



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103270145 B

(45) 授权公告日 2015. 06. 10

(21) 申请号 201180051486. 6

C10N 40/08(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 08. 24

C10N 40/12(2006. 01)

(30) 优先权数据

C10N 40/25(2006. 01)

61/378, 428 2010. 08. 31 US

C10N 40/26(2006. 01)

C10N 40/30(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 04. 25

(56) 对比文件

US 2285853 , 1942. 06. 09,

(86) PCT国际申请的申请数据

US 2285855 , 1942. 06. 09,

PCT/US2011/048886 2011. 08. 24

CN 102575786 A, 2012. 07. 11,

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 87101001 A, 1988. 10. 12,

W02012/030590 EN 2012. 03. 08

审查员 李真

(73) 专利权人 路博润公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 W·R·S·巴顿 M·D·吉赛尔曼

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 唐秀玲 林柏楠

(51) Int. Cl.

C10M 137/04(2006. 01)

C10M 137/08(2006. 01)

C10M 159/12(2006. 01)

C10N 10/04(2006. 01)

C10N 30/06(2006. 01)

C10N 40/04(2006. 01)

权利要求书2页 说明书21页

(54) 发明名称

含有抗磨剂的润滑组合物

(57) 摘要

本发明提供包含抗磨剂和具有润滑粘度的油的润滑组合物。本发明进一步涉及润滑组合物在机械装置如内燃机或传动装置中的用途。

1. 润滑传动装置的方法,其包括向传动装置供应包含具有润滑粘度的油和通过如下步骤得到 / 可得到的产物的润滑组合物:

(i) 使含羟基羧酸化合物、无硫磷酸化剂或其反应性等价物和任选醇反应,其中含羟基羧酸化合物衍生自羟基乙酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸或其混合物,和

任选 (ii) 使 (i) 的产物与胺或其混合物反应,

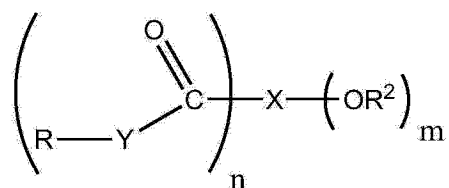
其中产物以润滑组合物的 0.01-5 重量%存在,

其中传动装置包括可含有或不含有同步器系统的手动变速器,或自动变速器或车轴。

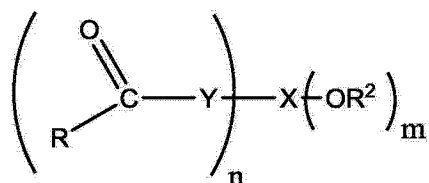
2. 根据权利要求 1 的方法,其中产物以润滑组合物的 0.1-1 重量%存在。

3. 根据权利要求 2 的方法,其中产物以润滑组合物的 0.2-0.5 重量%存在。

4. 根据前述权利要求 1-3 中任一项的方法,其中含羟基羧酸化合物由下式表示:



或



其中:

n 和 m 独立地为 1-5 的整数;

X 为脂族或脂环族基团,或者碳链中含有氧原子的脂族或脂环族基团,所述基团含有至多 6 个碳原子且具有 $n+m$ 个有效连接点;

Y 各自独立地为 $-O-$ 、 $>NH$ 或 $>NR^1$,或两个 Y 一起表示在两个羰基之间形成的酰亚胺结构 $R-N<$ 的氮;且

R 和 R^1 各自独立地为氢或烃基,条件是至少一个 R 或 R^1 基团为烃基; R^2 各自独立地为氢、烃基或酰基,进一步条件是至少一个 $-OR^2$ 基团位于 X 内相对于至少一个 $-C(O)-Y-R$ 基团为 α 或 β 位的碳原子上,且条件是至少一个 R^2 基团为氢。

5. 根据前述权利要求 1-3 中任一项的方法,其中含羟基羧酸化合物衍生自酒石酸或羟基乙酸。

6. 根据权利要求 5 的方法,其中含羟基羧酸化合物衍生自酒石酸。

7. 根据前述权利要求 1-3 中任一项的方法,其中含羟基羧酸化合物为部分酯化多元醇或其混合物。

8. 根据权利要求 7 的方法,其中部分酯化多元醇为甘油。

9. 根据前述权利要求 1-3 中任一项的方法,其中含羟基羧酸化合物为甘油单油酸酯或甘油二油酸酯。

10. 根据前述权利要求 1-3 中任一项的方法,其中无硫磷酸化剂或其反应性等价物为 $POCl_3$ 、 P_2O_5 、 P_4O_{10} 、多磷酸或其混合物。

11. 根据前述权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中无硫磷酸化剂或其反应性等价物为 POCl_3 、 P_2O_5 、 P_4O_{10} 或多磷酸。

12. 根据前述权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中产物通过如下步骤得到 / 可得到:
(i) 使含羟基羧酸化合物、无硫磷酸化剂、任选醇反应, 和任选 (ii) 使 (i) 的产物与胺或其混合物反应。

13. 根据前述权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中胺为支化的仲或叔单胺或其混合物。

14. 根据前述权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中醇为一元醇且其中一元醇含有 6-30 个碳原子。

15. 根据权利要求 14 的方法, 其中一元醇含有 8-20 个碳原子。

16. 根据权利要求 15 的方法, 其中一元醇含有 8-15 个碳原子。

17. 根据前述权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中醇为含有 6-40 个碳原子的支化醇。

18. 根据权利要求 17 的方法, 其中醇为含有 6-30 个碳原子的支化醇。

19. 根据权利要求 18 的方法, 其中醇为含有 8-20 个碳原子的支化醇。

20. 根据前述权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中含羟基羧酸化合物与醇的相对量可以为 1:0 至 0.2:0.8。

21. 根据权利要求 20 的方法, 其中含羟基羧酸化合物与醇的相对量可以为 0.9:0.1 至 0.4:0.6。

22. 根据前述权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中使无硫磷酸化剂或其反应性等价物与含羟基羧酸化合物和任选醇以 1-2.5 摩尔羟基 / 1 摩尔来自无硫磷酸化剂或其反应性等价物的磷的比反应。

23. 根据权利要求 22 的方法, 其中使无硫磷酸化剂或其反应性等价物与含羟基羧酸化合物和任选醇以 1.25-2 摩尔羟基 / 1 摩尔来自无硫磷酸化剂或其反应性等价物的磷的比反应。

含有抗磨剂的润滑组合物

发明领域

[0001] 本发明提供含有抗磨剂和具有润滑粘度的油的润滑组合物。本发明进一步涉及润滑组合物在机械装置如内燃机或传动装置 (driveline device) 中的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 熟知润滑油含有大量用于保护内燃机以防腐蚀、磨损、烟灰沉积和酸建立的表面活性添加剂 (包括抗磨剂、分散剂或清净剂)。通常,这类表面活性添加剂可能对发动机组件磨损 (在铁和铝基组件中)、轴承腐蚀或燃料经济性具有有害影响。用于发动机润滑油的常用抗磨添加剂为二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP)。认为 ZDDP 抗磨添加剂通过在金属表面上形成保护膜而保护发动机。ZDDP 还可能对燃料经济性和效率及铜腐蚀具有有害影响。因此,发动机润滑剂还可含有摩擦改进剂以避免 ZDDP 对燃料经济性的有害影响以及缓蚀剂以避免 ZDDP 对铜腐蚀的有害影响。其它添加剂也可提高铅腐蚀。

[0004] 另外,含有磷化合物和硫化合物的发动机润滑剂显示出部分地贡献颗粒物排放和其它污染物排放。另外,硫和磷倾向于毒害催化转化器中所用的催化剂,导致所述催化剂的性能降低。

[0005] 随着日益提高的对硫酸化灰分的形成和排放解除 (通常以降低 NO_x 形成、 SO_x 形成) 的控制,需要发动机油中降低的硫、磷和硫酸化灰分的量。因此,含磷抗磨剂如 ZDDP、过碱性清净剂如钙或镁磺酸盐和酚盐的量降低。因此,预期无灰添加剂如多元醇或含羟基酸的酯,包括甘油单油酸酯和烷氧基化胺提供摩擦性能。然而,观察到无灰摩擦改进剂在一些情况下可能提高金属,即铜或铅的腐蚀。铜和铅腐蚀可来自衍生自使用铜或铅的合金的轴承和其它金属发动机组件。因此,需要降低由无灰添加剂导致的腐蚀的量。

[0006] 加拿大专利 CA1183125 公开了含有酒石酸烷基酯的汽油发动机用润滑剂,其中烷基上的碳原子之和为至少 8。酒石酸酯被公开为抗磨剂。公开了酒石酸酯和 / 或酒石酰亚胺的其它参考文件包括国际公开 W02006/044411 和美国专利申请 2010/0190669、2010/0197536 和 2010/0093573,其用于需要降低的硫、硫酸化灰分和磷的量的内燃机。润滑组合物具有抗磨或抗疲劳性能。该润滑组合物适于道路车辆。

