



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106467769 B

(45)授权公告日 2019.10.18

(21)申请号 201610609477.9

(22)申请日 2016.07.29

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106467769 A

(43)申请公布日 2017.03.01

(30)优先权数据

14/830719 2015.08.19 US

15/163481 2016.05.24 US

(73)专利权人 雅富顿化学公司

地址 美国弗吉尼亚州

(72)发明人 D.爱德华兹 K.杜尔宾

R.E.麦科维克

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 李连涛 杨思捷

(51)Int.Cl.

C10M 137/10(2006.01)

C10M 141/10(2006.01)

C10M 169/04(2006.01)

C07F 9/17(2006.01)

C10N 30/06(2006.01)

C10N 40/04(2006.01)

C10N 40/34(2006.01)

C10N 40/06(2006.01)

C10N 40/08(2006.01)

C10N 40/20(2006.01)

C10N 40/25(2006.01)

(56)对比文件

CN 1036716 C,1997.12.17,

CN 104395441 A,2015.03.04,

CN 101024655 A,2007.08.29,

审查员 任怡

权利要求书14页 说明书35页

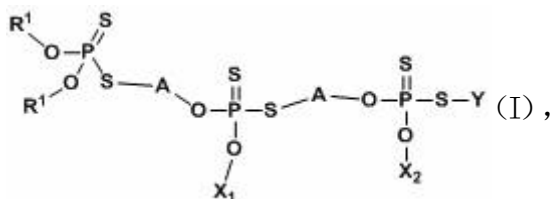
(54)发明名称

含磷化合物及其用途

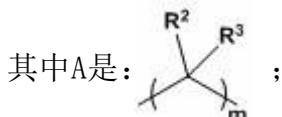
(57)摘要

本发明公开了含磷化合物及其用途。本发明涉及可用作抗磨添加剂组分的硫代磷酸酯及其衍生物、各自包含此类化合物的润滑剂添加剂组合物和润滑剂组合物、其制造和使用方法,包括润滑机器和机械部件的方法和延长此类机器的弹性体密封件组件的使用寿命的方法。

1. 式(I)的化合物



或其摩擦学上可接受的盐,



R^1 各自相同或不同并独立地选自烷基、链烯基、环烷基、环烷基烷基、芳基和芳烷基,其中所述芳基和芳烷基任选被一至三个各自独立地选自烷基和链烯基的取代基所取代;

R^2 和 R^3 各自独立地选自H、烷基、链烯基、环烷基和环烷基烷基;

Y选自烷基、烷氧基烷基、苄基和 $-\text{R}^4-\text{R}^5-\text{R}^6$;

R^4 是亚烷基;

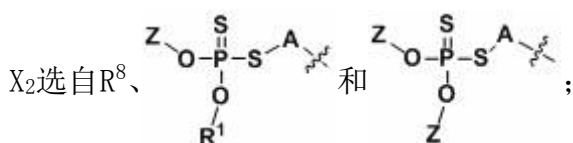
R^5 选自键、亚烷基; $-\text{C}(\text{O})-$ 和 $-\text{C}(\text{R}^7)-$;

R^6 选自烷基、羟基烷基、羟基亚烷基氧基、羟基和烷氧基;

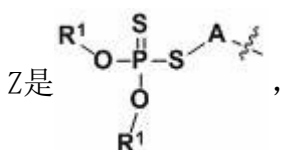
R^7 是羟基;

m是2至8的整数;

X_1 是 R^8 或Z;



R^8 是烷基、链烯基、环烷基、环烷基烷基、芳基和芳烷基,其中所述芳基和芳烷基任选被一至三个各自独立地选自烷基和链烯基的取代基所取代;和



其中当 X_2 是 R^8 时, X_1 是Z。

2. 权利要求1的化合物,其中 R^1 各自相同或不同并独立地选自 C_1 - C_{30} 烷基、 C_1 - C_{30} 链烯基、环烷基、环烷基烷基、芳基和芳烷基,其中所述芳基和芳烷基任选被一至三个各自独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基和 C_1 - C_{10} 链烯基的取代基所取代。

3. 权利要求2的化合物,其中 R^1 各自相同或不同并独立地为 C_3 - C_{10} 烷基。

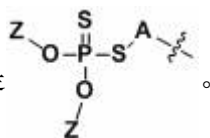
4. 权利要求1的化合物,其中m是2。

5. 权利要求1的化合物,其中对于各个A, R^2 和 R^3 各自独立地选自H和 C_1 - C_{10} 烷基。

6. 权利要求5的化合物,其中对于各个A,一个 R^2 是烷基且其余情况的 R^2 和 R^3 是H。

7. 权利要求6的化合物,其中 R^2 是 C_1 - C_{10} 烷基。

8. 权利要求1的化合物, 其中 X_2 是



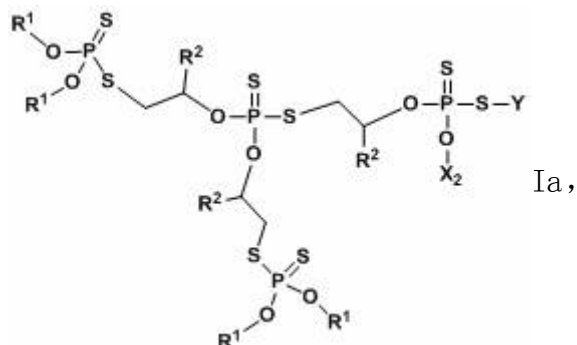
9. 权利要求1的化合物, 其中 X_2 是 R^8 。

10. 权利要求1的化合物, 其中Y是 $-R^4-R^5-R^6$ 。

11. 权利要求10的化合物, 其中 R^4 是亚烷基, R^5 是 $-C(O)-$, 且 R^6 是羟基或烷氧基。

12. 权利要求1的化合物, 其中 R^8 是 C_1-C_{10} 烷基。

13. 权利要求1的化合物, 其中所述化合物是式(Ia)的化合物



或其摩擦学上可接受的盐,

R^1 各自相同或不同并独立地选自烷基、链烯基、环烷基、环烷基烷基、芳基和芳烷基, 其中所述芳基和芳烷基任选被一至三个各自独立地选自烷基和链烯基的取代基所取代;

R^2 各自独立地选自烷基、链烯基、环烷基和环烷基烷基;

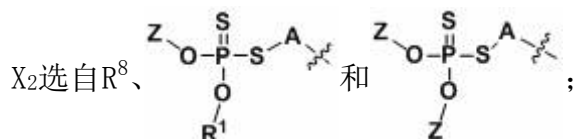
Y选自烷基、烷氧基烷基、苄基和 $-R^4-R^5-R^6$;

R^4 是亚烷基;

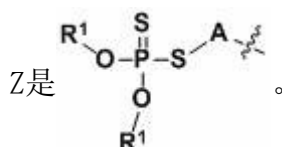
R^5 选自键、亚烷基; $-C(O)-$ 和 $-C(R^7)-$;

R^6 选自烷基、羟基烷基、羟基亚烷基氧基、羟基和烷氧基;

R^7 是羟基;

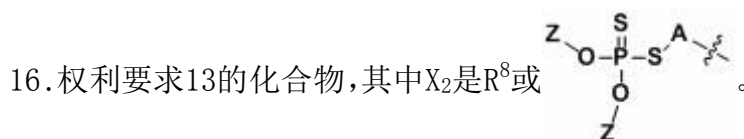


R^8 是烷基、链烯基、环烷基、环烷基烷基、芳基和芳烷基, 其中所述芳基和芳烷基任选被一至三个各自独立地选自烷基和链烯基的取代基所取代; 和

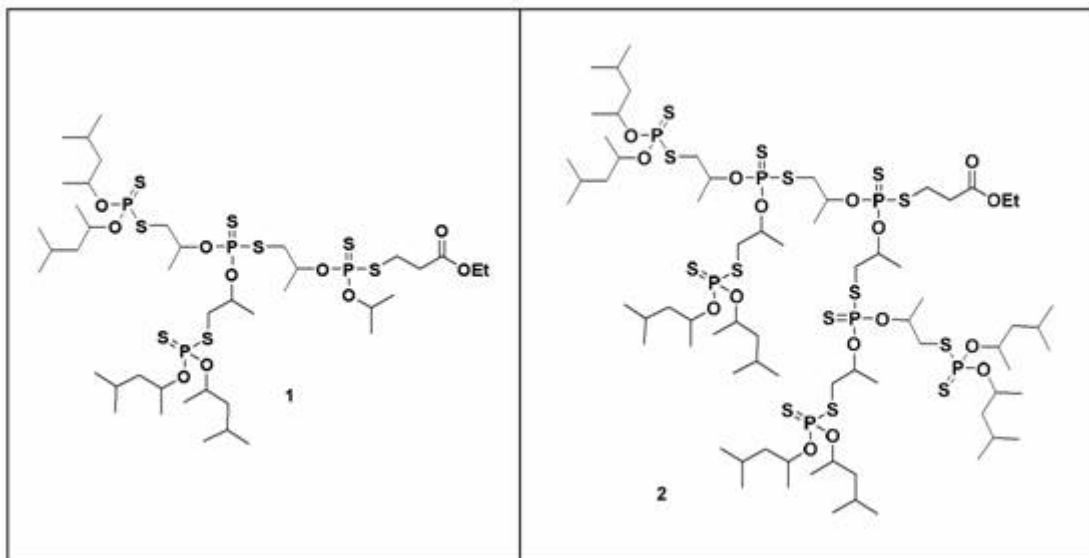


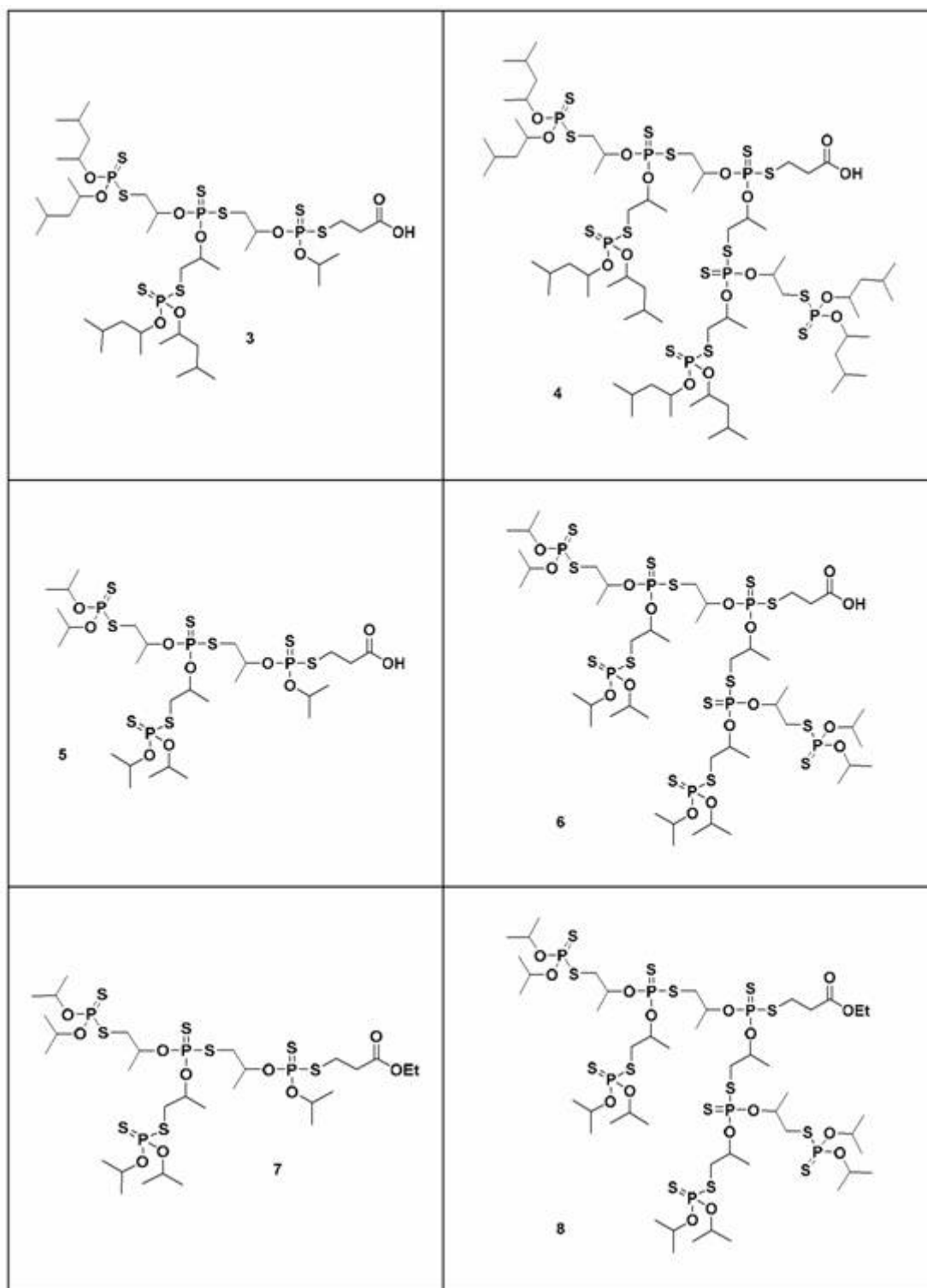
14. 权利要求13的化合物, 其中 R^1 各自相同或不同并独立地为 C_3-C_{10} 烷基。

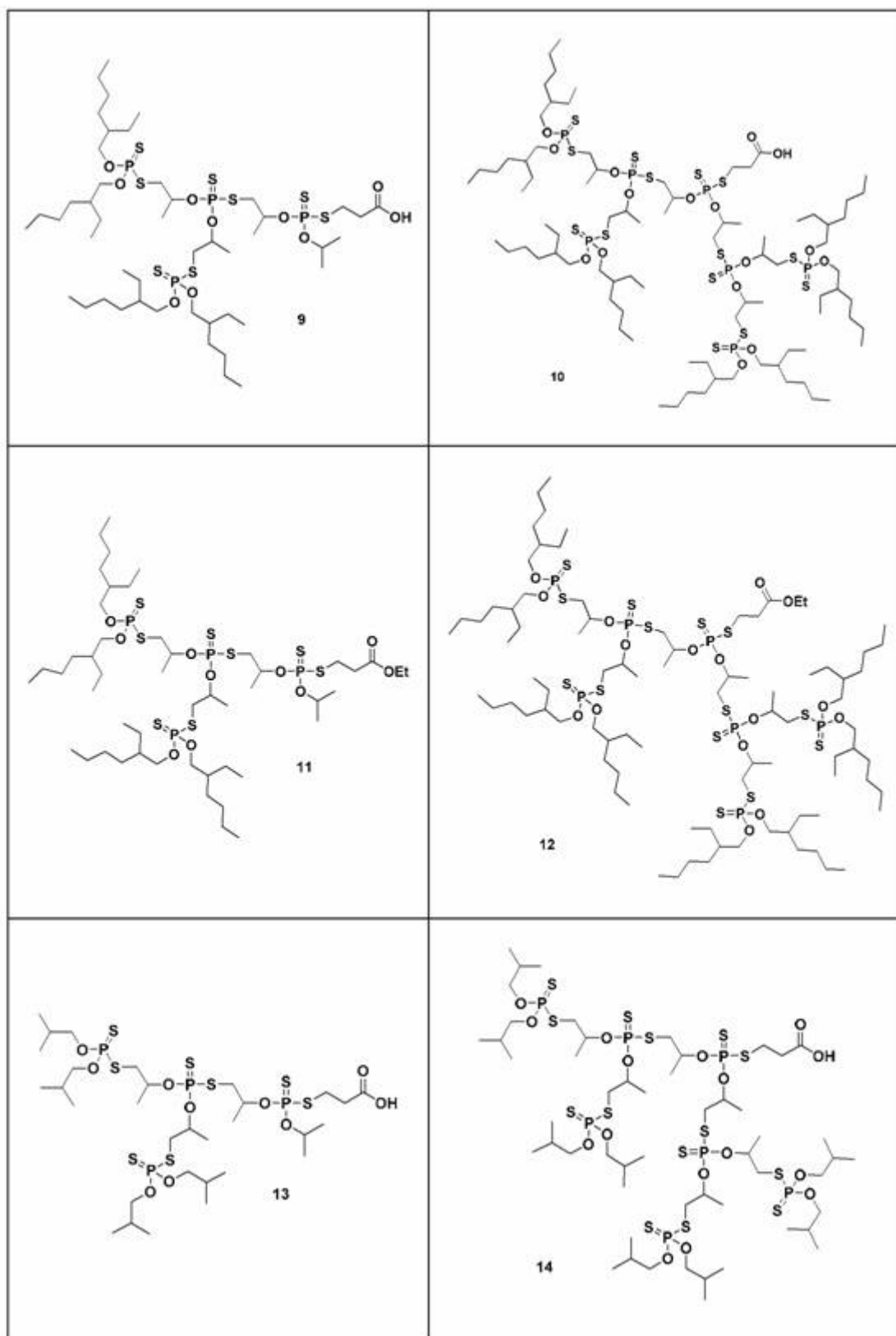
15. 权利要求13的化合物, 其中 R^2 各自相同或不同并独立地为 C_1-C_{10} 烷基。

