



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103827086 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 28

(21) 申请号 201280045805. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 07. 19

C07D 207/277 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C10M 133/44 (2006. 01)

61/510, 174 2011. 07. 21 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 03. 20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/047371 2012. 07. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/013026 EN 2013. 01. 24

(71) 申请人 卢布里佐尔公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 D·J·萨科曼多 R·J·威克曼

Y·张

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 徐国栋 唐秀玲

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

羧酸吡咯烷酮及其使用方法

(57) 摘要

本发明提供化合物,所述化合物包含烃基取代胺与衣康酸酯的反应产物,例如N-取代4-羧基吡咯烷-2-酮,和在润滑组合物中使用它的方法。包含N-取代4-羧基吡咯烷-2-酮的润滑组合物优选意欲用于润滑机械装置如自动或手动变速器的方法中。然而,预期该化合物可用于发动机油润滑剂和任一类其它官能流体中。

1. 一种化合物,其包含烃基取代胺与衣康酸酯的反应产物。
2. 根据权利要求1的化合物,其中反应产物包含N-取代4-羧基吡咯烷-2-酮及其酯或盐,其中取代基包括具有至少约8个碳原子的烃基或含杂原子烃基。
3. 根据权利要求2的化合物,其中取代基包括具有约8至约24个碳原子的烷基。
4. 根据权利要求2的化合物,其中取代基包括含有至少一个氮原子的基团。
5. 根据权利要求2或4的化合物,其中取代基包括具有一个或多个氨基的基团,其中所述取代基的至少一个氨基进一步被至少一个具有约8至约20个碳原子的烷基取代。
6. 根据权利要求5的化合物,其中所述取代基中的至少一个氨基与二巯基噻二唑或二巯基噻二唑的衍生物反应。
7. 根据前述权利要求中任一项的化合物,其中反应产物在化合物上的羧基处与胺或烃基取代胺进一步反应。
8. 一种润滑剂组合物,其包含具有润滑粘度的油和权利要求1-7中任一项的化合物。
9. 根据权利要求8的润滑剂组合物,其中权利要求1-7中任一项的化合物以基于活性物质为组合物的0.01-15重量%存在。
10. 一种通过向其中供入权利要求8或9的润滑剂而润滑机械装置的方法。
11. 根据权利要求10的方法,其中机械装置包括自动变速器。
12. 根据权利要求10的方法,其中机械装置包括发动机。
13. 根据权利要求1的化合物在官能流体中作为添加剂的用途。
14. 根据权利要求13的用途,其中添加剂选自摩擦改进剂和抗磨剂中的至少一种。

羧酸吡咯烷酮及其使用方法

[0001] 发明背景

[0002] 本发明涉及用于流体如自动变速器流体 (ATF)、牵引流体、无级变速器流体 (CVT)、双离合自动变速器流体、农用拖拉机流体和发动机润滑剂的添加剂,以及发动机油的添加剂领域。

[0003] 在其中存在由于想要降低重量和提高变速器扭矩能力而驱使的快速工程变化的自动变速器市场中,想要具有高静态摩擦系数以改进离合器保持和起动能力的自动变速器流体。连续滑动扭矩变换器离合器和起动离合器,例如对自动变速器流体 (ATF) 施加严格的摩擦要求。该流体必须具有良好摩擦相对于滑动速度的关系,否则在车辆中会发生称为抖动的讨厌现象。变速器抖动为滑动扭矩变换器离合器中常常发生的自我刺激振动态,也称为“粘滑”或“动态摩擦振动”。流体和材料体系的摩擦特征与变速器的机械设计和控制组合决定变速器对抖动的敏感性。所测量的摩擦系数 (μ) 相对于滑动速度 (V) 的图,通常称为 μ - V 曲线显示与变速器抖动有关。理论和实验支持该 μ - V 曲线的具有正至轻微负斜率的区域与变速器流体的良好防抖动性能有关。容许车辆操作而不振动或抖动的流体据说具有良好一防抖动性能。该流体应经其使用寿命保持那些特征。车辆中的防抖动性能的长寿命通常称为“防抖动耐久性”。变速摩擦试验仪 (VSFT) 测量相对于滑动速度的摩擦系数,其模拟变速箱离合器中发现的速度、载荷和摩擦材料,并与实际使用中发现的性能有关。该程序很好地记录于文献中;例如参见 Society of Automotive Engineers 公开 #941883。

[0004] 高静态摩擦系数和双正斜率的组合要求通常与极好地描述于专利文献中的传统 ATF 摩擦改进剂技术不相容。许多常用摩擦改进剂产生低静态摩擦系数且不具有对充分使用而言足够的正斜率耐久性。

[0005] 许多常用摩擦改进剂产生低静态摩擦系数且不具有对实际使用而言足够的耐久性。传统上,清净剂 (有机酸的过碱性金属盐,例如磺酸盐、酚盐或水杨酸盐等) 用于 ATF 和 MTF 配制剂中。另外,常规齿轮油或手动变速器油通常包含化学组分,例如活性硫和表面活性胺有机磷酸盐。尽管作为提供特压润滑的添加剂是优异的,这些添加剂以常用量单独地产生太大的摩擦降低,同时还不充分保护摩擦表面以防磨损或腐蚀磨损。尽管这些添加剂提供给总配制剂益处,它们除了增加成本外,还增加了润滑剂配制的复杂性。许多摩擦改进剂在添加剂包中时可能具有有限的溶解度,因此对高度可溶性摩擦改进剂是有益的,同时保持或者使它的摩擦改进和抗磨优点更好。

[0006] 存在描述用于实现该性能的一类摩擦改进剂技术的专利,例如 US5,750,476, Nibert 等人,1998 年 5 月 12 日。

[0007] 描述用于保持正 μ/v 或防抖动特征的技术的其它专利文献包括 US5,858,929, Sumiejski 等人,1999 年 1 月 12 日。这些可使用金属清净剂和摩擦改进剂组合。

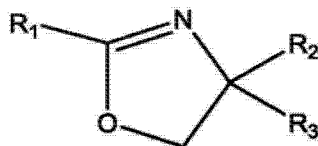
[0008] Teqjui 等人在 EP0976813 中公开了手动变速器齿轮箱的高同步啮合耐久性能性和齿轮保护。提出金属清净剂作为所需组分如过碱性水杨酸盐,磺酸钙显示于对比例中。

[0009] 美国专利 4,512,903, Schlicht 等人,1985 年 4 月 23 日公开了由单-或多羟基-取代脂族单羧酸和伯胺或仲胺制备的酰胺用作减摩剂。

[0010] PCT 公开 W004/007652, Adams 等人, 2004 年 1 月 22 日公开了在自动变速器中提供良好摩擦性能的流体组合物, 其具有: (a) 衍生自羧酸与氨基醇反应的摩擦改进剂, 该摩擦改进剂含有至少两个烃基, 和 (b) 分散剂。

[0011] 美国专利 4, 886, 612, Higaki 等人, 1989 年 12 月 12 日公开了包含各种产品中的至少一种的润滑油, 所述各种产品可以为具有以下结构的各种咪唑啉或噁唑啉:

[0012]



[0013] 其中 R_2 和 R_3 各自表示 CH_2OCOR_1 、 CH_2OH 或 H , 其通过羧酸 (或其反应性等价物) 与氨基醇缩合; 例如 2 摩尔异硬脂酸与 1 摩尔三-羟甲基氨基甲烷 (THAM) 缩合而制备。

