



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106795448 B

(45)授权公告日 2020.03.27

(21)申请号 201580053798.9

(22)申请日 2015.08.06

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106795448 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(30)优先权数据  
62/033,784 2014.08.06 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.04.01

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2015/043970 2015.08.06

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02016/022773 EN 2016.02.11

(73)专利权人 路博润公司  
地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 S·巴苏 J·N·芬奇  
M·S·雷格

(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 135/06(2006.01)  
C10M 135/02(2006.01)  
C10N 40/04(2006.01)  
C10N 30/06(2006.01)

(56)对比文件  
GB 1542113 A,1979.03.14,  
GB 1542113 A,1979.03.14,  
审查员 刘文军

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

具有可生物降解硫组分的工业齿轮润滑剂  
添加剂包

(57)摘要

本技术包括用可生物降解硫组分配制的特压添加剂包,所述添加剂包在配制成完全配制工业齿轮油润滑剂时可实现合适的特压性能。

1. 用于工业齿轮润滑剂的满足OECD 301B的添加剂包,其包含至少一种硫化烯烃,其中根据ASTM D1662在150℃下测量,硫化烯烃提供给工业齿轮润滑剂大于0.80重量%活性硫,其中至少一种硫化烯烃包含0.5至20重量%的至少一种根据OECD 301B测量为容易生物降解或者固有可生物降解的硫化烯烃,和0.01至1重量%的不可生物降解硫化烯烃,不可生物降解硫化烯烃包含至少一种衍生自二异丁烯、丁烯、异丁烯或其混合物中的至少一种的不可生物降解硫化烯烃,其中不可生物降解硫化烯烃包含基于工业齿轮润滑剂的总重量少于0.10重量%的衍生自二异丁烯的高活性不可生物降解硫化烯烃和基于工业齿轮润滑剂的总重量少于0.25重量%的衍生自异丁烯的标称活性不可生物降解硫化烯烃,其中根据ASTM D1662在150℃下测量时,“高活性”硫化烯烃指具有66重量%或更多的作为活性硫包含在其中的硫的硫化烯烃,“标称活性”硫化烯烃指具有33重量%-66重量%的作为活性硫包含在其中的硫的硫化烯烃。

2. 根据权利要求1的添加剂包,其中至少一种可生物降解硫化烯烃包含根据ASTM D1662在150℃下测量的最小活性可生物降解硫化烯烃、根据ASTM D1662在150℃下测量的标称活性可生物降解硫化烯烃或其混合物中的至少一种,其中根据ASTM D1662在150℃下测量时,“最小活性”硫化烯烃指具有少于33重量%的作为活性硫包含在其中的硫的硫化烯烃。

3. 根据权利要求1的添加剂包,其中至少一种可生物降解硫化烯烃包含至少一种衍生自天然来源的可生物降解硫化烯烃。

4. 根据权利要求2的添加剂包,其中至少一种可生物降解硫化烯烃包含至少一种衍生自天然来源的可生物降解硫化烯烃。

5. 根据权利要求1-4中任一项的添加剂包,其中至少一种衍生自天然来源的可生物降解硫化烯烃包含至少一种衍生自菜子油的可生物降解硫化烯烃。

6. 根据权利要求1-4中任一项的添加剂包,其包含其它添加剂组分。

7. 根据权利要求5的添加剂包,其包含其它添加剂组分。

8. 工业齿轮润滑剂,其包含根据权利要求1-7中任一项的添加剂包和主要量的具有润滑粘度的油。

9. 根据权利要求8的工业齿轮润滑剂,其中具有润滑粘度的油包含合成油、植物油、矿物油或其混合物中的至少一种。

10. 根据权利要求8的工业齿轮润滑剂,其中主要量的具有润滑粘度的油为可生物降解饱和合成油。

11. 操作工业齿轮的方法,其包括向齿轮中供入根据权利要求8-10中任一项的工业齿轮润滑剂,和操作齿轮。

## 具有可生物降解硫组分的工业齿轮润滑剂添加剂包

### [0001] 发明背景

[0002] 本技术包括用可生物降解硫组分配制的特压添加剂包,所述添加剂包在配制完全配制工业齿轮油润滑剂时可实现合适的特压性能。

[0003] 工业齿轮箱遇见可能导致齿轮箱的内部组件损害如磨损的极端操作条件。该损害降低工业齿轮箱的寿命并且可导致昂贵且延长的维护、修补成本、包含工业齿轮箱的设备的意外停机时间和类似问题。

[0004] 不断地需要可在工业齿轮箱中提供较好的性能和保护,因此延长工业齿轮箱和包含它们的设备的使用寿命的改进工业齿轮箱润滑剂。

[0005] 保护工业齿轮箱的一种方法是用具有含硫化合物的润滑剂润滑齿轮箱。含硫化合物中的硫可与齿轮的金属表面反应以在金属表面上提供对极端压力和金属对金属磨损具有抗性的薄保护层。用于工业齿轮油中的这类含硫特压剂不是可生物降解的。理想的是从润滑组合物中减少或消除关于这类不可生物降解化合物的需求。

[0006] 由于硫在提供保护以防极端压力和磨损中的重要性,不存在减少或消除这类不可生物降解含硫化合物的可行解决方法。

[0007] 需要可以以最小量的不可生物降解组分提供合适的齿轮箱保护的工业齿轮润滑剂。

### [0008] 发明概述

[0009] 现在发现如通过Timken (ASTM D2782) 测量,合适的齿轮箱保护可由可生物降解硫化烯烃如硫化植物油提供。可生物降解硫化烯烃可本身或者与传统的不可生物降解硫化烯烃一起使用。事实上,发现可通过分化硫化组分的化学组成;例如通过加入不同化学结构的第二或第三硫化化合物而使硫化组分的承载性能最大化,因此限制处理率。

[0010] 因此,所述技术提供包含可生物降解硫化烯烃并且可满足工业齿轮润滑剂的性能标准的工业齿轮润滑剂添加剂包、工业齿轮润滑剂浓缩物和/或完全配制工业齿轮润滑剂(简言之,工业齿轮润滑剂)。

