



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101454429 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 08

(21) 申请号 200780019098. 3

C10N 30/12(2006. 01)

(22) 申请日 2007. 05. 15

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

06114370. 7 2006. 05. 23 EP

EP 1394289 A1, 2004. 03. 03, 全文 .

CN 1675341 A, 2005. 09. 28, 全文 .

US 2003040444 A1, 2003. 02. 27, 全文 .

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 11. 24

审查员 李健

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/054674 2007. 05. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02007/135017 EN 2007. 11. 29

(73) 专利权人 西巴控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 K · -H · 米歇尔 E · 内尔斯

T · 哈伯雷德 A · 凯勒

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公
司 72001

代理人 吕彩霞 李炳爱

(51) Int. Cl.

C10M 141/10(2006. 01)

C10M 161/00(2006. 01)

权利要求书 4 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

用于有色金属的腐蚀抑制组合物

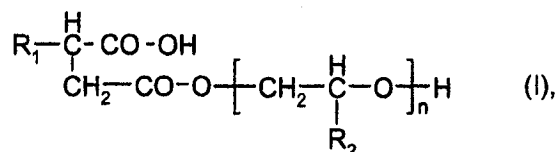
(57) 摘要

本发明涉及一种用作金属加工液的添加剂组合物和一种保护金属特别是锌或者铝抗腐蚀或者氧化降解的方法。该组合物包含一种在官能流体中的烯基琥珀酸半酯、取代的咪唑啉化合物和磷酸胺偏酯的添加剂混合物。

1. 一种组合物,其包含:

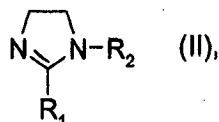
A) 一种添加剂混合物,该混合物基本上由下面的 a)-c) 组成:

a) 至少一种下式 (I) 的烯基琥珀酸半酯:



其中 R_1 代表 C_6-C_{18} 链烯基, R_2 代表氢或者甲基, n 是 1-100 的数;

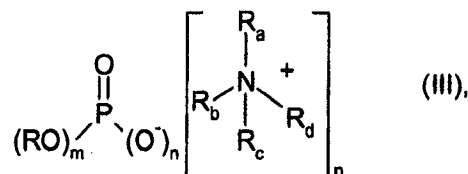
b) 至少一种下式 (II) 的咪唑啉化合物



其中 R_1 和 R_2 中的一个代表氢,另外一个代表选自下面的取代基: C_1-C_{12} 烷基、羟基 $-\text{C}_2-\text{C}_{12}$ 烷基、氨基 $-\text{C}_2-\text{C}_{12}$ 烷基、 C_2-C_{20} 链烯基、苯基、苯基 $-\text{C}_1-\text{C}_4$ 烷基、 C_1-C_4 烷基苯基和 C_1-C_4 烷基苯基 $-\text{C}_1-\text{C}_4$ 烷基;或者

其中 R_1 和 R_2 二者代表选自下面的取代基: C_1-C_{12} 烷基、羟基 $-\text{C}_2-\text{C}_{12}$ 烷基、氨基 $-\text{C}_2-\text{C}_{12}$ 烷基、 C_2-C_{20} 链烯基、苯基、苯基 $-\text{C}_1-\text{C}_4$ 烷基、 C_1-C_4 烷基苯基和 C_1-C_4 烷基苯基 $-\text{C}_1-\text{C}_4$ 烷基;和

c) 至少一种下式 (III) 的磷酸胺偏酯



其中 m 代表 1 或者 2;

如果 m 代表 1,则 n 代表 2,或者如果 m 代表 2,则 n 代表 1;

R 代表选自下面的取代基: C_1-C_{12} 烷基、羟基 $-\text{C}_2-\text{C}_{12}$ 烷基、氨基 $-\text{C}_2-\text{C}_{12}$ 烷基、苯基、苯基 $-\text{C}_1-\text{C}_4$ 烷基、 C_1-C_4 烷基苯基、 C_1-C_4 烷基苯基 $-\text{C}_1-\text{C}_4$ 烷基、 C_4-C_8 环烷基、 C_4-C_8 环烷基 $-\text{C}_1-\text{C}_4$ 烷基、 C_1-C_4 烷基 $-\text{C}_4-\text{C}_8$ 环烷基和 C_1-C_4 烷基 $-\text{C}_4-\text{C}_8$ 环烷基 $-\text{C}_1-\text{C}_4$ 烷基;和

R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 彼此独立的代表氢或者选自下面的取代基: C_1-C_{12} 烷基、羟基 $-\text{C}_2-\text{C}_{12}$ 烷基、氨基 $-\text{C}_2-\text{C}_{12}$ 烷基、苯基、苯基 $-\text{C}_1-\text{C}_4$ 烷基、 C_1-C_4 烷基苯基、 C_1-C_4 烷基苯基 $-\text{C}_1-\text{C}_4$ 烷基、 C_4-C_8 环烷基、 C_4-C_8 环烷基 $-\text{C}_1-\text{C}_4$ 烷基、 C_1-C_4 烷基 $-\text{C}_4-\text{C}_8$ 环烷基和 C_1-C_4 烷基 $-\text{C}_4-\text{C}_8$ 环烷基 $-\text{C}_1-\text{C}_4$ 烷基;和

B) 官能流体。

2. 根据权利要求 1 的组合物,其包含:

A) 一种添加剂混合物,该混合物基本上由下面的 a)-c) 组成:

a) 至少一种烯基琥珀酸半酯 (I),其中

R_1 代表 $\text{C}_{10}-\text{C}_{16}$ 链烯基, R_2 代表甲基, n 是 1-20 的数;

b) 至少一种咪唑啉化合物 (II),

其中 R_1 和 R_2 中的一个代表氢,另外一个代表选自下面的取代基: C_1-C_{12} 烷基、羟基

基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、氨基 $-C_2-C_{12}$ 烷基和 $C_{12}-C_{18}$ 链烯基 ;或者

其中 R_1 和 R_2 二者代表选自下面的取代基 : C_1-C_{12} 烷基、羟基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、氨基 $-C_2-C_{12}$ 烷基和 $C_{12}-C_{18}$ 链烯基 ;和

c) 至少一种磷酸胺偏酯 (III),

其中 m 代表 1 或者 2 ;

如果 m 代表 1, 则 n 代表 2, 或者如果 m 代表 2, 则 n 代表 1 ;

R 代表选自下面的取代基 : C_1-C_{12} 烷基、羟基 $-C_2-C_{12}$ 烷基和氨基 $-C_2-C_{12}$ 烷基 ;和

R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 彼此独立的代表氢或者选自 C_1-C_{12} 烷基和羟基 $-C_2-C_{12}$ 烷基的取代基 ;和

B) 官能流体。

3. 根据权利要求 1 的组合物, 其包含 :

A) 一种添加剂混合物, 该混合物基本上由下面的 a)-c) 组成 :

a) 至少一种烯基琥珀酸半酯 (I), 其中

R_1 代表 $C_{12}-C_{16}$ 链烯基, R_2 代表甲基, n 是 1-20 的数 ;

b) 至少一种咪唑啉化合物 (II),

其中 R_1 和 R_2 中的一个代表氢, 另外一个代表选自 C_1-C_{12} 烷基和 $C_{12}-C_{18}$ 链烯基的取代基 ;或者

其中 R_1 和 R_2 二者代表选自 C_1-C_{12} 烷基和 $C_{12}-C_{18}$ 链烯基的取代基 ;和

c) 至少一种磷酸胺偏酯 (III),

其中 m 代表 1 或者 2 ;