[0014] 因此, 对具有摩擦改进性能的新材料有兴趣。

[0015] 发明概述

[0016] 本发明提供用于官能流体配制剂中用于摩擦改进和抗磨性能的新羧酸吡咯烷酮。

[0017] 在一个实施方案中, 本发明提供烃基取代胺与衣康酸酯的反应产物。

[0018] 在另一实施方案中, 提供 N-取代 4-羧基吡咯烷-2-酮及其酯或盐, 其中 N-取代基包含具有至少约 8 至约 60 个碳原子的烃基或含杂原子烃基。

[0019] 在另一实施方案中, 本发明提供润滑剂组合物, 所述组合物包含主要量的具有润滑粘度的油和 N-取代 4-羧基吡咯烷-2-酮。

[0020] 在又一实施方案中, 本发明提供润滑机械装置的方法, 所述方法包括向其中供入以上组合物。

[0021] 发明详述

[0022] 下面通过非限定性阐述描述各个优选特征和实施方案。

[0023] 在一个实施方案中, 本发明提供烃基取代胺与衣康酸酯的反应产物。

[0024] 如本文所用, 术语“烃基”或“烃基取代基”以其本领域技术人员熟知的常用意义使用。具体而言, 它指具有直接连接在分子其余部分上的碳原子且主要具有烃性质的基团。烃基的实例包括:

[0025] (i) 烃取代基, 即脂族 (例如烷基或链烯基)、脂环族 (例如环烷基、环烯基) 取代基, 和芳族-、脂族-和脂环族取代的芳族取代基, 以及其中环通过该分子的另一部分完成 (例如两个取代基一起形成环) 的环状取代基;

[0026] (ii) 取代的烃取代基, 即含有在本发明上下文中不改变取代基的主要烃性质的非烃基团 (例如卤素 (尤其是氯和氟)、羟基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基和亚硫酰基 (sulfoxy)) 的取代基;

[0027] (iii) 杂取代基, 即在本发明上下文中, 在具有主要烃性质的同时在由碳原子组成的环或链中含有不同于碳的取代基, 且包括取代基如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基; 和

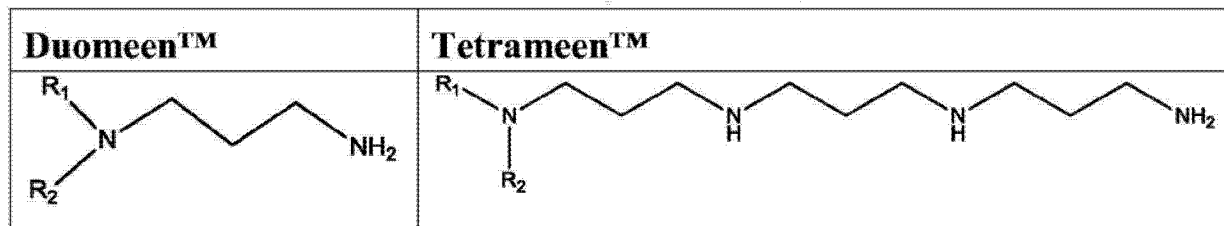
[0028] (iv) 杂原子, 包括硫、氧和氮。一般而言, 对于每 10 个碳原子, 在烃基中存在不多于 2, 或者不多于 1 个非烃取代基; 通常, 烃基中不存在非烃取代基。

[0029] 在某些实施方案中, 烃基取代胺可包含在相同或不同分子上的单独基团的混合

物,其具有通常属于 8-22 或 12-22 或 8-20 或 12-20 个碳原子范围内的多个碳原子数目,但也可存在具有该范围以外的烃基团的分子,例如 8-24、8-32 或甚至 8-60 个碳原子。如果存在烃基的混合物,则它们可主要具有偶数碳原子(例如 12、14、16、18、20 或 22),这是衍生自许多天然存在的材料的基团的特征,或者它们可以为偶数和奇数碳数的混合物,或者作为选择,奇数碳数或者奇数的混合物。它们可以为支化、线性或环状的,且可以为饱和或不饱和的,或其组合。

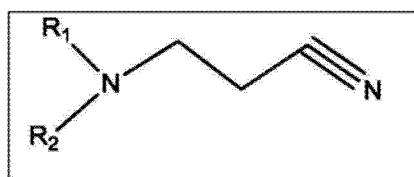
[0030] 合适的烃基取代胺包括例如可由 Akzo 得到的 Duomeen™、Triameen™ 和 Tetrameen™ 系列的那些,其具有一般结构,例如:

[0031]



[0032] 这类多胺可例如通过单胺 R_1R_2NH 加成在丙烯腈上以制备烷基腈胺(氰基烷基胺):

[0033]

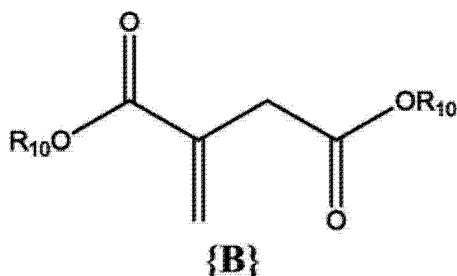


[0034] 其后使用例如 H_2 在 Pd/C 催化剂下使腈基团催化还原以得到二胺而制备。其中 R_1 和 R_2 中的至少一个可以为氢或如上文所定义的烃基。

[0035] 在某些实施方案中, R_1 和 R_2 烃基可含有 16-18 个碳原子,有时主要 16 或主要 18,但至多 8-24、8-32 或甚至 8-60 个碳原子。在某些实施方案中,烃基取代胺可以为盐的形式。 R_1 和 R_2 的具体实例包括来自椰油胺(主要 C_{12} 和 C_{14} 胺)的混合“椰油”基团和来自牛脂胺(主要 C_{16} 和 C_{18} 基团)的混合“牛脂”基团、异硬脂基和 2-乙基己基。

[0036] 衣康酸酯可具有式:

[0037]



[0038] 其中 R_{10} 可以为如上文所定义的烃基或氢。通常, R_{10} 衣康酸酯为氢或甲基,衣康酸酯为 2-亚甲基琥珀酸或衣康酸二甲酯。

[0039] 在一个实施方案中,烃基取代胺与衣康酸酯的反应产物可通过胺烃基与衣康酸酯在合适溶剂如甲醇中反应以制备 N-取代 4-羧基吡咯烷-2-酮,其后任选形成盐和/或例

如作为皂化酯汽提衣康酸酯 R_{10} 基团, 或者用胺或烃基取代胺取代 R_{10} 基团而制备。

[0040] 在一个实施方案中, 烃基取代胺与衣康酸酯的反应产物提供 N- 取代 4- 羧基吡咯烷 -2- 酮。

[0041] 在一个典型实施方案中, N- 取代 4- 羧基吡咯烷 -2- 酮可通过油胺与衣康酸二甲酯反应而制备。

[0042] 在另一实施方案中, N- 取代 4- 羧基吡咯烷 -2- 酮可通过如下物质的反应产物制备: 衣康酸二甲酯与 Duomeen2HT™, 其中 R_1 和 R_2 都为氢化牛脂基; 衣康酸二甲酯与 Duomeen2C™, 其中 R_1 和 R_2 都为椰油基; 以及衣康酸二甲酯与 Duomeen™, 其中 R_1 和 R_2 是不同的, 例如其中 R_1 为牛脂基且 R_2 为 2- 乙基己基。

[0043] 在另一典型实施方案中, N- 取代 4- 羧基吡咯烷 -2- 酮可以为衣康酸二甲酯与 Tetrameen™ 的反应产物, 其中 R_1 为牛脂基且 R_2 为氢。在另一实施方案中, 可将衣康酸酯 / Tetrameen™ 反应产物用三唑或其衍生物如二巯基噻二唑盐化。同样, 可将其它反应产物中的任一种盐化。

