烯酸单体单元的重量百分比计算的。在本文中提到“第一”和“第二”嵌段主要用于识别。疏水嵌段可以实际上是要聚合的第一嵌段,然后是含杂原子的基团,或者次序可以颠倒。

[0028] 本文所用的术语“极性”以该词语的通常含义使用,也已知是指亲水。在本发明的聚合物中,一个嵌段是包含一个或多个疏水单体的疏水或相对疏水的嵌段,另一嵌段是亲水嵌段。术语“疏水”和“亲水”在用于这种技术的单体或聚合物时,以它们的通常意义使用。也就是说,在涉及聚合物时,亲水是指该聚合物具有与水结合或吸水的强烈趋势,这导致该聚合物溶解或溶胀和形成可逆凝胶。这种趋势是由极性或离子单体制成的聚合物特有的。类似地,在涉及聚合物时,疏水是指该聚合物抗水并通常不能溶解在水中或被水溶胀。这种性质是由相对非极性单体制成的聚合物特有的。

[0029] 尽管术语“疏水”和“亲水”不一定能够明确地定量规定,但它们通常是本领域技术人员充分理解的。亲水单体是有效地与水相互作用的那些,这通常通过在水或类似极性溶剂中的溶解度表征。疏水单体几乎或完全没有有利的与水的相互作用,并通常不显可溶于水或类似极性溶剂。单体的疏水或亲水性质也可被理解为与由辛醇/水分配试验得到的结果大致关联。这种试验的原型涉及测量正辛醇和水的两相体系中的溶解物质的平衡浓度,以及色谱法,描述于 ASTM E-1147-92。 $P = C^{\text{辛醇}} / C^{\text{水}}$ 。通过将其 P 值与被归类为亲水或疏水的那些单体的 P 值进行比较,评测单体的亲水或疏水性质。对许多亲水化学品而言, $\log P$ 为大约 0.8 或更低,通常 0.7 或更低。例如,丙烯酸的 $\log P$ 为大约 0.4。对许多疏水化学品而言, $\log P$ 大于 0.8,更通常为 0.9 或更大。例如,乙基苯的 $\log P$ 为大约 3.1。许多化

学品的 log P 值的列表以及分配系数的理论论述可见于 Leo 等人, Chemical Reviews, 71, 6, 第 528-616 页 (1971)。

[0030] 在一个实施方案中,所述二嵌段共聚物产物通过或可以通过包括下述步骤的方法获得:

[0031] (1) 使下述物质接触:(i) 自由基引发剂;(ii) 链转移剂(通常含有可用于 RAFT 聚合的硫代羰基硫代基);和(iii) 一个或多个 C_{1-30} 烷基(甲基)丙烯酸单体单元,其中至少 50 重量%的 C_{1-30} 烷基(甲基)丙烯酸单体单元含有 C_{12-15} 烷基(甲基)丙烯酸单元,最多 50 重量%的 C_{1-30} 烷基(甲基)丙烯酸单元是 C_{16-20} 烷基(甲基)丙烯酸单元,条件是 C_{1-30} 烷基(甲基)丙烯酸单元的烷基具有至少 8 的平均碳原子总数,以形成聚合物;

[0032] 其中步骤(1)的方法通常是具有“活的”特征的聚合方法(例如受控的自由基聚合方法);且其中至少大约 50 重量%的来自步骤(1)的聚合物链含有能与多价偶联剂反应的反应性端基;

[0033] (2) 任选地,使步骤(1)的聚合物与聚合引发剂接触;和

[0034] (3) 使步骤(1)或步骤(2)的聚合物与一个或多个(甲基)丙烯酸单元接触,通常至少 50 重量%或至少 75 重量%的所述单元在非酸部分中进一步含有杂原子基团。亲水嵌段中的其余单元(无论制备途径如何)可以是例如烷基(甲基)丙烯酸单元,其中烷基可具有 1-30 个碳原子,例如(甲基)丙烯酸甲酯。亲水嵌段中非杂原子单元的量可以为例如 0 至 50、或 1 至 25、或 2 至 20、或 3 至 10 重量%。

[0035] 在上述方法中,该方法的第一步骤可以在矿物油、合成油、己烷、甲苯、四氢呋喃或其它已知聚合溶剂的存在下进行。

[0036] 在另一方法中,二嵌段共聚物产物可通过如上所述的方法获得,不同的是步骤 1 和步骤 3 中的(甲基)丙烯酸单元可以交换;也就是说,步骤 1 中的(甲基)丙烯酸单元可含有杂原子基团(通常至少 50 重量%或至少 75 重量%含有杂原子基团),且步骤 3 中的(甲基)丙烯酸单元可含有如上所述的烷基(甲基)丙烯酸单体单元的混合物。

[0037] 加工温度、压力和试剂是受控自由基聚合技术领域的技术人员已知的。描述这样的材料的参考资料包括 W02006/047393 和下面在二嵌段共聚物的进一步描述中公开的各种参考资料。

[0038] 所得嵌段共聚物可包含:(a)具有 C_{1-30} 烷基(甲基)丙烯酸单元的疏水第一嵌段,条件是 C_{1-30} 烷基(甲基)丙烯酸单元的烷基具有至少 8 的平均碳原子总数;和(b)第二嵌段,其具有进一步具有提供极性基团的杂原子基团的(甲基)丙烯酸单元。所述疏水第一嵌段可包含 C_{1-30} 烷基(甲基)丙烯酸单元,其中至少 50 重量%的 C_{1-30} 烷基(甲基)丙烯酸单元是 C_{12-15} 烷基(甲基)丙烯酸单元,且最多 50 重量%的 C_{1-30} 烷基(甲基)丙烯酸单元是 C_{16-20} 烷基(甲基)丙烯酸单元,条件仍然是 C_{1-30} 烷基(甲基)丙烯酸单元的烷基具有至少 8 的平均碳原子总数。第二嵌段可包含进一步具有提供极性基团的杂原子基团的(甲基)丙烯酸单元。在一个实施方案中,该嵌段共聚物可以是乳化剂和/或倾点下降剂,且该嵌段共聚物可以在本技术中用作乳化剂和/或倾点下降剂。

[0039] 对于如本文所述的任何嵌段共聚物组合物,可能存在乳化剂性质。在该二嵌段共聚物含有 C_{16-20} 烷基(甲基)丙烯酸单元和 C_{12-15} 烷基(甲基)丙烯酸单元时,乳化剂和倾点下降剂性质通常都存在。

[0040] 本文所用的术语“(甲基)丙烯酸单元”包括丙烯酸和/或甲基丙烯酸单元,这些单元衍生自适当的单体。(甲基)丙烯酸单元通常包括甲基丙烯酸酯/盐、丙烯酸酯/盐、甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺、或其混合物。

[0041] 可以使用已知方法,例如使用聚苯乙烯标样的 GPC 分析,测定该嵌段共聚物的分子量。测定聚合物分子量的方法是公知的。例如在(i)P. J. Flory, “Principles of Polymer Chemistry”, Cornell University Press 91953), 第 VII 章, 第 266-315 页; 或(ii) “Macromolecules, an Introduction to Polymer Science”, F. A. Bovey 和 F. H. Winslow 编辑, Academic Press (1979), 第 296-312 页中描述了这些方法。