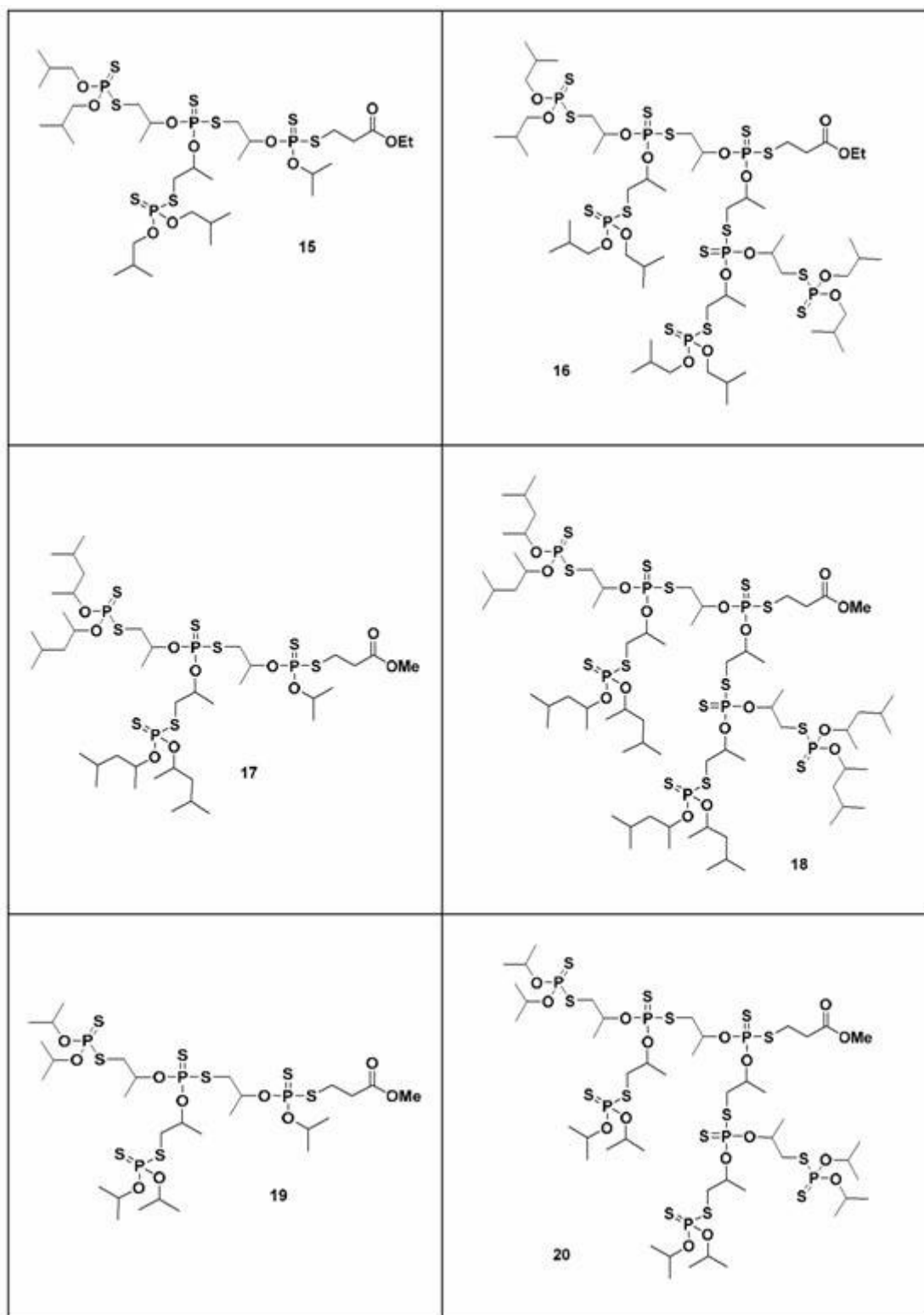


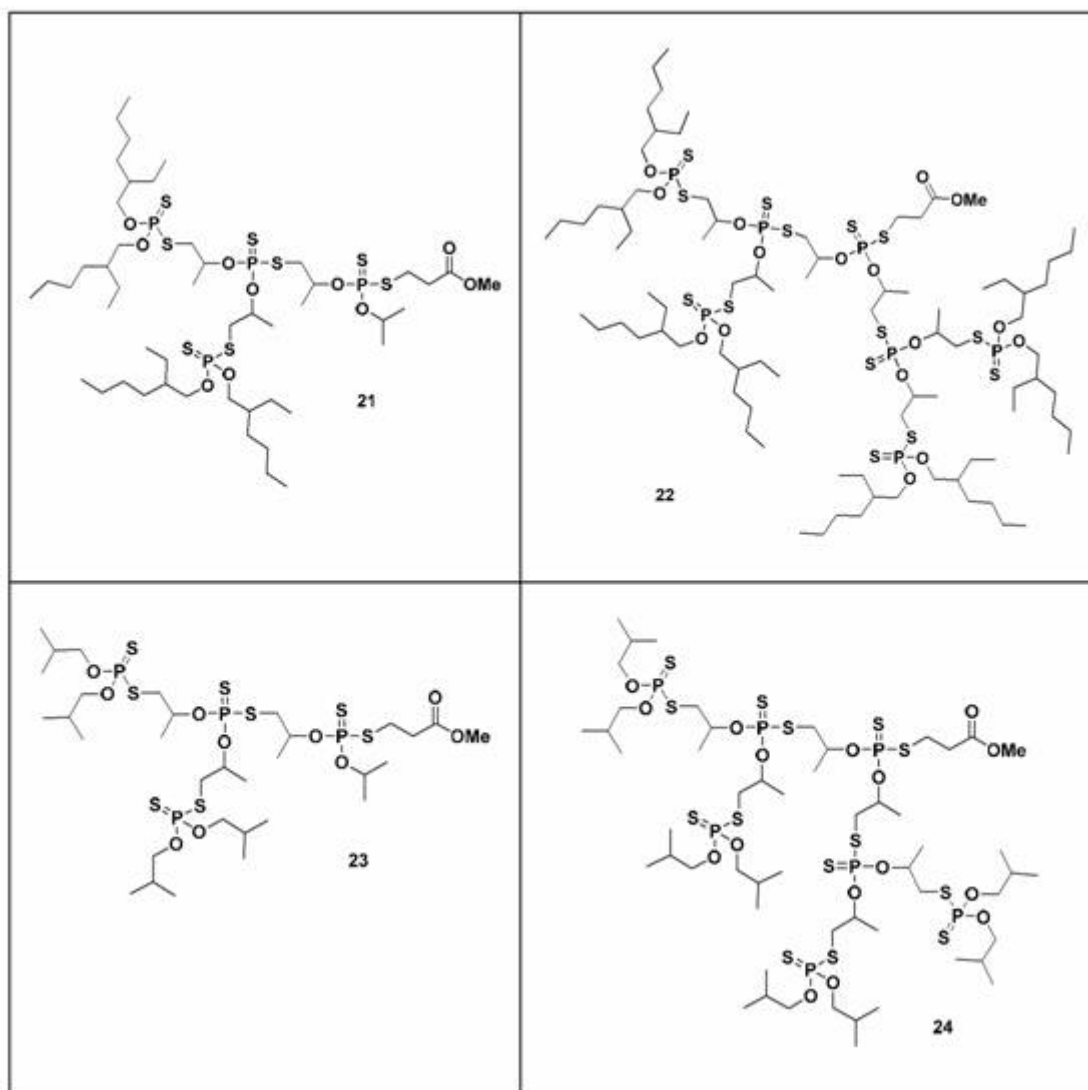
17. 权利要求13的化合物, 其中 R^8 是 C_3 - C_{10} 烷基。
18. 权利要求14的化合物, 其中 R^1 各自相同。
19. 权利要求15的化合物, 其中 R^2 各自相同。
20. 权利要求13的化合物, 其中Y是 $-R^4-R^5-R^6$ 。
21. 权利要求20的化合物, 其中 R^4 是亚烷基, R^5 是 $-C(O)-$, 且 R^6 是羟基或烷氧基。
22. 权利要求1的化合物, 其选自:







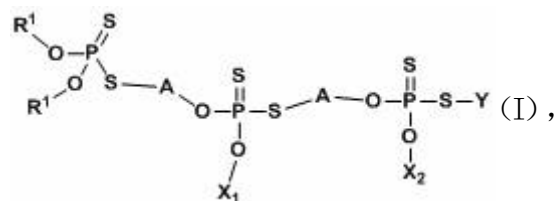




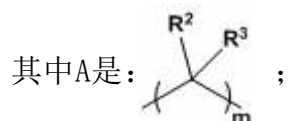
23. 包含权利要求1的化合物的润滑剂添加剂组合物。

24. 润滑剂添加剂组合物,其包含:

a. 式(I)的化合物



或其摩擦学上可接受的盐,



R¹各自相同或不同并独立地选自烷基、链烯基、环烷基、环烷基烷基、芳基和芳烷基,其中所述芳基和芳烷基任选被一至三个各自独立地选自烷基和链烯基的取代基所取代;

R²和R³各自独立地选自H、烷基、链烯基、环烷基和环烷基烷基;

Y选自烷基、烷氧基烷基、苄基和 $-R^4-R^5-R^6$;

R^4 是亚烷基;

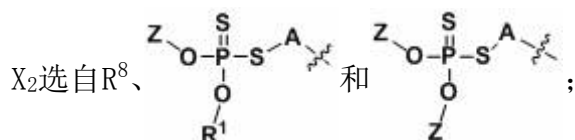
R^5 选自键、亚烷基; $-C(O)-$ 和 $-C(R^7)-$;

R^6 选自烷基、羟基烷基、羟基亚烷基氧基、羟基和烷氧基;

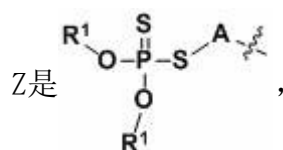
R^7 是羟基;

m是2至8的整数;

X_1 是 R^8 或Z;



R^8 是烷基、链烯基、环烷基、环烷基烷基、芳基和芳烷基,其中所述芳基和芳烷基任选被一至三个各自独立地选自烷基和链烯基的取代基所取代;和



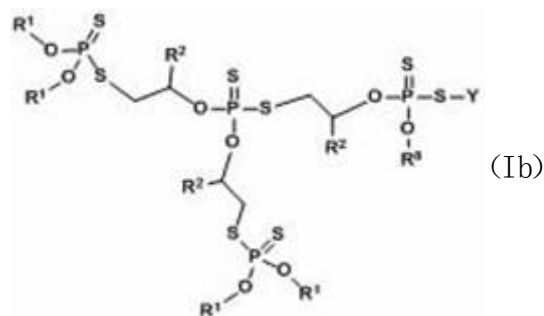
其中当 X_2 是 R^8 时, X_1 是Z;和

b. 清净剂,

其中所述清净剂包含磺酸盐或酚盐。

25. 权利要求24的润滑剂添加剂组合物,其中所述磺酸盐选自磺酸钙和磺酸镁,并且其中所述酚盐选自苯酚钙和苯酚镁。

26. 权利要求24的润滑剂添加剂组合物,其中式(I)的化合物是式(Ib)的化合物:



或其摩擦学上可接受的盐,

R^1 各自相同或不同并独立地选自烷基、链烯基、环烷基和环烷基烷基;

R^2 各自独立地为烷基;

Y选自烷基、烷氧基烷基、苄基和 $-R^4-R^5-R^6$;

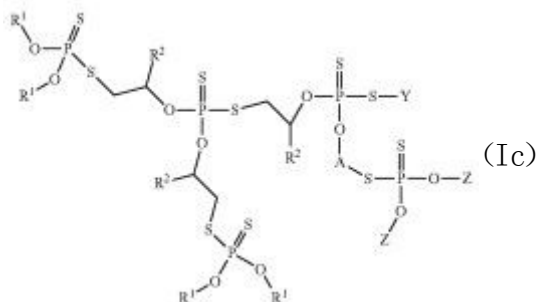
R^4 是亚烷基;

R^5 选自键、亚烷基和 $-C(O)-$;

R^6 选自烷基、羟基烷基、羟基亚烷基氧基、羟基和烷氧基;和

R^8 是烷基、链烯基、环烷基或环烷基烷基。

27. 权利要求24的润滑剂添加剂组合物,其中式(I)的化合物是式(Ic)的化合物:



或其摩擦学上可接受的盐，

R^1 各自相同或不同并独立地选自烷基、链烯基、环烷基和环烷基烷基；

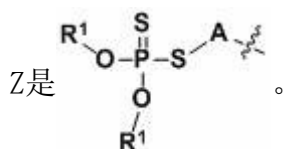
R^2 各自独立地为烷基；

Y选自烷基、烷氧基烷基、苄基和 $-R^4-R^5-R^6$ ；

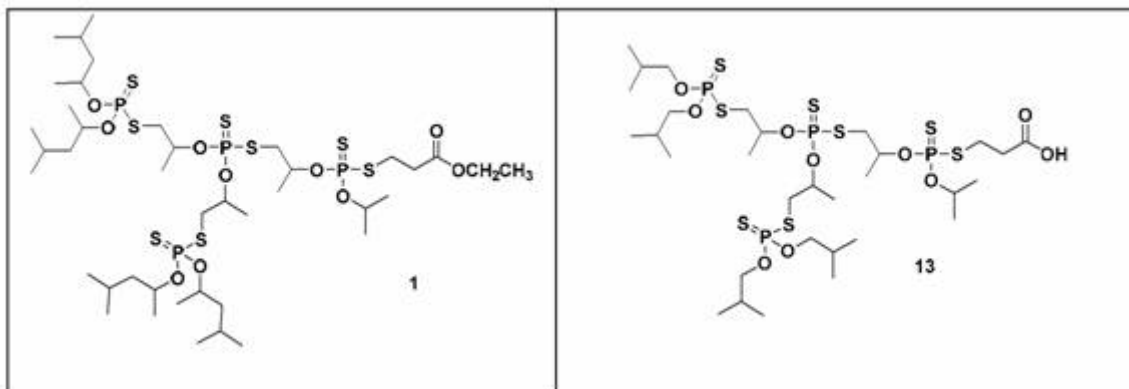
R^4 是亚烷基；

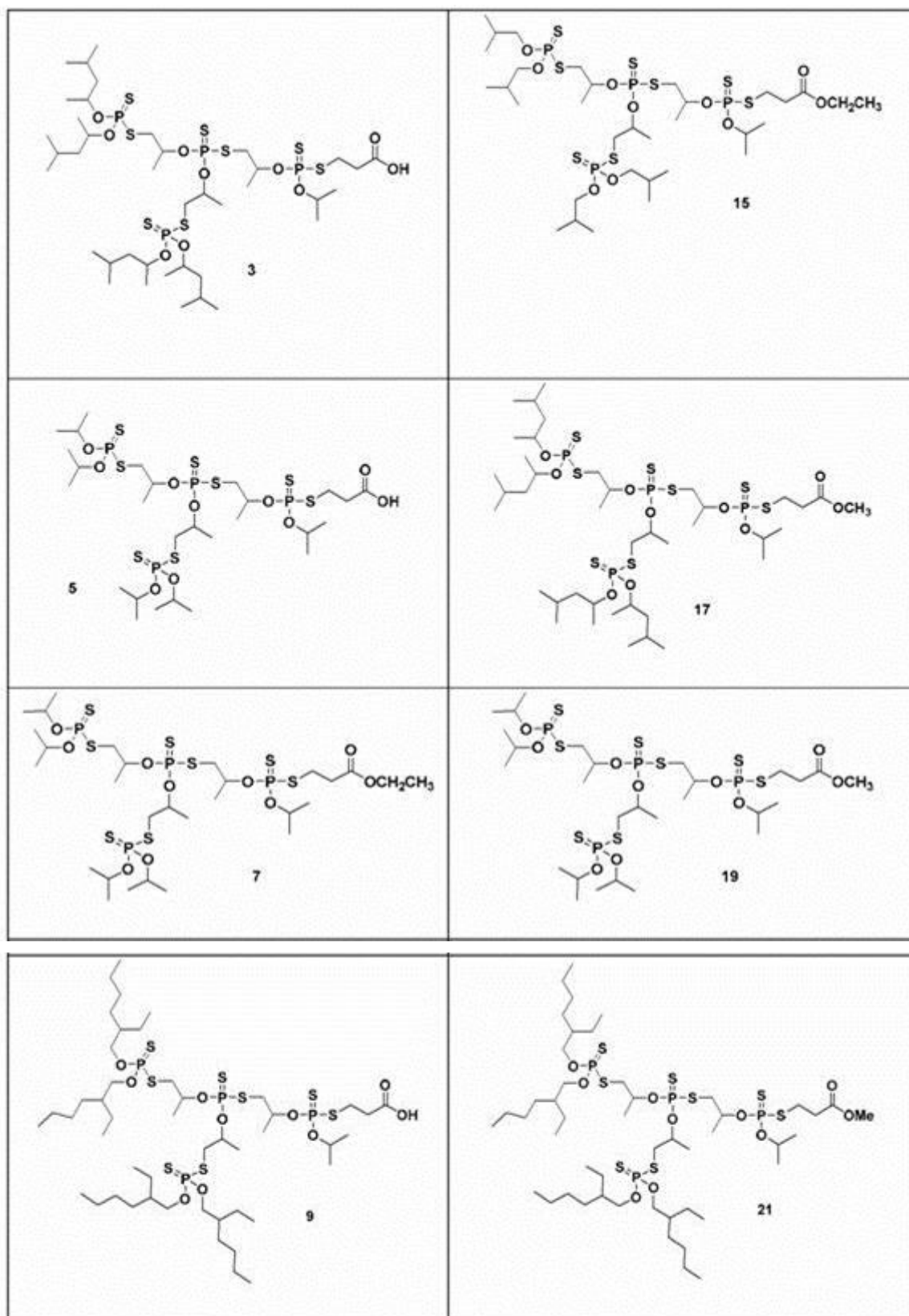
R^5 选自键、亚烷基和 $-C(O)-$ ；

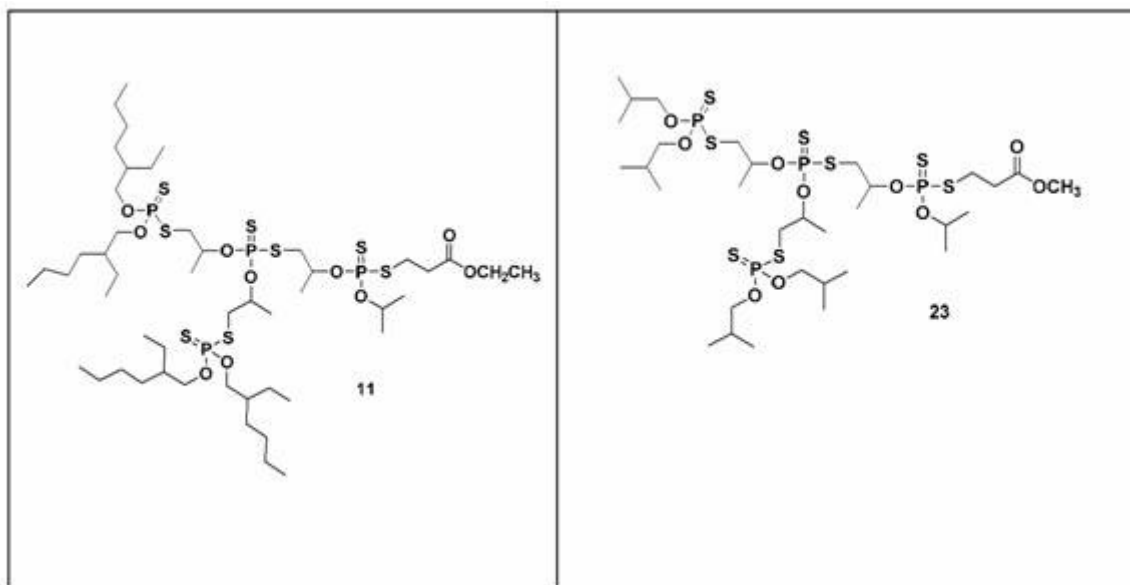
R^6 选自烷基、羟基烷基、羟基亚烷基氧基、羟基和烷氧基；



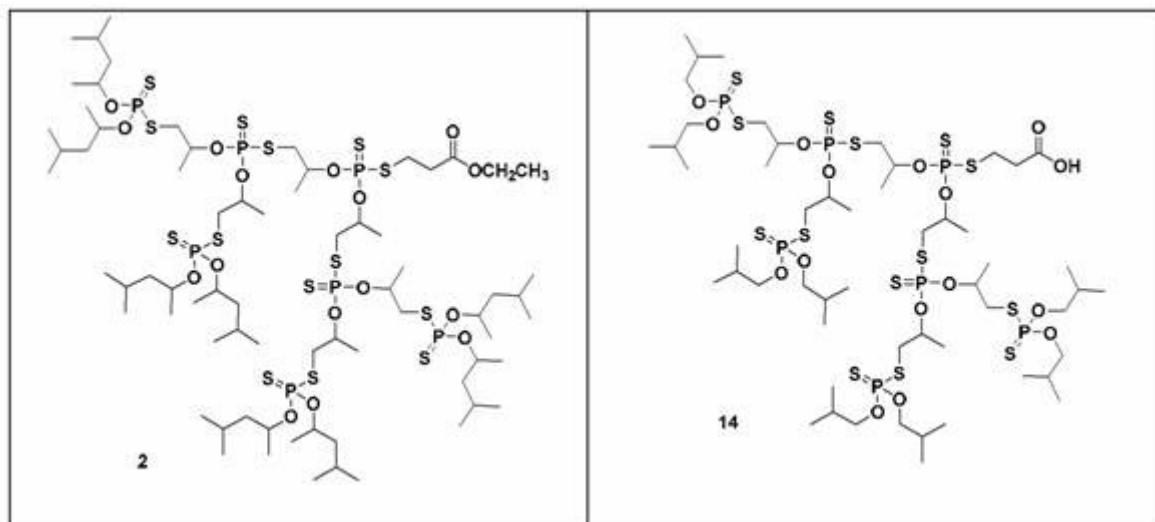
28. 权利要求24的润滑剂添加剂组合物，其中所述化合物选自：

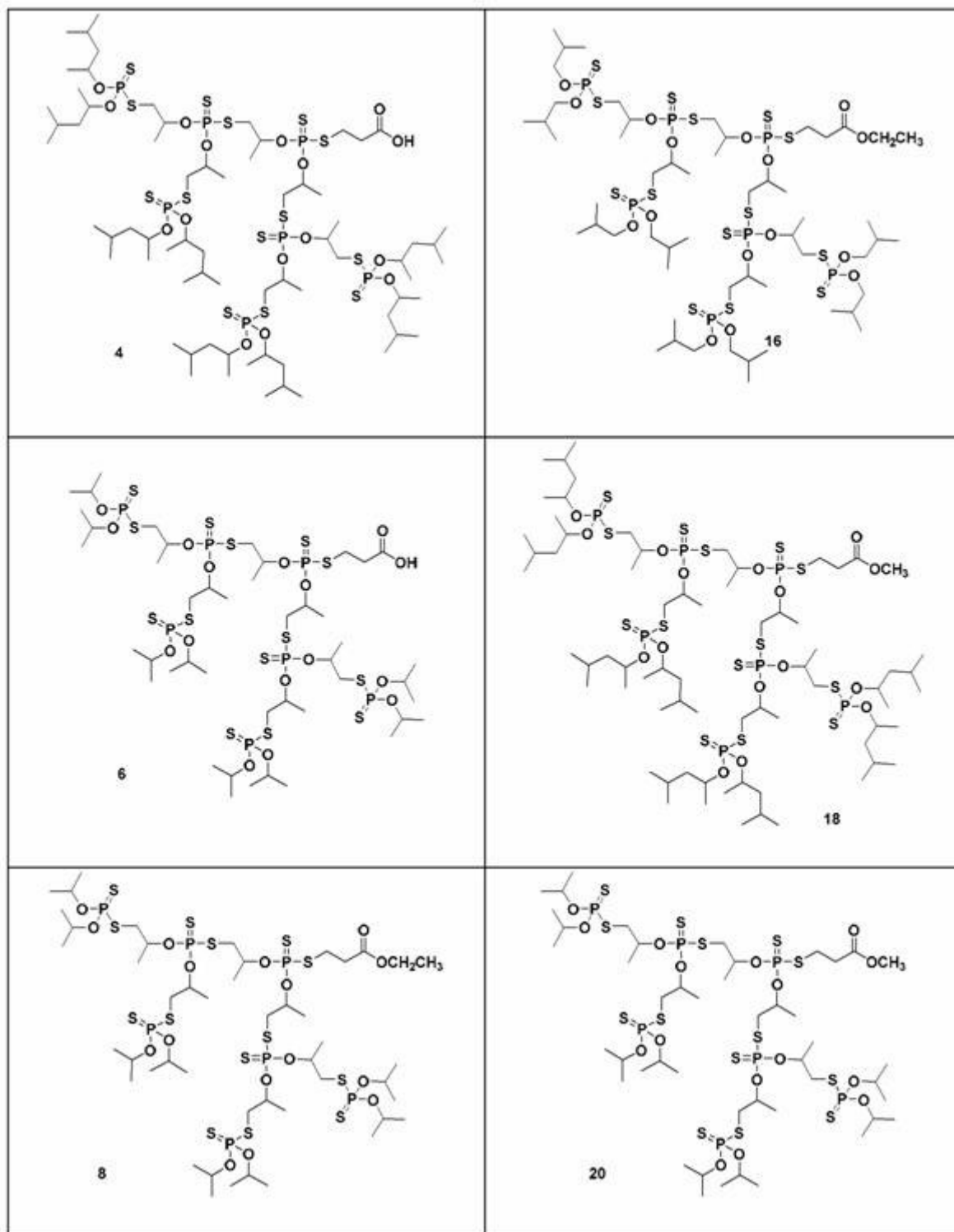


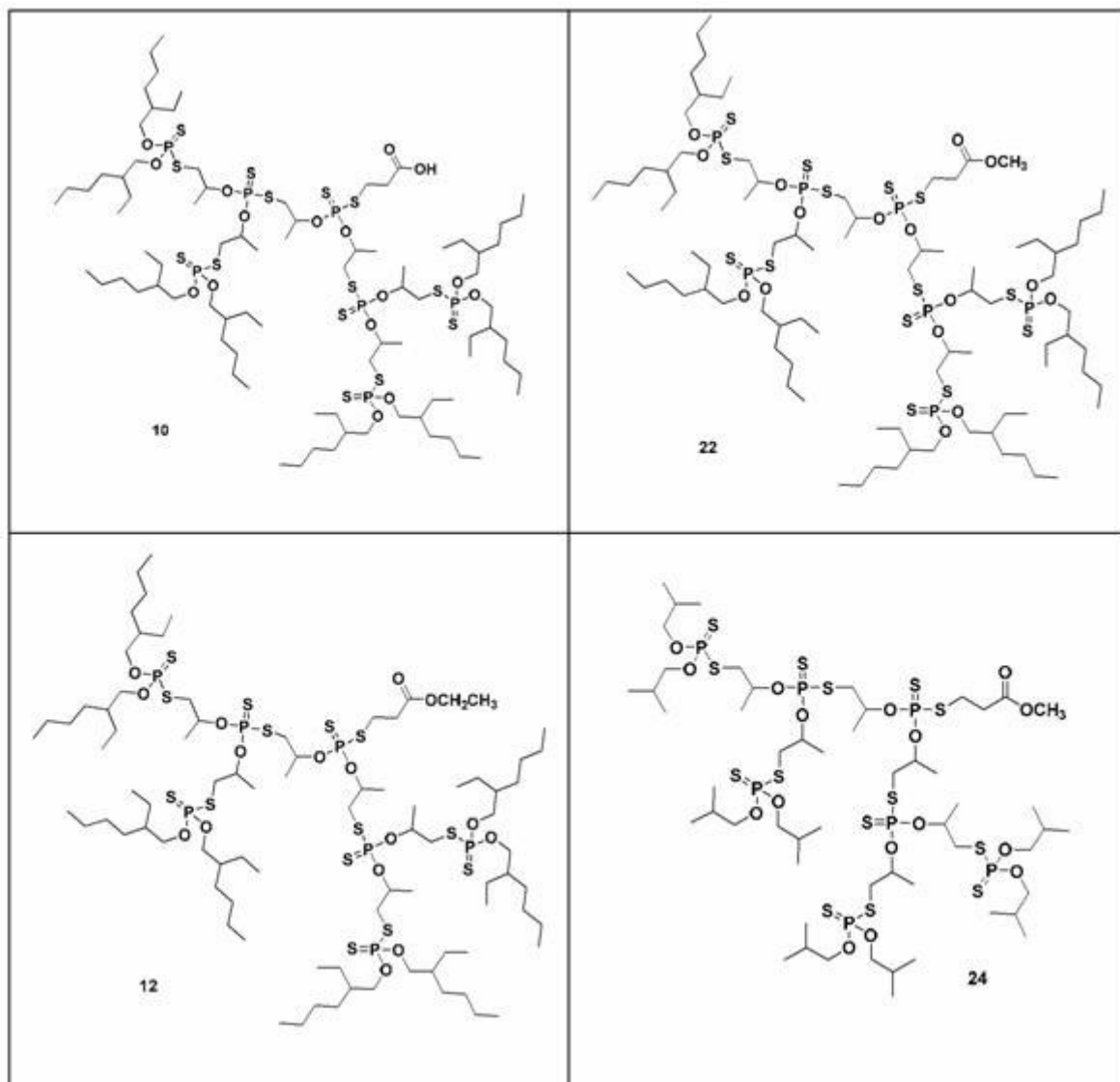




29. 权利要求24的润滑剂添加剂组合物,其中所述化合物选自:







30. 权利要求25的润滑剂添加剂组合物,其中所述清净剂选自磺酸镁清净剂和苯酚钙清净剂。

31. 权利要求30的润滑剂添加剂组合物,其中所述清净剂是高碱性磺酸镁清净剂。

32. 权利要求30的润滑剂添加剂组合物,其中所述清净剂是高碱性苯酚钙清净剂。

33. 权利要求25的润滑剂添加剂组合物,其中所述清净剂选自高碱性磺酸钙清净剂和中性磺酸钙清净剂。

34. 权利要求24的润滑剂添加剂组合物,其中所述润滑剂添加剂组合物还包含一种或多种选自抗氧化剂、抗磨剂、腐蚀抑制剂、极压剂、分散剂、粘度指数改进剂和摩擦改进剂的添加剂组分。

35. 权利要求34的润滑剂添加剂组合物,其中所述极压剂是有机多硫化物。

36. 权利要求35的润滑剂添加剂组合物,其中所述多硫化物是富含S3的有机多硫化物。

37. 权利要求24的润滑剂添加剂组合物,其中所述摩擦学上可接受的盐不是胺盐。

38. 润滑剂添加剂组合物,其包含:

a. 权利要求24的式(I)的化合物,其中所述化合物通过包括以下步骤的方法制备:

- i. 使第一二硫代磷酸化剂与第一环氧化物反应;
- ii. 使步骤i)的产物与第二二硫代磷酸化剂反应;
- iii. 使步骤ii)的产物与第二环氧化物反应;
- iv. 使步骤iii)的产物与第三二硫代磷酸化剂反应;和
- v. 使步骤iv)的产物与反应性基团反应;和

b. 清净剂,

其中所述清净剂包含磺酸盐或酚盐。

39. 权利要求38的润滑剂添加剂组合物, 其中所述磺酸盐选自磺酸钙和磺酸镁, 并且其中所述酚盐选自苯酚钙和苯酚镁。

40. 润滑剂组合物, 其包含:

- a) 基础油或由其制备的润滑脂; 和
 - b) 次要量的权利要求24的润滑剂添加剂组合物,
- 其中基础油占所述组合物的主要量。

41. 权利要求40的润滑剂组合物, 其中所述润滑剂添加剂组合物以基于所述润滑剂组合物总重量的0.010重量%至40重量%的量存在。

42. 权利要求41的润滑剂组合物, 其中所述润滑剂添加剂组合物以基于所述润滑剂组合物总重量的1.00重量%至15.0重量%的量存在。

43. 延长接触润滑或功能流体组合物的弹性体密封件的功能寿命的方法, 所述方法包括使所述密封件与有效量的权利要求40的润滑剂组合物接触。

44. 权利要求43的方法, 其中所述弹性体密封件选自丁腈橡胶密封件、聚丙烯酸酯密封件、有机硅密封件、乙烯丙烯酸类密封件和含氟弹性体密封件。

45. 权利要求44的方法, 其中所述弹性体密封件是丁腈橡胶密封件或含氟弹性体密封件。

46. 权利要求43的方法, 其中所述弹性体密封件是机械系统的组件, 其中所述机械系统选自齿轮系统、轮轴系统、差动系统、内燃机系统、曲轴系统、传动系统、离合器系统、液压系统、导轨系统和涡轮机系统。

47. 润滑移动的金属表面的方法, 其包括用权利要求40的润滑剂组合物润滑所述金属表面。

48. 权利要求47的方法, 其中所述金属表面是机械部件。

49. 权利要求48的方法, 其中所述机械部件选自齿轮、轮轴、差速器、发动机、曲轴、传动器、离合器、液压装置、导轨装置和涡轮机中的一种或多种。

含磷化合物及其用途

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请是2015年8月19日提交的美国申请系列号14/830719的延续,其全部内容经此引用并入本文。

技术领域

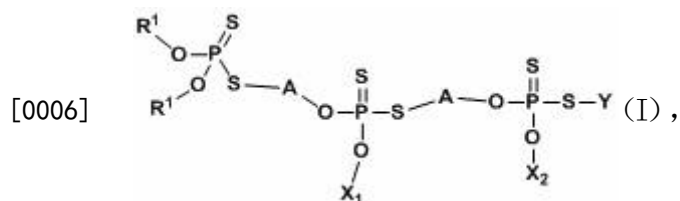
[0003] 本发明涉及可以用作抗磨添加剂组分的硫代磷酸酯及其衍生物、各自包含此类化合物的润滑剂添加剂组合物和润滑剂组合物及其制造和使用方法。

背景技术

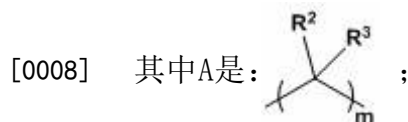
[0004] 传统上,润滑组合物的抗磨组分包含与胺和/或金属离子成盐的酸性有机磷酸酯。这些组分提供了良好的抗磨保护,但是其它性能属性可能受到损害,包括低劣的密封耐久性、降低的氧化稳定性和不足的腐蚀抑制。含磷和含硫的化合物被理解为在润滑流体中是必不可少的以保护表面免受该表面遭遇的极压所造成的磨损。结果是,这些流体传统上对密封件(动态和静态)和黄色金属有害。此外,对于从润滑流体中除去胺和金属离子以降低此类组分的环境影响,来自监管机构的压力与日俱增。由于这些日益增加的环境关注,胺和金属离子在抗磨添加剂中的存在变得不那么合意。因此,需要开发几乎不含或不含胺或金属离子的新型抗磨化合物。

发明内容

[0005] 在一个方面,本发明涉及式(I)的化合物:



[0007] 或其摩擦学上可接受的盐,



[0009] R¹各自相同或不同并独立地选自烷基、链烯基、环烷基、环烷基烷基、芳基和芳烷基,其中所述芳基和芳烷基任选被一至三个各自独立地选自烷基和链烯基的取代基所取代;

[0010] R²和R³各自独立地选自H、烷基、链烯基、环烷基和环烷基烷基;

[0011] Y选自烷基、烷氧基烷基、苄基和-R⁴-R⁵-R⁶;

[0012] R⁴是亚烷基;

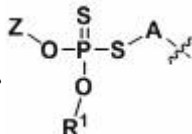
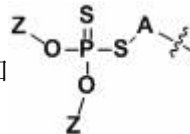
[0013] R⁵选自键、亚烷基;-C(O)-和-C(R⁷)-;

[0014] R^6 选自烷基、羟基烷基、羟基亚烷基氧基、羟基和烷氧基；

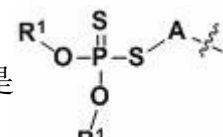
[0015] R^7 是羟基；

[0016] m 是2至8的整数；

[0017] X_1 是 R^8 或 Z ；

[0018] X_2 选自 R^8 、 和 ；

[0019] R^8 是烷基、链烯基、环烷基、环烷基烷基、芳基和芳烷基，其中所述芳基和芳烷基任选被一至三个各自独立地选自烷基和链烯基的取代基所取代；和

[0020] Z 是 ，

[0021] 其中当 X_2 是 R^8 时， X_1 是 Z 。

[0022] 在第二方面，本发明提供了包含式(I)的化合物和清净剂的润滑剂添加剂组合物，其中所述清净剂包含磺酸盐或酚盐。

[0023] 在第三方面，本发明提供了通过包括以下步骤的方法制备的化合物：

[0024] i. 使第一二硫代磷酸化剂(phosphorodithioating agent)与第一环氧化物反应；

[0025] ii. 使步骤i)的产物与第二二硫代磷酸化剂反应；

[0026] iii. 使步骤ii)的产物与第二环氧化物反应；

[0027] iv. 使步骤iii)的产物与第三二硫代磷酸化剂反应；和

[0028] v. 使步骤iv)的产物与反应性基团反应。

[0029] 在第四方面，本发明提供了一种润滑剂组合物，其包含：

[0030] a. 通过包括以下步骤的方法制备的化合物：

[0031] i. 使第一二硫代磷酸化剂与第一环氧化物反应；

[0032] ii. 使步骤i)的产物与第二二硫代磷酸化剂反应；

[0033] iii. 使步骤ii)的产物与第二环氧化物反应；

[0034] iv. 使步骤iii)的产物与第三二硫代磷酸化剂反应；和

[0035] v. 使步骤iv)的产物与反应性基团反应；和

[0036] b. 清净剂，其中所述清净剂包含磺酸盐或酚盐。

[0037] 在第五方面，本发明提供了一种润滑剂组合物，其包含主要量的具有润滑粘度的油或由其制备的润滑脂，以及次要量的本发明的化合物。

[0038] 在第六方面，本发明提供了一种润滑剂组合物，其包含主要量的具有润滑粘度的油或由其制备的润滑脂，以及次要量的本发明的润滑剂添加剂组合物。

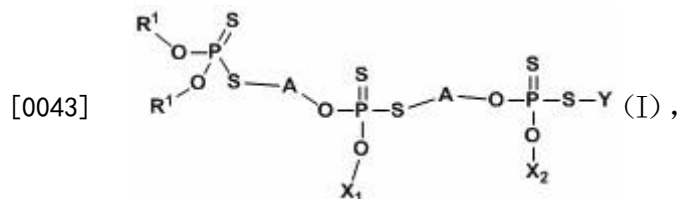
[0039] 在第七方面，本发明提供了一种润滑移动的金属表面的方法，其包括用本发明的润滑剂组合物润滑该金属表面。

[0040] 在第八方面，本发明提供了一种延长接触润滑或功能流体组合物的弹性体密封件的功能寿命的方法，所述方法包括用有效量的本发明的润滑组合物接触该密封件。

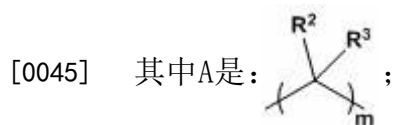
具体实施方式

[0041] 本文中公开的发明涉及可用作抗磨剂的新型硫代磷酸酯和硫代磷酸酯衍生物化合物及其制备方法。本发明还提供了包含该化合物的润滑剂添加剂组合物和润滑剂组合物,及其使用方法。

[0042] 本发明的化合物包括式(I)的化合物



[0044] 或其摩擦学上可接受的盐,



[0046] R¹各自相同或不同并独立地选自烷基、链烯基、环烷基、环烷基烷基、芳基和芳烷基,其中所述芳基和芳烷基任选被一至三个各自独立地选自烷基和链烯基的取代基所取代;

[0047] R²和R³各自独立地选自H、烷基、链烯基、环烷基和环烷基烷基;

[0048] Y选自烷基、烷氧基烷基、苄基和-R⁴-R⁵-R⁶;

[0049] R⁴是亚烷基;

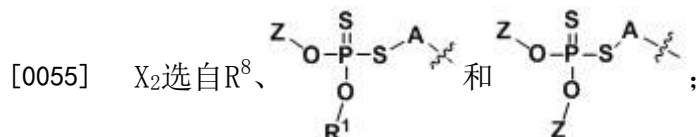
[0050] R⁵选自键、亚烷基;-C(O)-和-C(R⁷)-;

[0051] R⁶选自烷基、羟基烷基、羟基亚烷基氧基、羟基和烷氧基;

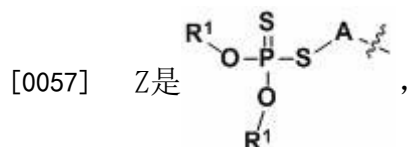
[0052] R⁷是羟基;

[0053] m是2至8的整数;

[0054] X₁是R⁸或Z;



[0056] R⁸是烷基、链烯基、环烷基、环烷基烷基、芳基和芳烷基,其中所述芳基和芳烷基任选被一至三个各自独立地选自烷基和链烯基的取代基所取代;和



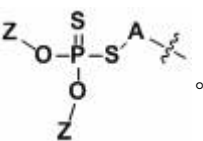
[0058] 其中当X₂是R⁸时,X₁是Z。

[0059] 在一个实施方案中,R¹各自相同或不同并独立地选自C₁-C₃₀烷基、C₁-C₃₀链烯基、环烷基、环烷基烷基、芳基和芳烷基,其中所述芳基和芳烷基任选被一至三个各自独立地选自C₁-C₁₀烷基和C₁-C₁₀链烯基的取代基所取代。

[0060] 在另一实施方案中,R¹各自相同或不同并独立地为C₃-C₁₀烷基。

[0061] 在一些实施方案中, m 是 2 至 5 的整数。在某些实施方案中, m 是 2。

[0062] 在一个实施方案中, R^2 和 R^3 各自独立地选自 H 和 C_1 - C_{10} 烷基。在另一实施方案中, 对于各种 A 的情况, 一个 R^2 是烷基, 其余情况的 R^2 和 R^3 是 H。在进一步的实施方案中, 当 R^2 是烷基时, 该烷基是 C_1 - C_{10} 烷基。

[0063] 在进一步的实施方案中, X_2 是 .

[0064] 在另一实施方案中, X_2 是 R^8 。

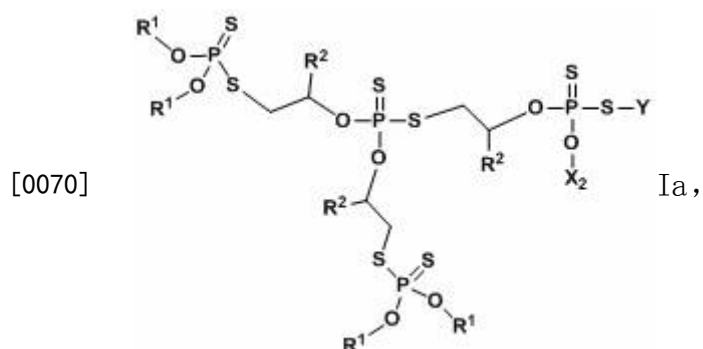
[0065] 在另一实施方案中, Y 是 $-R^4-R^5-R^6$ 。在进一步的实施方案中, Y 是 $-R^4-R^5-R^6$ 且 R^4 是亚烷基, R^5 是 $-C(O)-$, R^6 是羟基或烷氧基。

[0066] 在一个实施方案中, R^8 是 C_1 - C_{10} 烷基。

[0067] 在一个实施方案中, R^1 各自独立地选自 C_1 - C_{30} 烷基。在另一实施方案中, R^1 各自独立地选自 C_3 - C_{10} 烷基。在另一实施方案中, R^1 各自独立地选自 C_3 - C_6 烷基。在某些实施方案中, 各个 R^1 与每隔一个的 R^1 相同。

[0068] 在一个实施方案中, Y 是 C_1 - C_{20} 烷基。

[0069] 在一个实施方案中, 本发明提供了式 (Ia) 的化合物



[0071] 或其摩擦学上可接受的盐,

[0072] R^1 各自相同或不同并独立地选自烷基、链烯基、环烷基、环烷基烷基、芳基和芳烷基, 其中所述芳基和芳烷基任选被一至三个各自独立地选自烷基和链烯基的取代基所取代;

[0073] R^2 各自独立地选自烷基、链烯基、环烷基和环烷基烷基;

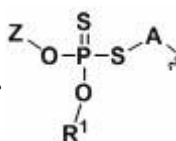
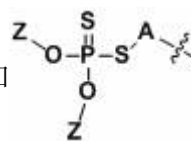
[0074] Y 选自烷基、烷氧基烷基、苄基和 $-R^4-R^5-R^6$;

[0075] R^4 是亚烷基;

[0076] R^5 选自键、亚烷基; $-C(O)-$ 和 $-C(R^7)-$;

[0077] R^6 选自烷基、羟基烷基、羟基亚烷基氧基、羟基和烷氧基;

[0078] R^7 是羟基;

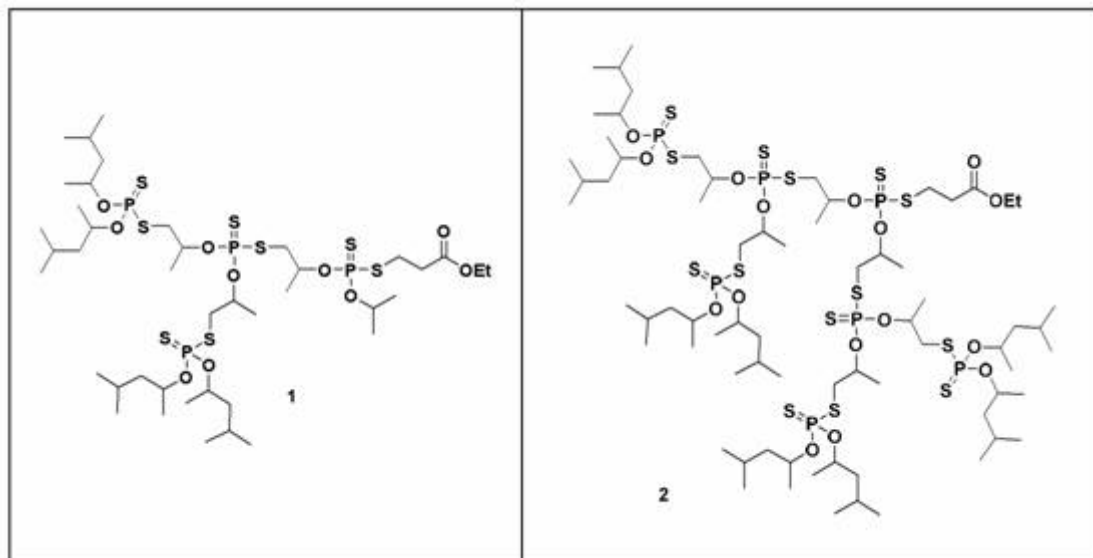
[0079] X_2 选自  和  ;