[0011] 在一个实施方案中,提供用于工业齿轮润滑剂的添加剂包。添加剂包可包含至少一种硫化烯烃。硫化烯烃可包含至少一种可生物降解硫化烯烃。

[0012] 至少一种可生物降解硫化烯烃可具有各种水平的硫活性。在一个实施方案中,至少一种可生物降解硫化烯烃可包含至少一种根据ASTM D 1662在150°C下测量的最小活性可生物降解硫化烯烃。在相同或备选实施方案中,至少一种可生物降解硫化烯烃可包含根据ASTM D1662在150°C下测量的标称活性可生物降解硫化烯烃。

[0013] 在一个实施方案中,至少一种可生物降解硫化烯烃包含至少一种衍生自天然来源如动物或植物来源的可生物降解硫化烯烃。在一个实施方案中,至少一种衍生自天然来源的可生物降解硫化烯烃可包含至少一种衍生自菜子油的可生物降解硫化烯烃。

[0014] 在一些实施方案中,除可生物降解硫化烯烃外,至少一种硫化烯烃可进一步包含至少一种不可生物降解硫化烯烃。在这类实施方案中,至少一种可生物降解硫化烯烃为至少一种硫化烯烃的主要部分。

[0015] 在一些实施方案中,至少一种不可生物降解硫化烯烃可包含至少一种衍生自二异丁烯、丁烯、异丁烯或其混合物中的至少一种的不可生物降解硫化烯烃。在一个实施方案中,至少一种不可生物降解硫化烯烃可包含至少一种根据ASTM D1662在150℃下测量的标称活性不可生物降解硫化烯烃。在相同或备选实施方案中,至少一种不可生物降解硫化烯烃可包含根据ASTM D1662在150℃下测量的高活性不可生物降解硫化烯烃。

[0016] 除硫化烯烃外,添加剂包还可具有其它添加剂组分,例如抗磨组分、腐蚀组分、消泡添加剂组分、反乳化剂和适于工业齿轮润滑剂的其它添加剂组分。

[0017] 在一个实施方案中,提供包含如上所述添加剂包以及主要量的具有润滑粘度的油的工业齿轮油润滑剂。

[0018] 在实施方案中,工业齿轮油润滑剂中的具有润滑粘度的油可以为合成油、植物油、矿物油或其混合物中的至少一种。

[0019] 在该工业齿轮油润滑剂中,可包含添加剂包使得添加剂包提供基于工业齿轮油润滑剂的总重量少于0.10重量%的衍生自二异丁烯的不可生物降解硫化烯烃。类似地,在该工业齿轮油润滑剂中,可包含添加剂包使得添加剂包提供基于工业齿轮油润滑剂的总重量少于0.25重量%的衍生自异丁烯的不可生物降解硫化烯烃。

[0020] 在工业齿轮油润滑剂的一个实施方案中,主要量的具有润滑粘度的油可以为可生物降解合成油,例如可生物降解饱和合成油。

[0021] 在一个实施方案中,添加剂包中的硫化烯烃可提供给工业齿轮油润滑剂大于约0.80重量%活性硫,根据ASTM D1662在150℃下测量。

[0022] 在另一实施方案中,添加剂包中的硫化烯烃可提供给工业齿轮油润滑剂约0.50至约20重量%的至少一种可生物降解硫化烯烃。

[0023] 在又一实施方案中,除可生物降解硫化烯烃外,添加剂包可提供给工业齿轮油润滑剂约0.01至约1重量%的至少一种不可生物降解硫化烯烃。

[0024] 还提供操作工业齿轮的方法,其包括向工业齿轮中供入如上所述工业齿轮油,和操作工业齿轮。

[0025] 发明详述

[0026] 下面通过非限定性阐述描述各个优选特征和实施方案。

[0027] 本技术部分地涉及用于工业齿轮润滑剂的添加剂包,其包含至少一种可生物降解硫化烯烃。本技术进一步包括用于工业齿轮润滑剂的添加剂包,其包含,基本由或者由(a)至少一种可生物降解硫化烯烃,和(b)至少一种不可生物降解硫化烯烃组成。

[0028] 硫化烯烃是通过单一反应物或者合适反应物的混合物与硫来源反应而制备的熟知化学材料。硫化反应通常在升高的温度如50-350℃或100-200℃的温度下随着有效的搅拌,并且通常在惰性气氛如氮气中,任选在惰性溶剂的存在下进行。硫化剂可包括元素硫,其优选为硫化氢、硫卤化物、硫化钠以及硫化氢和硫或二氧化硫的混合物。通常,所用硫或硫化剂的量基于混合物的总烯烃不饱和计算。通常,每摩尔烯烃键,使用0.5-3摩尔硫。一类硫化烯烃可根据美国专利No.4,957,651的详细教导制备。

[0029] 在硫化烯烃的情况下,反应物可以为烯烃化合物。可硫化的烯烃化合物在性质上是多样的,宽泛而言,为包含至少一个烯烃双键的那些,所述烯烃双键定义为非芳族双键;即连接两个脂族碳原子的双键。最宽泛地讲,烯烃可由式 $R^1R^2C=CR^3R^4$ 定义,其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和

$R^4$ 各自可以为氢或有机基团。一般而言,上式中不是氢的R基团可由这类基团满足,例如 $-C(R^5)_3$ 、 $-COOR^5$ 、 $-COOM$ 、 $-X$ 、 $-YR^5$ 或 $-Ar$ ,其中 $R^5$ 各自独立地为氢、烷基、烯基、芳基、取代烷基、取代烯基或取代芳基,条件是任何两个 $R^5$ 基团可以为亚烷基或取代亚烷基,由此形成至多12个碳原子的环; $M$ 为一当量的金属阳离子(优选I或II族,例如钠、钾、钡、钙); $X$ 为卤素(例如氯、溴或碘); $Y$ 为氧或二价硫; $Ar$ 为至多12个碳原子的芳基或取代芳基。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 中的任何两个也可形成亚烷基或取代亚烷基;即烯烃化合物可以为脂环族的。

[0030] 烯烃化合物通常为其中不是氢的以上R基团各自独立地为烷基、烯基或芳基的化合物。优选单烯烃和二烯烃化合物,特别是前者,以及尤其是末端单烯烃;即其中 $R^3$ 和 $R^4$ 为氢且 $R^1$ 和 $R^2$ 为具有1-30,或者1-16,或者1-8,或者1-4个碳原子的烷基或芳基,尤其是烷基(即烯烃为脂族的)的那些化合物。可使用具有3-30或3-16(通常少于9)个碳原子的烯烃化合物。