[0007] 美国专利 4, 237, 022 公开了用作润滑剂和燃料中的添加剂用于有效降低噪声和摩擦以及改进燃料经济性的酒石酰亚胺。

[0008] 美国专利 5, 338, 470 和国际公开 W02005/087904 公开了含有至少一种羟基羧酸酯或羟基聚羧酸 (特别是柠檬酸酯或甘醇酸乙酯) 的润滑剂。该润滑剂组合物具有抗磨或抗疲劳性能。

[0009] 国际申请 W02008/070307 公开了含有基于丙二酸酯的抗磨剂的发动机润滑剂。

[0010] 柠檬酸酯公开于美国专利申请 20050198894 中。

[0011] 美国专利 4, 436, 640 公开了通过两步骤反应制备的润滑剂抗磨剂,所述反应包括:(i) 使羟基乙酸与含有 1-6 个碳原子的醇反应,和 (ii) 使 (i) 的产物与五硫化二磷反应。该抗磨剂被报告用于凸轮随动装置 (cam-follower set)。

[0012] 预期衍生自硫代乙醇酸衍生物的润滑剂添加剂作为添加剂。来自硫代乙醇酸衍生

物的添加剂汇总于多个美国专利、日本专利申请和东德专利中。美国专利包括 4,157,970、4,863,622、5,132,034、5,215,549 和 6,127,327。日本专利申请包括 2005139238A、日本专利申请 10183161A、10130679A 和 05117680A。东德专利为 DD299533A5。

[0013] 对于动力传动装置(driveline power transmitting devices)如齿轮或变速器,尤其是车轴液(axle fluids)和手动车轴变速器液(MTF),存在满足多种且通常矛盾的润滑要求,同时提供耐久性和清洁度的非常具有挑战性的技术难题和解决方法。影响耐久性的重要参数之一是磷抗磨或特压添加剂在各种负荷和速度的条件下为装置提供适当保护时的效力。然而,许多磷抗磨或特压添加剂含有硫。由于日益提高的环境考虑,抗磨或特压添加剂中硫的存在变得较不理想。另外,许多含硫抗磨或特压添加剂由于存在大量挥发性硫物种而离析出硫,导致含有抗磨或特压添加剂的润滑组合物具有气味,而且可能对健康和环境有害。

[0014] 具有合适磷抗磨或特压添加剂平衡的润滑组合物以可控的沉积物形成和氧化稳定性提供给动力传动装置延长的寿命和效率。然而,许多所用抗磨或特压添加剂具有有限的氧化稳定性,形成沉积物或提高腐蚀。另外,许多磷抗磨或特压添加剂通常还含有硫,这产生可能有气味的含有磷抗磨或特压添加剂的润滑组合物。

[0015] 发明概述

[0016] 本发明的目的包括提供抗磨性能、摩擦改进(特别是提高燃料经济性)、降低的气味、改进的氧化稳定性或者铅或铜(通常铅)腐蚀抑制中的至少一项。

[0017] 如本文所用,对本文所述润滑组合物中存在的添加剂的量的提及基于无油,即活性物质的量提出。

[0018] 如本文所用,表述“(硫代)磷酸化剂或其反应性等价物”意指包括磷酸化剂、硫代磷酸化剂或其混合物。在一个实施方案中,磷酸化剂不含硫。如本文所用,表述“(硫代)磷酸化剂或其反应性等价物”可与表述“(硫代)磷酸化剂”互换使用。

[0019] 在一个实施方案中,本发明提供润滑组合物,其包含具有润滑粘度的油和通过如下步骤得到/可得到的产物:(i)使含羟基羧酸化合物、(硫代)磷酸化剂或其反应性等价物(可包括酰基卤、酯、酰胺、酐、盐、偏盐或其混合物),和任选醇(通常一元醇)反应,和任选(ii)使(i)的产物与胺或其混合物反应。

[0020] 在一个实施方案中,含羟基羧酸化合物可以为羟基羧酸或其衍生物或部分酯化多元醇,或其混合物。羟基羧酸的衍生物可包括酯、酰胺、或者酰胺或酯的偏盐(通常衍生物为偏酯)。

[0021] 含羟基羧酸化合物可以为含羟基羧酸或其衍生物(衍生物可包括酯、酰胺、或者酰胺或酯的偏盐(通常偏酯)),或衍生自部分酯化多元醇(例如甘油),或其混合物。在一个实施方案中,含羟基羧酸化合物可以为含羟基羧酸或其衍生物,或其混合物。在一个实施方案中,含羟基羧酸化合物可衍生自部分酯化多元醇(例如甘油)或其混合物。

[0022] (硫代)磷酸化剂或其反应性等价物可以与含羟基羧酸化合物和任选醇以任何顺序混合并反应。

[0023] 也可将(硫代)磷酸化剂或其反应性等价物本身以单一部分引入反应混合物中,或可将它以多个部分引入。因此,在一个实施方案中,制备反应产物(或中间体),其中使一部分(硫代)磷酸化剂或其反应性等价物与含羟基羧酸化合物和任选醇反应,其后加入第

二批磷酸化剂。

[0024] 在一个实施方案中,产物可通过使(i)的产物与胺或其混合物反应而得到/可得到。产物可以为含羟基羧酸化合物的磷酸酯(通常酯衍生物)的铵盐。例如,产物可以为羟基羧酸磷酸烷基酯二烷基铵盐(alkyl hydroxy-carboxylate phosphate dialkyl ammonium salt)或其混合物。

[0025] 在一个实施方案中,本发明提供润滑组合物,其包含具有润滑粘度的油和通过如下步骤得到/可得到的产物:(i)使含羟基羧酸化合物、(硫代)磷酸化剂或其反应性等价物在不存在醇下反应,和任选(ii)使(i)的产物与胺或其混合物反应。

[0026] 在一个实施方案中,本发明提供润滑组合物,其包含具有润滑粘度的油和通过如下步骤得到/可得到的产物:(i)使含羟基羧酸化合物、(硫代)磷酸化剂或其反应性等价物和醇(通常一元醇)反应,和任选(ii)使(i)的产物与胺或其混合物反应。在一个实施方案中,本发明提供润滑组合物,其中使(i)的产物进一步与胺或其混合物反应。

[0027] 在一个实施方案中,本发明提供润滑组合物,其包含具有润滑粘度的油和通过如下步骤得到/可得到的产物:(i)含羟基羧酸化合物、无硫磷酸化剂、任选醇反应,和任选(ii)使(i)的产物与胺或其混合物反应。

[0028] 在一个实施方案中,含羟基羧酸化合物可以为羟基羧酸或其衍生物、部分酯化多元醇,或其混合物。

[0029] 通过本文所述方法得到/可得到的产物可以以润滑组合物的0.01-5重量%,或0.05-2重量%,或0.1-1重量%,或0.2-0.5重量%存在。在一个实施方案中,该化合物可以以润滑组合物的0.2-0.5重量%存在。

[0030] 在一个实施方案中,本发明提供润滑内燃机的方法,其包括向内燃机中供入如本文所公开的润滑组合物。

[0031] 在一个实施方案中,本发明提供如本文所述润滑内燃机的方法,其中内燃机具有钢或铝合金或铝复合物表面。内燃机具有钢表面。

[0032] 在一个实施方案中,本发明提供如本文所述润滑内燃机的方法,其中内燃机具有具有铝合金、铝复合物或钢(即含铁)表面的气缸径、气缸体、活塞或活塞环。

[0033] 在一个实施方案中,本发明提供润滑传动装置的方法,其包括向传动装置中供入如本文所公开的润滑组合物。

[0034] 在一个实施方案中,本发明提供润滑组合物的用途,所述润滑组合物包含具有润滑粘度的油和通过如下步骤得到/可得到的产物:(i)使含羟基羧酸化合物、(硫代)磷酸化剂或其反应性等价物和任选醇(通常一元醇)反应,和任选(ii)使(i)的产物与胺或其混合物反应,其中所得产物为抗磨剂。本文所公开的产物可以为用于内燃机或传动装置的润滑组合物中的抗磨剂。

[0035] 发明详述

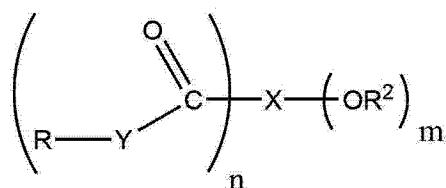
[0036] 本发明提供如上文所公开的润滑组合物和润滑内燃机或传动装置的方法。

[0037] 可使用的(硫代)磷酸化剂或其反应性等价物通常为五氧化二磷、五硫化二磷或其反应性等价物。五氧化二磷通常称为 P_2O_5 ,这是它的经验式,五硫化二磷通常称为 P_2S_5 ,这是它的经验式,即使认为两种分子至少部分地由更复杂的分子如 P_4O_{10} 或 P_4S_{10} 组成。这两种材料具有+5氧化态的磷。(硫代)磷酸化剂或其反应性等价物可包括 $POCl_3$ 、 P_2O_5 、 P_4O_{10} 、多

磷酸、 P_2S_5 或 P_4S_{10} 或其混合物。在一个实施方案中,(硫代)磷酸化剂或其反应性等价物可以为无硫磷酸化剂,通常为 $POCl_3$ 、 P_2O_5 、 P_4O_{10} 或多磷酸。

