



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 103209984 B

(45)授权公告日 2016.09.07

(21)申请号 201180051768.6

(22)申请日 2011.08.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103209984 A

(43)申请公布日 2013.07.17

(30)优先权数据
61/378,425 2010.08.31 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.04.26

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2011/048917 2011.08.24

(87)PCT国际申请的公布数据
W02012/030594 EN 2012.03.08

(73)专利权人 路博润公司
地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 D·J·纳普顿 W·R·S·巴顿
D·J·阿瑟路德

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 张蓉珺 林柏楠

(51)Int.Cl.
C07F 9/09(2006.01)
C10M 137/08(2006.01)

(56)对比文件
CN 101589131 A, 2009.11.25, 权利要求1-27, 说明书第6页, 实施例.
W0 02102945 A1, 2002.12.27, 全文.
W0 03076557 A1, 2003.09.18, 全文.
审查员 赵立立

权利要求书1页 说明书16页

(54)发明名称

用于润滑剂组合物的含磷抗磨化合物的制备

(57)摘要

提供一种制备磷酸的羟基取代二酯的盐的方法,其包括:(a)使磷酸盐化剂与一元醇以及亚烷基多元醇反应,其中一元醇:亚烷基多元醇的摩尔比为约0.2:0.8至约0.8:0.2,且其中使用过量的磷酸盐化剂使得因此形成的产物混合物含有含磷酸官能;和(b)使步骤(a)的产物混合物与胺反应。该产物用作抗磨剂。

1. 制备磷酸的羟基取代二酯的盐的方法,其包括:

(a)使包含五氧化二磷的磷酸盐化剂与具有4至20个碳原子的一元醇和亚烷基二醇的混合物反应,其中一元醇:亚烷基二醇的摩尔比为0.2:0.8至0.8:0.2,且每1摩尔五氧化二磷,作为 P_2O_5 计算,使2至3.5摩尔的一元醇加亚烷基二醇总和反应,使得因此形成的产物混合物含有含磷酸官能;

其中步骤(a)的反应在基本不存在烯化氧下进行,使得步骤(a)的反应产物包含小于1重量%的含有衍生自烯化氧的二聚或低聚的二聚或低聚结构部分;和

(b)使步骤(a)的产物混合物与包含至少一种烷基伯胺或至少一种烷基仲胺的胺反应。

2. 根据权利要求1的方法,其中在步骤(a)中,使总的磷酸盐化剂进料与总的一元醇加亚烷基二醇进料以单一混合物反应。

3. 根据权利要求1的方法,其中一元醇包含2-乙基己醇。

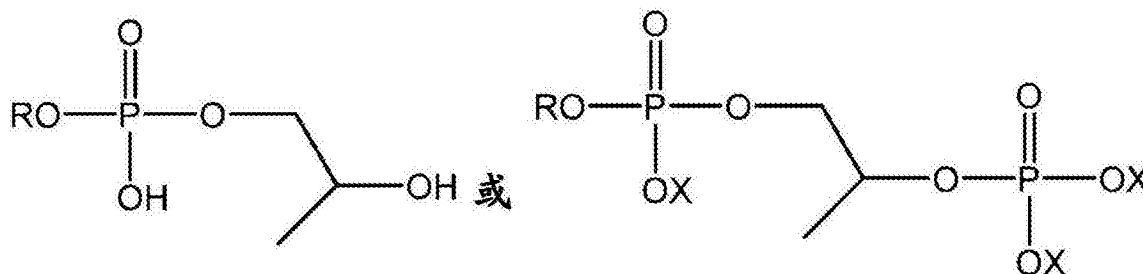
4. 根据权利要求1的方法,其中亚烷基二醇包含1,2-丙二醇。

5. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中一元醇:亚烷基二醇的摩尔比为0.4:0.6至0.7:0.3。

6. 根据权利要求1的方法,其中每1摩尔五氧化二磷初始进料,使2.5至3.5摩尔的一元醇加亚烷基二醇总和反应,并随后使因此形成的中间产物与五氧化二磷的第二进料反应。

7. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中在将亚烷基二醇引入反应混合物中以前使至少一部分一元醇与磷酸盐化剂反应。

8. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中通过步骤(a)制备的产物混合物包含至少一些下式表示的分子:



其中R为一元醇提供的烷基,且X各自独立地为R或H或 $-C_3H_6OH$ 基团,条件是至少一个X为H。

9. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中步骤(a)的反应在40至110℃下进行。

10. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中胺包含至少一种具有6至18个碳原子的烷基伯胺。

11. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中胺包含至少一种具有10至22个碳原子的仲胺。

12. 根据权利要求10的方法,其中胺包含至少一种具有10至22个碳原子的仲胺。

13. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中使通过步骤(a)制备的产物混合物除胺外还与碱性含金属化合物反应。

用于润滑剂组合物的含磷抗磨化合物的制备

[0001] 发明背景

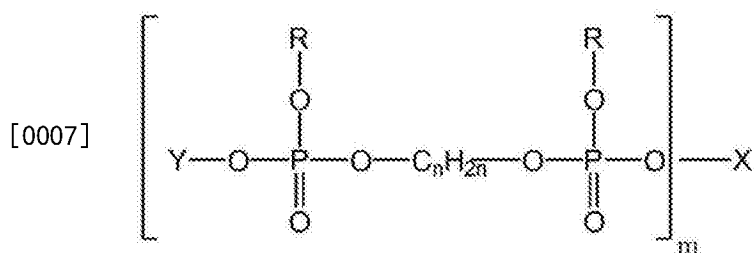
[0002] 所公开的技术涉及抗磨剂及其润滑组合物,和制备抗磨剂的改进方法。本发明进一步提供通过使用含有抗磨剂的润滑组合物润滑传动体系装置或润滑脂应用的方法。该润滑组合物还用于工业润滑和金属加工应用中。

[0003] 传动体系动力传递装置(例如齿轮或变速器(transmission),尤其是轴流体和手动变速器流体(MTF))和润滑脂应用提出高挑战性技术问题和满足多种且通常相冲突的润滑要求,同时提供耐久性和清洁度的解决方法。

[0004] 关于这些应用如齿轮油的新抗磨化学的发展受到要提供满足现代润滑要求,提供热氧化稳定性和清洁度且具有非讨厌气味的化学的需求的推动。许多目前的磷抗磨或特压添加剂含有硫。由于提高的环境顾虑,抗磨或特压添加剂中硫的存在变得更不理想。另外,许多含硫抗磨或特压添加剂离析出挥发性硫物种,导致含有抗磨或特压添加剂的润滑组合物具有气味,其也可能对环境有害或离析出可能高于日益更严格的健康和安全法律规定的排放物。

[0005] 近年来解决一些这些问题的一个发展公开于2008年8月7日,Ramsey的PCT公开W02008/094759中,其报告了具有润滑粘度的油和如下组分的无硫胺盐的润滑组合物:(i)磷酸的羟基取代二酯,或(ii)磷酸的磷酸化羟基取代二酯或三酯。在一个实施方案中,磷酸的羟基取代二酯的盐可通过包括如下步骤的方法制备:(i)使磷酸化剂与醇反应以形成单-和/或二磷酸酯;使磷酸酯与烯化氧反应以形成磷酸的羟基取代二酯;和将磷酸的羟基取代二酯用胺和/或金属进行盐化。

[0006] 美国专利2,411,671,Smith等人,1946年11月26日公开了耐起泡的矿物油组合物和通过并入具有下式的烷基亚烷基二磷酸盐而抑制起泡的方法:



[0008] 其中R表示含有1-18个碳原子的烷基,Y为由单价金属和烷基组成的种类的取代基,X表示由金属和衍生自由杂环氮碱和二烷基芳基胺组成的种类的有机铵基团组成的种类的组分,m为相当于X的化合价的数,且n为2-6。实施例据说描述二甲基苯胺三辛基亚乙基二磷酸盐消泡剂的制备。盐的量可以为组合物的0.01-1.0重量%。

