



(10) 授权公告号 CN 111909758 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 01

(21) 申请号 202010384592.7

(22) 申请日 2020.05.08

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111909758 A

(43) 申请公布日 2020.11.10

(30) 优先权数据  
19173561.2 2019.05.09 EP

(73) 专利权人 英菲诺姆国际有限公司  
地址 英国牛津郡

(72) 发明人 D·施瓦比什 D·吉洛特

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

(51) Int.Cl.

C10M 169/04 (2006.01)

C10M 137/04 (2006.01)

C10M 135/24 (2006.01)

C10N 40/04 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

审查员 韩翻珍

权利要求书4页 说明书20页

(54) 发明名称

用于改进磨损保护的变速箱油组合物

(57) 摘要

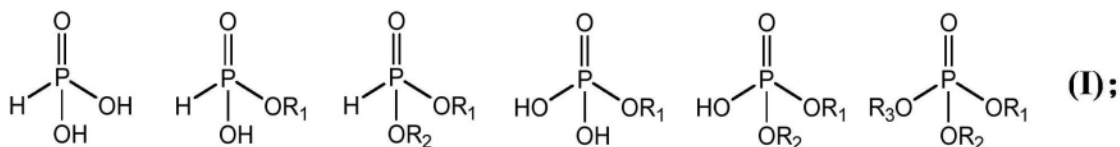
一种变速箱油组合物含有主要量的润滑油基础油料和次要量的添加剂包,所述添加剂包包含:(i)包含两种或更多种亚磷酸酯和/或磷酸酯的混合物;(ii)一种或多种硫酯化合物;(iii)一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物;和(iv)一种或多种油溶性或油分散性含钼化合物。这样的变速箱油可用于控制和/或减轻例如手动变速箱中的磨损。

1. 一种变速箱油组合物,其包含:

主要量的润滑油基础油料;和

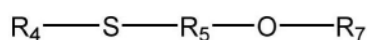
次要量的添加剂包,所述添加剂包包含:

(i) 包含两种或更多种结构(I)的化合物的混合物:

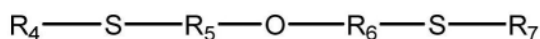


其中基团 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 和 $\text{R}_3$ 独立地为具有1至18个碳原子的烷基或其中烷基链被硫醚键中断的具有1至18个碳原子的烷基,条件是在混合物(i)中,至少一些基团 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 和 $\text{R}_3$ 是其中烷基链被硫醚键中断的具有1至18个碳原子的烷基;

(ii) 一种或多种结构(II)的化合物:



(II)



其中基团 $\text{R}_4$ 和 $\text{R}_7$ 独立地为具有1至12个碳原子的烷基且 $\text{R}_5$ 和 $\text{R}_6$ 独立地为具有2至12个碳原子的烷基链;

(iii) 一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物;和

(iv) 一种或多种油溶性或油分散性含钼化合物。

2. 根据权利要求1的变速箱油组合物,其中组分(i)和组分(ii)的化合物各自以基于组合物的总质量为0.1至2.0质量%的量存在于所述组合物中。

3. 根据权利要求2的变速箱油组合物,其中组分(i)和组分(ii)的化合物各自以基于组合物的总质量为0.1至1.2质量%的量存在于所述组合物中。

4. 根据权利要求2的变速箱油组合物,其中组分(i)和组分(ii)的化合物各自以基于组合物的总质量为0.1至0.8质量%的量存在于所述组合物中。

5. 根据权利要求2的变速箱油组合物,其中组分(i)和组分(ii)的化合物各自以基于组合物的总质量为0.2至0.6质量%的量存在于所述组合物中。

6. 根据权利要求1的变速箱油组合物,其中组分(i)和组分(ii)的化合物以2:1至1:2的质量比存在于所述组合物中。

7. 根据权利要求6的变速箱油组合物,其中组分(i)和组分(ii)的化合物以3:2至2:3的质量比存在于所述组合物中。

8. 根据权利要求6的变速箱油组合物,其中组分(i)和组分(ii)的化合物以4:3至3:4的质量比存在于所述组合物中。

9. 根据权利要求1的变速箱油组合物,其中组分(i)和组分(ii)的化合物各自以基于组合物的总质量为0.1至0.8质量%的量且组分(i)和组分(ii)的化合物以4:3至3:4的质量比存在于所述组合物中。

10. 根据前述权利要求1的变速箱油组合物,其中组分(iii)以基于组合物的总质量为0.4至5.0质量%的量存在于所述组合物中。

11. 根据前述权利要求10的变速箱油组合物,其中组分(iii)以基于组合物的总质量为

0.6至3.5质量%的量存在于所述组合物中。

12. 根据前述权利要求10的变速箱油组合物,其中组分(iii)以基于组合物的总质量为1.0至3.0质量%的量存在于所述组合物中。

13. 根据前述权利要求10的变速箱油组合物,其中组分(iii)以基于组合物的总质量为1.2至2.5质量%的量存在于所述组合物中。

14. 根据前述权利要求1的变速箱油组合物,其中组分(iii)为所述组合物提供基于组合物的总质量为百万分之400至4500质量份(ppm)的锌。

15. 根据前述权利要求14的变速箱油组合物,其中组分(iii)为所述组合物提供基于组合物的总质量为500至2500ppm的锌。

16. 根据前述权利要求14的变速箱油组合物,其中组分(iii)为所述组合物提供基于组合物的总质量为750至2000ppm的锌。

17. 根据前述权利要求14的变速箱油组合物,其中组分(iii)为所述组合物提供基于组合物的总质量为800至1600ppm的锌。

18. 根据前述权利要求1的变速箱油组合物,其中组分(iv)以基于组合物的总质量为0.1至2.0质量%的量存在于所述组合物中。

19. 根据前述权利要求18的变速箱油组合物,其中组分(iv)以基于组合物的总质量为0.1至1.5质量%的量存在于所述组合物中。

20. 根据前述权利要求18的变速箱油组合物,其中组分(iv)以基于组合物的总质量为0.2至1.2质量%的量存在于所述组合物中。

21. 根据前述权利要求18的变速箱油组合物,其中组分(iv)以基于组合物的总质量为或0.2%至0.8质量%的量存在于所述组合物中。

22. 根据前述权利要求1的变速箱油组合物,其中组分(iv)为所述组合物提供基于组合物的总质量为百万分之50至1000质量份(ppm)的钼。

23. 根据前述权利要求22的变速箱油组合物,其中组分(iv)为所述组合物提供基于组合物的总质量为50至800ppm的钼。

24. 根据前述权利要求22的变速箱油组合物,其中组分(iv)为所述组合物提供基于组合物的总质量为100至650ppm的钼。

25. 根据前述权利要求22的变速箱油组合物,其中组分(iv)为所述组合物提供基于组合物的总质量为100至500ppm的钼。

26. 根据前述权利要求1的变速箱油组合物,其中  
组分(iii)以基于组合物的总质量为1.2至2.5质量%的量存在于所述组合物中,以及为所述组合物提供基于组合物的总质量为750至2000ppm的锌;和

组分(iv)以基于组合物的总质量为0.2至1.2质量%的量存在于所述组合物中,以及为所述组合物提供基于组合物的总质量为100至650ppm的钼。

27. 根据前述权利要求1的变速箱油组合物,其中组分(iv)包含二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、烷基黄原酸钼、烷基硫代黄原酸钼或其组合。

28. 根据前述权利要求1的变速箱油组合物,其中组分(iv)基本不含二烷基二硫代磷酸钼。

29. 根据前述权利要求1的变速箱油组合物,其中组分(iv)是二核或三核钼化合物。

30. 根据前述权利要求1的变速箱油组合物,其进一步包含一种或多种无灰分散剂、含钙清净剂或其组合。

31. 根据前述权利要求1的变速箱油组合物,其中满足下列一项或多项:

在根据ASTM D4172的四球磨损试验中,所述组合物表现出0.35mm或更小的在大约1小时试验持续期后的平均磨痕;

在根据ASTM D4172的四球磨损试验中,所述组合物表现出小于0.40mm的在大约2小时试验持续期后的平均磨痕;和

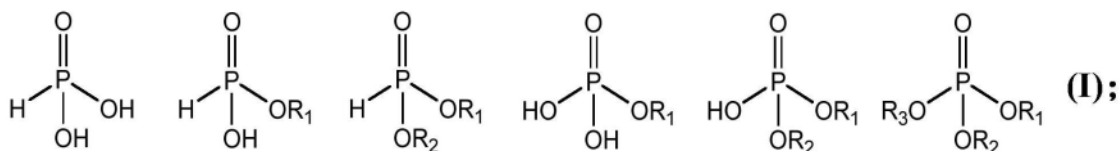
在根据ASTM D4172的四球磨损试验中,与除含有组分(i)、(ii)、(iii)和(iv)的仅两种或仅三种外相同的组合物的表现相比,所述组合物表现出小至少20%的在大约1小时或2小时试验持续期后的平均磨痕。

32. 根据前述权利要求1的变速箱油组合物,其中所述组合物基本由下列组分组成:

基于组合物的重量为75至97%的表现出2cSt至10cSt的通过ASTM D445测得的在100℃下的运动粘度(KV100)的润滑油基础油料;和

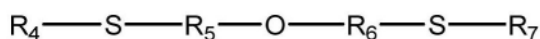
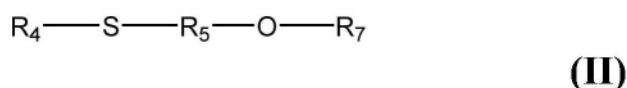
基于组合物的重量为2.4至24%的添加剂包,其基本由下列组分组成:

(i) 基于组合物的总质量为0.1至2.0质量%的包含两种或更多种结构(I)的化合物的混合物:



其中基团 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 和 $\text{R}_3$ 独立地为具有1至18个碳原子的烷基或其中烷基链被硫醚键中断的具有1至18个碳原子的烷基,条件是在混合物(i)中,至少一些基团 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 和 $\text{R}_3$ 是其中烷基链被硫醚键中断的具有1至18个碳原子的烷基;

(ii) 基于组合物的总质量为0.1至2.0质量%的一种或多种结构(II)的化合物:



其中基团 $\text{R}_4$ 和 $\text{R}_7$ 独立地为具有1至12个碳原子的烷基且 $\text{R}_5$ 和 $\text{R}_6$ 独立地为具有2至12个碳原子的烷基链;

(iii) 基于组合物的总质量为0.4至5.0质量%的一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物;

(iv) 基于组合物的总质量为0.1至2.0质量%的一种或多种油溶性或油分散性含钼化合物;

(v) 任选地,无灰分散剂;

(vi) 任选地,一种或多种抗氧化剂;

(vii) 任选地,一种或多种缓蚀剂;

(viii) 任选地,一种或多种摩擦改进剂;

(ix) 任选地,含钙清净剂;和

(x) 任选地,附加润滑油基础油料,

其中满足下列一项或多项：

所述组合物表现出基于组合物的总质量为400至4500ppm的锌含量；

所述组合物表现出基于组合物的总质量为50至1000ppm的铝含量；和

所述组合物表现出基于组合物的总质量为400至5000ppm的磷含量，和

其中满足下列一项或多项：

在根据ASTM D4172的四球磨损试验中，所述组合物表现出0.35mm或更小的在大约1小时试验持续期后的平均磨痕；

在根据ASTM D4172的四球磨损试验中，所述组合物表现出小于0.40mm的在大约2小时试验持续期后的平均磨痕；和

在根据ASTM D4172的四球磨损试验中，与除含有组分(i)、(ii)、(iii)和(iv)的仅两种或仅三种外相同的组合物的表现相比，所述组合物表现出小至少20%的在大约1小时或2小时试验持续期后的平均磨痕。

