

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103459570 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 18

(21) 申请号 201280017634. 7

(22) 申请日 2012. 02. 15

(30) 优先权数据

61/443, 329 2011. 02. 16 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 10. 09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2012/025159 2012. 02. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02012/112635 EN 2012. 08. 23

(71) 申请人 路博润公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 W · R · S · 巴顿

(74) 专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有

限公司 11012

代理人 崔华

(51) Int. Cl.

C10M 163/00 (2006. 01)

权利要求书3页 说明书18页

(54) 发明名称

润滑组合物以及润滑传动系装置的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种润滑组合物，其包含：润滑粘度的油、不含硼的分散剂、洗涤剂和抗磨包，该抗磨包包括(a)羟基羧酸的衍生物，(b)磷酸酯的胺盐，和(c)含有至少一个具有4个或更多个碳原子的烃基的亚磷酸酯。本发明进一步提供一种通过使用包含所述抗磨包的润滑组合物来润滑传动系装置应用的方法。

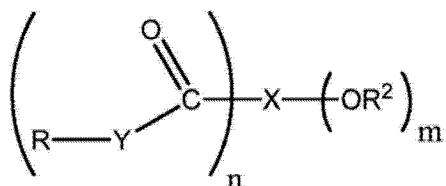
1. 一种润滑组合物, 其包含: 润滑粘度的油、不含硼的分散剂、洗涤剂和抗磨包, 所述抗磨包包括(a) 羟基羧酸的衍生物, (b) 磷酸酯的胺盐, 和(c) 含有至少一个具有 4 个或更多个碳原子的烃基的亚磷酸酯。
2. 根据权利要求 1 所述的润滑组合物, 其中, 所述洗涤剂为具有上至 200mg KOH/g (典型地为 20 至 175, 或者 30 至 100mg KOH/g) 的 TBN 的中性洗涤剂。
3. 根据权利要求 1 所述的润滑组合物, 其中, 所述洗涤剂为具有大于 200mg KOH/g (典型地为 250 至 600, 或者 300 至 500mg KOH/g) 的 TBN 的高碱性洗涤剂。
4. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物, 其中, 所述洗涤剂为 salixarate、水杨酸盐、水杨醇、磺酸盐、酚盐或其混合物。
5. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物, 其中, 所述洗涤剂为 salixarate、水杨酸盐或其混合物。
6. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物, 其中, 所述洗涤剂为水杨醇、酚盐或其混合物。
7. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物, 其中, 所述洗涤剂为磺酸盐、酚盐或其混合物。
8. 根据权利要求 7 所述的润滑组合物, 其中, 所述酚盐是烷基酚盐、醛偶联的烷基酚盐、硫化烷基酚盐或其混合物。
9. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物, 其中, 所述洗涤剂包含碱土金属或碱金属(典型地为钠、钡、钙或镁), 例如钙或镁。
10. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物, 其中, 所述洗涤剂是含硼的或不含硼的。
11. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物, 其中, 所述洗涤剂以所述润滑组合物的 0.1wt% 至 1wt%, 或 0.2wt% 至 0.9wt% 或 0.1wt% 至 0.4wt%, 或 0.4wt% 至 1.0wt% 存在。
12. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物, 其中, 所述不含硼的分散剂为琥珀酰亚胺分散剂、曼尼期分散剂、琥珀酰胺分散剂、聚烯烃琥珀酸酯、酰胺或酯 - 酰胺或其混合物。
13. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物, 其中, 所述不含硼的分散剂为琥珀酰亚胺分散剂或其混合物。
14. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物, 其中, 所述不含硼的分散剂为聚异丁烯琥珀酰亚胺, 其中衍生所述聚异丁烯琥珀酰亚胺的聚异丁烯的数均分子量为 350 至 5000, 或 500 至 3000, 或 750 至 2200, 或 750 至 1150。
15. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物, 其中, 所述不含硼的分散剂为不含硼的琥珀酰亚胺, 且其中所述不含硼的分散剂是与含硼的分散剂(典型地为含硼的聚异丁烯琥珀酰亚胺)的混合物。
16. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物, 其中, 所述不含硼的分散剂为衍生自选自乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、多胺釜脚及其混合物的脂族多胺的聚异丁烯琥珀酰亚胺。
17. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物, 其中, 所述不含硼的分散剂为衍生自选自四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、多胺釜脚及其混合物的脂族多胺的聚异丁烯琥珀酰亚胺。
18. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物, 其中, 所述分散剂为具有以所述分散剂

分子的小于 50 摩尔 % 存在的碳环的聚异丁烯琥珀酰亚胺。

19. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物，其中，所述分散剂为具有以所述分散剂分子的 50 摩尔 % 或以上存在的碳环的聚异丁烯琥珀酰亚胺。

20. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物，其中，所述不含硼的分散剂以所述润滑组合物的 0.01wt% 至 2wt%，或 0.025wt% 至 1.5wt%，或 0.025wt% 至 0.4wt%，或 0.4wt% 至 1.2wt% 存在。

21. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物，其中，所述羟基羧酸的衍生物由下式表示：



其中，

n 和 m 独立地为 1 至 5 的整数；

X 为脂肪族或脂环族基团，或者为碳链中含有氧原子的脂肪族或脂环族基团，或者为前述类型的取代基团，所述基团含有最多 6 个碳原子且具有 n+m 个可用的连接点；

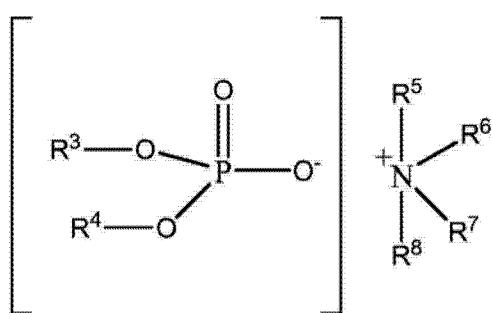
各 Y 独立地为 -O-，或 >NR¹，或者两个 Y 共同表示两个羰基之间形成的酰亚胺结构 R-N< 的氮；以及

各 R 和 R¹ 独立地为氢或烃基，条件是至少一个 R 或 R¹ 基团为烃基；各 R² 独立地为氢、烃基或酰基，进一步的条件是至少一个 -OR² 基团位于 X 中与至少一个 -C(O)-Y-R 基团连接的 α 或 β 碳原子上。

22. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物，其中，所述羟基羧酸的衍生物是酒石酸的衍生物或柠檬酸的衍生物。

23. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物，其中，所述羟基羧酸的衍生物以所述润滑组合物的 0.05wt% 至 1.5wt%，或 0.05wt% 至 1wt%，或 0.05wt% 至 0.8wt% 存在。

24. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物，其中，所述磷酸酯的胺盐由下式表示：



其中，

R³ 和 R⁴ 独立地为氢或通常含有 4 至 40，或 6 至 30，或 6 至 18，或 8 至 18 个碳原子的烃基（例如碳氢化合物基团），条件是至少一个为碳氢化合物基团；以及

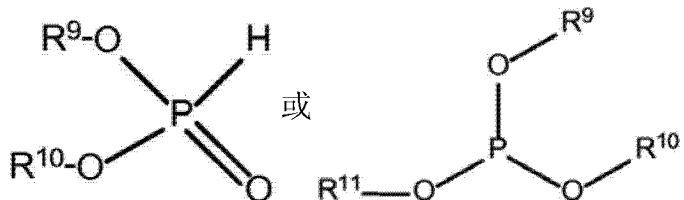
R⁵、R⁶、R⁷ 和 R⁸ 独立地为氢或烃基，条件是至少一个为烃基。

25. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物，其中，所述磷酸酯的胺盐以所述润滑组合物的 0.1wt% 至 2.5wt%，或 0.1wt% 至 1.5wt%，或 1wt% 至 2wt%，或 0.1wt% 至 1wt% 存在。

26. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物，其中，所述亚磷酸酯具有至少一个含有4个或更多个、8个或更多个、或者12个或更多个碳原子的烃基。

27. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物，其中，所述亚磷酸酯为单烃基取代亚磷酸酯、二烃基取代亚磷酸酯或三烃基取代亚磷酸酯。

28. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物，其中，所述亚磷酸酯由下式表示：



其中，R⁹、R¹⁰ 和 R¹¹ 中的至少两个为含有至少4个碳原子的烃基，其它为氢或烃基。

29. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物，其中，所述亚磷酸酯化合物以所述润滑组合物的0.05wt%至2.0wt%，或0.05wt%至1.5wt%，或0.1wt%至1.0wt%存在。

30. 根据任一前述权利要求所述的润滑组合物，其中，总的磷含量为所述润滑组合物的0.02-0.2wt%或0.04-0.18wt%或0.04-0.1wt%或0.08-0.18wt%。