[0042] 该嵌段共聚物可以是二嵌段、三嵌段或更高嵌段的共聚物。其也可具有星形或梳形构造。二嵌段共聚物可具有 AB 组成, 其中 A 是疏水单元, B 是亲水单元。也就是说, B 单元比 A 单元更亲水。三嵌段共聚物可具有 ABA 或 BAB、ABA' 或 BAB', 其中 A 和 B 如上定义, 且 A' 和 B' 分别代表不同于 A 和 B 的疏水和亲水单元。各嵌段可具有无规共聚物结构、序列共聚物结构、或可具有两个或更多个单体单元的无规或序列分布。通常, 该嵌段共聚物可以是线型二嵌段共聚物。

[0043] 该嵌段共聚物的重均分子量可以为 1000 至 400,000, 或 1000 至 150,000, 或 10,000 至 150,000, 或 15,000 至 100,000。第二嵌段与第一嵌段的重量比可以为 1:2 至 1:100, 或 1:4 至 1:30, 或 1:6 至 1:18。也就是说, 疏水嵌段与附加嵌段的重量比可以为 2:1 至 100:1, 或 4:1 至 30:1, 或 6:1 至 18:1。第一嵌段的长度与第二嵌段的长度的比可以为 10:1 至 1:10, 或 6:1 至 1:2。可以参照添加到聚合反应中的单体量计算重量和比率。

[0044] C₁₋₃₀ 烷基(甲基)丙烯酸单元可衍生自(甲基)丙烯酸烷基酯。(甲基)丙烯酸烷基酯包括例如衍生自饱和醇的化合物, 例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基戊酯、(甲基)丙烯酸 2-丙基庚酯、(甲基)丙烯酸 2-丁基辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸 2-叔丁基庚酯、(甲基)丙烯酸 3-异丙基庚酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷酯、(甲基)丙烯酸 5-甲基十一烷酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基十二烷酯、(甲基)丙烯酸十三烷酯、(甲基)丙烯酸 5-甲基十三烷酯、(甲基)丙烯酸十四烷酯、(甲基)丙烯酸十五烷酯、(甲基)丙烯酸十六烷酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基十六烷酯、(甲基)丙烯酸十七烷酯、(甲基)丙烯酸十八烷酯、(甲基)丙烯酸十九烷酯、(甲基)丙烯酸二十烷酯、(甲基)丙烯酸十六烷基二十烷酯、(甲基)丙烯酸十八烷基二十烷酯、(甲基)丙烯酸二十二烷酯和/或(甲基)丙烯酸二十烷基三十四烷酯; 以及衍生自不饱和醇的(甲基)丙烯酸酯, 例如(甲基)丙烯酸油基酯; 和(甲基)丙烯酸环烷基酯, 例如(甲基)丙烯酸 3-乙基-2-丁基环己酯或(甲基)丙烯酸冰片酯。

[0045] 可以例如通过(甲基)丙烯酸(通过直接酯化)或甲基丙烯酸甲酯(通过酯交换)与长链脂肪醇的反应获得具有长链醇衍生基团的(甲基)丙烯酸烷基酯, 在该反应中, 通常获得含有各种链长的醇基团的酯(例如(甲基)丙烯酸酯)的混合物。这些脂肪醇包括 Monsanto 的 Oxo **Alcohol**® 7911、Oxo **Alcohol**® 7900 和 Oxo **Alcohol**® 1100; ICI 的 **Alphanol**® 79; Condea (现在是 Sasol) 的 **Nafol**® 1620、**Alfol**® 610 和 **Alfol**® 810; Ethyl Corporation 的 **Epal**® 610 和 **Epal**® 810; Shell AG 的 **Linevol**® 79、

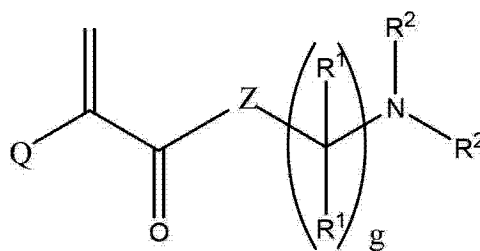
Linevol® 911 和 **Dobanol®** 25L ;Condea Augusta, Milan 的 **Lial®** 125 ;Henkel KGaA (现在是 Cognis) 的 **Dehydad®** 和 **Lorol®** 以及 Ugine Kuhlmann 的 **Linopol®** 7-11 和 **Acropol®** 91。在一个实施方案中,该嵌段共聚物可以是甲基丙烯酸酯聚合物。

[0046] 疏水第一嵌段可含有 70 重量%或更多、或 80 重量%或更多的含 C_{12-15} 烷基(甲基)丙烯酸单元的 C_{1-30} 烷基(甲基)丙烯酸单元。所述百分比是基于全部单体单元的重量百分比。疏水第一嵌段可含有最多 30 重量%、或最多 20 重量%的含 C_{16-20} 烷基(甲基)丙烯酸单元的 C_{1-30} 烷基(甲基)丙烯酸单元。在一个实施方案中,疏水第一嵌段含有 C_{1-30} 烷基(甲基)丙烯酸单元,其中至少 70 重量%的 C_{1-30} 烷基(甲基)丙烯酸单元可以是 C_{12-15} 烷基(甲基)丙烯酸单元,最多 30 重量%的 C_{1-30} 烷基(甲基)丙烯酸单元是 C_{16-20} 烷基(甲基)丙烯酸单元,条件是 C_{1-30} 烷基(甲基)丙烯酸单元的烷基具有至少 8 的平均碳原子总数(或至少 10 个碳原子)。在一个实施方案中,疏水第一嵌段含有 C_{1-30} 烷基(甲基)丙烯酸单元,其中至少 80 重量%的 C_{1-30} 烷基(甲基)丙烯酸单元可以是 C_{12-15} 烷基(甲基)丙烯酸单元,且最多 20 重量%的 C_{1-30} 烷基(甲基)丙烯酸单元是 C_{16-20} 烷基(甲基)丙烯酸单元,条件是 C_{1-30} 烷基(甲基)丙烯酸单元的烷基具有至少 8 的平均碳原子总数(或至少 10 个碳原子)。

[0047] 第二嵌段包含在该结构的非酸部分中具有提供极性基团的杂原子基团的(甲基)丙烯酸单元,所述杂原子包括硫、氮、氧(例如非羰基氧)、磷或其混合物。在一个实施方案中,该杂原子可以是氮。术语“非羰基氧”不意味着排除羰基氧的存在,而是指如果它存在,也可以有不是羰基氧(即,既不是醛、酮的氧原子,也不是羧酸或酯的氧原子)的杂原子。