[0009] 仍需要改进制备材料的方法,如W02008/094759所述那些。特别是,需要避免需要处理氧化丙烯,使不理想的氧化丙烯低聚最小化并导致以较短反应时间转化成所需产物的较高转化率的方法。

[0010] 因此,所公开的技术通过使用如下文所述的方法解决一个或多个上文确定的问题。

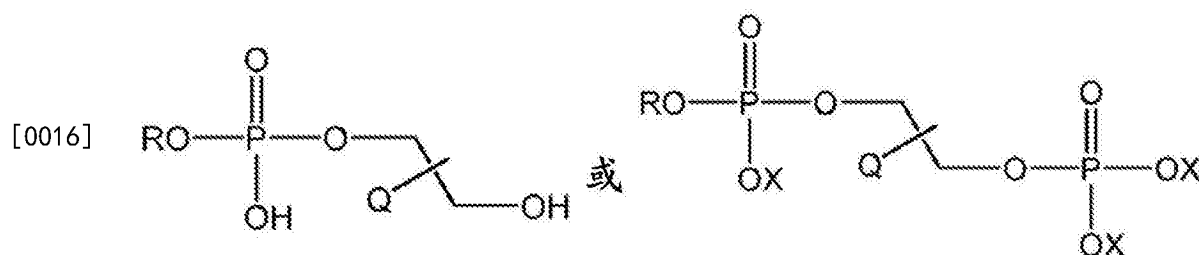
[0011] 发明概述

[0012] 所公开的技术提供制备磷酸的羟基取代二酯的盐的方法,其包括:(a)使磷酸盐化剂与一元醇以及与亚烷基多元醇反应,其中一元醇:亚烷基多元醇的摩尔比为约0.2:0.8至约0.8:0.2,由此,因此形成的产物混合物含有含磷酸(phosphorus acid)官能(即不是所有P-OH基团被酯化);和(b)使步骤(a)的产物混合物与胺反应。在一个实施方案中,胺包含至少一种烷基伯胺或至少一种烷基仲胺。在一个实施方案中,可使用过量的磷酸盐化剂。

[0013] 所公开的技术还提供以上方法制备抗磨剂的用途。

[0014] 所公开的技术还提供通过上述方法制备的产物,和包含具有润滑粘度的油和所制备的产物的润滑剂。该技术还提供润滑齿轮、轴或变速器的方法,其包括向其中供入这种润滑剂。

[0015] 所公开的技术还提供包含具有含磷组成的烷基伯胺盐或烷基仲胺盐的组合物,其包含至少一些下式表示的分子:



[0017] 其中R为具有4-20个碳原子的烷基,Q各自独立地为烷基,且X各自独立地为R或H或-R'OH基团,其中R'为具有2-6个碳原子的亚烷基,条件是至少一个X为H,进一步条件是所述组合物基本不含含有衍生自烯化氧低聚的二聚的二聚结构部分或低聚结构部分的物种。

[0018] 所公开的技术还提供如本文所述产物赋予润滑剂组合物抗磨性能的用途。

[0019] 发明详述

[0020] 下面通过非限定性阐述描述各优选特征和实施方案。

[0021] 所公开的技术提供制备磷酸的羟基取代二酯的盐的方法,其包括:(a)使磷酸盐化剂与一元醇以及与亚烷基多元醇反应,其中一元醇:亚烷基多元醇的摩尔比为约0.2:0.8至约0.8:0.2,且其中使用过量的磷酸盐化剂使得由此形成的产物混合物含有含磷酸官能;和(b)使步骤(a)的产物混合物与胺反应。

[0022] 可使用的磷酸盐化剂通常为五氧化二磷或其反应性等价物。五氧化二磷通常称为P₂O₅,这是它的经验式,即使认为它至少部分地由更复杂的分子如P₄O₁₀组成。这两类材料具有+5氧化态的磷。可使用的其它磷材料包括多磷酸和三卤氧化磷,例如三氯氧化磷。

[0023] 磷酸盐化剂与一元醇和与亚烷基多元醇反应。一元醇通常可以具有1-30个碳原子的烷基,或具有4-20个碳原子,例如6-18或6-12或6-10或12-18或14-18个碳原子的烷基。一元醇可以为线性或支化的;它也可以为饱和或不饱和的。

[0024] 如本说明书中所用,术语“烷基取代基”或“烷基”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(在醇的情况下,直接连接在醇的-OH基团上)的碳原子且主要具有烃性质的基团。烷基的实例包括:

[0025] 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] 取代的烃取代基,即含有在本发明上下文中不改变该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] 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否则由碳原子组成的环或链中含有不同于碳的原子的取代基,且包括取代基如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基。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,或不多于1个非烃取代基;或者,烃基中不存在非烃取代基。

[0028] 合适的一元醇包括辛醇的各种异构体,例如明显地,2-乙基己醇。合适醇的其它实例包括丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十二烷醇、十三烷醇、十四烷醇、十五烷醇、十六烷醇、十七烷醇、十八烷醇、十八碳烯醇(油醇)、十九烷醇、二十烷醇及其混合物。合适醇的实例包括例如4-甲基-2-戊醇、2-乙基己醇、异辛醇及其混合物。

[0029] 市售醇的实例包括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;Afton Corporation的**Epal**[®] 610和**Epal**[®] 810;Shell AG的**Linevol**[®] 79、**Linevol**[®] 911和**Dobanol**[®] 25L;Condea Augusta,Milan的**Lial**[®] 125;Henkel KGaA(现今Cognis)的**Dehydad**[®]和**Lorol**[®];以及Ugine Kuhlmann的**Linopol**[®] 7-11和**Acropol**[®] 91。

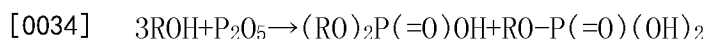
[0030] 磷酸盐化剂还与亚烷基多元醇反应。亚烷基多元醇可含有例如1-16或1-10或2-6或2-4个碳原子。在一个显著的实施方案中,亚烷基多元醇包含1,2-丙二醇。多元醇一般为含有两个或更多个醇类羟基的醇,例如二醇、三醇和四醇,尤其是二醇。亚烷基二醇包括其中两个醇类OH基团在相邻碳原子上的那些,例如1,2-亚烷基二醇。实例包括乙二醇、1,2-丙二醇、1,2-丁二醇;还有1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,2-己二醇、1,2-十二碳烷二醇和1,2-十八碳烷二醇。如果需要的话,三醇和四醇可与二醇组合且以,如容易测定的,以限制可能发生的交联的量的这种量和这种反应条件下使用。三醇包括甘油。四醇包括季戊四醇。

[0031] 选择一元醇和亚烷基多元醇的相对量使得一元醇:亚烷基多元醇的摩尔比为0.2:0.8至0.8:0.2,或在其它实施方案中,0.4:0.6至0.7:0.3或0.45:0.55至0.67:0.33或0.4:0.6至0.6:0.4,或0.45:0.55至0.55:0.45,或0.48:0.55至0.52:0.48,或约0.5:0.5,即1:1。如果基于当量表示,则一元醇:二醇的1:1摩尔比相当于-OH基团的1:2比。因此,当使用大约相等摩尔量的一元醇和亚烷基多元醇时,多元醇贡献的羟基多于一元醇贡献的羟基。

[0032] 一元醇和亚烷基多元醇与磷酸盐化剂(或者称为磷酸化剂)以这样的总量使用使得由此形成的产物混合物含有含磷酸(phosphorus acid)官能。即,磷酸盐化剂不完全转化其酯形式,而是保留至少一部分P-OH酸性官能,如果需要的话,其可通过使用与当量的醇和多元醇相比足量的磷酸盐化剂实现。特别是,在某些实施方案中,磷酸盐化剂(其可包含五氧化二磷)可与一元醇和亚烷基多元醇以1-3或1-2.5(或1.25-2或1.5-2.5或2.5-3.5)摩尔羟基每摩尔来自磷酸盐化剂的磷的比率反应。在其它实施方案中,磷酸盐化剂可与一元