31. 一种润滑传动系装置的方法，其包括将权利要求1至30中任一项所述的润滑组合物提供给所述传动系装置。

32. 根据权利要求31所述的方法，其中，所述传动系装置包括同步器。

33. 根据权利要求31所述的方法，其中，所述传动系装置包括轮轴。

34. 根据权利要求33所述的方法，其中，所述同步器操作面包括黄铜、碳、钼、酚醛树脂或烧结金属(典型地为青铜)或其混合物。

润滑组合物以及润滑传动系装置的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种润滑组合物，其包含：润滑粘度的油、不含硼的（non-borated）分散剂、洗涤剂和抗磨包（antiwear package），该抗磨包包括(a)羟基羧酸的衍生物，(b)磷酸酯的胺盐，和(c)含有至少一个具有4个或更多个碳原子的烃基的亚磷酸酯。本发明进一步提供一种通过使用包含所述抗磨包的润滑组合物来润滑传动系装置应用的方法。

背景技术

[0002] 在氧的存在下，润滑粘度的油（特别是有机石油流体）发生氧化，这导致粘度增加以及油泥和/或沉积物形成。油泥和/或沉积物形成是通过许多不同机制产生的，例如油的降解和润滑油添加剂的分解产物。使用已知的含有磷化合物的胺盐的润滑油添加剂，例如许多抗磨剂和摩擦改进剂，被认为有助于油泥和/或沉积物的形成。油泥和其它沉积物的存在干扰密封性能，这将导致泄露并最终导致齿轮或轴承设备故障。然而，许多磷化合物的胺盐同样表现抗磨或极压功能。

[0003] 影响使用润滑组合物的装置的耐久性或抗磨性的一个重要参数是在不同负载和速度条件下，磷抗磨或极压添加剂在提供的具有合适保护的装置上的效力。然而，许多磷抗磨或极压添加剂含有硫。由于对环境的关注不断增强，抗磨或极压添加剂中硫的存在变得较不令人满意。此外，许多含硫抗磨或极压添加剂散发出挥发性的硫物质，导致含有抗磨或极压添加剂的润滑组合物具有气味，这可能也对环境有害或者散发出可能比越来越严格的健康和安全法规规定还严重的排放物。

[0004] 具有磷抗磨或极压添加剂的正确平衡的润滑组合物通过控制沉积物形成和氧化稳定性为传动系的动力传递装置提供延长的寿命和效能。然而，使用的许多抗磨或极压添加剂具有(i)宽范围操作条件下有限的极压和抗磨性能，(ii)有限的氧化稳定性，(iii)倾向于形成沉积物，或(iv)倾向于引起腐蚀（例如铜腐蚀）中的至少一种。此外，许多磷抗磨或极压添加剂通常含有硫，这导致含有所述磷抗磨或极压添加剂的润滑组合物有气味。许多披露抗磨化学的参考文献将在下面进行讨论。

[0005] 此外，传动系装置经常需要润滑油的某些摩擦性质来给所述装置提供操作能力，例如执行齿轮变换的手动变速器。为了所述齿轮变换能够成功，变速器必须与输入和输出轴的速度匹配。速度的匹配可以通过同步器完成，通过它将同步部件（碟到碟或环到圆锥体（cone））降低到相对为零的速度。如果这些部件没有获得零相对速度，那么将发生被称为同步器碰撞（有时称作撞碎）的现象。当咬合的同步器部件（碟到碟或环到圆锥体）之间建立的动力摩擦系数降到临界最小值以下时，发生同步器的碰撞。

[0006] 许多出版物均披露了含有羟基羧酸衍生物或羧酸衍生物（通常用作抗磨剂）的润滑油。所述出版物包括国际公布 WO2006/044411、WO2005/087904、WO2008/070307 和美国专利 4,326,972、4,952,328、5,338,470 和 4,237,022。

[0007] 国际公布 WO2010/141003 披露了一种传动系装置，其使用含有羟基羧酸衍生物和磷化合物的组合物进行润滑，该磷化合物可以是(i)羟基取代的（硫代）磷酸的二酯，或

(ii) 磷酸化羟基取代的(硫代)磷酸的二酯或三酯。

[0008] 国际专利申请 PCT/US2010/045145(基于 2009 年 8 月 18 提交的序号为 61/234722 的美国专利申请)披露了一种包括给传动系装置提供一种润滑组合物润滑所述传动系装置的方法, 所述润滑组合物包括润滑粘度的油和抗磨包, 其中所述抗磨包包括(a)羟基羧酸的衍生物, 和(b)磷化合物, 其选自磷酸烃酯的胺盐、含有至少一个具有 4 个或更多个碳原子的烃基的亚磷酸酯及其混合物。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明的发明人发现, 本申请中披露的润滑组合物和方法能够提供可接受水平的下述至少一种性能:(i)磨损、(ii)划伤、(iii)疲劳、(iv)起垄、(v)极压性能、(vi)节约燃料 / 效率(典型地为改善节约燃料 / 效率)、(vii)氧化控制(典型地为降低或阻止氧化)、(viii)摩擦性能和(ix)沉积物控制。改善传动系装置中的磨损和疲劳性能, 包括传递装置或差速齿轮和 / 或轴承, 是令人满意的。

[0011] 在一个实施方式中, 本发明提供一种润滑组合物, 其包含: 润滑粘度的油、不含硼的分散剂、洗涤剂和抗磨包, 该抗磨包包括(a)羟基羧酸的衍生物, (b)磷酸酯的胺盐, 和(c)含有至少一个具有 4 个或更多个碳原子的烃基的亚磷酸酯。

[0012] 在一个实施方式中, 所述磷化合物可以是磷酸烃酯的胺盐或其混合物。

[0013] 在一个实施方式中, 所述羟基羧酸的衍生物包括酒石酸或柠檬酸的酰亚胺、二酯、二酰胺、酯 - 酰胺衍生物。典型地, 所述羟基羧酸的衍生物为酒石酸的酰亚胺、二酯、二酰胺、酯 - 酰胺衍生物。

[0014] 在一个实施方式中, 本发明提供一种使用本申请中披露的润滑组合物润滑机械装置的方法。所述机械装置可以是传动系装置。所述传动系装置可以是包含或不包含同步器系统或轮轴(axle)的手动变速器。在一个实施方式中, 所述传动系装置包含同步器或轮轴。在一个实施方式中, 所述传动系装置包含同步器。

[0015] 所述同步器系统可以具有包括黄铜、碳、钼、酚醛树脂或烧结金属(典型地为青铜)或其混合物的操作面。

[0016] 在不同的实施方式中, 本申请中披露的所述润滑组合物包含 0ppm 至 500ppm 或 5ppm 至 300ppm 或 20ppm 至 250ppm 的钼。

[0017] 在不同的实施方式中, 本申请中披露的所述润滑组合物的硫含量大于所述润滑组合物的 0.3wt% 或 0.4wt% 至 5wt% 或 0.5wt% 至 3wt% 或 0.8wt% 至 2.5wt% 或 1wt% 至 2wt%。

[0018] 在一个实施方式中, 本发明提供本申请中披露的润滑剂组合物的用途, 以提供可接受水平的下述性能中的至少一种:(i)磨损、(ii)划伤、(iii)疲劳、(iv)起垄、(v)极压性能、(vi)节约燃料 / 效率(典型地为改善节约燃料 / 效率)、(vii)氧化控制(典型地为降低或阻止氧化)、(viii)摩擦性能和(ix)沉积物控制。

[0019] 发明详述

[0020] 本发明提供一种润滑组合物以及一种润滑如上所述的传动系装置的方法。

[0021] 洗涤剂

[0022] 所述洗涤剂可以是高碱性洗涤剂、非高碱性洗涤剂或其混合物。

[0023] 洗涤剂的制备在本领域是已知的。描述高碱性洗涤剂的制备的专利包括美国专利 2,501,731、2,616,905、2,616,911、2,616,925、2,777,874、3,256,186、3,384,585、

3, 365, 396、3, 320, 162、3, 318, 809、3, 488, 284 和 3, 629, 109。

[0024] 本申请中使用的引证的 TBN 值和 TBN 的相关范围是在“作为基础”上, 即: 包含常规量的用于处理粘度的稀释油。稀释油的常规量通常为所述洗涤剂组分的 30wt% 至 60wt% (经常为 40wt% 至 55wt%)。

[0025] 所述洗涤剂可以是非高碱性洗涤剂(也可称作中性洗涤剂)。所述非高碱性洗涤剂的 TBN 可以是 20 至小于 200 或 30 至 100 或 35 至 50mgKOH/g。所述非高碱性洗涤剂的 TBN 也可以是 20 至 175 或 30 至 100mgKOH/g。当非高碱性洗涤剂是由例如烃基取代磺酸的强酸制备时, 所述 TBN 可以更低(例如, 0 至 50mg KOH/g 或 10 至 20mg KOH/g)。

[0026] 所述洗涤剂可以是高碱性洗涤剂, 其 TBN 可以大于 200mg KOH/g(典型地为 250 至 600 或 300 至 500mg KOH/g)。

[0027] 表述“金属比率”、TNB 和“皂含量”的更详细描述对于本领域技术人员而言是已知的, 并解释在标题为“化学和润滑油技术 (Chemistry and Technology of Lubricants)”的标准教科书中(第三版、由 R. M. Mortier 和 S. T. Orszulik 编辑, 版权 2010, 小标题 7.2.5. 洗涤剂分类下第 219 至 220 页)。