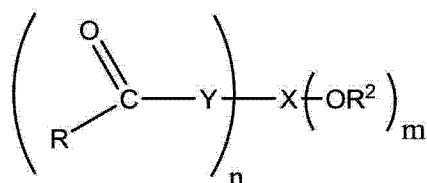
[0038] 含羟基羧酸化合物可包括下式表示的衍生自含羟基羧酸化合物的化合物:

[0039]



[0040] 或

[0041]



[0042] 其中:

[0043] n 和 m 独立地为 1-5 的整数;

[0044] X 为脂族或脂环族基团,或碳链中含有氧原子的脂族或脂环族基团,或上述类型的取代基团,所述基团含有至多 6 个碳原子且具有 $n+m$ 个有效连接点;

[0045] Y 各自独立地为 $-O-$ 、 $>NH$ 或 $>NR^1$,或两个 Y 一起表示在两个羰基之间形成的酰亚胺结构 $R-N<$ 的氮;且

[0046] R 和 R^1 各自独立地为氢或烃基,条件是至少一个 R 或 R^1 基团为烃基; R^2 各自独立地为氢、烃基或酰基,进一步条件是至少一个 $-OR^2$ 基团位于 X 内相对于至少一个 $-C(O)-Y-R$ 基团为 α 或 β 位的碳原子上,条件是至少一个 R^2 基团为氢。

[0047] 衍生自羟基羧酸的化合物可衍生自羟基乙酸(n 和 m 都等于 1)、苹果酸($n=2$, $m=1$)、酒石酸(n 和 m 都等于 2)、柠檬酸($n=3$, $m=1$)或其混合物。在一个实施方案中,衍生自羟基羧酸的化合物可衍生自酒石酸或羟基乙酸(通常酒石酸)。

[0048] 衍生自含羟基羧酸化合物的化合物可衍生自部分酯化多元醇(例如甘油)或其混合物。部分酯化多元醇可以为甘油单油酸酯或甘油二油酸酯。在一个实施方案中,酯化多元醇可以为甘油单油酸酯和甘油二油酸酯的混合物。

[0049] 醇包括一元醇和多元醇。醇的碳原子可以为线性、支化的或其混合物。当支化时,醇可以为格尔伯特醇或其混合物。支化醇可含有 6-40 或 6-30 或 8-20 个碳原子(通常 8-20 个碳原子)。

[0050] 格尔伯特醇可具有烷基,所述烷基包括以下:

[0051] 1) 含有 C_{15-16} 聚亚甲基的烷基,例如 2- C_{1-15} 烷基-十六烷基(例如 2-辛基十六烷基)和 2-烷基-十八烷基(例如 2-乙基十八烷基、2-十四烷基-十八烷基和 2-十六烷基十八烷基);

[0052] 2) 含有 C_{13-14} 聚亚甲基的烷基,例如 1- C_{1-15} 烷基-十四烷基(例如 2-己基十四烷基、2-癸基十四烷基和 2-十一烷基十三烷基)和 2- C_{1-15} 烷基-十六烷基(例如 2-乙基-十六烷基和 2-十二烷基十六烷基);

[0053] 3) 含有 C_{10-12} 聚亚甲基的烷基, 例如 2- C_{1-15} 烷基-十二烷基 (例如 2-辛基十二烷基) 和 2- C_{1-15} 烷基-十二烷基 (2-己基十二烷基和 2-辛基十二烷基)、2- C_{1-15} 烷基-十四烷基 (例如 2-己基十四烷基和 2-癸基十四烷基);

[0054] 4) 含有 C_{6-9} 聚亚甲基的烷基, 例如 2- C_{1-15} 烷基-癸基 (例如 2-辛基癸基) 和 2,4-二- C_{1-15} 烷基-癸基 (例如 2-乙基-4-丁基-癸基);

[0055] 5) 含有 C_{1-5} 聚亚甲基的烷基, 例如 2-(3-甲基己基)-7-甲基-癸基和 2-(1,4,4-三甲基丁基)-5,7,7-三甲基-辛基; 和

[0056] 6) 和两种或更多种支化烷基的混合物, 例如相当于丙烯低聚物 (六聚物至十一聚物)、乙烯/丙烯 (摩尔比 16:1-1:11) 低聚物、异丁烯低聚物 (五聚物至八聚物)、 C_{5-17} α -烯烃低聚物 (二聚物至六聚物) 的羰基合成醇的烷基残基。

[0057] 合适的支化一元醇的实例包括 2-乙基己醇、2-丁基辛醇、2-己基癸醇、2-辛基十二醇、2-癸基十四醇、异-十三醇、异辛醇、油醇、格尔伯特醇或其混合物。

[0058] 一元线性醇的实例包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一醇、十二醇、十三醇、十四醇、十五醇、十六醇、十七醇、十八醇、十九醇、二十醇或其混合物。在一个实施方案中, 一元醇含有 6-30, 或 8-20, 或 8-15 个碳原子 (通常 8-15 个碳原子)。

[0059] 醇可包括市售材料, 例如 Monsanto 的 **Oxo Alcohol[®] 7911**、**Oxo Alcohol[®] 7900** 和 **Oxo Alcohol[®] 1100**; ICI 的 **Alphanol[®] 79**; Condea (现今 Sasol) 的 **Nafol[®] 1620**、**Alfol[®] 610** 和 **Alfol[®] 810**; Ethyl Corporation 的 **Epal[®] 610** 和 **Epal[®] 810**; Shell AG 的 **Linevol[®] 79**、**Linevol[®] 911** 和 **Dobanol[®] 25 L**; Condea Augusta, Milan 的 **Lial[®] 125**; Henkel KGaA (现今 Cognis) 的 **Dehydad[®]** 和 **Lorol[®]** 以及 Ugine Kuhlmann 的 **Linopol[®] 7-11** 和 **Acropol[®] 91**。

[0060] 胺可以为线性或支化的伯、仲或叔胺, 或其混合物。胺可以为单胺或多胺, 通常为线性或支化的仲或叔单胺。在一个实施方案中, 胺可以为支化的仲或叔单胺, 或其混合物。

[0061] 胺可包括二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、二戊胺、二己胺、二庚胺、双-2-乙基己胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、甲基乙胺、乙基丁胺、N-甲基-1-氨基-环己烷、**Armeen[®] 2C** 和乙基戊胺。仲胺可以为环胺, 例如哌啶、哌嗪和吗啉。

[0062] 叔胺的实例包括三-正丁胺、三-正辛胺、三-癸胺、三-月桂胺、三-十六胺、三-(2-乙基己基) 胺和二甲基油胺 (**Armeen[®] DMOD**)。

[0063] 在一个实施方案中, 胺为混合物的形式。合适的胺混合物的实例包括 (i) 叔烷基上具有约 11 至约 14 个碳原子的伯胺, (ii) 叔烷基上具有约 14 至约 18 个碳原子的伯胺, 或 (iii) 叔烷基上具有约 18 至约 22 个碳原子的伯胺。叔烷基伯胺的其它实例包括叔丁胺、叔己胺、叔辛胺 (例如 1,1-二甲基己胺)、叔癸胺 (例如 1,1-二甲基辛胺)、叔十二胺、叔十四胺、叔十六胺、叔十八胺、叔二十四胺和叔二十八胺。

[0064] 在一个实施方案中,有用的胺混合物为“**Primene[®] 81R**”或“**Primene[®] JMT**”。**Primene[®] 81R**和**Primene[®] JMT**(二者均由Rohm & Haas或DowChemicals生产和出售)分别为C₁₁-C₁₄叔烷基伯胺和C₁₈-C₂₂叔烷基伯胺的混合物。

[0065] 在一个实施方案中,含羟基羧酸化合物、(硫代)磷酸化剂或其反应性等价物和醇可在30-100℃或40-70℃的温度下反应。反应可形成单-或二-磷酸酯。

[0066] 步骤(ii)中的胺的反应可在30-120℃或40-90℃的温度下进行。

[0067] 含羟基羧酸化合物与醇的相对摩尔量可以为1:0至0.2:0.8或0.9:0.1至0.4:0.6。在具有2个或更多羟基的含羟基羧酸化合物与醇(通常一元醇)的摩尔比为1:1时,羟基与磷原子的摩尔比>1:1。

[0068] 含羟基羧酸化合物(和任选醇)与(硫代)磷酸化剂或其反应性等价物以使得形成的产物混合物含有(硫代)磷酸官能的总量反应。即(硫代)磷酸化剂或其反应性等价物不完全转化成它的酯形式,而是保留至少一部分P-OH或P-SH酸性官能,这通过使用与含羟基羧酸化合物(和任选醇)的当量相比足量的(硫代)磷酸化剂或其反应性等价物实现。通常这意味着形成的产物混合物不含显著量的(硫代)磷酸三酯。特别是在某些实施方案中,(硫代)磷酸化剂或其反应性等价物(其可包含五氧化二磷)可与含羟基羧酸化合物(和任选醇)以1-2.5摩尔(或当量)(或1.25-2摩尔,或1.5摩尔)羟基每1摩尔来自(硫代)磷酸化剂或其反应性等价物的磷的比反应。

