



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108200770 A

(43)申请公布日 2018.06.22

(21)申请号 201680060915.9

(22)申请日 2016.08.17

(30)优先权数据

62/207,412 2015.08.20 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.04.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/047247 2016.08.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/031145 EN 2017.02.23

(71)申请人 路博润公司

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 N·H·阮 P·米亚特

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

代理人 唐秀玲 徐国栋

(51)Int.Cl.

C10M 141/08(2006.01)

C10M 141/10(2006.01)

C10M 141/12(2006.01)

C10N 30/04(2006.01)

C10N 30/12(2006.01)

权利要求书4页 说明书19页

(54)发明名称

吡咯衍生物作为润滑添加剂

(57)摘要

包含通过使吡咯化合物与丙烯酸类接触而形成的吡咯-丙烯酸加合物的润滑组合物。所形成的加合物具有至少一个包含至少一个酰基的N-烷基。润滑组合物还包含噻二唑。润滑农用拖拉机、非公路车辆或传动系统的组件的方法包括使所述组件与包含通过将吡咯化合物与丙烯酸类混合而形成的吡咯-丙烯酸加合物的润滑组合物接触。减少组件腐蚀的方法。在润滑组合物中使用吡咯-丙烯酸加合物以减少组件中的腐蚀。

1. 润滑组合物, 包含:

a. 具有润滑粘度的油;

b. 噻二唑; 和

c. 吡咯-丙烯酸加合物, 其中:

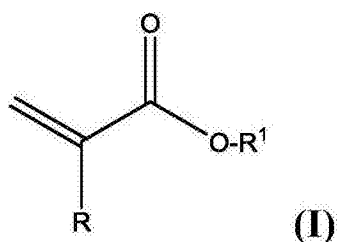
i. 所述加合物通过使吡咯化合物与丙烯酸类接触而形成; 和

ii. 所述加合物具有至少一个包含至少一个酰基的氮-烷基。

2. 根据权利要求1所述的润滑组合物, 其中所述丙烯酸类包含至少一种(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酰胺或其组合。

3. 根据权利要求1或2所述的润滑组合物, 其中所述丙烯酸类包含至少一种丙烯酸酯、丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酰胺或其组合。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的润滑组合物, 其中所述丙烯酸类为具有式(I)的(甲基)丙烯酸酯:



其中R是氢或C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基, R<sup>1</sup>是C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基。

5. 根据权利要求3所述的润滑组合物, 其中R是氢或甲基。

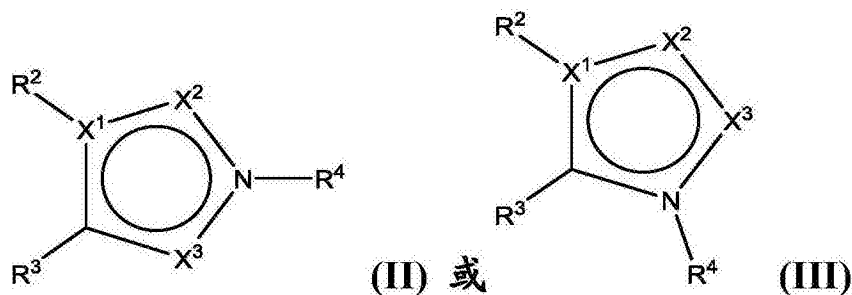
6. 根据权利要求2至5所述的润滑组合物, 其中所述(甲基)丙烯酸酯包含至少一种丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或其组合。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的润滑组合物, 其中所述丙烯酸类包括丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸十六烷基酯、丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸癸基酯、丙烯酸2-丙基庚基酯、丙烯酸2-乙基己基酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸己酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯或其组合中的至少一种。

8. 根据权利要求1至6中任一项所述的润滑组合物, 其中所述丙烯酸类包括甲基丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸十六烷基酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸癸基酯、甲基丙烯酸2-丙基庚基酯、甲基丙烯酸2-乙基己基酯、丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯或其组合中的至少一种。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的润滑组合物, 其中所述吡咯化合物包括苯并三唑、苯并三唑衍生物、咪唑、咪唑衍生物、1,2,3-三唑、1,2,3-三唑衍生物、1,2,4-三唑、1,2,4-三唑衍生物、1,3,4-三唑、1,3,4-三唑衍生物、苯并咪唑、苯并咪唑衍生物、吡唑、吡唑衍生物、1,4-甲基苯并三唑、或其组合中的至少一种。

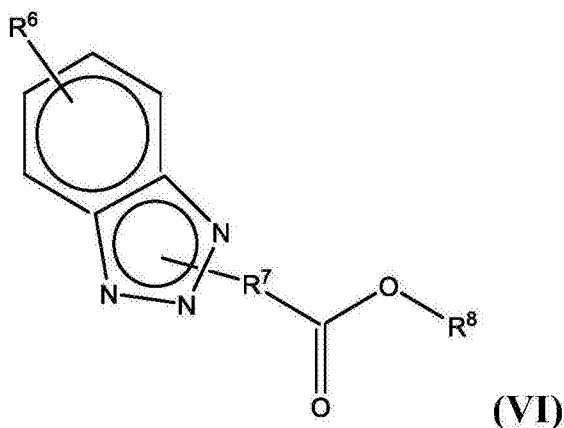
10. 根据权利要求1至9中任一项所述的润滑组合物, 其中所述吡咯-丙烯酸加合物由式(II)或(III)表示:



其中 $R^2$ 和 $R^3$ 独立地为氢或 $C_1$ - $C_{20}$ 烷基,或者当 $R^2$ 和 $R^3$ 一起时形成含有5至6个碳原子的饱和或不饱和环; $R^4$ 是包含至少一个酰基的 $C_2$ - $C_{40}$ 烷基,其中烷基是线性的、支化的、同素环的或杂环的或其组合; $X^1$ 是N或C; $X^2$ 和 $X^3$ 独立地为N或C- $R^5$ ,其中 $R^5$ 为氢或含有1至12个碳原子的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基。

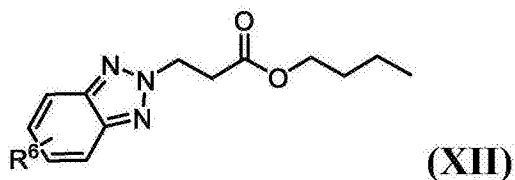
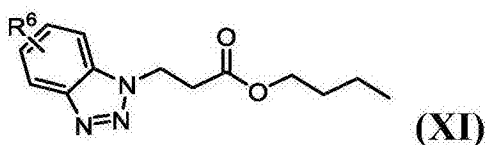
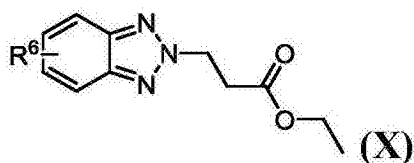
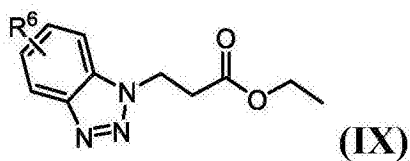
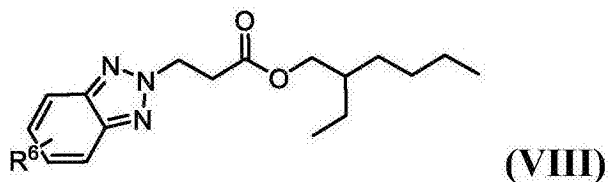
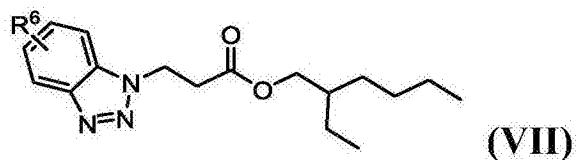
11. 根据权利要求10所述的吡咯-丙烯酸类加合物,其中 $X^1$ 、 $X^2$ 和 $X^3$ 中的至少两个是N。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的润滑组合物,其中所述吡咯-丙烯酸加合物具有式(VI):



其中 $R^6$ 是氢或 $C_1$ - $C_{20}$ 烷基; $R^7$ 与氮原子连接并且是线性的 $C_2$ - $C_{20}$ 烷基; $R^8$ 是 $C_1$ - $C_{20}$ 烷基并且是线性的、支化的、同素环的、杂环的或其组合。

13. 根据权利要求1-12中任一项所述的润滑组合物,其中所述吡咯-丙烯酸加合物包含至少一种具有式(VII)、(VIII)、(IX)、(X)、(XI)或(XII)的加合物:



其中R<sup>6</sup>是氢或C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基。

14. 根据权利要求1-13中任一项所述的润滑组合物, 其中所述噻二唑包括1,3,4-噻二唑、2,5-双(叔壬基二硫代)、2-(庚基羟基苯基甲硫基)-5-巯基-[1,3,4]-噻二唑或其混合物。