[0044] 在另一实施方案中, 可通过烃基取代胺 / 衣康酸酯反应产物与胺或其它烃基取代胺反应而将衣康酸酯的 R_{10} 基团用胺, 例如氢氧化铵或如上所述烃基取代胺如可含有或不含杂原子的二烷基胺取代。例如, 油胺与衣康酸二甲酯的反应产物可进一步与铵衍生物反应, 或者可使衣康酸二甲酯与 Duomeen2HT™ 的反应产物与 Duomeen C™ 进一步反应。

[0045] 在另一实施方案中, 本发明提供润滑剂组合物, 所述组合物包含主要量的具有润滑粘度的油和 N- 取代 4- 羧基吡咯烷 -2- 酮。合适的油包括天然和合成润滑油及其混合物。在完全配制润滑剂中, 具有润滑粘度的油通常以主要量 (即大于 50 重量 % 的量) 存在。通常, 具有润滑粘度的油以组合物的 75-95 重量 %, 通常大于 80 重量 % 的量存在。对于浓缩物, 具有润滑粘度的油可以以较低的浓度或者以次要量, 例如 10-50 重量 %, 在一个实施方案中, 10-30 重量 % 存在。

[0046] 用于制备本发明润滑剂和官能流体中的天然油包括动物油和植物油, 以及矿物润滑油, 例如液体石油以及链烷烃、环烷烃和混合链烷烃 / 环烷烃型的溶剂处理或酸处理矿物润滑油, 可将其通过加氢裂化和加氢精制方法而进一步精制。

[0047] 合成润滑油包括烃油和卤素取代的烃油, 例如聚合和共聚烯烃, 也称为聚 α 烯烃; 聚苯; 烷基化二苯醚; 烷基 - 或二烷基苯; 和烷基化二苯硫; 及其衍生物、类似物和同系物。还包括其中末端羟基可通过酯化或醚化改性的氧化烯聚合物和共聚体及其衍生物。还包括二羧酸与各种醇的酯, 或者由 C_5 - C_{12} 单羧酸和多元醇或多元醇醚制备的酯。其它合成油包括硅基油、含磷酸的液态酯和聚四氢呋喃。合成油可通过费托反应制备, 通常可包括加氢异构化费托烃和 / 或蜡, 或加氢异构化疏松石蜡。

[0048] 天然或合成的未精制、精制和再精制油可用于本发明润滑剂中。未精制油为没有进一步提纯处理而直接由天然或合成来源得到的那些。精制油已在一个或多个提纯步骤中进一步处理以改进一种或多种性能。可例如将它们氢化, 产生具有改进的氧化稳定性的油。

[0049] 在一个实施方案中, 具有润滑粘度的油为 API 组 II、组 III、组 IV 或组 V 油, 包括合成油或其混合物。这些为 API Base Oil Interchangeability Guidelines (API 基油互换性指南) 建立的分类。组 II 和组 III 油都含有 $\leq 0.03\%$ 硫和 $\geq 90\%$ 饱和物。组 II 油具有 80-120 的粘度指数, 组 III 油具有 ≥ 120 的粘度指数。聚 α 烯烃归类为组 IV。组 V 包

括“所有其它油”(组 I 除外,所述组 I 含有 $>0.03\%$ S 和 / 或 $<90\%$ 饱和物且具有 80-120 的粘度指数)。

[0050] 在一个实施方案中,至少 50 重量 % 的具有润滑粘度的油为聚 α 烯烃 (PAO)。通常聚 α 烯烃衍生自具有 4-30, 或 4-20, 或 6-16 个碳原子的单体。有用 PAO 的实例包括衍生自 1-癸烯的那些。这些 PAO 可具有在 100°C 下 $1.5\text{--}150\text{mm}^2/\text{s}$ (cSt) 的粘度。PAO 通常为氢化材料。

[0051] 本发明油可包括具有单一粘度范围的油或者高粘度与低粘度范围油的混合物。在一个实施方案中,油显示出 1 或 2 至 8 或 $10\text{mm}^2/\text{sec}$ (cSt) 的 100°C 运动粘度。总润滑剂组合合物可使用油和其它组分配制使得在 100°C 下的粘度为 1 或 1.5 至 10 或 15 或 $20\text{mm}^2/\text{sec}$, 且在 -40°C 下的布氏粘度 (ASTM-D-2983) 为小于 20 或 $15\text{Pa}\cdot\text{s}$ (20,000cP 或 15,000cP), 例如小于 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$, 甚至 5 或更小。

[0052] N-取代 4-羧基吡咯烷-2-酮可以基于活性物质 (即不含稀释油), 以润滑液组合物的 0.01-15 重量 %, 或者 0.01 至约 10 重量 %, 或者 0.05-6 重量 %, 或者 0.1-4 重量 % 或 0.25-2.5 重量 %, 或者 0.5-1.0 重量 % 存在于 ATF 润滑组合物中。

[0053] 其它性能添加剂

[0054] 润滑组合物可通过向本文所述产物中加入任选其它性能添加剂 (如下文所述) 而制备。其它性能添加剂包括如下至少一种: 金属减活剂、粘度改进剂、清净剂、抗磨剂、腐蚀抑制剂、分散剂、分散剂粘度改进剂、特压剂、抗氧化剂、抑泡剂、反乳化剂、倾点下降剂、密封溶胀剂及其混合物。通常, 完全配制润滑油含有这些性能添加剂中的一种或多种。

[0055] 关于传动装置, 抗氧化剂 (即氧化抑制剂) 可包括受阻酚抗氧化剂, 仲芳族胺抗氧化剂如二壬基二苯胺以及这类熟知的变体如单壬基二苯胺和具有其它烷基取代基如单-或二辛基的二苯胺, 硫化苯酚抗氧化剂、油溶性铜化合物、含磷抗氧化剂, 以及有机硫化物、二硫化物和聚硫化物如 2-羟烷基、烷基硫醚或 1-叔-十二烷基硫基-2-丙醇或硫化 4-碳丁氧基环己烯或其它硫化烯烃或其混合物。在一个实施方案中, 用于传动装置的润滑组合物包含抗氧化剂或其混合物。抗氧化剂可以以润滑组合物的 0-15 重量 %, 或者 0.1-10 重量 %, 或者 0.5-5 重量 %, 或者 0.5-3 重量 %, 或者 0.3-1.5 重量 % 存在。

[0056] 受阻酚抗氧化剂通常含有仲丁基和 / 或叔丁基作为空间位阻基团。酚基可以进一步被烃基 (通常线性或支化烷基) 和 / 或连接在第二个芳基上的桥联基团取代。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为酯, 可包括例如来自 Ciba 的 IrganoxTML-135。合适的含酯受阻酚抗氧化剂化学的更详细描述在美国专利 6,559,105 中找到。

[0057] 关于发动机油润滑组合物, 抗氧化剂可包括例如上述那些以及二芳基胺、烷基化二芳基胺、钼化合物 (例如二硫代氨基甲酸钼)、羟基硫醚及其混合物。二芳基胺或烷基化二芳基胺可以为苯基- α -萘胺 (PANA)、烷基化二苯胺或烷基化苯基萘胺或其混合物。烷基化二苯胺可包括二壬基化二苯胺、壬基二苯胺、辛基二苯胺、二辛基化二苯胺、二癸基化二苯胺、癸基二苯胺及其混合物。在一个实施方案中, 二苯胺可包括壬基二苯胺、二壬基二苯胺、辛基二苯胺、二辛基二苯胺或其混合物。在一个实施方案中, 二苯胺可包括壬基二苯胺