[0031] 异丁烯、二异丁烯、丁烯、丙烯及其二聚物、三聚物和四聚物及其混合物用作用于硫化的烯烃化合物,如萜烯化合物,即具有经验式 $C_{10}H_{16}$ 的各种异构化萜烯,以及其各种合成和天然存在的含氧衍生物。

[0032] 其它硫化烯烃包括衍生自天然来源的那些,例如硫化植物油和硫化猪油(即通常动物来源的硫化油)。可衍生出这类硫化烯烃的天然油的实例可包括但不限于椰子油、玉米油、棉子油、蓖麻油、向日葵油、橄榄油、棕榈油、花生油、菜子油、红花油、芝麻油、大豆油、牛脂、猪油、脂肪酸及其混合物。硫化植物油的优选有机部分为衍生自向日葵油、橄榄油和菜子油的那些。

[0033] 通常情况是天然衍生的硫化烯烃为可生物降解的,且合成衍生的硫化烯烃如衍生自异丁烯、二异丁烯和丁烯的那些是不可生物降解的。然而,一些可生物降解硫化烯烃可包含一部分合成衍生的烯烃和一部分天然衍生的烯烃,反之亦然。尽管上述分类不是确定性的,它可提供关于选择可生物降解或不可生物降解硫化烯烃的初始筛选。作为选择或者另外,硫化烯烃的生物降解性可根据标准试验方法经验确定。例如,the Organization for Economic Cooperation and Development(OECD)开发了用于测试材料的生物降解性水平的几种试验方法,包括例如OECD 301B。如果材料在28天内以大于60%生物降解而通过OECD 301B,则认为是容易生物降解的。如果材料在28天内以约20至约60%的生物降解通过OECD 301B,则认为是固有可生物降解的。在28天内20%以下生物降解被认为是不可生物降解的。如本文所用,可生物降解指根据OECD 301B,容易生物降解或者固有可生物降解的。

[0034] 在一个实施方案中,本技术添加剂包的硫组分可包含、由或者基本由衍生自天然来源的可生物降解硫化烯烃组成。在一个实施方案中,硫组分可以为可生物降解硫化植物油。在一个实施方案中,硫组分可以为可生物降解硫化猪油。在一个实施方案中,添加剂包的硫组分由可生物降解硫化烯烃组成。

[0035] 在一个实施方案中,添加剂包的硫组分包含、由或者基本由(a)主要部分的衍生自天然来源的可生物降解硫化烯烃(硫化植物油、硫化猪油或其混合物),和(b)次要部分的衍生自二异丁烯、异丁烯、丁烯或其混合物的不可生物降解硫化烯烃组成。例如,一个实施方案中,添加剂包的硫组分包含、由或者基本由(a)主要部分的生物降解硫化植物油和(b)次要部分的衍生自二异丁烯的不可生物降解硫化烯烃组成。在另一实施方案中,添加剂包的硫组分包含、由或者基本由(a)主要部分的生物降解硫化植物油和(b)次要部分的衍生

自异丁烯的不可生物降解硫化烯烃组成。在又一实施方案中,添加剂包的硫组分包含、由或者基本由(a)主要部分的可生物降解硫化植物油和(b)次要部分的衍生自丁烯的不可生物降解硫化烯烃组成。本技术还包括上述实施方案,但具有可生物降解硫化猪油。预期具有可生物降解硫化植物油和可生物降解硫化猪油的其它类似实施方案。

[0036] “主要部分”意指50重量%或更大,例如50.1-99.99重量%,或者60-95重量%,或者甚至70或80至90重量%。相反,“次要部分”可以为50重量%或更少,例如0.01至约49.9重量%,或者5-40重量%,或者甚至10至20或30重量%。

[0037] 一方面,硫化烯烃还可根据存在于其中的活性硫的含量和/或存在于其中的总硫含量分类。“活性”意指有效用于在某一温度下反应的硫的量。含硫化合物中活性硫的摩尔百分数根据ASTM D1662经验测定。无论可生物降解还是不可生物降解,取决于测定活性时的温度,硫化烯烃可以为“高活性”、“标称活性”或“最小活性”。如根据D1662在150℃下测量,“高活性”硫化烯烃指具有约66重量%或更多的作为活性硫包含在其中,即有效用于与金属表面反应的硫的硫化烯烃。同样,如根据D1662在150℃下测量,“标称活性”硫化烯烃指具有约33重量%至约66重量%的作为活性硫包含在其中的硫的硫化烯烃,且“最小活性”硫化烯烃指具有少于约33重量%,或者约0.1至约33重量%的作为活性硫包含在其中的硫的硫化烯烃。作为选择,当根据D1662方法在100℃下测量时,“高活性”硫化烯烃指具有约20重量%或更多的作为活性硫包含在其中的硫的硫化烯烃,“标称活性”硫化烯烃指具有约10重量%至约20重量%的作为活性硫包含在其中的硫的硫化烯烃,且“最小活性”硫化烯烃指具有少于约10重量%,或者约0.01至约10重量%的作为活性硫包含在其中的硫的硫化烯烃。

[0038] 在一个实施方案中,添加剂包的硫化烯烃包含、基本由或者由根据D1662在150℃下测量的高活性可生物降解硫化烯烃、标称活性可生物降解硫化烯烃、最小活性可生物降解硫化烯烃和/或其混合物中的至少一种组成。在一个实施方案中,添加剂包的硫化烯烃包含、基本由或者由根据D1662在100℃测量的高活性可生物降解硫化烯烃、标称活性可生物降解硫化烯烃、最小活性可生物降解硫化烯烃和/或其混合物中的至少一种组成。

[0039] 硫化烯烃中的总硫含量可根据ASTM D 129Q测量。无论可生物降解还是不可生物降解,硫化烯烃可具有“高”、“标称”或“最小”总硫含量。“高”硫含量意指硫化烯烃包含约30重量%或更多硫。“标称”硫含量意指硫化烯烃包含约10至约30重量%硫,且“最小”硫含量意指硫化烯烃包含少于约10重量%硫,或者约0.01至约10重量%硫。