醇和亚烷基多元醇以1-1.75摩尔总一元醇加亚烷基多元醇每个磷酸盐化剂的磷原子的比率反应。如果磷酸盐化剂为五氧化二磷 P_2O_5 使得每摩尔磷酸盐化剂存在两个P原子,则该比率可表示为2-3.5摩尔(醇+多元醇)每摩尔 P_2O_5 。在其它实施方案中,每摩尔五氧化二磷可使用2.5-3摩尔或3-3.5摩尔总醇和多元醇。(这假定五氧化二磷具有式 P_2O_5 ,而不是可选式 P_4O_{10} ;合适的比率可相应于每个式容易地计算)。每P原子的醇类OH基团的数目还可取决于所用一元醇和二醇(或更高醇)的相对量。如果例如存在1:1摩尔比的一元醇和二醇,则每摩尔总醇会存在1.5个OH基团,且1-1.75摩尔醇每P原子的上述范围会相当于1.5-2.625个OH基团每P原子。

[0033] 在一个稍稍过于简化的示意图中,磷酸盐化剂与醇的反应可如下表示:

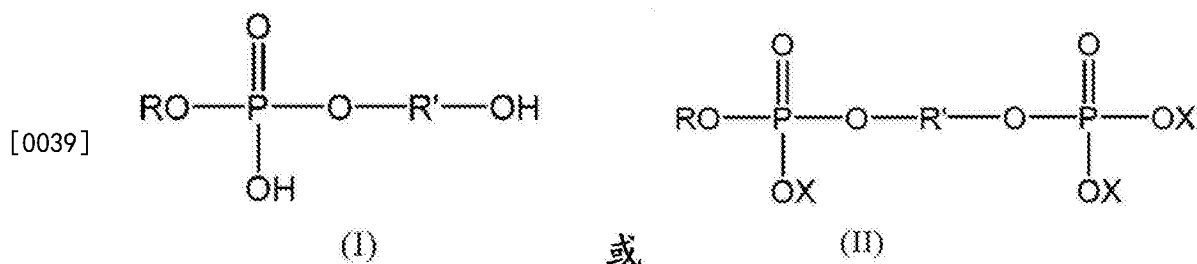


[0035] 其中ROH表示一元醇或亚烷基多元醇的一部分,或两个R基团可一起表示亚烷基多元醇的亚烷基部分。如下文所见,残余磷酸官能可至少部分地与胺反应。

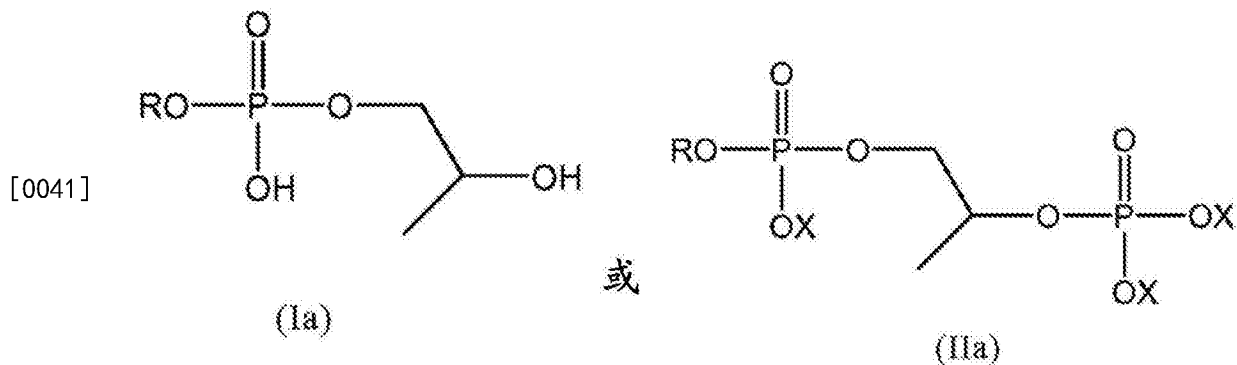
[0036] 可将磷酸盐化剂与一元醇和亚烷基多元醇以任何顺序混合并反应。在某些实施方案中,使总的磷酸盐化剂进料与总的一元醇加亚烷基多元醇进料以单一混合物反应。

[0037] 也可将磷酸盐化剂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),其中使一部分磷酸盐化剂与一元醇和亚烷基多元醇反应,其后加入磷酸盐化剂的第二进料。

[0038] 来自磷酸盐化剂和一元醇和亚烷基多元醇的反应产物为各种物种的混合物,且具体详细组成可一定程度地取决于反应物的加入顺序。然而,反应混合物通常含有至少一些下式(I)或(II)表示的分子:

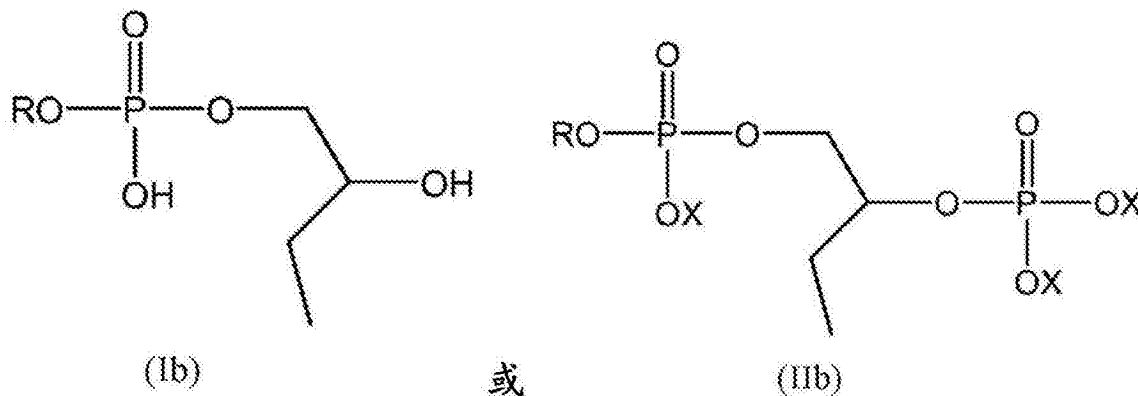


[0040] 其中R为一元醇提供的烷基或烃基,R'为亚烷基二醇提供的亚烷基,且X各自独立地为R或H或-R'OH基团,条件是至少一个X为H。在其中亚烷基二醇为1,2-丙二醇的情况下,相应的结构可由下式表示:



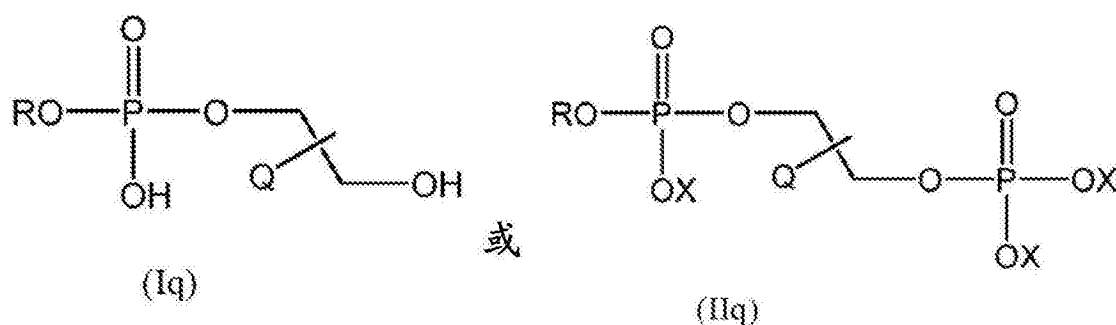
[0042] (容许丙二醇结构部分的每种取向;或者,甲基可在其它碳原子上。)同样,如果亚烷基二醇为1,2-丁二醇,则相应的结构部分可由下式表示

[0043]