如果 m 代表 1, 则 n 代表 2, 或者如果 m 代表 2, 则 n 代表 1 ;和

R 代表选自 C_1-C_{12} 烷基和羟基 $-C_2-C_{12}$ 烷基的取代基 ;和

R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 彼此独立的代表氢或者选自 C_1-C_{12} 烷基和羟基 $-C_2-C_{12}$ 烷基的取代基 ;和

B) 官能流体。

4. 一种组合物, 其包含 :

a) 至少一种烯基琥珀酸半酯 (I),

其中 R_1 代表 C_6-C_{18} 链烯基, R_2 代表甲基, n 是 1-100 的数 ;

b) 至少一种咪唑啉化合物 (II),

其中 R_1 和 R_2 中的一个代表氢, 另外一个代表选自下面的取代基 : C_1-C_{12} 烷基、羟基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、氨基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、 C_2-C_{20} 链烯基、苯基、苯基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_1-C_4 烷基苯基和 C_1-C_4 烷基苯基 $-C_1-C_4$ 烷基 ;或者

其中 R_1 和 R_2 二者代表选自下面的取代基 : C_1-C_{12} 烷基、羟基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、氨基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、 C_2-C_{20} 链烯基、苯基、苯基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_1-C_4 烷基苯基和 C_1-C_4 烷基苯基 $-C_1-C_4$ 烷基 ;和

c) 至少一种磷酸胺偏酯 (III)

其中 m 代表 1 或者 2 ;

如果 m 代表 1, 则 n 代表 2, 或者

如果 m 代表 2, 则 n 代表 1 ;和

R 代表选自下面的取代基 : C_1-C_{12} 烷基、羟基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、氨基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、苯基、苯基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_1-C_4 烷基苯基、 C_1-C_4 烷基苯基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_4-C_8 环烷基、 C_4-C_8 环烷基 $-C_1-C_4$

烷基、 C_1-C_4 烷基 $-C_4-C_8$ 环烷基和 C_1-C_4 烷基 $-C_4-C_8$ 环烷基 $-C_1-C_4$ 烷基 ;和

R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 彼此独立的代表氢或者选自下面的取代基 : C_1-C_{12} 烷基、羟基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、氨基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、苯基、苯基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_1-C_4 烷基苯基、 C_1-C_4 烷基苯基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_4-C_8 环烷基、 C_4-C_8 环烷基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_1-C_4 烷基 $-C_4-C_8$ 环烷基和 C_1-C_4 烷基 $-C_4-C_8$ 环烷基 $-C_1-C_4$ 烷基 ;和

d) 另外的常规添加剂。

5. 一种添加剂混合物,其基本上由下面的 a)-c) 组成 :

a) 至少一种烯基琥珀酸半酯 (I),

其中 R_1 代表 C_6-C_{18} 链烯基, R_2 代表氢或者甲基, n 是 0-100 的数 ;

b) 至少一种咪唑啉化合物 (II),

其中 R_1 和 R_2 中的一个代表氢,另外一个代表选自下面的取代基 : C_1-C_{12} 烷基、羟基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、氨基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、 C_2-C_{20} 链烯基、苯基、苯基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_1-C_4 烷基苯基和 C_1-C_4 烷基苯基 $-C_1-C_4$ 烷基 ;或者

其中 R_1 和 R_2 二者代表选自下面的取代基 : C_1-C_{12} 烷基、羟基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、氨基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、 C_2-C_{20} 链烯基、苯基、苯基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_1-C_4 烷基苯基和 C_1-C_4 烷基苯基 $-C_1-C_4$ 烷基 ;和

c) 至少一种磷酸胺偏酯 (III),

其中 m 代表 1 或者 2 ;

如果 m 代表 1,则 n 代表 2,或者

如果 m 代表 2,则 n 代表 1 ;和

R 代表选自下面的取代基 : C_1-C_{12} 烷基、羟基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、氨基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、 C_2-C_{20} 链烯基、苯基、苯基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_1-C_4 烷基苯基、 C_1-C_4 烷基苯基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_4-C_8 环烷基、 C_4-C_8 环烷基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_1-C_4 烷基 $-C_4-C_8$ 环烷基和 C_1-C_4 烷基 $-C_4-C_8$ 环烷基 $-C_1-C_4$ 烷基 ;和

R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 彼此独立的代表氢或者选自下面的取代基 : C_1-C_{12} 烷基、羟基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、氨基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、 C_2-C_{20} 链烯基、苯基、苯基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_1-C_4 烷基苯基、 C_1-C_4 烷基苯基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_4-C_8 环烷基、 C_4-C_8 环烷基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_1-C_4 烷基 $-C_4-C_8$ 环烷基和 C_1-C_4 烷基 $-C_4-C_8$ 环烷基 $-C_1-C_4$ 烷基。

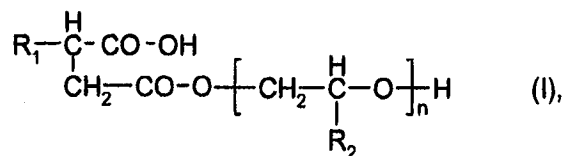
6. 根据权利要求 5 的添加剂混合物作为金属加工液的用途。

7. 根据权利要求 1 的组合物,其中官能流体 B) 是非水性官能液体,其选自润滑剂、水力流体、金属加工液、发动机冷却液、变压器油和开关齿轮油。

8. 一种保护金属抗腐蚀或者氧化降解的方法,其中将金属暴露于包含根据权利要求 5 的添加剂混合物的官能流体中。

9. 一种保护锌、铝或者其合金、或者镀锌钢抗腐蚀或者氧化降解的方法,其中将锌、铝或者其合金、或者镀锌钢暴露于包含根据权利要求 5 的添加剂混合物的官能流体中。

10. 一种保护锌、铝或者其合金、或者镀锌钢抗腐蚀或者氧化降解的方法,其中将锌、铝或者其合金、或者镀锌钢暴露于包含至少一种下式的烯基琥珀酸半酯的官能流体中 :



其中 R_1 代表 C_6-C_{18} 链烯基, R_2 代表氢或者甲基, n 是 1-100 的数。

用于有色金属的腐蚀抑制组合物

[0001] 本发明涉及一种用作金属加工液或者腐蚀保护油的添加剂组合物和一种保护金属特别是锌或者铝合金抗腐蚀或者氧化降解的方法。

[0002] 目的是用来保护金属抗腐蚀的添加剂通常分为两种：

[0003] 金属减活化剂被用来保护黄色金属或者合金，例如铜或者黄铜，并且在官能液体例如矿物油或燃料中，通过降低其中所含的金属离子的活性而发挥它们的保护作用。这些金属离子会对矿物油或燃料的不期望的氧化分解过程产生催化效果。该保护作用被解释为通过在金属表面形成类膜层或者通过与金属离子形成络合物而产生。

[0004] 腐蚀抑制剂主要用来保护含铁金属例如铁或者钢。与金属减活化剂类似，腐蚀抑制剂同样在金属表面上形成类膜层。此外，一些腐蚀抑制剂可以通过乳化水并因此使得水与金属表面的直接接触最小化而防止腐蚀。

[0005] 目前的金属保护方法主要集中在铁和铜表面。但是，其它金属例如锌和铝以及它们相关的合金在许多技术应用中已经变得非常重要。例如，锌和铝被广泛的用于汽车制造中。锌被广泛的用作钢的腐蚀保护镀层，例如镀锌钢卷板。腐蚀问题经常在金属半成品的运输、处理和工作中发生。不幸的是，目前所用的金属减活化剂组合物在保护这些金属表面方面是不太令人满意的或者甚至是令人不满意的。因此，这里显然需要改进金属加工液来防止这些金属的腐蚀。