[0048] 在一个实施方案中,本发明的共聚物进一步包括衍生自含氮或含氧基团的杂原子基团。该基团可衍生自能在共聚过程中并入的含氮或含氧化合物。该含氮或含氧基团可衍生自可由下式表示的氨基烷基(甲基)丙烯酰胺或含氮的(甲基)丙烯酸酯单体:

[0049]



[0050] 其中

[0051] Q 是氢或甲基,在一个实施方案中, Q 是甲基;

[0052] Z 是 N-H 基团或 O (氧);

[0053] 各 R^1 独立地为氢或含有 1 至 2 个碳原子的烷基,在一个实施方案中,各 R^1 是氢;

[0054] 各 R^2 独立地为氢或含有 1 至 8、或 1 至 4 个碳原子的烷基;并且

[0055] g 是 1 至 6、或 1 至 3 的整数。

[0056] 能并入共聚物中的合适的含氮化合物的实例包括 N,N-二甲基丙烯酰胺、N-乙烯基酰胺(例如 N-乙烯基-甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基丙酰胺、N-乙烯基羟基乙酰胺、乙烯基吡啶、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、二甲基氨基丁基丙烯酰胺、甲基丙烯酸二甲基氨基丙酯、丙烯酸二甲基氨基丙酯、二甲基氨基丙基丙烯酰胺、二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、二

甲基氨基乙基丙烯酸酰胺、或其混合物。

[0057] 在一个实施方案中,衍生自含氮基团的杂原子基团可包括丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基丙酯、丙烯酸二甲基氨基丙酯、二甲基氨基丙基丙烯酸酰胺、二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯酸的腈和其它含氮的(甲基)丙烯酸酯,例如 N-(甲基丙烯酰氧基乙基)二异丁基酮亚胺、N-(甲基丙烯酰氧基乙基)双十六烷基酮亚胺、甲基丙烯酰氨基乙腈、2-甲基丙烯酰氧基乙基甲基氰酰胺、甲基丙烯酸氰基甲酯、或其混合物。

[0058] 能并入该共聚物中的合适的含非羰基氧的化合物的实例包括羟烷基(甲基)丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸 3-羟丙酯、甲基丙烯酸 3,4-二羟基丁酯、甲基丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸 2-羟丙酯、2,5-二甲基-1,6-己二醇(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇(甲基)丙烯酸酯,含羰基的甲基丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸 2-羧乙酯、甲基丙烯酸羧甲酯、甲基丙烯酸噁唑烷基乙酯、N-(甲基丙烯酰氧基)甲酰胺、甲基丙烯酸丙酮酯、N-甲基丙烯酰基吗啉、N-甲基丙烯酰基-2-吡咯烷酮、N-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-2-吡咯烷酮、N-(3-甲基丙烯酰氧基丙基)-2-吡咯烷酮、N-(2-甲基丙烯酰氧基十五烷基)-2-吡咯烷酮、N-(3-甲基丙烯酰氧基十七烷基)-2-吡咯烷酮;二甲基丙烯酸二醇酯,例如甲基丙烯酸 1,4-丁二醇酯、甲基丙烯酸 2-丁氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-乙氧基乙氧基甲酯、甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯或其混合物。能并入该共聚物中的合适的含非羰基氧的化合物的其它实例包括醚醇的甲基丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸四氢糠基酯、甲基丙烯酸乙烯氧基乙氧基乙酯、甲基丙烯酸甲氧基乙氧基乙酯、甲基丙烯酸 1-丁氧基丙酯、甲基丙烯酸 1-甲基-(2-乙烯氧基)乙酯、甲基丙烯酸环己氧基甲酯、甲基丙烯酸甲氧基甲氧基乙酯、甲基丙烯酸苄氧基甲酯、甲基丙烯酸糠基酯、甲基丙烯酸 2-丁氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-乙氧基乙氧基甲酯、甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸烯丙氧基甲酯、甲基丙烯酸 1-乙氧基丁酯、甲基丙烯酸甲氧基甲酯、甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸乙氧基甲酯和通常具有 1 至 20、或 2 至 8 个乙氧基的乙氧基化的(甲基)丙烯酸酯,或其混合物。在某些实施方案中,含氧基团可以是丙烯酸 2-羟乙酯或甲基丙烯酸 2-羟乙酯或其混合物。

[0059] 由受控的自由基或其它活聚合技术,例如 RAFT(可逆加成断裂转移)、ATRP(原子转移自由基聚合)、硝基氧介导的聚合和阴离子聚合获得/可获得该嵌段共聚物。这些聚合技术是本领域技术人员已知的。当第二嵌段的杂原子含有氮杂原子(来自胺)、在聚合过程中采取步骤将胺猝灭时,可用阴离子聚合法。这些技术是本领域技术人员已知的。在 Krzysztof Matyjaszewski 和 Thomas P. Davis 编辑的 Handbook of Radical Polymerization, 2002, John Wiley and Sons Inc 出版(下文称作“Matyjaszewski 等人”)中论述了硝基氧介导的聚合(第 10 章,第 463 至 522 页)的聚合机制和相关化学的更详细描述。

[0060] 在一个实施方案中,用于制备该嵌段共聚物的受控自由基聚合法可以是 RAFT 法。在 W02006/047393(参见关于试剂和提到线型聚合物的全文)或美国专利申请 2006/0189490(参见段落 [0128] 至 [0131])中描述了 RAFT 法的详述。在一个实施方案中,用于制备该嵌段共聚物的受控自由基聚合法可以是 ATRP 法。在 ATRP 聚合中,可通过自由基机制转移的基团包括卤素(来自含卤素的化合物)或各种配体。在美国专利 6,391,996 中或在美国专利申请 2005/038146 的第 61 至 65 段中描述了可转移的基团的更详细综述。在美国专利申请

2006/0189490(参见段落 [0102] 至 [0126])中描述了 ATRP 法的另一详述。Matyjaszewski 等人论述了 ATRP (第 11 章,第 523 至 628 页)和 RAFT (第 12 章,第 629 至 690 页)的聚合机制和相关化学的更详细描述。

[0061] 在一个实施方案中,该受控自由基聚合法可以是 RAFT 法。在 RAFT 聚合中,链转移剂是重要的。合适的链转移剂的更详细综述可见于美国专利申请 US 2005/038146 的第 66 至 71 段。在一个实施方案中,合适的 RAFT 链转移剂包括 2-十二烷基硫烷基硫代羰基硫烷基-2-甲基丙酸丁酯、二硫代苯甲酸枯基酯或其混合物。

[0062] 该嵌段共聚物在润滑剂中的量可以为该润滑剂的 0.01 至 0.3 重量%,或 0.02 至 0.27 重量%,或 0.05 至 0.25 重量%,或 0.01 至 0.4、或 0.02 至 0.3、或 0.05 至 0.3 重量%。