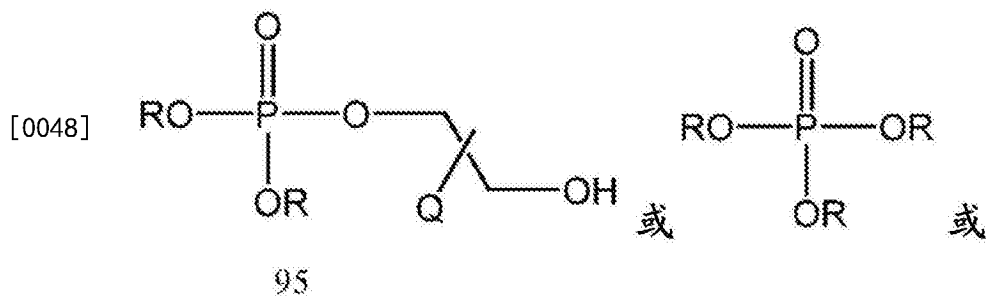
[0044] 其中如前文,作为选择,乙基可在其它碳原子上。如果使用含有5个或更多个碳原子的二醇,则产物当然具有相应更长的侧烷基,其反映出二醇的结构。这些从种属上讲可写为(假定1,2二醇结构):

[0045]

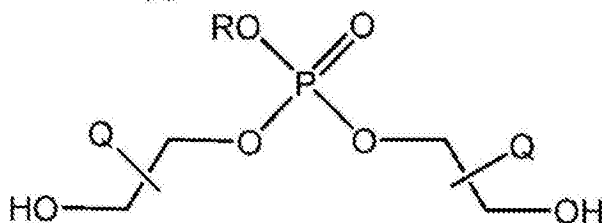


[0046] 其中Q各自独立地为烷基或烷氧基,例如具有1-6或1-4或1-2个碳原子,例如甲基或乙基,且其可连接在每个所述碳原子上。或者,Q可以为氢。因此,存在至少一些或者多数或者基本所有或者所有分子,其中存在残余P-OH基团且其中存在来自一元醇的R基团和源自亚烷基二醇的另一基团。“基本所有”意指至少90重量%或至少95,或98,或99或99.5重量%和至多100或99.9重量%。

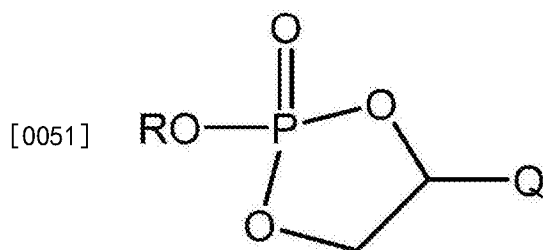
[0047] 可存在变化量的由其它结构表示的产物,例如部分酯化材料;或完全酯化材料:



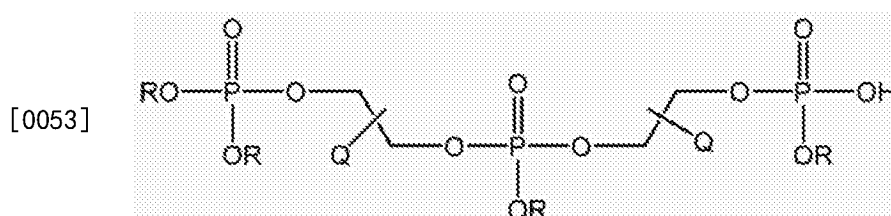
[0049]



[0050] 包括环酯,例如:



[0052] 和含有多于一个在衍生自丙二醇的环中的单元的其它材料,以及具有P-O-P键的材料(焦磷酸盐)。还可存在一些具有更高缩合度的更长链材料,例如



[0054] 然而,如本文所述反应的产物可含有很少或不含有(醚类)烯化氧二聚物或低聚物或亚烷基二醇(或二醇)二聚物或低聚物(由含磷酸引发)的材料。这类二聚或低聚材料可在使用烯化氧代替本技术的亚烷基二醇时形成。本发明技术提供特征是更少量的“烯化氧”(或“醚类”)二聚物或低聚物的材料,并因此特别用于在转化成如下文所述胺盐时提供抗磨性能。在某些实施方案中,反应产物基本不含含有衍生自烯化氧二聚或低聚的二聚或低聚结构部分的物种。“基本不含”意指含有这类二聚或低聚结构部分的物种可占有所有含磷物种的小于5重量%,或小于1重量%,或小于0.1重量%,或0.01-0.05重量%。

[0055] 磷酸盐化剂与一元醇和亚烷基多元醇的反应可通过使反应物的混合物在40-110℃,或50-100℃,或60-90℃下反应1-10,或2-8,或3-5小时而进行。该方法可在降低的压力下、大气压力下或大气压力以上进行。任何反应水可通过蒸馏或用惰性气体吹扫而除去。

[0056] 使由磷酸盐化剂与一元醇和亚烷基多元醇的反应而制备的产物或中间体进一步与胺反应,以形成可表征为包含一种或多种胺盐的材料混合物;它还可含有特征是存在P-N键的材料。产物包括伯胺、仲胺、叔胺或其混合物的胺盐。在一个实施方案中,伯胺包括叔脂族伯胺。在一个实施方案中,胺不是芳族胺,在另一实施方案中,它不包含在杂环内的胺氮。在一个实施方案中,胺为烷基胺,例如二烷基胺或单烷基胺。合适的二烷基胺(即仲胺)可以为双-2-乙基己胺。合适的单烷基胺(即伯胺)可以为2-乙基己胺。在某些实施方案中,胺包含至少一种烷基伯胺或至少一种烷基仲胺。在一个实施方案中,胺包含至少一种具有6-18个碳原子的烷基伯胺。如上所述胺的合适选择可确保具有比较低毒性的产物。

[0057] 合适伯胺的实例包括乙胺、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,其中字母名称涉及脂肪基团,例如椰油基、油基、动物脂基或硬脂基。

[0058] 合适仲胺的实例包括二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、二戊胺、二己胺、二庚胺、双-2-乙基己胺、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。叔胺的实例包括三-正丁胺、三-正辛胺、三-癸胺、

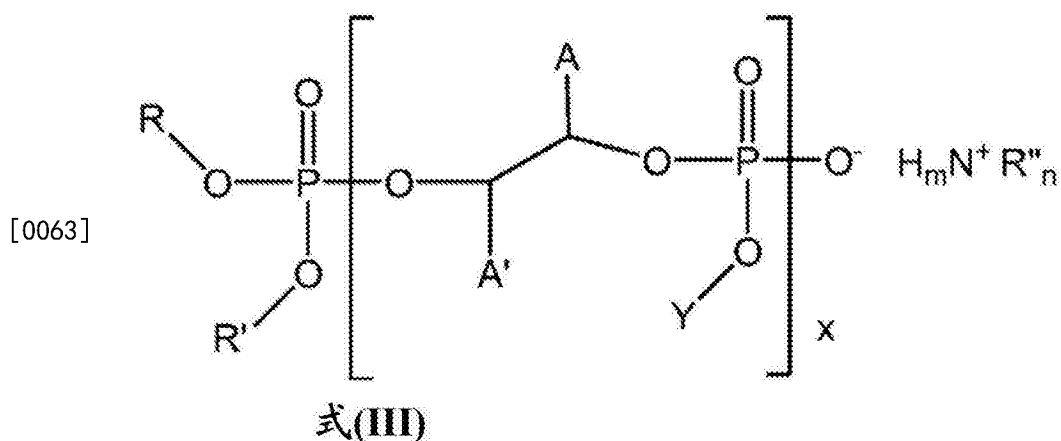
三-月桂胺、三-十六胺和二甲基油胺(**Armeen**[®] DMOD)。

[0059] 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)叔烷基伯基团上具有11-14个碳原子的胺(即叔烷基中具有11-14个碳原子的伯胺),(ii)叔烷基伯基团上具有14-18个碳原子的胺(即叔烷基中具有14-18个碳原子的伯胺),或(iii)叔烷基伯基团上具有18-22个碳原子的胺(即叔烷基中具有18-22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。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。