[0006] 英国专利公开 No. 795491 公开了烯基琥珀酸半酯的制备以及它们作为蒸汽轮机润滑剂添加剂的用途。

[0007] 英国专利公开 No. 1043488 公开了润滑油组合物，其包含取代的咪唑啉化合物和磷酸盐偏酯。

[0008] 美国专利申请公开 No. 2005/0272614 公开了腐蚀抑制组合物，其中存在着取代的咪唑啉和中性金属磺酸盐腐蚀抑制剂。

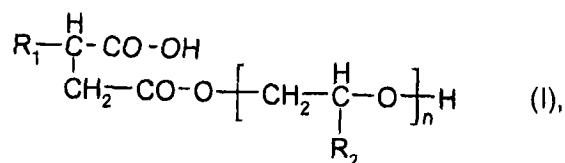
[0009] 已经令人惊讶的发现烯基琥珀酸半酯，取代的咪唑啉化合物和磷酸胺偏酯 (amine phosphate partial ester) 在官能流体例如油中的混合物能够防止锌，镀锌钢和铝金属样品的腐蚀。这种抗腐蚀作用可以通过进一步混入另外的抗腐蚀剂例如取代的咪唑啉和磷酸胺偏酯来提高。

[0010] 本发明涉及一种组合物，其包含

[0011] A) 一种添加剂混合物，该混合物基本上由下面的 a)-c) 组成：

[0012] a) 至少一种下式 (I) 的烯基琥珀酸半酯：

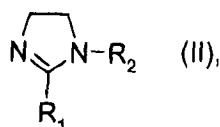
[0013]



[0014] 其中 R_1 代表 C_6 - C_{18} 链烯基， R_2 代表氢或者甲基， n 是 1-100 的数；

[0015] b) 至少一种下式 (II) 的咪唑啉化合物

[0016]

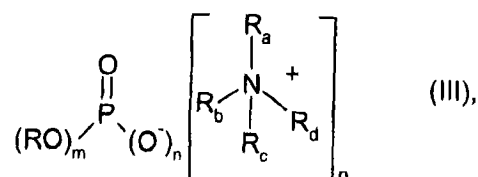


[0017] 其中 R_1 和 R_2 中的一个代表氢, 另外一个代表选自下面的取代基: $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、羟基 $\text{-C}_2\text{-C}_{12}$ 烷基、氨基 $\text{-C}_2\text{-C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 链烯基、苯基、苯基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基苯基和 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基苯基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基; 或者

[0018] 其中 R_1 和 R_2 二者代表选自下面的取代基: $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、羟基 $\text{-C}_2\text{-C}_{12}$ 烷基、氨基 $\text{-C}_2\text{-C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 链烯基、苯基、苯基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基苯基和 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基苯基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基; 和

[0019] c) 至少一种下式 (III) 的磷酸胺偏酯

[0020]



[0021] 其中 m 代表 1 或者 2;

[0022] 如果 m 代表 1, 则 n 代表 2, 或者如果 m 代表 2, 则 n 代表 1; R 代表选自下面的取代基: $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、羟基 $\text{-C}_2\text{-C}_{12}$ 烷基、氨基 $\text{-C}_2\text{-C}_{12}$ 烷基、苯基、苯基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基苯基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基苯基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基、 $\text{C}_4\text{-C}_8$ 环烷基、 $\text{C}_4\text{-C}_8$ 环烷基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 $\text{-C}_4\text{-C}_8$ 环烷基和 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 $\text{-C}_4\text{-C}_8$ 环烷基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基; 和

[0023] R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 彼此独立的代表氢或者选自下面的取代基: $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、羟基 $\text{-C}_2\text{-C}_{12}$ 烷基、氨基 $\text{-C}_2\text{-C}_{12}$ 烷基、苯基、苯基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基苯基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基苯基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基、 $\text{C}_4\text{-C}_8$ 环烷基、 $\text{C}_4\text{-C}_8$ 环烷基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 $\text{-C}_4\text{-C}_8$ 环烷基和 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 $\text{-C}_4\text{-C}_8$ 环烷基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基; 和

[0024] B) 官能流体。

[0025] 本发明的一种优选的实施方案涉及一种组合物, 其包含

[0026] A) 一种添加剂混合物, 该混合物基本上由下面的 a)-c) 组成:

[0027] a) 至少一种烯基琥珀酸半酯 (I), 其中

[0028] R_1 代表 $\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$ 链烯基, R_2 代表甲基, n 是 1-20 的数;

[0029] b) 至少一种咪唑啉化合物 (II),

[0030] 其中 R_1 和 R_2 中的一个代表氢, 另外一个代表选自下面的取代基: $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、羟基 $\text{-C}_2\text{-C}_{12}$ 烷基、氨基 $\text{-C}_2\text{-C}_{12}$ 烷基和 $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ 链烯基; 或者

[0031] 其中 R_1 和 R_2 二者代表选自下面的取代基: $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、羟基 $\text{-C}_2\text{-C}_{12}$ 烷基、氨基 $\text{-C}_2\text{-C}_{12}$ 烷基和 $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ 链烯基; 和

[0032] c) 至少一种磷酸胺偏酯 (III),

[0033] 其中 m 代表 1 或者 2;

[0034] 如果 m 代表 1, 则 n 代表 2, 或者如果 m 代表 2, 则 n 代表 1;

[0035] R 代表选自下面的取代基: $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、羟基 $\text{-C}_2\text{-C}_{12}$ 烷基和氨基 $\text{-C}_2\text{-C}_{12}$ 烷基; 和

[0036] R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 彼此独立的代表氢或者选自 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基和羟基 $\text{-C}_2\text{-C}_{12}$ 烷基的取代基; 和