[0069] 在使用P₂O₅说明的稍稍过于简化的示意图中,磷酸化剂与醇的反应可如下表示:

[0070] $3ROH + P_2O_5 \rightarrow (RO)_2P(=O)OH + RO-P(=O)(OH)_2$

[0071] 其中ROH表示(i)含羟基羧酸化合物,或(ii)含羟基羧酸化合物与醇(通常一元醇)的混合物的羟基。如下文所见,残余磷酸官能可至少部分地与胺反应。

[0072] 产物可在溶剂的存在或不存在下形成。

[0073] 芳族烃溶剂的实例包括芳族烃溶剂,包括**Shellsolv AB[®]**(由Shell Chemical Company市售);和甲苯提取物、二甲苯Aromatic200、Aromatic150、Aromatic100、Solvesso200、Solvesso150、Solvesso100、**HAN 857[®]**(都由Exxon Chemical Company市售),或其混合物。其它芳族烃溶剂包括二甲苯、甲苯或其混合物。

[0074] 具有润滑粘度的油

[0075] 润滑组合物包含具有润滑粘度的油。这类油包括天然和合成油,衍生自加氢裂化、氢化或加氢精制的油,未精炼、精炼、再精炼油及其混合物。未精炼、精炼和再精炼油的更详细描述在国际公开W02008/147704,第[0054]-[0056]段中提供。天然和合成润滑油的更详细描述分别描述于W02008/147704的第[0058]-[0059]段中。合成油还可通过费托反应制备,且通常可以为加氢异构化的费托烃或蜡。在一个实施方案中,油可通过费托气至液合成程序制备以及其它气至液油。

[0076] 具有润滑粘度的油也可如“Appendix E-API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils”的2008年4月版本,第1.3部分,小标题1.3. “Base Stock Categories”所述定义。在一个实施方案中,具有润滑粘度的油可以为API组II或组III油。

[0077] 存在的具有润滑粘度的油的量通常为从 100 重量 % 中减去本发明化合物和其它性能添加剂的量之和后的余量。

[0078] 润滑组合物可以为浓缩物和 / 或完全配制润滑剂的形式。如果本发明润滑组合物 (包含本文所公开的添加剂) 为浓缩物的形式 (其可以与其它油结合以完全或部分地形成最终润滑剂), 则这些添加剂与具有润滑粘度的油和 / 或与稀释油之比包括以重量计 1:99-99:1, 或以重量计 80:20-10:90 的范围。

[0079] 其它性能添加剂

[0080] 润滑组合物可通过将本文所述方法的产物任选在其它性能添加剂 (如下文所述) 的存在下加入具有润滑粘度的油中而制备。

[0081] 本发明润滑组合物任选包含其它性能添加剂。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、摩擦改进剂、抗磨剂、缓蚀剂、分散剂、分散剂粘度改进剂、特压剂、抗氧化剂、抑泡剂、破乳剂、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。

[0082] 抗氧化剂包括硫化烯烃、二芳基胺或烷基化二芳基胺、受阻酚、钼化合物 (例如二硫代氨基甲酸钼)、羟基硫醚或其混合物。在一个实施方案中, 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 0.1-10 重量 %, 或 0.5-5 重量 %, 或 0.5-3 重量 %, 或 0.3-1.5 重量 % 存在。

[0083] 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。

[0084] 受阻酚抗氧化剂通常含有仲丁基和 / 或叔丁基作为位阻基团。苯基可进一步被烃基 (通常线性或支化烷基) 和 / 或连接在第二芳族基团上的桥联基团取代。合适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, 并可包括例如来自 Ciba 的 IrganoxTM L-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。

[0085] 可用作抗氧化剂的二硫代氨基甲酸钼的实例包括例如由 R. T. Vanderbilt Co., Ltd. 以商品名 Vanlube822TM 和 MolyvanTM A 出售, 以及以商品名 Adeka Sakura-LubeTM S-100、S-165、S-600 和 525 出售的商业材料, 或其混合物。

[0086] 在一个实施方案中, 润滑组合物进一步包含粘度改进剂。粘度改进剂是本领域中已知的并可包括氢化苯乙烯 - 丁二烯橡胶、乙烯 - 丙烯共聚物、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、氢化苯乙烯 - 异戊二烯聚合物、氢化二烯聚合物、聚烷基苯乙烯、聚烯烃、马来酸酐 - 烯烃共聚物的酯 (例如国际申请 W02010/014655 所述那些)、马来酸酐 - 苯乙烯共聚物的酯, 或其混合物。

[0087] 分散剂粘度改进剂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公开 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) 或国际公开 W02006/015130 (参见第 2 页，第 [0008] 段，且制备实施例描述于第 [0065]-[0073] 段中) 中所述那些。

[0088] 在一个实施方案中，本发明润滑组合物进一步包含分散剂粘度改进剂。分散剂粘度改进剂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。

[0089] 润滑组合物可进一步包含分散剂或其混合物。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，分散剂可作为单一分散剂存在。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。

[0090] 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，脂族多胺可选自由乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、多胺釜脚及其混合物组成的组。

[0091] 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）和胺如二胺，（通常二乙烯胺）或多胺（通常四亚乙基五胺）反应的聚异丁烯琥珀酸。

[0092] 分散剂可以为 N- 取代的长链烯基琥珀酰亚胺。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 750-2500 的数均分子量。琥珀酰亚胺分散剂和它们的制备例如公开于美国专利 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。

[0093] 也可将分散剂通过常规方法通过与多种试剂中的任一种反应而后处理。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、烃取代的琥珀酸酐、马来酸酐、腈、环氧化物和磷化合物。在一个实施方案中，将后处理的分散剂硼酸化。在一个实施方案中，使后处理的分散剂与二巯基噻二唑反应。在一个实施方案中，使后处理的分散剂与磷酸或亚磷酸反应。

[0094] 分散剂以 0.01-20 重量%，或 0.1-15 重量%，或 0.1-10 重量%，或 1-6 重量%，或 1-3 重量% 的润滑组合物存在。

[0095] 在一个实施方案中，本发明提供进一步包含过碱性含金属清净剂的润滑组合物。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。

[0096] 过碱性含金属清净剂可选自由不含硫酚盐、含硫酚盐、磺酸盐、salixarate、水杨酸盐及其混合物或其硼酸化等效物组成的组。可将过碱性清净剂用硼酸化剂如硼酸硼酸

化。

[0097] 过碱性含金属清净剂还可包括与包含酚盐和 / 或磺酸盐组分的混合表面活性剂体系形成的“混杂”清净剂,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,如例如美国专利 6, 429, 178 ;6, 429, 179 ;6, 153, 565 ;和 6, 281, 179 所述。如果例如使用混杂磺酸盐 / 酚盐清净剂,则认为混杂清净剂分别相当于引入的单独酚盐和磺酸盐的量,如酚盐和磺酸盐皂的量。

[0098] 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,磺酸盐清净剂可以为具有至少 8 的金属比的主要线性烷基苯磺酸盐清净剂,如美国专利申请 2005065045 (授权为 US7, 407, 919) 的第 [0026]-[0037] 段中。主要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。

[0099] 通常过碱性含金属清净剂可以为钙或镁过碱性清净剂。

[0100] 过碱性清净剂是本领域中已知的。过碱性材料,也称为过碱性或超碱性盐,通常为单相均匀牛顿体系,其特征是金属含量超过根据金属和与金属 (通常金属碱) 反应的具体酸性有机化合物的化学计量会存在的。过碱性材料通过酸性材料 (通常无机酸或低级羧酸,优选二氧化碳) 与包含酸性有机化合物、反应介质、化学计量过量的金属碱和促进剂如氯化钙、乙酸、苯酚或醇的混合物反应而制备,所述反应介质包含至少一种用于所述酸性有机材料的惰性有机溶剂 (矿物油、石脑油、甲苯、二甲苯等)。酸性有机材料通常具有足够的碳原子数以提供在油中的溶解度。过量金属的量通常根据金属比表示。术语“金属比”为金属的总当量与酸性有机化合物的当量之比。中性金属盐具有 1 的金属比。具有与正盐中存在的 3.5 倍一样多的金属的盐具有 3.5 当量的金属过量,或 4.5 的比。术语“金属比”还解释于标题为“Chemistry and Technology of Lubricants”的标准教科书,第 2 版, R. M. Mortier 和 S. T. Orszulik 编辑, Copyright1997 中。

[0101] 在一个实施方案中,摩擦改进剂可选自由胺的长链脂肪酸衍生物、长链脂肪酯或长链脂肪环氧化物的衍生物;脂肪咪唑啉;烷基磷酸的胺盐;脂肪烷基酒石酸盐;脂肪烷基酒石酰亚胺;脂肪烷基酒石酰胺;脂肪甘醇酸酯;和脂肪羟乙酰胺组成的组。摩擦改进剂可以以润滑组合物的 0-6 重量 %, 或 0.01-4 重量 %, 或 0.05-2 重量 %, 或 0.1-2 重量 % 存在。