[0040] 在一个实施方案中,添加剂包的硫化烯烃包含、基本由或者由至少一种具有高总硫含量的可生物降解硫化烯烃、具有标称总硫含量的可生物降解硫化烯烃、具有最小总硫含量的可生物降解硫化烯烃和/或其混合物组成。

[0041] 在一个实施方案中,添加剂包的硫组分可包含、基本由或者由至少一种高活性硫化烯烃、标称活性硫化烯烃、标称活性可生物降解硫化烯烃和/或其混合物组成,其中活性根据D 1662在150℃下测量。在一个实施方案中,添加剂包的硫组分可包含、基本由或者由至少一种高活性硫化烯烃、最小活性硫化烯烃、最小活性可生物降解硫化烯烃和/或其混合物组成,其中活性根据D1662在100℃下测量。

[0042] 完全配制润滑剂中可生物降解硫化烯烃的量为通过如下文所述任何熟知磨损试验测量,足以改进润滑剂的特压性能的量。

[0043] 通常,可生物降解硫化烯烃可以以约0.5至约20重量%,或者约0.75至约15重

量%，或者甚至约1至约6，或者8，或者10重量%的含量包含在完全配制润滑剂中。在一些实施方案中，可生物降解硫化烯烃可以以足以本身或者与不可生物降解硫化烯烃组合提供完全配制润滑剂中根据ASTM D1662在150℃下测量为大于约0.80重量%，或者大于0.85重量%，或者甚至大于0.90重量%，例如约0.80至约3重量%，或者约0.85至约2重量%，或者约0.90至约1或1.5重量%的总活性硫含量使用。

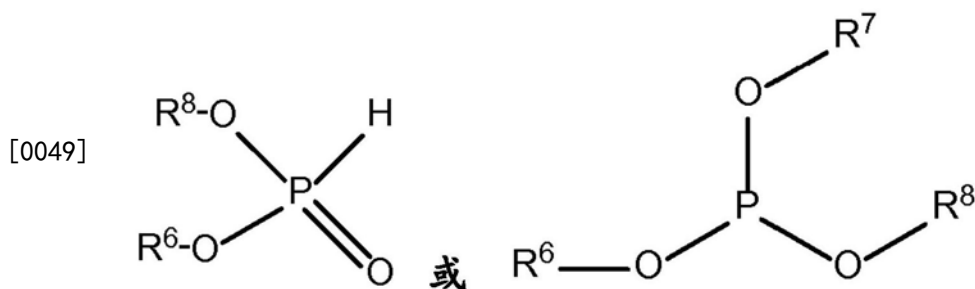
[0044] 当存在于完全配制润滑剂中时，不可生物降解硫化烯烃可以为少于1重量%，或者少于0.25重量%，或者少于0.1重量%。在一些实施方案中，不可生物降解硫化烯烃可以以约0.01至约1重量%，或者0.10-0.80重量%或者0.15-0.70重量%或者0.20-0.60重量%存在于完全配制润滑剂中。在一些实施方案中，不可生物降解硫化烯烃可以以足以与至少一种可生物降解硫化烯烃组合实现完全配制润滑剂中根据ASTM D1662在150℃下测量为大于约0.80重量%，或者大于0.85重量%，或者甚至大于0.90重量%，例如约0.80至约3重量%，或者约0.85至约2重量%，或者约0.90至约1或1.5重量%的总活性硫含量的量使用。

[0045] 工业齿轮润滑剂可包含适于工业齿轮润滑剂的其它添加剂组分。可使用适用于工业齿轮应用的常规添加剂组分的任何组合。

[0046] 除上述硫化烯烃外，可存在于工业齿轮添加剂包中的其它添加剂组分包括但不限于抑泡剂、反乳化剂、倾点下降剂、抗氧化剂、分散剂、金属减活剂(例如铜减活剂)、含磷抗磨剂、粘度改进剂，或者其一些混合物。非硫化添加剂组分可各自以50、75、100或者甚至150ppm至5、4、3、2或者甚至1.5重量%，或者75ppm至0.5重量%、100ppm至0.4重量%，或者150ppm至0.3重量%存在，其中重量%值为单个组分相对于完全配制工业齿轮润滑剂。然而，应当指出，作为选择，可认为是具有润滑粘度的油的一部分的一些添加剂(包括粘度改进聚合物)在与具有润滑粘度的油分开考虑时可以包括达30、40或者甚至50重量%的较高量存在。添加剂可单独或者作为其混合物使用。

[0047] 通常用于工业齿轮润滑剂中的含磷抗磨和/或特压剂大部分是磷的部分或完全酯化酸。所有这些适于本文的工业齿轮润滑剂添加剂包。合适的抗磨剂包括但不限于酸性磷酸盐、亚磷酸氢盐、亚磷酸盐、磷酸盐、膦酸盐、亚膦酸盐和氨基磷酸盐。其它抗磨剂还可包括单、二和三烷基亚磷酸酯；单、二和三烷基磷酸酯；单、二和三烷基单、二、三、四硫代磷酸酯；单、二和三烷基单、二、三、四硫代亚磷酸酯；各种烷基膦酸酯和硫代膦酸酯；各种烷基亚膦酸酯和硫代亚膦酸酯等。

[0048] 亚磷酸酯的实例包括单烷基取代的亚磷酸酯、二烷基取代的亚磷酸酯或三烷基取代的亚磷酸酯，和如下式所示具有至少一个具有4个或更多碳原子的烷基的那些亚磷酸酯：

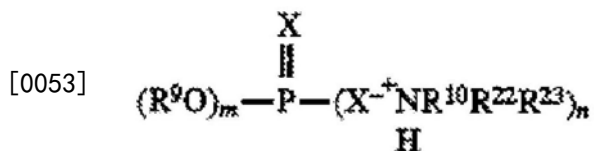


[0050] 其中R<sup>8</sup>、R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>中的至少一个可以为包含至少4个碳原子的烷基，且另一个可以为氢或烷基。在一个实施方案中，R<sup>8</sup>、R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>都为烷基。烷基可以为烷基、环烷基、芳基、无环的