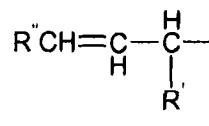
- [0037] B) 官能流体,
- [0038] 本发明的一种特别优选的实施方案涉及组合物,其包含
- [0039] A) 一种添加剂混合物,该混合物基本上由下面的 a)-c) 组成:
- [0040] a) 至少一种烯基琥珀酸半酯 (I),其中
- [0041] R_1 代表 C_{12} - C_{16} 链烯基, R_2 代表甲基, n 是 1-20 的数;
- [0042] b) 至少一种咪唑啉化合物 (II),
- [0043] 其中 R_1 和 R_2 中的一个代表氢,另外一个代表选自 C_1 - C_{12} 烷基和 C_{12} - C_{18} 链烯基的取代基;或者
- [0044] 其中 R_1 和 R_2 二者代表选自 C_1 - C_{12} 烷基和 C_{12} - C_{18} 链烯基的取代基;和
- [0045] c) 至少一种磷酸胺偏酯 (III),
- [0046] 其中 m 代表 1 或者 2;
- [0047] 如果 m 代表 1,则 n 代表 2,或者如果 m 代表 2,则 n 代表 1;
- [0048] 知
- [0049] R 代表选自 C_1 - C_{12} 烷基和羟基 - C_2 - C_{12} 烷基的取代基;和
- [0050] R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 彼此独立的代表氢或者选自 C_1 - C_{12} 烷基和羟基 - C_2 - C_{12} 烷基的取代基;和
- [0051] B) 官能流体。
- [0052] 本发明的一种非常优选的实施方案涉及组合物,其包含
- [0053] a) 至少一种烯基琥珀酸半酯 (I),
- [0054] 其中 R_1 代表 C_6 - C_{18} 链烯基, R_2 代表甲基, n 是 1-100 的数;
- [0055] b) 至少一种咪唑啉化合物 (II),
- [0056] 其中 R_1 和 R_2 中的一个代表氢,另外一个代表选自下面的取代基: C_1 - C_{12} 烷基、羟基 - C_2 - C_{12} 烷基、氨基 - C_2 - C_{12} 烷基、 C_2 - C_{20} 链烯基、苯基、苯基 - C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷基苯基和 C_1 - C_4 烷基苯基 - C_1 - C_4 烷基;或者
- [0057] 其中 R_1 和 R_2 二者代表选自下面的取代基: C_1 - C_{12} 烷基、羟基 - C_2 - C_{12} 烷基、氨基 - C_2 - C_{12} 烷基、 C_2 - C_{20} 链烯基、苯基、苯基 - C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷基苯基和 C_1 - C_4 烷基苯基 - C_1 - C_4 烷基;和
- [0058] c) 至少一种磷酸胺偏酯 (III)
- [0059] 其中 m 代表 1 或者 2;
- [0060] 如果 m 代表 1,则 n 代表 2,或者
- [0061] 如果 m 代表 2,则 n 代表 1;和
- [0062] R 代表选自下面的取代基: C_1 - C_{12} 烷基、羟基 - C_2 - C_{12} 烷基、氨基 - C_2 - C_{12} 烷基、苯基、苯基 - C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷基苯基、 C_1 - C_4 烷基苯基 - C_1 - C_4 烷基、 C_4 - C_8 环烷基、 C_4 - C_8 环烷基 - C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷基 - C_4 - C_8 环烷基和 C_1 - C_4 烷基 - C_4 - C_8 环烷基 - C_1 - C_4 烷基;和
- [0063] R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 彼此独立的代表氢或者选自下面的取代基: C_1 - C_{12} 烷基、羟基 - C_2 - C_{12} 烷基、氨基 - C_2 - C_{12} 烷基、苯基、苯基 - C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷基苯基、 C_1 - C_4 烷基苯基 - C_1 - C_4 烷基、 C_4 - C_8 环烷基、 C_4 - C_8 环烷基 - C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷基 - C_4 - C_8 环烷基和 C_1 - C_4 烷基 - C_4 - C_8 环烷基 - C_1 - C_4 烷基;和
- [0064] d) 另外的常规添加剂。

[0065] 上述的组合物适于作为在非水性、部分水性或者水性官能流体或者液体中的腐蚀抑制剂。

[0066] 上下文中所用的表述和术语优选如下面的本发明的说明书所定义：

[0067] 在化合物 (I) 中, 被定义为 C_6-C_{18} 链烯基的 R_1 优选是直链或者 (这里可能) 是接枝的基团, 例如 $n-2-$ 辛烯基, $n-2-$ 十二烯基, 异十二烯基, 或者优选是下面的部分式的基团：

[0068]



[0069] 其中 R' 和 R'' 彼此独立的是氢或者基本上直链的烃基, 并限定 R 中的碳原子总数在所规定的范围内。优选 R' 和 R'' 是 C_3-C_{15} 烷基或者 C_3-C_{15} 链烯基基团。在一种特别有利的实施方案中, R 具有大约 16 到大约 18 个 C 原子, R' 是氢或者 C_1-C_7 烷基或者 C_2-C_7 链烯基, R'' 是 C_5-C_{15} 烷基或者 C_5-C_{15} 链烯基。

[0070] R_2 是氢或者优选甲基。

[0071] 在化合物 (I) 中, 指数 n 代表 1- 大约 100 的数。根据优选的实施方案, n 代表 1- 大约 20 的数。化合物 (I) 是通过将 $R-$ 取代的琥珀酸与期望链长的氧化乙烯或者乙二醇反应来获得 (如果 R_2 代表氢), 或者与期望链长的氧化丙烯或者丙二醇反应来获得 (如果 R_2 代表甲基)。

[0072] 化合物 (I) 是已知的, 并且至少它们的一些是市售的。化合物 (I) 的制备描述在英国专利公开 No. 795491 中。

[0073] 化合物 (I) 是已知的油可溶的腐蚀抑制剂, 其是作为在矿物油中的溶液而市售的, 例如 Ciba® Irgacor® L12 产品。其它产品是市售自 EthylCorp. Richmond VA, USA 的 Hitec® 536。

[0074] 在化合物 (II) 中, R_1 和 R_2 中的一个代表氢, 另外一个代表选自下面的取代基: C_1-C_{12} 烷基, 羟基 $-C_2-C_{12}$ 烷基, 氨基 $-C_2-C_{12}$ 烷基, C_2-C_{20} 链烯基, 苯基, 苯基 $-C_1-C_4$ 烷基, C_1-C_4 烷基苯基和 C_1-C_4 烷基苯基 $-C_1-C_4$ 烷基; 或者

[0075] R_1 和 R_2 二者代表选自下面的取代基: C_1-C_{12} 烷基, 羟基 $-C_2-C_{12}$ 烷基, 氨基 $-C_2-C_{12}$ 烷基, C_2-C_{20} 链烯基, 苯基, 苯基 $-C_1-C_4$ 烷基, C_1-C_4 烷基苯基和 C_1-C_4 烷基苯基 $-C_1-C_4$ 烷基。

[0076] 定义为 C_1-C_{12} 烷基的 R_1 和 R_2 是例如 C_1-C_6 烷基, 例如甲基, 乙基, 正丙基或者异丙基或者正丁基, 仲丁基或者叔丁基或者直链或接枝的戊基或者己基, 和 C_7-C_{12} 烷基, 例如直链或接枝的庚基, 辛基, 异辛基, 壬基, 叔壬基, 癸基, 十一烷基或十二烷基。

[0077] 定义为羟基 $-C_2-C_{12}$ 烷基的 R_1 和 R_2 是例如 2- 羟乙基, 二羟乙基, 2- 或者 3- 羟丙基, 2-、3- 二羟丙基, 甘油基或者用 1-3 羟基基团取代的任何一个上述的 C_4-C_{12} 烷基基团。

[0078] 定义为氨基 $-C_2-C_{12}$ 烷基的 R_1 和 R_2 是例如 2- 氨基乙基, 二氨基乙基或者 2- 或者 3- 氨基丙基或者用 1-3 氨基基团取代的任何一个上述的 C_4-C_{12} 烷基基团。

[0079] 定义为 C_2-C_{20} 链烯基的 R_1 和 R_2 是直链或 (这里可能) 是接枝的基团, 例如乙烯基, 烯丙基, 2- 丁烯基, 3- 丁烯基, 异丁烯基, $n-2, 4-$ 戊二烯基, 3- 甲基 $-2-$ 丁烯基, $n-2-$ 辛烯基, $n-2-$ 十二烯基或者异十二烯基。

[0080] 定义为苯基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_1-C_4 烷基苯基和 C_1-C_4 烷基苯基 $-C_1-C_4$ 烷基基团的 R_1 和

R_2 是例如苄基, 1- 或者 2- 苯乙基, 4- 甲基 - 或者 4- 乙基苯基, 枯基或者 4- 甲基苄基。

[0081] 根据优选的实施方案, R_1 和 R_2 中的一个代表氢, 另外一个代表选自 C_1 - C_{12} 烷基, 羟基 - C_2 - C_{12} 烷基, 氨基 - C_2 - C_{12} 烷基和 C_{12} - C_{18} 链烯基的取代基; 或者

[0082] R_1 和 R_2 二者代表选自 C_1 - C_{12} 烷基, 羟基 - C_2 - C_{12} 烷基, 氨基 - C_2 - C_{12} 烷基和 C_{12} - C_{18} 链烯基的取代基。