15. 根据权利要求1至14中任一项所述的润滑组合物, 还包含至少一种摩擦改性剂。

16. 根据权利要求15所述的润滑组合物, 其中所述摩擦改性剂包含脂肪酸的金属盐、脂肪咪唑啉、烷基水杨酸酯的金属盐、磺酸酯的金属盐或其组合。

17. 根据权利要求1至16中任一项所述的润滑组合物, 还包含含磷抗磨剂, 其以使得所述润滑组合物具有基于所述润滑组合物的总重量为约300ppm磷的量存在。

18. 根据权利要求1至17中任一项所述的润滑组合物, 基于所述润滑组合物的总重量, 包含0.01重量%至2重量%的所述吡咯-丙烯酸加合物。

19. 根据权利要求1至18中任一项所述的润滑组合物, 基于所述润滑组合物的总重量,

包含0.01重量%至1重量%的所述噻二唑。

20. 一种润滑农用拖拉机、非公路车辆或传动系统的组件的方法,所述方法包括使所述组件与根据权利要求1至19中任一项所述的润滑组合物接触。

21. 吡咯-丙烯酸加合物在根据权利要求1至19中任一项所述的润滑组合物中用于减少农用拖拉机、非公路车辆或传动系统的组件中的腐蚀的用途。

22. 一种减少农用拖拉机、非公路车辆或传动系统的组件中的腐蚀的方法,包括使所述组件与根据权利要求1至19中任一项所述的润滑组合物接触。

23. 根据权利要求22所述的方法,其中所述组件是传动系统组件,包括变速器、手动变速器、齿轮、齿轮箱、车轴齿轮、自动变速器、双离合器变速器或其组合中的至少一种。

24. 根据权利要求22或23所述的方法,其中变速器是自动变速器或双离合器变速器。

25. 根据权利要求22或23所述的方法,其中变速器是手动变速器或齿轮。

26. 根据权利要求22所述的方法,其中所述组件是农用拖拉机或非公路车辆组件,包括湿式制动器、变速器、液压传动装置、主减速器、动力输出系统或其组合中的至少一种。

## 吡咯衍生物作为润滑添加剂

### 技术领域

[0001] 所公开技术的领域通常涉及包含吡咯衍生物的润滑组合物。

### 背景技术

[0002] 用于传动系动力传递装置(例如齿轮或变速器)的润滑剂,尤其是车轴流体,自动变速器流体(ATF)和手动变速器流体(MTF),呈现出极具挑战性的技术问题和解决方案以满足多重且经常冲突的润滑要求,同时提供耐用性和清洁度。润滑组合物通常具有抗磨和极压添加剂以提供具有延长寿命和效率的传动系动力传递装置。润滑组合物还应减少沉积物形成和腐蚀并提供氧化稳定性。不幸的是,所使用的许多抗磨或极压添加剂具有有限的氧化稳定性,形成沉积物或增加腐蚀。另外,许多磷抗磨剂或极压添加剂通常含有硫,这导致含有磷抗磨剂或极压添加剂的有气味的润滑组合物。

[0003] 另外,许多润滑剂含有二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)抗磨剂。在水的存在下,ZDDP可分解,导致释放更不稳定(或反应性)的硫。不稳定的硫可能会增加铜腐蚀。另外,当ZDDP抗磨剂分解时,由于存在减少量的抗磨剂,所以可能发生增加的磨损。

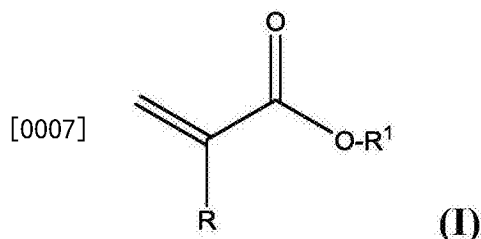
[0004] 配制者难以通过采用某些有益的添加剂满足现有传动系润滑剂规格,同时也满足铅或铜腐蚀的规格。常用的铜腐蚀抑制剂包括吡咯或其衍生物,如甲基苄基三唑(通常称为甲苯基三唑或简称“TTZL”)。TTZL和TTZL衍生物在某些应用中可具有缺点。TTZL是一种在80℃时熔化的固体,因此难以混入或悬浮在润滑油制造过程中。在某些情况下,TTZL也可贡献铅腐蚀。因此,TTZL及其已知衍生物没有充分解决润滑油中的腐蚀抑制需求。另外的铜腐蚀抑制剂包括噻二唑和取代的噻二唑,例如1,3,4-噻二唑,2,5-双(叔壬基二硫代)或2-(庚基羧基苯基甲硫基)-5-巯基-[1,3,4]-噻二唑。然而,噻二唑可释放叔壬基硫醇,导致不愉快的气味。

### 发明内容

[0005] 然而,令人惊讶地发现,用丙烯酸类制备的吡咯衍生物抑制铜腐蚀而对铅腐蚀的损害最小。此外,当与噻二唑一起使用时,吡咯衍生物提供了抑制铜腐蚀的协同作用,从而允许恶臭噻二唑的量减少,同时保持腐蚀抑制性能。吡咯衍生物在室温下为油溶性液体,使它们与其TTZL或TTZL衍生物前体相比,更易于在润滑油中混合或悬浮。因此,在一个实施方案中,公开了包含噻二唑和通过使吡咯化合物与丙烯酸类接触形成的吡咯-丙烯酸加合物的润滑组合物。形成的加合物具有至少一个包含至少一个酰基的氮-烷基(或“N-烷基”)基团。

[0006] 丙烯酸类可以包括至少一种(甲基)丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸,(甲基)丙烯酰胺或其组合。如本文所用,术语“丙烯酸类”包括丙烯酸或甲基丙烯酸的衍生物,盐或酰胺。此外,术语“(甲基)丙烯酸酯”和相关术语包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯基团,即,甲基是任选的。因此,在一些实施方案中,丙烯酸类可包含至少一种丙烯酸酯,丙烯酸,丙烯酰胺,甲基丙烯酸酯,甲基丙烯酸,甲基丙烯酰胺或其组合。在其他实施方案中,丙烯酸类可以是具有式(I)

的(甲基)丙烯酸酯:



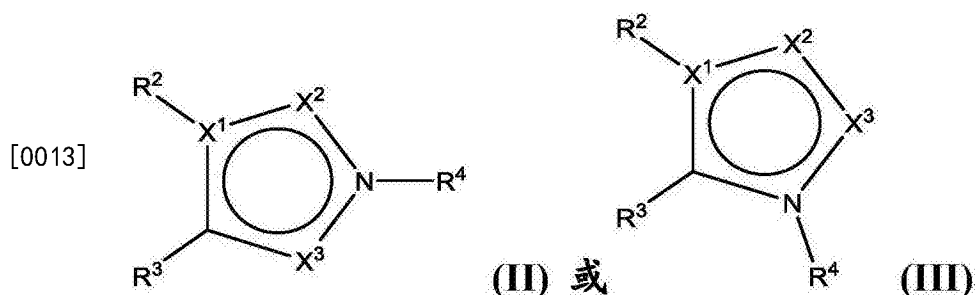
[0008] 其中R是氢或C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基,R<sup>1</sup>是C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基。在另一个实施方案中,R可以是氢或甲基。

[0009] 在其他实施方案中,(甲基)丙烯酸酯可以包含至少一种丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯或其组合。

[0010] 合适的丙烯酸酯包括但不限于丙烯酸十八烷基酯,丙烯酸十六烷基酯,丙烯酸十三烷基酯,丙烯酸十二烷基酯,丙烯酸癸基酯,丙烯酸2-丙基庚基酯,丙烯酸2-乙基己基酯,丙烯酸辛酯,丙烯酸己酯,丙烯酸丁酯,丙烯酸乙酯,丙烯酸甲酯或其组合。合适的甲基丙烯酸酯包括但不限于甲基丙烯酸十八烷基酯,甲基丙烯酸十六烷基酯,甲基丙烯酸十三烷基酯,甲基丙烯酸十二烷基酯,甲基丙烯酸癸基酯,甲基丙烯酸2-丙基庚基酯,甲基丙烯酸2-乙基己基酯,丙烯酸辛酯,甲基丙烯酸己酯,甲基丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸甲酯或其组合。

[0011] 用于制备吡咯-丙烯酸加合物的合适吡咯化合物包括但不限于苯并三唑,苯并三唑衍生物,咪唑,咪唑衍生物,1,2,3-三唑,1,2,3-三唑衍生物,1,2,4-三唑,1,2,4-三唑衍生物,1,3,4-三唑,1,3,4-三唑衍生物,苯并咪唑,苯并咪唑衍生物,吡唑,吡唑衍生物,1,4-甲基苯并三唑或它们的组合。

[0012] 在一个实施方案中,润滑组合物可以包含由式(II)或(III)表示的吡咯-丙烯酸加合物:

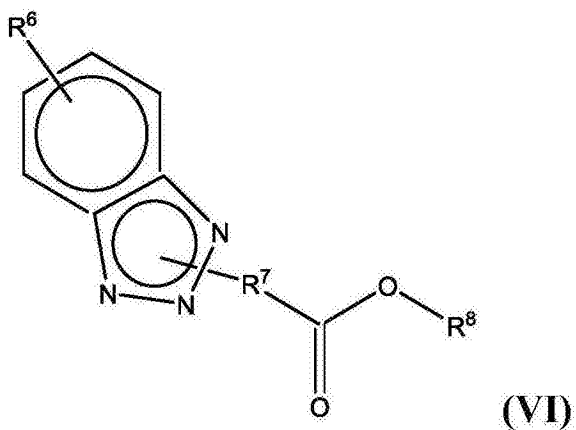


[0014] 其中R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>独立地为氢或C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基,或者当R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>一起时形成含有5至6个碳原子的饱和或不饱和环;R<sup>4</sup>是包含至少一个酰基的C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>烷基,其中烷基是线性的,支化的,同素环的或杂环的或其组合;X<sup>1</sup>是N或C;X<sup>2</sup>和X<sup>3</sup>独立地为N或C-R<sup>5</sup>,其中R<sup>5</sup>为氢或C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基。

[0015] 在另一个实施方案中,吡咯-丙烯酸加合物可以具有上式,其中X<sup>1</sup>,X<sup>2</sup>和X<sup>3</sup>中的至少两个是N。在另一个实施方案中,X<sup>1</sup>,X<sup>2</sup>和X<sup>3</sup>中的至少一个是C。在另一个实施方案中,X<sup>2</sup>和X<sup>3</sup>都是N。

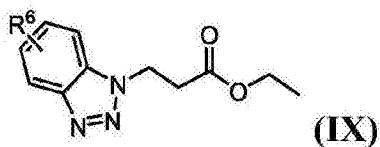
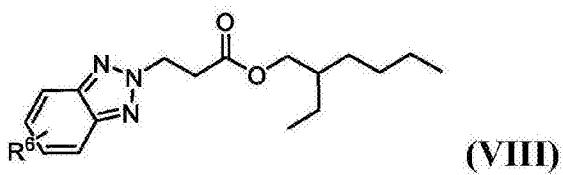
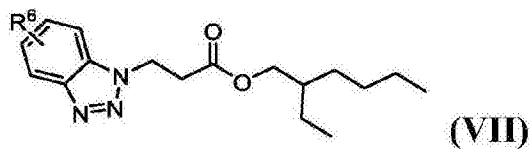
[0016] 在另一个实施方案中,吡咯-丙烯酸加合物可以具有式(VI):

[0017]

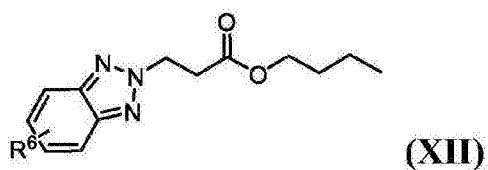
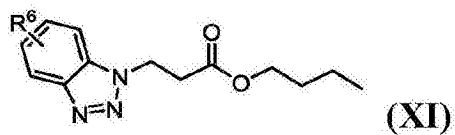
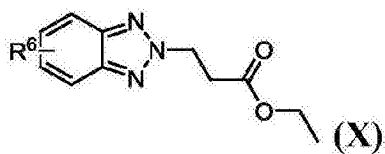


[0018] 其中 $R^6$ 是氢或 $C_1$ - $C_{20}$ 烃基; $R^7$ 与氮原子连接并且是线性 $C_2$ - $C_{20}$ 烃基; $R^8$ 是 $C_1$ - $C_{20}$ 烃基并且是线性的,支化的,同素环的,杂环的或其组合。

[0019] 吡咯-丙烯酸加合物可以是式(VII), (VIII), (IX), (X), (XI) 或 (XII) 中的至少一个:



[0020]



[0021] 其中R<sup>6</sup>是氢或C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基。

[0022] 基于所述润滑组合物的总重量,润滑组合物可以包含0.01重量%至2重量%的所述吡咯-丙烯酸加合物。

[0023] 在其他实施方案中,基于润滑组合物的总重量,润滑组合物可以包含0.01重量%至1重量%的噻二唑。在其他实施方案中,噻二唑可以在0.05重量%至0.5重量%的范围内。或者,基于润滑组合物的总重量,噻二唑可以以约0.3重量%存在。噻二唑可以包含1,3,4-噻二唑,2,5-双(叔壬基二硫代),2-(庚基羟基苯基甲硫基)-5-巯基-[1,3,4]-噻二唑或其混合物。

[0024] 在一些实施方案中,基于润滑组合物的总重量,噻二唑和吡咯-丙烯酸加合物的总量在大于0.01至小于3重量%的范围内。在其它实施方案中,基于润滑组合物的总重量,该总量可以大于0.05至小于2,或甚至大于0.1至小于1或0.75重量%。

[0025] 在又一个实施方案中,润滑组合物可以进一步包含至少一种摩擦改性剂。

[0026] 在一个实施方案中,润滑组合物可以具有抗磨剂。在一个实施方案中,抗磨剂可以以使得基于润滑组合物的总重量,润滑组合物具有至少约300ppm磷的量存在。

[0027] 还公开了润滑农用拖拉机,非公路车辆或传动系统的组件的方法。该方法可包括使组件与上述任何润滑组合物接触。

[0028] 如上所述的吡咯-丙烯酸加合物可用于润滑组合物中以减少农用拖拉机,非公路车辆或传动系统的组件中的腐蚀。还公开了减少农用拖拉机,非公路车辆或传动系统的组件中的腐蚀的方法。该方法可包括使组件与包含如上所述的吡咯-丙烯酸加合物的润滑组合物接触。

[0029] 在一个实施方案中,所述组件是传动系统组件,包括变速器,手动变速器,齿轮,齿轮箱,车轴齿轮,自动变速器,双离合器变速器或其组合中的至少一个。在另一个实施方案中,变速器可以是自动变速器或双离合器变速器。或者,变速器可以是手动变速器或齿轮。在又一个实施方案中,该组件可以是农用拖拉机或非公路车辆组件,包括湿式制动器,变速器,液压传动装置,主减速器,动力输出系统或其组合中的至少一种。

#### [0030] 发明详述

[0031] 本技术提供了如上所公开的用于润滑农用拖拉机,非公路车辆或传动系统组件的润滑组合物和方法。通常该组件是传动系统组件(包括齿轮或变速器)。润滑组合物也可以用于润滑非公路移动设备如农用拖拉机,非公路设备和施工设备的移动部件的多应用润滑剂。这些多应用润滑剂旨在润滑所述设备的变速器,差速器,主传动行星齿轮,湿式制动器和液压系统。因此,这些流体必须满足许多性能要求,包括耐水性,耐铜腐蚀性,湿式制动摩擦,耐磨性和高能量离合器传动性能。润滑剂如拖拉机润滑剂通常暴露于大污染量的水。污染量的水被认为是由于运行期间通过设备密封件进入水引起的。水可以在润滑剂中形成第二层。通常,为了减少第二层的形成,使用乳化剂。如果水没有乳化到润滑剂中,则水可引起额外的困难,例如湿式制动器、变速器、液压传动装置、主减速器、动力输出系统的含铜部件的铜腐蚀。这些部件通常由从公用油槽供应的单一润滑剂润滑。

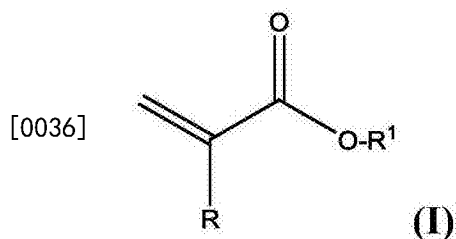
[0032] 在此引用的每个文件通过引用并入,包括要求其优先权的任何在先申请,无论是否在本文中具体列出。提及任何文件并不是承认这种文件具有现有技术的资格,或者构成任何辖区的技术人员的一般知识。除了在实施例或者另外明确指出的情况之外,本说明

书中指定材料的量,反应条件,分子量,碳原子数等的所有数值量应理解为由词语“约”修饰。应该理解,本文所述的上限和下限量,范围和比限值可以独立组合。类似地,本发明的每个元素的范围和量可以与任何其他元素的范围或量一起使用。

[0033] 如本文所使用的,与“包括”、“含有”或“由……表征”同义的过渡性术语“包含”是包含性的或开放性的,并且不排除另外的未列举的元素或方法步骤。然而,在本文的“包括”的每个陈述中,该术语还包括作为替代实施方案的短语“基本上由...组成”和“由……组成”,其中“由……组成”排除未指定的任何元素或步骤,“基本上由……组成”允许包括不会实质上影响所考虑的组合物或方法的基本和新特征的其他未叙述的元素或步骤。

[0034] 下面将通过非限制性的描述和实施例来描述各种特征和实施方案。在一个实施方案中,公开了包含通过使吡咯化合物与丙烯酸类反应形成的吡咯-丙烯酸加合物的润滑组合物。形成的加合物具有至少一个包含至少一个酰基的氮-烷基(或“N-烷基”)基团。润滑组合物还包含抗磨剂和抗氧化剂。如本文所用,提及存在于本文公开的润滑组合物中的组分或添加剂的量是以无油基础,即活性物质的量引用的。

[0035] 丙烯酸类可包含至少一种(甲基)丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸,(甲基)丙烯酰胺或其组合。在一个实施方案中,丙烯酸类可以是具有式(I)的(甲基)丙烯酸酯:



[0037] 其中R是氢或C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基,R<sup>1</sup>是C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基。在另一个实施方案中,R可以是氢或甲基。

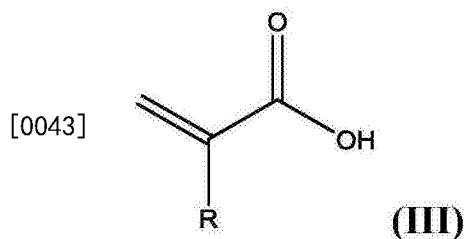
[0038] 如本文所用,术语“烃基取代基”或“烃基”以其普通含义使用,这对于本领域技术人员来说是公知的。具体地说,它指具有与分子其余部分直接连接的碳原子并具有主要烃特性的基团。烃基取代基或烃基可具有多于一个碳原子。碳原子数也可以在此表示。例如,术语“C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烃基”是指具有1至20个碳原子的烃基。烃基的实例包括:

[0039] 烃取代基,即脂族(例如烷基或烯基),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,以及环状取代基,其中环通过分子的另一部分完成(例如,两个取代基一起形成环);

[0040] 取代的烃取代基,即含有非烃基团的取代基,其在所公开技术的上下文中不会改变取代基的主要烃性质(例如卤素(特别是氯和氟),羟基,烷氧基,巯基,烷基巯基,硝基,亚硝基和亚磺酰基)。

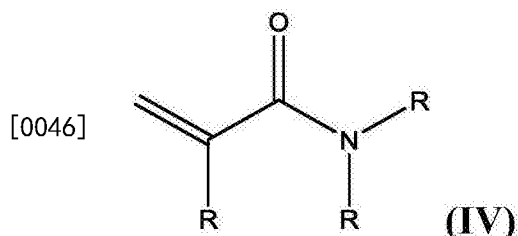
[0041] 杂取代基,即在所公开技术的上下文中具有主要烃特性的取代基,在环或链(否则由碳原子组成)中含有不同于碳的元素,包括取代基如吡啶基,呋喃基,噻吩基和咪唑基。杂原子包括硫,氧和氮。一般而言,烃基中每10个碳原子存在不超过两个或不超过一个非烃取代基;或者,在烃基中可不存在非烃取代基。

[0042] 在其他实施方案中,丙烯酸类可以包含具有式(III)的丙烯酸:



[0044] 其中R是氢或C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烃基。

[0045] 在其他实施方案中,丙烯酸类可以包含具有式(IV)的丙烯酰胺:

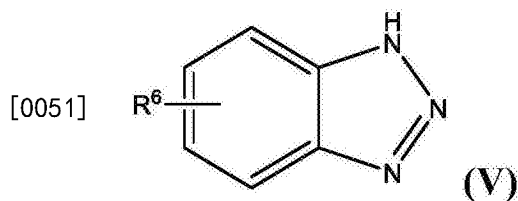


[0047] 其中每个R可以独立地为氢或C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烃基。

[0048] 在一个实施方案中,丙烯酸酯可以包含至少一种丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸酯,(丁基)丙烯酸酯或其组合。在一个实施方案中,丙烯酸酯可以包含至少一种丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸酯或其组合。在另一个实施方案中,丙烯酸类可以包含至少一种甲基丙烯酸酯,甲基丙烯酸,甲基丙烯酰胺或其组合。

[0049] 合适的丙烯酸酯包括但不限于丙烯酸十八烷基酯,丙烯酸十六烷基酯,丙烯酸十三烷基酯,丙烯酸十二烷基酯,丙烯酸癸基酯,丙烯酸2-丙基庚基酯,丙烯酸2-乙基己基酯,丙烯酸辛酯,丙烯酸己酯,丙烯酸丁酯,丙烯酸乙酯,丙烯酸甲酯或其组合。合适的甲基丙烯酸酯包括但不限于甲基丙烯酸十八烷基酯,甲基丙烯酸十六烷基酯,甲基丙烯酸十三烷基酯,甲基丙烯酸十二烷基酯,甲基丙烯酸癸基酯,甲基丙烯酸2-丙基庚基酯,甲基丙烯酸2-乙基己基酯,丙烯酸辛酯,甲基丙烯酸己酯,甲基丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸甲酯或其组合。

[0050] 吡咯化合物可以是取代或未取代的杂环吡咯。在一个实施方案中,取代的杂环吡咯可以具有如式(V)中的结构:

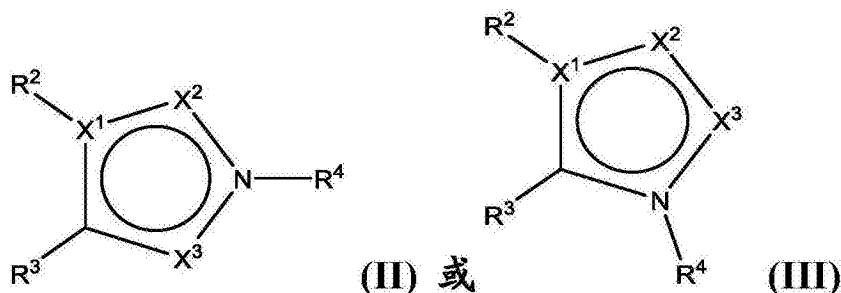


[0052] 其中R<sup>6</sup>是氢或C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>烃基。

[0053] 用于制备吡咯-丙烯酸加合物的合适吡咯化合物包括但不限于苯并三唑,苯并三唑衍生物,咪唑,咪唑衍生物,1,2,3-三唑,1,2,3-三唑衍生物,1,2,4-三唑,1,2,4-三唑衍生物,1,3,4-三唑,1,3,4-三唑衍生物,苯并咪唑,苯并咪唑衍生物,吡唑,吡唑衍生物,1,4-甲基苯并三唑或它们的组合。吡咯化合物与丙烯酸类的反应可以在作为催化剂或溶剂的三甲胺或乙腈存在下进行。

[0054] 在一个实施方案中,润滑组合物可以包含由式(II)或(III)表示的吡咯-丙烯酸加合物:

[0055]

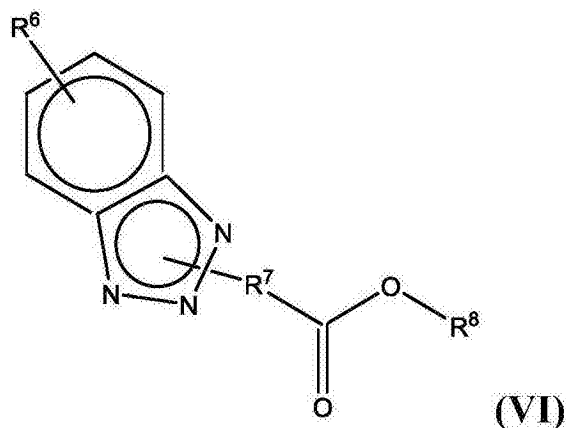


[0056] 其中R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>独立地为氢或C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基,或者当R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>一起时形成含有5至6个碳原子的饱和或不饱和环;R<sup>4</sup>为C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>烷基并且包含至少一个酰基,其中烷基为线性的,支化的,同素环的或杂环的或其组合;X<sup>1</sup>是N或C;X<sup>2</sup>和X<sup>3</sup>独立地为N或C-R<sup>5</sup>,其中R<sup>5</sup>为氢或C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基。

[0057] 在另一个实施方案中,吡咯-丙烯酸加合物可以具有上述式(II)或(III),其中X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>和X<sup>3</sup>中的至少一个或备选地至少两个是N。在另一个实施方案中,X<sup>1</sup>,X<sup>2</sup>和X<sup>3</sup>中的至少一个是C。在又一个实施方案中,X<sup>2</sup>和X<sup>3</sup>都是N。在其他实施方案中,X<sup>1</sup>,X<sup>2</sup>和X<sup>3</sup>可以都是N,或者它们可以都是C。

[0058] 在另一个实施方案中,吡咯-丙烯酸加合物可以具有式(VI):

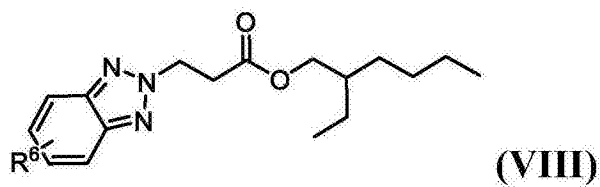
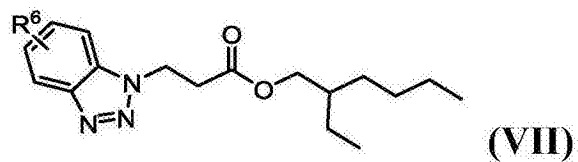
[0059]