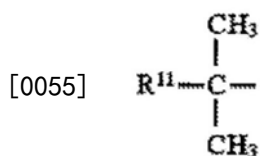
或其混合物。在具有所有三个基团 $R^8$ 、 $R^6$ 和 $R^7$ 的式中,化合物可以为三烷基取代的亚磷酸酯,即 $R^8$ 、 $R^6$ 和 $R^7$ 都为烷基。烷基可以为线性或支化,通常线性,且饱和或不饱和,通常饱和的。 $R^8$ 、 $R^6$ 和 $R^7$ 的烷基的实例包括辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十八碳烯基、十九烷基、二十烷基或其混合物。

[0051] 包括可用上述含磷抗磨剂形成的所有胺盐。胺可以为伯、仲、叔、无环或环状、单或多胺。它们也可以为杂环的。优选的胺在性质上通常为脂族的。用于制备含磷抗磨剂的胺盐的胺的一些具体实例包括:辛胺、癸胺、 $C_{10}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{14}$ 和 $C_{16}$ 叔烷基伯胺(或其组合)、月桂胺、十六胺、十七胺、十八胺、癸烯胺、十二碳烯胺、棕榈酰胺、油胺、亚油胺、二-异戊胺、二-辛胺、二-(2-乙基己基)胺、二月桂胺、环己胺、1,2-丙烯胺、1,3-丙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、乙醇胺、三乙醇胺、三辛胺、吡啶、吗啉、2-甲基哌嗪、1,2-双(N-哌嗪基-乙烷)、1,2-二胺、四氨基十八碳烯、三氨基十八碳烯、N-己基苯胺等。胺也可以为三唑或三唑衍生物。

[0052] 在一个实施方案中,含磷抗磨剂的胺盐为下式的那些:



[0054] 其中 $R^9$ 和 $R^{10}$ 独立地为包含约4至约24个碳原子的脂族基团, $R^{22}$ 和 $R^{23}$ 独立地为氢或者包含约1至约18个脂族碳原子的脂族基团, $m$ 和 $n$ 之和为3,且 $X$ 为氧或硫。在一个优选实施方案中, $R^9$ 包含约8至18个碳原子, $R^{10}$ 为:



[0056] 其中 $R^{11}$ 为包含约6至约12个碳原子的脂族基团, $R^{22}$ 和 $R^{23}$ 为氢, $m$ 为2, $n$ 为1,且 $X$ 为氧。

[0057] 含磷抗磨剂的具体实例可包括磷酸三甲苯基酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三苯基酯、磷酸2-乙基己酯、二异丁基亚磷酸氢盐、二硫代磷酸二异丙基酯、磷酸二苯基酯、脂肪亚磷酸酯等。含磷抗磨剂的一些实施方案可包括二烷基和二芳基亚磷酸酯及其胺盐。还考虑芳基磷酸酯,例如来自Ciba的市售Irgalube™ 349,和烷基酸磷酸酯,包括二-和/或单-2-乙基己基磷酸。

[0058] 也称为抑泡剂的消泡剂是本领域中已知的,且包括但不限于有机硅氧烷和非硅抑泡剂。有机硅氧烷的实例包括二甲基硅氧烷和聚硅氧烷。非硅抑泡剂的实例包括但不限于聚醚、聚丙烯酸酯及其混合物以及丙烯酸乙酯、丙烯酸2-乙基己酯和任选乙酸乙烯酯的共聚物。在一些实施方案中,消泡剂为聚丙烯酸酯。消泡剂可以以0.001至0.012或0.004重量%或者甚至0.001-0.003重量%存在于组合物中。

[0059] 反乳化剂是本领域中已知的,且包括但不限于氧化丙烯、氧化乙烯、聚氧化烯醇、烷基胺、氨基醇、顺序地与氧化乙烯或者取代氧化乙烯反应的二胺或多胺的衍生物或其混合物。反乳化剂的实例包括聚乙二醇、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、(氧化乙烯-氧化丙烯)聚合物及其混合物。在一些实施方案中,反乳化剂为聚醚。反乳化剂可以以0.002-0.2重量%存



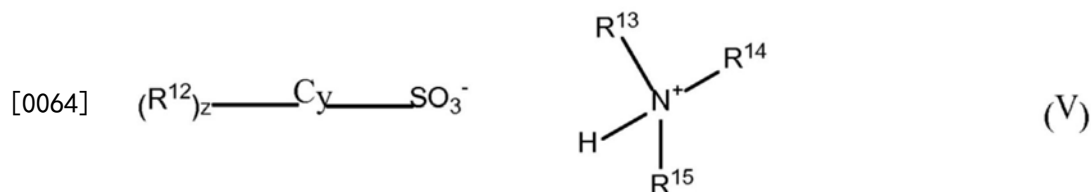
在于组合物中。

[0060] 倾点下降剂是本领域中已知的,且包括但不限于马来酸酐-苯乙烯共聚物的酯、聚甲基丙烯酸酯;聚丙烯酸酯;聚丙烯酰胺;卤化石蜡和芳族化合物的缩合产物;羧酸乙烯酯聚合物;和富马酸二烷基酯的三元共聚物、脂肪酸的乙烯酯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、烷基苯酚甲醛缩合树脂、烷基乙烯基醚及其混合物。

[0061] 本技术的组合物还可包含防锈剂。合适的防锈剂包括二烷基二硫代磷酸的烃基胺盐、烃基芳烃磺酸和脂肪酸或其酯的烃基胺盐、含氮羧酸的酯、磺酸铵、咪唑啉、单硫代磷酸盐或酯,或者其任何组合;或其混合物。

[0062] 本技术的二烷基二硫代磷酸的烃基胺盐的实例包括但不限于二庚基或者二辛基或者二壬基二硫代磷酸与乙二胺、吗啉或Primene™ 81R的反应产物或其混合物。

[0063] 用于本技术的防锈剂包中的合适烃基芳烃磺酸的烃基胺盐由下式表示:



[0065] 其中Cy为苯或萘环。 $R^{12}$ 为具有约4至约30,优选约6至约25,更优选约8至约20个碳原子的烃基,z独立地为1、2、3或4,最优选z为1或2。 $R^{15}$ 、 $R^{13}$ 和 $R^{14}$ 与上文所述相同。本技术的烃基芳烃磺酸的烃基胺盐的实例包括但不限于二壬基萘磺酸的乙二胺盐。合适的脂肪酸或其酯的实例包括单油酸甘油酯和油酸。