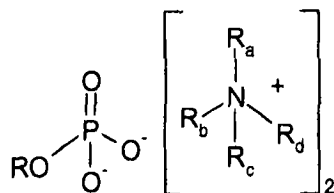
[0083] 根据另外一种优选的实施方案, R_1 和 R_2 中的一个代表氢, 另外一个代表选自 C_1 - C_{12} 烷基和 C_{12} - C_{18} 链烯基的取代基; 或者

[0084] R_1 和 R_2 二者代表选自 C_1 - C_{12} 烷基和 C_{12} - C_{18} 链烯基的取代基。

[0085] 化合物 (II) 是已知的化合物并且可用作油可溶的腐蚀抑制剂, 其是作为在矿物油中的溶液而市售的, 例如 Ciba® Amine 0 产品。

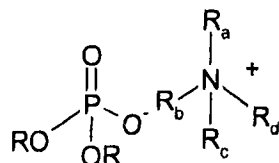
[0086] 在化合物 (III) 中 m 代表 1 或者 2。在 m 代表 1 的情况下, n 代表 2。这样的化合物通过下式表示:

[0087]



[0088] 在 m 代表 2 的情况下, n 代表 1。这样的化合物通过下式表示:

[0089]



[0090] 在化合物 (III) 中 R 代表选自下面的取代基: C_1 - C_{12} 烷基、羟基 - C_2 - C_{12} 烷基、氨基 - C_2 - C_{12} 烷基、苯基、苯基 - C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷基苯基、 C_1 - C_4 烷基苯基 - C_1 - C_4 烷基、 C_4 - C_8 环烷基、 C_4 - C_8 环烷基 - C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷基 - C_4 - C_8 环烷基和 C_1 - C_4 烷基 - C_4 - C_8 环烷基 - C_1 - C_4 烷基; 和

[0091] R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 彼此独立的代表氢或者选自下面的取代基: C_1 - C_{12} 烷基、羟基 - C_2 - C_{12} 烷基、氨基 - C_2 - C_{12} 烷基、苯基、苯基 - C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷基苯基、 C_1 - C_4 烷基苯基 - C_1 - C_4 烷基、 C_4 - C_8 环烷基、 C_4 - C_8 环烷基 - C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷基 - C_4 - C_8 环烷基和 C_1 - C_4 烷基 - C_4 - C_8 环烷基 - C_1 - C_4 烷基。

[0092] C_1 - C_{12} 烷基、羟基 - C_2 - C_{12} 烷基、氨基 - C_2 - C_{12} 烷基、苯基、苯基 - C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷基苯基、 C_1 - C_4 烷基苯基 - C_1 - C_4 烷基的定义与上面在化合物 (I) 和 (II) 中所给出的定义相同。

[0093] 定义为 C_4 - C_8 环烷基、 C_4 - C_8 环烷基 - C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷基 - C_4 - C_8 环烷基和 C_1 - C_4 烷基 - C_4 - C_8 环烷基 - C_1 - C_4 烷基的 R 以及 R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 是例如环戊基, 环己基, 环戊基甲基或者环己基甲基, 环戊基 -1, 1- 乙基, 环己基 -1, 1- 乙基, 环戊基 -1, 2- 乙基, 环己基 -1, 2- 乙基, 环戊基 -1, 2- 丙基或者环己基 -1, 2- 丙基, 其可以通过 C_1 - C_4 烷基, 例如甲基, 乙基, 正丙基或者异丙基在 C_4 - C_8 环烷基基团上进行取代。

[0094] 根据优选的实施方案, R 代表选自 C_1 - C_{12} 烷基、羟基 $-C_2$ - C_{12} 烷基和氨基 $-C_2$ - C_{12} 烷基的取代基;和

[0095] R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 彼此独立的代表氢或者选自 C_1 - C_{12} 烷基和羟基 $-C_2$ - C_{12} 烷基的取代基。

[0096] 式 III 所示的磷酸胺偏酯是已知的化合物,其可以通过已知的方法制备。化合物(III)可用作油可溶的腐蚀抑制剂并且是市售的,例如Ciba®Irgalube® 349 产品。

[0097] 式 III 所示的其它磷酸胺偏酯是从 Rheinchemie Rheinau GmbH,德国曼海姆市售的,例如Additin® RC3740, RC3741 或者 RC3760(胺中和的脂肪醇的磷酸酯)。

[0098] 术语官能液体包括非水性的、部分水性的和水性液体,其与待保护的金属相接触,特别是铝和锌。

[0099] 非水性官能液体的例子是燃料,例如包含矿物油馏分的烃混合物,其在室温为液体并且适用于内燃机中,例如具有外部点火(汽油机)或者内部点火(柴油机)的内燃机,例如具有不同辛烷含量的汽油(普通汽油或者优质汽油)或者柴油机燃料,和润滑剂,水力流体,金属加工液(例如拉制用油,切削油,成型油,钻孔油等等),发动机冷却液,变压器油和开关齿轮油。

[0100] 合适的部分水性官能液体的例子是油包水或者水包油的金属加工液,基于水性聚乙二醇/聚乙二醇醚混合物或者二醇体系的水力流体,和基于水性二醇的发动机冷却体系。

[0101] 水性官能液体的例子是工业冷却水,水处理工厂的填充物成分,蒸汽发生系统,海水蒸发系统,糖蒸发系统,灌溉系统,静水力锅炉和具有封闭回路的加热系统或者冷却系统。

[0102] 根据本发明的组合物优选包含 0.01-10.0 重量%,特别是 0.02-3.0 重量%的上述的添加剂混合物,基于官能液体的重量。

[0103] 非水性官能液体是优选的,特别是润滑粘性的原油,其可以用于制备油脂,金属加工液,齿轮油和水力流体。

[0104] 合适的油脂、金属加工液、齿轮油和水力流体是基于例如矿物油或者合成油或者它们的混合物。润滑剂对于本领域技术人员来说是熟悉的并描述于相关的文献中,例如诸如在 Chemistry and Technology of lubricants ;Mortier, R. M. 和 Orszulik, S. T. (编者); 1992 Blackie and Son Ltd., 英国, VCH-Publishers 美国纽约, ISBN0-216-92921-0, 参见第 208 页及以下和第 269 页及以下; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第 4 版 1969, J. Wiley & Sons, 纽约, 第 13 卷第 533 页及以下 (Hydraulic Fluids); Performance Testing of Hydraulic Fluid; R. Tournet 和 E. P. Wright, Hyden & Son Ltd. 英国, 伦敦石油学会, ISBN0855013176; Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem., 第 5 完全修正版, Verlag Chemie, DE-Weinheim, VCH-Publishers 美国, 第 A15 卷第 423 页及以下 (Lubricants), 第 A13 卷第 165 页及以下 (Hydraulic Fluids)。

[0105] 所述的润滑剂特别是油和油脂,例如基于矿物油,合成油,或者植物油和动物油,脂肪,牛脂和蜡或者它们的混合物。植物油和动物油,脂肪,牛脂和蜡是例如棕榈仁油,棕榈油,橄榄油,菜籽油,油菜籽油,亚麻子油,大豆油,棉毛油,向日葵油,椰子油,玉米油,蓖麻油,胡桃油和它们的混合物,鱼油,和化学改性的例如环氧化的或者硫氧化的或者烷基化的