或二壬基二苯胺。烷基化二芳基胺可包括辛基、二辛基、壬基、二壬基、癸基或二癸基苯基萘胺。

[0058] 可用作抗氧化剂的二硫代氨基甲酸钼的实例包括以商品名如 Vanlube822TM 和 MolyvanTMA 由 Vanderbilt Co., Ltd. 出售的商业材料和 Adeka Sakura-LubeTMS-100、S-165、S-600 和 525 或其混合物。

[0059] 在一个实施方案中,对于传动应用,润滑组合物进一步包含粘度改进剂 (VM) 或分散剂粘度改进剂 (DVM)。VM 是本领域中已知的且可包括乙烯-丙烯共聚物、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚烷基苯乙烯、聚烯烃、马来酸酐的酯-烯烃共聚物(例如国际申请 W02010/014655 所述那些)、马来酸酐的酯-苯乙烯共聚物或其混合物。

[0060] DVM 可包括官能化聚烯烃,例如用酰化剂如马来酸酐和胺官能化的乙烯-丙烯共聚物;用胺官能化的聚甲基丙烯酸酯,或与胺反应的苯乙烯-马来酸酐共聚物。分散剂粘度改进剂的更详细描述公开于国际出版物 W02006/015130 或美国专利 4,863,623; 6,107,257; 6,107,258; 和 6,117,825 中。在一个实施方案中,分散剂粘度改进剂可包括美国专利 4,863,623(参见第 2 栏第 15 行至第 3 栏第 52 行)或国际出版物 W02006/015130(参见第 2 页第 [0008] 段和第 [0065]-[0073] 段所述制备实施例)所述那些。

[0061] 关于发动机油润滑组合物,VM 或 DVM 可包括上述那些以及氢化苯乙烯-异戊二烯聚合物、氢化二烯聚合物、氢化苯乙烯-丁二烯橡胶。

[0062] 市售 VM、DVM 和它们的化学类型的实例可包括如下:聚异丁烯(例如来自 BP Amoco 的 IndopolTM 或来自 ExxonMobil 的 ParapolTM);烯烃共聚物(例如来自 Lubrizol 的 LubrizolTM7060、7065 和 7067,以及来自 Mitsui 的 LucantTMHC-2000L 和 HC-600);氢化苯乙烯-二烯共聚物(例如来自 Shell 的 ShellvisTM40 和 50,以及来自 Lubrizol 的 **LZ**[®] 7308 和 7318);苯乙烯/马来酸酯共聚物,其为分散剂共聚物(例如来自 Lubrizol 的 **LZ**[®] 3702 和 3715);聚甲基丙烯酸酯,其中一些具有分散剂性能(例如来自 RohMax 的 ViscoplexTM 系列,来自 Afton 的 HitecTM 系列的那些,以及来自 Lubrizol 的 LZ7702TM、LZ7727TM、LZ7725TM 和 LZ7720CTM);烯烃-接枝-聚甲基丙烯酸酯聚合物(例如来自 RohMax 的 ViscoplexTM2-500 和 2-600);和氢化聚异戊二烯星形聚合物(例如来自 Shell 的 ShellvisTM200 和 260)。还包括来自 Lubrizol 的 AstericTM 聚合物(具有径向或星形结构的甲基丙烯酸酯聚合物)。可使用的粘度改进剂描述于美国专利 5,157,088、5,256,752 和 5,395,539 中。

[0063] 在一个实施方案中,本发明润滑组合物进一步包含 VM。在另一实施方案中,润滑组合物进一步包含 DVM。VM 或 DVM 可以以润滑组合物的 0-15 重量%,或 0-10 重量%,或 0.05-5 重量%,或 0.2-2 重量%存在。

[0064] 在另一实施方案中,润滑组合物可包含 0-40 重量%的一种或多种 DVM。

[0065] 润滑组合物可进一步包含分散剂或其混合物。如果一些上述胺化合物可具有一些分散剂特性的话,其它分散剂可描述为“不同于如上所述胺化合物”。“羧酸分散剂”的实例描述于许多美国专利中,包括如下:3,219,666、3,316,177、3,340,281、3,351,552、3,381,022、3,433,744、3,444,170、3,467,668、3,501,405、3,542,680、3,576,743、3,632,511、4,234,435、Re26,433 和 6,165,235。

[0066] 分散剂可以为琥珀酰亚胺分散剂、曼尼希分散剂、琥珀酰胺分散剂、聚烯烃琥珀酸

酯、酰胺或酯-酰胺或其混合物。在一个实施方案中,分散剂可作为单分散剂存在。在一个实施方案中,分散剂可作为两种或三种不同分散剂的混合物存在,其中至少一种可以为琥珀酰亚胺分散剂。

[0067] 琥珀酰亚胺分散剂可衍生自脂族多胺或其混合物。脂族多胺可以为脂族多胺,例如亚乙基多胺、亚丙基多胺、亚丁基多胺或其混合物。在一个实施方案中,脂族多胺可以为亚乙基多胺。在一个实施方案中,脂族多胺可选自乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、多胺釜残及其混合物。

[0068] 琥珀酰亚胺分散剂可衍生自芳族胺、芳族多胺或其混合物。芳族胺可具有通过亚烃基和/或杂原子连接的一个或多个芳族结构部分。在某些实施方案中,芳族胺可以为硝基-取代芳族胺。硝基-取代芳族胺的实例包括 2-硝基苯胺、3-硝基苯胺和 4-硝基苯胺(通常 3-硝基苯胺)。其它芳族胺可与本文所述硝基苯胺一起存在。与硝基苯胺以及任选与分散橙 3(即 4-(4-硝基苯偶氮)苯胺)的缩合产物由美国专利申请 2006/0025316 中已知。

[0069] 琥珀酰亚胺分散剂可衍生自 4-氨基二苯胺(ADPA)、亚甲基偶联 ADPA 或其混合物。衍生自 4-氨基二苯胺的琥珀酰亚胺分散剂包括国际专利申请 W02010/062842 或 W02010/099136 所述那些。

[0070] 在一个实施方案中,分散剂可以为聚烯烃琥珀酸酯、酰胺或酯-酰胺。例如,聚烯烃琥珀酸酯可以为季戊四醇的聚异丁烯琥珀酸酯或其混合物。聚烯烃琥珀酸酯-酰胺可以为与醇(例如季戊四醇)和胺反应的聚异丁烯琥珀酸。

[0071] 分散剂可以为 N-取代的长链链烯基琥珀酰亚胺。N-取代的长链链烯基琥珀酰亚胺的实例为聚异丁烯琥珀酰亚胺。通常,衍生出聚异丁烯琥珀酸酐的聚异丁烯具有 350-5000 或 550-3000 或 50-2500 的数均分子量。琥珀酰亚胺分散剂和它们的制备方法公开于例如美国专利 3,172,892、3,219,666、3,316,177、3,340,281、3,351,552、3,381,022、3,433,744、3,444,170、3,467,668、3,501,405、3,542,680、3,576,743、3,632,511、4,234,435、Re26,433 和 6,165,235、7,238,650 和 EP 专利申请 0355895A 中。

[0072] “胺分散剂”为相对高分子量脂族或脂环族卤化物和胺如聚亚烷基多胺的反应产物。其实例描述于以下美国专利中:3,275,554、3,438,757、3,454,555 和 3,565,804。

[0073] “曼尼希分散剂”为其中烷基包含至少 30 个碳原子的烷基苯酚与醛(尤其是甲醛)和胺(尤其是聚亚烷基多胺)的反应产物。描述于以下美国专利中的材料是说明性的:3,036,003、3,236,770、3,414,347、3,448,047、3,461,172、3,539,633、3,586,629、3,591,598、3,634,515、3,725,480、3,726,882 和 3,980,569。