33. 根据权利要求32的变速箱油组合物，其中组合物表现出基于组合物的总质量为1000至2300ppm的磷含量。

34. 根据权利要求32的变速箱油组合物，其中满足下列一项或多项：

所述润滑油基础油料是第II类基础油料、第III类基础油料或其组合；

所述添加剂包包含0.1至5质量%的无灰分散剂；

所述无灰分散剂包含由聚异丁烯基琥珀酸酐和多亚烷基多胺形成的聚异丁烯基琥珀酰亚胺，其中所述聚异丁烯基衍生自聚异丁烯并表现出大约750至大约5000道尔顿的数均分子量(Mn)；

所述添加剂包包含高碱性磺酸钙清净剂、高碱性水杨酸钙清净剂或其组合，所述清净剂为变速箱油组合物提供百万分之500至4500质量份的钙；

所述添加剂包包含除来自组分(i)、(ii)、(iii)和(iv)的可充当抗氧化剂的任何化合物外的至少两种抗氧化剂；

所述添加剂包包含一种或多种摩擦改进剂；

除构成变速箱油组合物的主要部分的润滑油基础油料外，所述添加剂包包含润滑油基础油料；和

所述变速箱油组合物表现出基于组合物的总质量为百万分之15至180质量份的硼含量。

35. 一种控制或减轻手动变速箱中的磨损的方法，所述方法包括用根据前述权利要求1的变速箱油组合物润滑变速箱。

36. 一种控制或减轻手动变速箱中的磨损的方法，所述方法包括用根据前述权利要求28的变速箱油组合物润滑变速箱。

37. 一种控制或减轻手动变速箱中的磨损的方法，所述方法包括用根据前述权利要求31的变速箱油组合物润滑变速箱。

## 用于改进磨损保护的变速箱油组合物

### 技术领域

[0001] 本公开涉及润滑剂,如用于手动变速箱的那些。该润滑剂可为变速箱的接触机械部件提供磨损保护,同时还提供必要的摩擦性能以使变速箱能够高效运行。

[0002] 发明背景

[0003] 手动变速箱(如在轿车和其它车辆中的那些)的有效润滑依赖于使用能够满足某些性能特征的润滑剂。润滑剂应该为接触机械部件(例如齿轮)提供磨损保护,同时提供允许平稳和高效换挡的摩擦性质。

[0004] 手动变速箱中的齿轮从车辆发动机向传动系统传送动力,因此处于相当大的负荷下。在啮合齿轮齿之间的接触中的压力可以很高,并且如果没有来自润滑剂的充分保护,会发生齿轮表面的破坏性磨损。

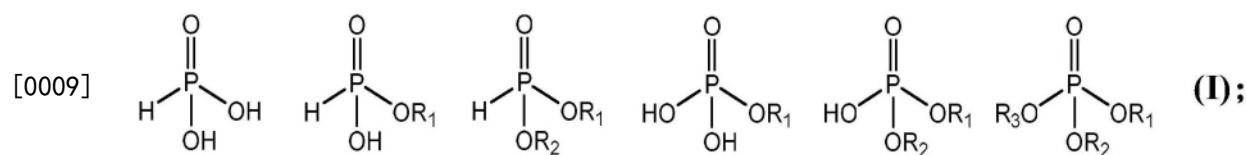
[0005] 手动变速箱中的高效换挡通常使用同步器实现。同步器可将驱动轴和齿轮衔接到可啮合齿轮的位置。这可通过将啮合部的相对速度降到基本0实现。尝试在啮合部的相对速度基本非零时换挡经常会因为啮合部碰撞而造成嘈杂的换挡。为了使同步器实现啮合部之间的基本为零的相对速度,这些部分之间的动摩擦系数应该保持在一定的临界值以上。润滑剂的一个作用可以是控制啮合部之间的动摩擦系数。无法使动摩擦系数保持在给定阈值以上的润滑剂将会难以实现啮合部的基本为零的相对速度,因此使换挡嘈杂、困难和/或低效。

[0006] 因此对手动变速箱中使用的润滑剂而言重要的是,能够提供充分的磨损保护和良好的摩擦性质。本公开组合特定的化学添加剂以产生可提供必要性质的润滑组合物。

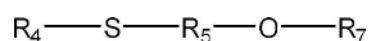
### 发明内容

[0007] 因此,本公开提供一种变速箱油组合物,其包含主要量的润滑油基础油料和次要量的添加剂包,所述添加剂包包含:

[0008] (i) 包含两种或更多种结构(I)的化合物的混合物:

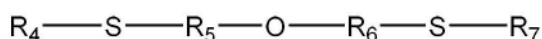


[0010] (ii) 一种或多种结构(II)的化合物:



[0011]

(II)



[0012] (iii) 一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物;和

[0013] (iv) 一种或多种油溶性或油分散性含钼化合物。

[0014] 在结构(I)中,基团 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 和 $\text{R}_3$ (如果适用)可各自独立地为具有1至18个碳原子的烷基或其中烷基链被硫醚键中断的具有1至18个碳原子的烷基。特别地,在混合物(i)中,至少

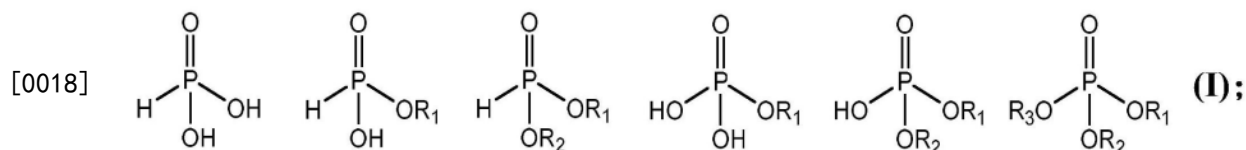
一些基团 $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$  (如果适用) 是其中烷基链被硫醚键中断的具有1至18个碳原子的烷基。在结构(II)中, 基团 $R_4$ 和 $R_7$ 可各自独立地包含或是具有1至12个碳原子的烷基, 且基团 $R_5$ 和 $R_6$ 可各自独立地包含或是具有2至12个碳原子的烷基键。

### 具体实施方式

[0015] 已经发现, 组分(i)、(ii)、(iii)和(iv)的特定组合可提供当不存在组分(i)、(ii)、(iii)和(iv)的一种或多种时无法获得的磨损保护。

[0016] 本领域中已知的是, 含磷化合物可为高负荷接触金属表面提供磨损保护。不受限于理论, 但已经显示这是在润滑的金属表面上形成亚磷酸盐“玻璃”的结果。在本公开中, 组分(i)和(iii)都含有磷, 因此两者中的任一种可预计提供类似的磨损保护。尽管如此, 根据本公开, 相信组分(i)和(iii)都是特别有利的磨损保护所需要的。此外, 已经意外地发现, 组分(i)、(ii)、(iii)和(iv)的组合可提供特别增强的磨损保护。下文报道的实验表明, 当总磷含量保持恒定时, 组分(i)、(ii)、(iii)和(iv)的组合可提供比单独任一组分、比仅组分(i)和(ii)的、仅组分(i)和(iii)的、仅组分(i)和(iv)的、仅组分(ii)和(iii)的、仅组分(ii)和(iv)的或仅组分(iii)和(iv)的任一组合、和比组分(i)、(ii)和(iii)的、组分(i)、(ii)和(iv)的、组分(i)、(iii)和(iv)的、或组分(ii)、(iii)和(iv)的任一组合高的磨损保护(如来自四球磨损实验的平均磨痕反映)。仍不受限于理论, 但看起来在两种含磷组分(i)和(iii)之间存在协同相互作用, 这有意思的是似乎只有也存在钼化合物(iv)时才明显。

[0017] 组分(i)可有利地包含两种或更多种结构(I)的化合物的混合物:



[0019] 其中基团 $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 可各自独立地包含或是具有1至18个碳原子的烷基和/或其中烷基链被硫醚键中断的具有1至18个碳原子的烷基, 条件是至少一些基团 $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 可包含或是其中烷基链被硫醚键中断的具有1至18个碳原子的烷基。该混合物可包含三种或更多种、四种或更多种、或五种或更多种结构(I)的化合物。

[0020] 在一些实施方案中, 基团 $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 可各自独立地包含或是具有4至10个碳原子的烷基和/或其中烷基链被硫醚键中断的具有4至10个碳原子的烷基, 条件是至少一些基团 $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 可包含或是其中烷基链被硫醚键中断的具有4至10个碳原子的烷基。

[0021] 当基团 $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 包含烷基(其中烷基链没有被硫醚键中断)时, 实例可包括但不限于甲基、乙基、丙基和丁基, 特别包括或是丁基。

[0022] 当基团 $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 包含其中烷基链被硫醚键中断的烷基时, 实例包括结构 $-R'-S-R''$ 的基团, 其中 $R'$ 可以是 $-(CH_2)_n-$ , 其中n可以是2至4的整数, 且其中 $R''$ 可以是 $-(CH_2)_m-CH_3$ , 其中m可以是1至17, 如3至9的整数。

[0023] 特别地, 在构成组分(i)的结构(I)的化合物的混合物中, 该混合物的至少10质量%(例如至少20%、至少30%或至少40%)包含如下的结构(I)的化合物: 其中 $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 的至少一个包含或是其中烷基链被硫醚键中断的烷基, 特别是具有结构 $-R'-S-R''$ 的那些, 其中 $R'$ 可以是 $-(CH_2)_n-$ , 其中n可以是2至4的整数, 且其中 $R''$ 可以是 $-(CH_2)_m-CH_3$ , 其中m可以是1

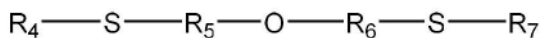
至17,如3至9的整数。

[0024] 组分(ii)可有利地包含一种或多种结构(II)的化合物:



[0025]

(II)

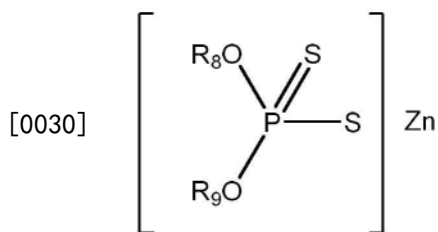


[0026] 其中基团 $R_4$ 和 $R_7$ 可各自独立地包含或是具有1至12个碳原子的烷基,且其中 $R_5$ 和 $R_6$ 可各自独立地包含或是具有2至12个碳原子的烷基键。特别地, $R_4$ 和 $R_7$ 可各自独立地包含或是 $-(CH_2)_m-CH_3$ ,其中 $m$ 是1至17,如3至9的整数,且 $R_5$ 和 $R_6$ 可各自独立地包含或是 $-(CH_2)_n-$ ,其中 $n$ 是2至4的整数。该混合物可包含两种或更多种或三种或更多种结构(II)的化合物。