或者氢化的油或者通过基因工程制备的油,例如通过基因工程制备的大豆油。

[0106] 合成润滑剂的例子包括基于脂肪族或芳香族羧酸酯的润滑剂、聚酯、聚氧化亚烷基、磷酸酯、聚 α (烯烃或者硅氧烷、二元酸与单羟基醇的二酯(例如癸二酸二辛酯或者己二酸二壬基酯)、三羟甲基丙烷与一元酸或者与这样的酸的混合物的三酯(例如三羟甲基丙烷三壬酸酯,三羟甲基丙烷三辛酸酯或者其混合物)、季戊四醇与一元酸或者或者与这样的酸的混合物的四酯(例如季戊四醇四辛酸酯)、或者一元酸和二元酸与多羟基醇的复合酯(例如三羟甲基丙烷与辛酸和癸二酸或者其混合物的复合酯)。除了矿物油之外特别合适的是例如聚 α 烯烃、酯基润滑剂、磷酸酯、乙二醇、聚乙二醇和聚亚烷基乙二醇以及它们与水的混合物。

[0107] 所述的润滑剂或其混合物海可以与有机或无机增稠剂(粗脂肪)相混合。金属加工液和水力流体可以基于上述用于润滑剂的同样的物质来制备。这里经常还将这样物质在水或其它液体中进行乳化。

[0108] 所述的润滑剂组合物例如油脂、齿轮油、金属加工液和水力流体可以另外的含有进一步的添加剂,该添加剂被加入来进一步提高它们的基本性能。这些添加剂包括:抗氧化剂,金属减活化剂,锈蚀抑制剂,粘度指数改进剂,倾点下降剂,分散剂,清洁剂,增粘剂,触变剂,脱水剂,消泡剂,反乳化剂,高压添加剂和防磨损添加剂。这样的添加剂在每种用途中以常规的量加入,每个在 0.01-10.0 重量%的范围内。另外的添加剂的例子如下:

[0109] 1. 酚类抗氧化剂

[0110] 1.1. 烷基化单酚: 2,6-二叔丁基-4-甲基酚, 2-丁基-4,6-二甲基酚, 2,6-二叔丁基-4-乙基酚, 2,6-二叔丁基-4-正丁基酚, 2,6-二叔丁基-4-异丁基酚, 2,6-二叔丁基-4-甲基酚, 2-(α -甲基环己基)-4,6-二甲基酚, 2,6-二(十八烷基)-4-甲基酚, 2,4,6-三环己基酚, 2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲基酚, 线性壬基酚或者侧链接枝的壬基酚, 例如 2,6-二壬基-4-甲基酚, 2,4-二甲基-6-(1'-甲基-十一烷-1'-基)-酚, 2,4-二甲基-6-(1'-甲基十七烷-1'-基)-酚, 2,4-二甲基-6-(1'-甲基-十三烷-1'-基)-酚和它们的混合物

[0111] 1.2. 烷基硫代甲基酚: 2,4-二辛基硫代甲基-6-叔丁基酚, 2,4-二辛基硫代甲基-6-甲基酚, 2,4-二辛基硫代甲基-6-乙基酚, 2,6-二(十二烷基)硫代甲基-4-壬基酚

[0112] 1.3. 对苯二酚和烷基化对苯二酚: 2,6-二叔丁基-4-甲氧基酚, 2,5-二叔丁基-对苯二酚, 2,5-二叔戊基-对苯二酚, 2,6-二苯基-4-十八烷氧基酚, 2,6-二叔丁基-对苯二酚, 2,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚, 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚, 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基硬脂酸酯, 双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)己二酸酯

[0113] 1.4. 生育酚: α -, β -, γ -或者 δ -生育酚及其混合物(维生素 E)

[0114] 1.5. 羟基化硫代二苯醚: 2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基酚), 2,2'-硫代双(4-辛基酚), 4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基酚), 4,4'-硫代双(6-叔丁基-2-甲基酚), 4,4'-硫代双(3,6-二仲戊基酚), 4,4'-双(2,6-二甲基-4-羟基苯基)二硫化物

[0115] 1.6. 亚烷基双酚: 2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基酚), 2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基酚), 2,2'-亚甲基双[4-甲基-6-(α -甲基环己基)-酚], 2,2'-亚

甲基双(4-甲基-6-环己基酚),2,2'-亚甲基-双(6-壬基-4-甲基酚),2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基酚),2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基酚),2,2'-亚乙基双(6-叔丁基-4-异丁基酚),2,2'-亚甲基双[6-(α -甲基苄基)-4-壬基酚],2,2'-亚甲基双[6-(α , α -二甲基苄基)-4-壬基酚],4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基酚),4,4'-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲基酚),1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基-苯基)丁烷,2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基酚,1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷,1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基-苯基)-3-正十二烷基巯基丁烷,乙二醇双[3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苯基)丁酸酯],双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基-苯基)二环戊二烯,双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基-苄基)-6-叔丁基-4-甲基-苯基]对苯二酸酯,1,1-双(3,5-二甲基-2-羟基苯基)-丁烷,2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙烷,2,2-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基巯基丁烷,1,1,5,5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷

[0116] 1.7. Q-,N-和S-苄基化合物:3,5,3',5'-四-叔丁基-4,4'-二羟基二苄醚,十八烷基-4-羟基-3,5-二甲基苄基巯基乙酸酯,十三烷基-4-羟基-3,5-二叔丁基苄基巯基乙酸酯,三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)胺,双(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)二硫代对苯二酸酯,双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫化物,异辛基-3,5-二叔丁基-羟基苄基巯基乙酸酯

[0117] 1.8. 羟基苄基化丙二酸酯:二(十八烷基)2,2-双(3,5-二叔丁基-2-羟基苄基)-丙二酸酯,二(十八烷基)2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙二酸酯,二(十二烷基)巯基乙基-2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯,二[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯基]-2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯

[0118] 1.9. 羟基苄基芳烃:1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基-苯,1,4-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,3,5,6-四甲基苯,2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)酚

[0119] 1.10. 三嗪化合物:2,4-双辛基巯基-6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪,2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪,2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪,2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,2,3-三嗪,1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯,1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯,2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙基)-1,3,5-三嗪,1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)-六氢-1,3,5-三嗪,1,3,5-三(3,5-二环己基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯

[0120] 1.11. 酰氨基酚:4-羟基月桂苯胺,4-羟基硬脂苯胺,辛基-N-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)氨基甲酸酯

[0121] 1.12. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与下面的单羟基或多羟基醇的酯类:例如甲醇,乙醇,正辛醇,异辛醇,十八烷醇,1,6-己二醇,1,9-壬二醇,乙二醇,1,2-丙二醇,新戊二醇,硫代二甘醇,二甘醇,三甘醇,季戊四醇,三(羟基乙基)异氰脲酸酯,N,N'-双(羟基乙基)草酰胺,3-硫杂十一烷醇,3-硫杂十五烷醇,三甲基己二醇,三羟甲基丙烷,4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三噁双环[2.2.2]辛烷

[0122] 1.13. β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与下面的单羟基或多羟基醇

的酯类:例如甲醇,乙醇,正辛醇,异辛醇,十八烷醇,1,6-己二醇,1,9-壬二醇,乙二醇,1,2-丙二醇,新戊二醇,硫代二甘醇,二甘醇,三甘醇,季戊四醇,三(羟基乙基)异氰脲酸酯, N,N'-双(羟基乙基)草酰胺,3-硫杂十一烷醇,3-硫杂十五烷醇,三甲基己二醇,三羟甲基丙烷,4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三噁双环[2.2.2]辛烷

[0123] 1.14. β -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸与单羟基或多羟基醇例如13下所述的醇的酯类

[0124] 1.15. 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸与单羟基或多羟基醇例如13下所述的醇的酯类