[0074] 也可通过常规方法通过与多种试剂中的任一种反应而将分散剂后处理。其中,这些为硼化合物(例如硼酸)、脲、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸如对苯二甲酸、烃取代琥珀酸酐、马来酸酐、腈、环氧化物和磷化合物如含磷酸或酐。在一个实施方案中,将后处理分散剂硼酸化。在一个实施方案中,后处理分散剂可以为与二巯基噻二唑反应的分散剂。在一个实施方案中,后处理分散剂可以为与磷酸或亚磷酸反应的分散剂。这种典型材料描述于以下美国专利中:3,200,107、3,282,955、3,367,943、3,513,093、3,639,242、3,649,659、3,442,808、3,455,832、3,579,450、3,600,372、3,702,757 和 3,708,422。

[0075] 分散剂可以以润滑组合物的 0.01-20 重量%,或 0.1-15 重量%,或 0.1-10 重量%,

或 1-6 重量 %, 或 1-4 重量 % 存在。

[0076] 也可使用分散剂的混合物。如果存在于本技术的配制剂中, 则分散剂的量通常为 0.3-10 重量 %。在其它实施方案中, 分散剂的量为最终混合流体配制剂的 0.5-7% 或 1-5%。在浓缩物中, 量会成比例地更高。

[0077] 可用于本技术中所用组合物中的另一组分为辅助摩擦改进剂。这些摩擦改进剂是本领域技术人员熟知的。可使用的一系列摩擦改进剂包括在美国专利 4,792,410、5,395,539、5,484,543 和 6,660,695 中。美国专利 5,110,488 公开了脂肪酸的金属盐, 尤其是锌盐用作摩擦改进剂。可使用的一系列辅助摩擦改进剂可包括:

[0078]

脂肪亚磷酸酯

脂肪酰胺

脂肪环氧化物

硼酸化烷氧基化脂肪胺

脂肪酸的金属盐

硫化烯烃

[0079]

硼酸化脂肪环氧化物

不同于上述脂肪胺的脂肪胺

甘油酯

硼酸化甘油酯

烷氧基化脂肪胺

噁唑啉

羟烷基酰胺

脂肪咪唑啉

羧酸与聚亚烷基多胺的缩合物

烷基水杨酸酯的金属盐

烷基磷酸的胺盐

乙氧基化醇

咪唑啉

聚羟基叔胺

[0080] 及其两种或更多种的混合物。

[0081] 这些类摩擦改进剂各自的代表是已知的并为市售的。例如, 脂肪亚磷酸酯通常可具有式 $(RO)_2PHO$ 或 $(RO)(HO)PHO$, 其中 R 可以为足够长的烷基或链烯基以赋予油溶性。合适的亚磷酸酯是市售的并可如美国专利 4,752,416 所述合成。

[0082] 可使用的硼酸化脂肪环氧化物公开于加拿大专利 No. 1,188,704 中。这些油溶性含硼组合物可通过硼来源如硼酸或三氧化硼与可含有至少 8 个碳原子的脂肪环氧化物反应而制备。非硼酸化脂肪环氧化物也可用作辅助摩擦改进剂。

[0083] 可使用的硼酸化胺公开于美国专利 4,622,158 中。硼酸化胺摩擦改进剂(包括硼酸化的烷氧基化脂肪胺)可通过如上所述硼化合物与相应的胺, 包括简单脂肪胺和含羟基叔胺反应而制备。用于制备硼酸化胺的胺可包括商业烷氧基化脂肪胺, 其以商品名—ETHOMEEN II 已知并可由 Akzo Nobel 得到, 例如双[2-羟乙基]-椰油胺、聚氧化乙烯[10]椰油胺、双[2-羟乙基]大豆胺、双[2-羟乙基]-牛脂胺、聚氧化乙烯-[5]牛脂胺、双[2-羟乙基]油胺、双[2-羟乙基]-十八胺和聚氧化乙烯[15]十八胺。这类胺描述于美国专利 4,741,848 中。

[0084] 烷氧基化脂肪胺和脂肪胺本身(例如油胺)可用作摩擦改进剂。这些胺是市售的。

[0085] 硼酸化和未硼酸化的甘油脂肪酸酯可用作摩擦改进剂。硼酸化甘油脂肪酸酯可通

过将甘油脂肪酸酯用硼来源如硼酸硼酸化而制备。甘油脂肪酸酯本身可通过本领域中熟知的多种方法制备。这些酯中的许多,例如甘油一酸酯和甘油牛脂酸酯是商业规模生产的。商业甘油一酸酯可含有 45-55 重量 % 单酯与 55-45 重量 % 二酯的混合物。

[0086] 脂肪酸可用于制备以上甘油酯;它们也可用于制备它们的金属盐、酰胺和咪唑啉,其中任一种也可用作摩擦改进剂。脂肪酸可含有 6-24 个碳原子,或者 8-18 个碳原子。有用的酸可以为油酸。

[0087] 脂肪酸的酰胺可以为通过与氨或者与伯胺或仲胺如二乙胺和二乙醇胺缩合而制备的那些。脂肪咪唑啉可包括酸与二胺或多胺如聚亚烷基多胺的环状缩合物。在一个实施方案中,摩擦改进剂可以为 C_8-C_{24} 脂肪酸与聚亚烷基多胺的缩合物,例如异硬脂酸与四亚烷基五胺的产物。羧酸与聚亚烷基多胺的缩合物可以为咪唑啉或酰胺。

[0088] 脂肪酸也可作为它的金属盐如锌盐存在。这些锌盐可以为酸性、中性或碱性(过碱性)的。这些盐可由含锌试剂与羧酸或其盐反应而制备。这些盐的有用制备方法为使氧化锌与羧酸反应。有用的羧酸为上文所述那些。合适的羧酸包括式 $RCOOH$ 的那些,其中 R 为脂族或脂环族烃基团。其中,这些为其中 R 为脂肪基团如硬脂基、油基、亚油基或棕榈基的那些。合适的还有其中锌以与制备中性盐所需的量相比的化学计量过量存在的锌盐。可使用其中锌以 1.1-1.8 倍化学计量,例如 1.3-1.6 倍化学计量量的锌存在的盐。这些锌羧酸盐是本领域中已知的并描述于美国专利 3,367,869 中。金属盐还可包括钙盐。实例可包括过碱性钙盐。

[0089] 硫化烯烃也是用作摩擦改进剂的熟知商业材料。合适的硫化烯烃为根据美国专利 4,957,651 和 4,959,168 的详细教导而制备的一种。其中描述了 2 种或更多种反应物的共硫化混合物,所述反应物选自至少一种多元醇的脂肪酸酯、至少一种脂肪酸、至少一种烯烃和至少一种一元醇的脂肪酸酯。烯烃组分可以为脂族烯烃,其通常含有 4-40 个碳原子。这些烯烃的混合物为市售的。用于本发明方法中的硫化剂包括元素硫、硫化氢、硫卤化物加硫化钠,和硫化氢与硫或二氧化硫的混合物。

[0090] 烷基水杨酸酯的金属盐包括长链(例如 $C_{12}-C_{16}$) 烷基取代水杨酸的钙和其它盐。

[0091] 烷基磷酸的胺盐包括磷酸的油基和其它长链酯与胺如叔脂族伯胺的盐,其以商品名 PrimeneTM 出售。

[0092] 如果存在的话,辅助摩擦改进剂的量可以为润滑组合物的 0.1-1.5 重量%,例如 0.2-1.0 或 0.25-0.75%。然而,在一些实施方案中,辅助摩擦改进剂的量以少于 0.2% 或少于 0.1 重量%,例如 0.01-0.1% 存在。

[0093] 在一个实施方案中,本发明提供润滑组合物,除在一些实施方案中也可被认为是清净剂的上述过碱性摩擦改进剂外,所述组合物进一步包含过碱性含金属清净剂。含金属清净剂的金属可以为锌、钠、钙、钡或镁。通常,含金属清净剂的金属可以为钠、钙或镁。