[0028] 所述洗涤剂可以通过碱金属化合物和酸性洗涤剂基质反应制成。所述酸性洗涤剂基质可以包括烷基酚、醛偶联的烷基酚、硫化烷基酚、烷基芳族磺酸(例如: 烷基萘磺酸、烷基甲苯磺酸或烷基苯磺酸)、脂族羧酸、杯芳烃 (calixarene)、salixarene、烷基水杨酸或其混合物。

[0029] 所述金属碱性化合物用于给所述洗涤剂提供碱性。所述碱性金属化合物是所述金属的氢氧化物或氧化物。所述金属化合物中, 所述金属通常为离子形式。所述金属可以为一价、二价或三价。当为一价时, 所述金属离子 M 可以是碱金属; 当为二价时, 所述金属离子 M 可以是碱土金属; 当为三价时, 所述金属离子 M 可以是铝。所述碱金属可以包括锂、钠或钾或其混合物, 通常为钠。所述碱土金属可以包括镁、钙、钡或其混合物, 通常为钙或镁。

[0030] 具有氢氧化物官能团的金属碱性化合物的实例包括氢氧化锂、氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钡和氢氧化铝。具有氧化物官能团的金属碱性化合物的合适实例包括氧化锂、氧化镁、氧化钙和氧化钡。所述氧化物和 / 或氢氧化物可以单独或组合使用。所述氧化物或氢氧化物可以是水合的或脱水的, 但是典型地是水合的。在一个实施方式中, 所述金属碱性化合物可以是氢氧化钙, 其可以单独使用或者与其他金属碱性化合物混合使用。氢氧化钙通常称为石灰。在一个实施方式中, 所述金属碱性化合物可以是氧化钙, 其可以单独使用或者与其他金属碱性化合物的混合使用。

[0031] 总的来说, 当所述烷基酚、醛偶联烷基酚和硫化烷基酚用于制备洗涤剂时, 所述洗涤剂可以称作酚盐。所述酚盐可以是烷基酚盐、醛偶联的烷基酚盐、硫化烷基酚盐或其混合物。

[0032] 酚盐的 TBN 可以变化, 从中性酚盐的小于 200 或 30 至 175 (典型地为 150 至 175) mg KOH/g 到高碱性酚盐的 200 或以上至 500 或 210 至 400 (典型地为 230 至 270) mg KOH/g。

[0033] 酚盐(即烷基酚盐)的烷基可以包含 4 至 80 或 6 至 45 或 8 至 20 或 9 至 15 个碳原子。

[0034] 在一个实施方式中, 所述洗涤剂可以是磺酸盐或其混合物。所述磺酸盐可以由单

或二烃基取代的苯(或萘、茚基、茚满基或二环戊二烯基)磺酸制备,其中所述烃基可以包含6至40或8至35或9至30个碳原子。

[0035] 所述烃基可以来自聚丙烯或者含有至少10个碳原子的直链或支链烷基。合适的烷基的实例包括支链和/或直链的癸基、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、十八烯基(octadecenyl)、十九烷基(nonadecyl)、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基或其混合物。

[0036] 在一个实施方式中,所述烃基取代磺酸可以包括聚丙烯苯磺酸和/或C₁₆—C₂₄烷基苯磺酸或其混合物。

[0037] 在一个实施方式中,所述磺酸盐洗涤剂可以是金属比率至少为8的主要为直链烷基苯磺酸盐的洗涤剂,如美国专利申请2005065045(以及授权为US7,407,919)中第[0026]至[0037]段中所描述。在一些实施方式中,所述直链烷基可以沿着所述烷基的直链连接到所述苯环的任何位置,但是经常在所述直链的2、3或4位,在某些情况下主要在2位。

[0038] 当为中性或微碱性时,磺酸盐洗涤剂的TBN可以小于100或小于75,典型地为20至50mg KOH/g或0至20mg KOH/g。

[0039] 当为高碱性时,磺酸盐洗涤剂的TBN可以大于200或300至550或350至450mg KOH/g。

[0040] 水杨酸盐洗涤剂可以来自烷基取代的水杨酸。中性水杨酸盐的TBN可以为50至200或75至175mg KOH/g。高碱性水杨酸盐的TBN可以大于150至400或175至350mg KOH/g。

[0041] 水杨酸盐的烷基可以含有4至80或6至45或8至20或9至18个碳原子。在不同的实施方式中,水杨酸盐的烷基可以含有12或16个碳原子。

[0042] 磺酸盐、酚盐和水杨酸盐洗涤剂的化学结构对于本领域技术人员而言是已知的。标题为“化学和润滑油技术(Chemistry and Technology of Lubricants)”的标准教科书,第三版、由R.M.Mortier和S.T.Orszulik编辑,版权2010,小标题7.2.6下第220至223页一般性地披露了所述洗涤剂和它们的结构。

[0043] 水杨醇洗涤剂描述在美国专利7,285,516的第3栏第47行至第5栏第63行。

[0044] salixarate洗涤剂描述在美国专利7,285,516的第5栏第64行至第7栏第53行。一般而言,salixarate来自甲醛存在下将烃基取代酚和(任选烃基取代)水杨酸偶联。salixarate衍生物及其制备方法也描述在美国专利6,200,936和PCT公布W001/56968中。人们认为,salixarate衍生物主要为直链,而非大环结构,但是术语“salixarate”意在包括两种结构。高碱性salixarate的TBN可以为170至300mg KOH/g。中性salixarate的TBN可以为50至小于170mg KOH/g。

[0045] 在一个实施方式中,所述洗涤剂可以是衍生自脂肪族羧酸的羧酸盐。所述脂肪酸可以包含6至30或7至16个碳原子。合适的羧酸的实例包括辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、肉豆蔻脑酸、癸酸、十二烷酸、十五烷酸、棕榈酸、棕榈油酸、十七烷酸、硬脂酸、12-羟基硬脂酸、油酸、蓖麻油酸、亚麻油酸、花生酸、鳕油酸、二十碳二烯酸、山嵛酸、芥酸、妥尔油脂肪酸、菜籽油脂肪酸、亚麻籽油脂肪酸或其混合物。在一个实施方式中,所述脂肪酸为油酸或妥尔油脂肪酸。

[0046] 所述羧酸盐的金属比率可以为 0.2 至 10 或 0.5 至 7 或 0.7 至 5。当为高碱性时，所述金属比率大于 1。

[0047] 在一个实施方式中，所述酸性或中性洗涤剂基质包括所述基质的至少两种的混合物。当使用两种或两种以上的洗涤剂基质时，形成的高碱性洗涤剂可以描述为复合物 / 混合物。所述含高碱性金属的洗涤剂还可以包括与包括酚盐和 / 或磺酸盐组分（例如，美国专利 6,429,178、6,429,179、6,153,565 和 6,281,179 中描述的酚盐 / 水杨酸盐、磺酸盐 / 酚盐、磺酸盐 / 水杨酸盐、磺酸盐 / 酚盐 / 水杨酸盐）的混合表面活性剂体系形成的“混合物”洗涤剂。例如，当使用混合物磺酸盐 / 酚盐洗涤剂时，所述混合物洗涤剂含被认为是不同的酚盐和磺酸盐洗涤剂的量相当于分别引入像酚盐和磺酸盐皂的量。

[0048] 所述洗涤剂可以是 salixarate、水杨酸盐、水杨醇、磺酸盐、酚盐或其混合物。或者，所述洗涤剂可以是 salixarate、水杨酸盐或其混合物。所述洗涤剂可以是水杨醇、酚盐或其混合物。在一个实施方式中，所述洗涤剂可以是磺酸盐、酚盐或其混合物。

[0049] 所述洗涤剂可以包含碱土金属或碱金属（典型地为钠、钡、钙或镁），例如钙或镁。典型地，所述洗涤剂可以是酚的锌、钡、钠、钙或镁盐、含硫的酚盐、磺酸盐、salixarate 或水杨酸盐。

[0050] 所述洗涤剂可以是含硼的或不含硼的。

[0051] 所述洗涤剂可以按所述润滑组合物的 0.1wt% 至 1wt% 或 0.2wt% 至 0.9wt% 或 0.1wt% 至 0.4wt% 或 0.4wt% 至 1.0wt% 存在。

[0052] 不含硼的分散剂

[0053] 本发明的不含硼的分散剂可以是琥珀酰亚胺分散剂，曼尼斯分散剂，琥珀酰胺分散剂，聚烯烃琥珀酸酯、酰胺或酯 - 酰胺，或其混合物。在一个实施方式中，所述不含硼的分散剂可以是琥珀酰亚胺分散剂。

[0054] 所述不含硼的分散剂可以是 N- 取代的长链烯基琥珀酰亚胺、曼尼斯碱或其混合物。N- 取代的长链烯基琥珀酰亚胺的实例包括聚异丁烯琥珀酰亚胺，其中衍生聚异丁烯琥珀酸酐的聚异丁烯的数均分子量为 350 至 5000 或 500 至 3000 或 750 至 2200 或 750 至 1150。