[0027] 特别地,结构(I)的化合物(组分(i))和结构(II)的化合物(组分(ii))可各自以基于组合物的总质量为0.1至2.0质量%、0.1至1.2质量%、0.1至0.8质量%或0.2至0.6质量%的量存在于变速箱油组合物中。附加地或替代性地,特别地,结构(I)的化合物(组分(i))和结构(II)的化合物(组分(ii))可共同为变速箱油组合物提供基于组合物的总质量为百万分之80至1000质量份的磷、100至800ppm、150至700ppm或200至600ppm。可根据ASTM D5185测量磷含量。再附加地或替代性地,特别地,结构(I)的化合物(组分(i))和结构(II)的化合物(组分(ii))的质量比可为2:1至1:2、3:2至2:3或4:3至3:4。

[0028] 组分(iii)可以是一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物。这样的化合物是本领域中已知的并通常被称为ZDDP。它们可根据已知技术制备,例如通过首先形成二烷基二硫代磷酸(DDPA)(通常通过一种或多种醇或酚与 $P_2S_5$ 反应),然后用锌化合物中和所形成的DDPA。例如,二硫代磷酸可通过使伯醇和仲醇的混合物反应制造。或者,可以制备烷基在性质上完全是仲烷基,或烷基在性质上完全是伯烷基的二硫代磷酸。为了制造锌盐,可以使用任何碱性或中性锌化合物,但常使用氧化物、氢氧化物和碳酸盐。商业添加剂通常由于在中和反应中使用过量碱性锌化合物而含有过量锌。

[0029] 有利的二烷基二硫代磷酸锌可包含或是如下式所示的二烷基二硫代磷酸的油溶性盐:



[0031] 其中 $R_8$ 和 $R_9$ 可以是含有1至18(例如2至12或2至8)个碳原子的相同或不同的烷基,所述烷基的实例可包括烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷芳基和脂环族基团的一种或多种。示例性的烷基可包含或是,但不一定限于乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、戊基、正己基、异己基、正辛基、癸基、十二烷基、十八烷基、2-乙基己基、苯基、苄基、丁基苯基、环己基、甲基环戊基、丙烯基、丁烯基及其组合。为了获得和/或保持油溶性,各二烷基二硫代磷酸配体(即单个 $R_8$ 和 $R_9$ 对)上的碳原子总数可通常为至少大约5。特别地,二烷基二硫代磷酸锌因此可包含或是二烷基二硫代磷酸锌。

[0032] 特别地,组分(iii)可以基于组合物的总质量为0.4至5.0质量%、0.6至3.5质量%、1.0至3.0质量%或1.2至2.5质量%的量存在于变速箱油组合物中。附加地或替代性



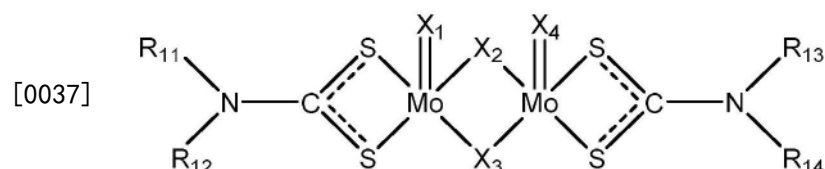
地,特别地,组分(iii)可单独为变速箱油组合物提供基于组合物的总质量为百万分之300至4000质量份、500至2500ppm、750至2000ppm或800至1600ppm的磷。根据ASTM D5185测量磷含量。再附加地或替代性地,特别地,组分(iii)可为变速箱油组合物提供基于组合物的总质量为百万分之400至4500质量份、500至3000ppm、800至2600ppm或1000至2200ppm的锌。可根据ASTM D5185测量锌含量。

[0033] 组分(iv)可以是一种或多种油溶性或油分散性含钼化合物,如油溶性或油分散性有机钼化合物。这样的油溶性或油分散性有机钼化合物的非限制性实例可包括,但不一定限于,二硫代氨基甲酸钼、二硫代磷酸钼、二硫代亚膦酸钼、黄原酸钼、硫代黄原酸钼、硫化钼等,及其混合物,特别是二烷基二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、烷基黄原酸钼和烷基硫代黄原酸钼的一种或多种。代表性的烷基黄原酸钼和烷基硫代黄原酸钼化合物可分别使用式 $\text{Mo}(\text{R}_{15}\text{OCS}_2)_4$ 和 $\text{Mo}(\text{R}_{15}\text{SCS}_2)_4$ 表示,其中各 $\text{R}_{15}$ 可独立地为选自通常具有1至30个碳原子或2至12个碳原子的烷基、芳基、芳烷基和烷氧基烷基的有机基团,特别地各自是具有2至12个碳原子的烷基。

[0034] 在某些实施方案中,油溶性或油分散性有机钼化合物可包含二硫代氨基甲酸钼,如二烷基二硫代氨基甲酸钼,和/或可基本不含二硫代磷酸钼,特别是二烷基二硫代磷酸钼。在某些其它实施方案中,任何油溶性或油分散性钼化合物可由二硫代氨基甲酸钼如二烷基二硫代氨基甲酸钼,和/或二硫代磷酸钼如二烷基二硫代磷酸钼构成,作为该组合物中的钼原子的唯一来源。在任一组实施方案中,油溶性或油分散性钼化合物可基本由二硫代氨基甲酸钼,如二烷基二硫代氨基甲酸钼构成,作为变速箱油中的唯一钼源。

[0035] 钼化合物可以是单核、二核、三核或四核的,特别包含或是二核和/或三核钼化合物。

[0036] 合适的二核或二聚二烷基二硫代氨基甲酸钼例如可由下式表示:

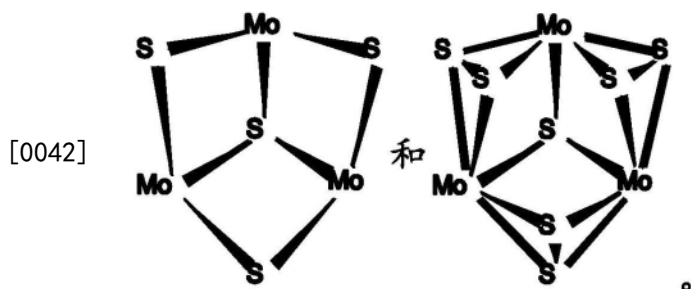


[0038] 其中 $\text{R}_{11}$ 至 $\text{R}_{14}$ 各自独立地代表具有1至24个碳原子的直链、支化或芳族烃基,且其中 $\text{X}_1$ 至 $\text{X}_4$ 可各自独立地代表氧原子或硫原子。四个烃基 $\text{R}_{11}$ 至 $\text{R}_{14}$ 可彼此相同或不同。

[0039] 合适的三核有机钼化合物可包括式 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ 的那些及其混合物。在这样的三核式中,三个钼原子可连接到多个硫原子(S), $k$ 为4至7。另外,各L可以是独立选择的有机配体,其碳原子数足以使该化合物为油溶性或油分散性, $n$ 为1至4。此外,当 $z$ 非零时,Q可选自中性给电子化合物,如水、胺、醇、膦和/或醚, $z$ 为0至5并包括非化学计量(非整数)值。

[0040] 在这样的三核式中,在所有配体( $\text{L}_n$ )的组合中通常可存在至少21个总碳原子(例如至少25、至少30或至少35)。但是,重要地,配体的有机基团可有利地共同表现出足够的碳原子数以使该化合物可溶或可分散在油中。例如,各配体L内的碳原子数可通常为1至100,例如1至30或4至20。

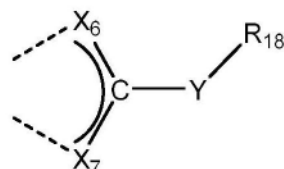
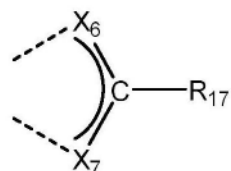
[0041] 具有式 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ 的三核钼化合物可有利地表现出被阴离子配体包围的阳离子核,如下列结构之一或两者所示:



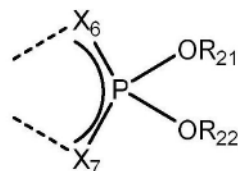
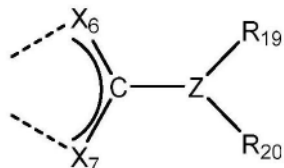
[0043] 这样的阳离子核可各自具有+4的净电荷(例如由于各Mo原子的氧化态为+4)。因此,为了溶解这些核,所有配体中的总电荷应该相当,在这种情况下为-4。四个单阴离子配体可提供有利的核中和。不希望受制于任何理论,但相信,两个或更多个三核核心可通过一个或多个配体键合或互连,且这些配体可以是多齿的。这包括多齿配体具有与单个核的多个连接的情况。氧和/或硒可取代任一核中的一部分硫原子。

[0044] 作为上述三核核心的配体,非限制性实例可包括但不限于二硫代磷酸盐,如二烷基二硫代磷酸盐,黄原酸盐,如烷基黄原酸盐和/或烷基硫代黄原酸盐,二硫代氨基甲酸盐,如二烷基二硫代氨基甲酸盐,及其组合,特别地,各自包含或是二烷基二硫代氨基甲酸盐。附加地或替代性地,三核含钼核心的配体可独立地为下列一种或多种:

[0045] -----X<sub>5</sub>-R<sub>16</sub>



[0046]



[0047] 其中X<sub>5</sub>、X<sub>6</sub>、X<sub>7</sub>和Y各自独立地为氧或硫,其中Z是氮或硼,且其中R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub>和R<sub>22</sub>各自独立地为氢或有机(含碳)结构部分,如烃基,它们可彼此相同或不同,特别是相同。示例性的有机结构部分可包括或是烷基(例如其中连接到配体其余部分上的碳原子是伯或仲的)、芳基、取代芳基、烷芳基、取代烷芳基、芳烷基、取代芳烷基、醚、硫醚或它们的组合或反应产物,特别是烷基。

[0048] 油溶性或油分散性三核钼化合物可通过在适当的液体/溶剂中使钼源,如(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>S<sub>13</sub>●n(H<sub>2</sub>O)(其中n为0至2,包括非化学计量(非整数)值)与合适的配体源,如二硫化四

烷基秋兰姆反应制备。在钼源(如 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ )、配体源(如二硫化四烷基秋兰姆、二烷基二硫代氨基甲酸盐或二烷基二硫代磷酸盐)和硫夺取剂(如氰离子、亚硫酸根离子或取代膦)在适当溶剂中的反应过程中可形成其它油溶性或油分散性三核钼化合物。或者,可以使三核钼-硫卤化物盐,如 $[\text{M}']_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{A}_6]$ (其中 $\text{M}'$ 是抗衡离子, $\text{A}$ 是卤素,如 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 或 $\text{I}$ )与配体源(如二烷基二硫代氨基甲酸盐或二烷基二硫代磷酸盐)在适当的液体/溶剂(体系)中反应以形成油溶性或油分散性三核钼化合物。适当的液体/溶剂(体系)可以是例如水性或有机的。

[0049] 其它钼前体可包括酸性钼化合物。这些化合物可通过ASTM D-664或D-2896滴定程序测得的那样与碱性氮化合物反应并且通常是六价的。实例可包括但不限于钼酸、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钾和其它碱金属钼酸盐和其它钼盐,例如钼酸氢钠、 $\text{MoOCl}_4$ 、 $\text{MoO}_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ 、三氧化钼或类似的酸性钼化合物或其组合。因此,附加地或替代性地,可通过如例如美国专利Nos. 4,263,152、4,285,822、4,283,295、4,272,387、4,265,773、4,261,843、4,259,195,和4,259,194和/或PCT公开No. WO 94/06897中所述的碱性氮化合物的钼/硫络合物为本公开的组合物提供钼。