[0060] 在某些实施方案中,胺包含至少一种具有总计10-22个碳原子,或12-20,或14-18,或16个碳原子的仲胺。在某些实施方案中,仲胺含有两个各自具有5-11个碳原子,或6-10,或7-9个碳原子的烷基。实例为双-2-乙基己胺。

[0061] 在某些实施方案中,制备所公开技术的混合物中所用的胺的量为理论上中和上述磷产物的所有或基本所有酸度,例如90-100%或92-98%或约95%的酸度所需的量。在一个实施方案中,作为实例,磷产物的酸度量可通过使用溴酚蓝指示剂滴定而测定,且所用胺的量可基于当量可以为测定为存在的酸度量的95%。如果需要的话,酸度量可表示为总酸值TAN (ASTM D663或664或974)。

[0062] 在某些实施方案中,胺盐包含材料的混合物,所述材料包括一些由式(III)的稍稍理想化结构表示的分子:



[0064] 其中A和A'独立地为H或含有1-30个碳原子的烃基;R和R'各自独立地为烃基;R'各自独立地为R、H或羟烷基;Y独立地为R'或由RO(R'O)P(O)O-CH(A')CH(A)-(例如RO(R'O)P(O)O-CH₂CH(CH₃)-)表示的基团;x为0-3,条件是当x=0时,R'为羟烷基;且m和n都为非零正整数,条件是(m+n)之和等于4。

[0065] 显然式(III)左边的阴离子部分是衍生自式(I)、(Ia)、(II)或(IIa)材料的阴离子的表示,且上述表示和与那些式有关的描述各自也适用于式(III)的阴离子部分。同样,式(III)右边的阳离子部分是衍生自如上所述胺的阳离子的表示。

[0066] 包含例如式(III)材料的胺盐还可含有一部分一种或多种金属离子。即,它可以为

混合胺和金属盐。在某些实施方案中,阴离子部分的至少一半的化合价被胺阳离子饱和,或至少75%或至少90%。在一个实施方案中,盐不含金属离子。如果存在的话,金属离子可来自单价或二价金属或其混合物。在一个实施方案中,金属离子为二价的。在一个实施方案中,金属离子的金属包括锂、钠、钾、钙、镁、钡、铜、镍、锡或锌。在一个实施方案中,金属离子的金属包括锂、钠、钙、镁或锌。在一个实施方案中,金属离子的金属为锌。

[0067] 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。例如,金属离子(例如清净剂的)可迁移至其它分子如上述产物的其它酸性或阴离子部位。由此形成的产品,包括经以其意欲用途使用本发明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技术的范围内;本技术包括通过将本文所述组分混合而制备的组合物。

[0068] 上述胺盐组合物通常用于润滑剂组合物。它的量通常为适于提供润滑剂抗磨性能的量。这类量通常可以为0.3-3重量%,或0.5-1%,或大于1-1.9%,或1.1-1.8%,或1.2-1.8%,或1.3-1.7%或甚至在某些实施方案中1.44-1.62重量%。

[0069] 润滑剂组合物的一种组分为具有润滑粘度的油。这些包括具有润滑粘度的天然和合成油,衍生自加氢裂化、氢化或加氢精制的油,和未精炼、精炼和再精炼的油及其混合物。

[0070] 天然油包括动物油、植物油、矿物油及其混合物。合成油包括烃油、基于硅的油和含有磷的酸的液态酯。合成油可通过费托天然气合成(gas-to-liquid)合成程序制备以及其它天然气合成油(gas-to-liquid oil)。在一个实施方案中,本发明组合物在用于天然气合成油中时是有用的。通常可将费托烃或蜡加氢异构化。在一个实施方案中,基油包含聚 α 烯烃,包括PAO-2、PAO-4、PAO-5、PAO-6、PAO-7或PAO-8。聚 α 烯烃在一个实施方案中由十二碳烯制备,在另一实施方案中由癸烯制备。在一个实施方案中,具有润滑粘度的油包含酯如己二酸酯。

[0071] 具有润滑粘度的油还可如American Petroleum Institute(API)Base Oil Interchangeability Guidelines所述定义。在一个实施方案中,具有润滑粘度的油包括API组I、II、III、IV、V、VI基油或其混合物,在另一实施方案中,包括API组II、III、IV基油或其混合物。在另一实施方案中,具有润滑粘度的油为组III或IV基油,在另一实施方案中为组IV基油。

[0072] 存在的具有润滑粘度的油的量通常为从约100重量%中减去本技术化合物和其它所列组分如摩擦改进剂、常规磷抗磨剂和/或特压剂、有机硫化物和其它性能添加剂的量之和的余量。在一个实施方案中,润滑组合物为浓缩物和/或完全配制的润滑剂的形式。如果含磷添加剂和任何其它性能添加剂为浓缩物的形式(其可以与其它油组合以完全或部分地形成最终润滑剂),则润滑组合物的组分之和与具有润滑粘度的油和/或与稀释剂油之比包括1:99至约99:1重量计,或80:20-10:90重量计的范围。

[0073] 润滑剂配制剂可含有粘度改进剂(其有时被视为具有润滑粘度的油组分的一部分)。粘度改进剂(VM)和分散剂粘度改进剂(DVM)是熟知的。VM和DVM的实例可包括聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚烯烃、苯乙烯-马来酸酯共聚物,和类似聚物质,包括均聚物、共聚物和接枝共聚物。DVM可包括含氮甲基丙烯酸酯聚合物,例如衍生自甲基丙烯酸甲酯和二甲基氨基丙胺的含氮甲基丙烯酸酯聚合物。

[0074] 市售VM、DVM及其化学类型的实例可包括如下:聚异丁烯(例如来自BP Amoco的

Indopol™或来自ExxonMobil的Parapol™); 烯烃共聚物(例如来自Lubrizol的Lubrizol™7060、7065和7067和来自Mitsui的Lucant™HC-2000L和HC-600); 氢化苯乙烯-二烯共聚物(例如来自Shell的Shellvis™40和50, 和来自Lubrizol的LZ® 7308和7318); 为分散剂共聚物的苯乙烯/马来酸酯共聚物(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Viscoplex™系列中的那些, 来自Afton的Hitec™粘度改进剂, 和来自Lubrizol的LZ® 7702、LZ® 7727、LZ® 7725、LZ® 7720C和LZ® 7723); 烯烃-接枝-聚甲基丙烯酸酯聚合物(例如来自RohMax的Viscoplex™2-500和2-600); 和氢化聚异戊二烯星型聚合物(例如来自Shell的Shellvis™200和260)。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。其它粘度改进剂包括 α 烯烃-马来酸酐酯共聚物, 如PCT公开W02010/014655所公开的。VM和/或DVM可以以至多20重量%或甚至至多60%或70重量%的浓度用于功能流体中。也可使用1-12重量%或3-10重量%的浓度。

[0075] 除上述磷盐组合物外, 润滑剂配制剂可含有一种或多种常规磷抗磨剂和/或特压剂。或者, 润滑剂配制剂可不含这类常规试剂。常规磷抗磨和/或特压剂可以以润滑组合物的0-10重量%、0-8重量%、0-6重量%、0.05-2.5重量%、1-2重量%和0.05-4重量%的量存在。合适的试剂包括美国专利3,197,405所述那些; 例如参见其实施例1-25。

[0076] 常规磷抗磨和/或特压剂可包括非离子磷化合物、不同于上述公开那些的磷化合物的胺盐(例如单烷基和二烷基磷酸酯的混合物的胺盐)、不同于上述那些的磷化合物的铵盐、金属二烷基二硫代磷酸盐、金属二烷基磷酸盐或其混合物。在一个实施方案中, 常规磷抗磨或特压剂选自非离子磷化合物、金属二烷基二硫代磷酸盐、金属二烷基磷酸盐及其混合物。