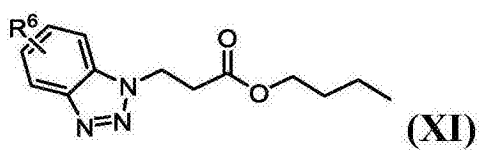
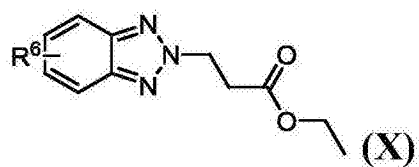
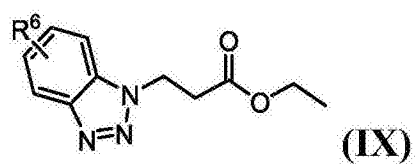
[0060] 其中R<sup>6</sup>是氢或C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基;R<sup>7</sup>与氮原子连接并且是线性的C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烷基;R<sup>8</sup>是C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基并且是线性的,支化的,同素环的,杂环的或其组合。在一个实施方案中,R<sup>7</sup>是线性C<sub>2</sub>烷基。

[0061] 示例性的吡咯-丙烯酸加合物包括但不限于苯并三唑和丙烯酸2-乙基己基酯,咪唑和丙烯酸2-乙基己基酯,1,2,4-三唑和丙烯酸2-乙基己基酯,苯并咪唑和丙烯酸2-乙基己基酯,吡唑和丙烯酸2-乙基己基酯,甲苯基三唑和丙烯酸丁酯,以及甲苯基三唑和丙烯酸乙酯的反应产物。

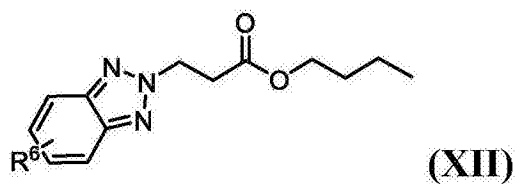
[0062] 示例性的吡咯-丙烯酸加合物包括由丙烯酸2-乙基己基酯和丙烯酸乙酯制备的加合物和异构体。这些加合物包括但不限于3-(5-甲基-1H-苯并[d][1,2,3]三唑-1-基)丙酸2-乙基己基酯(来自丙烯酸2-乙基己基酯)和3-(5-甲基-1H-苯并[d][1,2,3]三唑-1-基)丙酸乙酯(来自丙烯酸乙酯)。在一个实施方案中,吡咯-丙烯酸加合物可具有式(VII), (VIII), (IX), (X), (XI)或(XII):



[0063]



[0064]

[0065] 其中R<sup>6</sup>是氢或C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基。

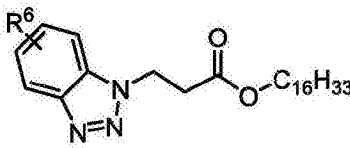
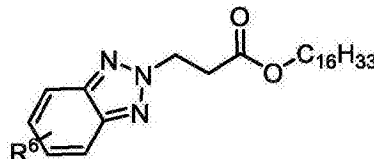
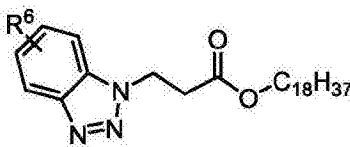
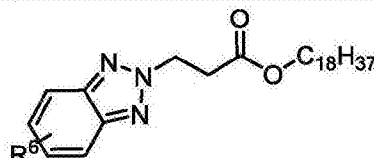
[0066] 其他吡咯-丙烯酸加合物包括下表1中列出的异构体。

[0067] 表1

[0068]

| 丙烯酸酯<br>反应剂     | 异构体 1 | 异构体 2 |
|-----------------|-------|-------|
| 丙烯酸甲酯           |       |       |
| 丙烯酸丁酯           |       |       |
| 丙烯酸己酯           |       |       |
| 丙烯酸辛酯           |       |       |
| 丙烯酸 2-丙<br>基庚基酯 |       |       |
| 丙烯酸癸酯           |       |       |
| 丙烯酸十二<br>烷基酯    |       |       |
| 丙烯酸十三<br>烷基酯    |       |       |

[0069]

| 丙烯酸酯<br>反应剂  | 异构体 1                                                                             | 异构体 2                                                                              |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| 丙烯酸十六<br>烷基酯 |  |  |
| 丙烯酸十八<br>烷基酯 |  |  |

[0070] \*R<sup>6</sup>是氢或C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烃基。

[0071] 基于润滑组合物的总重量,润滑组合物可包含0.01重量%至2重量%的吡咯-丙烯酸加合物。

[0072] 当与噻二唑一起使用时,吡咯-丙烯酸加合物可以在减少或防止腐蚀方面提供意想不到的协同效应。因此,在一个实施方案中,润滑组合物可以包含上述吡咯-丙烯酸加合物和噻二唑。

[0073] 噻二唑化合物

[0074] 基于润滑组合物的总重量,润滑组合物可以包含0.01重量%至1重量%的噻二唑。在其他实施方案中,噻二唑可以在0.05重量%至0.5重量%的范围内。或者,基于润滑组合物的总重量,噻二唑可以以约0.3重量%存在。

[0075] 噻二唑可以是噻二唑或烃基取代的噻二唑。噻二唑的实例包括2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑或其低聚物,烃基取代的2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑,烃基硫取代的2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑或其低聚物。烃基取代的2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑的低聚物典型地通过在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。

[0076] 合适的噻二唑化合物的其它实例包括二巯基噻二唑,2,5-二巯基-[1,3,4]-噻二唑,3,5-二巯基-[1,2,4]-噻二唑,3,4-二巯基-[1,2,5]-噻二唑或4-5-二巯基-[1,2,3]-噻二唑中的至少一种。可以通常使用通常容易得到的物质如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-噻二唑或烃基硫取代的2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑,由于可用性,最常使用2,5-二巯基-[1,3,4]-噻二唑。在不同的实施方案中,烃基取代基上的碳原子数包括1至30、2至25、4至20、6至16或8至10。

[0077] 在一个实施方案中,噻二唑化合物可以是苯酚与醛和二巯基噻二唑的反应产物。酚包括烷基酚,其中烷基含有至少6个,例如6-24个,或6个(或7个)至12个碳原子。醛包括含有1至7个碳原子的醛或醛合成子,例如甲醛。有用的噻二唑化合物包括2-烷基二硫-5-巯基-[1,3,4]-噻二唑,2,5-双(烷基二硫)-[1,3,4]-噻二唑,2-烷基羟基苯基甲硫基-5-巯基-[1,3,4]-噻二唑(例如2-[5-庚基-2-羟基苯基甲硫基]-5-巯基-[1,3,4]-噻二唑)及其混合物。

[0078] 在一个实施方案中,噻二唑化合物包括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,或2,5-双(叔癸基二硫代)-1,3,4-噻二唑中的至少一

种。在又一个实施方案中,噻二唑包含1,3,4-噻二唑,2,5-双(叔壬基二硫代),2-(庚基羟基苯基甲硫基)-5-巯基-[1,3,4]-噻二唑或其混合物中的至少一种。

#### [0079] 摩擦改性剂

[0080] 在一个实施方案中,润滑组合物可以进一步包含摩擦改性剂。在不同的实施方案中,摩擦改性剂可以以润滑组合物的0重量%至5重量%,或0.1重量%至4重量%,或0.25重量%至3.5重量%,或0.5重量%至2.5重量%,或1重量%至2.5重量%,或0.05重量%至0.5重量%存在。

[0081] 摩擦改性剂包括脂肪胺,硼酸化甘油酯,脂肪酸酰胺,未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,脂肪酸金属盐,脂肪咪唑啉,水杨酸烷基酯的金属盐(也可以称为清净剂),磺酸酯的金属盐(也可以称为清净剂),羧酸或多亚烷基多胺的缩合产物或羟烷基化合物的酰胺。

[0082] 在一个实施方案中,摩擦改性剂是另一种类型的脂肪酸衍生物。在一个实施方案中,摩擦改性剂包括甘油的脂肪酸酯或偏酯。这种摩擦改性剂可以是金属盐,酰胺,咪唑啉或其混合物的形式。脂肪酸可以含有6至24个或8至18个碳原子。脂肪酸可以是支化的或直链的,饱和的或不饱和的。合适的酸包括2-乙基己酸,癸酸,油酸,硬脂酸,异硬脂酸,棕榈酸,肉豆蔻酸,棕榈油酸,亚油酸,月桂酸和亚麻酸,以及来自天然产品牛油、棕榈油、橄榄油、花生油、玉米油和牛脚油的酸。在一个实施方案中,脂肪酸可以是油酸。当以金属盐的形式时,通常金属包括锌或钙;产品包括过碱性和非过碱性产品。实例可以是过碱性钙盐和碱性油酸-锌盐络合物。当以酰胺形式时,缩合产物包括用氨或用伯胺或仲胺如二乙胺和二乙醇胺制备的那些。当以咪唑啉的形式时,酸与二胺或多胺如多亚乙基多胺的缩合产物。在一个实施方案中,摩擦改性剂可以是具有C<sub>8</sub>至C<sub>24</sub>原子的脂肪酸与多亚烷基多胺的缩合产物,特别是异硬脂酸与四亚乙基五胺的产物。