[0050] 特别地,组分(iv)可以基于组合物的总质量为0.1至2.0质量%、0.1至1.5质量%、0.2至1.2质量%或0.2%至0.8质量%的量存在于变速箱油组合物。附加地或替代性地,特别地,组分(iv)可为变速箱油组合物提供基于组合物的总质量为百万分之50至1000质量份、50至800ppm、100至650ppm或100至500ppm的钼。可根据ASTM D5185测量钼含量。

[0051] 根据本公开的变速箱油组合物中的润滑油基础油料的量通常可为主要量(即组合物重量的大于50%),添加剂包合计和添加剂包的各组分单计,通常构成次要量(即组合物重量的小于50%)。例如,变速箱油组合物可包含基于组合物的重量为高于50%至99.5%、高于50%至99%、高于50%至98.5%、高于50%至98%、高于50%至97.5%、高于50%至97%、高于50%至96.5%、高于50%至96%、高于50%至95.5%、高于50%至95%、60%至99.5%、60%至99%、60%至98.5%、60%至98%、60%至97.5%、60%至97%、60%至96.5%、60%至96%、60%至95.5%、60%至95%、70%至99.5%、70%至99%、70%至98.5%、70%至98%、70%至97.5%、70%至97%、70%至96.5%、70%至96%、70%至95.5%、70%至95%、75%至99.5%、75%至99%、75%至98.5%、75%至98%、75%至97.5%、75%至97%、75%至96.5%、75%至96%、75%至95.5%、75%至95%、80%至99.5%、80%至99%、80%至98.5%、80%至98%、80%至97.5%、80%至97%、80%至96.5%、80%至96%、80%至95.5%或80%至95%的润滑油基础油料,特别是基于组合物的重量为60%至99%、70至98%、75至97%或80至96.5%。附加地或替代性地,变速箱油组合物可包含基于组合物的重量为0.5%至低于50%、0.5%至39%、0.5%至34%、0.5%至29%、0.5%至24%、0.5%至19.5%、0.5%至14.5%、0.5%至11.5%、0.5%至9.5%、0.5%至7.5%、0.5%至6.5%、0.5%至5.5%、0.5%至5.0%、0.5%至4.5%、0.5%至4.0%、0.5%至3.5%、0.5%至3.0%、0.5%至2.5%、0.5%至2.0%、0.5%至1.5%、1.0%至低于50%、1.0%至39%、1.0%至34%、1.0%至29%、1.0%至24%、1.0%至19.5%、1.0%至14.5%、1.0%至11.5%、1.0%至9.5%、1.0%至7.5%、1.0%至6.5%、1.0%至5.5%、1.0%至5.0%、1.0%至4.5%、1.0%至4.0%、1.0%至3.5%、1.0%至3.0%、1.0%至2.5%、1.0%至2.0%、1.5%至低于50%、1.5%至39%、1.5%至34%、1.5%至29%、1.5%

至24%、1.5%至19.5%、1.5%至14.5%、1.5%至11.5%、1.5%至9.5%、1.5%至7.5%、1.5%至6.5%、1.5%至5.5%、1.5%至5.0%、1.5%至4.5%、1.5%至4.0%、1.5%至3.5%、1.5%至3.0%、1.5%至2.5%、1.9%至低于50%、1.9%至39%、1.9%至34%、1.9%至29%、1.9%至24%、1.9%至19.5%、1.9%至14.5%、1.9%至11.5%、1.9%至9.5%、1.9%至7.5%、1.9%至6.5%、1.9%至5.5%、1.9%至5.0%、1.9%至4.5%、1.9%至4.0%、1.9%至3.5%、1.9%至3.0%、2.4%至低于50%、2.4%至39%、2.4%至34%、2.4%至29%、2.4%至24%、2.4%至19.5%、2.4%至14.5%、2.4%至11.5%、2.4%至9.5%、2.4%至7.5%、2.4%至6.5%、2.4%至5.5%、2.4%至5.0%、2.4%至4.5%、2.4%至4.0%、2.4%至3.5%、2.9%至低于50%、2.9%至39%、2.9%至34%、2.9%至29%、2.9%至24%、2.9%至19.5%、2.9%至14.5%、2.9%至11.5%、2.9%至9.5%、2.9%至7.5%、2.9%至6.5%、2.9%至5.5%、2.9%至5.0%、2.9%至4.5%或2.9%至4.0%的添加剂组分,特别是基于组合物的重量为1.0%至39%、1.5%至34%、1.9%至29%或2.4至24%。

[0052] 润滑油基础油料可以是如本领域中已知的任何合适的润滑油基础油料。天然和合成润滑油基础油料都可能合适。天然润滑油可包括动物油、植物油(例如蓖麻油和猪油)、石油、矿物油、衍生自煤或页岩的油及其组合。一种特定的天然润滑油包括或是矿物油。

[0053] 合适的矿物油可包括所有常见的矿物油基础油料,包括在化学结构上为环烷或链烷的油。合适的油可通过传统方法使用酸、碱和粘土或其它试剂,如氯化铝精制,或它们可以是例通过用溶剂如酚、二氧化硫、糠醛、二氯二乙基醚等或其组合溶剂提取制成的提取油。它们可以加氢处理(hydrotreated)或加氢精制(hydrofined)、通过冷却或催化脱蜡工艺脱蜡、加氢裂化或它们的一些组合。合适的矿物油可由天然原油来源制成或可由异构化蜡材料或其它精炼工艺的残渣构成。

[0054] 合成润滑油可包括烃油和卤代烃油,如低聚、聚合和互聚烯烃(例如聚丁烯、聚丙烯、丙烯-异丁烯共聚物、氯化polylactenes、聚(1-己烯)、聚(1-辛烯)、聚(1-癸烯)等及其混合物);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)苯等);聚苯(例如联苯、三联苯、烷基化聚苯等);烷基化二苯醚、烷基化二苯硫醚以及它们的衍生物、类似物和同系物等;和它们的组合和/或反应产物。

[0055] 在一些实施方案中,来自这一类合成油的油可包含或是聚 $\alpha$ 烯烃(PAO),包括 $\alpha$ -烯烃的氢化低聚物,特别是1-癸烯的低聚物,通过自由基法、齐格勒催化或阳离子催化制成的那些。它们可以例如是具有2至16个碳原子的支化或直链 $\alpha$ -烯烃的低聚物,具体的非限制性实例包括聚丙烯、聚异丁烯、聚-1-丁烯、聚-1-己烯、聚-1-辛烯、聚-1-癸烯、聚-1-十二烯,和它们的混合物和/或互聚物/共聚物。

[0056] 合成润滑油可附加地或替代性地包括环氧烷聚合物、互聚物、共聚物及其衍生物,其中所有(大多数)末端羟基已通过酯化、醚化等改性。这类合成油的实例是:通过环氧乙烷或环氧丙烷的聚合制成的聚氧化烯聚合物;这些聚氧化烯聚合物的烷基和芳基醚(例如具有~1000道尔顿的平均Mn的甲基-聚异丙二醇醚、具有大约1000至大约1500道尔顿的平均Mn的聚丙二醇的二苯基醚);和它们的单和多羧酸酯(例如乙酸酯、混合C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>脂肪酸酯、四乙二醇的C<sub>12</sub>含氧酸二酯等,或它们的组合)。

[0057] 另一类合适的合成润滑油可包含二元羧酸(例如邻苯二甲酸、琥珀酸、烷基琥珀酸和烯基琥珀酸、马来酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、富马酸、己二酸、亚油酸二聚物、丙二酸、烷

基丙二酸、烯基丙二酸等)与各种醇(例如丁基醇、己基醇、十二烷基醇、2-乙基己基醇、乙二醇、二乙二醇单醚、丙二醇等)的酯。这些酯的具体实例包括己二酸二丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、富马酸二正己酯、癸二酸二辛酯、壬二酸二异辛酯、壬二酸二异癸酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二癸酯、癸二酸二廿烷基酯、亚油酸二聚物的2-乙基己基二酯、通过使1摩尔癸二酸与2摩尔四乙二醇和2摩尔2-乙基己酸反应形成的复合酯等,及其组合。来自这一类合成油的优选类型的油可包括 $C_4$ 至 $C_{12}$ 醇的己二酸酯。

[0058] 可用作合成润滑油的酯可附加地或替代性地包括由 $C_5$ 至 $C_{12}$ 单羧酸、多元醇和/或多元醇醚(例如新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇等)及其组合制成的那些。

[0059] 润滑油可衍生自未精制、精制、再精制的油或其混合物。未精制油直接获自天然来源或合成来源(例如煤、页岩或焦油砂沥青)而无进一步提纯或处理。未精制油的实例可包括直接获自干馏操作的页岩油、直接获自蒸馏的石油或直接获自酯化工艺的酯油,各自或其组合随后可不经进一步处理即使用。精制油与未精制油类似,只是精制油通常已在一个或多个提纯步骤中处理以改变化学结构和/或改进一种或多种性质。合适的提纯技术可包括蒸馏、加氢精制、脱蜡、溶剂萃取、酸或碱萃取、过滤和渗滤,都是本领域技术人员已知的。通过在与最初用于获得精制油的工艺类似的工艺中处理用过的和/或精制过的油,可获得再精制油。这些再精制油可被称为再生油或再加工油,并通常另外通过用于除去废添加剂和油裂解产物的技术加工。

[0060] 另一类附加或替代性的合适润滑油可包括由天然气原料的低聚或蜡的异构化制成的那些基础油料。这些基础油料可以许多方式提及,但它们通常被称为天然气合成油(GTL)或费托基础油料。

[0061] 根据本公开的润滑油基础油料可以是一种或多种本文所述的油/基础油料的共混物,无论类型相似还是不同,并且明确想到天然和合成润滑油的共混物(即部分合成)用于本公开。

[0062] 润滑油可如美国石油学会(American Petroleum Institute, API)出版物“Engine Oil Licensing and Certification System”, Industry Services Department, 第十四版, 1996年12月, 附录1, 1998年12月中所列的分类, 其中油分类如下:

[0063] a) 第I类基础油料含有少于90%饱和物和/或多于0.03%硫并具有大于或等于80且小于120的粘度指数;

[0064] b) 第II类基础油料含有大于或等于90%饱和物和小于或等于0.03%硫并具有大于或等于80且小于120的粘度指数;

[0065] c) 第III类基础油料含有大于或等于90%饱和物和小于或等于0.03%硫并具有大于或等于120的粘度指数;

[0066] d) 第IV类基础油料是聚 $\alpha$ 烯烃(PAO); 和

[0067] e) 第V类基础油料包括未包括在第I、II、III或IV类中的所有其它基础油料。

[0068] 在本公开的一个实施方案中, 润滑油可包含或是矿物油或矿物油的混合物, 特别是(API分类的)第II类和/或第III类的矿物油。附加地或替代性地, 润滑油可包含或是合成油, 如聚 $\alpha$ 烯烃(第IV类)和/或第V类的油。