[0094] 过碱性含金属清净剂可选自不含硫酸盐、含硫酸盐、磺酸盐、羧酸盐、salixarate、水杨酸盐及其混合物,或其硼酸化等价物。清净剂的金属部分为碱金属或碱土金属。合适的金属包括钠、钙、钾和镁。通常,清净剂为过碱性的,这意指存在与形成中性金属盐所需的相比化学计量过量的金属碱。可将过碱性清净剂用硼酸化剂如硼酸硼酸化。

[0095] 过碱性含金属清净剂还可包括与混合表面活性剂体系形成的“混合”清净剂,所述体系包括酚盐和 / 或磺酸盐组分,例如酚盐 / 水杨酸盐、磺酸盐 / 酚盐、磺酸盐 / 水杨

酸盐、磺酸盐 / 酚盐 / 水杨酸盐, 例如如美国专利 6, 429, 178 ; 6, 429, 179 ; 6, 153, 565 ; 和 6, 281, 179 所述。如果例如可使用混合磺酸盐 / 酚盐清净剂, 则认为混合清净剂相当于分别引入同样量的酚盐和磺酸盐皂的单独酚盐和磺酸盐清净剂的量。

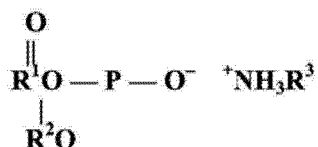
[0096] 通常, 过碱性含金属清净剂可以为酚盐、含硫酚盐、磺酸盐、salixarate 或水杨酸盐的锌、钠、钙、钾或镁盐。过碱性 salixarate、酚盐和水杨酸盐通常具有 180-450TBN 的总碱值。过碱性磺酸盐通常具有 250-600 或 300-500 的总碱值。过碱性清净剂是本领域中已知的。在一个实施方案中, 磺酸盐清净剂可主要为具有至少 8 的金属比的线性烷基苯磺酸盐清净剂, 如 US 专利申请 2005065045 (以及授权专利 US7, 407, 919) 的第 [0026]-[0037] 段所述。线性烷基苯磺酸盐清净剂可特别用于帮助改进燃料经济性。线性烷基苯磺酸盐通常通过苯或甲苯的烷基化以得到线性烷基苯, 随后将其磺酸化而衍生自线性 α -烯烃。芳环可任何地方连接在链上, 通常在 2、3 或 4 位上。线性烷基苯的异构体通过在烷基化反应期间位置异构化或者通过在烷基化以前使烯烃的双键位置异构化而发生。通常, 线性烷基苯为产生具有良好溶解度以及能够赋予改进的燃料经济性的磺酸盐清净剂的混合物。

[0097] 通常, 过碱性含金属清净剂可以为钙或镁过碱性清净剂。

[0098] 本发明组合物还可包含 0.002-1.0 重量 % 的量的至少一种含磷酸、含磷酸盐、含磷酸酯或其衍生物, 包括含硫类似物。含磷酸、盐、酯或其衍生物包括磷酸、亚磷酸、含磷酸酯或其盐、亚磷酸酯、含磷酸胺、含磷酸酸或酯、含磷酸醚及其混合物。

[0099] 在一个实施方案中, 含磷酸、酯或衍生物可以为有机或无机含磷酸、含磷酸酯、含磷酸盐或其衍生物。含磷酸包括磷酸、膦酸、次膦酸和硫代磷酸, 包括二硫代磷酸, 以及一硫代磷酸、硫代次膦酸和硫代膦酸。一组磷化合物为如下式所示烷基磷酸单烷基伯胺盐:

[0100]



[0101] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 为烷基或烃基, 或者 R^1 和 R^2 中的一个可以为 H。该材料通常为二烷基和单烷基磷酸酯的 1:1 混合物。这类化合物描述于美国专利 5, 354, 484 中。

[0102] 85% 磷酸是加入完全配制组合物中的合适材料, 并可以以基于组合物的重量 0.01-0.3 重量 %, 例如 0.03 至 0.2 或至 0.1% 的含量包含在内。

[0103] 可存在的其它含磷材料包括亚磷酸二烷基酯 (有时称为二烷基膦酸氢盐) 如亚磷酸二丁酯。又一磷材料包括硫代磷酸的磷酸化羟基取代三酯及其胺盐, 以及磷酸的无硫羟基取代二酯、磷酸的无硫磷酸化羟基取代二-或三酯, 及其胺盐。这些材料进一步描述于美国专利申请 US2008-0182770 中。

[0104] 可溶于油中的特压 (EP) 剂包括含硫和含氯硫 EP 剂、二巯基噻二唑或分散剂 (通常琥珀酰亚胺分散剂) 的 CS_2 衍生物、氯化烃 EP 剂和磷 EP 剂的衍生物。这类 EP 剂的实例包括氯化蜡 ; 硫化烯烃 (例如硫化异丁烯)、烃基取代的 2, 5- 二巯基 -1, 3, 4- 噻二唑或其低聚物、有机硫化物和聚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、硫化的油酸甲酯、硫化烷基酚、硫化二戊烯、硫化萘烯和硫化第尔斯阿尔德加成物 ; 磷硫化烃, 例如硫化磷与松节油或油酸甲酯的反应产物 ; 磷酸酯, 例如二烃和三烃亚磷酸酯, 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苯酚亚磷酸酯；金属硫代氨基甲酸盐，例如二辛基二硫代氨基甲酸锌和庚基苯酚二酸钡；烷基和二烷基磷酸或衍生物的胺盐，包括例如二烷基二硫代磷酸与氧化丙烯反应，随后与 P_2O_5 进一步反应的反应产物的胺盐；及其混合物（如 US3, 197, 405 所述）。

[0105] 可用于本发明组合物中的抑泡剂包括聚硅氧烷、丙烯酸乙酯与丙烯酸 2-乙基己酯以及任选乙酸乙烯酯的共聚物；反乳化剂，包括氟化聚硅氧烷、磷酸三烷基酯，和乙二醇的各种聚合物和共聚物，例如聚乙二醇，氧化乙烯的聚合物和共聚物，例如聚氧化乙烯，以及氧化丙烯的聚合物和共聚物，例如聚氧化丙烯和（氧化乙烯-氧化丙烯）聚合物，或其混合物。

[0106] 可用于本发明组合物中的倾点下降剂包括烷基萘、乙酸乙烯酯/富马酸酯或/马来酸酯共聚物、苯乙烯/马来酸酯共聚物、聚 α 烯烃、马来酸酐的酯-苯乙烯共聚物、聚（甲基）丙烯酸酯、聚丙烯酸酯或聚丙烯酰胺。

[0107] 金属减活剂包括苯并三唑（通常甲基苯基三唑）的衍生物、1, 2, 4-三唑、苯并咪唑、2-烷基二硫代苯并咪唑或 2-烷基二硫代苯并噻唑和二巯基噻二唑。金属减活剂也可描述为腐蚀抑制剂。

[0108] 其它任选组分包括密封溶胀组合物，例如异癸基环丁砜或邻苯二甲酸酯，其用于保持密封易挠性。密封溶胀剂包括环丁烯砜衍生物 Exxon Necton-37™ (FN1380) 和 Exxon Mineral Seal Oil™ (FN3200)，以及来自 Lubrizol 的 PowerZol™。