[0055] 所述不含硼的分散剂可以为不含硼的琥珀酰亚胺，且所述不含硼的分散剂可以是与含硼的分散剂（典型地为含硼的聚异丁烯琥珀酰亚胺）的混合物。

[0056] 所述不含硼的分散剂可以通过取代的酰化剂与多胺（典型地具有两个或两个以上的反应位点）的反应形成。例如，所述取代的酰化剂可以是聚异丁烯琥珀酸酐和所述多胺。

[0057] 所述多胺可以是亚烷基多胺。所述亚烷基多胺可以包括亚乙基多胺、亚丙基多胺、亚丁基多胺或其混合物。亚丙基多胺的实例包括亚丙基二胺、二亚丙基三胺或其混合物。

[0058] 在一个实施方式中，所述多胺选自乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、多胺釜脚（still bottoms）及其混合物。

[0059] 所述不含硼的分散剂可以为聚异丁烯琥珀酰亚胺，其衍生自选自乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、多胺釜脚及其混合物的脂肪族多胺。

[0060] 所述不含硼的分散剂可以为聚异丁烯琥珀酰亚胺，其衍生自选自四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、多胺釜脚及其混合物的脂肪族多胺。

[0061] 所述多胺还可以是 α, β - 二氨基烷烃。α, β - 二氨基烷烃的实例包括二氨基

丙烷、二氨基丁烷或其混合物。具体的二氨基烷烃选自 N-(2-氨基乙基)-1,3-丙二胺、3,3'-二胺-N-甲基二丙胺、三(2-氨基乙基)胺、N,N-双(3-氨基丙基)-1,3-丙二胺、N,N'-1,2-乙烷二基双(1,3-丙二胺)及其混合物。

[0062] 在一个实施方式中，所述多胺可以包括二-(三亚甲基)三胺、哌嗪、二氨基环己烷或其混合物。

[0063] 所述不含硼的分散剂可以由琥珀酸酐通过“烯”(“ene”)或“热”反应的反应制备 / 获得 / 可获得，该反应被称为“直接烷基化方法”。所述“烯”反应的机理和一般反应条件概述在“马来酸酐(Maleic Anhydride)”，第 147-149 页，由 B. C. Trivedi 和 B. C. Culbertson 编辑并于 1982 年由 Plenum Press 出版。通过包括“烯”反应的方法制备的不含硼的分散剂可以是碳环以所述不含硼的分散剂分子的小于 50 摩尔 % 或 0 至小于 30 摩尔 % 或 0 至小于 20 摩尔 % 或 0 摩尔 % 存在的聚异丁烯琥珀酰亚胺。所述“烯”反应的反应温度可以为 180°C 至低于 300°C 或 200°C 至 250°C 或 200°C 至 220°C。

[0064] 所述不含硼的分散剂还可以由氯辅助方法获得 / 可获得，通常涉及狄尔斯 - 阿德耳(Diels-Alder)化学，致使形成碳环连接。所述方法对于本领域技术人员而言是已知的。所述氯辅助方法可以生成具有碳环以所述不含硼的分散剂分子的 50 摩尔 % 或更多、或 60-100 摩尔 % 存在的聚异丁烯琥珀酰亚胺的不含硼的分散剂。所述热和氯辅助的方法被更详细地描述在美国专利 7,615,521 的第 4-5 栏和制备实施例 A 和 B 中。

[0065] 所述不含硼的分散剂的羰基与氮的比例(CO:N 比例)可以为 5:1 至 1:10 或 2:1 至 1:10 或 1:1 至 1:10 或 1:1 至 1:5 或 1:1 至 1:2。在一个实施方式中，所述不含硼的分散剂的 CO:N 比例可以为 1:1 至 1:10 或 1:1 至 1:5 或 1:1 至 1:2。

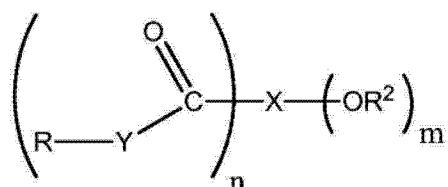
[0066] 在一个实施方式中，所述不含硼的分散剂可以是烃基取代酚、醛，与胺或氨的反应产物。所述烃基取代酚的烃基取代基可以具有 10 至 400 个碳原子，在另一情况下为 30 至 180 个碳原子，在进一步情况下为 10 或 40 至 110 个碳原子。该烃基取代基可以衍生自烯烃或聚烯烃。有用的烯烃包括 α- 烯烃，例如 1-癸烯，其可以商业获得。

[0067] 所述不含硼的分散剂可以按(在无油的基础上)所述润滑组合物的 0.01wt% 至 2wt% 或 0.025wt% 至 1.5wt% 或 0.025wt% 至 0.4wt% 或 0.4wt% 至 1.2wt% 存在。

[0068] 衍生自羟基 - 羧酸的化合物

[0069] 本发明提供一种含有衍生自羟基 - 羧酸的化合物的润滑组合物。所述衍生自羟基 - 羧酸的化合物可以由下述通式表示：

[0070]



[0071] 其中，

[0072] n 和 m 可以独立地为 1 至 5 的整数；

[0073] X 可为脂肪族或脂环族基团，或者碳链中含有氧原子的脂肪族或脂环族基团，或者前述类型的取代基团，所述基团含有最多 6 个碳原子且具有 n+m 个可用连接点(也就是说，虽然 X 上可能有另外的符合例如键合一个或更多个氢原子的价键，但是仍有至少足够可用

的连接至特定羟基 - 羧酸的 $n+m$ 数目个基团的价键)；

[0074] 各 Y 可以独立地为 $-O-$, 或 $>NR^1$, 或者两个 Y 可以共同表示两个羰基之间形成的酰亚胺结构 $R-N<$ 的氮；以及

[0075] 各 R 和 R^1 可以独立地为氢或烃基, 条件是至少一个 R 或 R^1 基团为烃基；各 R^2 可以独立地为氢、烃基或酰基, 进一步的条件是至少一个 $-OR^2$ 基团位于 X 中与至少一个 $-C(0)-Y-R$ 基团连接的 α 或 β 碳原子上。

[0076] 所述衍生自羟基 - 羧酸的化合物可以衍生自乙醇酸(n 和 m 都等于 1)、苹果酸($n=2$, $m=1$)、酒石酸(n 和 m 同时等于 2)、柠檬酸($n=3$, $m=1$) 或其混合物。在一个实施方式中, 所述衍生自羟基 - 羧酸的化合物可以衍生自酒石酸或柠檬酸。在一个实施方式中, 所述衍生自羟基 - 羧酸的化合物可以衍生自酒石酸。

[0077] 所述衍生自羟基 - 羧酸的化合物可以是羟基 - 羧酸的酰胺、酯或酰亚胺衍生物, 或其混合物。在一个实施方式中, 所述衍生自羟基 - 羧酸的化合物可以是羟基 - 羧酸的酰胺、酯或酰亚胺衍生物。例如, 所述衍生自羟基 - 羧酸的化合物可以是酒石酸的酯或酰亚胺, 或者所述衍生自羟基 - 羧酸的化合物可以是柠檬酸的酯或酰亚胺。

[0078] 在一个实施方式中, 所述衍生自羟基 - 羧酸的化合物可以是羟基 - 羧酸二酯、羟基 - 羧酸二酰胺、羟基 - 羧酸二酰亚胺、羟基 - 羧酸单酰亚胺、羟基 - 羧酸酯 - 酰胺、羟基 - 羧酸酯 - 酰亚胺和羟基 - 羧酸酰亚胺 - 酰胺中的至少一种。在一个实施方式中, 羟基 - 羧酸的酰胺、酯或酰亚胺衍生物可以衍生自羟基 - 羧酸二酯、羟基 - 羧酸二酰胺、羟基 - 羧酸单酰亚胺和羟基 - 羧酸酯 - 酰胺中的至少一种。

[0079] 所述衍生自羟基 - 羧酸的化合物的各 R、 R^1 和 R^2 基团可以是直链或支链的具有 1 至 150 或 8 至 30 或 8 至 20 个碳原子的烷基。所述羟基 - 羧酸的酯衍生物可以通过醇与羟基 - 羧酸的反应形成。所述醇包括一元醇和多元醇。所述醇的碳原子可以是直链、支链或其混合物。

[0080] 合适的支链的醇的实例包括 2- 乙基己醇、异十三醇、异辛醇、格尔伯特醇(Guerbet alcohol) 或其混合物。

[0081] 一元醇的实例包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一醇、十二醇、十三醇、十四醇、十五醇、十六醇、十七醇、十八醇、十九醇、二十醇或其混合物。在一个实施方式中, 所述一元醇含有 8 至 20 个碳原子。

[0082] 在一个实施方式中, 羟基 - 羧酸的酰亚胺衍生物可以是酒石酰亚胺(tartrimide), 通常含有 8 至 20 个碳原子。用于制备酰亚胺的胺可以包括烷基胺(例如: 正己基胺(己胺)、正辛基胺(辛胺)、正癸基胺(癸胺)、正十二烷胺(月桂胺)、正十四烷胺(肉豆蔻胺)、正十五烷胺、正十六烷胺(棕榈胺)、十七烷胺(margarylamine)、正十八烷胺(硬脂酰胺), 不饱和胺类(例如: 十二烯基胺、十四烯基胺(myristoleylamine)、棕榈油酰胺(palmitoleylamine)、油烯基胺和亚油烯基胺(linoleylamine))或醚胺(etheramine)(例如, 确定为 SURFAMTMP14AB (支链 C14)、SURFAMTMP16A (直链 C16) 和 SURFAMTMP17AB (支链 C17) 的那些)。制备合适的酒石酰亚胺的方法(通过酒石酸与伯胺反应)的详细描述披露在美国专利 4,237,022 中。

