



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102762706 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 31

(21) 申请号 201080045073. 2

(72) 发明人 F·里甘蒂 V·卡塞蒂

(22) 申请日 2010. 10. 01

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(30) 优先权数据

09172280. 1 2009. 10. 06 EP

代理人 段家荣 林森

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 04. 05

(51) Int. Cl.

C10M 169/04 (2006. 01)

C10N 40/00 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/064686 2010. 10. 01

(87) PCT申请的公布数据

W02011/042374 EN 2011. 04. 14

(71) 申请人 索尔维特殊聚合物意大利有限公司

地址 意大利米兰

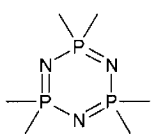
权利要求书 5 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

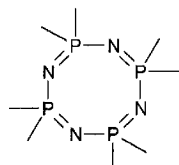
用于真空泵的润滑剂组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种润滑剂组合物,它包含:(A)至少一种非官能(全)氟聚醚油(PFPE油),该油包含至少一个(全)氟聚氧亚烷基链(链 R_f);(B)至少一种环状磷腈化合物[化合物(P)],该化合物包含一个或多个具有以下化学式(I)或(II)的环状部分:所述环状部分包括结合至一个或多个磷原子上的、包含至少一个(全)氟聚氧亚烷基链(链 R'_f)的至少一个取代基;(C)至少一种不同于化合物(P)的官能(全)氟聚醚衍生物(官能PFPE衍生物),该衍生物包含至少一条(全)氟聚氧亚烷基链(链 R'_f)以及至少一个官能团,该官能团包括至少一个单环或多环的芳族环,所述芳族环任选地包括一个或多个选自N、O以及S的杂原子以及一个或多个不同于氢原子的取代基。



(I)

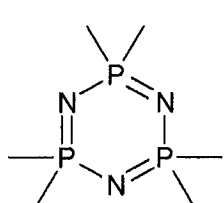


(II)

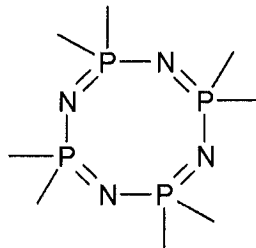
1. 一种润滑剂组合物,包括:

(A) 至少一种非官能(全)氟聚醚油(非官能 PFPE 油),该至少一种非官能(全)氟聚醚油包含至少一个(全)氟聚氧亚烷基链(链 R_F);

(B) 至少一种环磷腈化合物[化合物(P)],该至少一种环磷腈化合物包括一个或多个具有以下化学式(I)或(II)的环状部分:



(I)



(II)

所述环的部分包括结合到一个或多个磷原子上的、包含至少一条(全)氟聚氧亚烷基链(链 R'_F)的至少一个取代基;

(C) 至少一种不同于化合物(P)的官能(全)氟聚醚衍生物(官能 PFPE 衍生物),该衍生物包含至少一个(全)氟聚氧亚烷基链(链 R'_F)以及至少一个官能团,该官能团包括至少一个单环或多环的芳族环,所述芳族环任选地包括一个或多个选自 N、O 以及 S 的杂原子以及一个或多个不同于氢原子的取代基。

2. 如权利要求 1 所述的润滑剂组合物,其中该非官能 PFPE 油是选自以下项:

(1) $T^1-O-(C_2F_4O)_{b1'}-(CF_2O)_{b2'}-T^{1'}$

其中:

$-T^1$ 和 $T^{1'}$ 彼此相同或不同,独立地是选自 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 以及 $-C_3F_7$ 基团;

$-b1'$ 和 $b2'$ 彼此相同或不同,独立地是 ≥ 0 的整数,使得 $b1'/b2'$ 之比包括在 0.1 和 5 之间并且 $(b1'+b2')$ 之和包括在 5 和 250 之间;如果 $b1'$ 和 $b2'$ 均不为零,则这些不同的重复单元总体上是沿着该全氟聚氧化亚烷基链统计性地分布;

(2) $T^2-O-(CF_2O)_{c1'}-(CF_2CF_2O)_{c2'}-(CF_2CF_2CF_2O)_{c3'}-(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{c4'}-T^{2'}$

其中:

$-T^2$ 和 $T^{2'}$ 彼此相同或不同,是独立地选自 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-C_4F_9$ 、 $-CF_2Cl$ 、 $-CF_2CF_2Cl$ 基团;

$-c1'$ 、 $c2'$ 、 $c3'$ 和 $c4'$ 彼此相同或不同,独立地是 ≥ 0 的整数,使得该数均分子量包括在 700 和 100000 之间;

$-c2'/c1'$ 之比是包括在 2 和 20 之间;

$-(c3'+c4')/(c1'+c2'+c3'+c4')$ 之比是包括在 0.05 和 0.2 之间;

$-c1'/(c1'+c2'+c3'+c4')$ 之比是包括在 0.05 和 0.4 之间;

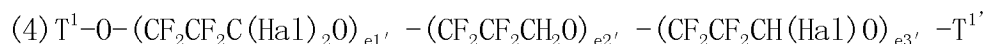
如果 $c1'$ 、 $c2'$ 、 $c3'$ 和 $c4'$ 中至少两个不为零,则不同的重复单元总体上是沿着该全氟聚氧亚烷基链统计性地分布;

(3) $T^3-O-(CF_2CF_2O)_d-T^{3'}$

其中:

$-T^3$ 和 $T^{3'}$ 彼此相同或不同,是独立地选自 $-C_2F_5$ 或 $-C_3F_7$ 基团;

-d' 是包括在 5 和 250 之间的整数；



其中：

-T¹ 和 T^{1'} 彼此相同或不同，具有以上所定义的含义；

-Ha1 在每次出现时相同或不同，是卤素，该卤素选自氟以及氯原子，优选是氟原子；

-e1'、e2'、和 e3' 彼此相同或不同，独立地是 ≥ 0 的整数，使得 (e1' + e2' + e3') 是包括在 5 和 250 之间，如果 e1'、e2'、和 e3' 中至少两个不为零，则这些不同的重复单元总体上是沿该（全）氟聚氧亚烷基链统计性地分布；

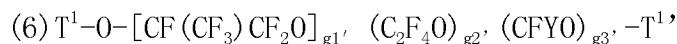


其中：

-T¹ 和 T^{1'} 彼此相同或不同，具有如以上所定义的含义；

-Y 在每次出现时相同或不同，是选自氟原子或 -CF₃ 基团；

-f1' 和 f2' 彼此相同或不同，独立地是 ≥ 0 的整数，使得 f1' / f2' 之比包括在 20 与 1000 之间并且使 (f1' + f2') 之和包括在 5 和 250 之间；如果 f1' 和 f2' 均不为零，在这些不同的重复单元总体上是沿该全氟聚氧亚烷基链统计性地分布，

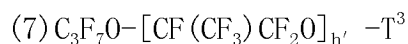


其中：

-T¹ 和 T^{1'} 彼此相同或不同，具有以上所定义的含义；

-Y 在每次出现时相同或不同，具有以上所定义的含义；

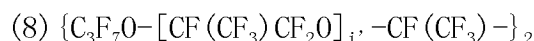
-g1'、g2' 和 g3' 彼此相同或不同，独立地是 ≥ 0 的整数，使得 (g1' + g2' + g3') 之和是包括在 5 和 250 之间；如果 g1'、g2' 和 g3' 中至少两个不为零，则这些不同的重复单元总体上是沿该全氟聚氧亚烷基链统计性地分布。



其中：

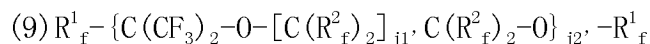
-T³ 具有以上定义的含义；

-h' 是包括在 5 和 250 之间的整数；



其中：

-i' 是包括在 2 和 250 之间的整数；



其中：

-R_f¹ 在每次出现时相同或不同，是 C₁-C₆ 全氟烷基基团；

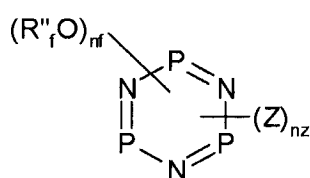
-R_f² 在每次出现时相同或不同，是选自氟原子以及 C₁-C₆ 全氟烷基基团；

-j1' 是等于 1 或 2；

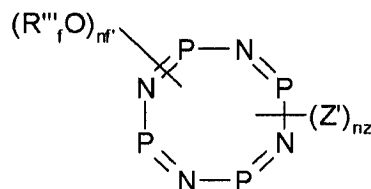
-j2' 是包括在 5 和 250 之间的整数。

3. 如权利要求 1 和 2 所述的润滑剂组合物，其中使用了多于一种的非官能 PFPE 油的混合物。

4. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的润滑剂组合物，其中该环磷腈化合物 [化合物 (P)] 符合以下化学式 (I-B) 或 (II-B)：



(I-B)



(II-B)