[0066] 含氮羧酸的合适酯的实例包括油酰肌氨酸。防锈剂可以以工业齿轮润滑剂的0.02-0.2、0.03-0.15、0.04-0.12,或者0.05-0.1重量%存在。本技术的防锈剂可单独或以其混合物使用。

[0067] 本技术的组合物还可包含金属减活剂。金属减活剂用于中和金属对促进工业齿轮润滑剂中的氧化的催化效应。合适的金属减活剂包括但不限于三唑、甲基三唑、噻二唑或其组合,以及其衍生物。实例包括苯并三唑、苯并咪唑、2-烷基二硫代苯并咪唑、2-烷基二硫代苯并噻唑、2-(N,N'-二烷基二硫代氨基甲酰)苯并三唑、2,5-双(烷基硫代)-1,3,4-噻二唑、2,5-双(N,N'-二烷基二硫代氨基甲酰)-1,3,4-噻二唑、2-烷基二硫代-5-巯基噻二唑的衍生物或其混合物。这些添加剂可以以0.01-0.25重量%用于总组合物中。在一些实施方案中,金属减活剂为烃基取代的苯并三唑化合物。具有烃基取代的苯并三唑化合物包括以下环位置1-或者2-或者4-或者5-或者6-或者7-苯并三唑中的至少一种。烃基包含约1至约30,优选约1至约15,更优选约1至约7个碳原子,最优选金属减活剂为单独使用的5-甲基苯并三唑或其混合物。金属减活剂可以以工业齿轮润滑剂的0.001-0.5、0.01-0.04或0.015-0.03重量%存在。金属减活剂也可以以0.002或0.004至0.02重量%存在于组合物中。金属减活剂可单独或以其混合物使用。

[0068] 也可存在抗氧化剂,包括(i)烷基化二苯胺,和(ii)取代烃基单硫化物。在一些实施方案中,本技术的烷基化二苯胺为双壬基化二苯胺和双辛基化二苯胺。在一些实施方案中,取代烃基单硫化物包括正十二烷基-2-羟乙基硫化物、1-(叔-十二烷基硫基)-2-丙醇或其组合。在一些实施方案中,取代烃基单硫化物为1-(叔-十二烷基硫基)-2-丙醇。抗氧化剂包还可包含位阻酚。位阻酚的合适烃基的实例包括但不限于2-乙基己基或正丁基酯、十二烷基

或其混合物。亚甲基桥联位阻酚的实例包括但不限于4,4'-亚甲基-双(6-叔丁基邻甲酚)、4,4'-亚甲基-双(2-叔戊基-邻甲酚)、2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基-双(2,6-二-叔丁基苯酚)或其混合物。抗氧化剂可以以0.01重量%至6.0重量%,或者0.02重量%至1重量%存在于组合物中。添加剂可以以1重量%、0.5重量%或者更少存在于组合物中。

[0069] 在一些实施方案中,本技术的工业齿轮润滑剂添加剂包包含含氮分散剂,例如烃基取代含氮添加剂。合适的烃基取代含氮添加剂包括无灰分散剂和聚合物分散剂。无灰分散剂如此称谓是因为在供应时它们不含金属,因此在加入润滑剂中时通常不贡献硫酸盐灰。然而,在将它们加入包含含金属物种的润滑剂中时,它们当然可与环境金属反应。同样,可得到无灰分散剂的一些衍生物且包含成灰分子,例如硼酸化衍生物。无灰分散剂的特征是连接在相对高分子量烃链上的极性基团。这类材料的实例包括琥珀酰亚胺分散剂、曼尼希分散剂及其硼酸化衍生物。

[0070] 在一些实施方案中,工业齿轮添加剂包包含一种或多种磷胺盐,但量使得添加剂包(或者在其它实施方案中,所得工业齿轮润滑剂)包含不多于1.0重量%,或者甚至不多于0.75或0.6重量%这类材料。在其它实施方案中,工业齿轮添加剂包或所得工业齿轮润滑剂组合物基本不含或者甚至完全不含磷胺盐。

[0071] 在一些实施方案中,工业齿轮润滑剂添加剂包包含一种或多种抗磨添加剂和/或特压剂、一种或多种防锈剂和/或腐蚀抑制剂、一种或多种抑泡剂、一种或多种反乳化剂,或者其任何组合。

[0072] 在一些实施方案中,工业齿轮添加剂包或所得工业齿轮润滑剂组合物基本不含或者甚至完全不含磷胺盐、分散剂或者二者。

[0073] 在一个实施方案中,本技术可包括磷酸酯胺盐(phosphate amine salt)、磷酸盐和亚磷酸盐的三部分混合物。

[0074] 在一些实施方案中,工业齿轮添加剂包或所得工业齿轮润滑剂组合物包含反乳化剂、腐蚀抑制剂、摩擦改进剂或者其两种或更多种的组合。在一些实施方案中,腐蚀抑制剂包含甲苯基三唑。在又其它实施方案中,工业齿轮添加剂包或所得工业齿轮润滑剂组合物包含一种或多种聚硫化物;一种或多种磷胺盐;一种或多种硫代磷酸酯、一种或多种噻二唑、甲苯基三唑、聚醚和/或烯基胺;一种或多种酯共聚物;一种或多种羧酸酯;一种或多种琥珀酰亚胺分散剂,或其任何组合。

[0075] 工业齿轮添加剂包可以以1-5重量%,或者在其它实施方案中,1、1.5,或者甚至2重量%至2、3、4、5、7或者甚至10重量%存在于总工业齿轮润滑剂中。可存在于本技术的工业齿轮浓缩物组合物中的工业齿轮添加剂包的量为与以上重量百分数对应的量,其中考虑的值不存在油(即它们可视为重量%值连同存在的实际量的油)。

[0076] 可将工业齿轮润滑剂添加剂包与具有润滑粘度的油混合以制备满足或超过环境友好标准,同时提供相当或改进的工业齿轮润滑剂性能的工业齿轮润滑剂。具有润滑粘度的油可对润滑剂组合物而言以主要量,或者对浓缩物和/或添加剂组合物而言以浓缩物形成量存在。具有润滑粘度的油可以为可生物降解或不可生物降解的。