[0109] 润滑组合物任选可进一步包含至少一种抗磨剂。合适抗磨剂的实例包括钛化合物、酒石酸酯、酒石酰亚胺、磷化合物的油性胺盐、硫化烯烃、金属二烷基二硫代磷酸盐（例如二烷基二硫代磷酸锌）、亚磷酸酯（例如亚磷酸二丁酯）、膦酸酯、含硫代氨基甲酸酯化合物如硫代氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酰胺、硫代氨基甲酸醚、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。在一个实施方案中，抗磨剂可包括如国际出版物 W02006/044411 或加拿大专利 CA1183125 所述酒石酸酯或酒石酰亚胺。酒石酸酯或酒石酰亚胺可含有烷基酯基团，其中烷基上的碳原子之和可以为至少 8。在一个实施方案中，抗磨剂可包括如美国专利申请 20050198894 所述柠檬酸酯。

[0110] 另一类添加剂包括如 US7, 727, 943 和 US2006/0014651 所述的油性钛化合物。油性钛化合物可充当抗磨剂、摩擦改进剂、抗氧化剂、沉积物控制添加剂或者这些功能中的多于一种。在一个实施方案中，油性钛化合物为钛（IV）醇盐。钛醇盐由一元醇、多元醇或其混合物形成。一元醇盐可具有 2-16，或者 3-10 个碳原子。在一个实施方案中，钛醇盐为异丙醇钛（IV）。在一个实施方案中，钛醇盐为 2-乙基己醇钛（IV）。在一个实施方案中，钛化合物包括邻位 1, 2-二醇或多元醇的醇盐。在一个实施方案中，1, 2-邻位二醇包括甘油的脂肪酸单酯，通常，脂肪酸为油酸。

[0111] 在一个实施方案中，油性钛化合物为羧酸钛。在一个实施方案中，羧酸钛（IV）为新癸酸钛。

[0112] 在一个实施方案中，油性钛化合物可以以提供 10-1500 重量 ppm 钛或 25-150 重量 ppm 钛所需的量存在于润滑组合物中。

[0113] 如果润滑组合物为润滑脂组合物的一部分，则组合物进一步包含增稠剂。增稠剂可包括简单金属皂增稠剂、皂配合物、非皂增稠剂、这类酸官能化油的金属盐、聚脲和二脲

增稠剂、磺酸钙增稠剂或其混合物。用于润滑脂的增稠剂是本领域中熟知的。

[0114] 在不同的实施方案中,传动装置润滑组合物可具有如下表所述组成,其中 A 可为自动齿轮油,B 可为自动变速器流体,C 可为越野车用油:

[0115]

添加剂	实施方案 (重量 %)		
	A	B	C
本发明化合物	0.25-2.5	0.1-5	0.01-10
分散剂	1-4	2-7	0-5
特压剂	3-6	0-6	0-3
过碱性清净剂	0-1	0.01-2	0.5-6
抗氧化剂	0-5	0.01-2	0-3
抗磨剂	0.5-5	0.01-3	0.5-3
粘度改进剂	0.1-70	0.1-15	1-60
任何其它性能添加剂	0-10	0-8	0-6
具有润滑粘度的油	至 100% 的余量	至 100% 的余量	至 100% 的余量

[0116] 在不同的实施方案中,发动机润滑组合物可具有如下表所述组成:

[0117]

添加剂	实施方案 (重量 %)		
	A	B	C
本发明化合物	0.25-2.5	0.1-5	0.01-10
分散剂	0-12	0-8	0.5-6
分散剂粘度改进剂	0-5	0-4	0.05-2
过碱性清净剂	0.1-15	0.1-10	0.2-8
抗氧化剂	0.1-13	0.1-10	0.5-5
抗磨剂	0.1-15	0.1-10	0.3-5
粘度改进剂	0-10	0.5-8	1-6

任何其它性能添加剂	0-10	0-8	0-6
具有润滑粘度的油	至 100% 的余量	至 100% 的余量	至 100% 的余量

[0118] 以上组分可以为完全配制润滑剂的形式或在更少量润滑油内的浓缩物的形式。如果它们以浓缩物存在,则它们的浓度通常与它们在最终混合物中更稀释形式的浓度成正比。

[0119] 工业应用

[0120] 本发明润滑组合物可以为用于传动装置、内燃机、水力系统、润滑脂、涡轮机或冷冻剂或任何其它官能流体中的添加剂。

[0121] 发现本文所述化合物可在传动装置中提供以下至少一项:湿式离合器摩擦改进、抗磨、清净剂、抗氧化剂和分散剂性能。例如,在一个实施方案中,本文所述化合物可用于 ATF 润滑剂组合物中以提供摩擦改进。

[0122] 自动变速器包括无级变速器 (CVT)、无限变速无级变速器 (IVT)、环形变速器、连续滑动扭矩转换离合器 (CSTCC)、分级自动变速器或双离合变速器 (DCT)。自动变速器可含有连续滑动扭矩转换离合器 (CSTCC)、湿式换档离合器且在一些情况下还可包含金属或复合同步器。双离合变速器或自动变速器也可并入电机单元以提供混合驱动。

[0123] 自动变速器流体必须具有良好的摩擦相对于滑动速度的关系,否则在车辆中会发生称为抖动的讨厌现象。变速器抖动为滑动扭矩变换器离合器中通常发生的自我刺激振动态,也称为“粘滑”或“动态摩擦振动”。流体和材料体系的摩擦特征与变速器的机械设计和控制组合决定变速器对抖动的敏感性。本文所述化合物可提供优异的防抖动耐久性。

[0124] 所测量的摩擦系数 (μ) 相对于滑动速度 (V) 的图,通常称为 μ -V 曲线显示与变速器抖动有关。理论和实验支持该 μ -V 曲线的具有正至轻微负斜率的区域与变速器流体的良好防抖动性能有关。容许车辆操作而不振动或抖动的流体据说具有良好防抖动性能。该流体应经其使用寿命保持那些特征。车辆中的防抖动性能的长寿命通常称为“防抖动耐久性”。

[0125] 变速摩擦试验仪 (VSFT) 测量相对于滑动速度的摩擦系数,其模拟变速箱离合器中发现的速度、载荷和摩擦材料,并与实际使用中发现的性能有关。程序很好地记录于文献中;例如参见 Society of Automotive Engineers 公开 #941883。

[0126] 防抖动耐久性的筛分试验可以为 VSFT-JASO 防抖动试验。VSFT 设备由相对于金属表面旋转的圆盘组成,所述圆盘可以为金属或其它摩擦材料。特定试验中所用摩擦材料为常用于自动变速器离合器中的各种商业摩擦材料,如表中所示。试验在三个温度和 2 个荷载水平下运行。将通过 VSFT 测量的摩擦系数相对于恒定压力下经大量速度扫描的滑动速度 (50 和 200r. p. m.) 绘出。结果有时表示为对于 40、80 和 120°C 以及 24kg 和 40kg (235 和 392N) 力所报告,以 4 小时间隔测定 0-52 小时,作为时间的函数, μ -V 曲线的斜率。通常,该斜率起初是正的,具有一定量的可变性,并可逐步降低,在一定时间以后可能变成负的。较长的正斜率持续时间是想要的。

[0127] 对于各程,作为时间的函数,首先收集作为斜率值表的数据。为了便于分析和对比,给予各温度下的各配制剂“斜率得分”。在各温度下,在 24kg 下的前 7 次测量 (0-24 小时) 以及在 40kg 下的前 7 次测量 (因此总计 14 次测量) 内的斜率值分数作为 %,为正的,

表示为“A”。在第二个 24 小时 (28-52 小时) 内在两个压力下 (总计 14 次测量) 的斜率值分数为正的, 表示为“B”。斜率得分定义为 $A+2B$ 。对于后一部分试验给定的额外加权用于反映制备在试验的稍后阶段中保持正斜率的耐久性流体的更大重要性 (和难度)。300 的最大得分表示在整个试验中显示出始终正斜率的流体。斜率得分报告汇总和斜率得分的说明性计算的更详细描述在美国专利出版物 2010-021490, Vickerman 等人, 2010 年 8 月 29 日中找到; 参见第 0093-0096 段。