[0077] 在一个实施方案中, 常规磷抗磨和/或特压剂包括金属二烷基二硫代磷酸盐。二烷基二硫代磷酸盐的烷基可以为线性或支化的并可含有2-20个碳原子, 条件是碳的总数足以使金属二烷基二硫代磷酸盐为油溶性的。金属二烷基二硫代磷酸盐的金属通常包括单价或二价金属。合适金属的实例包括钠、钾、铜、钙、镁、钡或锌。在一个实施方案中, 含有磷的酸、盐或酯为二烷基二硫代磷酸锌。合适二烷基磷酸锌(通常称为ZDDP、ZDP或ZDTP)的实例包括二-(2-甲基丙基)二硫代磷酸锌、二-(戊基)二硫代磷酸锌、二-(1,3-二甲基丁基)二硫代磷酸锌、二-(庚基)二硫代磷酸锌、二-(辛基)二硫代磷酸锌、二-(2-乙基己基)二硫代磷酸锌、二-(壬基)二硫代磷酸锌、二-(癸基)二硫代磷酸锌、二-(十二烷基)二硫代磷酸锌、二-(十二烷基苯基)二硫代磷酸锌、二-(庚基苯基)二硫代磷酸锌, 和由混合醇如甲基丙基和戊基醇、2-乙基己基和异丙基醇或4-甲基-2-戊基和异丙基醇制备的ZDDP; 或其混合物。

[0078] 在一个实施方案中, 常规磷抗磨和/或特压剂包括金属烃基磷酸盐或二烃基磷酸盐。金属二烷基磷酸盐的烃基包括直链或支化烷基、环烷基、直链或支化链烯基、芳基或芳烷基。在一个实施方案中, 金属二烷基磷酸盐的烃基为油溶性烷基。烷基通常包含约1至约40, 或约4至约40, 或约4至约20, 或约6至约16个碳原子。合适烃基或烷基的实例列于W02008/094759, 第0069-0076段中。

[0079] 在一个实施方案中, 金属烃基磷酸盐或二烃基磷酸盐包括单烷基磷酸盐的金属

盐,在另一实施方案中包括二烷基磷酸盐的金属盐。在一个实施方案中,金属烷基磷酸盐或二烷基磷酸盐的金属为单价金属,在另一实施方案中,金属为二价的,在另一实施方案中,金属为三价的。金属烷基磷酸盐或二烷基磷酸盐的金属可包括铝、钙、镁、锶、铬、铁、钴、镍、锌、锡、锰、银或其混合物。在一个实施方案中,金属为锌。

[0080] 在一个实施方案中,润滑组合物进一步包含有机硫化物。在一个实施方案中,有机硫化物包含至少一种多硫化物、噻二唑化合物或其混合物。在不同的实施方案中,有机硫化物以润滑组合物的0-10重量%、0.01-10重量%、0.1-8重量%、0.25-6重量%、2-5重量%,或3-5重量%的范围存在。

[0081] 噻二唑的实例包括2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑或其低聚物、烷基取代的2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑、烷基硫代基取代的2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑、或其低聚物。烷基取代的2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑的低聚物通常通过在2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑单元之间形成硫-硫键以形成两个或更多个所述噻二唑单元的低聚物而形成。噻二唑化合物的其它实例在W02008/094759,第0088-0090段中找到。

[0082] 或者,有机硫化物可以为多硫化物。在一个实施方案中,至少约50重量%的多硫化物分子为三硫化物或四硫化物的混合物。在其它实施方案中,至少约55重量%,或至少约60重量%的多硫化物分子为三硫化物或四硫化物的混合物。多硫化物包括来自油、脂肪酸或酯、烯烃或聚烯烃的硫化有机多硫化物。

[0083] 可被硫化的油包括天然或合成油,例如矿物油、猪油、衍生自脂族醇和脂肪酸或脂族羧酸的羧酸酯(例如油酸肉豆蔻酯和油酸油酯),和合成不饱和酯或甘油酯。

[0084] 脂肪酸包括含有8-30,或12-24个碳原子的那些。脂肪酸的实例包括油酸、亚油酸、亚麻酸和妥尔油。由混合不饱和脂肪酸酯制备的硫化脂肪酸酯例如由动物脂肪和植物油,包括妥尔油、亚麻子油、豆油、菜子油和鱼油得到。

[0085] 多硫化物也可衍生自衍生自宽范围链烯烃的烯烃,通常具有一个或多个双键。在一个实施方案中,烯烃含有3-30个碳原子。在其它实施方案中,烯烃含有3-16,或3-9个碳原子。在一个实施方案中,硫化烯烃包括衍生自丙烯、异丁烯、戊烯或其混合物的烯烃。在一个实施方案中,多硫化物包含衍生自如上所述烯烃通过已知技术聚合的聚烯烃。在一个实施方案中,多硫化物包括二丁基四硫、油酸的硫化甲酯、硫化烷基苯酚、硫化二戊烯、硫化二环戊二烯、硫化萘烯和硫化第尔斯-阿尔德加合物;磷硫化烃。

[0086] 在一个实施方案中,润滑组合物进一步包含摩擦改进剂。在不同的实施方案中,摩擦改进剂以润滑组合物的0-7重量%、0.1-6重量%、0.25-5重量%,或0.5-5重量%的量存在。

[0087] 摩擦改进剂包括脂肪胺、硼酸化甘油酯、脂肪酸酰胺、非硼酸化脂肪环氧化物、硼酸化脂肪环氧化物、烷氧基化脂肪胺、硼酸化烷氧基化脂肪胺、脂肪酸的金属盐、脂肪咪唑啉、水杨酸烷基酯的金属盐(其也可称为清净剂)、磺酸酯的金属盐(其也可称为清净剂)、羧酸或多亚烷基多胺的缩合产物,或羟烷基化合物的酰胺。在一个实施方案中,摩擦改进剂包括甘油的脂肪酸酯。脂肪酸可含有6-24,或8-18个碳原子。在一个实施方案中,摩擦改进剂可包含异硬脂酸与四亚乙基五胺的产物。可能的摩擦改进剂的更详细列举在W02008/094759,第0100-0113段中找到。

[0088] 本发明组合物任选进一步包含至少一种其它性能添加剂。其它性能添加剂包括金属减活剂、清净剂、分散剂、硼酸化分散剂、抗氧化剂、腐蚀抑制剂、抑泡剂、反乳化剂、倾点

下降剂、密封溶胀剂及其混合物。抑泡剂可以是有用的,因为在一些实施方案中,本技术的磷化合物可倾向于导致增强的泡沫形成,特别是当磷化合物以较高浓度,例如0.5%或更大,或1.0%或更大,例如1.1-3重量%存在时。在不同的实施方案中,其它性能添加剂化合物的总结含量以润滑组合物的0-25重量%、约0.1-15重量%,或0.5-10重量%存在。尽管可存在一种或多种其它性能添加剂,但其它性能添加剂通常以相对于彼此的不同量存在。

[0089] 抗氧化剂包括钼化合物,例如二硫代氨基甲酸钼、硫化烯烃、受阻酚、胺化合物如烷基化二苯胺(通常二-壬基二苯胺、辛基二苯胺或二-辛基二苯胺)。

[0090] 清净剂包括中性或高碱性清净剂,碱金属、碱土金属或过渡金属与一种或多种酚盐、硫化酚盐、磺酸盐、羧酸、含磷酸、单-和/或二-硫代磷酸、水杨苷、烷基水杨酸盐和萨利特(salixarate)的牛顿或非牛顿碱性盐。

[0091] 分散剂包括N-取代的长链链烯基琥珀酰亚胺,以及曼尼希缩合产物及其后处理变体。后处理的分散剂包括通过与脲、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃取代的琥珀酸酐、腈、环氧化物、硼化合物和磷化合物反应的那些。在一个实施方案中,分散剂包括硼酸化聚异丁烯琥珀酰亚胺。聚异丁烯的数均分子量通常为约450-5000,或550-2500。在不同的实施方案中,分散剂以润滑组合物的0-10重量%、0.01-10重量%,或0.1-5重量%的量存在。