[0102] 如本文所用,与摩擦改进剂有关的术语“脂肪烷基”或“脂肪”意指具有 10-22 个碳原子的碳链,通常直碳链。

[0103] 合适摩擦改进剂的实例包括胺的长链脂肪酸衍生物、脂肪酯或脂肪环氧化物;脂肪咪唑啉如羧酸和聚亚烷基多胺的缩合产物;烷基磷酸的胺盐;脂肪烷基酒石酸盐;脂肪烷基酒石酰亚胺;脂肪烷基酒石酰胺;脂肪膦酸盐;脂肪亚磷酸盐;硼酸化磷脂、硼酸化脂肪环氧化物;甘油酯;硼酸化甘油酯;脂肪胺;烷氧基化脂肪胺;硼酸化烷氧基化脂肪胺;羟基和聚羟基脂肪胺,包括叔羟基脂肪胺;羟基烷基酰胺;脂肪酸的金属盐;烷基水杨酸盐的金属盐;脂肪咪唑啉;脂肪乙氧基化醇;羧酸和聚亚烷基多胺的缩合产物;或脂肪酸与胍、氨基胍、脲或硫脲及其盐的反应产物。

[0104] 摩擦改进剂还可包括材料如硫化脂肪化合物和烯烃、二烷基二硫代磷酸铝、二硫代氨基甲酸铝、多元醇和脂肪酸的向日葵油或豆油单酯。

[0105] 在一个实施方案中,摩擦改进剂可以为长链脂肪酸酯。在另一实施方案中,长链脂肪酸酯可以为单酯,在另一实施方案中,长链脂肪酸酯可以为(三)甘油酯。

[0106] 润滑组合物任选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、酒石酸盐、酒石酰亚胺、磷化合物的油溶性胺盐、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)、亚磷酸盐(例如二丁基亚磷酸盐)、膦酸盐、含硫代氨基甲酸酯的化合物,例如硫代氨基甲酸酯、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公开 W02006/044411 或加拿大专利 CA1183125 所公开的酒石酸盐或酒石酰亚胺。酒石酸盐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为至少 8。在一个实施方案中,抗磨剂可包含如美国专利申请 20050198894 所公开的柠檬酸盐。

[0107] 另一类抗磨添加剂包括如 US7727943 和 US20060014651 所公开的油溶性钛化合物。油溶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这些功能中的多于一种。在一个实施方案中,油溶性钛化合物为钛(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 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,钛化合物包括连 1,2-二醇或多元醇的醇盐。在一个实施方案中,1,2-连二醇包括甘油的脂肪酸单酯,通常脂肪酸为油酸。

[0108] 在一个实施方案中,油溶性钛化合物为钛羧酸盐。在一个实施方案中,钛(IV)羧酸盐为新癸酸钛。

[0109] 在一个实施方案中,油溶性钛化合物可以以提供 0-1500 重量 ppm 钛或 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。

[0110] 可溶于油中的特压(EP)剂包括含硫和含氯硫的 EP 剂、分散剂(通常为琥珀酰亚胺分散剂)的 CS₂衍生物或二巯基噻二唑、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二硫、双(氯苄基)二硫化物、二丁基三硫、二丁基四硫、油酸的硫化甲酯、硫化烷基苯酚、硫化二戊烯、硫化萘烯和硫化迪尔斯阿尔德加合物;磷硫化烃(phosphosulphurised hydrocarbons)如硫化磷与松节油或油酸甲酯的反应产物;磷酸酯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、亚磷酸二硬脂酰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,其后进一步与 P₂O₅反应的反应产物的胺盐;及其混合物(如 US3,197,405 所述)。

[0111] 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、丙烯酸 2-乙基己酯和任选乙酸乙烯酯的共聚物;破乳剂,包括氯化聚硅氧烷、磷酸三烷基酯、聚乙二醇、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯和(氧化乙烯-氧化丙烯)聚合物。

[0112] 可用于本发明组合物中的倾点下降剂包括聚 α 烯烃、马来酸酐-苯乙烯共聚物、聚(甲基)丙烯酸酯、聚丙烯酸酯或聚丙烯酰胺。

[0113] 破乳剂包括磷酸三烷基酯,和乙二醇、氧化乙烯、氧化丙烯的各种聚合物和共聚物,或其混合物。

[0114] 金属减活剂包括苯并三唑的衍生物（通常为甲基苯基三唑）、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或二巯基噻二唑（DMTD）。金属减活剂也可描述为缓蚀剂。

[0115] 密封溶胀剂包括环丁烯砜衍生物 Exxon Necton-37™(FN1380) 和 Exxon Mineral Seal Oil™(FN3200)。

[0116] 工业应用

[0117] 本发明润滑组合物可用于内燃机、传动装置、液压系统、润滑脂、涡轮机或致冷剂中。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。增稠剂可包括简单的金属皂增稠剂、皂配合物、非皂增稠剂、这类酸官能化油的金属盐、聚脲和双脲增稠剂、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。

[0118] 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。

[0119] 铝表面可衍生自铝合金，其可以为共晶或过共晶铝合金（例如衍生自硅酸铝、铝氧化物或其它陶瓷材料的那些）。铝表面可存在于具有铝合金或铝复合物的气缸径、气缸体、活塞或活塞环上。

[0120] 内燃机可具有或不具有废气循环系统。内燃机可安装有排放控制系统或涡轮增压器。排放控制系统的实例包括柴油颗粒过滤器（DPF），或使用选择性催化还原（SCR）的系统。

[0121] 在一个实施方案中，内燃机可以为柴油发动机（通常为重型柴油机）、汽油发动机、天然气发动机、混合汽油 / 醇发动机或氢气内燃机。在一个实施方案中，内燃机可以为柴油发动机，在另一实施方案中为汽油发动机。在一个实施方案中，内燃机可以为重型柴油机。

[0122] 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（system oil）（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。

[0123] 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、磷或硫酸化灰分（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 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 200-600ppm。总硫酸化灰分含量可以为润滑组合物的 0.3-1.2 重量 %，或 0.5-1.1 重量 %。在一个实施方案中，硫酸化灰分含量可以为润滑组合物的 0.5-1.1 重量 %。

[0124] 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：(i) 润滑组合物的 0.5 重量 % 或更少的硫含量，(ii) 润滑组合物的 0.12 重量 % 或更少的磷含量，和 (iii) 润滑组合物的 0.5-1.1 重量 % 的硫酸化灰分含量。

[0125] 发动机润滑组合物可进一步包含其它添加剂。在一个实施方案中，本发明提供润

滑组合物,其进一步包含如下的至少一种:分散剂、抗磨剂、分散剂粘度改进剂(不同于本发明化合物)、摩擦改进剂、粘度改进剂、抗氧化剂、过碱性清净剂或其混合物。在一个实施方案中,本发明提供润滑组合物,其进一步包含如下的至少一种:聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂、抗磨剂、分散剂粘度改进剂、摩擦改进剂、粘度改进剂(通常为烯烃共聚物如乙烯-丙烯共聚物)、抗氧化剂(包括酚类和胺类抗氧化剂)、过碱性清净剂(包括过碱性磺酸盐和酚盐)或其混合物。

[0126] 在一个实施方案中,发动机润滑组合物可以为进一步包含钼化合物的润滑组合物。钼化合物可以为抗磨剂或抗氧化剂。钼化合物可选自二烷基二硫代磷酸钼、二硫代氨基甲酸钼、钼化合物的胺盐及其混合物。钼化合物可提供给润滑组合物 0-1000ppm,或 5-1000ppm,或 10-750ppm、5-300ppm,或 20-250ppm 的钼。

[0127] 发动机润滑组合物可进一步包含含磷抗磨剂。通常,含磷抗磨剂可以为二烷基二硫代磷酸锌、亚磷酸盐、磷酸盐、膦酸盐,和磷酸铵盐,或其混合物。二烷基二硫代磷酸锌是本领域已知的。抗磨剂可以以润滑组合物的 0-3 重量%,或 0.1-1.5 重量%,或 0.5-0.9 重量%存在。

[0128] 过碱性清净剂可以以 0-15 重量%,或 0.1-10 重量%,或 0.2-8 重量%,或 0.2-3 重量%存在。例如在重型柴油机中,清净剂可以以润滑组合物的 2-3 重量%存在。对于客车发动机,清净剂可以以润滑组合物的 0.2-1 重量%存在。在一个实施方案中,发动机润滑组合物进一步包含至少一种具有至少 3,或至少 8,或至少 15 的金属比的过碱性清净剂。

[0129] 用于发动机润滑组合物的有用缓蚀剂包括 W02006/047486 的第 5-8 段所述那些、辛酸辛胺、十二碳烯基琥珀酸或酐和脂肪酸如油酸与多胺的缩合产物。在一个实施方案中,缓蚀剂包括 **Synalox**[®] 缓蚀剂。**Synalox**[®] 缓蚀剂可以为氧化丙烯的均聚物或共聚物。**Synalox**[®] 缓蚀剂更详细地描述于 Dow Chemical Company 公布的 Form No. 118-01453-0702AMS 产品册中。该产品册标题为“SYNALOX 润滑剂, High-Performance Polyglycols for Demanding Applications”。