[0083] 在一个实施方案中,摩擦改性剂包括由式R<sup>a</sup>R<sup>b</sup>NR<sup>c</sup>表示的仲胺或叔胺,其中R<sup>a</sup>和R<sup>b</sup>各自独立地为具有至少6个碳原子的烷基并且R<sup>c</sup>为氢,烃基,含羟基的烷基或含胺的烷基。摩擦改性剂的更详细描述在美国专利申请2005/037897第8和19至22段中描述。

[0084] 在一个实施方案中,摩擦改性剂包括通过羟烷基化合物与酰化剂或胺缩合形成的那些。在美国专利申请60/725360(2005年10月11日提交,发明人Bartley, Lahiri, Baker和Tipton)第8和19-21段中描述了羟烷基化合物的更详细描述。美国专利申请60/725360中公开的摩擦改性剂包括由式R<sup>d</sup>R<sup>e</sup>N-C(O)R<sup>f</sup>表示的酰胺,其中R<sup>d</sup>和R<sup>e</sup>各自独立地为具有至少6个碳原子的烃基,R<sup>f</sup>为具有1至6个碳原子的羟基烷基或由所述羟基烷基通过其羟基与酰化剂缩合形成的基团。制备实施例公开于实施例1和2(美国专利申请60/725360的第68和69段)中。在一个实施方案中,羟烷基化合物的酰胺通过使乙醇酸即羟基乙酸HO-CH<sub>2</sub>-COOH与胺反应来制备。

[0085] 在一个实施方案中,摩擦改性剂包括二椰油烷基胺(或二椰油胺)与乙醇酸的反应产物。摩擦改性剂包括美国专利申请60/820516的制备实施例1和2中制备的化合物。

[0086] 在一个实施方案中,摩擦改性剂包括衍生自羧酸或其反应性等价物与氨基醇的反应产物的那些,其中摩擦改性剂含有至少两个烃基,每个烃基含有至少6个碳原子。这种摩擦改性剂的实例包括异硬脂酸或烷基琥珀酸酐与三羟甲基氨基甲烷的反应产物。这种摩擦改性剂的更详细描述在美国专利申请2003/22000(或国际公开W004/007652)第8和9至14段

中公开。

[0087] 在一个实施方案中,摩擦改性剂包括烷氧基化醇。美国专利申请2005/0101497的第19和20段中描述了合适的烷氧基化醇的详细描述。烷氧基化胺也描述于美国专利5,641,732第7栏第15行至第9栏第25行中。

[0088] 在一个实施方案中,摩擦改性剂包括如美国专利5,534,170的第37栏第19行至第39栏第38行所定义的羟胺化合物。任选地,羟胺包括硼酸化的,因为这样的产物描述于美国专利5,534,170的第39栏第39行至第40栏第8行。

[0089] 在一个实施方案中,摩擦改性剂包括烷氧基化胺,例如如美国专利5,703,023第28栏第30至46行的实施例E中所述的衍生自1.8%Ethomeen T-12和0.90%Tomah PA-1的乙氧基化胺。其他合适的烷氧基化胺化合物包括由商标“ETHOMEEN”已知并可从Akzo Nobel获得的商品烷氧基化脂肪胺。这些ETHOMEEN™材料的代表性实例是ETHOMEEN™ C/12(双[2-羟乙基]可可胺);ETHOMEEN™ C/20(聚氧乙烯[10]椰油胺);ETHOMEEN™ S/12(双[2-羟乙基]-大豆胺);ETHOMEEN™ T/12(双[2-羟乙基]-牛脂胺);ETHOMEEN™ T/15(聚氧乙烯-[5]牛脂胺);ETHOMEEN™ O/12(双[2-羟乙基]油胺);ETHOMEEN™ 18/12(双[2-羟乙基]-十八烷基胺);和ETHOMEEN™ 18/25(聚氧乙烯[15]十八烷基胺)。美国专利4,741,848中也描述了脂肪胺和乙氧基化脂肪胺。

[0090] 在一个实施方案中,摩擦改性剂包括如美国专利5,750,476第8栏第40行至第9栏第28行所述的多元醇酯。

[0091] 在一个实施方案中,摩擦改性剂包括如美国专利5,840,662的第2栏第28行至第3栏第26行所述的低效摩擦改性剂。美国专利5,840,662进一步在第3栏第48行至第6栏第25行公开了制备低效摩擦改性剂的具体材料和方法。

[0092] 在一个实施方案中,摩擦改性剂包括异构化链烯基取代的琥珀酸酐与多胺的反应产物,如美国专利5,840,663的第2栏第18至43行中所述。美国专利5,840,663中描述的摩擦改性剂的具体实施方案是在第3栏第23行至第4栏第35行中进一步公开。制备实施例进一步公开于美国专利5,840,663第4栏第45行至第5栏第37行。

[0093] 在一个实施方案中,摩擦改性剂包括由Rhodia以商标**Duraphos®**DMODP商售的烷基磷酸酯单酯或二酯。

[0094] 在一个实施方案中,摩擦改性剂包括由加拿大专利1,188,704已知的硼酸化脂肪环氧化物或烯化氧。这些油溶性含硼组合物可以通过在80℃至250℃的温度下使硼酸或三氧化硼与至少一种脂肪环氧化物或烯化氧反应来制备。脂肪环氧化物或烯化氧通常在环氧化物的脂肪基团(或烯化氧的亚烷基)中含有至少8个碳原子。

[0095] 硼酸化脂肪环氧化物包括以其制备方法为特征的那些,其涉及两种物质的反应。试剂A包括三氧化硼或任何各种形式的硼酸,包括偏硼酸(HBO<sub>2</sub>),原硼酸(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)和四硼酸(H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)或原硼酸。试剂B包括至少一种脂肪环氧化物。试剂A与试剂B的摩尔比通常可以是1:0.25至1:4,或1:1至1:3,或1:2。硼酸化脂肪环氧化物包括通过混合两种试剂并在80℃至250℃或100℃至200℃的温度下加热足够发生反应的时间而制备的化合物。如果需要,反应可以在基本上惰性的,通常为液体的有机稀释剂存在下进行。在反应过程中,水放出并可通过蒸馏除去。

[0096] 在一个实施方案中,摩擦改性剂可以包含脂肪酸的金属盐,脂肪咪唑啉,烷基水杨

酸酯的金属盐,磺酸酯的金属盐或其组合。

[0097] 抗磨剂

[0098] 在另一个实施方案中,润滑组合物可以具有抗磨剂。抗磨剂可以是含磷或含硫抗磨剂。在一个实施方案中,抗磨剂可以包含磷,其以使得基于润滑组合物的总重量,润滑组合物具有200至1500,或300至1300,350至800或500至1000ppm磷的量存在。

[0099] 抗磨剂包括具有+3氧化态的磷原子的非离子磷化合物,金属二烷基二硫代磷酸盐,金属二烷基磷酸盐(典型地为二烷基磷酸锌),金属二烷基二硫代磷酸盐(典型地二烷基二硫代磷酸锌)或其混合物。

[0100] 合适的二烷基二硫代磷酸锌(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)二硫代磷酸锌或其混合物。

[0101] 二烷基磷酸锌的实例包括二-(2-甲基丙基)磷酸锌,二-(戊基)磷酸锌,二-(1,3-二甲基丁基)磷酸锌,二-(庚基)磷酸锌,二-(辛基)磷酸锌,二-(2-乙基己基)磷酸锌,二-(壬基)磷酸锌,二-(癸基)磷酸锌,二-(十二烷基)磷酸锌,二-(十二烷基苯基)磷酸锌,二-(庚基苯基)磷酸锌或其混合物。

[0102] 具有+3氧化态的磷原子的非离子磷化合物的实例包括亚磷酸酯或其混合物。非离子磷化合物的更详细描述包括US 6,103,673的第9栏第48行至第11栏第8行。

[0103] 还公开了润滑农用拖拉机,非公路车辆或传动系统的组件的方法。该方法可以包括使组件与上述任何润滑组合物接触。

[0104] 如上所述的吡咯-丙烯酸加合物可用于润滑组合物中以减少农用拖拉机,非公路车辆或传动系统的组件中的腐蚀。还公开了减少农用拖拉机,非公路车辆或传动系的组件中的腐蚀的方法。该方法可以包括使组件与包含如上所述的吡咯-丙烯酸加合物的润滑组合物接触。

[0105] 在一个实施方案中,该组件是传动系统组件,包括变速器,手动变速器,齿轮,齿轮箱,车轴齿轮,自动变速器,双离合器变速器或其组合中的至少一种。在另一个实施方案中,变速器可以是自动变速器或双离合器变速器(DCT)。另外的示例性自动变速器包括但不限于连续变速器(CVT),无级变速器(IVT),环式变速器,连续滑转转矩转换离合器(CSTCC)和有级自动变速器。

[0106] 或者,变速器可以是手动变速器或齿轮。在又一个实施方案中,组件可以是农用拖拉机或非公路车辆组件,包括湿式制动器,变速器,液压传动装置,主减速器,动力输出系统或其组合中的至少一种。