[0063] 高碱性钙或镁清净剂(c)是已知材料。高碱性材料也称作高碱性或超高碱性盐,通常是均匀牛顿体系,特征是金属含量超过根据该金属和与该金属反应的特定酸性有机化合物的化学计量学用于中和的存在量。它们如下制备:使酸性材料(通常为无机酸或低级羧酸,例如二氧化碳)与下述混合物反应:该混合物包含酸性有机化合物、含所述酸性有机材料的至少一种惰性有机溶剂(例如矿物油、石脑油、甲苯、二甲苯)的反应介质、化学计算过量的金属碱、促进剂(例如酚或醇和任选地氨)。所述酸性有机材料通常具有足够的碳原子数,例如以烷基取代基的形式,以提供合理程度的油溶性。金属的量通常以金属比率表示。术语“金属比率”是金属总当量与酸性有机化合物当量的比率。中性金属盐的金属比率为 1。具有正盐中存在量的 4.5 倍之多的金属的盐具有 3.5 当量的金属过量,或 4.5 的比率。

[0064] 可用于制造碱性金属盐的金属化合物通常是任何第 1 族或第 2 族金属化合物(元素周期表的 CAS 版本),但对本技术而言,该金属化合物是碱性钙或镁化合物,例如氧化钙、氢氧化钙、氧化镁或氢氧化镁。这样的高碱性钙或镁材料是本领域技术人员公知的。

[0065] 描述制造各种酸(包括磺酸、羧酸、(烷基取代的)酚、膦酸和其中任何两种或更多种的混合物)的碱式盐的技术的专利是已知的:参见例如美国专利 2,501,731;2,616,905;2,616,911;2,616,925;2,777,874;3,256,186;3,384,585;3,365,396;3,320,162;3,318,809;3,488,284;和 3,629,109。在美国专利 6,310,009 中更详细公开了其它可用类型的清净剂,包括水杨醇清净剂,特别参考它们的合成方法(第 8 栏和实施例 1)以及各种种类的 X 和 Y 的优选量(第 6 栏)。在美国专利 6,200,936 和 PCT 公开 WO 01/56968 中更详细描述了 Salixarate 清净剂及其制备方法。在美国专利 6,310,011 中更详细公开了高碱性乙醛酸清净剂和它们的制备方法。在美国专利 4,719,023 和 3,372,116 中公开了高碱性水杨酸盐清净剂和它们的制备方法。其它高碱性清净剂可包括如美国专利 6,569,818 中公开的具有曼尼希碱结构的高碱性清净剂。可以使用任何前述酸材料形成本发明的高碱性清净剂。

[0066] 在一个实施方案中,本发明的润滑剂可含有高碱性磺酸钙清净剂。合适的磺酸包括磺酸和硫代磺酸,在一个实施方案中,该磺酸不是硫代磺酸。磺酸包括单环或多环芳族或脂环族化合物。油溶性磺酸盐可以大致由下式之一表示: $R^2-T-(SO_3^-)_a$ 和 $R^3-(SO_3^-)_b$, 其中 T 是环状核,例如通常为苯环; R^2 是脂族基团,例如烷基、链烯基、烷氧基或烷氧基烷基; $(R^2)-T$ 通常含有总共至少 15 个碳原子; R^3 是通常含有至少 15 个碳原子的脂族烃基。 R^3 的实例是烷基、链烯基、烷氧基烷基和烷氧羰基烷基。上式中的基团 T、 R^2 和 R^3 还可以含有其它无机或有机取代基。在上式中,a 和 b 为至少 1(在该分子上至少 1 个 SO_3^- 基团)。在一个

实施方案中,该磺酸盐清净剂可以是如美国专利申请 2005-065045 的段落 [0026] 至 [0037] 中所述的具有至少 8 的金属比率的主要为线型的烷基苯磺酸盐清净剂。

[0067] 本发明配制物中高碱性钙清净剂的量通常为在该润滑剂中提供 0.015 至 0.35、或 0.015 至 0.2、或 0.015 至 0.15 重量%、或 0.03 至 0.1 重量%、或 0.05 至 0.15 或至 0.08 重量%的总的钙加镁浓度的量。如果存在,钙的量可以为 0.015、或 0.03、或 0.1 至 0.35、或至 0.2、或至 0.15、或至 0.1、或至 0.8 重量%。在一个实施方案中,该高碱性钙或镁清净剂包含以向该润滑剂提供至少 0.03 重量%钙的量存在的高碱性磺酸钙清净剂。如果存在,镁的量可以为 0.015、或 0.03、或 0.1 至 0.35、或至 0.2、或至 0.15、或至 0.1、或至 0.8 重量%。在某些实施方案中,镁的量可以小于 0.01 重量%。在某些实施方案中,该高碱性钙清净剂包含磺酸钙清净剂,其以向该润滑剂提供至少 0.03 重量%、或 0.03 至 0.35%、或 0.05 至 0.15% 钙的量存在。该高碱性钙清净剂(或高碱性磺酸钙清净剂)向润滑剂提供的 TBN 的量可以为 0.7 至 9.0 或 1.3 至 4.0。提供所示钙量所需的高碱性钙清净剂的实际量当然取决于清净剂组合物中的钙量,并因此取决于高碱性程度。对可具有例如大约 520(针对稀释油的量校正)的 TBN(总碱值)和大约 21%的 Ca 含量(校正后)的典型清净剂而言,合适的总量可以为 0.05 至 0.1 重量%,或 0.07 至 0.7、或 0.1 至 0.5、或 0.2 至 0.4 重量%。可存在单一清净剂或多种清净剂,也可存在除钙高碱性清净剂之外的其它清净剂。

[0068] 所述组合物还可包括(d)对该润滑剂的金属含量没有贡献的含磷抗磨剂。例如,该抗磨剂不是金属盐,特别不同于非常常用的抗磨剂二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)。这并非意味着该润滑剂组合物一定不含或基本不含 ZDDP 或其它含金属的抗磨剂,而是指如果它们存在,它们不被计作(d)的含磷抗磨剂。在某些实施方案中,ZDDP 的量可以小于 1 重量%或小于 0.5 重量%,例如 0.001 至 0.5%,或 0.01 至 0.2%,或 0.03 至 0.1%。但是,在某些实施方案中,该润滑剂组合物不含或基本不含含金属的抗磨剂,并且不含或基本不含 ZDDP。“不含”是指不有意添加该物质或其存在量不能通过普通方法检出或不能在高于污染物的量检出。“基本不含”是指该材料的存在量小于对所涉及的性质(在这种情况下,指抗磨性能)具有商业上有用的益处的量。在某些实施方案中,“基本不含”是指为该组合物提供小于 0.01 重量%磷或小于 0.005 重量%磷的量的 ZDDP。

[0069] 本文所述的一些材料,包括但不限于磷化合物,已知可能在最终配制物中相互作用,以致最终配制物的组分可能不同于最初添加的那些。例如,金属离子(例如清净剂的金属离子)可迁移至其它分子(例如抗磨剂)的其它酸性或阴离子位点。由此形成的产物,包括在其预期用途中使用本发明的组合物时形成的产物,可能不容易描述。无论如何,所有这样的改性和反应产物都包括在本技术的范围内;本技术包括通过混合本文所述的组分而制成的组合物。