其中：

$-R''_f$ 和 R'''_f 彼此相同或不同，独立地代表含有选自以下的一个或多个重复单元的（全）氟聚氧亚烷基链：

- (i) $-CFYO-$ ，其中 Y 是氟原子或 $-CF_3$ 基团，
- (ii) $-CF_2CFYO-$ ，其中 Y 具有以上所定义的不同含义，
- (iii) $-CF_2CF_2CF_2O-$ ，
- (iv) $-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$ ，

所述重复单元总体上是沿着该（全）氟聚氧亚烷基链统计性地分布；

$-Z$ 和 Z' 彼此相同或不同，独立地代表具有化学式 $-OM^+$ 的极性基团，其中 M 选自氢、一价金属，优选碱金属；具有化学式 $-NR_1R_2R_3R_4$ 的铵基，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 独立地是氢原子或 C_1 - C_{12} 烃基，其任选被氟化；或具有化学式 $-O^-)_2M'^{2+}$ 的极性基团，其中 M' 是二价金属，优选是碱土金属；

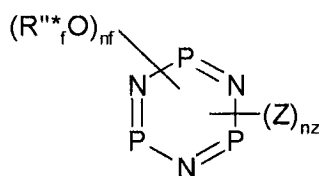
$-n_z$ 是包括在 1 和 3 之间的整数，优选等于 1；

$-n_{z'}$ 是包括在 1 和 4 之间的整数，优选等于 1；

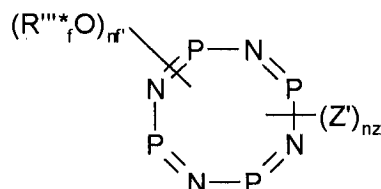
$-n_f$ 是使得 n_z+n_f 等于 6 的整数；

$-n_{f'}$ 是使得 $n_{z'}+n_{f'}$ 等于 8 的整数。

5. 如权利要求 4 所述的润滑剂组合物，其中该环磷腈化合物 [化合物 (P)] 符合以下化学式 (I-B*) 或 (II-B*)：



(I-B*)



(II-B*)

其中：

$-Z$ 、 Z' 、 n_z 、 $n_{z'}$ 、 n_f 和 $n_{f'}$ 具有如权利要求 4 中所定义的不同含义；

$-R''^*_fO-$ 和 R'''^*_fO- 彼此相同或不同，代表具有以下化学式的（全）氟聚氧亚烷基链：

$T^*-O-(CF_2CF_2O)_{p^*}(CF_2O)_{q^*}-CF_2-CH_2O(CH_2CH_2O)_{s^*}-$

其中：

$-T^*$ 是选自 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 以及 $-CF_2CF_2CF_3$ 基团；

$-p^*$ 和 q^* 是使得 (p^*+q^*) 之和包括在 1 和 50 之间并且 q^*/p^* 之比包括在 0.1 和 10 之间的数；

$-s^*$ 是包括在 0 和 5 之间的数。

6. 如权利要求 4 或 5 所述的润滑剂组合物，其中该环磷腈化合物 [化合物 (P)] 符合以

$$\begin{array}{c}
 \text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{p+1}(\text{CF}_2\text{O})_{q+1}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{P}^{\ominus}\text{M}^{+} \\
 | \\
 \text{N}=\text{N} \\
 | \quad \quad | \\
 \text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{p+2}(\text{CF}_2\text{O})_{q+2}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{P}-\text{N}=\text{N}-\text{P}-\text{OCH}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2)_{q+4}(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{p+4}\text{OCF}_3 \\
 | \quad \quad | \quad \quad | \\
 \text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{p+3}(\text{CF}_2\text{O})_{q+3}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O} \quad \quad \text{OCH}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2)_{q+5}(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{p+5}\text{OCF}_3
 \end{array}$$

(III-B)

-T'' 和 T''' 彼此相同或不同,是选自:

i) 选自那些具有化学式 $-\text{CH}_2-\text{A}-\text{Y}$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)-\text{A}-\text{Y}$ 、 $-\text{CHW}'-\text{B}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m$ 、 $-\text{Y}$ 以及 $-\text{COOY}$ 中的官能端基,其中:

(a') A 是选自氧以及硫原子,

(b') B 是选自氧原子、硫原子以及 $-\text{NH}$ 基团,

(c') W' 是选自氢原子以及 $-\text{CF}_3$ 基团,

(d') m' 是包括在 0 和 6 之间的整数,

(e') Y 是选自苯基、吡啶、三嗪、苯并噁唑、苯并噻唑以及苯并吡嗪基团,任选被一个或多个不同于氢原子的取代基所取代,

ii) 选自氟原子、氯原子、 $-\text{CF}_3$ 基团、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 基团以及 $-(\text{CF}_2)_n\text{Cl}$ 基团的非官能端基,其中 n 是包括在 1 和 3 之间的整数,

前提是 T'' 和 T''' 中至少一个是如以上所定义的官能端基;

m^* 和 n^* 是使得该官能 PFPE 衍生物的平均分子量包括在 400 和 10000 之间、 m^*/n^* 之比包括在 0.1 和 10 之间的整数。

9. 如权利要求 1 至 8 中任一项所述的润滑剂组合物,其中至少一种环磷腈化合物 [化合物 (P)] 被包括的量值相对于该非官能 PFPE 油的重量是按重量计范围从 0.3% 至 5%,并且至少一种不同于化合物 (P) 的官能 PFPE 衍生物被包括的量值相对于该非官能 PFPE 油是按重量计范围从 2% 至 6%。

10. 如权利要求 1 至 9 中任一项所述的润滑剂组合物用于润滑真空泵的用途。

用于真空泵的润滑剂组合物

[0001] 本申请要求于 2009 年 06 月 10 日提交的欧洲申请号 09172280.1 的优先权,为所有目的将该申请的全部内容通过引用结合在此。

技术领域

[0002] 本发明涉及 (全) 氟聚醚润滑剂组合物以及它们用于润滑真空泵的用途。

背景技术

[0003] 在本领域已知的是将氟聚醚润滑剂用于高要求的应用 (例如半导体工业) 中的真空泵中,特别是用于对操作反应性并且有毒气体的压缩机以及泵进行润滑,典型地用在旋转泵、涡轮分子泵、罗茨泵以及扩散泵中。

[0004] 实际上,对于高真空以及超高真空应用中有待使用的氟聚醚润滑剂的主要要求包括在金属存在下的高热-氧化稳定性、低蒸发重量损失以及高润滑性能。

[0005] 基本上不含挥发性部分的氟聚醚油典型地被用来润滑真空泵这样总体上降低了这些挥发性油部分回迁到真空室中 (这通常是由于运行时移动的金属部件之中的摩擦所产生的热)。

[0006] 因此,EP 0553768B(奥斯蒙特公司 (AUSIMONT S.P.A.))03/05/2000 披露了在真空泵中使用全氟聚醚,这些全氟聚醚具有按重量计最多 0.1% 的、展现了小于或等于 1500 的分子量的部分以及按重量计最多 1.3% 的、展现了小于或等于 1800 分子量的部分,所述全氟聚醚典型地被赋予了 20°C 时范围从约 140cSt 至约 270cSt 的粘度并且优选地符合具有化学式 $\text{CF}_3(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_m(\text{OCF}_2)_n\text{OCF}_3$ (其中 m/n 是等于或大于 1000) 以及 $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_q\text{CF}_2\text{CF}_3$ 的支链全氟聚醚。

[0007] 尽管如此,现有技术的氟聚醚油,特别是直链的氟聚醚油总体上在高真空以及超高真空泵中在有利地用作润滑剂的金属的存在下遭受低的热-氧化稳定性。

[0008] EP 1454938B(苏威苏莱克斯公司 (SOLVAY SOLEXIS S.P.A.))05/10/2005 披露了含 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 和 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 重复单元的直链的全氟聚醚油,这些重复单元是以包括在 2 和 20 之间的 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-/-\text{CF}_2\text{O}-$ 比率而沿着该全氟聚氧亚烷基链统计性地分布,这些油相对于已知的具有低 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-/-\text{CF}_2\text{O}-$ 比率 (典型地包括在 0.1 和 10 之间) 的直链全氟聚醚油而言在金属的存在下展现出了改进的热-氧化稳定性,同时与已知的直链全氟聚醚油相比保持了高的粘度指数以及低的倾点值。当用作润滑剂时,这种新颖的直链全氟聚醚油的稳定性可以通过添加基于全氟聚醚的热稳定剂而得到进一步增大,这些热稳定剂包括官能团,像例如膦类、磷酸酯类、磷腈类、苯并噻唑类、三嗪类、胺类、取代的胺类、硝基衍生物化合物。

[0009] 因此感到了需要提供在金属的存在下具有改进的热-氧化稳定性同时保持低蒸发重量损失以及高润滑性能 (在合适的动态粘度以及耐磨损和防锈特性的意义上) 的 (全) 氟聚醚润滑剂,以便通过保证更低的泵维护成本 (由于更长的润滑剂寿命) 以及更低的消耗 (由于它们的高润滑性能) 而成功地用于高真空以及超高真空泵中。