[0080] R^8 是烷基、链烯基、环烷基、环烷基烷基、芳基和芳烷基, 其中所述芳基和芳烷基任选被一至三个各自独立地选自烷基和链烯基的取代基所取代; 和

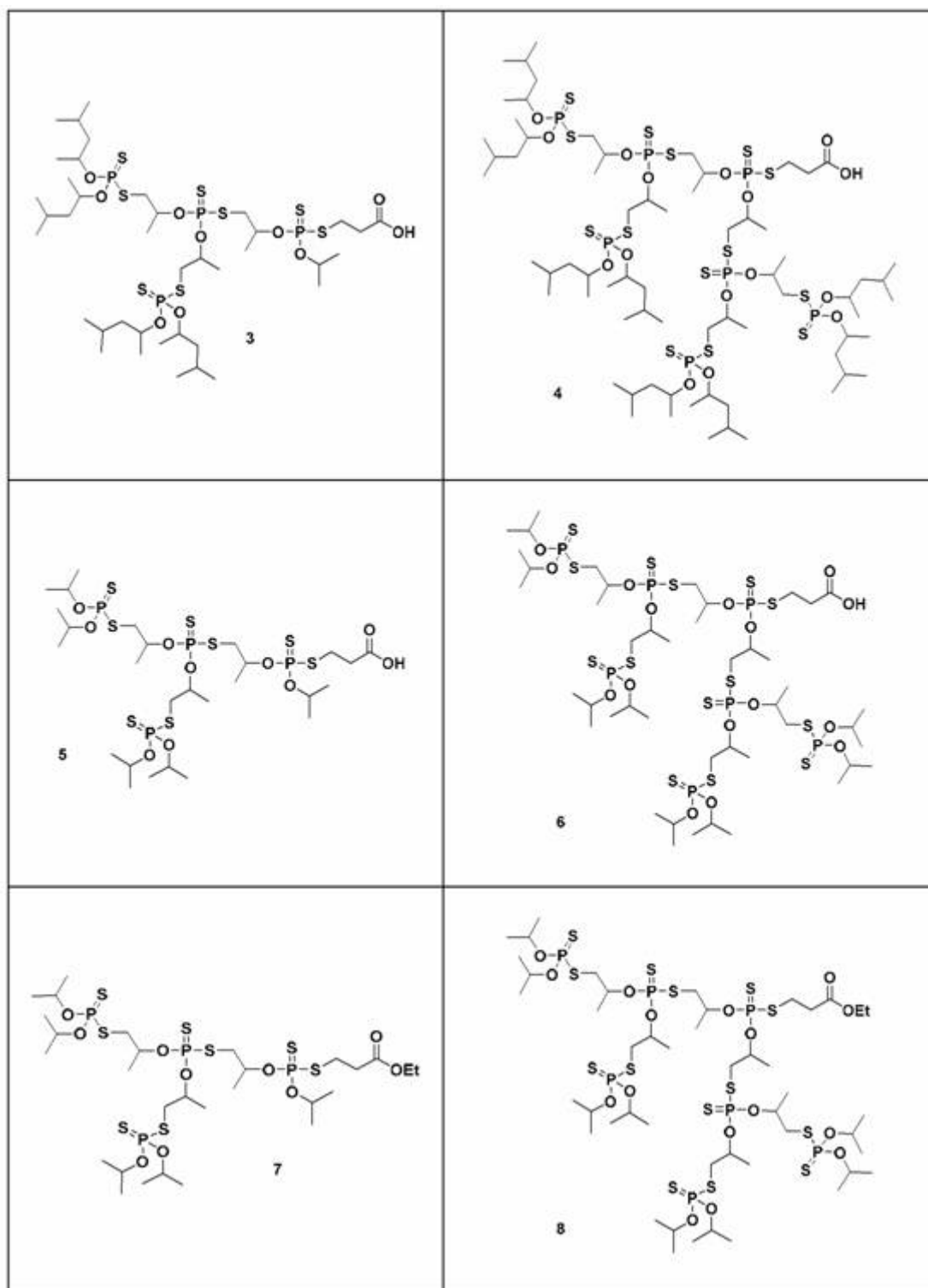


[0082] 在一个实施方案中,式I的化合物选自:

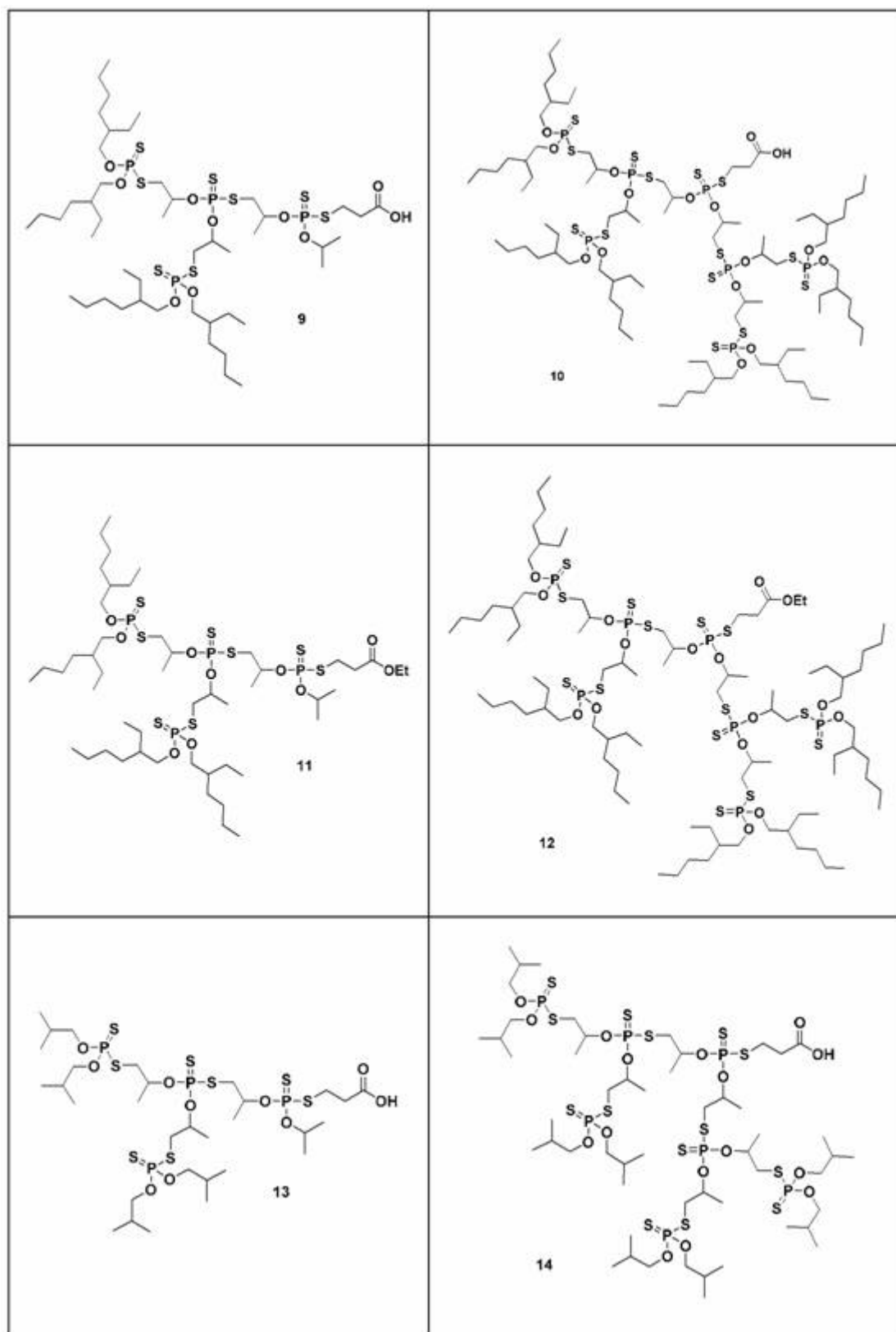
[0083]



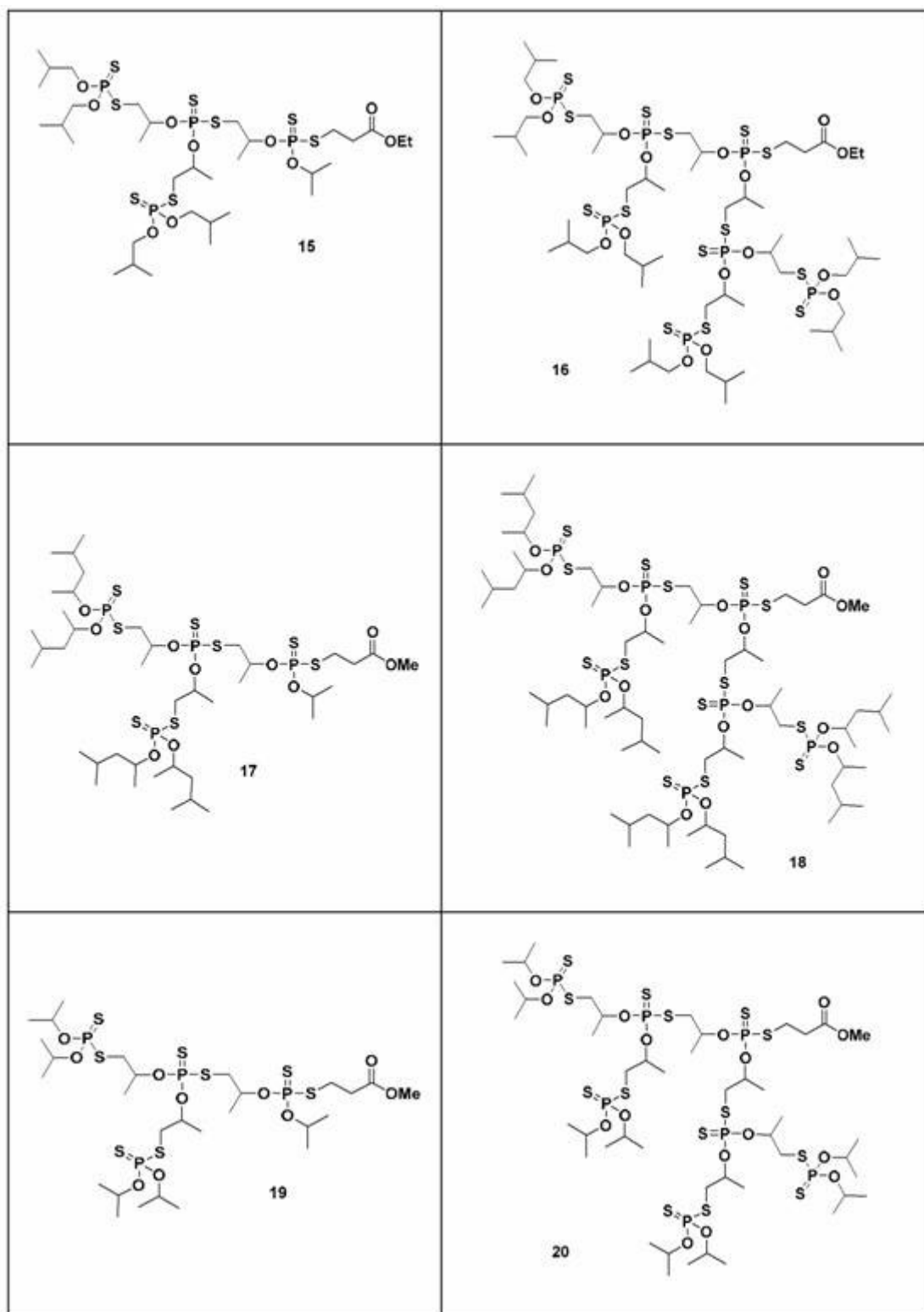
[0084]



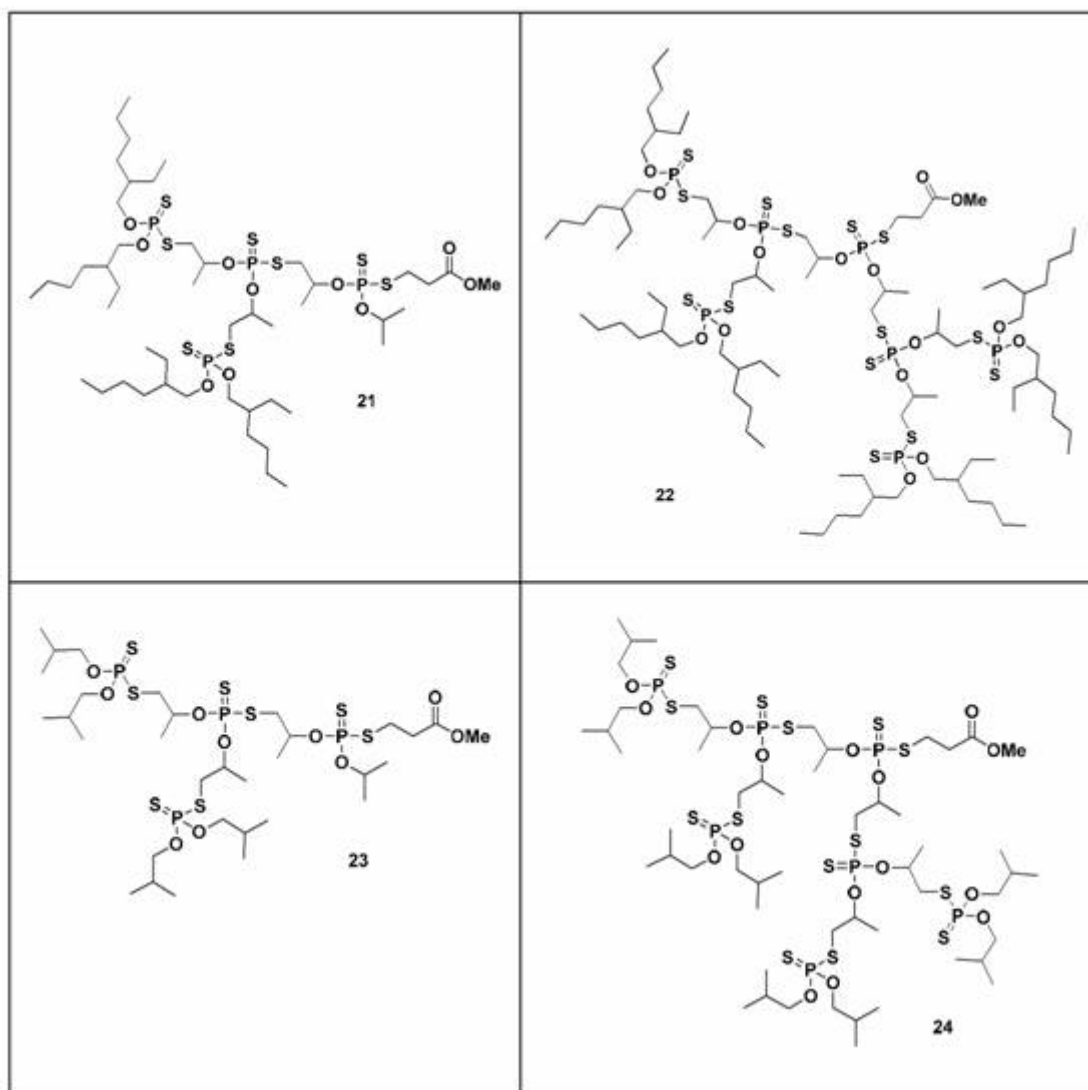
[0085]



[0086]



[0087]



[0088] 如本文中所用的术语“烷基”以及本文中提到的其它基团(例如烷氧基)的烷基部分可以是含有1至30个碳原子的直链或支链的饱和烃。

[0089] 如本文中所用的术语“链烯基”表示含有至少一个碳-碳双键的直链或支链的烃链。例如,术语“C₂-C₄链烯基”指的是含有2-4个碳原子的链烯基基团。链烯基的代表性实例包括但不限于乙烯基、2-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、3-丁烯基, 4-戊烯基、5-己烯基、2-庚烯基、2-甲基-1-庚烯基和3-癸烯基。

[0090] 如本文中所用的术语“取代的”指的是其中一个或多个氢原子各自独立地被非氢取代基所替代。

[0091] 如本文中所用的术语“烷氧基”指的是通过氧原子连接到母体分子部分的烷基基团。

[0092] 如本文中所用的术语“链烯氧基”指的是通过氧原子连接到母体分子部分的链烯基基团。

[0093] 如本文中所用的术语“烷氧基烷基”指的是基团-亚烷基-O-烷基。


[0094] 如本文中所用的术语“亚烷基”指的是亚甲基或多亚甲基基团,即-(CH₂)_z-,其中z是1至30的正整数。

[0095] 如本文中所用的术语“环烷基”表示包含碳和氢原子的非芳族单环或多环。环烷基基团可以在环中具有一个或多个碳-碳双键,只要该环不因这些双键的存在而成为芳族环。

[0096] 如本文中所用的术语“环烷基烷基”表示用至少一个碳组成的亚烷基连接基团连接到母体分子部分的环烷基基团。

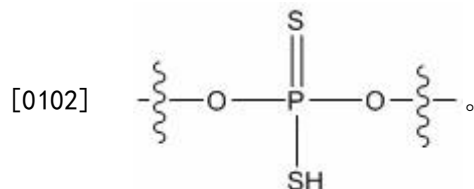
[0097] 如本文中所用的术语“羟基烷基”指的是基团 R^a-R^b- ,其中 R^a 是 $HO-$,并且 R^b 是亚烷基。

[0098] 如本文中所用的术语“羟基亚烷基氧基”指的是基团 $R^a-R^b-R^c$,其中 R^a 是 $HO-$ 、 R^b 是亚烷基且 R^c 是 $-O-$ 。

[0099] 如本文中所用的符号“”当跨越键垂直绘制时表示基团的连接点。要注意的是,该连接点通常仅仅对于较大的基团以这种方式识别以辅助阅读者快速和明确地确定连接点。

[0100] 如本文中所用的短语“反应性基团”指的是能够将取代基的碳原子连接到亲核P-SH基团中(例如在二硫代磷酸酯中)的硫原子上,或将取代基的碳原子连接到亲核P-OH(例如在磷酸酯中)的氧原子上的亲电化学基团。此类反应性基团易于被本领域技术人员识别。根据本发明合适的反应性基团的实例包括卤代烷、活化的烷基醇,包括甲苯磺酸酯、三氟甲磺酸酯和甲磺酸酯、环氧化物以及丙烯酸酯衍生物。在某些实施方案中,该反应性基团可以选自1-溴代十六烷、碘甲烷、溴化苄、乙烯基丁基醚、丙烯酸乙酯、1,2-环氧十二烷、丙烯酸、1,2-环氧癸烷和丙烯酸-2-羟基乙酯。

[0101] 如本文中所用的短语“二硫代磷酸化剂”表示具有至少一个磷原子和两个硫原子的化合物,其可以与羟基基团反应形成以下结构的二硫代磷酸酯:



[0103] 对本发明的目的而言,二硫代磷酸化剂包括例如 P_2S_5 和 $X_2P(S)SH$,其中X各自独立地为 C_2-C_{30} 烷氧基或 C_2-C_{30} 链烯氧基。按照本发明的二硫代磷酸化剂的进一步实例包括 $0',0'$ -二异丙基二硫代磷酸、 $0',0'$ -二乙基二硫代磷酸、 $0',0'$ -二正丙基二硫代磷酸、 $0',0'$ -二正丁基二硫代磷酸、 $0',0'$ -二异丁基二硫代磷酸、 $0',0'$ -二仲丁基二硫代磷酸、 $0',0'$ -二戊基二硫代磷酸和 $0',0'$ -二己基二硫代磷酸,或其混合物。

[0104] 如本文中所用的短语“有效量”表示足以提供所需效果的量。例如,本发明的化合物当并入润滑剂组合物中时可用作抗磨剂。因此,当并入润滑剂组合物中时,本发明的化合物的有效量可以是与不包含本发明的化合物的相同润滑剂组合物相比改善包含本发明的化合物的润滑剂组合物的抗磨性质的量。

[0105] 如本文中所用的术语“油组合物”、“润滑组合物”、“润滑的组合物”、“润滑油组合物”、“润滑油”、“润滑剂组合物”、“完全配制的润滑剂组合物”和“润滑剂”被认为是同义的、完全可互换的术语,指的是包含主要量的基础油以及次要量的添加剂组合物的成品润滑产品。如本文中所用,提及“主要量”的基础油和“次要量”的添加剂组合物表示基于总体润滑组合物的重量%,该润滑组合物含有一定量的基础油,所述量超过添加剂组合物的量。在某