[0107] 具有润滑粘度的油

[0108] 润滑油组合物包括具有润滑粘度的天然或合成油,衍生自加氢裂化、氢化、加氢精制的油,以及未精制、精制和再精制的油及其混合物。

[0109] 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,硅基油和含磷酸的液体酯。合成油可以通过费-托气-液合成程序生产以及其他气-液油。在一个实施方案中,本发明组合物在用于气-液油中时是有用的。通常费-托烃或蜡可以加氢异构化。

[0110] 在一个实施方案中,基础油包含聚 $\alpha$ -烯烃,包括PAO-2,PAO-4,PAO-5,PAO-6,PAO-7或PAO-8。在一个实施方案中,聚 $\alpha$ -烯烃由十二碳烯制备,在另一个实施方案中由癸烯制备。

[0111] 在一个实施方案中,具有润滑粘度的油是酯如己二酸酯。

[0112] 在一个实施方案中,具有润滑粘度的油至少部分是聚合物(也可以称为粘度改进剂),包括苯乙烯-丁二烯的氢化共聚物,乙烯-丙烯共聚物,聚异丁烯,氢化苯乙烯-异戊二烯聚合物,氢化异戊二烯聚合物,聚甲基丙烯酸酯,聚丙烯酸酯,聚烷基苯乙烯,链烯基芳基共轭二烯共聚物,聚烯烃,马来酸酐-苯乙烯共聚物的酯,马来酸酐-烯烃共聚物的酯,以及它们的混合物。在不同的实施方案中,聚合物包括聚丙烯酸酯,聚甲基丙烯酸酯和马来酸酐-苯乙烯共聚物的酯,聚异丁烯或其混合物。

[0113] 在一个实施方案中,润滑组合物含有具有润滑粘度的油,其含有粘度改进剂和API组III或IV基础油的混合物。在一个实施方案中,润滑组合物含有具有润滑粘度的合成油。

[0114] 具有润滑粘度的油也可以如American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guidelines中所规定的来定义。在一个实施方案中,具有润滑粘度的油包含API组I,II,III,IV,V,VI基础油或其混合物,在另一个实施方案中为API组II,III,IV基础油或其混合物。在另一个实施方案中,具有润滑粘度的油是组III或IV基础油,并且在另一个实施方案中是组IV基础油。

[0115] 存在的具有润滑粘度的油的量通常是从100重量%减去本发明化合物、噻二唑和如下所述其它性能添加剂的总和之后剩下的余量。

[0116] 在一个实施方案中,润滑组合物可以呈浓缩物和/或完全配制的润滑剂的形式。如果润滑组合物(包含本文公开的添加剂)为浓缩物的形式,其可与另外的油组合以形成全部或部分成品润滑剂,这些添加剂与具有润滑粘度的油和/或稀释油的比包括按重量计1:99至99:1或按重量计80:20至10:90的范围。

[0117] 其他性能添加剂

[0118] 本发明组合物任选地进一步包含至少一种其他性能添加剂。其他性能添加剂包括抗磨剂(包括或除上述抗磨剂之外),极压剂,摩擦改性剂(包括或除上述摩擦改性剂之外),金属减活剂,清净剂,分散剂,粘度改进剂,分散剂粘度改进剂,抗氧化剂,腐蚀抑制剂,抑泡剂,破乳剂,倾点下降剂,密封溶胀剂及其混合物。

[0119] 在不同的实施方案中,其他性能添加剂化合物的总组合量可以以润滑组合物的0重量%至25重量%,或0.1重量%至15重量%,或0.5重量%至10重量%存在。尽管可以存在一种或多种其他性能添加剂,但其他性能添加剂相对于彼此以不同的量存在是常见的。

[0120] 抗氧化剂包括钼化合物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(通常为二壬基二苯胺,辛基二苯胺或二辛基二苯胺)或其混合物。

[0121] 清净剂包括中性或过碱性清净剂,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、单硫代磷酸和/或二硫代磷酸、水杨苷、烷基水杨酸酯和salixarate混合物的牛顿或非牛顿碱性盐。

[0122] 分散剂包括N-取代的长链烯基琥珀酰亚胺,以及曼尼希缩合产物以及它们的后处理形式。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,混合物反应的那些。

[0123] 其他合适的分散剂是含硼化合物。在一个实施方案中,分散剂是硼酸化分散剂,典

型地是硼酸化聚异丁烯琥珀酰亚胺。通常聚异丁烯的数均分子量为450-5000或550-2500。硼酸化分散剂也可具有摩擦性能。

[0124] 在不同的实施方案中,分散剂可以以润滑组合物的0重量%至10重量%,或0.01重量%至10重量%,或0.1重量%至5重量%存在。

[0125] 粘度改进剂包括苯乙烯-丁二烯的氢化共聚物,乙烯-丙烯共聚物,聚异丁烯,氢化苯乙烯-异戊二烯聚合物,氢化异戊二烯聚合物,聚甲基丙烯酸酯,聚丙烯酸酯,聚烷基苯乙烯,氢化烯基芳基共轭二烯共聚物,聚烯烃,马来酸酐-苯乙烯共聚物的酯,马来酸酐-烯烃共聚物的酯或其混合物。

[0126] 在一个实施方案中,粘度改进剂不是烯烃共聚物,通常乙烯-丙烯共聚物。在一个实施方案中,粘度改进剂包括聚异丁烯,聚甲基丙烯酸酯,聚丙烯酸酯,马来酸酐-苯乙烯共聚物的酯,马来酸酐-烯烃共聚物的酯或其混合物。在一个实施方案中,粘度改进剂包括聚甲基丙烯酸酯。

[0127] 在不同的实施方案中,粘度改进剂可以以润滑组合物的0重量%至70重量%,或1重量%至65重量%,或5重量%至60重量%,或大于12重量%至55重量%存在。如果使用具有低数均分子量(即20,000或更低)的粘度改进剂,则通常需要更高的处理率。在一些情况下,处理率可能足够高以致粘度改进剂成为基础油(或具有润滑粘度的油)的重要替代物。因此,粘度改进剂可视为合成基础油料,或作为基础油的组分。

[0128] 分散剂粘度改进剂(通常称为DVM)包括官能化聚烯烃,例如已用马来酸酐和胺的反应产物官能化的乙烯-丙烯共聚物,用胺官能化的聚甲基丙烯酸酯或与胺反应的苯乙烯-马来酸酐共聚物;这些也可以用于本发明的组合物中。

[0129] 腐蚀抑制剂包括辛酸辛酸酯,十二烯基琥珀酸酐和脂肪酸如油酸与多胺或上述噻二唑化合物的缩合产物。金属减活剂包括苯并三唑(典型地为甲基苯基三唑),1,2,4-三唑,2-烷基二硫代苯并咪唑,2-烷基二硫代苯并噻唑或苯并咪唑的衍生物。

[0130] 抑泡剂包括丙烯酸乙酯和丙烯酸2-乙基己酯以及任选乙酸乙烯酯的共聚物。破乳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™(FN 1380)和Exxon Mineral Seal Oil(FN 3200)。

[0131] 润滑组合物可以包含含磷酸酯的胺盐。这种材料可以用作极压剂和防磨剂中的一种或多种。含磷酸酯的胺盐可以包括含磷酸酯及其盐;二烷基二硫代磷酸酯及其盐;亚磷酸酯;和含磷酸酯,醚和酰胺;和它们的混合物。含磷酸酯的胺盐可以包含多种化学结构中的任何一种。当含磷酸酯化合物含有一个或多个硫原子时,即当含磷酸为硫代磷酸酯时,包括单或二硫代磷酸酯在内,各种结构都是可能的。含磷酸酯可以通过使磷化合物如五氧化磷与醇反应来制备。合适的醇包括含有至多30或24或12个碳原子的那些,包括伯醇或仲醇如异丙醇、丁醇、戊醇、仲戊醇、2-乙基己醇、己醇、环己醇、辛醇、癸醇和油醇,以及具有例如8至10、12至18或18至28个碳原子的任何各种商业醇混合物。也可以使用多元醇如二醇。可以适合用作胺盐的胺包括伯胺,仲胺,叔胺及其混合物,包括具有至少一个烃基的胺,或者在某些实施方案中两个或三个具有例如2至30或8至26或10至20或13至19个碳原子的烃基。在一个实施方案中,含磷酸酯的胺盐可以包含磷,其以使得润滑组合物具有基于润滑组合物的总重量为200至1500,或300至1300,350至800或500至1000ppm的磷的量存在。

[0132] 在不同的实施方案中,润滑组合物可以具有如表2中所述的组成。下表2中所示的重量百分比(重量%)基于活性物质。

[0133] 表2

[0134]

| 添加剂       | 实施方案 (重量%) |           |           |
|-----------|------------|-----------|-----------|
|           | MTF 手动     | DCT 双离合器  | 非公路       |
| 吡咯-丙烯酸加合物 | 0.01 至 3   | 0.01 至 3  | 0.01 至 3  |
| 分散剂       | 1 至 6      | 0.05 至 4  | 0 至 5     |
| 极压剂       | 0 至 6      | 0 至 0.5   | 0 至 3     |
| 过碱性清净剂    | 0.01 至 2   | 0 至 1     | 0.5 至 6   |
| 摩擦改性剂     | 0 至 5      | 0 至 5     | 0.1 至 1.5 |
| 抗氧化剂      | 0 至 2      | 0 至 2     | 0 至 3     |
| 抗磨剂       | 0.01 至 3   | 0.5 至 3   | 0.5 至 3   |
| 粘度改进剂     | 0.1 至 70   | 0.1 至 15  | 1 至 60    |
| 任何其他性能添加剂 | 0 至 10     | 0 至 10    | 0 至 6     |
| 具有润滑粘度的油  | 余量至 100 %  | 余量至 100 % | 余量至 100 % |