[0083] 美国专利申请 2010-0197536 (对应于 2007 年 5 月 24 日提交的 US60/939949) 和 US2010-0093573 (对应 2007 年 5 月 24 日提交的 60/939952) 更加详细地披露了本发明的

有用的羟基羧酸化合物。

[0084] 加拿大专利 1183125、美国专利公开号 2006/0183647 和 US-2006-0079413、美国专利申请号 60/867402 和英国专利 2105743A 均披露了合适的酒石酸衍生物的有用实例。

[0085] 所述衍生自羟基羧酸的化合物可以按所述润滑组合物的 0.05wt% 至 1.5wt% 或 0.05wt% 至 1wt% 或 0.05wt% 至 0.8wt% 存在。

[0086] 磷化合物

[0087] 所述磷化合物可以选自磷酸酯的胺盐(典型地为磷酸烃酯的胺盐)、含有至少一个具有 4 个或更多个碳原子的烃基的亚磷酸酯、含有至少一个具有 4 个或更多个碳原子的烃基的第二亚磷酸酯, 或其混合物。

[0088] 在一个实施方式中, 所述磷化合物可以是磷酸酯的胺盐(典型地为烃酯的磷酸盐)和亚磷酸酯, 其中所述亚磷酸酯含有至少一个具有 4 个或更多个碳原子的烃基。

[0089] 在一个实施方式中, 所述磷化合物可以是磷酸酯的胺盐(典型地为烃酯的磷酸盐)和亚磷酸酯, 其中所述亚磷酸酯含有至少一个具有 4 个或更多个碳原子的烃基。

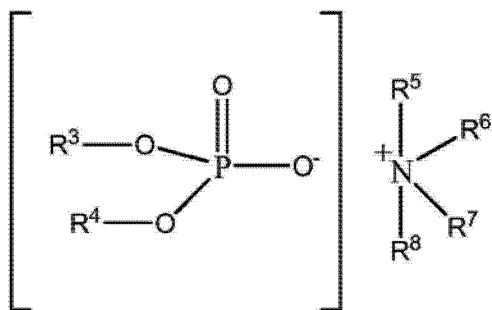
[0090] 在一个实施方式中, 所述磷化合物是不含硫的, 即 : 所述磷化合物不是硫代亚磷酸酯, 也不是硫代磷酸盐。

[0091] 通过所述磷化合物提供给所述润滑组合物的磷的量, 在某些实施方式中, 可以为所述润滑组合物的 0.02-0.2wt% 或 0.04-0.18wt% 或 0.04-0.1wt% 或 0.08-0.18wt%。

[0092] 磷酸酯的胺盐

[0093] 在一个实施方式中, 所述润滑组合物包含可以为磷酸酯的胺盐(典型地为磷酸的烃酯的胺盐)的磷化合物。所述磷酸酯的胺盐可以由下式表示 :

[0094]



[0095] 其中,

[0096] R³ 和 R⁴ 可以独立地为氢或通常含有 4 至 40 或 6 至 30 或 6 至 18 或 8 至 18 个碳原子的烃基(例如碳氢化合物基团), 条件是至少一个为烃基; 以及

[0097] R⁵、R⁶、R⁷ 和 R⁸ 可以独立地为氢或烃基, 条件是至少一个为烃基。通常, 所述磷酸酯的胺盐可以为二烷基和单烷基的 1:1 混合物, 即 : 对于一半的所述磷酸酯的分子而言, R³ 或 R⁴ 中的一个可以为氢。

[0098] R³ 和 / 或 R⁴ 的烃基可以是直链、支链或环状的。

[0099] R³ 和 / 或 R⁴ 的烃基的实例包括直链或支链烷基, 包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、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、十七烷基和十八烷基。

[0100] R³ 和 / 或 R⁴ 环状烃基的实例包括环戊基、环己基、环庚基、甲基环戊基、二甲基环

戊基、甲基环戊基、二甲基环戊基、甲基乙基环戊基、二乙基环戊基、甲基环己基、二甲基环己基、甲基乙基环己基、二乙基环己基、甲基环庚基、二甲基环庚基、甲基乙基环庚基和二乙基环庚基。

[0101] 在一个实施方式中，所述磷酸酯的胺盐为单烷基和二烷基磷酸酯的混合物。所述单烷基和二烷基可以是直链或支链。

[0102] 所述磷酸酯(典型地为烃酯)的胺盐可以衍生自例如伯胺、仲胺、叔胺或其混合物的胺。所述胺可以是脂族的、或环状的、芳族或非芳族的，通常为脂族的。在一个实施方式中，所述胺包括例如叔脂肪族伯胺的脂族胺。

[0103] 合适的伯胺的实例包括乙胺、丙胺、丁胺、2-乙基己胺、双-(2-乙基己基)胺、辛胺和十二胺，以及例如正辛胺、正癸胺、正十二烷胺、正十四烷胺、正十六烷胺、正十八烷胺和油酰胺(oleyamine)的脂肪胺。其它有用的脂肪胺包括商业可获得的脂肪胺，例如“**Armeen®**”胺类(从伊利诺斯州芝加哥的阿克苏化学(Akzo Chemicals, Chicago, Illinois)获得的产品)，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，例如可可、油烯基、牛脂或硬脂酰基团。

[0104] 合适的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、甲基乙基胺、乙基丁基胺、N-甲基-1-氨基-环己烷、**Armeen®2C**和乙基戊基胺。所述仲胺可以为环状的胺，例如哌啶、哌嗪和吗啉。

[0105] 叔胺的实例包括三正丁胺、三正辛基胺、三癸基胺、三月桂胺、三-十六烷胺和二甲基油酰基胺(**Armeen® DMOD**)。

[0106] 在一个实施方式中，所述胺为混合物形式。合适的胺的混合物的实例包括(i)具有11至14个碳原子的叔烷基伯胺，(ii)具有14至18个碳原子的叔烷基伯胺，或(iii)具有18至22个碳原子的叔烷基伯胺。叔烷基伯胺的其它实例包括叔丁基胺、叔己基胺、叔辛基胺(例如1,1-二甲基己胺)、叔癸基胺(例如1,1-二甲基辛胺)、叔十二烷基胺、叔十四烷基胺、叔十六烷基胺、叔十八烷基胺、叔二十四烷基胺和叔二十八烷基胺。

[0107] 在一个实施方式中，有用的胺的混合物为“**Primene® 81R**”或“**Primene® JMT**”。**Primene® 81R**和**Primene® JMT**(均由Rohm&Haas生产和销售)分别是C11至C14叔烷基伯胺和C18至C22叔烷基伯胺的混合物。

[0108] 磷酸酯的胺盐可以如美国专利6,468,946中描述的进行制备。第10栏第15至63行描述通过磷化合物的反应形成磷酸酯，然后与胺反应形成磷酸酯的胺盐。第10栏第64行到第12栏第23行描述了五氧化二磷和醇(具有4至13个碳原子)反应，然后与胺(典型地为**Primene® 81-R**)反应形成磷酸酯的胺盐的制备实施例。

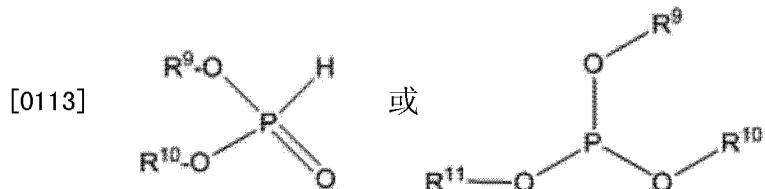
[0109] 磷酸酯的胺盐可以按所述润滑组合物的0.1wt%至2.5wt%或0.1wt%至1.5wt%或1wt%至2wt%或0.1wt%至1wt%存在。

[0110] 亚磷酸酯

[0111] 在一个实施方式中，所述润滑组合物包含亚磷酸酯，其中所述亚磷酸酯具有至少一个含有4个或更多个碳原子的烃基。所述亚磷酸酯的烃基可以具有8个或更多个、或12

个或更多个碳原子。所述烃基的碳原子数目的典型范围包括 4 至 30 或 10 至 24 或 12 至 22 或 14 至 20 或 16 至 18。所述亚磷酸酯可以是单烃基取代亚磷酸酯、二烃基取代亚磷酸酯或三烃基取代亚磷酸酯。