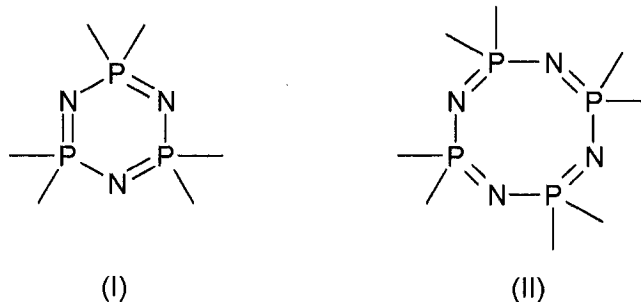
发明内容

[0010] 因此,本发明的一个目的是一种润滑剂组合物,包括:

[0011] (A) 至少一种非官能(全)氟聚醚油(非官能 PFPE 油),它包括至少一个(全)氟聚氧亚烷基链(链 R_F);

[0012] (B) 至少一种环磷腈化合物[化合物(P)],它包括一个或多个具有以下化学式(I)或(II)的环状部分:

[0013]



[0014] 所述环部分包括结合至一个或多个磷原子的至少一个含至少一个(全)氟聚氧亚烷基链(链 R'_F)的取代基;

[0015] (C) 至少一种不同于化合物(P)的官能(全)氟聚醚衍生物(官能 PFPE 衍生物),该衍生物包含至少一个(全)氟聚氧亚烷基链(链 R'_F)以及至少一个官能团,该官能团包括至少一个单环或多环的芳族环,所述芳族环任选地包含一个或多个选自 N、O 以及 S 的杂原子以及一个或多个不同于氢原子的取代基。

[0016] 本申请人出人意料地发现了本发明的润滑剂组合物有利地展现出了在金属存在下的改进的热-氧化稳定性同时保持了低蒸发重量损失以及高润滑特性从而成功地用于高真空以及超高真空的应用中。

[0017] 为了本发明的目的,“(全)氟聚醚”旨在表示一种全氟化的全氟聚醚或一种部分氟化的氟聚醚。

[0018] 为了本发明的目的,“(全)氟聚氧亚烷基链”旨在表示一种全氟化的全氟聚氧亚烷基链或一种部分氟化的氟聚氧亚烷基链。

[0019] 本发明的非官能(全)氟聚醚油(非官能 PFPE 油)的(全)氟聚氧亚烷基链(链 R_F)典型地包括一个或多个具有通式 $-(CJJ')_j-CKK'-O-$ 的重复单元 R° ,其中 J 和 J' 彼此相同或不同,独立地代表一个氟原子或一个 C_1-C_6 (全)氟(氧)烷基基团;K 和 K' 彼此相同或不同,独立地代表一个氢原子、一个氟原子、一个氯原子或一个 C_1-C_6 (全)氟(氧)烷基基团;并且 j 是包括在 0 和 3 之间的一个整数,所述重复单元总体上沿着该(全)氟聚氧亚烷基链统计性地分布。

[0020] 本发明的非官能 PFPE 油可以是直链的非官能 PFPE 油或支链的非官能 PFPE 油。

[0021] 通过“直链的非官能 PFPE 油”意指包含至少一个如以上所定义的(全)氟聚氧亚烷基链(链 R_F)的一种非官能 PFPE 油,其中 J 和 J' 均代表氟原子;并且 K 和 K' 彼此相同或不同,独立地代表一个氢原子、一个氟原子或一个氯原子。

[0022] 通过“支链的非官能 PFPE 油”意指包括至少一个如以上所定义的(全)氟聚氧亚烷基链(链 R_F)的非官能 PFPE 油,其中 J、J'、K 和 K' 中至少一个代表一个 C_1-C_6 (全)氟(氧)烷基基团。

[0023] 根据本发明合适的非官能 PFPE 油的代表性例子值得注意地包括以下项：

[0024] $(1) T^1-O-(C_2F_4O)_{b1'}-(CF_2O)_{b2'}-T^1$ ，

[0025] 其中：

[0026] $-T^1$ 和 T^1 彼此相同或不同，是独立地选自 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 或 $-C_3F_7$ 基团；

[0027] $-b1'$ 以及 $b2'$ 彼此相同或不同，独立地是 ≥ 0 的整数，使得 $b1'/b2'$ 之比被包括在 0.1 和 5 之间并且 $(b1'+b2')$ 之和被包括在 5 和 250 之间；如果 $b1'$ 以及 $b2'$ 均不为零，则这些不同的重复单元总体上是沿着该全氟聚氧化亚烷基链统计性地分布的。

[0028] 所述产品可以通过如 US 3715378 (MONTEDISON S. P. A.) 06. 02. 1973 中所报道的 C_2F_4 的光氧化作用以及如 US 3665041 (MONTEDISON S. P. A.) 23. 05. 1972 中所描述的随后用氟的处理来生产。

[0029] $(2) T^2-O-(CF_2O)_{c1'}-(CF_2CF_2O)_{c2'}-(CF_2CF_2CF_2O)_{c3'}-(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{c4'}-T^2$ ，

[0030] 其中：

[0031] $-T^2$ 和 T^2 彼此相同或不同，是独立地选自 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-C_4F_9$ 、 $-CF_2Cl$ 、 $-CF_2CF_2Cl$ 基团；

[0032] $c1'$ 、 $c2'$ 、 $c3'$ 和 $c4'$ 彼此相同或不同，独立地是 ≥ 0 的整数，使得数均分子量是包括在 700 和 100000 之间；

[0033] 该 $c2'/c1'$ 之比是包括在 2 和 20 之间；

[0034] 该 $(c3'+c4')/(c1'+c2'+c3'+c4')$ 之比是包括在 0.05 和 0.2 之间；

[0035] 该 $c1'/(c1'+c2'+c3'+c4')$ 之比是包括在 0.05 和 0.4 之间；

[0036] 如果 $c1'$ 、 $c2'$ 、 $c3'$ 和 $c4'$ 中至少两个不为零，则不同的重复单元总体上是沿着该全氟聚氧亚烷基链统计性地分布。

[0037] 所述产品可以如在 EP 1454938B (苏威苏莱克斯公司) 05/10/2005 中描述的进行生产。

[0038] $(3) T^3-O-(CF_2CF_2O)_d-T^3$ ，

[0039] 其中：

[0040] T^3 和 T^3 彼此相同或不同，是独立地选自 $-C_2F_5$ 或 $-C_3F_7$ 基团；

[0041] d' 是包括在 5 和 250 之间的一个整数。

[0042] 所述产品可以通过一种方法得到，该方法包括例如用元素氟将一种聚环氧乙烷氟化、并且任选地使如此获得的氟化的聚环氧乙烷热致地碎裂，如 US 4523039 (THE UNIVERSITY OF TEXAS) 11. 06. 1985 中所报道的。

[0043] $(4) T^1-O-(CF_2CF_2C(Ha1)O)_{e1'}-(CF_2CF_2CH_2O)_{e2'}-(CF_2CF_2CH(Ha1)O)_{e3'}-T^1$ ，

[0044] 其中：

[0045] T^1 和 T^1 彼此相同或不同，具有如以上所定义的含义；

[0046] $Ha1$ 在每次出现时相同或不同，是一种卤素，选自氟以及氯原子、优选一个氟原子；

[0047] $e1'$ 、 $e2'$ 、和 $e3'$ 彼此相同或不同，独立地是 ≥ 0 的整数，使 $(e1'+e2'+e3')$ 之和被包括在 5 和 250 之间，如果 $e1'$ 、 $e2'$ 、和 $e3'$ 中至少两个不为零，则这些不同的重复单元总体上沿该（全）氟聚氧亚烷基链统计性地分布。

[0048] 所述产品可以通过使 2,2,3,3-四氟氧杂环丁烷在一种聚合引发剂的存在下进行

开环聚合以产生一种包括化学式为 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 的重复单元的聚醚、并且任选地将所述聚醚氟化和 / 或氯化来进行制备, 如 EP 148482B (DAIKIN INDUSTRIES LTD.) 25/03/1992 中详述的。

[0049] (5) $\text{T}^1-\text{O}-[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_{f1'}(\text{CFY}\text{O})_{f2'}-\text{T}^1$,

[0050] 其中:

[0051] T^1 和 T^1 彼此相同或不同, 具有如以上所定义的同含义;

[0052] Y 在每次出现时相同或不同, 是选自一个氟原子或一个 $-\text{CF}_3$ 基团;

[0053] $f1'$ 和 $f2'$ 彼此相同或不同, 独立地是 ≥ 0 的整数, 使得 $f1'/f2'$ 之比包括在 20 与 1000 之间并且使 $(f1'+f2')$ 之和包括在 5 和 250 之间; 如果 $f1'$ 和 $f2'$ 均不为零, 则这些不同的重复单元总体上沿该全氟聚氧亚烷基链统计性地分布。