[0135] 以下实施例提供了本发明的说明。这些实施例是非穷尽性的,并不意在限制本发明的范围。

[0136] 实施例-合成吡咯-丙烯酸加合物

[0137] 以下实施例显示各种Michael反应产物的合成,包括本文所述的吡咯-丙烯酸加合物。

[0138] 实施例A-1-甲苯基三唑和丙烯酸2-乙基己酯的反应产物

[0139] 对于实施例A-1,将甲苯基三唑TTZL (1摩尔当量),丙烯酸2-乙基己酯(1摩尔当量),三乙胺(0.33摩尔当量)和乙腈加入到4-颈1-L圆底烧瓶中。剧烈搅拌混合物以促进TTZL的溶解。反应保持在75℃直到反应完成。在旋转蒸发和经煅烧硅藻土过滤时获得包含吡咯-丙烯酸加合物的反应混合物。

[0140] 实施例A-2-苯并三唑和丙烯酸2-乙基己酯的反应产物

[0141] 对于实施例A-2,使苯并三唑和丙烯酸2-乙基己酯在与实施例A-1相同的反应条件下反应。

[0142] 实施例A-3-咪唑和丙烯酸2-乙基己酯的反应产物

[0143] 对于实施例A-3,使咪唑和丙烯酸2-乙基己酯在与实施例A-1相同的反应条件下反应。

[0144] 实施例A-4-1,2,4-三唑和丙烯酸2-乙基己酯的反应产物

[0145] 对于实施例A-4,使1,2,4-三唑和丙烯酸2-乙基己酯在与实施例A-1相同的反应条件下反应。

[0146] 实施例A-5-苯并咪唑和丙烯酸2-乙基己酯的反应产物

[0147] 对于实施例A-5,使苯并咪唑和丙烯酸2-乙基己酯在与实施例A-1相同的反应条件下反应。

[0148] 实施例A-6-吡唑和丙烯酸2-乙基己酯的反应产物

[0149] 对于实施例A-6,使吡唑和丙烯酸2-乙基己酯在与实施例A-1相同的反应条件下反应。

[0150] 实施例A-7-甲基苯基三唑和丙烯酸丁酯的反应产物

[0151] 对于实施例A-7,使甲基苯基三唑和丙烯酸丁酯在与实施例A-1相同的反应条件下反应。

[0152] 实施例A-8-甲基苯基三唑和丙烯酸乙酯的反应产物

[0153] 对于实施例A-8,使甲基苯基三唑和丙烯酸乙酯在与实施例A-1相同的反应条件下反应。

[0154] 实施例-吡咯-丙烯酸加合物的性能

[0155] 使用铜腐蚀试验来测试吡咯-丙烯酸加合物的性能,由此将铜试样浸入测试流体中。将测试流体加热至150℃,同时让空气持续一周鼓泡通过测试流体。一周后,使用电感耦合等离子体质谱(ICP)分析测试流体的铜含量。铜取样管也进行了视觉评估。

[0156] 手动变速器流体(MTF)

[0157] 使用手动变速器流体(MTF)作为测试流体进行一系列测试。对于MTF,润滑组合物使用4cSt的具有润滑粘度的合成组IV基础油和上述吡咯-丙烯酸加合物以及常规添加剂制备,常规添加剂包括含硼化合物(硼酸化琥珀酰亚胺分散剂),摩擦改性剂(羧酸酯和乙氧基化胺的组合),抗氧化剂/极压剂(胺化合物和硫化烯烃的组合),过碱性清净剂(磺酸钠),含磷酸酯/胺盐,抗磨剂(烯基和烷基亚磷酸酯的组合),和抑泡剂。所有润滑剂均按照下表3中的常规配方制备。

[0158] 所公开技术的添加剂被添加到下面的MTF基线制剂中。

[0159] 表3-MTF润滑油组合物基础配方<sup>1</sup>

[0160]

|        | 基线 (BL1) |
|--------|----------|
| 组IV基础油 | 余量至100%  |
|        |          |
| 含硼化合物  | 1.69     |
| 摩擦改性剂  | 0.40     |
| 抗氧化剂   | 0.60     |
| 极压/抗磨剂 | 0.30     |
| 过碱性清净剂 | 0.58     |
| 抑泡剂    | 0.01     |
| 抗磨剂    | 0.60     |

[0161] 1.所有浓度均基于无油(即基于活性成分)

[0162] 将所公开技术的添加剂添加到上面的MTF基线制剂中并进行上述铜测试。在完成测试后,测量油中的浓度。结果总结在表4中。

[0163] 表4-润滑油组合物配方

[0164]

|       | 噻二唑  | A-1  | A-8  | Cu (ppm) |
|-------|------|------|------|----------|
| 对比例 1 | 0.30 |      |      | 336      |
| 实施例 1 | 0.25 | 0.05 |      | 304      |
| 实施例 2 | 0.20 | 0.10 |      | 31       |
| 实施例 3 | 0.10 | 0.20 |      | 14       |
| 实施例 4 | 0.30 | 0.30 |      | 49       |
| 实施例 5 | 0.25 |      | 0.05 | 268      |
| 实施例 6 | 0.20 |      | 0.10 | 34       |

[0165]

|       |      |  |      |    |
|-------|------|--|------|----|
| 实施例 7 | 0.10 |  | 0.20 | 25 |
| 实施例 8 | 0.30 |  | 0.30 | 92 |

[0166] 双离合器变速器流体 (DCT)

[0167] 使用双离合器自动变速器流体 (DCT) 作为测试流体进行一系列测试。对于 DCT, 制备 3cSt 和 4cSt 的具有润滑粘度的组 III 基础油的混合物, 含有上述吡咯-丙烯酸加合物以及常规添加剂, 常规添加剂包括含硼化合物 (硼酸化琥珀酰亚胺分散剂), 摩擦改性剂 (硼酸酯, 乙氧基化胺, 磷酸以及异硬脂酸与四亚乙基五胺的反应产物的组合), 抗氧化剂 (胺化合物), 过碱性清净剂 (磺酸钙), 抗磨剂 (烯基和烷基亚磷酸酯的组合), 密封溶胀剂, 倾点下降剂和抑泡剂。所有润滑剂均由以下表 5 中的常用配方制备。

[0168] 所公开技术的添加剂被添加到下面的 DCT 基线制剂中。

[0169]

|                  | 基线 (BL2) |
|------------------|----------|
| 组 III 基础油 (和稀释剂) | 余量至 100% |
| 含硼化合物            | 3.00     |
| 摩擦改性剂            | 0.59     |
| 抗氧化剂             | 0.60     |
| 过碱性清净剂           | 0.12     |
| 密封溶胀剂            | 0.35     |
| 倾点下降剂            | 0.10     |
| 抑泡剂              | 0.02     |
| 抗磨剂              | 0.22     |

[0170] 将所公开技术的添加剂添加到上述 DCT 基线制剂中并且进行上述铜测试。在完成测试后, 测量油中的浓度。结果总结在表 6 中。

[0171] 表 6-润滑油组合物配方

[0172]

|       | 噻二唑  | A-1  | A-8  | Cu (ppm) |
|-------|------|------|------|----------|
| 对比例 2 | 0.50 |      |      | 180      |
| 对比例 3 | 0.00 | 0.50 |      | 497      |
| 实施例 9 | 0.20 |      | 0.30 | 31       |

|       |      |      |      |     |
|-------|------|------|------|-----|
| 实施例10 | 0.20 | 0.30 |      | 30  |
| 实施例11 | 0.00 |      | 0.50 | 512 |

[0173] 铜测试结果显示将吡咯-丙烯酸酯加合物添加到润滑剂组合物中可降低流体中的铜浓度,表明铜腐蚀减少。测试还显示,使用吡咯-丙烯酸酯加合物与噻二唑可具有协同效应。

[0174] 已知上述一些材料可以在最终制剂中相互作用,使得最终制剂的组分可不同于最初添加的那些。例如,金属离子(例如清净剂的)可以迁移到其他分子的其他酸性或阴离子位。由此形成的产品,包括以其预期用途使用本发明组合物时形成的产品,可能不容易描述。尽管如此,所有这些修改和反应产物都包括在本发明的范围内;本发明包括通过混合上述组分制备的组合物。

[0175] 虽然为了说明本发明的目的已经示出了某些代表性实施方案和细节,但是对于本领域技术人员来说显而易见的是,在不脱离本发明的范围的情况下,可以在其中进行各种改变和修改。就这一点而言,本发明的范围仅由以下权利要求限制。