[0112] 所述亚磷酸酯可以由下式表示：



[0114] 其中, R⁹、R¹⁰ 和 R¹¹ 中的至少一个或两个可以为含有至少 4 个碳原子的烃基, 其它可以为氢或烃基。在一个实施方式中, R⁹、R¹⁰ 和 R¹¹ 中的两个或更多个为烃基。所述烃基可以是烷基、环烷基、芳基、非环状烃基或其混合物。在具有全部三个基团 R⁹、R¹⁰ 和 R¹¹ 的通式中, 所述化合物可以是三烃基取代的亚磷酸酯, 即 :R⁹、R¹⁰ 和 R¹¹ 均为烃基。

[0115] 烃基可以是直链或支链(典型地为直链)以及饱和或不饱和的(典型地为饱和的)。R⁹、R¹⁰ 和 R¹¹ 的烷基的实例包括丁基、己基、辛基、2-乙基己基、壬基、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、十八烯基、十九烷基、二十烷基或其混合物。

[0116] 烃基可以是直链或支链(典型地为直链)以及饱和或不饱和的(典型地为饱和的)。R⁹、R¹⁰ 和 R¹¹ 的烷基的实例包括丁基、己基、辛基、2-乙基己基、壬基、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、十八烯基、十九烷基、二十烷基或其混合物。在一个实施方式中, 所述烷基 R⁹ 和 R¹⁰ 具有 4 个碳原子(典型地为正丁基)。

[0117] 在一个实施方式中, 磷酸烃酯的胺盐和 / 或具有至少一个含有 4 个或更多个碳原子的烃基的亚磷酸酯可以是与亚磷酸、磷酸、多磷酸、三烷基磷酸盐或三烷基硫代磷酸盐中的一种或多种的混合物。例如, 在一个实施方式中, 磷酸烃酯的胺盐和 / 或具有至少一个含有 4 个或更多个碳原子的烃基的亚磷酸酯可以是与磷酸的混合物。

[0118] 所述亚磷酸酯化合物可以按所述润滑组合物的 0.05wt% 至 2.0wt% 或 0.05wt% 至 1.5wt% 或 0.1wt% 至 1.0wt% 存在。

润滑粘度的油

[0120] 所述润滑组合物包含润滑粘度的油。这样的油包括天然和合成的油, 衍生自加氢裂化、氢化和加氢精制的油, 未精炼、精炼的、再精炼的油或其混合物。未精炼、精炼和再精炼油的更详细描述提供在国际公布 WO2008/147704 第 [0054] 至 [0056] 段中(相似的披露提供在美国专利申请 2010/197536 中, 参见 [0072] 至 [0073] 段)。天然和合成的润滑油的更详细的说明描述在 WO2008/147704 第 [0058] 至 [0059] 各个段落中(相似的披露提供在美国专利申请 2010/197536 中, 参见 [0075] 至 [0076] 段)。合成油也可以通过费 - 托反应生产, 且典型地可以为加氢异构化的费 - 托烃类或蜡。在一个实施方式中, 油可以通过费 - 托气体到液体合成过程以及其他气体到液体油类制备。

[0121] 润滑粘度的油也可以如“Appendix E-API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils”, 第 1.3 章节, 小标题 1.3 “Base Stock Categories”的 2008 年 4 月版本中所定义。所述 API 指南还概括在美国专利 US7,285,516 (参见第 11 栏第 64 行到第 12 栏第 10 行) 中。在一个实施方式

中,所述润滑粘度的油可以是 API 第 II 组、第 III 组、第 IV 组的油或其混合物。

[0122] 存在的润滑粘度的油的量通常为从 100wt% 减去本发明的化合物和其他性能添加剂的量的总和之后剩下的余量。

[0123] 所述润滑组合物可以是浓缩物和 / 或完全配制的润滑剂形式。如果本发明的润滑组合物(包括本文中披露的添加剂)是浓缩物的形式,其可以与另外的油结合以形成(全部或部分)成品润滑剂,这些添加剂与润滑粘度的油和 / 或与稀释油的比例包括按重量计 1:99 至 99:1 或按重量计 80:20 至 10:90 的范围。

[0124] 有机硫化物

[0125] 在一个实施方式中,所述润滑组合物进一步包括有机硫化物或其混合物。在一个实施方式中,所述有机硫化物包括多硫化物、噻二唑化合物或其混合物中的至少一种。

[0126] 在不同的实施方式中,所述有机硫化物以选自所述润滑组合物的 0wt% 至 10wt%、0.01wt% 至 10wt%、0.1wt% 至 8wt% 和 0.25wt% 至 6wt% 的范围存在。

[0127] 噻二唑化合物

[0128] 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、烃硫基取代的 2,5- 二巯基 -1,3,4- 噻二唑或其低聚物。所述烃基取代的 2,5- 二巯基 -1,3,4- 噻二唑的低聚物典型地通过 2,5- 二巯基 -1,3,4- 噻二唑单元之间形成硫 - 硫键形成两个或更多个所述噻二唑单元的低聚物而形成。这些噻二唑化合物也可以按聚异丁烯琥珀酰亚胺的二巯基噻二唑衍生物的形式用在下述提到的分散剂的后处理中。

[0129] 合适的噻二唑化合物的实例包括下述中的至少一种: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。典型地易于获得的材料例如 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- 噻二唑或烃硫基取代的 2,5- 二巯基 -1,3,4- 噻二唑是经常使用的。在不同的实施方式中,所述烃基取代基的碳原子的数目包括 1 至 30、2 至 25、4 至 20、6 至 16 或 8 至 10。

[0130] 在一个实施方式中,所述噻二唑化合物是酚与醛和二巯基噻二唑的反应产物。所述酚包括烷基酚,其中所述烷基包含至少 6 个,例如 6 至 24 个或 6(或 7)至 12 个碳原子。所述醛包括含有 1 至 7 个碳原子或醛合成子(例如甲醛)的醛。有用的噻二唑化合物包括 2- 烷基二硫基 -5- 硫基 -[1,3,4]- 噻二唑、2,5- 双 (烷基二硫基) -[1,3,4]- 噻二唑、2- 烷基羟基苯基甲硫基 -5- 硫基 -[1,3,4]- 噻二唑(例如,2-[5- 庚基 -2- 羟基苯基甲硫基] -5- 硫基 -[1,3,4]- 噻二唑)及其混合物。

[0131] 在一个实施方式中,所述噻二唑化合物包括 2,5- 双 (叔辛基二硫基) -1,3,4- 噻二唑、2,5- 双 (叔壬基二硫基) -1,3,4- 噻二唑或 2,5- 双 (叔癸基二硫基) -1,3,4- 噻二唑中的至少一种。

[0132] 多硫化物

[0133] 在一个实施方式中,所述多硫化物分子的至少 50wt% 为三硫化物或四硫化物的混合物。在其它实施方式中,所述多硫化物分子的至少 55wt% 或至少 60wt% 为三硫化物或四硫化物的混合物。

[0134] 所述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。

[0135] 可以被硫化的油包括天然或合成的油,例如矿物油、猪油、衍生自脂肪醇和脂肪酸或脂肪羧酸(例如,肉蔻豆油酸酯和油酸油酯)的羧酸酯,以及合成的不饱和的酯或甘油酯。

[0136] 脂肪酸包括含有 8 至 30 或 12 至 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可从动物脂肪和植物油获得,包括妥尔油、亚麻籽油、豆油、菜籽油和鱼油。

[0137] 所述多硫化物包括衍生自范围广泛的链烯烃的烯烃。所述链烯烃通常具有一个或一个以上的双键。所述烯烃在一个实施方式中含有 3 至 30 个碳原子。在其他实施方式中,烯烃含有 3 至 16 或 3 至 9 个碳原子。在一个实施方式中,所述硫化烯烃包含衍生自丙烯、异丁烯、戊烯或其混合物的烯烃。通常所述硫化烯烃可以在硫化氢 (H_2S) 存在下形成。

[0138] 在一个实施方式中,所述多硫化物包括通过已知技术聚合如上文所述的烯烃而衍生的聚烯烃。

[0139] 在一个实施方式中,所述多硫化物包括二丁基四硫化物、硫化油酸甲酯、硫化烷基酚、硫化二戊烯、硫化二环戊二烯、硫化萜烯和硫化狄尔斯 - 阿德耳(Diels-Alder)加合物。

摩擦改进剂

[0141] 在一个实施方式中,所述润滑组合物进一步包括摩擦改进剂。在不同的实施方式中,所述摩擦改进剂以选自所述润滑组合物的 0wt% 至 5wt%、0.1wt% 至 4wt%、0.25wt% 至 3.5wt%、0.5wt% 至 2.5wt%、和 1wt% 至 2.5wt% 或 0.05wt% 至 0.5wt% 的范围存在。

[0142] 本申请中使用的与摩擦改进剂有关的术语“脂肪族烷基”或“脂肪的”意指具有 10 至 22 个碳原子的碳链,典型地为直的碳链。

[0143] 所述摩擦改进剂包括脂肪胺、含硼的甘油酯、脂肪酸酰胺、不含硼的脂肪族环氧化物、含硼的脂肪族环氧化物、烷氧基化的脂肪胺、含硼的烷氧基化的脂肪胺、脂肪酸的金属盐、脂肪族咪唑啉、烷基水杨酸酯的金属盐(也可以称作洗涤剂)、磺酸酯的金属盐(也可以称作洗涤剂)、羧酸或聚亚烷基 - 多胺的缩合产物、或羟烷基化合物的酰胺。