[0128] 斜率得分计算实例

[0129]

	时间 (小时)	μ -V 斜率 24kg	μ -V 斜率 40kg	分段结果	斜率得分 (A+2B)
A	0	-0.009	-0.010	14 个中仅 1 个	7.14+(2·7.14) =21.42
温度, ℃	4	-0.012	-0.003	正结果(0.003) 1/14=7.14	
	8	-0.019	-0.009		
	12	-0.021	-0.004		
	16	-0.020	-0.004		
	20	-0.021	0.003		
	24	-0.016	-0.010		
B 温度, ℃	28	-0.015	-0.002	14 个中仅 1 个 正结果(0.001) 1/14=7.14%	
	32	-0.014	-0.001		
	3□	-0.012	0.001		
	40	-0.011	-0.008		
	44	-0.012	-0.006		
	48	-0.013	-0.013		
	52	-0.017	-0.009		

[0130]

[0131] 本文所述化合物在 ATF 润滑剂组合物中显示出在 40 °C 下 50-300, 在 80 °C 下 100-300, 以及在 120 °C 下 200-300 的斜率得分。

[0132] 在一个实施方案中, 本发明方法和润滑组合物可适于其它传动装置。其它传动装置润滑剂可包括例如齿轮油、轮轴油、传动轴油、牵引油或非公路用油 (例如农用拖拉机油)。

[0133] 在一个实施方案中, 本发明提供润滑内燃机的方法。发动机组件可具有钢或铝表面。

[0134] 在一个实施方案中, 内燃机可以为柴油燃烧发动机 (通常重型柴油机)、汽油燃烧发动机、天然气燃烧发动机、混合汽油 / 醇燃烧发动机或氢气燃烧内燃机。在一个实施方案中, 内燃机可以为柴油燃烧发动机, 在另一实施方案中为汽油燃烧发动机。在一个实施方案中, 内燃机可以为重型柴油机。

[0135] 内燃机可以为 2 冲程或 4 冲程发动机。合适的内燃机包括船用柴油机、航空用活塞式发动机、低载荷柴油机以及汽车和货车发动机。船用柴油机可以用船用柴油气缸润滑剂 (通常在 2 冲程发动机中)、系统油 (通常在 2 冲程发动机中) 或曲轴箱润滑剂 (通常在 4 冲程发动机中) 润滑。

[0136] 用于内燃机的润滑剂组合物可适于任何发动机润滑剂而不管硫、磷或硫酸盐灰

(ASTM D-874) 含量。发动机油润滑剂的硫含量可以为 1 重量 % 或更少, 或者 0.8 重量 % 或更少, 或者 0.5 重量 % 或更少, 或者 0.3 重量 % 或更少。在一个实施方案中, 硫含量可以为 0.001-0.5 重量 %, 或者 0.01-0.3 重量 %。磷含量可以为 0.2 重量 % 或更少, 或者 0.12 重量 % 或更少, 或者 0.1 重量 % 或更少, 或者 0.085 重量 % 或更少, 或者 0.08 重量 % 或更少, 或者甚至 0.06 重量 % 或更少、0.055 重量 % 或更少, 或者 0.05 重量 % 或更少。在一个实施方案中, 磷含量可以为 0.04-0.12 重量 %。在一个实施方案中, 磷含量可以为 100-1000ppm, 或者 200-600ppm。在一个实施方案中, 锌含量可以为 0.2 重量 % 或更少, 或者 0.13 重量 % 或更少, 或者 0.1 重量 % 或更少, 或者甚至 0.05% 或更少。在一个实施方案中, 锌含量可以为 0.01-0.2 重量 %。在一个实施方案中, 组合物可以不含锌。总硫酸盐灰含量可以为润滑组合物的 0.3-1.2 重量 %, 或者 0.5-1.1 重量 %。在一个实施方案中, 硫酸盐灰含量可以为润滑组合物的 0.5-1.1 重量 %。

[0137] 在一个实施方案中, 润滑组合物可以为发动机油, 其中润滑组合物的特征可以为具有如下的至少一项: 润滑组合物的 (i) 0.5 重量 % 或更少的硫含量, (ii) 0.12 重量 % 或更少的磷含量, 和 (iii) 0.5-1.1 重量 % 的硫酸盐灰含量。

[0138] 将以上提及的各文件通过引用并入本发明。除实施例, 或另外明确指出外, 在本说明书中描述材料的量、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数量应当理解被措辞“约”修饰。除非另外指出, 本文提及的各个化学品或组合物应当理解为可含有异构体、副产物、衍生物和通常应当理解存在于商品级中的其它这类材料的商品级材料。然而, 除非另外指出, 各个化学组分的量表示为排除了通常可存在于商业材料中的任何溶剂或稀释油。应当理解本文所述量、范围和比的上限和下限可独立地组合。类似地, 本发明各个元素的范围和量可以与任何其它元素的范围或量一起使用。上述式中相同符号表示的多个基团可以为相同或不同的。

[0139] 已知一些上述材料在最终配制剂中可能相互作用, 使得最终配制剂的组分可能与起初加入的那些不同。由此形成的产品, 包括经以其意欲用途使用本发明润滑组合物而形成的产品可能不容易描述。然而, 所有这类改进和反应产物均包括在本发明的范围内; 本发明包括通过将上述组分混合而制备的润滑组合物。

[0140] 以下实施例提供对本发明的阐述。这些实施例为非详尽的且不意欲限制本发明的范围。

[0141] 实施例

[0142] 实施例 1

[0143] 试样 1 的制备; N,N-二烷基二胺与衣康酸二甲酯的反应产物

[0144] 将 **Duomeen**[®] 2HT (AkzoNobel) 和衣康酸二甲酯在溶剂中混合在一起并加热以形成环化产物。将溶剂从所得反应中除去。

[0145] 实施例 2

[0146] 自动变速器中的防抖动耐久性筛分试验

[0147] 在下文所示标准自动变速器流体 (ATF) 混合物中测试实施例 1 的化合物的摩擦改进性能。该配制剂不含其它清净剂或摩擦改进剂组分。这表示比标准 ATF 更严苛的流体, 在其中测试本发明化合物的性能。筛分使用 VSFT-JASO 在 Raybestos4211 摩擦材料上进行。VSFT-JASO 预测防抖动耐久性。以下配制剂中的成分基于活性物质表示, 即不存在稀释油。

如果配制剂未加至 100%,可设想稀释油以及其它典型 ATF 成分,例如染料、芳香剂、消泡剂等构成差额。

[0148]

ATF 配制剂	100%
油	84.24
分散剂	1.95
抗磨剂	0.20
磷酸	0.08
抗氧化剂	0.89
密封溶胀剂	0.40
倾点下降剂	0.10
粘度改进剂	2.38
本技术的摩擦改进剂	n%

[0149]

	n 重量%		
温度, °C	0.0%	1.0%	2.5%
40	0	142.87	242.86
80	14.29	278.57	292.86
120	200	300	300

[0150] 表 1 摩擦改进剂试样 1 的斜率得分 ;在 Raybestos4211 摩擦材料上测试的 ATF 配制剂中的处理率

[0151] 本发明化合物提供充当摩擦改进剂的强有力且耐久的衍生物。

[0152] 尽管已关于优选实施方案解释了本发明,应当理解经阅读本说明书,其各种改进会为本领域技术人员所了解。因此,应当理解此处公开的发明意欲涵盖属于所附权利要求书范围的这类改进。