[0125] 1.16. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺,例如 N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六亚甲基二胺, N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)三亚甲基二胺, N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基-苯基丙酰基)肼

[0126] 1.17. 抗坏血酸(维生素C)

[0127] 1.18. 胺抗氧化剂:N,N'-二异丙基-对亚苯基二胺, N,N'-二仲丁基-对亚苯基二胺, N,N'-双(1,4-二甲基戊基)-对亚苯基二胺, N,N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)-对亚苯基二胺, N,N'-双(1-甲基-庚基)-对亚苯基二胺, N,N'-二环己基-对亚苯基二胺, N,N'-二苯基-对亚苯基二胺, N,N'-二(萘-2-基)-对亚苯基二胺, N-异丙基-N'-苯基-对亚苯基二胺, N-(1,3-二甲基-丁基)-N'-苯基-对亚苯基二胺, N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-对亚苯基二胺, N-环己基-N'-苯基-对亚苯基二胺, 4-(对甲苯氨磺酰)二苯基胺, N,N'-二甲基-N,N'-二仲丁基-对亚苯基二胺, 二苯基胺, N-烯丙基二苯基胺, 4-异丙氧基-二苯基胺, N-苯基-1-萘基胺, N-(4-叔辛基苯基)-1-萘基胺, N-苯基-2-萘基胺, 辛基化二苯基胺, 例如 p,p'-二叔辛基二苯基胺, 4-正丁基氨基酚, 4-丁酰氨基酚, 4-壬酰基氨基酚, 4-十二烷酰基氨基酚, 4-十八烷酰基氨基酚, 二(4-甲氧基苯基)胺, 2,6-二叔丁基-4-二甲基氨基甲基酚, 2,4'-二氨基二苯基甲烷, 4,4'-二氨基二苯基甲烷, N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷, 1,2-二[(2-甲基-苯基)-氨基]乙烷, 1,2-二(苯基氨基)-丙烷, (邻甲苯基)双胍, 二[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺, 叔辛基化的 N-苯基-1-萘基胺, 单-和二烷基化的叔丁基/叔辛基二苯基胺的混合物, 单-和二烷基化的壬基二苯基胺的混合物, 单-和二烷基化的十二烷基二苯基胺的混合物, 单-和二烷基化的异丙基/异己基二苯基胺的混合物, 单-和二烷基化的叔丁基二苯基胺的混合物, 2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪, 酚噻嗪, 单-和二烷基化的叔丁基叔辛基酚噻嗪的混合物, 单-和二烷基化的叔辛基酚噻嗪的混合物, N-烯丙基酚噻嗪, N,N,N',N'-四苯基-1,4-二氨基丁-2-烯, N,N-双-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-六亚甲基二胺, 双-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯, 2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮, 2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇

[0128] 2. 另外的抗氧化剂:脂肪族或者芳香族亚磷酸酯,硫代二丙酸或者硫代二乙酸的酯类或者二硫代氨基甲酸或者二硫代磷酸的盐类, 2,2,12,12-四甲基-5,9-二羟基-3,7,11-三硫杂十三烷和 2,2,15,15-四甲基-5,12-二羟基-3,7,10,14-四硫杂十六烷

[0129] 3. 另外的金属减活化剂:

[0130] 3.1. 苯并三唑及其衍生物:2-巯基苯并三唑, 2,5-二巯基苯并三唑, 4-或者5-烷基苯并三唑(例如5-甲基苯并三氮唑)及其衍生物, 4,5,6,7-四氢苯并三唑, 5,5'-亚甲

基双苯并三唑;苯并三唑或者 5- 甲基苯并三氮唑的曼尼希碱,例如 1-[二 (2- 乙基己基氨基甲基)]5- 甲基苯并三氮唑和 1-[二 (2- 乙基己基氨基甲基)] 苯并三唑;烷氧基烷基苯并三唑,例如 1-(壬氧基甲基)- 苯并三唑,1-(1- 丁氧基乙基) 苯并三唑和 1-(1- 环己氧基丁基)5- 甲基苯并三氮唑

[0131] 3.2.1,2,4- 三唑及其衍生物:3- 烷基 (或者芳基)-1,2,4- 三唑,1,2,4- 三唑的曼尼希碱,例如 1-[二 (2- 乙基己基) 氨基甲基]-1,2,4- 三唑;烷氧基烷基-1,2,4- 三唑,例如 1-(1- 丁氧基乙基)-1,2,4- 三唑;酰化 3- 氨基-1,2,4- 三唑

[0132] 3.3. 咪唑衍生物:4,4' - 亚甲基双 (2- 十一烷基-5- 甲基咪唑),双 [(N- 甲基) 咪唑-2- 基] 甲醇辛基醚

[0133] 3.4. 含硫杂环化合物:2- 巯基苯并噻唑,2,5- 二巯基-1,3,4- 噻重氮,2,5- 二巯基苯并噻重氮及其衍生物;3,5- 双 [二 (2- 乙基己基) 氨基甲基]-1,3,4- 噻重氮-2- 酮

[0134] 3.5. 氨基化合物:亚水杨基丙烯二胺,水杨基氨基胍及其盐

[0135] 4. 腐蚀抑制剂:

[0136] 4.1. 有机酸,它们的酯,金属盐,胺盐和酸酐:烷基- 和链烯基琥珀酸及其与醇、二醇或者羟基羧酸的偏酯,烷基- 和链烯基琥珀酸的部分酰胺,4- 壬基苯氧基乙酸,烷氧基- 和烷氧基乙氧基羧酸,例如十二烷氧基乙酸,十二烷氧基 (乙氧基) 乙酸及其胺盐,和此外的 N- 油酰基肌氨酸,山梨聚糖单油酸酯,环烷酸铅,链烯基琥珀酸酐,例如十二烯基琥珀酸酐,2-(2- 羧乙基)-1- 十二烷基-3- 甲基甘油及其盐,特别是钠盐和三乙醇胺盐

[0137] 4.2. 含氮化合物:

[0138] 4.2.1 叔脂肪族和脂环族胺和有机或无机酸的胺盐,例如油溶性烷基羧酸铵,以及此外的 1-[N, N- 双-(2- 羟乙基) 氨基]-3-(4- 壬基苯氧基) 丙-2- 醇

[0139] 4.2.2 杂环化合物,例如取代的咪唑啉和噁唑啉,例如 2- 十五烯基-1-(2- 羟基乙基)- 咪唑啉

[0140] 5. 含硫化合物:二壬基萘磺酸钡,石油磺酸钙,烷基硫取代的脂肪族羧酸,脂肪族 2- 磺基羧酸的酯及它们的盐

[0141] 6. 粘度指数改进剂:聚丙烯酸酯,聚甲基丙烯酸酯,乙烯基吡咯烷酮 / 甲基丙烯酸酯共聚物,聚乙烯吡咯烷酮,聚丁烯,烯烃共聚物,苯乙烯 / 丙烯酸酯共聚物,聚醚

[0142] 7. 倾点下降剂:聚 (甲基) 丙烯酸酯,乙烯- 乙酸乙烯酯共聚物,烷基聚苯乙烯,延胡索酸酯共聚物,烷基化萘衍生物

[0143] 8. 分散剂 / 表面活性剂:聚丁烯琥珀酰胺或者聚丁烯琥珀酰亚胺,聚丁烯膦酸衍生物,碱性镁、钙和钡的磺酸盐和酚盐

[0144] 9. 高压和抗磨添加剂:含硫- 和含卤素- 化合物,例如氯化石蜡,磺化烯烃或植物油 (大豆油,油菜籽油),烷基或者芳基二或者三硫化物,苯并三唑或者它们的衍生物,例如双 (2- 乙基己基) 氨基甲基 5- 甲基苯并三氮唑,二硫代氨基甲酸酯,例如亚甲基双- 二丁基二硫代氨基甲酸酯,2- 巯基苯并噻唑的衍生物,例如 1-[N, N- 双 (2- 乙基己基) 氨基甲基]-2- 巯基-1 H-1,3- 苯并噻唑,2,5- 二巯基-1,3,4- 噻重氮的衍生物,例如 2,5- 双 (叔壬基二硫代)-1,3,4- 噻重氮