[0077] 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总组合物的

75-98重量%，通常大于80重量%的量存在。

[0078] 具有润滑粘度的油可包括天然和合成油、衍生自加氢裂化、氢化和加氢精制的油，未精炼、精炼和再精炼油，或其混合物。未精炼油为通常不经(或很少)进一步提纯处理，直接由天然或合成来源得到的那些。精炼油类似于未精炼油，不同的是已将它们在一个或多个提纯步骤中进一步处理以改善一种或多种性能。提纯技术是本领域中已知的，包括溶剂萃取、二次蒸馏、酸或碱萃取、过滤、渗滤和类似方法。再精炼油也称作再生或再加工油，并且通过类似于用于得到精炼油的那些的方法得到。再精炼油通常通过旨在除去废添加剂和油分解产物的技术加工。

[0079] 用作具有润滑粘度的油的天然油包括动物油和植物油(例如蓖麻油、猪油)、矿物润滑油如液体石油或者链烷烃、环烷烃或混合链烷烃环烷烃型的溶剂处理或酸处理的矿物润滑油，和衍生自煤或页岩的油，或其混合物。

[0080] 在一个实施方案中，工业齿轮润滑剂包含具有润滑粘度的合成油。合成油可以为饱和或不饱和的。具有润滑粘度的合成油包括烃油，例如聚合和共聚烯烃(例如聚丁烯、聚丙烯、丙烯异丁烯共聚物)；聚(1-己烯)、聚(1-辛烯)、聚(1-癸烯)及其混合物；烷基苯(例如十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯、二-(2-乙基己基)苯)；聚苯(例如联苯、三联苯、烷基化聚苯)；来自植物来源酸的酯和复合酯(例如二酯、单酯、饱和多元醇酯、三甲基丙烷羧酸酯、新多元醇羧酸酯、新戊二醇酯、季戊四醇酯等)；烷基化二苯醚和烷基化二苯硫及其衍生物、类似物和同系物或其混合物。在一些实施方案中，本发明中所用具有润滑粘度的油为包含聚合聚异丁烯的合成油，在一些实施方案中，本发明中所用具有润滑粘度的油为包含聚合聚异丁烯和聚 $\alpha$ 烯烃的合成油。

[0081] 另一具有润滑粘度的合成油包括多元醇酯、二羧酸酯、含磷酸的液体酯(例如磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯和癸烷膦酸的二乙基酯)，或聚四氢呋喃。具有润滑粘度的合成常规油还包括通过费托反应制备的那些，并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，具有润滑粘度的油可通过费托气至液(gas-to-liquid)合成程序制备以及其它气至液油。

[0082] 具有润滑粘度的油可进一步如the American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guidelines所述定义。五组基油如下：I组(硫含量 $>0.03$ 重量%，和/或 $<90$ 重量%饱和物，粘度指数80-120)；II组(硫含量 $\leq 0.03$ 重量%，且 $\geq 90$ 重量%饱和物，粘度指数80-120)；III组(硫含量 $\leq 0.03$ 重量%，且 $\geq 90$ 重量%饱和物，粘度指数 $\geq 120$ )；IV组(所有聚 $\alpha$ 烯烃，或者PAO，例如PAO-2、PAO-4、PAO-5、PAO-6、PAO-7或PAO-8)；和V组(其包括“所有其它基油”)。具有润滑粘度的油还可以为API II+组基油，该术语指具有大于或等于110且小于120的粘度指数的II组基油，如SAE公开“Design Practice: Passenger Car Automatic Transmissions”，第4版，AE-29, 2012, 第12-9页，以及US 8,216,448, 第1栏第57行所述。

[0083] 具有润滑粘度的油可以为API IV组油或其混合物，即聚 $\alpha$ 烯烃。聚 $\alpha$ 烯烃可通过金属茂催化方法或者由非金属茂方法制备。

[0084] 具有润滑粘度的油包括API I组、II组、II+组、III组、IV组、V组油或其混合物。在一个实施方案中，具有润滑粘度的油为API I组、II组、III组、IV组油或其混合物。作为选择，具有润滑粘度的油通常为API II组、II+组、III组或IV组油或其混合物。作为选择，具有

润滑粘度的油通常为API II组、II+组、III组油或其混合物。

[0085] 在一些实施方案中,本发明润滑油组分包含II组或III组基油,或者其组合。油也可衍生自蜡,例如疏松石蜡或费托合成蜡的加氢异构化。这类“气至液”油通常表征为III组。

[0086] 本发明组合物可包含一些量的I组基油,以及甚至IV组和V组基油。然而,在一些实施方案中,本发明润滑油组分包含不多于20、10、5,或者甚至1重量% I组基油。这些极限也可适用于IV组或V组基油。在其它实施方案中,存在于本发明组合物中的润滑油为至少60、70、80、90,或者甚至98重量% II组和/或III组基油。在一些实施方案中,存在于本发明组合物中的润滑油基本仅为II组和/或III组基油,其中可存在少量其它类型的基油,但不是明显影响总组合物的特性或性能的量。

[0087] 在一些实施方案中,本发明组合物包含一些量的I组和/或II组基油。在其它实施方案中,本发明组合物为其中具有润滑粘度的油主要是I组和/或II组基油,或者甚至基本为I组和/或II组基油,或者甚至仅为I组和/或II组基油的润滑组合物。

[0088] 在一些实施方案中,本发明提供II组组合物,即具有润滑粘度的油包含II组油,并且如果不仅仅是II组的话可甚至主要是II组油,同时仍提供合成油组合物性能。这是本发明的优点之一。

[0089] 各种所述具有润滑粘度的油可单独或组合使用。具有润滑粘度的油可以以约80重量%至约98重量%,或者80、85、90、95、97或者甚至97.5或98重量%油或者至90、95、97、97.5,或者甚至98重量%油用于所述工业齿轮润滑剂中。具有润滑粘度的油可作为稀释剂以约1重量%至约49重量%,或者1、5、甚至10重量%油至10、20、30、40,或者甚至45或49重量%油用于所述工业齿轮添加剂浓缩物中。