[0069] 有利地, 变速箱油组合物可表现出最多20cSt(例如最多15cSt、最多12cSt、最多

10cSt、最多8cSt、最多7cSt、最多6.5cSt、最多6.0cSt、最多5.5cSt、最多5.0cSt、最多4.5cSt、最多4.0cSt、最多3.5cSt、最多3.0cSt、最多2.5cSt、最多2.0、1cSt至20cSt、1cSt至15cSt、1cSt至12cSt、1cSt至10cSt、1cSt至8cSt、1cSt至7cSt、1cSt至6.5cSt、1cSt至6.0cSt、1cSt至5.5cSt、1cSt至5.0cSt、1cSt至4.5cSt、1cSt至4.0cSt、1cSt至3.5cSt、1cSt至3.0cSt、1cSt至2.5cSt、1cSt至2.0cSt、2cSt至20cSt、2cSt至15cSt、2cSt至12cSt、2cSt至10cSt、2cSt至8cSt、2cSt至7cSt、2cSt至6.5cSt、2cSt至6.0cSt、2cSt至5.5cSt、2cSt至5.0cSt、2cSt至4.5cSt、2cSt至4.0cSt、2cSt至3.5cSt、2cSt至3.0cSt、2cSt至2.5cSt、2.5cSt至20cSt、2.5cSt至15cSt、2.5cSt至12cSt、2.5cSt至10cSt、2.5cSt至8cSt、2.5cSt至7cSt、2.5cSt至6.5cSt、2.5cSt至6.0cSt、2.5cSt至5.5cSt、2.5cSt至5.0cSt、2.5cSt至4.5cSt、2.5cSt至4.0cSt、2.5cSt至3.5cSt、2.5cSt至3.0cSt、3cSt至20cSt、3cSt至15cSt、3cSt至12cSt、3cSt至10cSt、3cSt至8cSt、3cSt至7cSt、3cSt至6.5cSt、3cSt至6.0cSt、3cSt至5.5cSt、3cSt至5.0cSt、3cSt至4.5cSt、3cSt至4.0cSt、3cSt至3.5cSt、3.5cSt至20cSt、3.5cSt至15cSt、3.5cSt至12cSt、3.5cSt至10cSt、3.5cSt至8cSt、3.5cSt至7cSt、3.5cSt至6.5cSt、3.5cSt至6.0cSt、3.5cSt至5.5cSt、3.5cSt至5.0cSt、3.5cSt至4.5cSt、3.5cSt至4.0cSt、4cSt至20cSt、4cSt至15cSt、4cSt至12cSt、4cSt至10cSt、4cSt至8cSt、4cSt至7cSt、4cSt至6.5cSt、4cSt至6.0cSt、4cSt至5.5cSt、4cSt至5.0cSt或4cSt至4.5cSt),特别是1cSt至20cSt,如2cSt至10cSt、2cSt至8cSt或2.5cSt至6.5cSt的通过ASTM D445测得的在100℃下的运动粘度(KV100)。

[0070] 所需组分(i)、(ii)、(iii)和(iv)可单独添加到润滑油中以形成变速箱油组合物,或更方便地,可作为含有溶解或分散在载液中的所需化合物的添加剂包添加到油中。再或者,两种或更多种组分可一起作为添加剂包加入,而一种或多种其它组分可单独添加到润滑油和/或用于形成变速箱油组合物的掺合物中。这样的添加剂包可任选进一步含有,或变速箱油组合物可含有与添加剂包分开地,一种或多种如下文定义的共添加剂。

[0071] 共添加剂

[0072] 在本公开的变速箱油组合物中可任选包括在变速箱油中常见的共添加剂。合适的共添加剂是本领域技术人员已知的。在本文中描述了一些实例。

[0073] 无灰分散剂

[0074] 特别地,添加剂包和/或变速箱油组合物可进一步包含一种或多种无灰分散剂。

[0075] 无灰分散剂的实例可包括聚异丁烯基琥珀酰亚胺、聚异丁烯基琥珀酰胺、聚异丁烯基取代的琥珀酸的混合酯/酰胺、聚异丁烯基取代的琥珀酸的羟基酯和羟基取代的酚、甲醛和多胺的曼尼希缩合产物,以及它们的反应产物和混合物。

[0076] 碱性含氮无灰分散剂是众所周知的润滑油添加剂,它们的制备方法广泛描述在专利文献中。示例性的分散剂可包括聚异丁烯基琥珀酰亚胺和琥珀酰胺,其中聚异丁烯基-取代基是多于36个碳,例如多于40个碳原子的长链。这些材料可容易地通过使聚异丁烯基取代的二元羧酸材料与含胺官能的分子反应制造。合适的胺的实例可包括多胺,如多亚烷基多胺、羟基取代的多胺和聚氧化烯多胺及其组合。胺官能可由多亚烷基多胺,如四亚乙基五胺和五亚乙基六胺提供。其中每多胺分子的氮原子平均数大于7的混合物也可得。这些通常被称为重多胺(heavy polyamines)或H-PAMs并可以商品名如HPA<sup>TM</sup>和HPA-X<sup>TM</sup>购自DowChemical,以商品名E-100<sup>TM</sup>购自Huntsman Chemical等。羟基取代的多胺的实例可包括

N-羟烷基亚烷基多胺,如N-(2-羟乙基)乙二胺、N-(2-羟乙基)哌嗪和/或例如美国专利No.4,873,009中描述的类型N-羟烷基化亚烷基二胺。聚氧化烯多胺的实例可包括具有大约200至大约2500道尔顿的平均Mn的聚氧乙烯和聚氧丙烯二胺和三胺。这种类型的产物可以商品名Jeffamine<sup>TM</sup>购得。

[0077] 如本领域中已知,胺与聚异丁烯基取代的二元羧酸材料(合适地为烯基琥珀酸酐或马来酸酐)的反应可方便地通过一起加热反应物实现,例如在油溶液中进行。100至250℃的反应温度和~1至~10小时的反应时间是典型的。反应比可显著改变但含胺反应物的每反应性当量通常使用0.1至1.0当量的二元羧酸单元含量。

[0078] 特别地,无灰分散剂可包括由聚异丁烯基琥珀酸酐和多亚烷基多胺,如四亚乙基五胺或H-PAM形成的聚异丁烯基琥珀酰亚胺。聚异丁烯基可衍生自聚异丁烯并可表现出大约750至大约5000道尔顿,例如大约900至大约2500道尔顿的数均分子量(Mn)。如本领域中已知,分散剂可以后处理(例如用硼化/硼酸化剂和/或用磷的无机酸)。合适的实例可见于例如美国专利Nos.3,254,025、3,502,677和4,857,214。

[0079] 当使用时,无灰分散剂可以基于变速箱油组合物的质量为0.01至10质量%,例如0.1至5质量%的量存在。在变速箱油组合物中可包括多于一种无灰分散剂的混合物,在这种情况下,本文中给出的量涉及所用分散剂的混合物的总量。

[0080] 清净剂

[0081] 变速箱油组合物可进一步包含清净剂,如含钙清净剂。这些化合物足够油溶性或分散性以保持溶解或分散在油中以被油携带到它们的预期作用位点。含钙清净剂是本领域中已知的并包括钙与酸性物质如水杨酸、磺酸、羧酸、烷基酚、硫化烷基酚和这些物质的混合物的中性和高碱性盐。

[0082] 中性含钙清净剂是相对于清净剂中存在的(路易斯)酸性部分的量含有化学计量等量的金属的那些清净剂。因此,一般而言,与它们的高碱性对应物相比,中性清净剂通常具有相对较低的碱度。

[0083] 例如与钙清净剂相关的术语“高碱性”用于指示钙组分以化学计量大于相应的(路易斯)酸组分的量存在的事实。制备高碱性盐的常用方法涉及在适当的温度下加热酸与化学计量过量的中和剂(在这种情况下,钙中和剂,如氧化物、氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐、硫化物或其组合,在大约50℃的温度下)的矿物油溶液,并过滤所得产物。在中和步骤中使用“促进剂”辅助大量过量的盐/碱(在这种情况下,钙)的并入同样是已知的。可用作促进剂的化合物的实例可包括但不一定限于酚类物质,如苯酚、萘酚、烷基酚、苯硫酚、硫化烷基酚和甲醛与酚类物质的缩合产物;醇,如甲醇、2-丙醇、辛醇、Cellosolve<sup>TM</sup>醇、Carbitol<sup>TM</sup>醇、乙二醇、硬脂醇和环己醇;胺,如苯胺、苯二胺、吩噻嗪、苯基-β-萘胺和十二烷基胺;及其组合。制备碱性盐的特别有效的方法包括混合酸性物质与过量的钙中和剂和至少一种醇促进剂,和在升高的温度如60至200℃下碳酸化该混合物。

[0084] 可用于本公开的变速箱油组合物的含钙清净剂的实例可包括但不一定限于此类物质的中性和/或高碱性盐,如酚钙;硫化酚钙(例如其中各芳基具有一个或多个脂族基团以赋予烃可溶性);磺酸钙(例如其中各磺酸结构部分连接到芳香核上,芳香核又通常含有一个或多个脂族取代基以赋予烃可溶性);水杨酸钙(例如其中芳族结构部分通常被一个或多个脂族取代基取代以赋予烃可溶性);水解磷硫化烯烃(例如具有10至2000个碳原子)和/

或水解磷硫化醇和/或脂族取代的酚类化合物(例如具有10至2000个碳原子)的钙盐;脂族羧酸和/或脂族取代脂环族羧酸的钙盐;和它们的组合和/或反应产物;以及油溶性有机酸的许多其它类似的钙盐。如果需要,可以使用两种或更多种不同的酸的中性和/或高碱性盐的混合物(例如一种或多种高碱性酚钙与一种或多种高碱性磺酸钙)。

[0085] 油溶性中性和高碱性钙清净剂的生产方法是本领域技术人员众所周知的,并广泛报道在专利文献中。含钙清净剂可任选后处理,例如硼化。制备硼化清净剂的方法是本领域技术人员众所周知的,并广泛报道在专利文献中。

[0086] 当存在时,含钙清净剂可有利地包含、基本由或由中性或高碱性磺酸钙清净剂和/或中性或高碱性水杨酸钙清净剂组成。当存在时,含钙清净剂可为变速箱油组合物提供特别是基于组合物的质量计百万分之300至5000质量份(ppm)、500至4500ppm、800至4500ppm或1000至4000ppm的钙。

[0087] 抗氧化剂

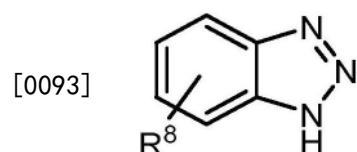
[0088] 抗氧化剂有时被称为氧化抑制剂并可提高变速箱油组合物对氧化的耐受性(或降低敏感性)。它们可通过结合和改性氧化剂,如过氧化物和其它形成自由基的化合物以使它们无害(例如通过将它们分解)或通过使氧化的催化剂或促进剂变惰性来发挥作用。氧化劣化可表现为随着使用增加,油中的油泥、金属表面上的漆状沉积物和有时表现为粘度升高。

[0089] 合适的抗氧化剂的实例可包括但不限于含铜抗氧化剂、含硫抗氧化剂、含芳胺和/或含酰胺的抗氧化剂、受阻酚类抗氧化剂、二硫代磷酸盐和衍生物等,以及它们的组合和某些反应产物。一些抗氧化剂可以是无灰的(即如果含的话,含有非常少的非痕量或污染物的金属原子)。在优选实施方案中,在根据本公开的变速箱油组合物中存在一种或多种抗氧化剂。特别地,本公开的变速箱油组合物可包含芳胺抗氧化剂和受阻酚类抗氧化剂的组合。