[0070] 在数个实施方案中,润滑组合物中存在的含磷抗磨剂的量为该润滑组合物的 0.01 重量%至 15 重量%,或 0.05 重量%至 10 重量%,或 0.075 重量%至 5 重量%,或 0.1 重量%至 3 重量%。换言之,它们可以以适合为该润滑剂提供 0.01 至 0.25、或 0.03 至 0.2、或 0.038 至 0.15、或 0.041 至 0.13、或 0.042 至 0.10、或 0.05 至 0.15 重量%磷的量存在,这可以由或不由亚磷酸氢二烷基酯提供。如果已知特定抗磨剂的磷含量,可容易确定这些量。通过分析,该润滑组合物中磷的总量例如包括衍生自上述含磷抗磨剂的磷以及来自任何其它来源(例如 ZDDP,如果存在)的磷的量。

[0071] 含磷抗磨剂可包含下述材料中的一种或多种：磷的酸酯(phosphorus acid ester)；含磷的羧酸、酯或酰胺；含磷的醚；或亚磷酸盐/酯，包括磷酸酯或其盐，烃基取代的亚磷酸盐/酯，含磷的羧酸酯，含磷的羧酸酯，和含磷的羧酰胺，或它们的混合物。在一个实施方案中，该抗磨剂包括烃基取代的亚磷酸盐/酯、含磷的羧酸酯、含磷的羧酸酯、含磷的羧酰胺、或它们的混合物。

[0072] 在一个实施方案中，抗磨剂是烃基取代的亚磷酸盐/酯。烃基取代的亚磷酸盐/酯可包括式 $(R^1O)PH(=O)(OR^2)$ 所示的那些，其中 R^1 和 R^2 独立地为氢或烃基，条件是 R^1 和 R^2 的至少一个是烃基。当 R^1 和 / 或 R^2 是烃基时，各自可含有至少 2 或 4 个碳原子。通常， R^1 和 R^2 上存在的碳原子的总数小于 45，小于 35 或小于 25。 R^1 和 / 或 R^2 上存在的碳原子数的合适范围的实例包括 2 至 40，3 至 20，或 4 至 10。合适的烃基的实例包括丙基、丁基、叔丁基、戊基或己基。合适的亚磷酸盐/酯是亚磷酸二丁酯，其是市售材料。在一个实施方案中，这种材料可以以向润滑剂提供按重量计至少 410ppm 磷的量存在。通常，该烃基取代的亚磷酸盐/酯可溶或至少可分散在油中。

[0073] 其它含磷抗磨剂包括烃基磷酸酯，例如单烃基、二烃基或三烃基磷酸酯。烃基可各自独立地含有 1 至 30 或至 24 或至 12 个碳原子。烃基的实例包括丁基、戊基、己基、辛基、油基或甲苯基，以及衍生自任何数的二醇的亚烃基。烃基磷酸酯可以通过在 30℃ 至 200℃ 的温度使磷的酸(phosphorus acid)或酐(例如五氧化二磷)与醇反应、通常以 1:3.5 或 1:3 的重量比反应来制备。

[0074] 在另一实施方案中，烃基磷酸酯可以是含有 1 至 3 个硫原子的烃基硫代磷酸酯，其可通过使一种或多种上述亚磷酸盐/酯与硫化剂(例如硫)反应来制备。

[0075] 在另一实施方案中，抗磨剂可以是含磷酰胺。含磷酰胺通常如下制备：使磷的酸(phosphorus acid)，例如磷酸、麟酸、次麟酸、硫代磷酸，包括二硫代磷酸，以及单硫代磷酸、硫代次麟酸或硫代麟酸，与不饱和酰胺(例如丙烯酰胺)反应。在一个实施方案中，所述磷的酸(phosphorus acid)是通过使硫化磷与醇或酚反应形成二烃基二硫代磷酸而制成的二硫代磷的酸(dithiophosphorus acid)。烃基可以是上文针对烃基磷酸酯描述的那些。

[0076] 在一个实施方案中，这种类型的组分的实例包括磷酸或硫代磷酸的偏酯的胺盐。在另一实施方案中，该含磷抗磨剂可包含磷酸烷基胺盐的烃基酯或含硫的磷酸烷基胺盐的烃基酯的混合物。

[0077] 在一个实施方案中，所述含磷的酸可以通过使一种或多种磷的酸(phosphorus acid)或酐与含有 1 至 3 个碳原子的醇反应制成的磷的酸酯(phosphorus acid ester)。该醇通常含有最多 30、或最多 24、或最多 12 个碳原子。所述磷的酸(phosphorus acid)或酐通常是无机磷试剂，例如五氧化二磷、三氧化二磷、四氧化二磷、亚磷酸、磷酸、卤化磷、低级磷酯或硫化磷，包括五硫化磷。低级磷的酸酯可以在各酯基团的醇衍生部分中含有 1 至 7 个碳原子。该磷的酸酯可以是单磷酸或二磷酸酯。用于制备该磷的酸酯的醇可包括丁醇、戊醇、2-乙基己醇、己醇、辛醇、癸醇和油醇以及市售醇及其混合物，例如 Alfol™ 810 (具有 8 至 10 个碳原子的主要为直链的伯醇的混合物)；Alfol™ 1218 (含有 12 至 18 个碳原子的合成直链伯醇的混合物)；Alfol™ 20+ 醇(如通过 GLC (气液色谱法)测得的具有主要 C_{20} 醇的 C_{18} - C_{28} 伯醇的混合物)；和 Alfol™ 22+ 醇(含有主要为 C_{22} 醇的 C_{18} - C_{28} 伯醇)，可获自 Conoco Phillips。主要含有 12、14、16 或 18 个碳原子的脂肪醇的其它商业混合物也是合适的。脂

肪连位二醇也可用。

[0078] 在另一实施方案中,所述含磷的酸是硫代磷的酸酯(thiophosphorus acid ester)。该硫代磷的酸酯可以是单硫代或二硫代磷的酸酯。硫代磷的酸酯也统称为硫代磷酸。可通过使硫化磷,如上文描述的那些,与醇,如上文描述的那些,反应来制备硫代磷的酸酯。

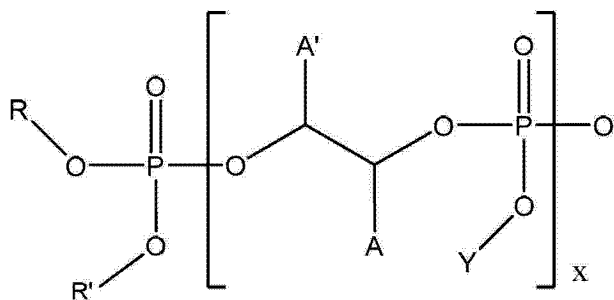
[0079] 在一个实施方案中,可以使二硫代磷酸,例如二(甲基-2-戊基)二硫代磷酸,与环氧化物或二醇或氯甘油反应。使该反应产物进一步与磷的酸、酐或低级酯反应,任选在少量醇(例如4-甲基-2-戊醇)的存在下进行。环氧化物通常是脂族环氧化物或氧化苯乙烯。可用的环氧化物的实例包括环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧辛烷、环氧十二烷和氧化苯乙烯。可以使酸性磷酸酯与氨或胺化合物反应形成铵盐。可以单独形成该盐,然后将该磷的酸酯盐添加到润滑组合物中。或者,也可以在将酸性磷的酸酯与其它组分掺合时原位形成盐,以形成全配制物润滑组合物。另外,由于例如与润滑剂配制物中的其它盐的阳离子交换,可能存在金属盐,例如锌盐。