[0054] 所述产品可以通过如 CA 786877 (MONTEDISON S. P. A.) 04/06/1968 中所描述的 C_3F_6 的光氧化作用、并且通过如 GB 1226566 (MONTECATINI EDISON S. P. A.) 31/03/1971 中所描述的端基的随后转化而获得。

[0055] (6) $\text{T}^1-\text{O}-[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_{g1'}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{g2'}(\text{CFY}\text{O})_{g3'}-\text{T}^1$,

[0056] 其中:

[0057] T^1 和 T^1 彼此相同或不同, 具有以上所定义的同含义;

[0058] Y 在每次出现时相同或不同, 具有以上所定义的同含义;

[0059] $g1'$ 、 $g2'$ 和 $g3'$ 彼此相同或不同, 独立地是 ≥ 0 的整数, 使得 $(g1'+g2'+g3')$ 之和是包括在 5 和 250 之间, 如果 $g1'$ 、 $g2'$ 和 $g3'$ 中至少两个不为零, 则这些不同的重复单元总体上沿该全氟聚氧亚烷基链统计性地分布。

[0060] 所述产品可以通过 C_3F_6 与 C_2F_4 的混合物的光氧化作用以及随后用氟的处理来生产, 如 US 3665041 (MONTECATINI EDISON S. P. A.) 23/05/1972 中所描述的。

[0061] (7) $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}-[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_{h'}-\text{T}^3$

[0062] 其中:

[0063] T^3 具有如以上定义的同含义;

[0064] h' 是包括在 5 和 250 之间的一个整数。

[0065] 所述产品可以通过离子的六氟丙烯环氧化物的低聚反应以及随后用氟的处理来制备, 如 US 3242218 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 22. 03. 1966 中所描述的。

[0066] (8) $\{\text{C}_3\text{F}_7\text{O}-[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_{i'}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\}_2$

[0067] 其中:

[0068] i' 是包括在 2 和 250 之间的一个整数。

[0069] 所述产品可以通过六氟丙烯环氧化物的离子调聚反应以及随后的光化学二聚作用而获得, 如 US 3214478 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 26. 10. 1965 中所报道的。

[0070] (9) $\text{R}_f^1-\{\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-[\text{C}(\text{R}_f^2)_2]_{j1'}\text{C}(\text{R}_f^2)_2-\text{O}\}_{j2'}-\text{R}_f^1$

[0071] 其中:

[0072] R_f^1 在每次出现时相同或不同, 是一个 C_1-C_6 全氟烷基基团;

[0073] R_f^2 在每次出现时相同或不同, 是选自一个氟原子以及一个 C_1-C_6 全氟烷基基团;

[0074] $j1'$ 等于 1 或 2;

[0075] $j2'$ 是包括在 5 和 250 之间的一个整数。

[0076] 所述产品可以通过六氟丙酮与一种含氧的环状共聚单体（选自环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷和/或氧杂环丁烷(oxethane)、或它们的被取代的衍生物）的共聚反应以及所产生的共聚物的随后全氟化而生产，如WO 87/00538(LAGOW ET A L.) 29.01.1987中所详述的。

[0077] 适合于本发明目的的优选的非官能 PFPE 油值得注意地包括以下项：

[0078] (i) 符合以上描述的化学式 (2) 的非官能 PFPE 油，其中：

[0079] T^2 和 $T^{2'}$ 是 $-CF_3$ 基团；

[0080] $c1'$ 、 $c2'$ 、 $c3'$ 和 $c4'$ 彼此相同或不同，独立地是 > 0 的整数，使得数均分子量包括在 1000 和 20000 之间；

[0081] 该 $c2' / c1'$ 之比是包括在 2 和 5 之间；

[0082] 该 $(c3' + c4') / (c1' + c2' + c3' + c4')$ 之比是包括在 0.07 和 0.2 之间；

[0083] 该 $c1' / (c1' + c2' + c3' + c4')$ 之比是包括在 0.1 和 0.3 之间；

[0084] 这些不同的重复单元总体上是沿着该全氟聚氧亚烷基链统计性地分布；

[0085] (ii) 自苏威苏莱克斯公司在商品名 FOMBLIN® (类型 M, Z 或 Y) 下可商购的非官能 PFPE 油，所述油总体上包括符合以下化学式之一的至少一种油：

[0086] $CF_3 - [(OCF_2CF_2)_m - (OCF_2)_n] - OCF_3$

[0087] $m+n = 40-180$; $m/n = 0.5-2$

[0088] $CF_3 - [(OCF(CF_3)CF_2)_p - (OCF_2)_q] - OCF_3$

[0089] $p+q = 8-45$; $p/q = 20-1000$

[0090] (iii) 自大金公司 (Daikin) 以商品名 DEMNUM®可商购的非官能 PFPE 油，所述油总体上包括符合以下化学式的至少一种油：

[0091] $F - (CF_2CF_2CF_2O)_n - (CF_2CF_2CH_2O)_j - CF_2CF_3$

[0092] $j = 0$ 或整数 > 0 ; $n+j = 10-150$

[0093] (iv) 自杜邦公司 (Du Pont de Nemours) 以商品名 KRYTOX®可商购的非官能 PFPE 油，所述油总体上包括六氟环氧丙烷的至少一种低分子量的、氟封端的均聚物，符合以下化学式：

[0094] $F - (CF(CF_3)CF_2O)_n - CF_2CF_3$

[0095] $n = 10-60$ 。

[0096] 适合于本发明目的的更优选的非官能 PFPE 油值得注意地包括：符合上文所述的化学式 (2) 的非官能 PFPE 油以及如上文描述的自苏威苏莱克斯公司以商品名 FOMBLIN® (类型 M、Z 或 Y) 可商购的非官能 PFPE 油。

[0097] 还可以在本发明的润滑剂组合物中使用多于一种的如以上定义的非官能 PFPE 油的一种混合物。

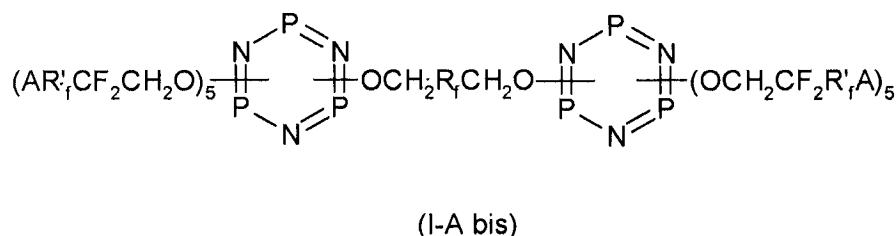
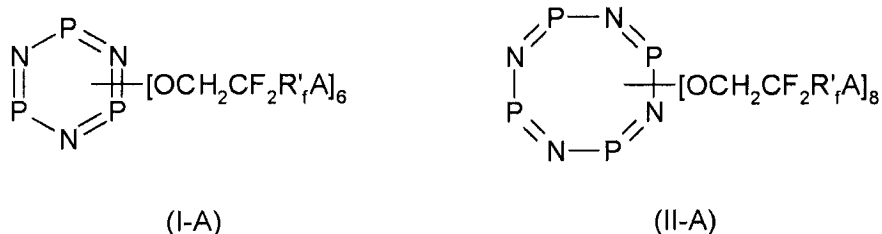
[0098] 多于一种的如以上定义的非官能 PFPE 油的优选混合物值得注意地包括如以上定义的至少一种直链的非官能 PFPE 油与如以上所定义的至少一种支链的非官能 PFPE 油的混合物。如以上定义的至少一种直链的非官能 PFPE 油与如以上所定义的至少一种支链的非官能 PFPE 油的合适混合物的代表性例子值得注意地包括自苏威苏莱克斯公司以商品名 FOMBLIN®W 可商购的那些。

[0099] 本发明的环磷腈化合物 [化合物 (P)] 的 (全) 氟聚氧亚烷基链 (链 R'_f) 典型地

包括一个或多个具有通式 $-(CF_2)_j-CFK-O-$ 的重复单元, 其中 K 是选自一个氟原子以及一个 C_1-C_5 (全) 氟 (氧) 烷基基团并且 j 是包括在 0 和 3 之间的一个整数, 所述重复单元总体上是沿着该 (全) 氟聚氧亚烷基链统计性地分布。

[0100] 根据本发明的一个第一实施方案, 该化合物 (P) 符合以下化学式 (I-A)、(I-A bis) 或 (II-A) :

[0101]



[0102] 其中 :