些实施方案中,基础油的主要量是总体润滑组合物的50-99.999重量%。

[0106] 尽管许多式I的化合物是基本中性的,本发明还涵盖了式I的化合物的碱加成盐。可以用作试剂以制备酸性性质的那些式I的化合物的摩擦学可接受的碱性盐的化学碱是与此类化合物形成碱性盐的那些。此类碱性盐包括但不限于阳离子如碱金属阳离子(例如钾和钠)和碱土金属阳离子(例如钙和镁)、铵或胺加成盐如N-甲基葡糖胺-(葡甲胺),和链烷醇铵与摩擦学上可接受的有机胺(包括但不限于烷基胺如辛胺和油胺)的其它碱性盐。在某些实施方案中,式I的化合物的盐不是胺盐。

[0107] 除非另行说明,如本文中所述的短语“摩擦学上可接受的盐”包括可以存在于本公开的化合物中的酸性或碱性基团的盐。如本领域技术人员容易识别的那样,摩擦学是限定处理处于相对运动(如在轴承或齿轮中那样)的相互作用表面的设计、摩擦、磨损和润滑的研究的术语。摩擦学上可接受的盐是不会否定或干扰该化合物的摩擦学行为的盐。碱性性质的本公开的化合物能够与各种无机和有机酸形成多种盐。可用于制备此类碱性化合物的摩擦学上可接受的酸加成盐的酸是形成酸加成盐的那些,即含有摩擦学上可接受的阴离子的盐,如盐酸盐、氢溴酸盐、氢碘酸盐、硝酸盐、硫酸盐、硫酸氢盐、磷酸盐、酸式磷酸盐、异烟酸盐、乙酸盐、乳酸盐、水杨酸盐、柠檬酸盐、酸式柠檬酸盐、酒石酸盐、泛酸盐、酒石酸氢盐、抗坏血酸盐、琥珀酸盐、马来酸盐、龙胆酸盐(gentisinate)、富马酸盐、葡糖酸盐、葡糖醛酸盐、糖酸盐、甲酸盐、苯甲酸盐、谷氨酸盐、甲磺酸盐、乙磺酸盐、苯磺酸盐、对甲苯磺酸盐和双羟萘酸盐[即1,1'-亚甲基-双-(2-羟基-3-萘甲酸盐)]。除了上述酸之外,包括碱性部分如氨基基团的本公开的化合物可以与各种胺形成摩擦学上可接受的盐。

[0108] 本公开的化合物包括式I的化合物的所有立体异构体(例如顺式和反式异构体)和所有光学异构体(例如R和S对映体),某些位置异构体,以及此类异构体的外消旋的、非对映的和其它混合物。相关领域的那些技术人员可以容易地设想此类异构体,并且所述异构体包括在本发明的范围内。

[0109] 本公开的化合物和盐可以以多种互变异构形式存在,包括烯醇和亚胺形式,以及酮和烯胺形式,和几何异构体及其混合物。所有此类互变异构形式包括在本公开的范围内。即使可能只描述一种互变异构体,本公开包括本发明化合物的所有互变异构体。

[0110] 本发明的一个方面是通过包括以下步骤的方法制备的化合物:

[0111] a. 使二硫代磷酸酯与第一环氧化物反应;

[0112] b. 使步骤a)的产物与第一二硫代磷酸化剂反应;

[0113] c. 使步骤b)的产物与第二环氧化物反应;

[0114] d. 使步骤c)的产物与第二二硫代磷酸化剂反应;和

[0115] e. 使步骤d)的产物与反应性基团反应。

[0116] 在某些实施方案中,第一和第二二硫代磷酸化剂各自独立地选自 P_2S_5 和 $X_2P(S)SH$,其中X各自独立地为 C_2-C_{30} 烷氧基或 C_2-C_{30} 链烯氧基。在另一实施方案中, $X_2P(S)SH$ 是 O',O' -二烷基二硫代磷酸。在某些实施方案中, O',O' -二烷基二硫代磷酸选自 O',O' -二异丙基二硫代磷酸、 O',O' -二乙基二硫代磷酸、 O',O' -二正丙基二硫代磷酸、 O',O' -二正丁基二硫代磷酸、 O',O' -二异丁基二硫代磷酸、 O',O' -二仲丁基二硫代磷酸、 O',O' -二戊基二硫代磷酸和 O',O' -二己基二硫代磷酸,或其混合物。

[0117] 在一个实施方案中,第一环氧化物和第二环氧化物相同或不同。在另一实施方案

中,第一和第二环氧化物各自独立地选自环氧乙烷和环氧丙烷。

[0118] 本发明的化合物被预期用作润滑基础油中的添加剂。如本文中所用的术语“基础油”指的是通过美国石油学会(API)类别组(组I-V油)分类的油,以及动物油、植物油(例如蓖麻油和猪油)、石油、矿物油、合成油和衍生自煤或页岩的油。美国石油学会已经将这些不同的基础油料类型分类如下:组I,大于0.03重量%的硫,和/或小于90体积%的饱和物,粘度指数为80至120;组II,小于或等于0.03重量%的硫,和大于或等于90体积%的饱和物,粘度指数为80至120;组III,小于或等于0.03重量%的硫,和大于或等于90体积%的饱和物,粘度指数大于120;组IV,所有聚 α -烯烃。加氢处理的基础油料和催化脱蜡的基础油料因其低硫和芳族化合物含量通常落入组II和组III类别。聚 α -烯烃(组IV基础油料)是由各种 α -烯烃制备的合成基础油,并且基本不含硫和芳族化合物。

[0119] 组I、II和III是矿物油工艺原料。组IV基础油含有真正合成的分子物类,其通过烯属不饱和烃的聚合来生产。许多组V基础油也是真正的合成产物,并可以包括二酯、多元醇酯、聚亚烷基二醇、烷基化芳族化合物、聚磷酸酯、聚乙烯基醚和/或聚苯醚等等,但也可以是天然存在的油,如植物油。应当指出,尽管组III基础油衍生自矿物油,这些流体经历的严格加工使得它们的物理性质非常类似于某些真正的合成油,如PAO。因此,衍生自组III基础油的油在该行业中有时可以被称作合成流体。

[0120] 本发明的化合物可以添加到矿物油或合成油、动物油、植物油或其混合物形式的基础油中。通常,该矿物油——石蜡油和环烷油及其混合物可以用作润滑油或用作润滑脂介质。还预期的是其中任何前述油用作基础油的润滑脂。

[0121] 除了其它添加剂组分之外,本发明的化合物可以添加到润滑油中以形成具有至少SAE 90或75W-85的粘度的成品流体。大约95至130的粘度指数是优选的。这些油的平均分子量可以为大约250至大约800。

[0122] 当所述润滑剂以润滑脂形式使用时,在考虑了包含在该润滑脂配制品中的增稠剂和其它添加剂组分的所需量之后,通常以足以平衡总润滑脂组成的量使用该润滑剂。多种材料可以用作增稠剂或者胶凝剂。这些可以包括任何传统的金属盐或者皂类,如钙或者锂的硬脂酸盐或羟基硬脂酸盐,其以足以赋予所得润滑脂组合物所需稠度的量分散在形成润滑脂的量的润滑介质中。可以用于润滑脂配制品的其它增稠剂包括非皂类增稠剂,如表面改性的粘土和二氧化硅、芳基脲、钙络合物和类似材料。通常,当在特定环境中在所需温度下使用时,可以采用不会熔融或溶解的润滑脂增稠剂;但是,在所有其它方面,通常用于使烃流体增稠或胶凝以形成润滑脂的任何材料可用于本发明。

[0123] 当优先于矿物油或在矿物油与合成油的混合物中需要合成油或用作润滑脂用介质的合成油时,可以使用各种合成油。典型的合成油包括聚异丁烯、聚丁烯、聚癸烯、硅氧烷和有机硅(聚硅氧烷)。

[0124] 本发明提供了包含主要量的具有润滑粘度的油或由其制备的润滑脂,和次要量的本发明的化合物的润滑剂组合物。本发明的化合物在所述润滑剂组合物中的量可以为总组合物重量的大约0.001重量%至10重量%、0.01重量%至5重量%、0.01重量%至1.0重量%、0.5重量%至2.0重量%和0.015重量%至大约0.5重量%。在一些实施方案中,润滑组合物可以含有大约0.01重量%至0.5重量%、大约0.01至大约0.4重量%、或大约0.01至大约0.3重量%或大约0.01至大约0.2重量%。

[0125] 如上所述,本发明的化合物可以容易地配制到适用于各种机械部件和组件的润滑剂组合物中。包含本发明的化合物的润滑剂组合物可以任选进一步包含一种或多种其它添加剂组分以获得润滑剂组合物。下面公开的添加剂组分的列表是非穷举性的,并且并未在本文中明确公开的添加剂组分是本领域技术人员公知的,并且也可以包括在该润滑剂组合物中。非限制性地,可以用于本发明的润滑剂组合物的添加剂组分包括抗氧化剂、附加的抗磨剂、腐蚀抑制剂、清净剂、极压剂、粘度指数改进剂和减摩剂。

[0126] 在一个实施方案中,本发明的润滑剂组合物包含本发明的化合物和至少一种选自抗氧化剂、抗磨剂、腐蚀抑制剂、清净剂、极压剂、分散剂、粘度指数改进剂和摩擦改进剂的附加添加剂组合物。

[0127] 本发明的化合物可以直接并入具有润滑粘度的油中。或者,本发明的化合物可以结合其它润滑剂添加剂来制备以形成润滑剂添加剂组合物。通常,该润滑剂添加剂组合物将相对于最终润滑剂组合物的总重量以特定重量%的润滑剂添加剂包进一步并入具有润滑粘度的油中。所选重量%通常称为处理率(treat rate),而且含有该润滑剂添加剂组合物的润滑剂组合物通常称为成品流体。

[0128] 在一个实施方案中,本发明提供了包含本发明的化合物和至少一种附加添加剂组分的润滑剂添加剂组合物。一种或多种附加添加剂组分可以选自抗氧化剂、抗磨剂、腐蚀抑制剂、清净剂、极压剂、粘度指数改进剂和摩擦改进剂。

[0129] 抗氧化剂

[0130] 抗氧化剂化合物是已知的,并包括例如酚盐、酚盐硫化物、硫化烯烃、磷硫化的萜烯、硫化酯、芳族胺、烷基化二苯胺(例如壬基二苯胺、二壬基二苯胺、辛基二苯胺、二辛基二苯胺)、苯基- α -萘胺、烷基化的苯基- α -萘胺、受阻的非芳族胺、酚类、受阻酚、油溶性钼化合物、大分子抗氧化剂或其混合物。可以使用单一抗氧化剂或是两种或更多种的组合。

[0131] 受阻酚抗氧化剂可以含有仲丁基和/或叔丁基作为空间位阻基团。酚基团可以进一步被烃基和/或连接到第二个芳族基团的桥连基团所取代。合适的受阻酚抗氧化剂的实例包括2,6-二叔丁基苯酚、4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚、4-乙基-2,6-二叔丁基苯酚、4-丙基-2,6-二叔丁基苯酚或4-丁基-2,6-二叔丁基苯酚,或4-十二烷基-2,6-二叔丁基苯酚。在一个实施方案中,受阻酚抗氧化剂可以是酯,并可以包括例如衍生自2,6-二叔丁基苯酚和丙烯酸烷基酯的加成产物,其中烷基基团可以含有大约1至大约18、或大约2至大约12、或大约2至大约8、或大约2至大约6、或大约4个碳原子。

[0132] 可使用的抗氧化剂可以包括二芳基胺和高分子量酚类。在一个实施方案中,润滑油组合物可以含有二芳基胺和高分子量酚的混合物,使得各抗氧化剂可以以足以提供最高为基于所述润滑油组合物的最终重量的大约5重量%的抗氧化剂的量存在。在一些实施方案中,抗氧化剂可以是基于所述润滑油组合物的最终重量的大约0.3至大约1.5重量%的二芳基胺和大约0.4至大约2.5重量%的高分子量酚的混合物。

[0133] 可以被硫化以形成硫化烯烃的合适的烯烃的实例包括丙烯、丁烯、异丁烯、聚异丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一碳烯、十二碳烯、十三碳烯、十四碳烯、十五碳烯、十六碳烯、十七碳烯、十八碳烯、十九碳烯、二十碳烯或其混合物。在一个实施方案中,十六碳烯、十七碳烯、十八碳烯、十九碳烯、二十碳烯或其混合物及其二聚物、三聚物和四聚物是特别有用的烯烃。或者,该烯烃可以是二烯如1,3-丁二烯和不饱和酯如丙烯酸丁酯的

Diels-Alder加合物。

[0134] 另一类硫化烯烃包括硫化脂肪酸和它们的酯。该脂肪酸通常获自植物油或动物油,并通常含有大约4至大约22个碳原子。合适的脂肪酸及其酯的实例包括甘油三酯、油酸、亚油酸、棕榈油酸或其混合物。通常,该脂肪酸获自猪油、妥尔油、花生油、大豆油、棉籽油、葵花籽油或其混合物。脂肪酸和/或酯可以与烯烃如 α -烯烃混合。

[0135] 所述一种或多种抗氧化剂可以以润滑组合物的大约0重量%至大约20重量%、或大约0.1重量%至大约10重量%、或大约1重量%至大约5重量%存在。

[0136] 抗磨剂

[0137] 本发明的化合物可以用作抗磨剂。但是,在某些实施方案中,润滑剂添加剂组合物与润滑剂组合物可以含有附加的抗磨剂(一种或多种)。附加的合适的抗磨剂的实例包括但不限于金属硫代磷酸盐;金属二烷基二硫代磷酸盐;磷酸酯或其盐;磷酸酯(一种或多种);亚磷酸酯;含磷的羧酸酯、醚或酰胺;硫化烯烃;含硫代氨基甲酸酯的化合物,包括硫代氨基甲酸酯、亚烷基偶联的硫代氨基甲酸酯和双(S-烷基二硫代氨基甲酰基)二硫化物;及其混合物。欧洲专利号1490460中更充分地描述了含磷抗磨剂。二烷基二硫代磷酸盐中的金属可以是碱金属、碱土金属、铝、铅、锡、钼、锰、镍、铜、钛或锌。可用的抗磨剂可以是硫代磷酸盐如二烷基二硫代磷酸锌。

[0138] 附加抗磨剂可以以润滑组合物总重量的大约0重量%至大约15重量%、或大约0.01重量%至大约10重量%、或大约0.05重量%至大约5重量%、或大约0.1重量%至大约3重量%存在。在某些实施方案中,该附加抗磨剂(一种或多种)为胺盐形式,并以小于或等于大约1.0重量%、小于或等于大约0.5重量%或者小于或等于大约0.25重量%存在。在其它实施方案中,该附加抗磨剂不为胺盐。

[0139] 清净剂

[0140] 润滑剂组合物可以任选包含一种或多种中性、低碱性或高碱性清净剂及其混合物。合适的清净剂底物(substrates)包括酚盐、含硫酚盐、磺酸盐、calixarates、salixarates、水杨酸盐、羧酸、含磷酸(phosphorus acids)、单-和/或二-硫代磷酸、烷基酚、硫偶联的烷基酚化合物和亚甲基桥连的酚。合适的清净剂及其制备方法更详细地描述在许多专利出版物中,包括美国专利号7,732,390和其中引用的参考文献。

[0141] 清净剂底物可以与碱金属或碱土金属,例如但不限于钙、镁、钾、钠、锂、钡或其混合物成盐。在一些实施方案中,该清净剂不含钡。合适的清净剂可以包括石油磺酸和具有作为苄基、甲基苯基和二甲苯基之一的芳基基团的长链单-或二-烷基芳基磺酸的碱金属或碱土金属盐。

[0142] 高碱性清净剂添加剂在本领域中是公知的,并且可以是碱金属或碱土金属高碱性清净剂添加剂。此类清净剂添加剂可以通过使金属氧化物或金属氢氧化物与底物和二氧化碳气体反应来制备。该底物通常是酸,例如,诸如脂族取代的磺酸、脂族取代的羧酸或脂族取代的酚的酸。

[0143] 术语“高碱性”涉及金属盐,如磺酸盐、羧酸盐和酚盐的金属盐,其中存在的金属量超过化学计算量。此类盐可以具有超过100%的转化率水平(即它们可以包含超过100%的将酸转化成其“普通”、“中性”盐所需的理论金属量)。表述“金属比”,通常缩写为MR,用于表示根据已知的化学反应性和化学计量,高碱性盐中金属的总化学当量与中性盐中金属的化学

当量之比。在普通或中性盐中,金属比为1,在高碱性盐中,MR大于1。此类盐通常被称作高碱性的、过碱性的或超碱性的盐,并且可以是有机含硫酸、羧酸或酚的盐。

[0144] 高碱性清净剂可以具有1.1:1、或2:1、或4:1、或5:1、或7:1、或10:1的金属比。

[0145] 在一些实施方案中,清净剂可用于减少或防止齿轮、轮轴或发动机中的生锈。

[0146] 在优选实施方案中,当包含在本发明的润滑剂组合物中时,一种或多种清净剂可用于延长弹性体密封件的功能寿命。适用于延长弹性体密封件的功能寿命的清净剂包括包含磺酸盐或酚盐的那些清净剂。此类清净剂的实例包括高碱性或中性的磺酸钙或磺酸镁清净剂和高碱性或中性的苯酚钙或苯酚镁清净剂。

[0147] 清净剂可以以基于润滑剂组合物总重量的大约0重量%至大约10重量%、或大约0.1重量%至大约8重量%、或大约1重量%至大约4重量%、或大于大约4重量%至大约8重量%存在。

[0148] 分散剂

[0149] 润滑剂组合物可以任选进一步包含一种或多种分散剂或其混合物。分散剂通常已知为无灰型分散剂,因为在润滑油组合物中混合之前它们不含有成灰金属,并且在加入到润滑剂中时它们通常不贡献任何灰分。无灰型分散剂的特征在于连接到相对高分子量(分子量)的烃链的极性基团。典型的无灰分散剂包括N-取代的长链烯基琥珀酰亚胺。N-取代的长链烯基琥珀酰亚胺的实例包括其中聚异丁烯取代基的数均分子量为大约350至大约5000、或大约500至大约3000的聚异丁烯琥珀酰亚胺。琥珀酰亚胺分散剂及其制备公开在例如美国专利号7,897,696和美国专利号4,234,435中。琥珀酰亚胺分散剂通常是由多胺,通常为聚(乙烯胺)形成的酰亚胺。

[0150] 在一些实施方案中,润滑剂组合物包含至少一种聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂,其衍生自数均分子量在大约350至大约5000、或大约500至大约3000范围内的聚异丁烯。聚异丁烯琥珀酰亚胺可以单独使用,或与其它分散剂组合使用。

[0151] 在一些实施方案中,当包含聚异丁烯(PIB)时,其可具有大于50摩尔%、大于60摩尔%、大于70摩尔%、大于80摩尔%、或大于90摩尔%的末端双键含量。这样的PIB也被称为高度反应性PIB(“HR-PIB”)。具有大约800至大约5000的数均分子量的HR-PIB适用于本公开的实施方案。常规的非高度反应性PIB通常具有小于50摩尔%、小于40摩尔%、小于30摩尔%、小于20摩尔%、或小于10摩尔%的末端双键含量。

[0152] 具有大约900至大约3000的数均分子量的HR-PIB可能是合适的。这样的HR-PIB是市售的,或可以通过在非氯化的催化剂如三氟化硼的存在下使异丁烯聚合来合成,如美国专利号4,152,499和美国专利号5,739,355中所述。当用于前述热烯反应时,由于提高的反应性,HR-PIB可以导致反应中更高的转化率,以及更低的沉积物生成量。

[0153] 一类合适的分散剂可以是曼尼希碱。曼尼希碱是通过较高分子量的烷基取代的酚、多亚烷基多胺和醛(如甲醛)的缩合形成的材料。美国专利号3,634,515中更详细地描述了曼尼希碱。

[0154] 合适的一类分散剂可以是高分子量的酯或半酯酰胺。

[0155] 分散剂也可以经由常规方法通过与任意多种试剂的反应来进行后处理。所述试剂尤其是硼、脲、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃取代的琥珀酸酐、马来酸酐、腈、环氧化物、碳酸酯、环状碳酸酯、受阻酚酯和磷化合物。美国专利号7,645,726;U.S. 7,214,649;和U.S. 8,048,831描述了一些合适的后处理方法和经后处理的产物。

[0156] 分散剂(如果存在的话)可以以足以提供高至基于润滑油组合物总重量的大约20重量%的量使用。可以使用的分散剂的量可以为基于润滑油组合物总重量的大约0.1重量%至大约15重量%、或大约0.1重量%至大约10重量%、或大约3重量%至大约10重量%、或大约1重量%至大约6重量%、或大约7重量%至大约12重量%。在一个实施方案中,润滑油组合物使用混合分散剂体系。

[0157] 极压剂

[0158] 本文中的润滑油组合物还可以任选含有一种或多种极压剂。可溶于油的极压(EP)剂包括含硫和含氯硫的EP剂、氯化烃EP剂和磷EP剂。此类EP剂的实例包括氯化的蜡;有机硫化物和多硫化物,如二苄基二硫化物、双(氯苄基)二硫化物、二丁基四硫化物、油酸的硫化甲基酯、硫化的烷基酚、硫化的二戊烯、硫化的萘烯和硫化的Diels-Alder加合物;磷硫化的烃,如硫化磷与松节油或油酸甲酯的反应产物;磷酯如亚磷酸二烷基酯和亚磷酸三烷基酯,例如亚磷酸二丁酯、亚磷酸二庚酯、亚磷酸二环己酯、亚磷酸戊基苯酯;亚磷酸二戊基苯酯、亚磷酸十三烷基酯、亚磷酸二硬脂基酯和聚丙烯取代的亚磷酸苯酯;金属硫代氨基甲酸盐如二辛基二硫代氨基甲酸锌和庚基苯酚二酸钡(barium heptylphenol diacid);烷基和二烷基磷酸的胺盐,包括例如二烷基二硫代磷酸与环氧丙烷的反应产物的胺盐;及其混合物。