[0130] 在一个实施方案中,本发明润滑组合物进一步包含分散剂粘度改进剂。分散剂粘度改进剂可以以润滑组合物的 0-5 重量%,或 0-4 重量%,或 0.05-2 重量%,或 0.2-1.2 重量%存在。

[0131] 在不同的实施方案中,发动机润滑组合物可具有如下表所公开的组成:

[0132]

添加剂	实施方案(重量%)		
	A	B	C
本发明产物	0.01-5	0.05-2	0.1-1
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
摩擦改进剂	0.01-6	0.05-4	0.1-2
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

[0133] 传动装置

[0134] 在一个实施方案中,本发明方法和润滑组合物可适用于传动装置。传动装置包括齿轮油、车轴油、驱动轴油、牵引油、手动变速器油、自动变速器油或非公路用油(例如农用拖拉机油)中的至少一种。在一个实施方案中,本发明提供润滑可含有或不含有同步器系统的手动变速器的方法。在一个实施方案中,本发明提供润滑自动变速器的方法。在一个实施方案中,本发明提供润滑车轴的方法。

[0135] 用于传动装置的润滑组合物具有润滑组合物的大于 0.05 重量%,或 0.4-5 重量%,或 0.5-3 重量%、0.8-2.5 重量%、1-2 重量%、0.075-0.5 重量%,或 0.1-0.25 重量%的硫含量。

[0136] 用于传动装置的润滑组合物可具有 100-5000ppm,或 200-4750ppm、300-4500ppm,或 450-4000ppm 的磷含量。

[0137] 自动变速器包括连续变速装置(CVT)、无级变速器(IVT)、环式变速器、连续滑转矩离合器(CSTCC)、有级自动变速器,或双离合变速器(DCT)。

[0138] 自动变速器可含有连续滑转矩离合器(CSTCC)、湿式启动换档离合器(wet start and shifting clutch)且在一些情况下还可包含金属或复合材料同步器。

[0139] 双离合变速器或自动变速器也可并入电动装置以提供混合动力驱动。

[0140] 手动变速器润滑剂可用于手动齿轮箱中,所述手动齿轮箱可以为非同步的或可含有同步器机制。齿轮箱可以为独立的,或可另外含有分动箱、行星齿轮系统、差速器、防滑差速器或扭矩矢量控制装置(torque vectoring device)中的任一种,其可通过手动变速器液润滑。

[0141] 齿轮油或车轴油可用于带行星齿轮轮毂减速器的驱动桥(planetary hub reduction axle)、轻型高通过性车辆(utility vehicle)中的机械式动力转向和分动箱、同步器换档变速器、取力齿轮、带防滑差速器的驱动桥和带行星齿轮轮毂减速器的齿轮箱中。

[0142] 如果本发明润滑组合物适于传动装置,则可使用如先前一般描述的琥珀酰亚胺分散剂。在一个实施方案中,琥珀酰亚胺分散剂可以为 N-取代的长链链烯基琥珀酰亚

胺。长链链烯基琥珀酰亚胺可包括聚异丁烯琥珀酰亚胺,其中衍生出它的聚异丁烯具有 350-5000,或 500-3000,或 750-1150 的数均分子量。

[0143] 在一个实施方案中,用于传动装置的分散剂可以为后处理分散剂。可将分散剂用二巯基噻二唑任选在磷化合物、芳族化合物的二羧酸和硼酸化剂中的一种或多种的存在下后处理。

[0144] 在一个实施方案中,后处理分散剂可通过将链烯基琥珀酰亚胺或琥珀酰亚胺清净剂用磷酸和水加热以将酯部分水解而形成。这类后处理分散剂例如公开于美国专利 5,164,103 中。

[0145] 在一个实施方案中,后处理分散剂可通过制备分散剂与二巯基噻二唑的混合物并将混合物加热至约 100°C 以上而制备。这类后处理分散剂例如公开于美国专利 4,136,043 中。

[0146] 在一个实施方案中,可将分散剂后处理以形成所制备的产物,包括将如下组分一起加热:(i) 分散剂(通常为琥珀酰亚胺),(ii) 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑或烃基取代的 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑,或其低聚物,(iii) 硼酸化剂(类似于上述那些);和(iv) 任选芳族化合物的二羧酸,其选自 1,3-二酸和 1,4-二酸(通常为对苯二甲酸),或(v) 任选磷酸化合物(包括磷酸或亚磷酸),所述加热足以提供(i)、(ii)、(iii)和任选(iv)或任选(v)的产物,其可溶于具有润滑粘度的油中。这类后处理分散剂例如公开于国际申请 WO2006/654726A 中。

[0147] 合适的二巯基噻二唑包括 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑或烃基取代的 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑。在几个实施方案中,烃基取代基上的碳原子数包括 1-30、2-25、4-20,或 6-16。合适 2,5-双(烷基-二硫代)-1,3,4-噻二唑的实例包括 2,5-双(叔辛基二硫代)-1,3,4-噻二唑、2,5-双(叔壬基二硫代)-1,3,4-噻二唑、2,5-双(叔癸基二硫代)-1,3,4-噻二唑、2,5-双(叔十一烷基二硫代)-1,3,4-噻二唑、2,5-双(叔十二烷基二硫代)-1,3,4-噻二唑、2,5-双(叔十三烷基二硫代)-1,3,4-噻二唑、2,5-双(叔十四烷基二硫代)-1,3,4-噻二唑、2,5-双(叔十五烷基二硫代)-1,3,4-噻二唑、2,5-双(叔十六烷基二硫代)-1,3,4-噻二唑、2,5-双(叔十七烷基二硫代)-1,3,4-噻二唑、2,5-双(叔十八烷基二硫代)-1,3,4-噻二唑、2,5-双(叔十九烷基二硫代)-1,3,4-噻二唑或 2,5-双(叔二十烷基二硫代)-1,3,4-噻二唑,或其低聚物。

[0148] 在一个实施方案中,油溶性磷胺盐抗磨剂包括含磷酸酯的胺盐或其混合物。含磷酸酯的胺盐包括磷酸酯及其胺盐;二烷基二硫代磷酸酯及其胺盐;亚磷酸盐;含磷酸酯、醚和酰胺的胺盐;磷酸或硫代磷酸的羟基取代二或三酯及其胺盐;磷酸或硫代磷酸的磷酸化羟基取代二或三酯及其胺盐;及其混合物。含磷酸酯的胺盐可单独或组合使用。

[0149] 在一个实施方案中,油溶性磷胺盐包括偏胺盐-偏金属盐化合物或其混合物。在一个实施方案中,磷化合物的分子中进一步包含硫原子。

[0150] 抗磨剂的实例可包括非离子磷化合物(通常为具有 +3 或 +5 氧化态的磷原子的化合物)。在一个实施方案中,磷化合物的胺盐可以为无灰,即不含金属的(在与其它组分混合以前)。

[0151] 可适用作胺盐的胺包括伯胺、仲胺、叔胺及其混合物。胺包括具有至少一个烃基,或者在某些实施方案中具有 2 或 3 个烃基的那些。烃基可含有 2-30 个碳原子,或者在其它

实施方案中, 8-26, 或 10-20, 或 13-19 个碳原子。

[0152] 伯胺包括乙胺、丙胺、丁胺、2-乙基己胺、辛胺和十二胺, 以及这类脂肪胺如正辛胺、正癸胺、正十二胺、正十四胺、正十六胺、正十八胺和油胺。其它有用的脂肪胺包括市售的脂肪胺, 例如 **“Armeen[®]”** 胺 (可由 Akzo Chemicals, Chicago, Illinois 得到的产品), 例如 Armeen C、Armeen O、Armeen OL、Armeen T、Armeen HT、Armeen S 和 Armeen SD, 其中字母符号表示脂肪基团, 例如椰油基、油基、牛脂基或硬脂基。

[0153] 合适仲胺的实例包括双-2-乙基己胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、二戊胺、二己胺、二庚胺、甲基乙胺、乙基丁胺和乙基戊胺。仲胺可以为环胺, 例如哌啶、哌嗪和吗啉。

[0154] 胺也可以为叔脂族伯胺。在这种情况下, 脂族基团可以为含有 2-30, 或 6-26, 或 8-24 个碳原子的烷基。叔烷基胺包括单胺, 例如叔丁胺、叔己胺、1-甲基-1-氨基-环己烷、叔辛胺、叔癸胺、叔十二胺、叔十四胺、叔十六胺、叔十八胺、叔二十四胺和叔二十八胺。

[0155] 在一个实施方案中, 磷酸胺盐包括具有 C_{11} - C_{14} 叔烷基伯基团的胺或其混合物。在一个实施方案中, 磷酸胺盐包括具有 C_{14} - C_{18} 叔烷基伯胺的胺或其混合物。在一个实施方案中, 磷酸胺盐包括具有 C_{18} - C_{22} 叔烷基伯胺的胺或其混合物。