[0144] 在一个实施方式中,所述摩擦改进剂包括甘油的脂肪酸酯。所述最终产品可以是金属盐、酰胺、咪唑啉或其混合物的形式。所述脂肪酸可以包含 6 至 24 或 8 至 18 个碳原子。所述脂肪酸可以是支链或直链、饱和或不饱和的。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、亚麻油酸、月桂酸和亚麻酸,以及来自天然产物牛脂、棕榈油、橄榄油、花生油、玉米油和牛蹄油(Neat's foot oil)的酸。在一个实施方式中,所述脂肪酸为油酸。当为金属盐的形式时,通常所述金属包括锌和钙;且所述产物包括高碱性和非高碱性的产物。实例为高碱性钙盐和碱性油酸 - 锌盐复合物,其可以通过通式 $Zn_4(\text{油酸盐})_6$ ($Zn_4\text{Oleate}_6$) 表示。当为酰胺形式时,所述缩合产物包括用氨或用例如二乙胺和二乙醇胺的伯胺或仲胺制备的那些。当为咪唑啉的形式时,为酸与二胺或多胺(例如多亚乙基多胺)的缩合产物。在一个实施方式中,所述摩擦改进剂为具有 C8 至 C24 原子的脂肪酸与多亚烷基多胺的缩合产物,且特别地,异硬脂酸与四亚乙基五胺的产物。

[0145] 在一个实施方式中,所述摩擦改进剂包括通过羟烷基化合物与酰化剂或胺进行缩合形成的那些。所述羟烷基化合物的更详细的描述记载在 WO2007/0044820 的第 9 和 20-22 段。WO2007/044820 中披露的摩擦改进剂包括通式 $R^{12}R^{13}\text{N}-\text{C}(=\text{O})R^{14}$ 表示的酰胺,其中 R^{12} 和 R^{13} 各自独立地为至少 6 个碳原子的烃基, R^{14} 为 1 至 6 个碳原子的羟烷基或所述羟烷基(经由其羟基)与酰化剂缩合形成的基团。制备实例披露在实施例 1 和 2 (WO2007/044820 的第

72 和 73 段)中。在一个实施方式中,羟烷基化合物的酰胺通过将乙醇酸,也就是羟基乙酸、 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 与胺反应进行制备。

[0146] 在一个实施方式中,所述摩擦改进剂包括式 $\text{R}^{15}\text{R}^{16}\text{NR}^{17}$ 表示的仲胺和叔胺,其中 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地为具有至少 6 个碳原子的烷基, R^{17} 为氢、烃基、含羟基的烷基或含胺的烷基。所述摩擦改进剂的更详细的描述记载在美国专利申请 2005/037897 的第 8 和 19 至 22 段中。

[0147] 在一个实施方式中,所述摩擦改进剂包括二 - 椰油烷基胺(或二 - 椰油胺)与乙醇酸的反应产物。所述摩擦改进剂包括 WO2008/014319 的制备实施例 1 和 2 中制备的化合物。

[0148] 在一个实施方式中,所述摩擦改进剂包括衍生自羧酸或其反应等价物与氨基醇的反应产物的那些,其中所述摩擦改进剂包含至少 2 个烃基,每个含有至少 6 个碳原子。这样的摩擦改进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。这样的摩擦改进剂的更详细的描述记载在美国专利申请 2003/22000(或国际公布 WO04/007652)的第 8 和 9 至 14 段中。

[0149] 在一个实施方式中,所述摩擦改进剂包括烷氧基化的醇。合适的烷氧基化的醇的详细描述记载在美国专利申请 2005/0101497 的第 19 和 20 段中。烷氧基化的胺也描述在美国专利 5,641,732 的第 7 栏第 15 行至第 9 栏第 25 行中。

[0150] 在一个实施方式中,所述摩擦改进剂包括美国专利 5,534,170 中第 37 栏第 19 行到第 39 栏第 38 行中定义的羟胺化合物。任选地,所述羟胺包括含硼的如美国专利 5,534,170 第 39 栏第 39 行到第 40 样第 8 行中描述的这些产物。

[0151] 在一个实施方式中,所述摩擦改进剂包括烷氧基化的胺,例如美国专利 5,703,023 第 28 样第 30-46 行的实施例 E 中描述的衍生自 1.8%EthomeenTMT-12 和 0.90%TomahTMPA-1 的乙氧基化的胺。其它合适的烷氧基化的胺化合物包括已知商标为“ETHOMEEN”且可以从阿克苏诺贝尔(Akzo Nobel)获得的商用烷氧基化的脂肪胺。这些 ETHOMEENTM 材料的代表性实例为 ETHOMEENTMC/12 (双 [2- 羟乙基]- 椰油 - 胺)、ETHOMEENTMC/20 (聚氧化乙烯 [10] 椰油胺)、ETHOMEENTMS/12 (双 [2- 羟乙基] 大豆胺)、ETHOMEENTMT/12 (双 [2- 羟乙基]- 牛脂胺)、ETHOMEENTMT/15 (聚氧乙烯 -[5] 牛脂胺)、ETHOMEENTMO/12 (双 [2- 羟乙基] 油烯基 - 胺)、ETHOMEENTM18/12 (双 [2- 羟乙基] 十八烷胺) 和 ETHOMEENTM18/25 (聚氧乙烯 [15] 十八烷胺)。脂肪胺和乙氧基化脂肪胺还描述在美国专利 4,741,848 中。

[0152] 在一个实施方式中,所述摩擦改进剂包括如美国专利 5,750,476 中第 8 样第 40 行到第 9 样第 28 行中描述的多元醇酯。

[0153] 在一个实施方式中,所述摩擦改进剂包括美国专利 5,840,662 中第 2 样第 28 行到第 3 样第 26 行描述的低效能的摩擦改进剂。美国专利 5,840,662 中第 3 样第 48 行到第 6 样第 25 行进一步披露了具体材料和制备所述低效能摩擦改进剂的方法。

[0154] 在一个实施方式中,所述摩擦改进剂包括如美国专利 5,840,663 中第 2 样第 18 至 43 行描述的异构化的链烯基取代的琥珀酸酐和多胺的反应产物。美国专利 5,840,663 中描述的所述摩擦改进剂的具体实施方式进一步披露在第 3 样第 23 行到第 4 样第 35 行。制备实施例进一步披露在美国专利 5,840,663 第 4 样第 45 行到第 5 样第 37 行。

[0155] 在一个实施方式中,所述摩擦改进剂包括通过罗地亚(Rhodia)商业销售的商标为 Duraphos[®] DMOPP 的烷基磷酸单酯或二酯。

[0156] 在一个实施方式中,从加拿大专利 1,188,704 得知,所述摩擦改进剂包括含硼的脂肪族环氧化物或烯化氧。这些油溶性含硼组合物通过在温度 80°C 至 250°C 下使硼酸或三氧化二硼与至少一种脂肪族环氧化物或烯化氧进行反应制备。所述脂肪族环氧化物或烯化氧通常在所述环氧化物的脂肪基(或所述烯化氧的烯烃基)中含有至少 8 个碳原子。

[0157] 所述含硼的脂肪族环氧化物包括特征在于它们的制备方法涉及两种原料的反应的那些。试剂 A 包括三氧化二硼或多种形式的包括偏硼酸(HBO₂)、原硼酸(H₃BO₃)和四硼酸(H₂B₄O₇)的硼酸中的任何一种,或原硼酸。试剂 B 包括至少一种脂肪族环氧化物。试剂 A 对试剂 B 的摩尔比率通常为 1:0.25 至 1:4 或 1:1 至 1:3 或 1:1 至 1:2。所述含硼的脂肪族环氧化物包括通过将两种试剂混合并在 80°C 至 250°C 或 100°C 至 200°C 将其加热一段时间使反应充分发生所制备的化合物。如果需要,所述反应可以在基本上惰性,通常在液体有机稀释剂的存在下发生。在反应期间,产生水并可以通过蒸馏除去。

[0158] 其它性能添加剂

[0159] 本发明的组合物任选地进一步包括至少一种其它性能添加剂。所述其它性能添加剂包括金属钝化剂、分散剂(不同于本发明的不含硼的分散剂)、粘度调节剂、分散剂粘度调节剂、抗氧剂、缓蚀剂、抑泡剂、破乳剂、倾点下降剂、密封溶胀剂、磷酸及其混合物。

[0160] 在不同的实施方式中,所述其它性能添加剂化合物的总组合量以选自所述润滑剂组合物的 0wt% 至 75wt%、0.1wt% 至 50wt%、以及 0.5wt% 至 30wt%、0.5wt% 至 15wt% 或至 10wt% 的范围存在。虽然可存在一种或多种所述其它性能添加剂,但是通常是所述其它性能添加剂以相对彼此不同的量存在。

[0161] 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、例如苯基 - α - 萘胺(PANA)或烷基化二苯胺(典型地为二 - 王基二苯胺、辛基二苯胺或二辛基二苯胺)的胺的化合物