[0080] 磷的酸酯的胺盐可以由氨或胺(包括单胺和多胺)形成。该胺可以是伯胺、仲胺或叔胺。可用的胺包括美国专利 No. 4, 234, 435 第 21 栏第 9 行至第 22 栏第 5 行中公开的那些胺。

[0081] 单胺通常含有 1 至 24 个碳原子,或至 14、或至 8 个碳原子。单胺的实例包括但不限于甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺和十二烷基胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、甲基丁基胺、乙基己基胺、三甲胺、三丁胺、甲基二乙基胺、乙基二丁基胺、正己胺、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。可用的胺是可以以商品名 Primene™81R 获得的 C1214 支链叔烷基伯胺。多胺包括烷氧基化的二胺、脂肪二胺、亚烷基多胺、含羟基的多胺、缩合多胺和杂环多胺。在一个实施方案中,该胺可以是羟基胺,如 N-(2-羟乙基)己胺;N-(2-羟乙基)辛胺;N-(2-羟乙基)十五烷基胺;N-(2-羟乙基)油基胺;N-(2-羟乙基)大豆胺;N,N-双(2-羟乙基)己胺;N,N-双(2-羟乙基)油基胺;N-(2-羟基乙氧基乙基)己胺;或 N,N-双(2-羟基乙氧基乙基)油基胺。

[0082] 在某些实施方案中,抗磨剂可以是(i)羟基取代的磷酸二酯的、或(ii)磷酸化的羟基取代的磷酸二酯或三酯的无硫胺盐或金属盐或混合胺/金属盐。这种材料可存在或不存在。其可通过使如上公开的胺与(i)羟基取代的磷酸二酯或(ii)磷酸化的羟基取代的磷酸二酯或三酯反应来获得。例如在美国专利公开 2008-0182770 中描述了这样的材料,参见例如其中的式(1a),并且在某些实施方案中可视为上述硫代磷的酸酯和盐的无硫类似物。特别地,这种盐的阴离子部分可具有下式所示的结构:

[0083]



[0084] 且阳离子部分可以是 $H_m N^+ R''_n$ 所示的胺或铵离子,或 $[H_m N^+ R''_n]_q [M]_e$ 所示的混合氮/

金属离子。在上式中,各 A 和 A' 独立地为 H 或含有 1 至 30 个碳原子的烃基;R 和 R'' 独立地为烃基;R' 是 H 或羟烷基;各 Y 独立地为 R' 或 $\text{RO}(\text{R}'\text{O})\text{P}(\text{O})-\text{CH}(\text{A}')\text{CH}(\text{A})-$ 所示的基团(例如,在一个实施方案中为 $\text{RO}(\text{R}'\text{O})\text{P}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$);x 是 0 或 1,条件是当 x=0 时,R' 是羟烷基;且 m 和 n 都是正整数,以使 (m + n) 之和为 4。此外,M 是金属离子;且 q 和 e 是这样的数:其总和提供了满足与其结合的阴离子数的化合价的完整化合价;在一个具体实施方案中,q 为 0.1 至 1.5 (或 0.1 至 1),且 e 为 0 至 0.9。在某些实施方案中,抗磨剂包含通过下述方法获得或可获得的磷化合物的无硫胺盐:所述方法包括使胺与(i) 羟基取代的磷酸二酯或(ii) 磷酸化的羟基取代的磷酸二酯或三酯或其混合物反应。

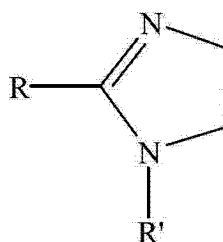
[0085] 摩擦改进剂(e)是本领域技术人员公知的。特别地,合意的摩擦改进剂是降低表面之间、尤其是金属-组合物(即非金属,例如纤维素)界面处的静摩擦系数的材料,农用拖拉机中存在的湿式离合器或湿式制动器的特征就是这样。理想的是,摩擦改进剂为该润滑剂提供了低的静摩擦系数同时保持了高的动摩擦,以使刹车或变速时的波动或抖动最小化。

[0086] 在美国专利 No. 4, 792, 410 中包括摩擦改进剂的可用列举。美国专利 5, 110, 488 公开了可用作摩擦改进剂的脂肪酸的金属盐,尤其是锌盐。摩擦改进剂的列举包括脂肪亚磷酸盐/酯、脂肪酸酰胺、脂肪环氧化物、硼酸化的脂肪环氧化物、脂肪胺、甘油酯、硼酸化的甘油酯、烷氧基化的脂肪胺、硼酸化烷氧基化的脂肪胺、脂肪酸的金属盐、硫化烯烃、脂肪咪唑啉、羧酸与多亚烷基多胺的缩合产物、烷基水杨酸的金属盐,及其混合物。

[0087] 这些类型的摩擦改进剂各自的代表是已知的并可购得。脂肪酸例如可用于制备脂肪酸的甘油酯;它们也可用于制备它们的金属盐、酰胺或咪唑啉,其中任何一种都可用作摩擦改进剂。本申请中所用的脂肪酸包括含有 6 至 24 个碳原子、例如 8 至 18 个碳原子的那些。该酸可以是支链或直链的,饱和或不饱和的。合适的酸包括 2-乙基己酸、癸酸、油酸、硬脂酸、异硬脂酸、棕榈酸、肉豆蔻酸、棕榈油酸、亚油酸、月桂酸和亚麻酸,和来自天然产品牛脂、棕榈油、橄榄油、花生油、玉米油和牛脚油的酸。合适的金属盐包括锌和钙盐,它们可以是油酸的盐,例如油酸锌。

[0088] 合适的酰胺是通过脂肪酸与氨或与伯胺或仲胺、例如二乙胺和二乙醇胺的缩合制成的那些。脂肪咪唑啉是脂肪酸与二胺或多胺、例如多亚乙基多胺的环状缩合产物。咪唑啉通常由下列结构表示:

[0089]



[0090] 其中 R 是烷基,且 R' 是氢或烃基或取代烃基,包括 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 基团及其异构体,其中 n 可以是 0 至 8 或 1 至 6 或 2 至 4。在某些实施方案中,该摩擦改进剂是 C_8 至 C_{24} 脂肪酸与多亚烷基多胺的缩合产物,特别是异硬脂酸与四亚乙基五胺的产物。羧酸与多亚烷基胺的缩合产物通常可以是咪唑啉或酰胺,并通常是这些物类的混合物。当然,对于任何摩擦改进剂或其它添加剂,出于无关原因产生有害性质的材料较不合意并且应该避免。例如,如果担心铜腐蚀,应避免 1-羟乙基-2-十七碳烯基咪唑啉。