[0090] 缓蚀剂

[0091] 缓蚀剂可用于减轻金属的腐蚀并且通常也被称为金属减活剂或金属钝化剂。一些缓蚀剂也可被表征为抗氧化剂。

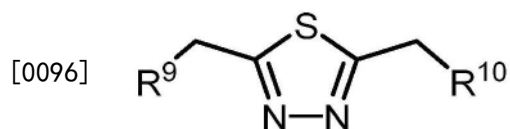
[0092] 合适的缓蚀剂可包括含氮和/或硫的杂环化合物,如三唑(例如苯并三唑)、取代噻二唑、咪唑、噻唑、四唑、羟基喹啉、噁唑啉、咪唑啉、噻吩、吡啶、吡唑、喹啉、苯并噁唑、二硫醇、噁唑、噁三唑、吡啶、呋喃、三嗪和其中任何一种或多种的衍生物。特定的缓蚀剂是下列结构所示的苯并三唑:



[0094] 其中 $R^8$ 不存在或是可为直链或支化、饱和或不饱和的 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烷基或取代烷基。其可含有在性质上为烷基或芳基的环结构和/或含有杂原子如N、O或S。合适的化合物的实例可包括苯并三唑、烷基取代的苯并三唑(例如甲基苯并三唑、乙基苯并三唑、己基苯并三唑、辛基苯并三唑等)、芳基取代的苯并三唑、烷基芳基-或芳基烷基取代的苯并三唑等,及其组合。例如,三唑可包含或是苯并三唑和/或烷基苯并三唑,其中烷基含有1至大约20个碳原子,或1至大约8个碳原子。优选的缓蚀剂可包含或是苯并三唑和/或甲基苯并三唑。

[0095] 附加地或替代性地,缓蚀剂可包括下列结构所示的取代噻二唑:





[0097] 其中 $R^9$ 和 $R^{10}$ 独立地为氢或烃基,该基团可以是脂族或芳族的,包括环状、脂环族、芳烷基、芳基和烷芳基。这些取代噻二唑衍生自2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑(DMTD)分子。在本领域中已经描述了DMTD的许多衍生物,任何这样的化合物可包括在本公开中使用的变速箱油中。例如,美国专利Nos.2,719,125、2,719,126和3,087,937描述了各种2,5-双-(炔二硫)-1,3,4-噻二唑的制备。

[0098] 再附加地或替代性地,缓蚀剂可包括一种或多种其它DMTD衍生物,如羧酸酯,其中 $R^9$ 和 $R^{10}$ 可经羰基连接到硫化物硫原子上。这些含硫酯的DMTD衍生物的制备描述在例如美国专利No.2,760,933中。通过DMTD与具有至少10个碳原子的 $\alpha$ -卤代脂族单羧酸的缩合制成的DMTD衍生物描述在例如美国专利No.2,836,564中。这种方法制得DMTD衍生物,其中 $R^9$ 和 $R^{10}$ 是 $\text{HOOCH}(\text{R}^{19})$ -( $\text{R}^{19}$ 是烃基)。通过这些末端羧酸基团的酰胺化或酯化进一步制成的DMTD衍生物也可用。

[0099] 2-炔基二硫代-5-巯基-1,3,4-噻二唑的制备描述在例如美国专利No.3,663,561中。

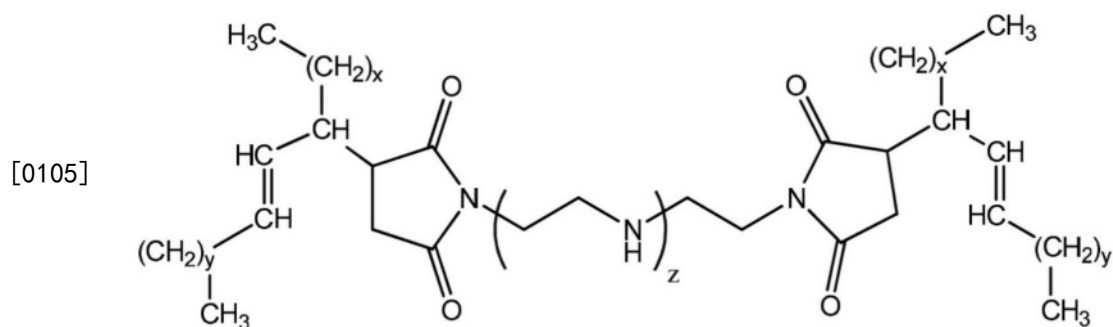
[0100] 一类特定的DMTD衍生物可包括2-炔基二硫代-5-巯基-1,3,4-噻二唑和2,5-双-炔基二硫代-1,3,4-噻二唑的混合物。这样的混合物可以商品名**HiTEC<sup>®</sup>** 4313出售并可购自Afton Chemical。

[0101] 缓蚀剂可以以任意有效量使用,但通常以基于变速箱油的质量为大约0.001至5.0质量%,例如0.005至3.0质量%,或0.01至1.0质量%的量使用。

[0102] 摩擦改进剂

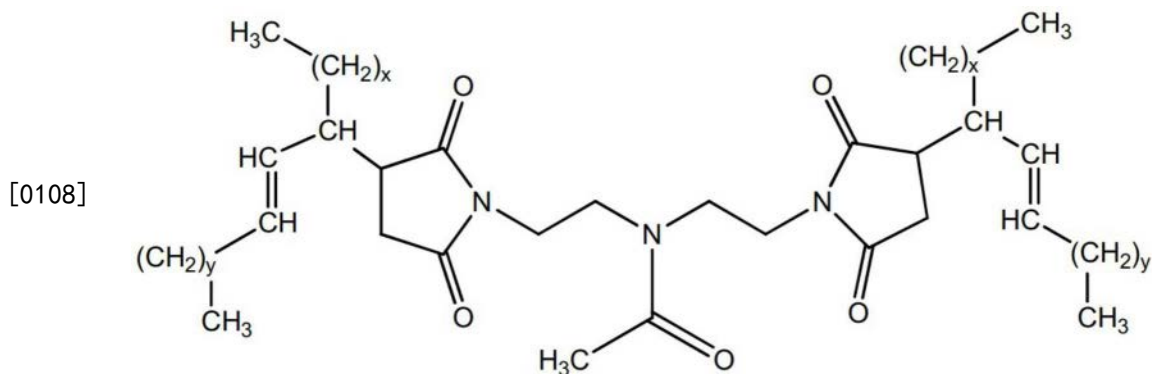
[0103] 摩擦改进剂可包括多亚乙基多胺和/或乙氧基化长链胺的衍生物。多亚乙基多胺的衍生物可有利地包括指定结构的琥珀酰亚胺或可以是简单酰胺。

[0104] 合适的衍生自多亚乙基多胺的琥珀酰亚胺可包括下列结构的那些:



[0106] 其中 $x+y$ 可为8至15且 $z$ 可以是0或1至5的整数,特别地,其中 $x+y$ 可为11至15(例如13)且 $z$ 可为1至3。此类摩擦改进剂的制备描述在例如美国专利No.5,840,663中。

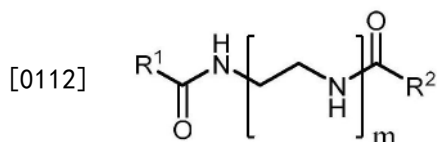
[0107] 上述琥珀酰亚胺可与乙酸酐后反应以形成以下列结构为例的摩擦改进剂(其中 $z=1$ ):



[0109] 这种摩擦改进剂的制备例如可见于美国专利申请公开No.2009/0005277。与其它试剂,例如硼化剂的后反应也是本领域中已知的。

[0110] 当存在时,这样的琥珀酰亚胺摩擦改进剂可以任意有效量使用。通常,它们可以变速箱油的0.1至10.0质量%,例如0.5至6.0质量%或2.0至5.0质量%的量使用。

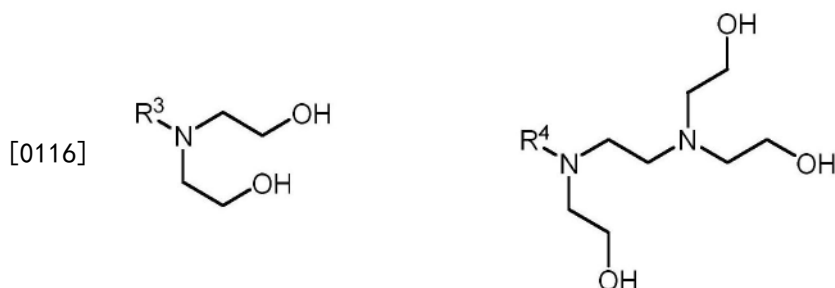
[0111] 替代性的简单酰胺的一个实例可具有下列结构:



[0113] 其中 $R^1$ 和 $R^2$ 可以是相同或不同的烷基。例如, $R^1$ 和 $R^2$ 可以是可为直链或支化的 $C_{14}$ 至 $C_{20}$ 烷基,且 $m$ 可以是1至5的整数。特别地, $R^1$ 和 $R^2$ 可以都衍生自异硬脂酸,且 $m$ 可以是4。

[0114] 当存在时,这样的简单酰胺摩擦改进剂可以任意有效量使用。通常,它们可以0.1至5.0质量%的量用于变速箱油,例如0.2至4.0质量%或0.25至3.0质量%。

[0115] 合适的乙氧基化胺摩擦改进剂可包括或是伯胺和/或二胺与环氧乙烷的反应产物。与环氧乙烷的反应可合适地使用化学计量进行,以使基本所有伯胺和仲胺可转化成叔胺。这样的胺可具有示例性结构:



[0117] 其中 $R^3$ 和 $R^4$ 可以是含有大约10至20个碳原子的烷基或含硫或氧键的烷基。示例性的乙氧基化胺摩擦改进剂可包括其中 $R^3$ 和/或 $R^4$ 可含有16至20个碳原子,例如16至18个碳原子的材料。这种类型的材料可购得并由Akzo Nobel以商品名**Ethomeen<sup>®</sup>**和**Ethoduomeen<sup>®</sup>**出售。来自Akzo Nobel的合适材料尤其可包括**Ethomeen<sup>®</sup> T/12**和**Ethoduomeen<sup>®</sup> T/13**。

[0118] 当存在时,这样的乙氧基化胺可以任意有效量使用。通常,它们可以大约0.01至1.0质量%的量用于变速箱油,例如0.05至0.5质量%或0.1至0.3质量%。

[0119] 但是,在一些实施方案中,特别在变速箱油组合物与混合动力或全电动发动机结

合使用的实施方案中,变速箱油组合物可任选基本不含摩擦改进剂,或基本不含本文所述的类型的摩擦改进剂。

#### [0120] 其它添加剂

[0121] 可任选将本领域中已知的其它添加剂添加到变速箱油中,如其它抗磨剂、极压添加剂、粘度改进剂等。它们通常公开在例如C.V.Smallheer和R.Kennedy Smith著的“Lubricant Additives”,1967,第1-11页中。