[0145] 10. 用于降低摩擦系数的物质:猪油,油酸,牛脂,油菜籽油,硫化脂肪,胺类。进一步的例子描述于 EP-A-0565487 中

[0146] 11. 用于水 / 油金属加工和水力流体中的特定的添加剂：

[0147] 11.1 乳化剂：石油磺酸酯，胺，例如聚氧乙基化脂肪胺，非离子表面活性物质

[0148] 11.2 缓冲液：烷醇胺

[0149] 11.3 生物杀灭剂：三嗪，噻唑啉酮，三硝基甲烷，吗啉，吡啶硫醇钠

[0150] 11.4 加工速度提高剂：磺酸钙和磺酸钡

[0151] 11.5 增粘剂：丙烯酰胺共聚物，聚异丁烯树脂。

[0152] 11.6 触变剂：微晶蜡，氧化蜡和氧化酯

[0153] 11.7 脱水剂：聚乙二醇醚，丁基二甘醇。

[0154] 所述的成分可以与润滑剂以本身已知的方式进行混合。同样可能的是使用浓缩的或者所谓的添加剂包装，其可以根据打算的使用目的而稀释到用于相应的润滑剂所需的浓度。

[0155] 在添加剂混合物 A) 中所存在的成分 a) 与成分 b) 与成分 c) 的比例可以在从大约 10:10:80 和 80:10:10 到 10:80:10 重量%的范围内变化。

[0156] 虽然对于所述组合物中的添加剂混合物 A) 的总含量没有限制，但是在该组合物中添加剂混合物 A) 优选的总含量是 10.0-0.01，优选 10.0-0.1 或者 3.0-0.1 重量%，基于组合物的总重量。

[0157] 本发明另外一种实施方案涉及一种添加剂混合物，其基本上由下面的 a)-c) 组成：

[0158] a) 至少一种烯基琥珀酸半酯 (I)，

[0159] 其中 R_1 代表 C_6-C_{18} 链烯基， R_2 代表氢或者甲基， n 是 0-100 的数；

[0160] b) 至少一种咪唑啉化合物 (II)，

[0161] 其中 R_1 和 R_2 中的一个代表氢，另外一个代表选自下面的取代基： C_1-C_{12} 烷基、羟基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、氨基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、 C_2-C_{20} 链烯基、苯基、苯基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_1-C_4 烷基苯基和 C_1-C_4 烷基苯基 $-C_1-C_4$ 烷基；或者

[0162] 其中 R_1 和 R_2 二者代表选自下面的取代基： C_1-C_{12} 烷基、羟基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、氨基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、 C_2-C_{20} 链烯基、苯基、苯基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_1-C_4 烷基苯基和 C_1-C_4 烷基苯基 $-C_1-C_4$ 烷基；和

[0163] c) 至少一种磷酸胺偏酯 (III)，

[0164] 其中 m 代表 1 或者 2；

[0165] 如果 m 代表 1，则 n 代表 2，或者

[0166] 如果 m 代表 2，则 n 代表 1；和

[0167] R 代表选自下面的取代基： C_1-C_{12} 烷基、羟基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、氨基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、 C_2-C_{20} 链烯基、苯基、苯基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_1-C_4 烷基苯基、 C_1-C_4 烷基苯基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_4-C_8 环烷基、 C_4-C_8 环烷基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_1-C_4 烷基 $-C_4-C_8$ 环烷基和 C_1-C_4 烷基 $-C_4-C_8$ 环烷基 $-C_1-C_4$ 烷基；和

[0168] R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 彼此独立的代表氢或者选自下面的取代基： C_1-C_{12} 烷基、羟基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、氨基 $-C_2-C_{12}$ 烷基、 C_2-C_{20} 链烯基、苯基、苯基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_1-C_4 烷基苯基、 C_1-C_4 烷基苯基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_4-C_8 环烷基、 C_4-C_8 环烷基 $-C_1-C_4$ 烷基、 C_1-C_4 烷基 $-C_4-C_8$ 环烷基和 C_1-C_4 烷基 $-C_4-C_8$ 环烷基 $-C_1-C_4$ 烷基。

[0169] 在添加剂混合物中存在的成分 a)、b) 和 c) 的定义与上述的组合物中存在的成分 a)、b) 和 c) 的定义相同。

[0170] 根据一种优选的实施方案,本发明涉及上述的添加剂混合物作为金属加工液中的添加剂的用途。

[0171] 本发明还涉及保护金属抗腐蚀或者氧化降解的方法,其中将金属暴露于包含上述添加剂混合物的官能流体中。

[0172] 根据一种优选的实施方案,本发明涉及保护锌、铝或者其合金抗腐蚀或者氧化降解的方法,其中将锌、铝或者其合金暴露于包含上述添加剂混合物的官能流体中。

[0173] 本发明一种另外的实施方案涉及到一种保护锌、铝或者其合金抗腐蚀或者氧化降解的方法,其中将锌、铝或者其合金暴露于包含至少一种上述式 I 的烯基琥珀酸半酯的官能流体中,其中 R_1 代表 C_6-C_{18} 链烯基, R_2 代表氢或者甲基, n 是 1-100 的数。

[0174] 下面的实施例说明本发明:

[0175] 应用实施例

[0176] 一种典型的测试腐蚀抑制作用的测试方法是根据 DIN EN ISO 6270-2 的人工气候室测试。该测试通过使用几种不同的金属样品和更苛刻的条件而稍作改进。每个样品在下面的测试周期中进行处理:

[0177] 在 $50 \pm 3^\circ\text{C}$, 湿度约为 100% 的密闭人工气候室中暴露 8 小时,随后在开放的人工气候室中 16 小时,在 $21 \pm 3^\circ\text{C}$ 和接近环境湿度下进行冷却。重复该测试周期直到肉眼观察到 100% 腐蚀。如果测试样品没有被腐蚀,则该测试程序在 24 个周期之后停止。

[0178]

腐蚀抑制剂	测试样品	经过的测试周期	添加剂处理率
参比油	锌	19	大约 15-20%
混合物 A	锌	> 24	3%
混合物 B	锌	> 24	5%
混合物 C	锌	> 24	3%
混合物 D	锌	20	3%
参比油	铝	0	大约 15-20%
混合物 A	铝	> 15	3%
混合物 B	铝	> 15	5%
混合物 C	铝	> 15	3%
混合物 D	铝	> 15	3%

[0179] 参比油:在来自 VDA230-201 的 2003 年 5 月的“VDA-Prüfblatt”中提及;

[0180] 混合物 A = 在石蜡原油中的 3% Irgacor® L12

[0181] 混合物 B = 在石蜡原油中的 5% Irgalube® 349

[0182] 混合物 C = 在环烃原油中的 0.9 % IRGACOR L12; 1.5 % Amine O; 0.6 % IRGALUBE349

[0183] 混合物 D = 在石蜡原油中的 0.6 % IRGACOR L12; 0.9 % Amine O; 1.5 % IRGALUBE349。