[0091] 可用作(单独的或硼酸化胺形式的)摩擦改进剂的胺包括商业烷氧基化的脂肪胺和脂肪胺本身,它们可购得(其中脂肪胺在本说明书中可含有 6 至 24 或 8 至 20 个碳原子)。其中一些以商标“ETHOMEEN”为名,并可获自 Akzo Nobel。这些 Ethomeen™ 材料的代表性实例包括 Ethomeen™C/12 (双 [2- 羟乙基]- 椰油胺);Ethomeen™C/20 (聚氧乙烯 [10] 椰油胺);Ethomeen™S/12 (双 [2- 羟乙基]- 大豆胺);Ethomeen™T/12 (双 [2- 羟乙基]- 牛脂胺);Ethomeen™T/15 (聚氧乙烯-[5] 牛脂胺);Ethomeen™O/12 (双 [2- 羟乙基] 油基胺);Ethomeen™18/12 (双 [2- 羟乙基] 十八烷基胺);和 Ethomeen™18/25 (聚氧乙烯 [15] 十八烷基胺)。在美国专利 4, 741, 848 中也描述了脂肪胺和乙氧基化的脂肪胺。其它胺摩擦改进剂包括如 US2006-0172899 中公开的长链仲胺或叔胺。实例包括式 $R^1R^2NR^3$ 所示的叔胺,其中 R^1 和 R^2 各自独立地为具有至少 6 个碳原子的烷基,且 R^3 是含多元醇的烷基,例如 $R^1R^2N-CH_2-CHOH-CH_2OH$,其中 R^1 和 R^2 各自独立地为具有 8 至 20 个碳原子的烷基。

[0092] 摩擦改进剂在所述润滑剂中的量是与不存在该摩擦改进剂时的摩擦相比适合降低金属-组合物界面的静摩擦系数的量。合适的量包括 0.2 至 2 重量%,或 0.4 至 1.5 重量%,或 0.6 至 1.0 重量%。

[0093] 在本发明的配制物中还可任选地以常规量包括农用拖拉机润滑剂中常用的一种或多种其它材料;或者,可以按需要排除其中任何一种或多种。除上述那些外,实例包括抗氧化剂、缓蚀剂、极压剂和抗磨剂。这些包括氯化脂族烃,含硼化合物,包括硼酸酯,和钼化合物。除上述那些外,其它添加剂是粘度改进剂,包括聚异丁烯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、二烯聚合物、聚烷基苯乙烯、链烯基芳基共轭二烯共聚物、聚烯烃和多官能粘度改进剂。还可包括本文所述的润滑油中常包括的倾点下降剂。参见例如 C. V. Smalheer 和 R. Kennedy Smith 著的“Lubricant Additives”(Lezius Hiles Co. publishers, Cleveland, Ohio, 1967) 的第 8 页。可以使用防沫剂减少或防止形成稳定泡沫,并包括有机硅或有机聚合物。还可存在硫化有机材料。可被硫化形成硫化有机组合物的材料包括油、脂肪酸或酯、烯烃或由其制成的聚烯烃、萘烯或狄尔斯-阿德耳加成物。可以如参照美国专利 No. 3, 471, 404 如下所述制造硫化的烯烃:使一氯化硫与低碳原子烯烃反应,在游离硫存在下用碱金属硫化物处理所得产物,和使该产物与无机碱反应。

[0094] 可存在的另一添加剂是可用作铜腐蚀抑配制物的二巯基噻二唑或其衍生物。通过 CS_2 与胍的反应制备这些材料。二巯基噻二唑由五元环构成。碳原子被含硫基团、特别是 $-S-H$ 、 $-S-R$ 或 $-S-S-R$ 基团取代,其中 R 是烃基。在美国专利 No. 4, 582, 618 (第 14 栏第 52 行至第 17 栏第 16 行) 中更详细描述了这些和其它添加剂。

[0095] 本文所用的术语“烃基取代基”或“烃基”以本领域技术人员公知的其通常含义使用。具体而言,其是指具有直接与分子的其余部分连接的碳原子并具有主要为烃的性质的基团。烃基的实例包括:烃取代基,包括脂族、脂环族和芳族取代基;被取代的烃取代基,即含有非烃基团的取代基,该非烃基团在本发明的情况下不改变所述取代基的主要为烃的性质;和杂取代基,即类似地具有主要为烃的性质、但在环或链中含有非碳基团的取代基。术语“烃基取代基”或“烃基”的更详细定义可见于国际公开 W02008147704 的段落 [0118] 至 [0119]。

实施例

[0096] 制备下列配制物。量为重量%（在指出时，包括稀释油）：

[0097]

实例：	1*（参比）	2*（参比）	3	4
嵌段共聚物 ^a 包括 50% 油			0.20	0.20
无规共聚物 ^b 包括 50% 油	0.20	0.20		
高碱性 Ca 清净剂，包括 42% 油， 300 TBN, 12% Ca（原样，含 42% 油）	0.61	0.61	0.61	0.61
含磷抗磨剂：				
亚磷酸二丁酯	0.39	0.39	0.42	0.42
含硫的磷酸烷基胺盐的烷基酯的混合物	0.60	0.60	0.63	0.63
类似的酯混合物，不含硫	0.09	0.09		
摩擦改进剂：				
异硬脂酸-四亚乙基五胺缩合物	0.35	0.63	0.38	0.35

[0098]

Ethomeen™ T-12	0.14	0.14	0.14	0.14
油酸锌	0.32	0.32	0.32	0.32
聚甲基丙烯酸酯粘度改进剂, 28 % 油	4.80	4.80	4.80	4.60
琥珀酰亚胺分散剂 1 (41 % 油)	1.70	1.60	1.53	1.76
琥珀酰亚胺分散剂 2 (40 % 油)		0.20	0.20	
琥珀酰亚胺分散剂 3 (42 % 油)			0.20	0.20
琥珀酸^c酯/酰胺缓蚀剂 (49 % 油)	0.50	0.50	0.50	0.50
琥珀酸^c与二乙醇胺的缩合物 (33 % 油)	0.25	0.20	0.20	0.20
聚异丁烯琥珀酸酐	0.07	0.05	0.07	0.07
胺类和含硫抗氧化剂	0.59	0.59	0.59	0.59
含硼摩擦改进剂	0.23	0.23	0.23	0.23
缓蚀剂	0.26	0.26	0.26	0.26
防沫剂, 商品溶液	0.014	0.016	0.017	0.017
润滑粘性的油	余量, 添加至 100 %			
组合物中的 % 磷	0.116	0.115	0.118	0.117
组合物中的 % 钙	0.072	0.072	0.073	0.071