[0090] 如上文所述,本技术包括工业齿轮润滑剂和可用于制备工业齿轮润滑剂的工业齿轮润滑剂添加剂包。

[0091] 在工业齿轮润滑剂中,具有润滑粘度的油可以以80、85、90、95、97或者甚至97.5或98重量%油至90、95、97、97.5或者甚至98重量%存在;且工业齿轮润滑剂添加剂包可以以1、1.5或者甚至2重量%至2、3、4、5、7或者甚至10重量%存在。

[0092] 在工业齿轮添加剂浓缩物中,具有润滑粘度的油可以以1、5、甚至10重量%油至10、20、30、40或者甚至45或49重量%存在;且工业齿轮润滑剂添加剂包可以以20、25、25.5、27.5、30、35、45或者甚至45重量%至45、47.5或者甚至49.5重量%存在。

[0093] 本技术的工业齿轮润滑剂可满足工业齿轮润滑剂要求的性能要求以及关于环境友好设定的标准。

[0094] 工业齿轮油(IGO)必须在典型台架试验(其为熟知的工业齿轮核准的一部分)中保持指定性能水平,如USS 224、目前由AGMA 9005-E02替代的AGMA 9005-D94、DIN 51517-3:2009-06、Fives Cincinnati等。关于特压性能,台架试验包括例如Four Ball EP (ASTM D2783)、Timken (ASTM D2782)。其它试验包括Four Ball Wear (ASTM D4172)、FZG Scuffing (DIN ISO 14635-1)、Copper Corrosion Protection (ASTM D 130、ISO 2160)、Oxidation Control (ASTM D2893、DIN EN ISO 4263-4、S-200)、Rust Prevention (ASTM D665、ISO 7120)、Static Seal Compatibility (DIN EN ISO 1817)、Demulsibility (ASTM D2711、ASTM D1401、ISO 6614)、Foam Control (ASTM D892、ISO 6247)等。

[0095] 本发明包括制备上述工业齿轮润滑剂和/或工业齿轮添加剂浓缩物的方法。这类方法包括将所述组分混合在一起。认为特定添加顺序或方法不明显影响结果。

[0096] 本发明还包括将一种本文所述工业齿轮润滑剂加入工业齿轮箱中,然后操作该工业齿轮箱的方法。

[0097] 如本文所用,术语“缩合产物”意欲包括可通过酸或酸的反应性等价物(例如酰基卤、酐或酯)与醇或胺的缩合反应而制备的酯、酰胺、酰亚胺和其它这类材料,而不管实际上是否进行缩合反应直接导致产物。因此,例如特定酯可通过酯交换反应而不是直接通过缩合反应而制备。所得产物仍被认为是缩合产物。

[0098] 除非另有说明,所述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,即基于活性化学物质。然而,除非另有说明,本文提及的各个化学物质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。

[0099] 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,即含有在本技术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”的更详细定义在公开申请US 2010-0197536的第[0137]-[0141]段中找到。

[0100] 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)可迁移至其它分子的其它酸性或阴离子位。由此形成的产品,包括经以其意欲用途使用本技术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;本技术包括通过将上述组分混合而制备的组合物。

## 实施例

[0101] 试样配制剂以各种含量的可生物降解和不可生物降解硫化化合物制备并测试抗压性能。结果提供于下表1中。

[0102] 表1

试样 编号	不可生物降解1*		不可生物降解2**		可生物降解1***		可生物降解2****		Timken	总活性硫 (重量%)	
	重 量%	活性 S(重 量%)	重 量%	活性 S(重 量%)	重 量%	活性 S(重 量%)	重 量%	活性 S(重 量%)			
[0103]	1	0	-	0	-	0	-	4.9	0.700	30	0.700
	2	0	-	0.09	0.083	0	-	4.9	0.700	35	0.783
	3	0.24	0.087	0	-	0	-	4.9	0.700	30	0.787
	4	0.24	0.087	0.09	0.083	0	-	4.9	0.700	90	0.870
	5	0	-	0	-	0	-	7.5	1.072	85	1.072
	6	0	-	0	-	0	-	10	1.429	75	1.429
	7	0.24	0.087	0.09	0.083	1.5	0.750	0	-	85	0.920
[0104]	8	0	-	0	-	1.5	0.750	0	-	40	0.750
	9	0	-	0	-	2.5	1.251	0	-	75	1.251
	10	0.24	0.087	0	-	2.5	1.251	0	-	75	1.338
	11	0	-	0.09	0.083	2.5	1.251	0	-	85	1.334
	12	0	-	0	-	5	2.502	0	-	80	2.502

[0105] \*衍生自异丁烯的不可生物降解硫化烯烃

[0106] \*\*衍生自二异丁烯的不可生物降解硫化烯烃

[0107] \*\*\*衍生自植物油的可生物降解硫化烯烃—在150℃下约17%总硫和约50%活性硫

[0108] \*\*\*\*衍生自植物油的可生物降解硫化烯烃—在150℃下约10%总硫和约14%活性硫

[0109] 将以上提及的各文件通过引用并入本文中,包括要求优先权的任何先前申请,无论上文是否具体地列出。任何文件的提及不是承认该文件取得现有技术的资格或以任何权利构成技术人员的常识。除实施例中外,或如果另外明确指出,该说明书中所有描述材料的量、反应条件、分子量、碳原子数等的数量应当理解为通过措辞“约”修饰。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与任何其它元素的范围或量一起使用。

[0110] 如本文所用,与“包括”、“含有”或“特征是…”同义的过渡术语“包含”为包括性或开放性的且不排除其它未描述的元素或方法步骤。然而,在本文中“包含”的各描述中,意欲作为可选实施方案,该术语还包括短语“基本由…组成”和“由…组成”,其中“由…组成”不包括没有描述的任何元素或步骤,“基本由…组成”容许包括不实质性影响所考虑的组合物或方法的必要或者基本和新特性的其它未描述元素或步骤。

[0111] 尽管显示了某些代表性实施方案和细节以阐述本技术,本领域技术人员获悉可不偏离本技术的范围而做出本文的各种改变和改进。就这点而言,本技术的范围仅受以下权利要求书限制。