#### [0122] 变速箱油组合物

[0123] 如本文中提到的,根据本公开的变速箱油组合物可有利地含有主要量的润滑油基础油料和次要量的添加剂组合,如在添加剂包中,其包含组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和任选共添加剂,如(无灰)分散剂、一种或多种抗氧化剂、一种或多种摩擦改进剂和(含钙和/或高碱性)清净剂,以及本文中列举的其它。这样的变速箱油组合物有利地可用于控制和/或减轻在车辆传动系统组件如手动变速箱的运行过程中的磨损。因此,本公开还包括一种控制和/或减轻手动变速箱中的磨损的方法,所述方法包括用根据本公开的变速箱油组合物润滑手动变速箱。此外,本公开还提供根据本公开的变速箱油组合物的用途,或更尤其是含有组分(i)、(ii)、(iii)和(iv)的组合的添加剂包在变速箱油组合物中控制和/或减轻用所述变速箱油组合物润滑的手动变速箱中的磨损的用途。

[0124] 该变速箱油组合物当用作润滑剂时可有利地表现出良好/优异的磨损性质。特别地,在根据ASTM D4172的四球磨损试验中,该组合物可表现出一种、一些或所有下列性质。该组合物可表现出0.40mm或更小,例如0.36mm或更小、0.35mm或更小、0.33mm或更小或0.31mm或更小的在大约1小时试验持续期后的平均磨痕。该组合物可表现出小于0.48mm,例如小于0.44mm、小于0.40mm、小于0.37mm或小于0.35mm的在大约2小时试验持续期后的平均磨痕。与除含有组分(i)、(ii)、(iii)和(iv)的仅两种或仅三种外相同的组合物相比,该组合物可表现出小至少10%,例如小至少15%、小至少20%、小至少25%、小至少35%或小至少45%的在大约1小时和/或2小时试验持续期后的平均磨痕。

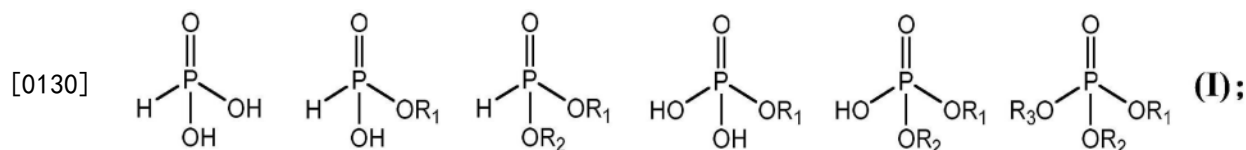
[0125] 附加地或替代性地,特别地,结构(I)的化合物(组分(i))、结构(II)的化合物(组分(ii))和组分(iii)的化合物可共同以有效地为变速箱油提供基于组合物的总质量为百万分之400至5000重量份、600至3300ppm、900至2700ppm或1000至2300ppm的磷的量存在于变速箱油组合物中。

[0126] 再附加地或替代性地,当在变速箱油组合物中存在硼时,如通过可能包括的任何(无灰)分散剂的硼化而存在硼时,该变速箱油组合物可特别表现出基于组合物的总质量为百万分之15至180质量份、20至150ppm、25至130ppm或30至120ppm的硼。

#### [0127] 附加实施方案

[0128] 附加地或替代性地,本公开可包括一个或多个下列实施方案。

[0129] 实施方案1.一种变速箱油组合物,其包含:主要量的润滑油基础油料;和次要量的添加剂包,所述添加剂包包含:(i)包含两种或更多种结构(I)的化合物的混合物:



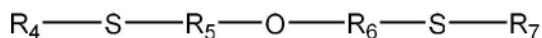
[0131] 其中基团 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 和 $\text{R}_3$ 独立地为具有1至18个碳原子的烷基或其中烷基链被硫醚键中

断的具有1至18个碳原子的烷基,条件是在混合物(i)中,至少一些基团 $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 是其中烷基链被硫醚键中断的具有1至18个碳原子的烷基;(ii)一种或多种结构(II)的化合物:



[0132]

(II)



[0133] 其中基团 $R_4$ 和 $R_7$ 独立地为具有1至12个碳原子的烷基且 $R_5$ 和 $R_6$ 独立地为具有2至12个碳原子的烷基键;(iii)一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物;和(iv)一种或多种油溶性或油分散性含钼化合物。

[0134] 实施方案2.根据实施方案1的变速箱油组合物,其中组分(i)和组分(ii)的化合物各自以基于组合物的总质量为0.1至2.0质量%、或0.1至1.2质量%、或0.1至0.8质量%、或0.2至0.6质量%的量存在于所述组合物中。

[0135] 实施方案3.根据实施方案1或实施方案2的变速箱油组合物,其中组分(i)和组分(ii)的化合物以2:1至1:2、或3:2至2:3、或4:3至3:4的质量比存在于所述组合物中。

[0136] 实施方案4.根据前述实施方案任一项的变速箱油组合物,其中组分(iii)以基于组合物的总质量为0.4至5.0质量%、或0.6至3.5质量%、或1.0至3.0质量%、或1.2至2.5质量%的量存在于所述组合物中。

[0137] 实施方案5.根据前述实施方案任一项的变速箱油组合物,其中组分(iii)为所述组合物提供基于组合物的总质量为百万分之400至4500质量份(ppm)的锌,或500至2500ppm的锌、或750至2000ppm的锌、或800至1600ppm的锌。

[0138] 实施方案6.根据前述实施方案任一项的变速箱油组合物,其中组分(iv)以基于组合物的总质量为0.1至2.0质量%、或0.1至1.5质量%、或0.2至1.2质量%、或0.2%至0.8质量%的量存在于所述组合物中。

[0139] 实施方案7.根据前述实施方案任一项的变速箱油组合物,其中组分(iv)为所述组合物提供基于组合物的总质量为百万分之50至1000质量份(ppm)的钼,或50至800ppm的钼、或100至650ppm的钼、或100至500ppm的钼。

[0140] 实施方案8.根据前述实施方案任一项的变速箱油组合物,其中组分(iv)包含二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、烷基黄原酸钼、烷基硫代黄原酸钼或其组合。

[0141] 实施方案9.根据前述实施方案任一项的变速箱油组合物,其中组分(iv)基本不含二烷基二硫代磷酸钼。

[0142] 实施方案10.根据前述实施方案任一项的变速箱油组合物,其中组分(iv)是二核或三核钼化合物。

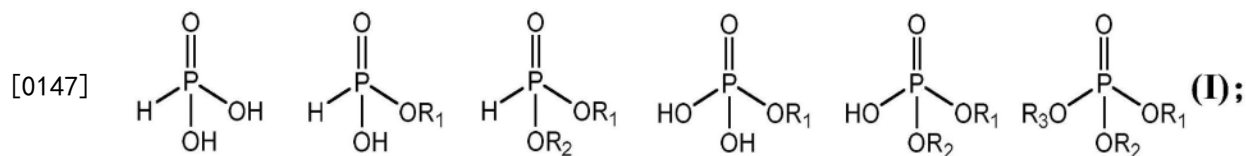
[0143] 实施方案11.根据前述实施方案任一项的变速箱油组合物,其进一步包含一种或多种无灰分散剂、含钙清净剂或其组合。

[0144] 实施方案12.根据前述实施方案任一项的变速箱油组合物,其中所述润滑油基础油料是第II类基础油料、第III类基础油料或其组合。

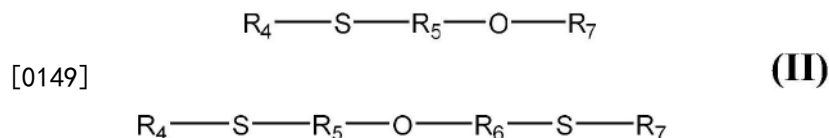
[0145] 实施方案13.根据前述实施方案任一项的变速箱油组合物,其中满足下列一项或多项:在根据ASTM D4172的四球磨损试验中,所述组合物表现出0.35mm或更小的在大约1小时试验持续期后的平均磨痕;在根据ASTM D4172的四球磨损试验中,所述组合物表现出小于0.40mm的在大约2小时试验持续期后的平均磨痕;和在根据ASTM D4172的四球磨损试验

中,与除含有组分(i)、(ii)、(iii)和(iv)的仅两种或仅三种外相同的组合物的表现相比,所述组合物表现出小至少20%的在大约1小时和/或2小时试验持续期后的平均磨痕。

[0146] 实施方案14.根据前述实施方案任一项的变速箱油组合物,其中所述组合物基本由下列组分组成:基于组合物的重量为75至97%的表现出2cSt至10cSt的通过ASTM D445测得的在100℃下的运动粘度(KV100)的润滑油基础油料;和基于组合物的重量为2.4至24%的添加剂包,其基本由下列组分组成:(i)基于组合物的总质量为0.1至2.0质量%、或0.1至1.2质量%、或0.1至0.8质量%、或0.2至0.6质量%的包含两种或更多种结构(I)的化合物的混合物:



[0148] 其中基团 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 和 $\text{R}_3$ 独立地为具有1至18个碳原子的烷基或其中烷基链被硫醚键中断的具有1至18个碳原子的烷基,条件是在混合物(i)中,至少一些基团 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 和 $\text{R}_3$ 是其中烷基链被硫醚键中断的具有1至18个碳原子的烷基;(ii)基于组合物的总质量为0.1至2.0质量%、或0.1至1.2质量%、或0.1至0.8质量%、或0.2至0.6质量%的一种或多种结构(II)的化合物:



[0150] 其中基团 $\text{R}_4$ 和 $\text{R}_7$ 独立地为具有1至12个碳原子的烷基且 $\text{R}_5$ 和 $\text{R}_6$ 独立地为具有2至12个碳原子的烷基键;(iii)基于组合物的总质量为0.4至5.0质量%、或0.6至3.5质量%、或1.0至3.0质量%、或1.2至2.5质量%的一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物;(iv)基于组合物的总质量为0.1至2.0质量%、或0.1至1.5质量%、或0.2至1.2质量%、或0.2%至0.8质量%的一种或多种油溶性或油分散性含钼化合物;(v)任选地,无灰分散剂;(vi)任选地,一种或多种抗氧化剂;(vii)任选地,一种或多种缓蚀剂;(viii)任选地,一种或多种摩擦改进剂;(ix)任选地,含钙清净剂;和(x)任选地,附加润滑油基础油料,其中满足下列一项或多项:所述组合物表现出基于组合物的总质量为400至4500ppm、或500至2500ppm、或750至2000ppm、或800至1600ppm的锌含量;所述组合物表现出基于组合物的总质量为50至1000ppm、或50至800ppm、或100至650ppm、或100至500ppm的钼含量;和所述组合物表现出基于组合物的总质量为400至5000ppm、或600至3300ppm、或900至2700ppm、或1000至2300ppm的磷含量,且其中满足下列一项或多项:在根据ASTM D4172的四球磨损试验中,所述组合物表现出0.35mm或更小的在大约1小时试验持续期后的平均磨痕;在根据ASTM D4172的四球磨损试验中,所述组合物表现出小于0.40mm的在大约2小时试验持续期后的平均磨痕;和在根据ASTM D4172的四球磨损试验中,与除含有组分(i)、(ii)、(iii)和(iv)的仅两种或仅三种外相同的组合物的表现相比,所述组合物表现出小至少20%的在大约1小时或2小时试验持续期后的平均磨痕。