[0156] 胺的混合物也可用于该任选抗磨剂中。在一个实施方案中, 有用的胺混合物为 **“Primene[®] 81R”** 和 **“Primene[®] JMT”**。Primene[®] 81R 和 Primene[®] JMT (二者均由 Rohm & Haas 或 Dow Chemicals 生产和出售) 分别为 C_{11} - C_{14} 叔烷基伯胺和 C_{18} - C_{22} 叔烷基伯胺的混合物。

[0157] 在一个实施方案中, 磷化合物的油溶性胺盐包括含磷化合物的无硫胺盐, 其可通过包括如下步骤的方法得到 / 可得到: 使胺与 (i) 磷酸的羟基取代二酯或 (ii) 磷酸的磷酸化羟基取代二-或三酯反应。这类化合物的更详细描述公开于国际申请 PCT/US08/051126 (或相当于美国申请 11/627405) 中。

[0158] 在一个实施方案中, 烷基磷酸酯的烃基胺盐为 C_{14} - C_{18} 烷基化磷酸与 Primene81R[™] (由 Rohm & Haas 或 Dow Chemicals 生产和出售) 的反应产物, 其中 Primene81R[™] 为 C_{11} - C_{14} 叔烷基伯胺的混合物。

[0159] 二烷基二硫代磷酸酯的烃基胺盐的实例包括异丙基、甲基-戊基 (4-甲基-2-戊基或其混合物)、2-乙基己基、庚基、辛基或壬基二硫代磷酸与乙二胺、吗啉或 Primene81R[™] 及其混合物的反应产物。

[0160] 在一个实施方案中, 二硫代磷酸可与环氧化物或二醇反应。该反应产物进一步与含磷酸、酐或低级酯反应。环氧化物包括脂族环氧化物或氧化苯乙烯。有用的环氧化物的实例包括氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化辛烯、氧化十二烯和氧化苯乙烯。在一个实施方案中, 环氧化物可以为氧化丙烯。二醇可以为具有 1-12, 或 2-6, 或 2-3 个碳原子的脂族二醇。二硫代磷酸、二醇、环氧化物、无机磷试剂及其反应方法描述于美国专利 No. 3, 197, 405 和 3, 544, 465 中。然后可将所得酸用胺盐化。合适的二硫代磷酸衍生物的实例通过在 58°C 下经 45 分钟将五氧化二磷 (约 64g) 加入 514g 0, 0-二 (4-甲基-2-戊基) 二硫代磷酸羟基丙酯 (通过二 (4-甲基-2-戊基) 二硫代磷酸与 1.3 摩尔氧化丙烯在 25°C 下反应而制备) 中而制备。可将混合物在 75°C 下加热 2.5 小时, 与硅藻土混合并在 70°C 下过滤。滤液含有 11.8 重量 % 磷、15.2 重量 % 硫和 87 的酸值 (溴酚蓝)。

[0161] 含二硫代氨基甲酸酯的化合物可通过二硫代氨基甲酸或盐与不饱和化合物反应而制备。含二硫代氨基甲酸酯的化合物也可通过使胺、二硫化碳和不饱和化合物同时反应而制备。一般而言,反应在 25-125°C 的温度下进行。

[0162] 可硫化以形成硫化烯烃的合适烯烃的实例包括丙烯、丁烯、异丁烯、戊烯、己烷、庚烯、辛烷、壬烯、癸烯、十一碳烯、十二碳烯、十一烷基、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和它们的二聚物、三聚物和四聚物是尤其有用的烯烃。或者,烯烃可以为二烯如 1,3-丁二烯和不饱和酯如丙烯酸丁酯的迪尔斯阿尔德加合物。

[0163] 另一类硫化烯烃包括脂肪酸及其酯。脂肪酸通常由植物油或动物油得到;且通常含有 4-22 个碳原子。合适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,脂肪酸由猪油、妥尔油、花生油、大豆油、棉子油、向日葵子油或其混合物得到。在一个实施方案中,将脂肪酸和 / 或酯与烯烃混合。

[0164] 用于传动装置的缓蚀剂包括 1-氨基-2-丙醇、胺,三唑衍生物,包括甲基三唑,二巯基噻二唑衍生物,辛酸辛酯,十二碳烯基琥珀酸或酐和 / 或脂肪酸如油酸与多胺的缩合产物。

[0165] 传动装置润滑组合物可含有可能被硼酸化或未硼酸化的过碱性清净剂。例如润滑组合物可含有硼酸化过碱性钙或镁磺酸盐清净剂,或其混合物。

[0166] 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公开的组成:

[0167]

添加剂	实施方案(重量%)			
	A	B	C	D
本发明产物	0.01-5	0.05-2	0.1-1	0.2-0.5
分散剂	1-4	2-7	0-5	1-6
特压剂	3-6	0-6	0-3	0-6
过碱性清净剂	0-1	0.01-2	0.5-6	0.01-2
抗氧化剂	0-5	0.01-2	0-3	0-2
抗磨剂	0.5-5	0.01-3	0.5-3	0.01-3
摩擦改进剂	0-5	0.01-5	0.1-1.5	0-5
粘度改进剂	0.1-70	0.1-15	1-60	0.1-70
任何其它性能添加剂	0-10	0-8	0-6	0-10
具有润滑粘度的油	至 100% 的余量	至 100% 的余量	至 100% 的余量	至 100% 的余量

[0168] 脚注:

[0169] 上表中的粘度改进剂也可被认为是具有润滑粘度的油的替代物。

[0170] 栏 A 可代表汽车或车轴齿轮润滑剂(axle gear lubricant)。

[0171] 栏 B 可代表自动变速器润滑剂。

[0172] 栏 C 可代表非公路用润滑剂。

[0173] 栏 D 可代表手动变速器润滑剂。

[0174] 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。

实施例

[0175] 制备实施例 1(Prep1):在 500ml 烧瓶中装入甘油单油酸酯 (356.54g) 和异辛醇 (1130g)。烧瓶装配有凸缘盖和夹、PTFE 搅拌器压盖、棒和顶置式搅拌器、热电偶、水冷冷凝器、氮气入口和粉末滴液漏斗。将烧瓶以 350rpm 搅拌加热至 50℃。将五氧化二磷 (141.9g) 在 N₂ 下装入滴液漏斗中,然后经 1 小时装入烧瓶中。将温度保持在 60℃ 以下。将烧瓶在 50℃ 下搅拌 18 小时。将真空 (2-4kPa, 20-40 毫巴) 施加于反应混合物 2 小时以除去挥发性组分并将磷酸酯中间体冷却至室温。

[0176] 制备实施例 2(Prep2):在 250ml 烧瓶中装入制备实施例 1 的产物 (30g) 和双 -2- 乙基己胺 (19.6g)。烧瓶装配有凸缘盖、PTFE 搅拌器压盖、搅拌棒和顶置式搅拌器、水冷冷凝器、氮气口和热电偶。将烧瓶以 200rpm 搅拌加热至 70℃,并保持 2 小时。然后将烧瓶冷却至环境温度。得到黄 / 橙色粘性液体。

[0177] 制备实施例 3(Prep3):在 500ml 烧瓶中装入 293.3g 酒石酸烷基酯 (其中酒石酸烷基酯通过将酒石酸用 90 份 :10 份的 (i) 线性 C₁₂₋₁₄ 醇和 (ii) 异十三醇的混合物酯化而得到)。烧瓶装配有凸缘盖和夹、PTFE 搅拌器压盖、棒和顶置式搅拌器、热电偶、水冷冷凝器、氮气入口和粉末滴液漏斗。将烧瓶以 350rpm 搅拌加热至 50℃。将 P₂O₅ (50g) 在 N₂ 下装入滴液漏斗中,然后经 1 小时装入烧瓶中,同时将温度保持在 60℃ 以下。将烧瓶在 50℃ 下搅拌 18 小时。然后在冷却至环境温度以前将产物真空蒸馏。得到深褐色液体。

[0178] 制备实施例 4(Prep4):将 30g 制备实施例 3 的产物随 11.9g 双 -2- 乙基己胺装入 250ml 烧瓶中。烧瓶装配有凸缘盖、PTFE 搅拌器压盖、搅拌棒和顶置式搅拌器、水冷冷凝器、氮气口和热电偶。将烧瓶以 200rpm 搅拌加热至 70℃,并保持 2 小时。得到黄 / 橙色粘性液体。

[0179] 制备实施例 5(Prep5):500mL3 颈圆底烧瓶装配有磁力搅拌器、热电偶和固体加料斗,其具有与氮气清洗管线的 2 颈连接器和起泡器以将系统保持在恒定氮气层下。将甘醇酸油酯 (200.21g) 装入烧瓶中并搅拌加热至 60℃。将五氧化二磷 (58.76g) 加入固体加料斗中并置于氮气层下。然后经 3 小时缓慢加入五氧化二磷,同时控制放热量以保持反应温度为 55-65℃。然后将反应在氮气清洗下冷却整夜。次日将混合物搅拌加热至 70℃ 保持 5 小时并冷却至室温。得到深褐色液体。