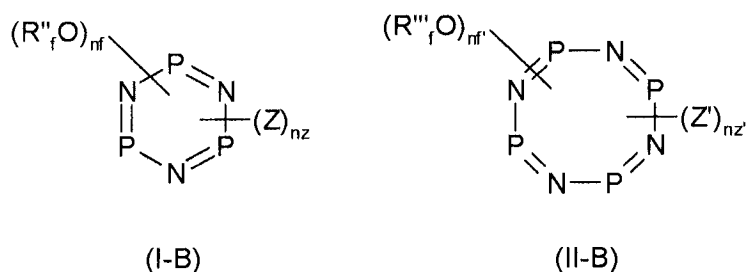
[0103] R_f 是包括一个或多个具有化学式 $-CF_2O(CF_2CF_2O)_p(CF_2O)_qCF_2-$ 的重复单元的一条 (全) 氟聚氧亚烷基链, 其中 p' 和 q' 是这样的整数 : 使得该链的数均分子量包括在 1000 和 20000 之间, q'/p' 之比包括在 0.2 和 2 之间 ;

[0104] R'_f 是包括一个或多个具有化学式 $-(C_3F_6O)_q(CF(CF_3)O)_r-$ 的重复单元的一条 (全) 氟聚氧亚烷基链, 其中 q 和 r 是这样的整数 : 使得该链的数均分子量包括在 500 和 700 之间, q/r 之比 ≥ 2 。

[0105] 如本发明的第一实施方案中所描述的具有化学式 (I-A)、(I-A bis) 或 (II-A) 的化合物 (P) 值得注意地在 EP 1336614A (苏威苏莱克斯公司) 20.08.2003 中进行了披露。

[0106] 根据本发明的一个第二实施方案, 该化合物 (P) 符合以下化学式 (I-B) 或 (II-B) :

[0107]



[0108] 其中 :

[0109] R''_f 和 R'''_f 彼此相同或不同, 独立地代表包含选自以下项的一种或多种重复单元的一条 (全) 氟聚氧亚烷基链 :

[0110] (i) $-CFYO-$, 其中 Y 是一个氟原子或一个 $-CF_3$ 基团,

[0111] (ii) $-\text{CF}_2\text{CFY}\text{O}-$, 其中 Y 具有以上所定义的含义,

[0112] (iii) $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$,

[0113] (iv) $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$,

[0114] 所述重复单元是沿着该(全)氟聚氧亚烷基链统计性地分布;

[0115] Z 和 Z' 彼此相同或不同, 独立地代表一个具有化学式 $-\text{O}^-\text{M}^+$ 的极性基团, 其中 M 选自氢、一种一价金属(优选为一种碱金属); 一个具有化学式 $-\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$ 的铵基, 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 独立地各自是一个氢原子或一个 C_1 - C_{12} 烃基(任选氟化的); 或一个具有化学式 $-\text{O}^-\text{M}'^{2+}$ 的极性基团, 其中 M' 是一种二价金属, 优选是一种碱土金属;

[0116] n_z 是一个包括在 1 和 3 之间的整数, 优选等于 1;

[0117] $n_{z'}$ 是一个包括在 1 和 4 之间的整数, 优选等于 1;

[0118] n_f 是使 n_z+n_f 等于 6 的一个整数;

[0119] $n_{f'}$ 是使 $n_{z'}+n_{f'}$ 等于 8 的一个整数。

[0120] 本发明的该第二实施方案的化合物(P) 优选地符合以上化学式(I-B) 或(II-B), 其中 $\text{R}''\text{O}-$ 和 $\text{R}'''\text{O}-$ 是选自:

[0121] (a) $\text{T}^4-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{p'}-(\text{CF}_2\text{O})_{q'}-\text{J}-$

[0122] 其中:

[0123] T^4 是选自 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_f-\text{CF}_2(\text{T}_1)$ 、以及 $-(\text{CF}_2)_f-\text{CF}(\text{T}_1)(\text{T}_2)$, 其中 f 是 0 或 1; T_1 和 T_2 彼此相同或不同, 独立地选自氯、溴以及氢原子;

[0124] J 是选自具有化学式 $-\text{CE}'(\text{Y})\text{CE}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{s1}-$ 和 $-\text{CE}'\text{YO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{s2}-$ 的基团, 其中 E 和 E' 彼此相同或不同, 独立地选自一个氟原子、一个氢原子以及一个 $-\text{CF}_3$ 基团, E 优选地是一个氢原子并且 E' 优先选自一个氟原子以及一个 $-\text{CF}_3$ 基团, Y 是选自一个氟原子以及一个 $-\text{CF}_3$ 基团; $s1$ 和 $s2$ 彼此相同或不同, 是包括在 0 和 5 之间的整数;

[0125] p' 和 q' 是使得 $(p'+q')$ 之和包括在 1 和 100 之间并且 q'/p' 之比包括在 0.1 和 10 之间的数;

[0126] (b) $\text{T}^5-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_{r'}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{s'}-(\text{CFY}\text{O})_{t'}-\text{J}-$

[0127] 其中:

[0128] T^5 是选自 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CFY}-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{Y})\text{CF}(\text{Y})\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CFY})_f-\text{CFY}(\text{T}'_1)$ 以及 $-(\text{CFY})_f-\text{CY}(\text{T}'_1)(\text{T}'_2)$, 其中 f 是 0 或 1; T'_1 和 T'_2 彼此相同或不同, 并且独立地选自氯、溴以及氢原子;

[0129] Y 在每次出现时相同或不同, 具有以上所定义的含义;

[0130] J 具有以上定义的含义;

[0131] r' 、 s' 和 t' 是使 $(r'+s'+t')$ 之和包括在 1-100 之间、 $t'/(r'+s')$ 之比包括在 0.01 与 0.1 之间的数;

[0132] (c) $\text{T}^5-(\text{OCFY})_{t1}-(\text{OC}_3\text{F}_6)_{u1}-\text{OR}_f^*\text{O}-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{u2}-(\text{CFY}\text{O})_{t2}-\text{J}-$

[0133] 其中:

[0134] T^5 具有以上定义的含义;

[0135] Y 在每次出现时相同或不同, 具有以上所定义的含义;

[0136] J 具有以上定义的含义;

[0137] R_f^* 是一个 C_1 - C_8 全氟亚烷基基团;

[0138] $t1''$ 、 $u1''$ 、 $t2''$ 、 $u2''$ 是使得 $(t1''+u1''+t2''+u2'')$ 之和包括在 1 与 100 之间并且 $(t1''+t2'')/(u1''+u2'')$ 之比包括在 0.01 与 0.1 之间的数；

[0139] $(d) T^4 - CF_2CF_2O - (CF_2 - (CF_2)_{x'} - CF_2O)_{v'} - J -$

[0140] 其中：

[0141] T^4 具有以上定义的含义；

[0142] J 具有以上定义的含义；

[0143] x' 是等于 1 或 2；

[0144] v' 是包括在 1 和 100 之间的一个数；

[0145] $(e) T^4 - CF_2CH_2 - (OCF_2CF_2CH_2)_{w'} - OR_f^*O - (CH_2CF_2CF_2O)_{w'} - J -$

[0146] 其中：

[0147] T^4 具有以上定义的含义；

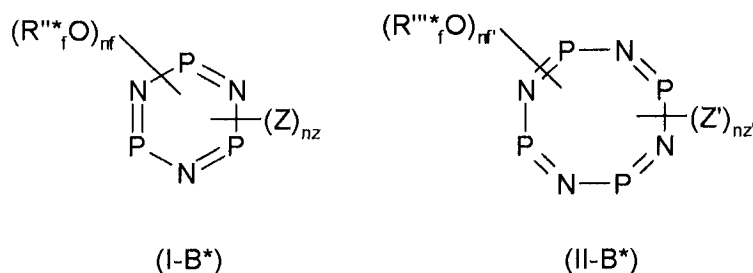
[0148] J 具有以上定义的含义；

[0149] R_f^* 具有以上定义的含义；

[0150] w' 是包括在 1 和 100 之间的一个数。

[0151] 根据本发明的该第二实施方案的化合物 (P) 更优选地符合以下化学式 (I-B*) 或 (II-B*)：

[0152]