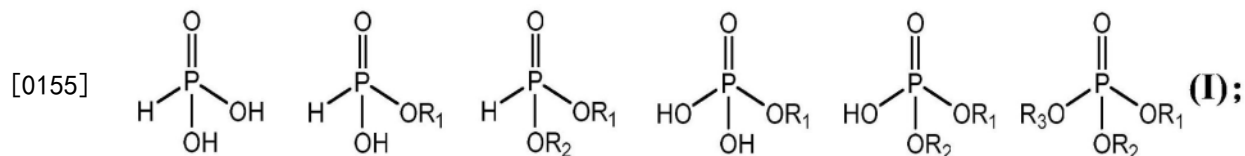
[0151] 实施方案15.根据实施方案14的变速箱油组合物,其中满足下列一项或多项:所述润滑油基础油料是第II类基础油料、第III类基础油料或其组合;所述添加剂包包含0.1至5

质量%的无灰分散剂;所述无灰分散剂包含由聚异丁烯基琥珀酸酐和多亚烷基多胺形成的聚异丁烯基琥珀酰亚胺,其中所述聚异丁烯基衍生自聚异丁烯并表现出大约750至大约5000道尔顿的数均分子量(Mn);所述添加剂包包含高碱性磷酸钙清净剂、高碱性水杨酸钙清净剂或其组合,所述清净剂为变速箱油组合物提供百万分之500至4500质量份的钙;所述添加剂包包含除来自组分(i)、(ii)、(iii)和(iv)的可充当抗氧化剂的任何化合物外的至少两种抗氧化剂;所述添加剂包包含一种或多种摩擦改进剂;除构成变速箱油组合物的主要部分的润滑油基础油料外,所述添加剂包包含润滑油基础油料;和所述变速箱油组合物表现出基于组合物的总质量为百万分之15至180质量份的硼含量。

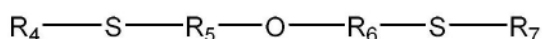
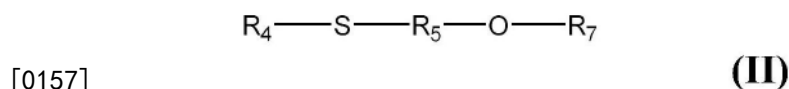
[0152] 实施方案16.一种控制或减轻手动变速箱中的磨损的方法,所述方法包括用根据前述实施方案任一项的变速箱油组合物润滑变速箱。

[0153] 实施方案17.根据前述实施方案任一项的变速箱油组合物在变速箱油组合物中控制或减轻用所述组合物润滑的变速箱中的磨损的用途。

[0154] 实施方案18.下列组分的组合在变速箱油组合物中控制或减轻用所述组合物润滑的变速箱中的磨损的用途:主要量的润滑油基础油料;和次要量的添加剂包,所述添加剂包包含:(i)包含两种或更多种结构(I)的化合物的混合物:



[0156] 其中基团 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 和 $\text{R}_3$ 独立地为具有1至18个碳原子的烷基或其中烷基链被硫醚键中断的具有1至18个碳原子的烷基,条件是在混合物(i)中,至少一些基团 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 和 $\text{R}_3$ 是其中烷基链被硫醚键中断的具有1至18个碳原子的烷基;(ii)一种或多种结构(II)的化合物:



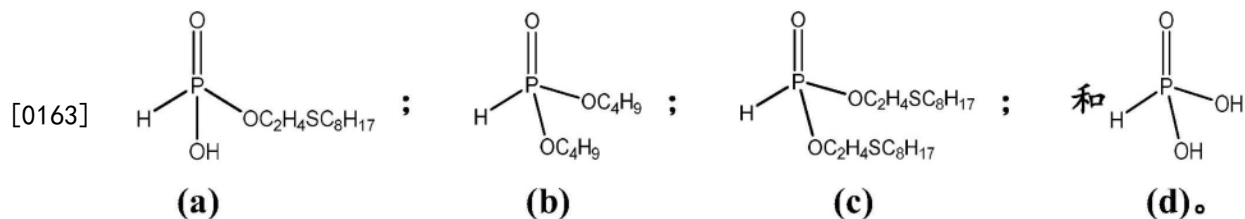
[0158] 其中基团 $\text{R}_4$ 和 $\text{R}_7$ 独立地为具有1至12个碳原子的烷基且 $\text{R}_5$ 和 $\text{R}_6$ 独立地为具有2至12个碳原子的烷基键;(iii)一种或多种二烷基二硫代磷酸锌化合物;和(iv)一种或多种油溶性或油分散性含钼化合物。

[0159] 现在仅作为非限制性实施例描述本发明。

[0160] 实施例

[0161] 使用下列组分形成根据本公开的低粘度变速箱油组合物。

[0162] 在构成根据本公开的低粘度变速箱油组合物的至少3.0重量%的化合物中,下列化合物符合组分(i)的结构(I):



[0164] 有至少三(3)种落在在组分(i)内的其它结构(I)化合物,但构成该组合物的少于

3.0重量%。化合物(a)和(c),即含有其中烷基链被硫醚键中断的烷基的化合物共同构成所有组分(i)结构(I)化合物的多于40质量%(例如多于45%)。

[0165] 在构成根据本公开的低粘度变速箱油组合物的至少3.0重量%的化合物中,下列化合物符合组分(ii)的结构(II):



[0166]

(e)

(f)。

[0167] 有至少两(2)种落在组分(ii)的结构(II)内的其它化合物,但构成该组合物的少于3.0重量%。

[0168] 组分(iii)是二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP),其中大约85%的烷基是仲 $\text{C}_8$ 烷基且其余~15%是 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 和/或 $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ 烷基。

[0169] 组分(iv)是三核二烷基二硫代氨基甲酸钼,其中二烷基含有8至18个碳。

[0170] 组分(i)的化合物的混合物可通过将亚磷酸二丁酯(~194克,~2摩尔)置于配有回流冷凝器、搅拌棒和氮气鼓泡器的圆底四颈烧瓶中制备。然后可用氮气吹扫烧瓶,密封并启动搅拌器。然后可在真空下将亚磷酸二丁酯加热到~150℃并保持在温度下,同时可经一段时间如大约1小时加入羟乙基正辛基硫醚(~280克,~2摩尔)。在加入羟乙基正辛基硫醚后可继续加热直至不再生成丁醇。然后可冷却反应混合物并获得混合产物。

[0171] 组分(ii)的化合物的混合物可通过在配有顶置接收器、搅拌棒和氮气鼓泡器的圆底四颈烧瓶中合并羟乙基正辛基硫醚(~190克,~1摩尔)和正丁醇(~74克,~1摩尔)制备。然后可加入催化量的合适酸催化剂(例如亚磷酸)。然后可用氮气吹扫烧瓶,密封并启动搅拌器。然后可在大致大气压下将反应混合物加热到~150℃并保持在此直至可在接收器中收集~0.5摩尔水(~9克)。然后可冷却反应混合物以获得产物。

[0172] 下表1详述制备的变速箱油。组分(i)、(ii)、(iii)和(iv)的量以质量%表示,且磷、硫和钼含量以百万分之质量份数表示,都基于组合物的质量计。“其它添加剂”是在变速箱油组合物中典型的共添加剂的组合,并包括但不限于无灰分散剂(硼化)、抗氧化剂、缓蚀剂、摩擦改进剂、高碱性磺酸钙清净剂和基础油料稀释剂。各实施例中所用的“其它添加剂”的量的变化是要平衡其它组分的量并且仅归因于基础油料稀释剂的量的差异。组分(i)、(ii)、(iii)和(iv)以及其它添加剂在本文中统称为添加剂包。添加剂包中的所有活性(非稀释剂)组分在各实施例中以大致相等的浓度使用。所用基础油料稀释剂是KV100为~4.0cSt( $\text{mm}^2/\text{sec}$ )的第II类和/或第III类基础油料。

[0173] 表1

[0174]

组分	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
(i) 结构(I)	0.29	1.13	0.00	0.29
(ii) 结构(II)	0.29	1.11	0.00	0.29
(iii) ZDDP	1.80	0.00	2.43	1.80
(iv) Mo化合物	0.45	0.45	0.45	0.00
其它添加剂	7.17	7.31	7.12	7.57
基础润滑油	余量	余量	余量	余量
磷[ppm]	1880	1880	1880	1880

锌 [ppm]	1580	0	2140	1580
钼 [ppm]	248	248	248	0
~1hr平均磨痕	0.30mm	0.41mm	0.37mm	0.43mm
~2hr平均磨痕	0.32mm	0.57mm	0.41mm	0.49mm

[0175] 实施例1是利用所有组分(i)、(ii)、(iii)和(iv)的实施例,而实施例2、3和4没有利用所有这些组分。例如,实施例2不含组分(iii)并因此基本无锌;实施例3不含组分(i)和(ii),但通过添加额外组分(iii)将其磷含量归一化为类似的水平;且实施例4不含组分(iv)并因此基本无钼。

[0176] 使用四球磨损试验测试各组合物。这一试验在润滑剂工业中常用(ASTM D4172)。试验机使用4个~1/2英寸(~1.3cm)直径的钢球,其中三个球装在圆形托架中并在试验持续期间保持静止。第四个球装在上方的卡盘中并与静止球承载接触。该试验涉及用待测试的组合物润滑球之间的接触,然后使第四个球在外加荷载下以指定旋转速度旋转所选持续时间。在试验结束时测量静止球上的磨痕的平均尺寸。磨痕的尺寸被认为指示受试流体提供磨损保护的能力,更小的平均磨痕指示更好的磨损保护。在~300N的外加荷载下在~1450rpm的旋转速度下运行试验。在~1小时试验持续期后和在~2小时试验持续期后测量磨痕。结果显示在表1的底部。

[0177] 从磨损试验结果清楚可见,实施例1(含有根据本公开的所有四种组分)表现出优异的磨损性能。与实施例2和3的比较表明,在组合物中的相同磷含量下,仅组分(i)+(ii)和仅组分(iii)(含磷组分)都没有表现得像含有组分(i)、(ii)和(iii)的组合的实施例1一样好。此外,与实施例4的比较表明,如果不存在组分(iv),组分(i)+(ii)的组合和组分(iii)之间的协同性能不明显。

[0178] 如下表2中所示配制另外三种油。这些类似于上述那些但不含任何其它添加剂。基础润滑油与上文相同。

[0179] 表2

[0180]

组分	实施例5	实施例6	实施例7
(i) 结构(I)	0.29	0.29	0.29
(ii) 结构(II)	0.29	0.29	0.29
(iii) ZDDP	1.80	0.00	1.80
(iv) Mo化合物	0.45	0.45	0.00
其它添加剂	0.00	0.00	0.00
基础润滑油	余量	余量	余量
磷 [ppm]	1880	440	1880
锌 [ppm]	1580	0	1580
钼 [ppm]	248	248	0
~2hr平均磨痕	0.45mm	0.88mm	0.88mm

[0181] 实施例5和7是上述实施例1和4的重复,但没有任何其它添加剂。实施例6是上述实施例2的重复,但具有较低浓度的组分(i)和(ii)(类似于实施例5和7中的水平),也不含任何其它添加剂。可以看出,实施例5利用所有组分(i)、(ii)、(iii)和(iv),而实施例6不含组分(iii)并因此基本无锌,实施例7不含组分(iv)并因此基本无钼。



[0182] 使用与用于上述实施例1-4的相同四球磨损试验和条件测试这些组合物。表2中的结果表明,实施例5(含有根据本公开的所有四种组分)表现出可接受的磨损性能,即使没有变速箱油组合物中常见的任何其它添加剂。