[0162] 粘度调节剂包括氢化的苯乙烯 - 丁二烯共聚物、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、烯基芳基共轭的二烯共聚物、聚烯烃、聚甲基丙烯酸烷基酯和马来酸酐 - 苯乙烯共聚物的酯。分散剂粘度调节剂(经常称为 DVM)包括官能化的聚烯烃,例如被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 - 马来酸酐共聚物也可以用于本发明的组合物中。

[0163] 缓蚀剂包括 1- 氨基 -2- 丙醇、胺、包括甲苯基三唑的三唑衍生物、二巯基噻二唑衍生物、辛酸辛胺、十二烯基琥珀酸或酸酐和 / 或脂肪酸(例如油酸)与多胺的缩合产物。

[0164] 本发明组合物中有用的抑泡剂包括聚硅氧烷、丙烯酸乙酯和 2- 乙基己基丙烯酸酯和任选地乙酸乙烯酯的共聚物;破乳剂包括氟化聚硅氧烷、三烷基磷酸盐、聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和(环氧乙烷 - 环氧丙烷)聚合物。

[0165] 本发明组合物中有用的倾点下降剂包括聚 α 烯烃、马来酸酐 - 苯乙烯共聚物的酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚丙烯酸酯或聚丙烯酰胺。

[0166] 破乳剂包括三烷基磷酸盐,以及乙二醇、环氧乙烷、环氧丙烷或其混合物的各种聚合物或共聚物。

[0167] 金属钝化剂包括苯并三唑(典型地为甲基苯并三唑)、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的衍生物。所述金属钝化剂也可以描述为缓

蚀剂。

[0168] 密封溶胀剂包括环丁烯砜 (sulfolene) 衍生物、Exxon Necton-37TM (FN1380) 和 Exxon Mineral Seal OilTM (FN3200)。

[0169] 在不同的实施方式中,本发明的润滑组合物可以包含或可以不包含磷酸。

[0170] 工业应用

[0171] 本发明的方法用于润滑各种传动系装置应用。所述传动系装置包括齿轮、齿轮箱、轮轴齿轮、牵引驱动变速器、自动变速器或手动变速器中的至少一种。在一个实施方式中,所述传动系装置为手动变速器或齿轮、齿轮箱或轮轴齿轮。

[0172] 自动变速器包括连续可变变速器(CVT)、无级变速器(IVT)、环形变速器、连续滑转扭矩变换器的离合器(CSTCC),阶梯式自动变速器或双离合变速器(DCT)。

[0173] 自动变速器可以包括连续滑转扭矩变换器的离合器(CSTCC)、湿起动和移位离合器,以及某些情况下也可以包括金属或复合同步器。

[0174] 双离合变速器或自动变速器也可以结合提供混合驱动的电动机单元。

[0175] 手动变速器润滑油可以用在手动齿轮箱中,其可以是非同步的或者可以包含同步器装置。所述齿轮箱可以是自备的或者可以另外包含传动齿轮箱、行星齿轮系统、差速器、限滑差速器或扭矩定向装置的任何一种,其可以通过手动变速器传动液进行润滑。

[0176] 所述齿轮油或轮轴油可以用在行星轮毂减速轮轴(planetary hub reduction axle)、多用途车的机械转向和传动齿轮箱、同步齿轮箱、动力输出齿轮、限滑轮轴和行星轮毂减速齿轮箱中。

[0177] 除非另有说明,本申请中涉及的各化学品或组合物应当被解释为是商品级材料,其可以包含异构体、副产物、衍生物和其它的通常理解为在商品级中存在的这样的材料。然而,各个化学成分的存在量不包括任何溶剂或稀释油,其通常可以在商用材料中存在,另有说明除外。

[0178] 下述实施例提供本发明的例证。这些实施例是非穷尽性的且不意于限制本发明的范围。

实施例

[0179] 制备一系列的齿轮油润滑油,其包含下述各量:(a) 磷酸的胺盐,(b) 亚磷酸酯,(c) 羟基羧酸的衍生物,(d) 聚异丁烯琥珀酰亚胺(不含硼),(e) 洗涤剂,以及 36.5wt% 活性物的粘度调节剂。所述润滑油包含的量示于下表中:

[0180]

实施例	基于 wt%的引用量				
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
实施例 1	1.4	0.20	0.10	2.00	0.55
实施例 2	1.4	0.35	0.10	2.00	1.37
实施例 3	1.4	0.50	0.10	2.00	1.37
实施例 4	1.0	0.50	0.25	2.00	1.37
实施例 5	1.3	0.50	0.20	1.30	0.78
实施例 6	1.1	0.50	0.25	2.00	1.37
实施例 7	1.3	0.90	0.30	1.50	0.98
实施例 8	1.7	0.90	0.50	0.00	1.37
实施例 9	1.0	0.86	0.10	1.95	1.37
实施例 10	1.8	0.46	0.10	1.25	1.37
实施例 11	1.0	0.50	0.05	1.50	0.50
实施例 12	1.5	0.30	0.20	1.50	0.50
实施例 13	1.4	0.10	0.25	1.50	0.75
实施例 14	1.3	0.50	0.10	2.00	0.75
实施例 15	1.5	0.70	0.20	1.20	1.42
实施例 16	1.1	0.85	0.30	2.00	0.50
实施例 17	2.0	0.90	0.10	1.50	0.25
实施例 18	1.0	0.86	0.20	1.95	0.75
实施例 19	1.0	0.50	0.20	1.95	0.30

[0181]

[0182] 脚注：

[0183] (d) 的引用量包括 14–50wt% 的稀释油。

[0184] 实施例 1–10 为 SAE 级的 75W–90 液体，其含有镁洗涤剂，且所示量包含 39wt% 的稀

释油。

[0185] 实施例 11-18 为 SAE 级的 75W-90 液体,且含有钙洗涤剂,且所示量包含 42wt% 的稀释油。

[0186] 制备一系列的齿轮油润滑油,其包含下述各量:(a) 磷酸的胺盐,(b) 亚磷酸酯,(c) 羟基羧酸的衍生物,(d) 聚异丁烯琥珀酰亚胺(不含硼),(e) 洗涤剂,以及 5wt% 活性物的粘度调节剂。所述润滑油包含的量示于下表中:

[0187]

实施例	基于 wt%的引用量				
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
实施例 20	0.50	0.30	0.05	0.05	0.25
实施例 21	0.10	0.10	0.10	0.20	0.25
实施例 22	0.37	0.18	0.10	0.75	0.8
实施例 23	0.37	0.18	0.10	0.75	0.625
实施例 24	0.60	0.30	0.10	0.10	0.75
实施例 25	0.60	0.10	0.15	0.10	0.75
实施例 26	0.20	0.30	0.10	0.10	0.75
实施例 27	0.50	0.10	0.15	0.10	0.75

[0188] 脚注:

[0189] (d) 的引量包括 14-50wt% 的稀释油。

[0190] 实施例 20-27 为 SAE 级的 75W-80 液体,其含有钙洗涤剂,其所示量包含 42wt% 的稀释油。

[0191] 总的来说,本发明的组合物相对于比较例在下述的至少一个方面具有性能优势:(i) 磨损、(ii) 划伤、(iii) 疲劳、(iv) 起垄、(v) 极压性能、(vi) 节约燃料 / 效率(典型地为改善节约燃料 / 效率)、(vii) 氧化控制(典型地为降低或阻止氧化)、(viii) 摩擦性能和(ix) 沉积物控制。

[0192] 已知上述某些材料在最终配方中可能相互影响,因此所述最终配方的组分可能不同于最初添加的组分。由此形成的产品,包括在以其预期用途使用本发明的润滑组合物的基础上形成的产品,可能不容易被轻易描述。然而,所有这些修饰和反应产物被包括在本发明的范围之内;本发明包括通过混合上述组分所制备的润滑组合物。

[0193] 将上文涉及的每一篇文献引入本文作为参考。除了在实施例中,或者除非明确说明,本说明书中说明的所有材料、反应条件、分子量、碳原子数等数量的数值量应当被理解为通过词语“约”进行修饰。应当理解,本申请中给出的高量和低量、范围和比率限度可以独立地组合。类似地,本发明的各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。

[0194] 本申请中使用的术语“烃基取代基”或“烃基”以本领域普通技术人员公知的通常含义使用。具体地，它指的是具有碳原子直接连接到所述分子的剩余部分并主要具有烃特征的基团。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，即含有非烃基团的取代基，在本发明的上下文中，其不改变所述取代基的主要的烃性质；以及杂取代基，即类似地具有主要的烃特征但在环或链中不只包含碳的取代基。术语“烃基取代基”或“烃基”的更详细的定义描述在国际公布 WO2008147704 中第 [0118] 至 [0119] 段中。

[0195] 本申请使用的如在脂肪酸(以及本申请中使用的其它表述)中的术语“脂肪的”包括含有 4 至 150 或 4 至 30 或 6 至 16 个碳原子的烃基链。

[0196] 虽然本发明已经解释了其相关的优选实施方式，但是要理解，对于本领域普通技术人员而言，在阅读本说明书的基础上，它的各种变型将变得明显。因此，应当理解，本申请披露的发明意于涵盖所附权利要求的范围内的这些变型。