[0153] 其中：

[0154] $-Z$ 、 Z' 、 n_z 、 n_z' 、 n_f 和 n_f' 具有如以上所定义的含义；

[0155] $-R''^*O-$ 和 R'''^*O- 彼此相同或不同，代表具有以下化学式的一条氟聚氧亚烷基链：

[0156] $T^*O - (CF_2CF_2O)_{p^*} (CF_2O)_{q^*} - CF_2 - CH_2O (CH_2CH_2O)_{s^*} -$

[0157] 其中：

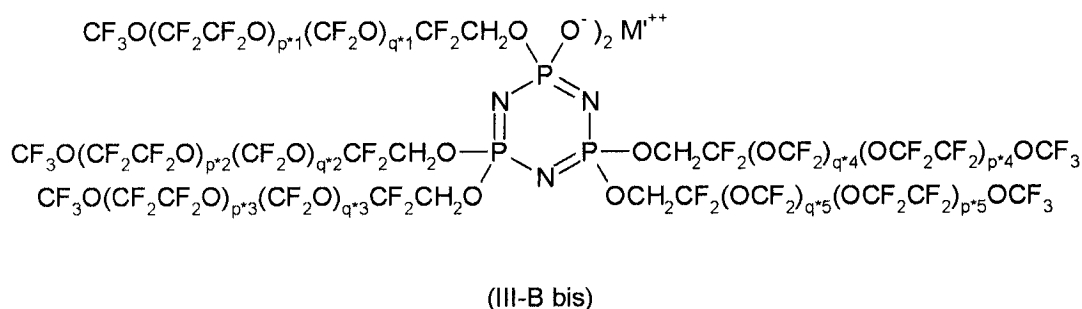
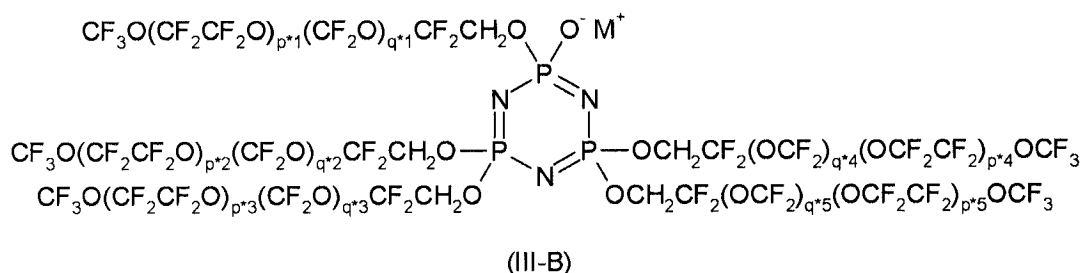
[0158] T^* 是选自 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 以及 $-CF_2CF_2CF_3$ 基团；

[0159] p^* 和 q^* 是使得 (p^*+q^*) 之和包括在 1 和 50 之间并且 q^*/p^* 之比包括在 0.1 和 10 之间的数；

[0160] s^* 是包括在 0 和 5 之间的一个数。

[0161] 根据本发明的该第二实施方案的化合物 (P) 最优选地符合以下化学式 (III-B) 或 (III-B bis)：

[0162]



[0163] 其中：

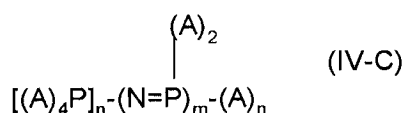
[0164] -M 和 M' 具有与以上定义的相同的含义, M 优选地是选自 Li、Na 和 K 的一种碱金属或是一个具有化学式 $\text{-NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$ 的铵基团, 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地是一个氢原子或一个 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基, 优选地 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{正丁基}$, 并且优选地 M' 是选自 Ca、Mg 的一种碱土金属, 更优选地 M' 是 Ca;

[0165] $-p^*i$ ($i = 1$ 至 5) 以及 q^*i ($i = 1$ 至 5) 各自独立地是 ≥ 0 的整数, 使得 $(p^*i + q^*i)$ 之和包括在 2 和 25 之间并且 q^*i/p^*i 之比包括在 0.1 和 10 之间。

[0166] 如本发明的该第二实施方案中所描述的具有化学式 (I-B) 或 (II-B) 的化合物 (P) 值得注意地在 WO 2008/000706 (苏威苏莱克斯公司) 03.01.2008 中进行了披露。

[0167] 根据本发明的一个第三实施方案,该化合物(P)典型地符合以下化学式(IV-C):

[0168]



[0169] 其中：

[0170] -A 在每次出现时相同或不同,是选自:

[0171] (i)-QR 基团, 其中 Q 是选自 -O-、-S-、-NR₁- 和 -NH-NH- 的一个二价基团, 其中 R₁ 是一个氢原子或一个 C₁-C₄ 烷基基团, 并且 R 是一个 C₆-C₁₂ 芳基基团, 优选一个苯基基团, 任选被一个或多个 (优选 1 或 2 个) 选自 C₁-C₄ 烷基基团、-OR₂-、-NR₃R₄、-NO₂、氟以及氯原子中的基团所取代, 其中 R₂、R₃ 和 R₄ 是氢原子或 C₁-C₄ 烷基基团;

[0172] (ii) $R_FCH_2O(CH_2CH_2O)_s-$, 其中 R_F 是如以上所定义的一条(全)氟聚氧亚烷基链(链 R'_F) 并且 s 等于 0、1 或 2;

[0173] $-m$ 等于 3 或 4:

[0174] $-n$ 等于 0。

[0175] 在本发明的该第三实施方案中所描述的符合化学式 (IV-C) 的化合物 (P) 值得注意地在 EP 0597369A(奥斯蒙特公司)16/09/1998 中进行了披露。

[0176] 本发明的优选润滑剂组合物包括一种或多种如以上所描述的根据本发明的第一和 / 或第二实施方案的化合物 (P)。

[0177] 本发明的更优选的润滑剂组合物包括一种或多种如以上所描述的根据本发明的第二实施方案的化合物 (P)。

[0178] 本发明的最优选的润滑剂组合物包括一种或多种如以上所描述的符合化学式 (III-B) 或 (III-B bis) 的化合物 (P)。

[0179] 本发明的官能 (全) 氟聚醚衍生物 (官能 PFPE 衍生物) 包括至少一条如以上所定义的 (全) 氟聚氧亚烷基链 (链 R_F) 以及至少一种官能团, 该官能团典型地包括至少一种含有至少一个单环或多环的芳族环的醚、硫醚、酯或胺基团, 所述芳族环任选含有一个或多个选自 N、O 以及 S 的杂原子以及一个或多个不同于氢原子的取代基。

[0180] 本发明的官能 (全) 氟聚醚衍生物 (官能 PFPE 衍生物) 优选地符合以下化学式 (V) :

[0181] $T-(CFW_1)_{p1}-O-R_F-(CFW_2)_{p1'}-T'$ (V)

[0182] 其中 :

[0183] $-R_F$ 是如以上定义的一条 (全) 氟聚氧亚烷基链 (链 R'_F) ;

[0184] $-T$ 和 T' 彼此相同或不同, 是选自 :

[0185] i) 包括至少一个含有至少一个单环或多环芳族环的醚、硫醚、酯或胺基团的官能端基, 所述芳族环任选地包含一个或多个选自 N、O 以及 S 的杂原子以及不同于氢原子的一个或多个取代基,

[0186] ii) 选自氟原子、氯原子以及任选包含一个或多个氯原子的 C_1-C_3 (全) 氟烷基的非官能端基,

[0187] 前提是 T 和 T' 中至少一个是如以上所定义的一个官能端基 ;

[0188] $-W_1$ 和 W_2 彼此相同或不同, 独立地代表一个氟原子或一个 $-CF_3$ 基团 ;

[0189] $-p1$ 和 $p1'$ 彼此相同或不同, 独立地是包括在 1 和 3 之间的整数, 并且在 W_1 和 / 或 W_2 是 $-CF_3$ 基团时它们优选等于 1。

[0190] 本发明的官能 PFPE 衍生物更优选地符合以下化学式 (VI) :

[0191] $T''-CF_2O(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_nCF_2-T'''$ (VI)

[0192] 其中 :

[0193] $-T''$ 和 T''' 彼此相同或不同, 是选自 :

[0194] i) 选自那些具有化学式 $-CH_2-A-Y$ 、 $-CH(CF_3)-A-Y$ 、 $-CHW-B-(CH_2CH_2O)_m$ 、 $-Y$ 以及 $-COOY$ 的官能端基, 其中 :

[0195] $(a')A$ 是选自氧以及硫原子,

[0196] $(b')B$ 是选自一个氧原子、一个硫原子以及一个 $-NH$ 基团,

[0197] $(c')W'$ 是选自一个氢原子以及一个 $-CF_3$ 基团,

[0198] $(d')m'$ 是包括在 0 和 6 之间的一个整数,

[0199] $(e')Y$ 是选自苯基、吡啶、三嗪、苯并噁唑、苯并噻唑以及苯并吡嗪基团, 它们任选地被一个或多个不同于氢原子的取代基所取代,

[0200] ii) 选自氟原子、氯原子、 $-CF_3$ 基团、 $-C_2F_5$ 基团以及 $-(CF_2)_nCl$ 基团的非官能端基, 其中 n 是包括在 1 和 3 之间的一个整数,

[0201] 前提是 T'' 和 T''' 中至少一个是如以上所定义的一个官能端基；

[0202] m^* 和 n^* 是使得官能 PFPE 衍生物为数均分子量包括在 400 和 10000 之间、 m^*/n^* 之比包括在 0.1 和 10 之间的整数。

[0203] 本发明的优选润滑剂组合物包括一种或多种选自以下项的官能 PFPE 衍生物：

[0204] - 符合如以上描述的化学式 (V) 的官能 PFPE 衍生物，其中 T 和 T' 中至少一个是包含至少一个醚或硫醚基团的官能端基，该醚或硫醚基团包含任选被一个或多个不同于氢原子的取代基所取代的至少一个吡啶基团，值得注意地在 EP 1479753A (苏威苏莱克斯公司) 24. 11. 2004 中进行了披露；