[0159] 在一个实施方案中,有机多硫化物是富含S-3的有机多硫化物。如本文中所用的短语“富含S-3的有机多硫化物”指的是与单硫化物或其它多硫化物物类相比含有更多三硫化物物类的有机多硫化物。在一些实施方案中,富含S-3的有机多硫化物含有至少50重量%的三硫化物,或至少55%、至少60%、至少65%、至少75%或至少80%的三硫化物,其余有机多硫化物主要是S-2和S-4多硫化物。在某些实施方案中,富含S-3的有机多硫化物含有几乎100%的三硫化物。在一些实施方案中,S-2:S-3:S-4多硫化物的摩尔比为大约10-30:50-80:10-30。在某些实施方案中,所述富含S-3的有机多硫化物具有烃基基团,所述烃基基团各自独立地具有大约2至大约30个碳或大约2至大约20个碳,或大约2至大约12个碳或大约3至大约6个碳。该烃基基团可以是芳族或脂族的,但优选是脂族的。在某些实施方案中,该烃基基团是烷基基团。在一个实施方案中,所述富含S-3的有机多硫化物包含至少60%的二烷基三硫化物。在其它实施方案中,按照总的多硫化物的重量%计的有机多硫化物是大约5重量%至大约20重量%的S-2;大约30重量%至大约80重量%的S-3,和大约5重量%至大约50重量%的S-4。合适的富含S-3的有机多硫化物的实例包括公开在US 6,642,187、US 6,689,723或US 6,489,271中的那些。

[0160] 摩擦改进剂

[0161] 本文中的润滑油组合物还可以任选含有一种或多种附加的摩擦改进剂。合适的摩擦改进剂可以包括含金属和不含金属的摩擦改进剂,并可以包括但不限于咪唑啉、酰胺、胺、琥珀酰亚胺、烷氧基化胺、烷氧基化醚胺、胺氧化物、酰氨基胺、腈、甜菜碱类化合物、季胺、亚胺、胺盐、氨基胍、链烷醇酰胺、膦酸盐、含金属化合物、甘油酯、硫化的脂肪化合物和烯烃、葵花油和其它天然存在的植物或动物油、二羧酸酯、多元醇与一种或多种脂族或芳族羧酸的酯或偏酯等等。

[0162] 合适的摩擦改进剂可以含有烃基基团,所述烃基基团选自直链、支链或芳族烃基基团或其混合物,并且可以是饱和或不饱和的。烃基基团可以包含碳和氢或杂原子(如硫或氧)。该烃基基团可以具有大约12至大约25个碳原子。在一个实施方案中,摩擦改进剂可以

是长链脂肪酸酯。在一个实施方案中,长链脂肪酸酯可以是单酯、或二酯、或甘油(三)酯。摩擦改进剂可以是长链脂肪酰胺、长链脂肪酯、长链脂肪环氧化物衍生物、或长链咪唑啉。

[0163] 其它合适的摩擦改进剂可以包括有机、无灰(不含金属)、无氮的有机摩擦改进剂。此类摩擦改进剂可以包括通过使羧酸和酸酐与链烷醇反应所形成的酯,并通常包括共价键合至亲油性烃链上的极性端基(例如羧基或羟基)。有机无灰无氮摩擦改进剂的一个实例通常已知为甘油单油酸酯(GMO),其可以含有油酸的单酯、二酯和三酯。美国专利号6,723,685中描述了其它合适的摩擦改进剂。

[0164] 胺类摩擦改进剂可以包括胺或多胺。此类化合物可具有烃基基团,所述烃基基团为饱和或不饱和的直链烃基或其混合物,并且可以含有大约12至大约25个碳原子。合适的摩擦改进剂的其它实例包括烷氧基化的胺和烷氧基化的醚胺。此类化合物可以具有烃基基团,所述烃基基团为饱和、不饱和的直链烃基或其混合物。它们可以含有大约12至大约25个碳原子。实例包括乙氧基化的胺和乙氧基化的醚胺。

[0165] 胺和酰胺可以原样使用或以与硼化合物(如氧化硼、卤化硼、偏硼酸酯、硼酸或硼酸单-、二-或三-烷基酯)的加合物或反应产物的形式使用。美国专利号6,300,291中描述了其它合适的摩擦改进剂。

[0166] 摩擦改进剂可以以基于润滑剂组合物总重量的大约0重量%至大约10重量%、或大约0.01重量%至大约8重量%、或大约0.1重量%至大约4重量%的量存在。

[0167] 粘度指数改进剂

[0168] 本文中的润滑油组合物还可以任选含有一种或多种粘度指数改进剂。合适的粘度指数改进剂可以包括聚烯烃、烯烃共聚物、乙烯/丙烯共聚物、聚异丁烯、氢化苯乙烯-异戊二烯聚合物、苯乙烯/马来酸酯共聚物、氢化苯乙烯/丁二烯共聚物、氢化异戊二烯聚合物、 α -烯烃马来酸酐共聚物、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚烷基苯乙烯、氢化的链烯基芳基共轭二烯共聚物或其混合物。粘度指数改进剂可以包括星形聚合物,在美国公开号2012/0101017A1中描述了合适的实例。

[0169] 除粘度指数改进剂之外或代替粘度指数改进剂,本文中的润滑油组合物还可以任选含有一种或多种分散剂粘度指数改进剂。合适的分散剂粘度指数改进剂可以包括官能化的聚烯烃,例如已经用酰化剂(如马来酸酐)与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,或与胺反应的酯化的马来酸酐-苯乙烯共聚物。

[0170] 粘度指数改进剂和/或分散剂粘度指数改进剂的总量可以是基于润滑组合物总重量的大约0重量%至大约20重量%、大约0.1重量%至大约15重量%、大约0.1重量%至大约12重量%、或大约0.5重量%至大约10重量%。

[0171] 可以容易地确定特定配制品的各种添加剂组分的有效量,但是为了举例说明的目的,提供了这些代表性的有效量的通用指南。以成品流体的重量%计给出下面的量。

[0172]

组分	实例范围(重量%)	实例范围(重量%)
式(I)的化合物	0-10	0.3-5
分散剂	0-20	0.5-8
极压剂	0-5	2-4
防锈剂	0-1.0	0.05-1.0

腐蚀抑制剂	0-5	0.05-3
破乳剂	0-5	0.005-1.0
防沫剂	0-0.5	0.001-0.1
稀释剂	0-10	1.0-5.0
润滑基础油	余量	余量

[0173] 本发明的化合物和包含其的润滑剂添加剂组合物可以用于汽车齿轮或转轴油。典型的此类油是在极压、负荷和温度条件下运行的汽车螺旋锥齿轮和蜗轮转轴油,在高速、低扭矩和低速、高扭矩两种条件下均可运行的准双曲面齿轮油。

[0174] 其中可以使用本发明的化合物和包含其的润滑剂添加剂组合物的工业润滑应用包括液压油、工业齿轮油、导轨机油、循环油和汽轮机油、燃气轮机油(用于重型燃气轮机和飞行器燃气轮机)、轨道润滑剂(way lubricant)、齿轮油、压缩机油、切削油和机床润滑剂。还可以预期发动机油,如客车马达油、重型柴油发动机油、船用发动机油、机车和高速汽车柴油发动机油。

[0175] 功能流体也可以由本发明的化合物和包含其的润滑剂添加剂组合物来制备。这些流体包括汽车流体,如手动传动液、自动传动液、无级变速传动液、动力转向液和动力制动液。

[0176] 本发明的化合物还可以并入到润滑脂中,如汽车、工业和航空润滑脂,以及汽车底盘润滑剂。

[0177] 本发明还提供了润滑金属表面的方法。用本发明的润滑剂组合物润滑金属表面可以减少移动时金属表面之间的磨损。在一个实施方案中,经润滑的金属表面可以是机械部件。机械部件可以包括转轴、差速器、发动机、手动变速器、自动变速器、无级变速器、曲轴、离合器、液压装置、工业齿轮、导轨装置和涡轮机。

[0178] 本发明进一步提供了润滑传动系统、工业或金属加工设备的方法,包括用包含本发明的化合物的润滑剂组合物润滑传动系统、工业或金属加工设备。

[0179] 密封件

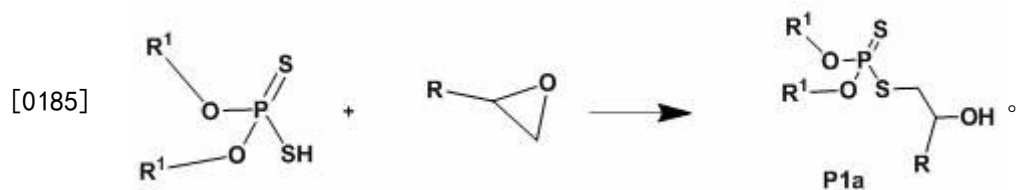
[0180] 密封件用于众多机器(包括发动机、齿轮组装件和变速器)的设计和制造中以便将流体或润滑剂保持在该装置中。机器故障不仅由表面疲劳引起,还因为润滑问题所致。由此,密封件在减少润滑损失、减少污染物侵入和提高设备运行时间方面起到了关键的作用。密封件与润滑剂接触,并在某些操作条件下可能失去其弹性并变脆。通常,密封件的劣化速率受润滑剂中存在的添加剂影响。密封件通常由聚合物材料制成,包括丁腈橡胶、有机硅、乙烯-丙烯酸酯、含氟弹性体和聚丙烯酸酯。延长弹性体密封件的功能寿命可以降低机器的磨损和停机时间,由此提高生产率和机器寿命。本发明提供了延长接触润滑或功能流体组合物的弹性体密封件的功能寿命的方法,该方法包括使所述密封件与有效量的本发明的润滑组合物接触。对于静态和动态磨损与耐久性的密封件标准测试在本领域中是公知的。标准测试方法可以由本领域技术人员容易地确定。

[0181] 尽管可能在本文中单独地描述了本发明的某些实施方案,本领域技术人员将理解,任何一个实施方案可以与任何其它一个或多个实施方案组合,并且这样的组合在本发明的范围内。

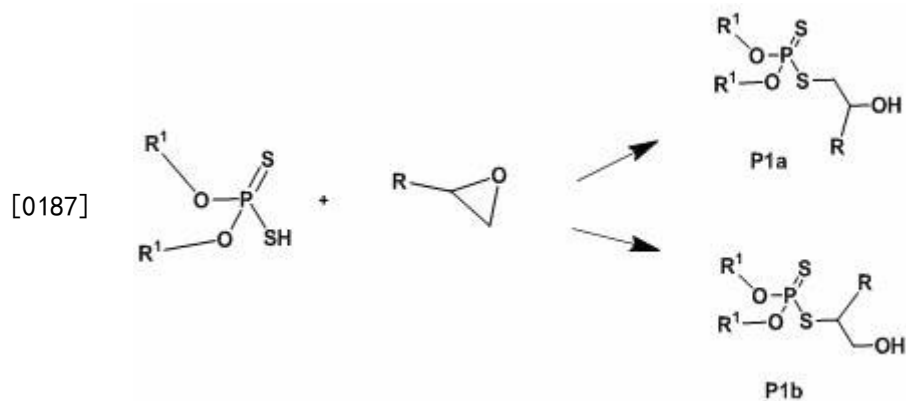
[0182] 合成图式

[0183] 可以使用下列通用图式制备本发明的某些化合物：

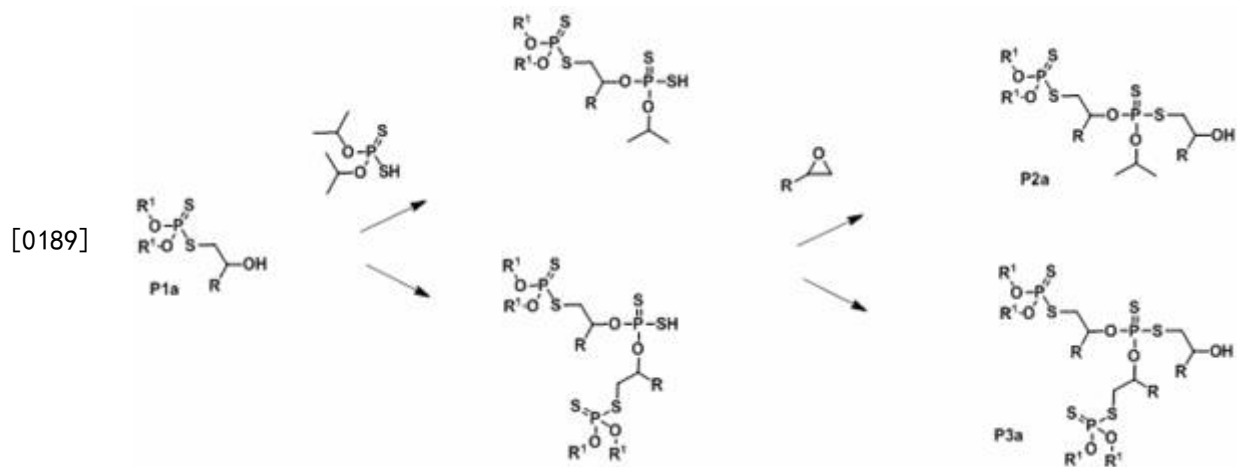
[0184] 图式1



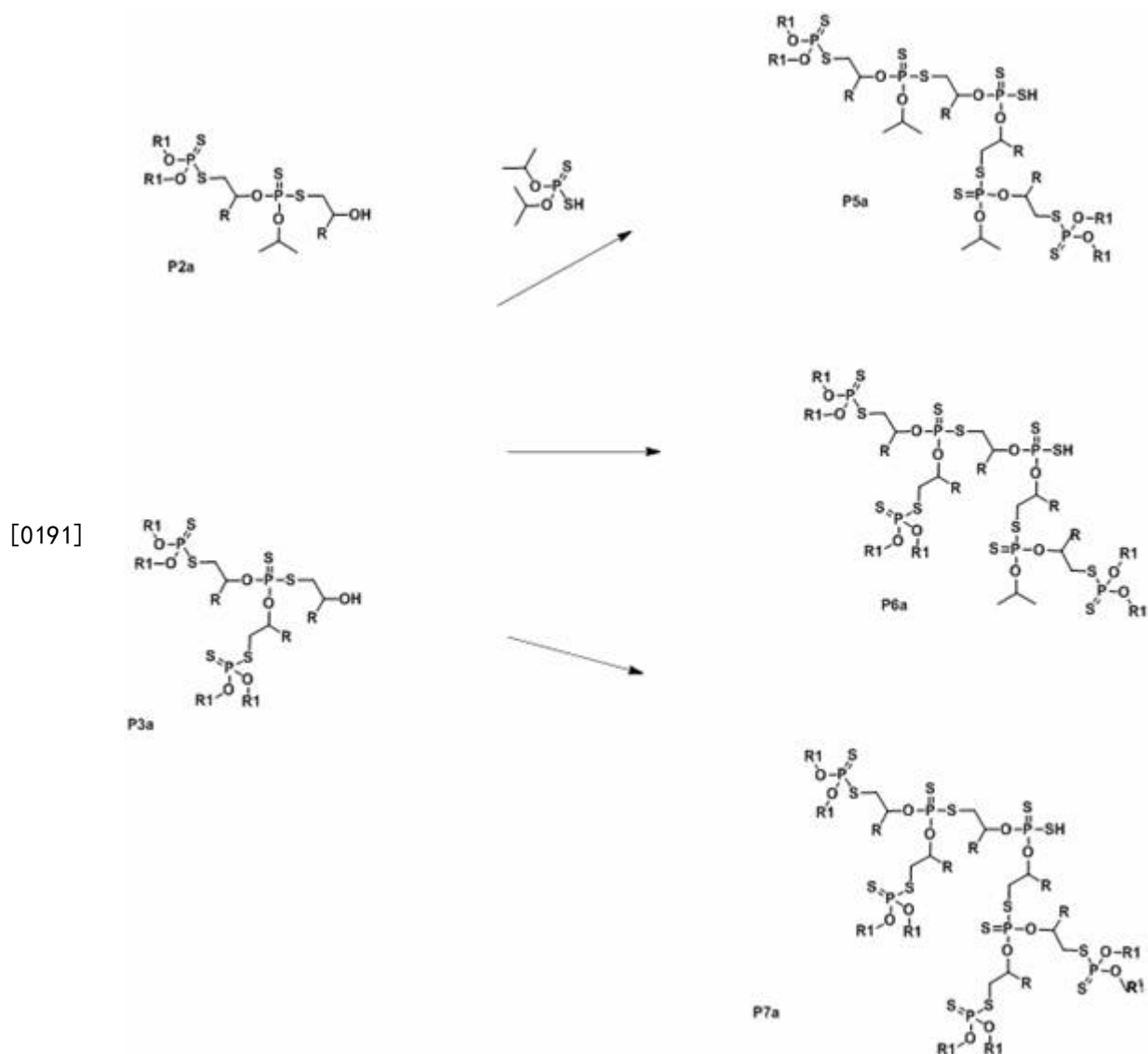
[0186] 在某些情况下,化合物的合成会导致产生位置异构体。例如,伯醇和仲醇均可如下通过单一反应形成:



[0188] 图式2



[0190] 图式3



[0192] 通过图式2和3中所示方法制备的化合物可以经过制备以富含特定的反应产物。但是,在某些实施方案中,反应产物是产物的混合物。例如,图式2中描述的方法的反应产物可以是P2a和P3a产物的混合物。类似地,来自图式3的反应产物可以是P5a、P6a和P7a产物中的一种或多种的混合物。同样,一定量的反应物可能存在于反应产物中。本领域技术人员可以容易地确定由这些方法制得的化合物以及可能获得的混合物。在需要单一反应产物的情况下,本领域技术人员可以采用常规和传统的方法提纯此类反应产物。获自如上述那些的方法的提纯产物和混合物在本发明的范围内。

[0193] 下面的中间体和实施例中显示的结构是在所述特定反应中产生的最丰富的异构体的结构。本领域技术人员认知和理解上述环氧加成反应和与其类似的反应产生仲醇形式的化合物(P1a)。但是,同样的环氧加成反应可能形成一定量的伯醇(P1b)。因此,环氧加成反应的所得产物可能是位置异构体的混合物。为了简单起见,在下文的中间体和实施例中仅显示仲醇和来自其的反应产物。但是,中间体和实施例的所有位置异构体作为这些类型的反应的结果落入本发明的范围内。

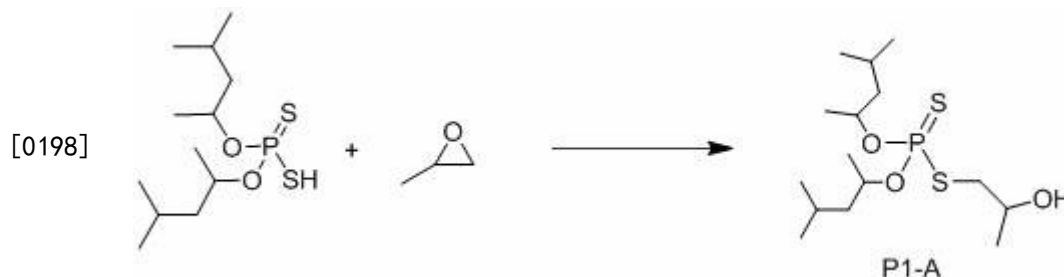
[0194] 中间体和实施例

[0195] 所有中间体和实施例的存在均可以通过³¹P NMR证实,并且在说明之处已得到证

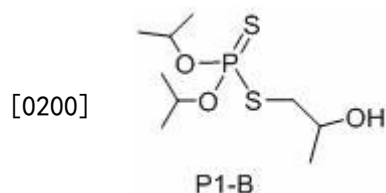
实。

[0196] 中间体

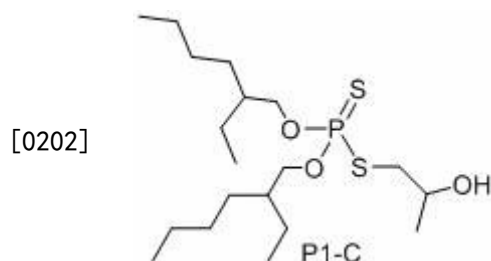
[0197] 合成中间体P1-A:将0,0-双(4-甲基戊-2-基)-S-氢二硫代磷酸酯(75.34克或0.25摩尔)加热到40℃并缓慢加入环氧丙烷(14.65克或0.25摩尔)以保持反应温度低于50℃。反应混合物随后在50℃下烹煮30分钟。中间体P1-A是反应产物并通过³¹P NMR得以证实。



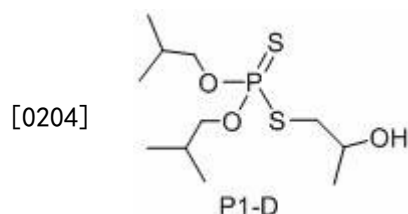
[0199] 合成中间体P1-B:可以在类似于P1-A的方法中制造P1-B,除了用0,0-双(异丙基)-S-氢二硫代磷酸酯替代0,0-双(4-甲基戊-2-基)-S-氢二硫代磷酸酯。中间体P1-B是反应产物。