[0092] 腐蚀抑制剂包括辛基胺辛酸盐、十二碳烯基琥珀酸酐的缩合产物、脂肪酸如油酸与多胺的缩合产物,或上述噻二唑化合物。金属减活剂包括苯并三唑的衍生物(通常甲基三唑)、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。

[0093] 抑泡剂包括丙烯酸乙酯和丙烯酸2-乙基己酯和任选乙酸乙烯酯的共聚物。反乳化剂包括磷酸三烷基酯、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。倾点下降剂包括马来酸酐-苯乙烯的酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯或聚丙烯酰胺。密封溶胀剂包括Exxon Necton-37™(FN1380)和Exxon Mineral Seal Oil(FN3200)。

[0094] 在一个实施方案中,本文所述润滑组合物可以为润滑脂,且这类组合物通常进一步包含润滑脂增稠剂。润滑脂增稠剂包括衍生自如下组分材料:(i)无机粉末如粘土、有机粘土、膨润土、火成二氧化硅、方解石、炭黑、颜料、铜酞菁或其混合物,(ii)羧酸和/或酯(例如单-或多羧酸和/或其酯),(iii)聚脲或双脲,或(iv)其混合物。具体润滑脂增稠剂的详细描述在W02008/094759,第0135-0145中找到。润滑脂组合物还可含有一种或多种金属减活剂、抗氧化剂、抗磨剂、防锈剂、粘度改进剂、特压剂(如上所述)或其两种或更多种的混合物。

[0095] 在一个实施方案中,本技术提供润滑驱动装置(例如齿轮、轴或变速器)的方法,其包括向驱动装置中供入本文所公开的润滑组合物。驱动装置可包含齿轮、齿轮箱、轴齿轮、牵引传动变速器、自动变速器或手动变速器中的至少一种。在一个实施方案中,驱动装置为手动变速器或齿轮、齿轮箱或轴齿轮。自动变速器可以为无级变速器(continuously variable transmission,CVT)、无限变速无级变速器(infinitely variable transmission,IVT)、环形变速器(toroidal transmission)、连续滑动扭矩转换离合器(continuously slipping torque converted clutch,CSTCC)、步进式自动变速器(steppped automatic transmission),或双离合变速器(dual clutch transmission,DCT)。

[0096] 在一个实施方案中,本发明提供本文所公开的润滑组合物在齿轮和变速器中赋予至少一种抗磨性能、特压性能、可接受的沉积物控制、可接受的氧化稳定性和降低的气味的用途。

[0097] 除非另外指出,所述各化学组分的量显示为排除了通常可存在于商业材料中的任何溶剂或稀释剂油,即基于活性化学品。然而,除非另外指出,本文提及的各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材料中的其它这类材料的商品级材料。

实施例

[0098] 制备实施例1.

[0099] 将2-乙基己醇(100g)和1,2-丙二醇(58.5g)在反应烧瓶中混合并在温和氮气流下加热至60℃,同时搅拌。将五氧化二磷(74g)以数个增量加入,同时搅拌。当五氧化二磷的加入完成时,将反应混合物加热至90℃并在该温度下保持3小时,然后冷却至48℃。取出约一半的反应混合物用于进一步反应;向该量中经1小时逐滴加入双-2-乙基己胺(110g)。将所得混合物加热至75℃并在该温度下保持3小时。使用反应产物而不进一步提纯。

[0100] 制备实施例2.

[0101] 将2-乙基己醇(200g)和1,2-丙二醇(117g)在反应烧瓶中混合并在温和氮气流下加热至60℃,同时搅拌。将五氧化二磷(146g)以数个增量加入,同时搅拌。当五氧化二磷的加入完成时,将反应混合物加热至90℃并在该温度下保持5.5小时。将反应混合物冷却至80℃,并再次将五氧化二磷(44g)以数个增量加入,同时搅拌。当五氧化二磷的加入完成时,将反应混合物在80℃下保持3小时,然后冷却至48℃。取出约三分之二的反应混合物用于进一步反应;向该量中经50分钟逐滴加入双-2-乙基己胺(314g),同时搅拌。将所得混合物加热至75℃并在该温度下保持3小时。使用反应产物而不进一步提纯。

[0102] 参比制备实施例3(使用氧化丙烯)。

[0103] 将C8醇在温和氮气流下加热至60℃,同时搅拌。将五氧化二磷以数个增量加入,同时搅拌。当五氧化二磷的加入完成时,将反应混合物加热至90℃并在该温度下保持6小时。将反应混合物冷却至50℃并经1.5小时加入氧化丙烯。将反应混合物加热至70℃并在该温度下保持2小时。然后将反应混合物在70℃下真空汽提1小时。将反应混合物冷却至50℃,并经1.5小时以数个增量加入另外的五氧化二磷。将反应混合物加热至80℃,搅拌3小时并过滤。将滤液在温和氮气流下加热至45℃。经2小时逐滴加入双-2-乙基己胺。将反应混合物加热至75℃并在该温度下保持2.5小时。使用反应产物而不进一步提纯。

[0104] 制备实施例4.

[0105] 将90.12g1,2-丁二醇和130g2-乙基己醇在反应烧瓶中混合并在温和氮气流下加热至60℃,同时搅拌。以数个增量加入94.6g五氧化二磷,同时搅拌。当五氧化二磷的加入完成时,将反应混合物加热至90℃并在该温度下保持3小时,然后冷却至48℃。将290g双-2-乙基己胺经50分钟逐滴加入反应混合物中,同时搅拌。将混合物加热至75℃并在该温度下保持3小时。使用反应产物而不进一步提纯。

[0106] 制备实施例5.

[0107] 将90.12g1,2-丁二醇和130g2-乙基己醇在反应烧瓶中混合并在温和氮气流下加

热至60℃,同时搅拌。以数个增量加入94.6g五氧化二磷,同时搅拌。当五氧化二磷的加入完成时,将反应混合物加热至90℃并在该温度下保持3小时。将反应混合物冷却至80℃,并以数个增量加入32g五氧化二磷,同时搅拌。当五氧化二磷的加入完成时,将反应混合物在80℃下保持3小时,然后冷却至48℃。将399g双-2-乙基己胺经50分钟逐滴加入反应混合物中,同时搅拌。将混合物加热至75℃并在该温度下保持3小时。使用反应产物而不进一步提纯。

[0108] 制备实施例6.

[0109] 将152g丙二醇(即1,2-丙二醇)和130g2-乙基己醇在反应烧瓶中混合并在温和氮气流下加热至60℃,同时搅拌。以数个增量加入141.9g五氧化二磷,同时搅拌。当五氧化二磷的加入完成时,将反应混合物加热至90℃并在该温度下保持3小时,然后冷却至48℃。将402.2g双-2-乙基己胺经50分钟逐滴加入反应混合物中,同时搅拌。将混合物加热至75℃并在该温度下保持3小时。使用反应产物而不进一步提纯。

[0110] 制备实施例7.