[0180] 制备实施例 6(Prep6):建立装配有磁力搅拌器、热电偶和压力均衡滴液漏斗与氮气清洗管线的 500mL3 颈圆底烧瓶。将 228.5g 制备实施例 5 的产物装入烧瓶中并在加热板上搅拌加热至 70℃。装入 155.65g 双 -2- 乙基己胺,其后用刮刀手动混合直至得到均匀材料。观察到 20℃ 的放热量,使反应温度达到 90℃。将烧瓶的内容物搅拌 10 分钟,然后冷却并保持氮气清洗整夜。将反应混合物搅拌加热至 70℃ 保持 6 小时。然后将产物通过助滤剂真空过滤 5 小时。

[0181] 制备实施例 7(Prep7):在 2L 烧瓶中装入正丁醇 (222g) 和苹果酸二乙酯 (295g)。烧瓶装配有凸缘盖和夹、PTFE 搅拌器压盖、棒和顶置式搅拌器、热电偶、水冷冷凝器、氮气入

口和粉末滴液漏斗。将烧瓶加热至 50℃,同时以 350rpm 搅拌。将五氧化二磷 (220g) 在 N₂ 下装入滴液漏斗中,然后经 1 小时 20 分钟装入烧瓶中。将温度保持在 60℃ 以下。将烧瓶在 50℃ 下搅拌 24 小时。将真空 (2-4kPa, 20-40 毫巴) 施加于反应混合物上 1 小时以除去挥发性组分,然后将磷酸酯中间体冷却至室温。

[0182] 制备实施例 8 (Prep8):在 2L 烧瓶中装入制备实施例 7 的产物 (402g)。烧瓶装配有凸缘盖、PTFE 搅拌器压盖、搅拌棒和顶置式搅拌器、水冷冷凝器、氮气口、热电偶和滴液漏斗。将烧瓶加热至 48℃。在滴液漏斗中装入双 -2- 乙基己胺 (532g),然后将其经 2 小时加入。将烧瓶以 200rpm 搅拌加热至 70℃,并保持 1.5 小时。然后将烧瓶冷却至环境温度。得到黄色粘性液体。

[0183] 制备实施例 9 (Prep9):在 2L 烧瓶中装入丁醇 (288.5g) 和甘醇酸丁酯 (294g)。烧瓶装配有凸缘盖和夹、PTFE 搅拌器压盖、棒和顶置式搅拌器、热电偶、水冷冷凝器、氮气入口和粉末滴液漏斗。将烧瓶以 350rpm 搅拌加热至 50℃。将五氧化二磷 (293g) 在 N₂ 下装入滴液漏斗中,然后经 1 小时 50 分钟装入烧瓶中。将温度保持在 60℃ 以下。将烧瓶在 50℃ 下搅拌 24 小时。然后将磷酸酯中间体冷却至室温。

[0184] 制备实施例 10 (Prep10):在 3L 烧瓶中装入制备实施例 9 的产物 (679g)。烧瓶装配有凸缘盖、PTFE 搅拌器压盖、搅拌棒和顶置式搅拌器、水冷冷凝器、氮气口、热电偶和滴液漏斗。将烧瓶加热至 48℃。将滴液漏斗中装入双 -2- 乙基己胺 (595g),然后将其经 2 小时加入。将烧瓶以 200rpm 搅拌加热至 70℃,并保持 2 小时。然后将烧瓶冷却至环境温度。得到黄色粘性液体。

[0185] 制备实施例 11 (Prep11):在 2L 烧瓶中装入 4- 甲基戊 -2- 醇 (408g) 和甘醇酸丁酯 (264g)。烧瓶装配有凸缘盖和夹、PTFE 搅拌器压盖、棒和顶置式搅拌器、热电偶、水冷冷凝器、氮气入口和粉末滴液漏斗。将烧瓶以 350rpm 搅拌加热至 50℃。将五氧化二磷 (293g) 在 N₂ 下装入滴液漏斗中,然后经 1 小时 15 分钟装入烧瓶中。将温度保持在 60℃ 以下。将烧瓶在 50℃ 下搅拌 19 小时。将真空 (2-4kPa, 20-40 毫巴) 施加于反应混合物上 2 小时以除去挥发性组分,并将磷酸酯中间体冷却至室温。

[0186] 制备实施例 12 (Prep12):在 3L 烧瓶中装入制备实施例 11 的产物 (800g)。烧瓶装配有凸缘盖、PTFE 搅拌器压盖、搅拌棒和顶置式搅拌器、水冷冷凝器、氮气口、热电偶和滴液漏斗。将烧瓶加热至 48℃。在滴液漏斗中装入双 -2- 乙基己胺 (821g),然后将其经 3.5 小时加入。将烧瓶以 200rpm 搅拌加热至 70℃,并保持 2 小时。然后将烧瓶冷却至环境温度。得到黄色粘性液体。

[0187] 制备含有抗氧化剂 (受阻酚和烷基化二苯胺的混合物)、过碱性磺酸钙清净剂、琥珀酰亚胺分散剂且进一步含有磷来源的一系列 SAE 5W-30 发动机润滑剂。磷通过二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP) 或本发明产物提供。所制备润滑剂的含磷添加剂汇总如下:

[0188]

SAE 5W-30 润滑剂	磷来源	提供的磷 (ppm)
CE1	ZDDP	600
LUB1	Prep4	600

LUB2	Prep6	600
LUB3	Prep2	600
LUB4*	Prep2	600
CE2	ZDDP	1000
LUB5	Prep4	1000
LUB6	Prep2	1000
LUB7	Prep6	1000

[0189] 脚注：

[0190] * 表示润滑剂进一步含有 0.5 重量 % 酒石酸油酯。

[0191] 在可由 PCS Instruments 得到的程序升温高频往复试验机 (HFRR) 中评估 SAE 5W-30 润滑剂的边界润滑摩擦性能和磨损。评估的 HFRR 条件为 200g 载荷、75 分钟持续时间、1000 μm 冲程、20Hz 频率,和在 40°C 下 15 分钟,然后以 2°C / 分钟的速率将温度升高至 160°C 的温度程序。接触电势通过将小电势施加在上部与下部试样之间而测量。试样为钢发动机部件或以商标 **Alusil**[®] 市售的硅酸铝发动机部件。如果仪器测量到施加的全部电势,这表示上部与下部试样之间的电绝缘层,这通常解释为表面上化学保护膜的形成。如果没有形成保护膜,则上部与下部试样之间存在金属-金属接触且测量的电势降至 0。中间值表示部分或不完全保护膜。接触电势通常表示为所施加电势的百分数并称为膜厚度百分数。所得磨损和接触电势 (C. o. F) 结果显示于下表中：

[0192]	SAE 5W-30 润滑剂	钢发动机部件 磨痕(μm)	钢发动机部件 C.o.F	Al 发动机部件 磨痕(μm)
	CE1	215	0.122	250
[0192]	LUB1	190	0.117	219
	LUB2	198	0.114	208
	LUB3	202	0.115	223
[0192]	CE2	224	0.131	271
	LUB5	198	0.117	224
	LUB6	213	0.118	228

[0193] 脚注：

[0194] C. o. F= 摩擦系数 Al= 以商标 **Alusil**[®] 市售的发动机部件

[0195] 以上结果表明与含有 ZDDP 的参比润滑剂相比,本发明产物能够降低磨损和摩擦中的至少一种。

[0196] 制备含有油胺、过碱性磺酸钙清净剂且进一步含有磷来源的一系列 SAE 80W-90 齿轮油润滑剂。磷通过本发明产物提供。所制备润滑剂的含磷添加剂汇总如下：

[0197]

SAE 80W-90 润滑剂	磷来源	提供的磷 (ppm)
CE3	无	306
LUB7	Prep8	290
LUB8	Prep10	309
LUB9	Prep12	317
CE4	无	506

[0198]

LUB10	Prep8	568
LUB11	Prep10	543
LUB12	Prep12	558

[0199] 使用可由 PCS Instruments 得到的高频往复试验机 (HFRR) 评估 SAE80W-90 润滑剂的磨损。评估的 HFRR 条件为 100g 载荷、60 分钟持续时间、1000 μm 冲程、20Hz 频率,和在 100°C 温度的等温条件下运行。所得磨损结果显示于下表中：

[0200]

SAE 80W-90 润滑剂	齿轮油磨痕 (μm)
CE3	197
LUB7	141
LUB8	127
LUB9	130
CE4	165
LUB10	141
LUB11	131

LUB12	136
-------	-----

[0201] 以上结果表明当用于齿轮油中时,本发明产物能够降低磨损。

[0202] 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剂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剂组合物。

[0203] 如本文所用,术语“烷(链烯)基”包括烷基和链烯基。

[0204] 将以上提及的各文件通过引用并入本发明。除实施例中,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。

[0205] 如本文所用,术语“烃基取代基”或“烃基”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:烃取代基,包括脂族、脂环族和芳族取代基;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的取代基;和杂取代基,即类似地具有主要烃性质,但在环或链中含有不同于碳的取代基。术语“烃基取代基”或“烃基”的更详细定义描述于国际公开 W02008147704 的第 [0118]-[0119] 段中。

[0206] 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。