[0205] - 符合如以上描述的化学式 (V) 的官能 PFPE 衍生物，其中 T 和 T' 中至少一个是包含至少一个醚或酯基团的官能端基，该醚或酯基团包含任选被一个或多个不同于氢原子的取代基所取代至少一个苯基基团，值得注意地在 EP 1354932B (苏威苏莱克斯公司) 14. 06. 2006 中进行了披露；

[0206] - 符合如以上描述的化学式 (V) 的官能 PFPE 衍生物，其中 T 和 T' 中至少一个是包含至少一个醚、硫醚或胺基团的官能端基，该醚、硫醚或胺基团包含任选被一个或多个不同于氢原子的取代基所取代的至少一个 1,3,5- 三嗪基团，值得注意地在 EP 1712580B (苏威苏莱克斯公司) 10. 12. 2008 中进行了披露；

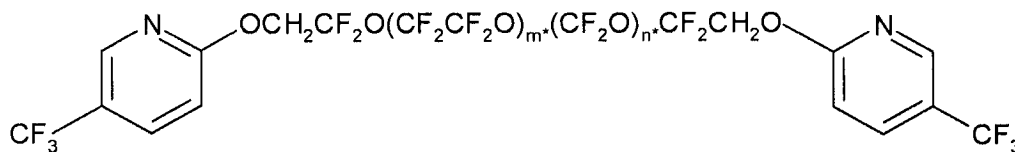
[0207] - 符合如以上描述的化学式 (V) 的官能 PFPE 衍生物，其中 T 和 T' 中至少一个是包含至少一个醚或硫醚基团的官能端基，该醚或硫醚基团包括任选被一个或多个不同于氢原子的取代基所取代的至少一个苯并噁唑、苯并噻唑或苯并吡嗪基团，值得注意地在 EP 1659164A (苏威苏莱克斯公司) 24. 05. 2006 进行了披露。

[0208] 本发明最优选的润滑剂组合物包括一种或多种符合以上描述的化学式 (VI) 的官能 PFPE 衍生物，其中 T'' 和 T''' 均是如以上所定义的官能端基 (双官能 PFPE 衍生物)。

[0209] 合适的双官能 PFPE 衍生物的非限制性例子值得注意地包括以下项：

[0210] - 符合以下化学式的双官能 PFPE 衍生物：

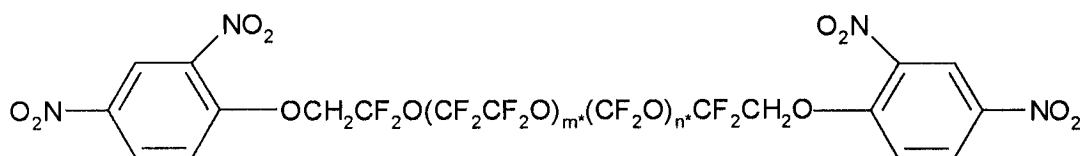
[0211]



[0212] 其中 m^* 和 n^* 是使得该双官能 PFPE 衍生物为数均分子量包括在 1000 和 6000 之间 (优选包括在 2000 和 4000 之间)、 m/n 之比包括在 0.1 和 5 之间的整数；

[0213] - 自苏威苏莱克斯公司以商品名 FOMBLIN® DA 410 可商购的双官能 PFPE 衍生物，所述双官能 PFPE 衍生物符合以下化学式：

[0214]

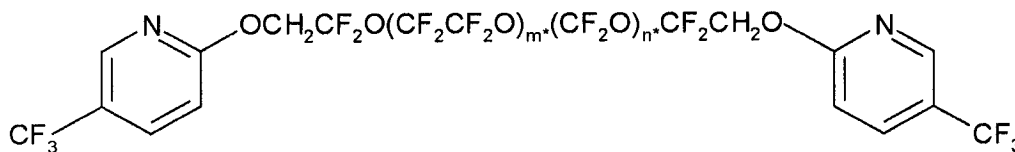


[0215] 其中 m^* 和 n^* 是使得该双官能 PFPE 衍生物为数均分子量包括在 1000 和 6000 之间 (优选包括在 2000 和 4000 之间)、 m/n 之比包括在 0.1 和 5 之间的整数。

[0216] 以包含一种或多种符合以下化学式的双官能 PFPE 衍生物的润滑剂组合物已经获

得了非常好的结果：

[0217]



[0218] 其中 m^* 和 n^* 是使得该双官能 PFPE 衍生物的平均分子量包括在 1000 和 6000 之间 (优选包括在 2000 和 4000 之间)、 m/n 之比包括在 0.1 和 5 之间的整数。

[0219] 本发明的润滑剂组合物典型地包括至少一种以上定义的环境磷腈化合物 [化合物 (P)], 其量值相对于该非官能 PFPE 油的重量是按重量计至少 0.1%、优选按重量计至少 0.2%、更优选按重量计至少 0.3%。

[0220] 本发明的润滑剂组合物典型地包括至少一种以上定义的环境磷腈化合物 [化合物 (P)], 其量值相对于该非官能 PFPE 油的重量是按重量计最多 15%、优选按重量计最多 10%、更优选按重量计最多 5%。

[0221] 本发明的润滑剂组合物典型地包括至少一种不同于以上定义的化合物 (P) 的官能 PFPE 衍生物, 其量值相对于该非官能 PFPE 油的重量是按重量计至少 0.5%、优选按重量计至少 1%、更优选按重量计至少 2%。

[0222] 本发明的润滑剂组合物典型地包括至少一种不同于以上定义的化合物 (P) 的官能 PFPE 衍生物, 其量值相对于该非官能 PFPE 油的重量是按重量计最多 15%、优选按重量计最多 10%、更优选按重量计最多 6%。

[0223] 用以下润滑剂组合物已经获得了非常好的结果, 这些润滑剂组合物包括至少一种环境磷腈化合物 [化合物 (P)], 其量值相对于该非官能 PFPE 油的重量是按重量计范围从 0.3% 至 5%; 以及至少一种不同于以上定义的化合物 (P) 的官能 PFPE 衍生物, 其量值相对于该非官能 PFPE 油的重量是按重量计范围从 2% 至 6%。

[0224] 本发明的润滑剂组合物典型地具有的运动粘度 (η) 是范围从 100 至 350、优选地从 120 至 300, 如通过 ASTM D445 在 20°C 所测量的。

[0225] 该润滑剂组合物还可以进一步包括其他添加剂, 这些添加剂值得注意地包括一种或多种防锈添加剂、氧化抑制剂、消泡剂、抗磨损添加剂以及抗刮擦添加剂。可有利地加入到本发明的润滑剂组合物中的防锈添加剂的代表性例子值得注意地包括自苏威苏莱克斯公司以商品名 FOMBLIN®DA305、FOMBLIN®DA306 和 FOMBLIN®DA308 可商购的官能 PFPE。

[0226] 本发明的另一个目的是如以上描述的润滑剂组合物用于润滑真空泵的用途, 特别是用于润滑高真空以及超高真空泵, 尤其是在典型地要求高纯度润滑剂的半导体行业中。

[0227] 若任何通过引用结合在此的专利、专利申请以及公开物中的披露内容与本申请的说明相冲突的程度到了它可能使一个术语不清楚, 则本说明应该优先。

[0228] 本发明现在将参考以下实例更详细地进行说明, 这些实例的目的仅仅是说明性的并且并非限制本发明的范围。

[0229] 原材料

[0230] 该非官能 PFPE 油 (1) 是具有化学式 $\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_r(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_s-\text{CF}_3$ 的一种直链的非官能 PFPE 油, 其中 m 、 n 、 r 和 s 是使得数均分子量为大约 11000、 m/n 之比为约 2.7 的整数。

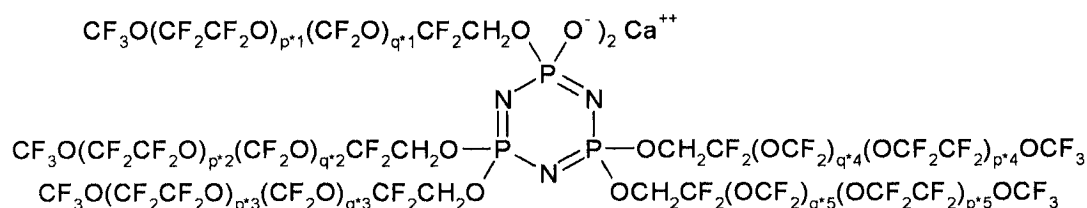
[0231] 该非官能 PFPE 油 (2) 是具有化学式 $\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_3$ 的一种 FOMBLIN® M 15 直链的非官能 PFPE 油, 其中 m 和 n 是使得数均分子量为大约 10600、m/n 之比为约 0.9 的整数。

[0232] 该非官能 PFPE 油 (3) 是具有化学式 $\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_3$ 的一种 FOMBLIN® M30 直链的非官能 PFPE 油, 其中 m 和 n 是使得数均分子量为大约 13000、m/n 之比为大约 0.9 的整数。