[0099] * 参比例

[0100] a. (甲基丙烯酸月桂酯和甲基丙烯酸 C₁₆₋₁₈-烷基酯)-b-甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯的二嵌段共聚物, 分子量大约 57,000。在油中掺合 1500 克甲基丙烯酸月桂酯、260 克甲基丙烯酸 C₁₆₋₁₈-烷基酯和 3 克 **Trigonox®** 21 引发剂。将该掺合物的三分之一装入烧瓶中, 向其中加入 17.5 克十二烷基-三硫代碳酸酯丁酯链转移剂。搅拌该烧瓶并用氮气吹扫 (0.056m³/hr, 2SCFH) 30 分钟, 然后加热至 80°C, 将氮气流降至 0.014m³/hr (0.5SCFH), 并经 90 分钟加入该掺合物的剩余三分之二。将该烧瓶保持在 80°C 并保持 15 小时, 然后装入 240 克甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯并在 90°C 保持 2 小时。经 5 小时加入分开的三批 (各 1 克) **Trigonox®** 21 引发剂。该产物是粘性液体, 然后用稀释油另外稀释以形成在油中的 50% 聚合物混合物。

[0101] b. 源自 85 重量% 甲基丙烯酸月桂酯和 15 重量% 甲基丙烯酸硬脂醇酯的无规共聚物, 重均分子量大约 10,000 至 100,000。

[0102] c. 烃基取代的, 也是琥珀酰亚胺分散剂。

[0103] 对上述润滑剂配制物施以耐水测试。在试验 1 中, 在漆摇振器中将 100 毫升润滑剂样品与 2 毫升蒸馏水掺合。将样品储存 7 天并评测, 报道乳液相、游离水相和沉降物的体

积%。

[0104] 在试验 2 中,将 200 毫升试验流体与 0.8 毫升蒸馏水高速(12,000 至 14,000rpm)混合 1 分钟。将 100 毫升样品放入离心管中,加塞,并在暗箱中在室温储存 7 天。此后评测样品并报道乳液相、游离水相和沉降物的体积%。然后将样品离心 1 小时并重复观察。

[0105] 结果显示在下表中:

[0106]

实例:	1* (参比)	2* (参比)	3	4
试验 1: 乳液量	2.1	1.3	0.05	0.02
游离水量	0.7	0.7	0	0
沉降量	0	0	0	0
试验 2, 离心前:				
乳液量	0	0	0	0
游离水量	0.02	0.03	0	0
沉降量	0	0	0	0
离心后:				
乳液量	0	0	0.001	0.001
游离水量	0.15	0.15	0	0
沉降量	0	0	0	0

[0107] * 参比或对比例

[0108] 结果表明,本发明的组合物表现出优异的水耐受性。

[0109] 对类似样品的试验表明,在某些配制物中,至少 0.1 重量%的 P 的量提供了比含有小于 0.09% P 的配制物好的水耐受性。因此,有时,理想的是在配制物中提供至少 0.1 重量%磷,例如在 Ca 的量小于 0.2%或者小于 0.1%的时候。

[0110]

实例:	5	6
如实例 3 中的嵌段共聚物, 包括 50 % 油	0.20	0.20
高碱性 Ca 清净剂, 300 TBN, 12 % Ca, 包括 42 % 油	0.51	0.51
含 P 抗磨剂:		
亚磷酸二丁酯	0.42	0.23
含硫的磷酸烷基胺盐的烃基酯的混合物	0.63	0.62
e 摩擦改进剂:		
异硬脂酸-四亚乙基五胺缩合物	0.23	0.23
Ethomeen™ T-12	0.14	0.14
油酸锌	0.32	0.32
羟基酸的酯	—	0.15
聚甲基丙烯酸酯粘度改进剂, 53 % 油	6.06	5.40
琥珀酰亚胺分散剂, ~41 % 油	1.92	1.92
聚异丁烯琥珀酸酐	0.08	0.08
胺类和含硫抗氧化剂	0.36	0.36
含硼摩擦改进剂	0.23	0.23
缓蚀剂	0.49	0.49
防沫剂, 商品溶液	0.018	0.018
润滑粘性的油	余量, 添加至 100 %	
组合物中的 % 磷	0.114	0.088
组合物中的 % 钙	0.071	0.073

[0111] 在对该配制物施以耐水试验 #1 (上述) 时, 结果如下:

[0112]

实例:	5	6
试验 1: 乳液量	0.04	0.6
游离水量	0	0
沉降量	0	0

[0113] 制备配制物, 其为典型的用于手动变速器的润滑剂, 如下所述 (显示的组分量不存在它们的常规稀释油):

[0114]	实例:	7* (参比)	8
	如实例 3 中的嵌段共聚物	—	0.1
	如实例 1 (参比) 中的无规共聚物	0.1	—
	高碱性钙清净剂	0.47	0.47
	亚磷酸氢二丁酯 (亚磷酸二丁酯)	0.3	0.3
	长链烷基亚磷酸酯	0.16	0.16
	硼酸酯摩擦改进剂	0.2	0.2
	琥珀酰亚胺分散剂材料	1.74	1.74
	85 % 磷酸	0.1	0.1
	抗氧化剂	0.6	0.6
	缓蚀剂	0.2	0.2
	密封溶胀剂	0.5	0.5
	商业防沫剂	0.02	0.02
	甲基丙烯酸酯无规共聚物	30.5	30.5
	润滑粘性的油 余量, 添加至 100 %		

[0115] 对实施例 7 和 8 的样品施以水相容性试验, 其包括将 99.5 毫升润滑剂与 0.5 毫升蒸馏水合并。用手将该混合物剧烈摇振 5 分钟。在室温下和在 66°C (150° F) 储存 5 天后评测样品。评测样品的浑浊、沉淀或凝胶的存在以及通过 ICP-AES, ASTM D5185 评测磷、硼和钙浓度的变化 (变化不应超过 15% 才能获得合格结果)。结果显示在下表中:

[0116]

新鲜润滑剂样品		
% P	0.0772	0.0767
% B	0.0147	0.0136
% Ca	0.0656	0.0675
5 天后, 室温		
沉淀	存在	存在
浑浊	存在	存在
形成凝胶	无 (合格)	无 (合格)

% P(%变化)	0.0773(0.1%)	0.743(3.1%)
% B	0.0151(2.7%)	0.0136(0%)
% Ca	0.0677(3.7%)	0.0693(2.7%)
5 天后, 66℃		
沉淀	存在	存在
浑浊	无	存在
形成凝胶	存在(不合格)	无(合格)
% P	0.0406(47%)(不合格)	0.0752(2.0%)
% B	0.0058(60%)(不合格)	0.0124(8.8%)
% Ca	0.0023(96%)(不合格)	0.0667(1.3%)

[0117] 上文提到的各文献经此引用并入本文。对任何文献的提及不是承认此类文献适合作为现有技术或在任何地方均构成所属领域技术人员的常识。除了在实施例中或在另行明示之处外,本说明书中指定材料量、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数值量应被理解为用词语“大约”修饰。要理解的是,本文所列的上限和下限量、范围和比率界限可以独立地组合。类似地,本发明的各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。本文所用的术语“基本由……构成”允许包括不会实质性影响所述组合物的基本和新型特性的物质。