[0111] 将258g1,2-己二醇和130g2-乙基己醇在反应烧瓶中混合并在温和氮气流下加热至60℃,同时搅拌。以数个增量加入95g五氧化二磷,同时搅拌。当五氧化二磷的加入完成时,将反应混合物加热至90℃并在该温度下保持3小时,然后冷却至48℃。将278g双-2-乙基己胺经50分钟逐滴加入反应混合物中,同时搅拌。将混合物加热至75℃并在该温度下保持3小时。使用反应产物而不进一步提纯。

[0112] 制备实施例8

[0113] (a)将2-乙基己醇(1199.4g)和1,2-丙二醇(即丙二醇,700g)在装配有机械搅拌器、氮气入口、热电偶和回流冷凝器的烧瓶中混合。将醇在温和氮气流下加热至60℃,同时搅拌。经约2.5小时以11个增量加入五氧化二磷(872.7g),同时搅拌。当五氧化二磷的加入完成时,将反应混合物加热至90℃并在该温度下保持3小时,然后冷却至室温。产物为无色的透明液体。

[0114] (b)将2744.1g来自步骤(a)的材料加热至60℃并经1小时以3份加入288.3g五氧化二磷,然后将混合物在80℃下保持3小时。

[0115] (c)将476g来自步骤(b)的材料放入装配有机械搅拌器、氮气入口、水冷冷凝器和热电偶的1-L圆底烧瓶中。经1.5小时逐滴加入248.4g2-乙基己胺,通过将容器用冷水冷却而控制所产生的放热反应。其后,将反应混合物加热至75℃并在该温度下保持3小时。所得产物为浅黄色粘性液体。

[0116] 制备实施例9

[0117] (a)基本重复制备实施例8,不同之处在于2-乙基己醇的量为154.9g,1,2-丙二醇的量为182g,且起初反应混合物中还存在121.6g4-甲基-2-戊醇。所用五氧化二磷的量为225.6g。

[0118] (b)将644g来自步骤(a)的材料加热至60℃并经1小时以3份加入56.6g五氧化二磷,然后将混合物在80℃下保持3小时。

[0119] (c)将604.7g来自步骤(b)的材料放入装配有机械搅拌器、氮气入口、水冷冷凝器和热电偶的1-L圆底烧瓶中。经1.5小时逐滴加入309.7g2-乙基己胺,通过将容器用冷水冷却而控制所产生的放热反应。其后,将反应混合物加热至75℃并在该温度下保持3小时。所得产物为浅黄色粘性液体。

[0120] 制备实施例10.

[0121] (a)基本重复制备实施例8,不同之处在于丙二醇的量为182g,磷酐(phosphorus anhydride)的量为225.3g,且2-乙基己醇被244.5g2-甲基-2-戊醇代替。

[0122] (b)将611.1g来自步骤(a)的材料加热至60℃并经1小时以3份加入70.2g五氧化二磷,然后将混合物在80℃下保持3小时。

[0123] (c)将618g来自步骤(b)的材料放入装配有机械搅拌器、氮气入口、水冷冷凝器和热电偶的1-L圆底烧瓶中。经1.5小时逐滴加入379g2-乙基己胺,通过将容器用冷水冷却而控制所产生的放热反应。其后将反应混合物加热至75℃并在该温度下保持3小时。所得产物为浅黄色粘性液体。

[0124] 制备实施例11

[0125] 基本重复制备实施例8,不同之处在于在步骤(a)中,2-乙基己醇的量为276g,丙二醇的量为80.7g,且五氧化二磷的量为150g。从所得混合物中取出482.7g并与第二次添加的47.8g五氧化二磷反应(步骤(b))。使来自第二次添加的反应(499g)与47.8g2-乙基己胺反应(步骤(c))。

[0126] 制备实施例12.

[0127] 基本重复制备实施例8,不同之处在于在步骤(a)中,2-乙基己醇的量为137.6g,丙二醇的量为80.3g,且五氧化二磷的量为150g,且还存在107.8g2-甲基-2-戊醇。在第二次添加中,加入47.8g五氧化二磷。使产物与440.1g2-乙基己胺反应。

[0128] 制备实施例13.

[0129] 基本重复制备实施例8,不同之处在于在步骤(a)中,丙二醇的量为80.3g,五氧化二磷的量为150g,且使用216.1g2-甲基-2-戊醇代替2-乙基己醇。从所得混合物中取出417.6g并与第二次添加的48g五氧化二磷反应(步骤(b))。使来自第二次添加的反应(440.1g)与261.5g2-乙基己胺反应(步骤(c))。

[0130] 制备实施例14

[0131] 基本重复制备实施例8,不同之处在于在步骤(a)中,丙二醇的量为32.17g,五氧化二磷的量为100g,且2-乙基己醇的量为220.07g。在第二次添加中,加入22.01g磷酐(phosphorus anhydride)。使产物与中和反应混合物的95%TAN所计算的量的2-乙基己胺反应。

[0132] 制备实施例15

[0133] 基本重复制备实施例12,不同之处在于在步骤(a)中,2-乙基己醇的量为110.04g,丙二醇的量为32.17g,且五氧化二磷的量为100g,且还存在86.33g2-甲基-2-戊醇。在第二次添加中,加入22.01g五氧化二磷。使产物与中和反应混合物的95%TAN所计算的量的2-乙基己胺反应。

[0134] 制备实施例16

[0135] 基本重复制备实施例8,不同之处在于在步骤(a)中,丙二醇的量为32.17g,五氧化二磷的量为100g,且2-乙基己醇被172.65g2-甲基-2-戊醇代替。在第二次添加中,加入22.01g五氧化二磷。使产物与中和反应混合物的95%TAN所计算的量的2-乙基己胺反应。

[0136] 制备实施例17

[0137] 在“单罐”程序中,在类似于制备实施例8的设备中将45.6g丙二醇和77.8g2-乙基

己醇混合并经2小时加入75g五氧化二磷。将混合物加热至90℃并在该温度下保持3小时。将反应混合物在室温下保持过夜,然后加热至48℃。向其中逐滴加入71.9g2-乙基己胺,将混合物加热至75℃并在该温度下保持3小时。

[0138] 将制备实施例1和制备实施例2的材料各自以指定量供入包含如下其它组分的试验配制剂中:

[0139] 具有润滑粘度的聚 α 烯烃油(使总量为100%的余量)

[0140] 官能化甲基丙烯酸共聚物粘度改进剂,20.4%(包含21%稀释剂油)

[0141] 聚异丁烯粘度改进剂,11.4%

[0142] 硫化烯烃抗磨剂,4%

[0143] 琥珀酸酯腐蚀抑制剂,2.5%(包含49%油)

[0144] 硼酸化琥珀酰亚胺分散剂,1.25%(包含33%油)

[0145] 长链伯胺,0.5%

[0146] 商业消泡剂,0.1-0.15%

[0147] 其它稀释剂油,约1%

[0148]

添加剂,%	实施例1	实施例2	实施例3(参比)
制备实施例1	1.62		
制备实施例2		1.44	
商业 ^a			1.5
试验结果 ^b :			
D130	1B	1B	1B
D4172(mm)	0.37	0.43	0.53
D665_A	合格/合格	合格/合格	合格/合格
D665_B	合格/合格	合格/合格	合格/合格
D6121	合格	合格	合格

[0149] a:使用聚氧化丙烯制备的类似于参比制备实施例3的商业材料。

[0150] b:ASTM D130:用于测量燃料油、润滑油和其它石油产品的腐蚀性的试验。

[0151] ASTM D4172:用于通过四球磨损试验机评估流体润滑剂在滑动接触中的抗磨性能的试验。

[0152] ASTM D665A:用于评估如果水与油混合,油帮助防止含铁部件生锈的能力的试验。

[0153] ASTM D665B:用于评估如果海水与油混合,油帮助防止含铁部件生锈的能力的试验。

[0154] ASTM D6121:工业上作为L-37(未润滑的)的准双曲面磨损试验,用于使用关于未润滑齿轮组的程序V1L500/P4T813评估高速/低扭矩和低速/高扭矩条件下轴的载重磨损。

[0155] 结果显示本技术的材料提供与使用氧化丙烯制备的商业材料相比,在腐蚀试验中相同的性能以及通过D4172试验和以上筛选试验测量相同或更好的磨损性能。并且,如上所示,制备本技术材料的方法在反应循环时间和合成复杂性方面与商业材料的相比显著改进。

[0156] 通过引用将以上提及的各文件结合到本文中。任何文件的提到不以任何权限认可

该文件取得现有技术资格或构成本领域技术人员的常识。除实施例或另外明确说明外，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。应当理解本文所述量、范围和比率的上限和下限可独立地组合。类似地，本发明各个要素的范围和量可以与任何其它要素的范围或量一起使用。如本文所用，表述“基本由…组成”容许包括不实质上影响所考虑的组合物的基本和新特征的物质。