[0233] 该非官能 PFPE 油 (4) 是具有化学式 $\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_p(\text{CF}_2\text{O})_q-\text{CF}_3$ 的一种 FOMBLIN® Y25/6 支链的非官能 PFPE 油, 其中 p 和 q 是使得数均分子量为约 3800 的整数。

[0234] 化合物 (P1) 是具有以下化学式的一种环磷腈：

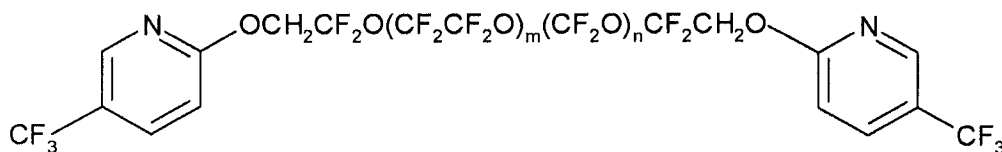
[0235]



[0236] 其中 p^*i ($i = 1$ 至 5) 以及 q^*i ($i = 1$ 至 5) 指数是使得数均分子量为约 8300 的整数。

[0237] 该官能的 PFPE 衍生物 (1) 具有以下化学式

[0238]



[0239] 其中 m 和 n 是使得数均分子量为约 3800、m/n 之比为约 0.9 的整数。

[0240] 热-氧化稳定性试验方法

[0241] 在 Fe-Cu-Sn-C 型的烧结的金属轴承上进行热氧化稳定性试验。

[0242] 将Fe-Cu-Sn-C型的烧结的金属轴承用本发明的润滑剂组合物在30℃在真空(7毫巴)中浸渍25分钟。然后允许如此处理过的烧结的金属轴承排干15分钟,这样浸渍在该烧结的金属轴承中的润滑剂组合物的量是约0.05g。

[0243] 将如此浸渍过的烧结的金属轴承置于一个设定在 200℃ 的通风的烘箱中并且每 48-72 小时进行称重。

[0244] 检验了该润滑剂组合物随时间的重量损失。

[0245] 测量了直至该润滑剂组合物完全降解的诱导时间。

[0246] 摩擦学试验方法

[0247] 使用球-盘式摩擦计在 140℃下 6 小时过程中在以下操作条件下进行滑动磨损试验：

[0248] - 球直径:10mm:

[0249] - 施加负荷 :200N :

[0250] - 振动幅值: 1mm:

[0251] - 振动频率: 50Hz.

[0252] 盘上的磨损体积 (V) 的计算如下：
$$V = \frac{(d1)^2 \cdot (d2)^2 \cdot 3.14}{64R}$$

[0253] 其中：

[0254] -d1 代表平行于振动运动的盘磨损的对角线；

[0255] -d2 代表垂直于振动运动的盘磨损的对角线；

[0256] -R 代表球的半径 (5mm)。

[0257] 实例 1

[0258] 通过将非官能 PFPE 油 (3) 与按非官能 PFPE 油 (3) 重量计为 0.5% 的化合物 (P1) 以及按非官能 PFPE 油 (3) 重量计为 5% 的官能 PFPE 衍生物 (1) 进行混合而制备了一种润滑剂组合物。

[0259] 所述润滑剂组合物的热氧化稳定性试验的结果在以下表 1 中列出。

[0260] 实例 1C (对比)

[0261] 通过将非官能 PFPE 油 (3) 与按非官能 PFPE 油 (3) 重量计为 0.5% 的化合物 (P1) 进行混合而制备了一种组合物。

[0262] 所述组合物的热氧化稳定性试验的结果在以下表 1 中列出。

[0263] 实例 2C (对比)

[0264] 通过将非官能 PFPE 油 (3) 与按非官能 PFPE 油 (3) 重量计为 5% 的官能 PFPE 衍生物 (1) 进行混合而制备了一种组合物。

[0265] 所述组合物的热氧化稳定性试验的结果在以下表 1 中列出。

[0266] 表 1

[0267]

实例	非官能 PFPE 油	诱导时间 [小时]
1	PFPE 油 (3)	1104
1C	PFPE 油 (3)	816
2C	PFPE 油 (3)	744

[0268] 使用本发明的实例 1 的润滑剂组合物所进行的热氧化稳定性试验显示了相对于对比实例 1C 以及 2C 的组合物而言直至降解的诱导时间的实质性增加,就是说本发明的润滑剂组合物显示出了相对于包含如以上所定义的至少一种非官能 PFPE 油以及或者如以上所定义的至少一种化合物 (P) 或如以上所定义的至少一种官能 PFPE 衍生物的组合物而言改善的热氧化稳定性。

[0269] 实例 2

[0270] 通过将非官能 PFPE 油 (1) 与按非官能 PFPE 油 (1) 重量计为 3% 的化合物 (P1) 以及按非官能 PFPE 油 (1) 重量计为 3% 的官能 PFPE 衍生物 (1) 进行混合而制备了一种润滑剂组合物。

[0271] 所述润滑剂组合物的摩擦学试验以及 150℃ 下的蒸发常数 [(所蒸发的润滑剂 mm³/所暴露的表面积 mm²)·h] ([*]) 的结果在以下表 2 中列出。

[0272] 实例 3

[0273] 通过将非官能 PFPE 油 (2) 与按非官能 PFPE 油 (2) 重量计为 3% 的化合物 (P1) 以及按非官能 PFPE 油 (2) 重量计为 3% 的官能 PFPE 衍生物 (1) 进行混合而制备了一种润滑剂组合物。

[0274] 所述润滑剂组合物的摩擦学试验以及 150℃ 下的蒸发常数 [(所蒸发的润滑剂 mm^3 / 所暴露的表面积 mm^2) $\cdot$ h] ([*]) 的结果在以下表 2 中列出。

[0275] 实例 4

[0276] 通过将非官能 PFPE 油 (4) 与按非官能 PFPE 油 (4) 重量计为 3% 的化合物 (P1) 以及按非官能 PFPE 油 (4) 重量计为 3% 的官能 PFPE 衍生物 (1) 进行混合而制备了一种润滑剂组合物。

[0277] 所述润滑剂组合物的摩擦学试验以及 150℃ 下的蒸发常数 [(所蒸发的润滑剂 mm^3 / 所暴露的表面积 mm^2) $\cdot$ h] ([*]) 的结果在以下表 2 中列出。

[0278] 实例 3C (对比)

[0279] 通过将非官能 PFPE 油 (2) 与按非官能 PFPE 油 (2) 重量计为 3% 的化合物 (P1) 进行混合而制备了一种组合物。

[0280] 所述组合物的摩擦学试验以及 150℃ 下的蒸发常数 [(所蒸发的润滑剂 mm^3 / 所暴露的表面积 mm^2) $\cdot$ h] ([*]) 的结果在以下表 2 中列出。

[0281] 使用实例 3C 的组合物进行的热氧化稳定性试验显示了相对于本发明的实例 4 的润滑剂组合物而言直至降解的诱导时间的实质性减小。

[0282] 实例 4C (对比)

[0283] 通过将非官能 PFPE 油 (2) 与按非官能 PFPE 油 (2) 重量计为 3% 的官能 PFPE 衍生物 (1) 进行混合而制备了一种组合物。

[0284] 所述组合物的摩擦学试验以及 150℃ 下的蒸发常数 [(所蒸发的润滑剂 mm^3 / 所暴露的表面积 mm^2) $\cdot$ h] ([*]) 的结果在以下表 2 中列出。

[0285] 使用实例 4C 的组合物进行的热氧化稳定性试验显示了相对于本发明的实例 4 的润滑剂组合物而言直至降解的诱导时间的实质性减小。

[0286] 表 2

[0287]

实例	非官能 PFPE oil	磨损体积 [mm^3]	蒸发常数 [*]
2	PFPE 油 (1)	0.075	$4.89 \cdot 10^{-3}$
3	PFPE 油 (2)	0.071	$3.77 \cdot 10^{-3}$
4	PFPE 油 (4)	0.067	$1.13 \cdot 10^{-2}$
3C	PFPE 油 (2)	0.069	$2.83 \cdot 10^{-3}$
4C	PFPE 油 (2)	0.087	$1.36 \cdot 10^{-3}$

[0288] 对于本发明的实例 2、3 以及 4 的润滑剂组合物测得了实质性低的磨损体积以及低的蒸发常数,就是说本发明的润滑剂组合物展现出了在耐磨损特性以及低蒸发重量损失

的意义上高的润滑性能。具体来说,使用本发明的实例 3 的润滑剂组合物所进行的摩擦学试验显示,相对于对比实例 3C 以及 4C 的组合物,测得了实质性地或甚至略微减小的磨损体积,就是说本发明的润滑剂组合物相对于包含如以上所定义的至少一种非官能 PFPE 油以及如以上所定义的至少一种化合物 (P) 或如以上所定义的至少一种官能 PFPE 衍生物的组合物展现出了良好的或略微改善的耐磨损特性。