[0201] 合成中间体P1-C:可以在类似于P1-A的方法中制造P1-C,除了用0,0-双(2-乙基己基)-S-氢二硫代磷酸酯替代0,0-双(4-甲基戊-2-基)-S-氢二硫代磷酸酯。中间体P1-C是反应产物。



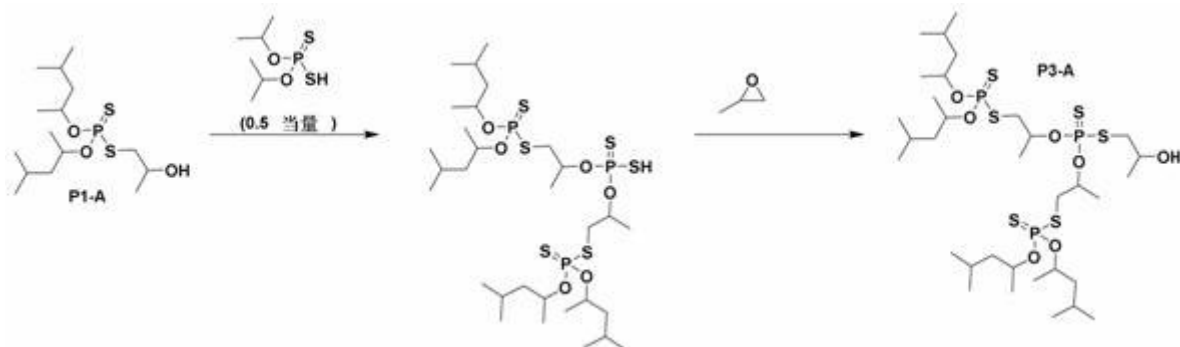
[0203] 合成中间体P1-D:可以在类似于P1-A的方法中制造P1-D,除了用0,0-双(异丁基)-S-氢二硫代磷酸酯替代0,0-双(4-甲基戊-2-基)-S-氢二硫代磷酸酯。中间体P1-D是反应产物。



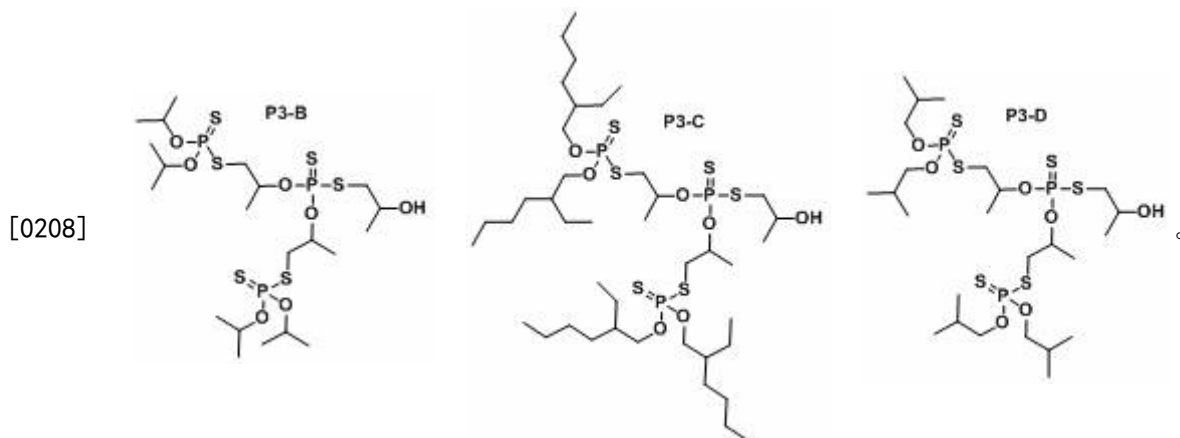
[0205] 合成中间体P3-A:将P1-A(600克,1.68摩尔)与0,0-二异丙基二硫代磷酸(180克,0.84摩尔;如Cheminova所提供的原样使用)在装有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中混合。反应内容物在减压(10毫米汞柱)下加热至90℃。在整个反应过程中蒸馏出异丙醇,并收集到单独的冷却容器中。在6.5小时后,将反应内容物冷却至10℃并经45分钟的时间将环氧丙烷(49

克,0.84摩尔;Sigma Aldrich)缓慢地添加到搅拌的反应中。P3-A的存在通过 ^{31}P NMR得以证实。

[0206]

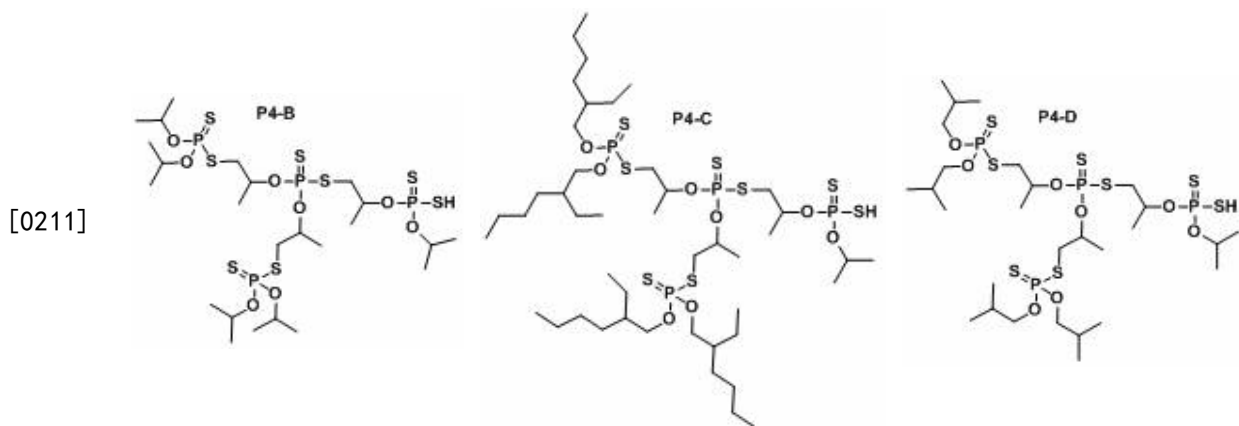


[0207] 合成中间体 P3-B、P3-C和P3-D:类似于P3-A制备P3-B、P3-C和P3-D,除了分别用P1-B、P1-C和P1-D替代P1-A。



[0209] 合成中间体P4-A:如上制备中间体P3-A。向反应中加入 O,O -二异丙基二硫代磷酸(376克,1.76摩尔;如Cheminova所提供的原样使用),将反应混合物在 90°C 和10毫米汞柱的压力下加热6小时,随后冷却至室温。P4-A的存在通过 ^{31}P NMR得以证实。

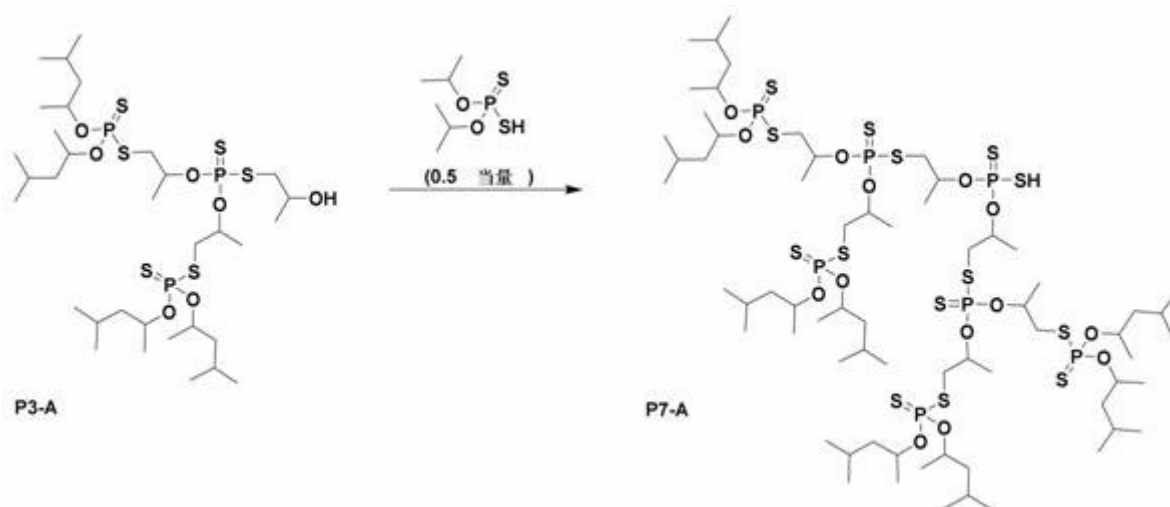
[0210] 合成中间体 P4-B、P4-C和P4-D:可以类似于P4-A 制得P4-B、P4-C和P4-D,除了分别用P3-B、P3-C和P3-D替代P3-A。



[0212] 合成中间体P7-A:将P3-A(345克,0.4摩尔)与 O,O -二异丙基二硫代磷酸(43克,0.2

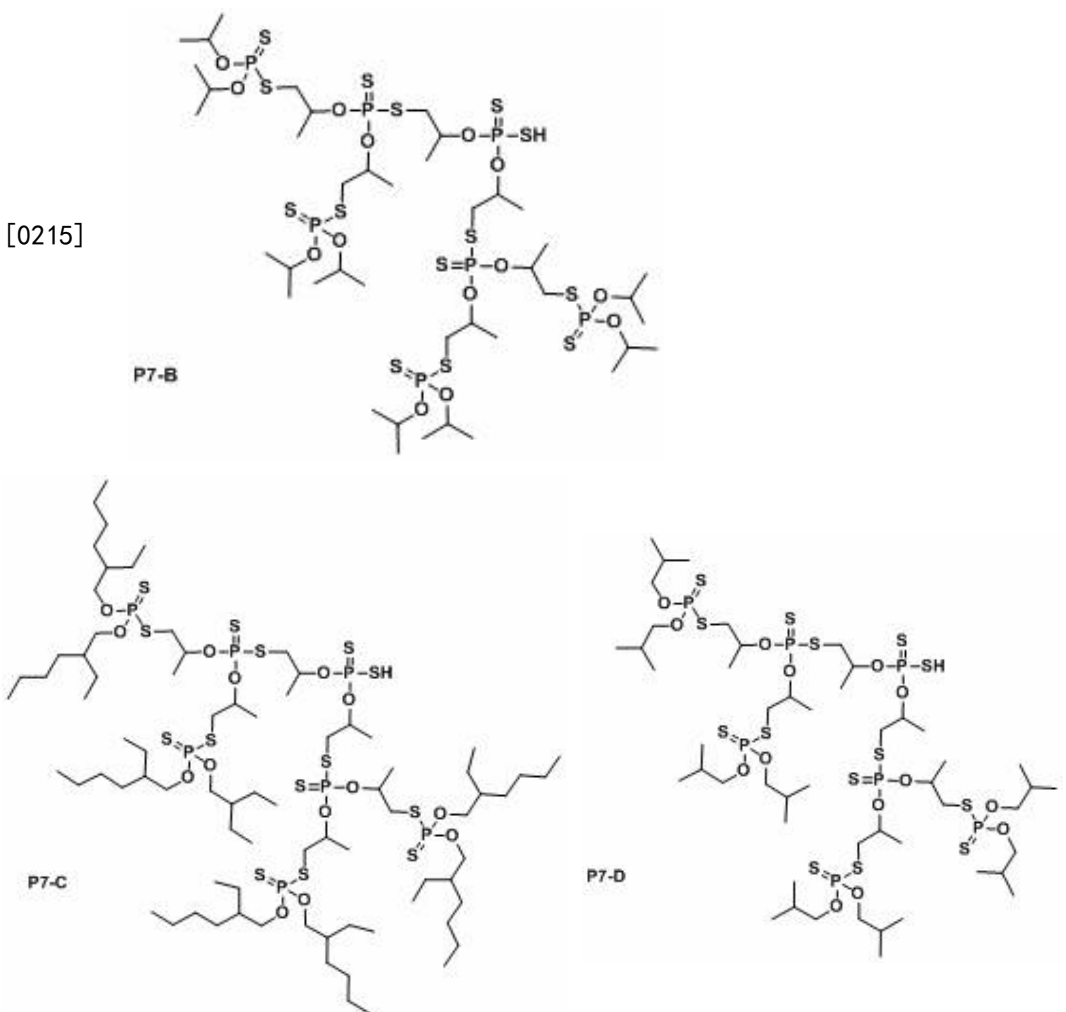
摩尔;如Cheminova所提供的原样使用)混合,并将反应混合物在90℃和10毫米汞柱的压力下加热6小时,随后冷却至室温。P7-A的存在通过³¹P NMR得以证实。

[0213]



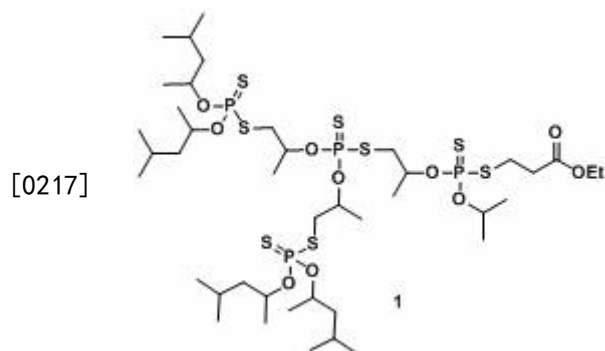
[0214] 合成中间体 P7-B、P7-C和P7-D:可以类似于P7-A 制备P7-B、P7-C和P7-D,除了分别用P3-B、P3-C和P3-D替代P3-A。

[0215]



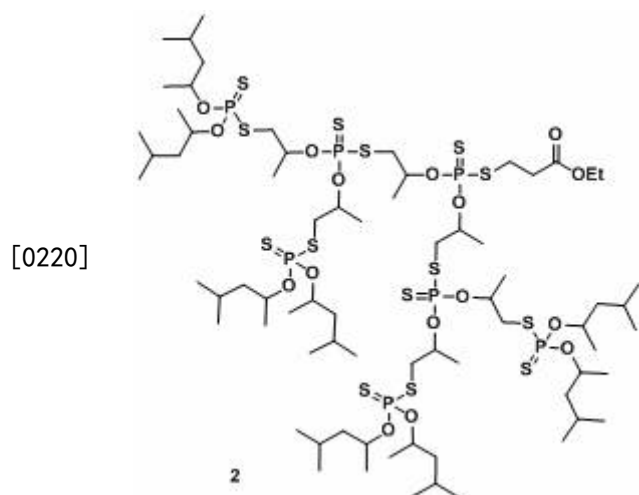
实施例

[0216] 实施例1.



[0218] 将中间体P1-A (600克, 1.68摩尔) 与 O,O -二异丙基二硫代磷酸 (180克, 0.84摩尔; 如Cheminova所提供的原样使用) 在装有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中混合。将反应内容物在减压 (10毫米汞柱) 下加热至 90°C 。在整个反应过程中蒸馏出异丙醇并收集到单独的冷却容器中。在6.5小时后, 将反应内容物冷却至 10°C , 并经45分钟的时间向搅拌的反应中缓慢地加入环氧丙烷 (49克, 0.84摩尔; Sigma Aldrich)。此时, 加入 O,O -二异丙基二硫代磷酸 (376克, 1.76摩尔; 如Cheminova所提供的原样使用) 并在 90°C 和 10毫米汞柱的压力下加热反应混合物6小时, 随后冷却至室温。接着向反应中加入丙烯酸乙酯 (270克, 2.7摩尔; Dow Chemical) 并使温度达到 70°C 持续2小时。随后, 使反应达到 80°C 并施加100毫米汞柱真空, 直到丙烯酸乙酯不再馏出到冷阱中。实施例1的存在通过 ^{31}P NMR得以证实。

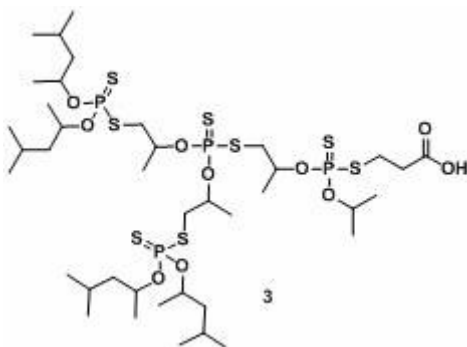
[0219] 实施例2.



[0221] 将中间体P3-A (345克, 0.4摩尔) 与 O,O -二异丙基二硫代磷酸 (43克, 0.2摩尔; 如Cheminova所提供的原样使用) 混合, 并将反应混合物在 90°C 和10毫米汞柱的压力下加热6小时, 随后冷却至室温。接着向反应中加入丙烯酸乙酯 (20克, 0.2摩尔; Dow Chemical) 并使温度达到 70°C 持续2小时。随后, 使反应达到 80°C 并施加100毫米汞柱真空, 直到丙烯酸乙酯不再馏出到冷阱中。实施例2的存在通过 ^{31}P NMR得以证实。

[0222] 实施例3.

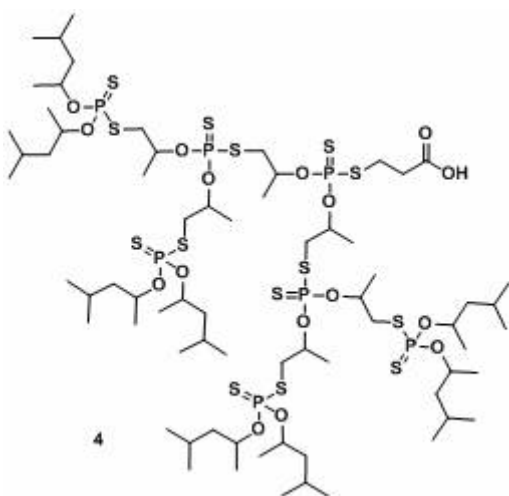
[0223]



[0224] 将中间体P4-A(200克,0.2摩尔)与丙烯酸(14克,0.19摩尔)混合,该反应在70℃下搅拌2小时,随后施加10毫米汞柱真空以脱除任何残留的挥发物。实施例3的存在通过³¹P NMR得以证实。

[0225] 实施例4.

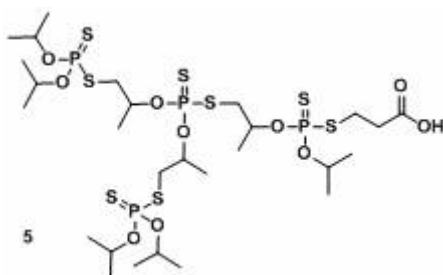
[0226]



[0227] 将中间体P7-A(200克,0.11摩尔)与丙烯酸(7.2克,0.1摩尔)混合,该反应在70℃下搅拌2小时,随后施加10毫米汞柱真空以脱除任何残留的挥发物。实施例4的存在通过³¹P NMR得以证实。

[0228] 实施例5.

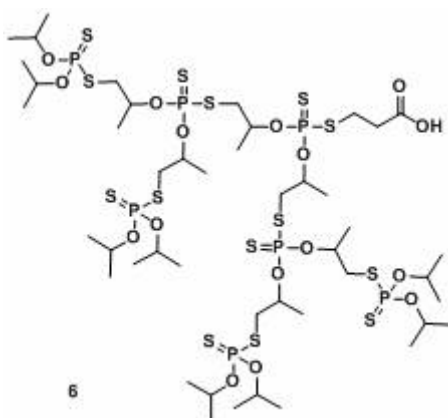
[0229]



[0230] 如实施例3中那样制备实施例5的化合物,除了用P4-B替代P4-A。

[0231] 实施例6.

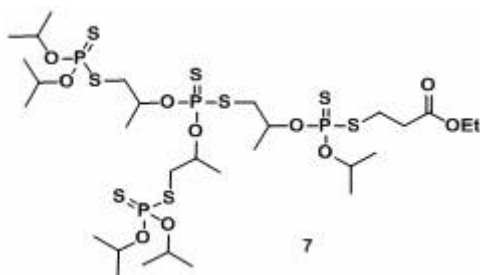
[0232]



[0233] 如实施例4中那样制备实施例6的化合物,除了用P7-B替代P7-A。

[0234] 实施例7.

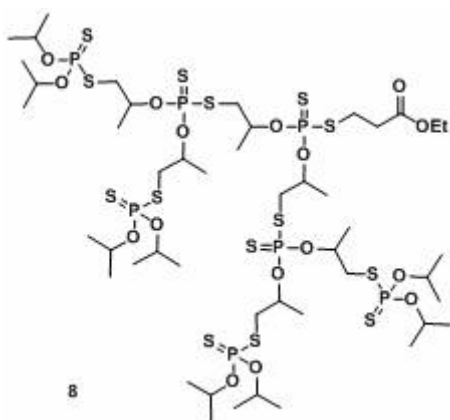
[0235]



[0236] 如实施例1中那样制备实施例7的化合物,除了用P1-B替代P1-A。

[0237] 实施例8.

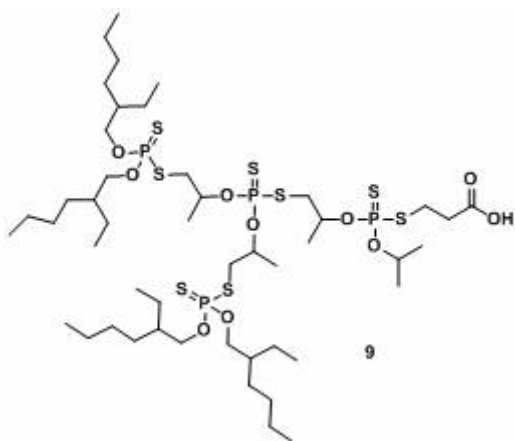
[0238]



[0239] 如实施例2中那样制备实施例8的化合物,除了用P3-B替代P3-A。

[0240] 实施例9.

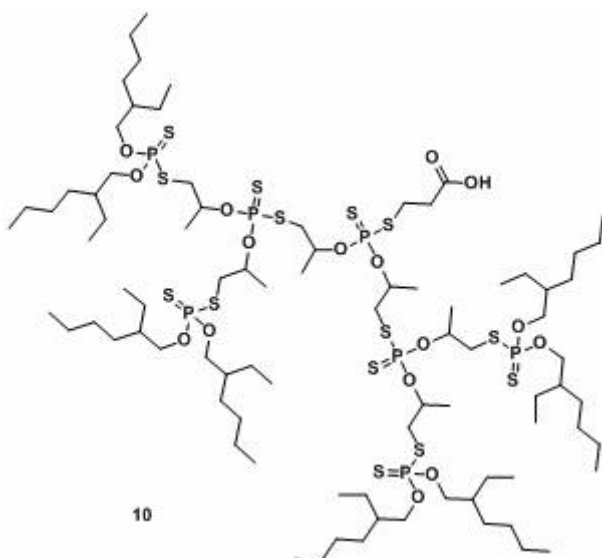
[0241]



[0242] 如实施例3中那样制备实施例9的化合物,除了用P4-C替代P4-A。

[0243] 实施例10.

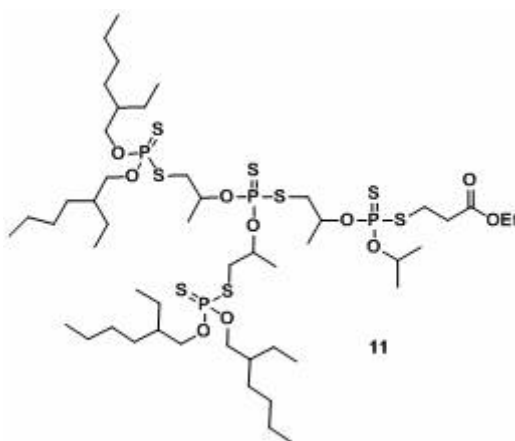
[0244]



[0245] 如实施例4中那样制备实施例10的化合物,除了用P7-C替代P7-A。

[0246] 实施例11.

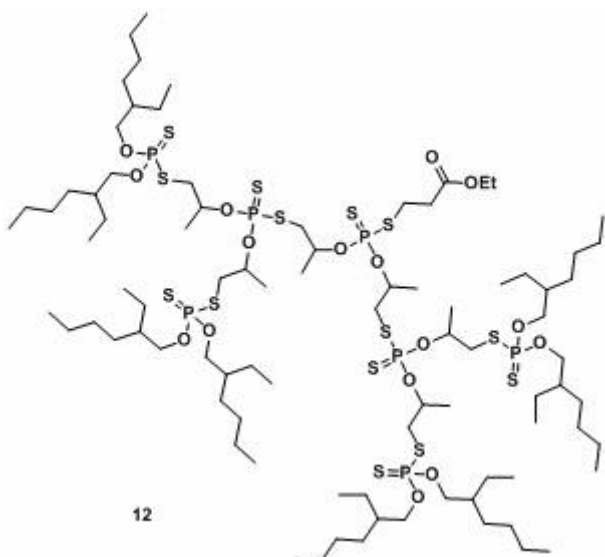
[0247]



[0248] 如实施例1中那样制备实施例11的化合物,除了用P1-C替代P1-A。

[0249] 实施例12.

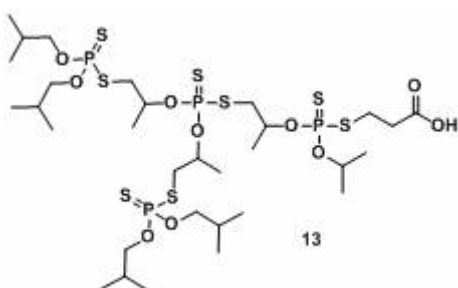
[0250]



[0251] 如实施例2中那样制备实施例12的化合物,除了用P3-C替代P3-A。

[0252] 实施例13.

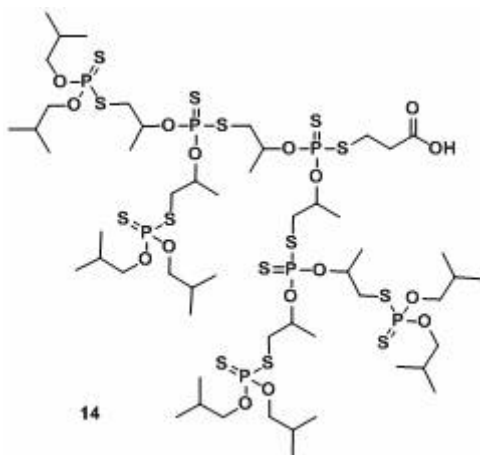
[0253]



[0254] 如实施例3中那样制备实施例13的化合物,除了用P4-D替代P4-A。

[0255] 实施例14.

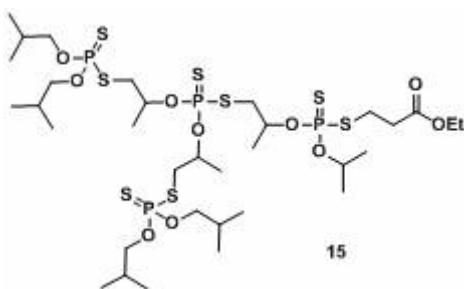
[0256]



[0257] 如实施例4中那样制备实施例14的化合物,除了用P7-D替代P7-A。

[0258] 实施例15.

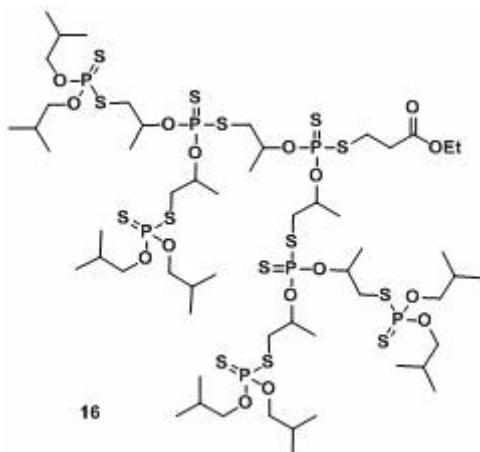
[0259]



[0260] 如实施例1中那样制备实施例15的化合物,除了用P1-D替代P1-A。

[0261] 实施例16.

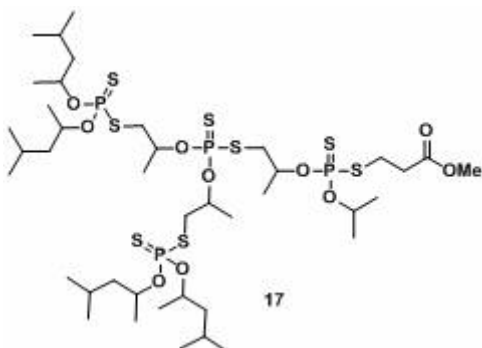
[0262]



[0263] 如实施例2中那样制备实施例16的化合物,除了用P3-D替代P3-A。

[0264] 实施例17.

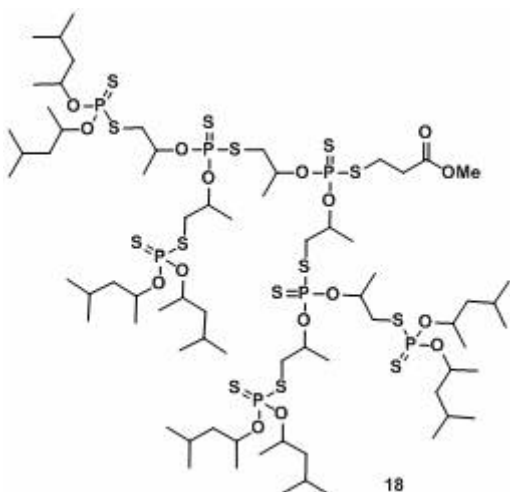
[0265]



[0266] 如实施例1中那样制备实施例17,除了用丙烯酸甲酯替代丙烯酸乙酯。

[0267] 实施例18.

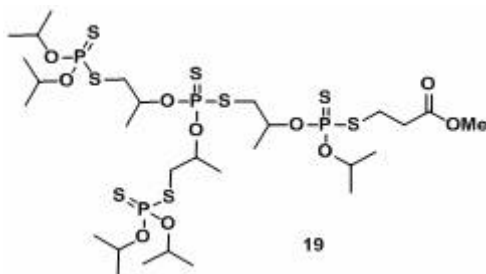
[0268]



[0269] 如实施例2中那样制备实施例18,除了用丙烯酸甲酯替代丙烯酸乙酯。

[0270] 实施例19.

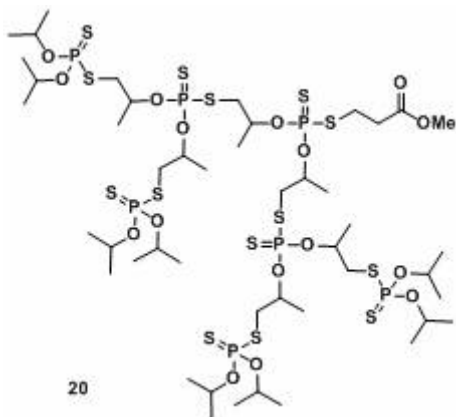
[0271]



[0272] 如实施例7中那样制备实施例19,除了用丙烯酸甲酯替代丙烯酸乙酯。

[0273] 实施例20.

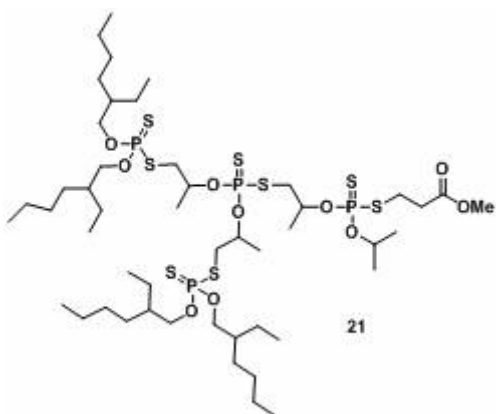
[0274]



[0275] 如实施例8中那样制备实施例20,除了用丙烯酸甲酯替代丙烯酸乙酯。

[0276] 实施例21.

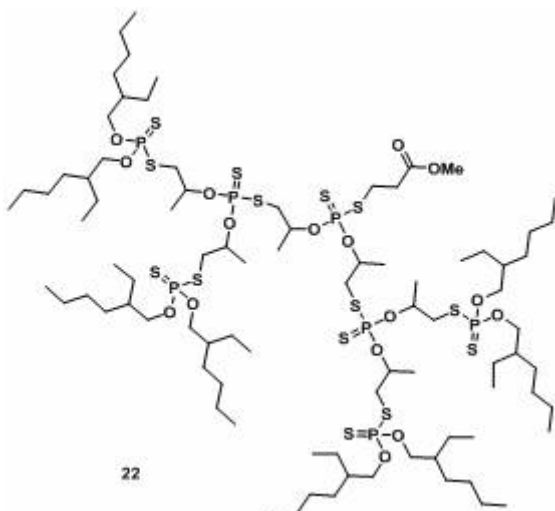
[0277]



[0278] 如实施例11中那样制备实施例21,除了用丙烯酸甲酯替代丙烯酸乙酯。

[0279] 实施例22.

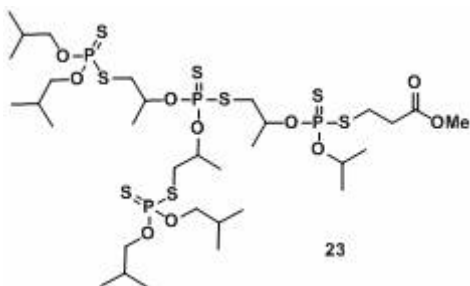
[0280]



[0281] 如实施例12中那样制备实施例22,除了用丙烯酸甲酯替代丙烯酸乙酯。

[0282] 实施例23.

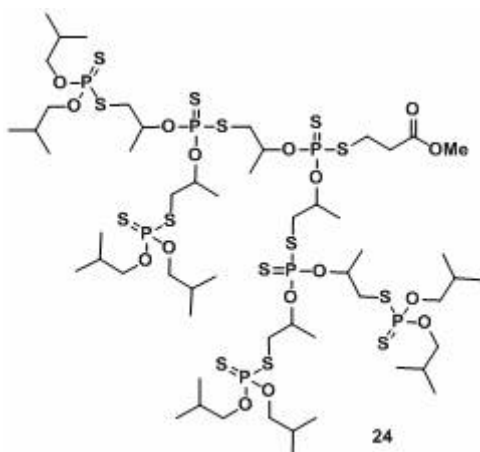
[0283]



[0284] 如实施例15中那样制备实施例23,除了用丙烯酸甲酯替代丙烯酸乙酯。

[0285] 实施例24.

[0286]



[0287] 如实施例16中那样制备实施例24,除了用丙烯酸甲酯替代丙烯酸乙酯。

[0288] 实施例25 胺羧酸盐

[0289] 实施例3的化合物可以用含胺化合物例如辛胺或油胺在使得TAN=TBN的处理率下处理以产生胺羧酸盐。实施例3的化合物可以在搅拌下添加到合适的反应容器中。可以向其中缓慢加入含胺化合物以控制放热情况。

[0290] 抗磨性能

[0291] 在四球磨痕和高温L37测试中测试化合物以确定抗磨性能。化合物单独共混到成品流体中,使得在整个系列中保持恒定的磷水平(1100 ppm)。除了测试化合物之外,各流体含有以相同的处理率采用的共同的添加剂组。表1中显示的是针对这些流体获得的高温L37性能数据的总结。可以看出,无灰二硫代磷酸酯未能通过磨损测试,并具有如通过ICP对用过的油测得的超过5000 ppm的测试结束时的铁含量(EOT Fe)。相反,本发明的化合物,特别是实施例1至4,提供了对齿轮表面的充分保护,实现了通过测试评级。

[0292] 表1. 高温L37磨损性能数据的总结

[0293]

化合物	流体编号	HT-L37结果	EOT Fe, ppm	环形齿轮(Ring)评级	小齿轮评级
无灰二硫代磷酸酯*	---	失败	5880	5/8/6	6/8/6
例1	R1414317T	通过	122	8/10/10	8/9/8
例2	R1414444T	通过	127	8/10/10	7/8/8
例3	R14 14318T	通过	133	8/10/10	8/9/9
例4	R14 14487T	通过	130	8/10/10	8/9/8

[0294] *以Irgalube 63商购自BASF,通常含有19.8%硫和8.9%磷。

[0295] 对上面的样品施以高温L-37测试(按照ASTM D-6121),修改该测试以便在325°F下测试润滑剂。HT L-37用于测定在高速、低扭矩和低速、高扭矩操作的条件下准双曲面轮轴组装件中齿轮润滑剂的承载负荷、磨损和极压特性。该程序的装置包括后轮轴组装件、发动机、变速器和两个大型测力计。轮轴在440轮轴rpm、295°F的润滑剂温度和9460 lb-in的扭矩下运行100分钟。随后,该轮轴在80轮轴rpm、325°F的润滑剂温度和41,800 lb-in的扭矩下运行16小时。通过/失败的标准要求在若干不同的磨损类别(包括磨损、波纹状磨损、脊纹状磨损、散裂和划痕)方面,对环形齿轮和小齿轮没有造成“显著”损坏。

[0296] 在上表1中,对含有实施例1、2、3和4的配制品的测试结果表明,在HT-L37测试中测得的齿轮损坏由“通过”测试结果来确定。“通过”表明在测试结束时没有观察到显著的齿轮

损坏。由此,在测试完成后,在测试样品中没有检测到显著量的铁。当铁以显著量存在于结束时的测试流体中时,这是齿轮损坏和丧失抗磨保护的证据。用于HT-L37测试的所有成品流体含有足以向成品流体中递送1100 ppm的磷的抗磨剂。成品流体的不同之处仅在于所存在的抗磨组分,但在其它方面含有相同的典型轮轴组件和基础油料的配制品。用于HT-L-37测试的配制品含有3.24%的硫化异丁烯、1.4%的倾点下降剂、1%的用1300MW聚异丁烯制得的硼化的马来酸化双琥珀酰亚胺(maleated bis-succinimide)分散剂、0.15%的2,5-(叔壬基硫基)-1,3,4-噻二唑、0.05%的消泡剂、0.005%的二聚酸、1.15%的本发明的抗磨化合物,余量是比率为35:54的来自ExxonMobil的150N与2500N的基础油混合物。150N在40℃下具有29-32 m²/sec的运动粘度。2500N在100℃下具有30.6-32.7 mm²/sec的运动粘度。包含基础油和添加剂组分的成品流体在100℃下具有15.5 cSt的运动粘度。

[0297] 延长密封件的功能寿命

[0298] 使用75FKM595含氟弹性体密封材料(Freudenberg Sealing Technologies GmbH & Co. KG, Weinheim, Germany)进行标准化径向轴密封件测试。简而言之,在85毫米轴上测试径向密封件,所述轴以3000 rpm旋转十个24小时周期,各周期由在120℃下的20小时和随后在室温下冷却4小时组成,总计240小时。在测试结束时,评估密封件的泄露、密封时间、碳沉积物、接触变色、开裂、起泡、化学侵蚀和周向沟槽。

[0299] 标准化静态密封件测试使用两种不同的密封材料进行。丁腈橡胶密封材料(来自Freudenberg Sealing Technologies GmbH & Co. KG, Weinheim, Germany的NBR 28)在100℃下进行测试。含氟弹性体密封材料(来自Freudenberg Sealing Technologies GmbH & Co. KG, Weinheim, Germany的AK6)在150℃下进行测试。各密封材料在规定温度下暴露于测试润滑剂组合物168小时。在测试结束时,评价密封件在拉伸强度、伸长模量、硬度和体积方面的变化。

[0300] 对包含如表2中所述的各种类型的清净剂的本发明的润滑剂组合物进行径向轴密封件测试。所有配制品含有93.5%的合成75W90基础油体系,以及1.0重量%的琥珀酰亚胺分散剂、0.5重量%的抗氧化剂、0.125重量%的铜腐蚀抑制剂、0.05重量%的消泡剂、2.9重量%的有机多硫化物和0.305稀释剂油的组分共混物。所有组分以完整配制品的重量%计。

[0301]

表 2

	配制品				
	A	B	C	D	E
高碱性磺酸镁清净剂	0.5				
高碱性苯酚钙清净剂				0.5	
高碱性水杨酸镁/磺酸镁清净剂					0.5
高碱性磺酸钙清净剂		0.5			
中性磺酸钙清净剂			0.5		
实施例 1	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12
径向密封件测试	通过	及格	及格	通过	失败

[0302] 上面的结果表明,相比于含有水杨酸盐的清净剂与式I的化合物的组合,磺酸盐和酚盐清净剂提供了更好的径向密封件性能。

[0303] 如表3中所述,在富含S-3的多硫化物vs.富含非S-3的多硫化物如硫化异丁烯的存在下,在动态和静态密封件测试中进一步测试了包含高碱性磺酸镁清净剂的润滑剂组合物。所有配制品含有91%的合成基础油体系和1.5重量%的琥珀酰亚胺分散剂、0.5重量%的抗氧化剂、0.2%的高碱性磺酸镁清净剂、0.12重量%的铜腐蚀抑制剂、0.05重量%的消泡剂和0.39重量%的防锈剂的组分共混物。所有组分以完整配制品的重量%计。

[0304]

表 3

	配制品			
	F	G	H	J
稀释剂油	0.98	0.74	1.86	1.62
富含 S-3 的多硫化物	3		3	
硫化异丁烯		3.25		3.25
硫代磷酸酯抗磨剂	2.25	2.25	0.25	0.25
实施例 1			1.12	1.12
径向密封件测试	通过	通过	通过	通过
含氟弹性体静态密封件				
拉伸强度变化	-34.5	-34.5	-16.2	-15.5
断裂伸长率变化(%)	-18.9	-33.6	2.1	0.7
丁腈橡胶静态密封件				
拉伸强度变化	-18.1	-44.7	-16.6	-48.7
断裂伸长率变化(%)	-39.4	-68.7	-41.2	-69.9

[0305] 上面的结果表明,与仅含有硫代磷酸酯抗磨剂的相同配制品相比,富含S-3的多硫化物与式I的化合物的组合在静态密封件测试中对含氟弹性体密封件和丁腈橡胶密封件均提供了改善的伸长率和拉伸强度。

[0306] 通过对说明书的考虑和对本文中公开和建议的实施方案的实践,本公开的其它实施方案对本领域技术人员而言将变得明显。说明书和实施例意在被视为仅仅是示例性的,本公开的真正范围和精神通过以下权利要求来表明。