



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104284968 B

(45)授权公告日 2017.03.22

(21)申请号 201380019526.8

(22)申请日 2013.02.14

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104284968 A

(43)申请公布日 2015.01.14

(30)优先权数据

1251393 2012.02.15 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.10.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/053012 2013.02.14

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/120965 FR 2013.08.22

(73)专利权人 道达尔销售服务公司

地址 法国皮托

(72)发明人 A.波菲特 G.波维尔

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 凌志军

(51)Int.Cl.

C10M 141/10(2006.01)

C10N 30/04(2006.01)

C10N 30/06(2006.01)

C10N 30/08(2006.01)

C10N 30/10(2006.01)

C10N 30/12(2006.01)

C10N 10/04(2006.01)

C10N 10/12(2006.01)

C10N 40/04(2006.01)

(56)对比文件

US 5674820 A, 1997.10.07,

US 2009/0011964 A1, 2009.01.08,

审查员 宋佳

权利要求书5页 说明书21页

(54)发明名称

用于传动装置的润滑组合物

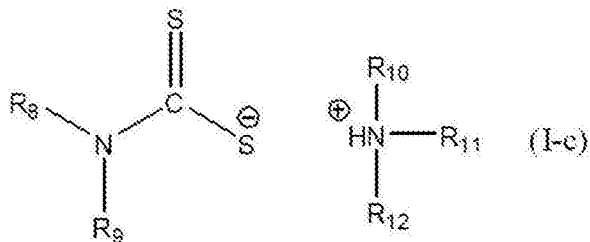
(57)摘要

本发明涉及润滑组合物,其包括至少一种基础油、至少一种包括二硫代氨基甲酸根基团的化合物、至少一种包括亚磷酸酯基团的化合物和至少一种包括二硫代磷酸根基团的化合物。所述润滑组合物同时具有良好的抗磨性和极压性、低的摩擦系数和良好的防卡咬性。所述润滑组合物可用于润滑传动装置例如机动车的变速箱和车轴、优选手动变速箱。

1. 润滑组合物, 包括:

- 至少一种基础油,
- 0.1-5质量%的至少一种包括二硫代氨基甲酸根基团的化合物,
- 0.1-5质量%的至少一种包括亚磷酸酯基团的化合物, 和
- 0.1-5质量%的至少一种包括二硫代磷酸根基团的化合物, 所述包括二硫代氨基甲酸根基团的化合物为如下的混合物:

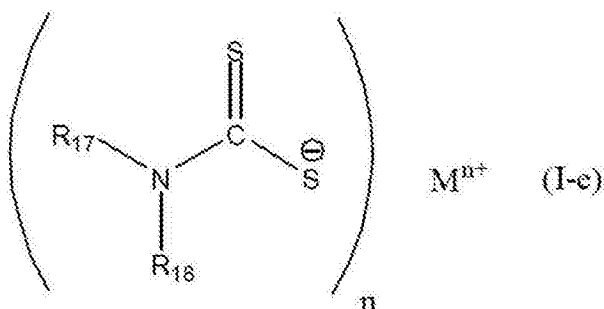
- 至少一种通式 (I-c) 的二硫代氨基甲酸胺



其中

- R₈和R₉彼此独立地表示包括3-18个碳原子的任选地取代的含烃基团,
- R₁₀、R₁₁和R₁₂彼此独立地表示氢原子或3-18个碳原子的含烃基团, 理解R₁₀、R₁₁和R₁₂基团的至少一个不是氢原子, 和

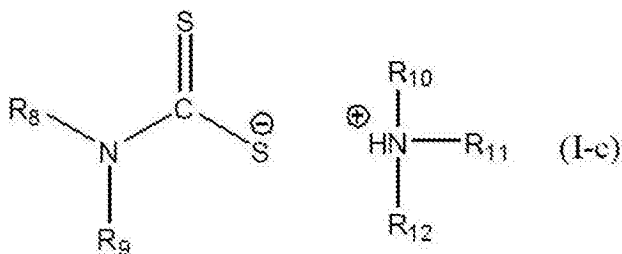
- 至少一种通式 (I-e) 的金属二硫代氨基甲酸盐,



其中R₁₇和R₁₈彼此独立地表示包括3-18个碳原子的任选地取代的含烃基团, M表示选自锌、钼和铈的金属阳离子且n为该金属阳离子的化合价。

2. 根据权利要求1的润滑组合物, 其中所述包括二硫代氨基甲酸根基团的化合物为如下的混合物:

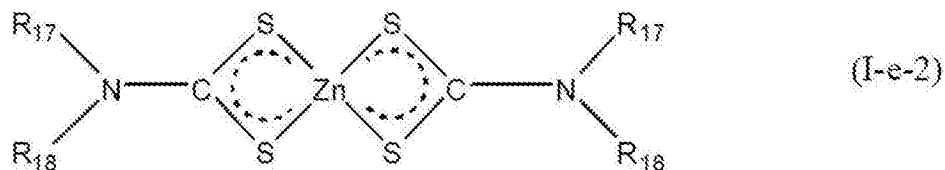
- 至少一种通式 (I-c) 的二硫代氨基甲酸胺



其中

- R₈和R₉彼此独立地表示包括3-18个碳原子的任选地取代的含烃基团,
- R₁₀、R₁₁和R₁₂彼此独立地表示氢原子或3-18个碳原子的含烃基团, 理解R₁₀、R₁₁和R₁₂基团的至少一个不是氢原子, 和

- 至少一种通式 (I-e-2) 的金属二硫代氨基甲酸盐,



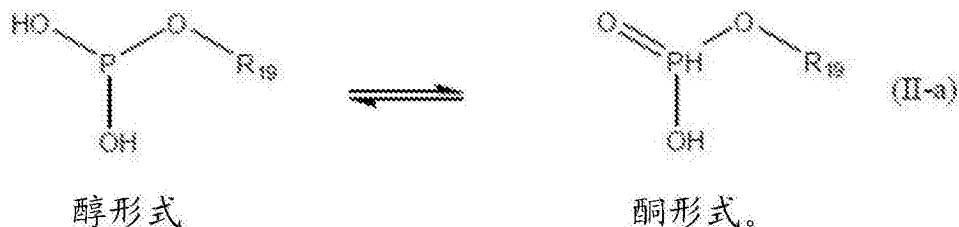
其中R₁₇和R₁₈彼此独立地表示线型烷基含烃基团。

3. 根据权利要求2的润滑组合物, 其中R₁₇和R₁₈彼此独立地表示包括5-12个碳原子的线型烷基。

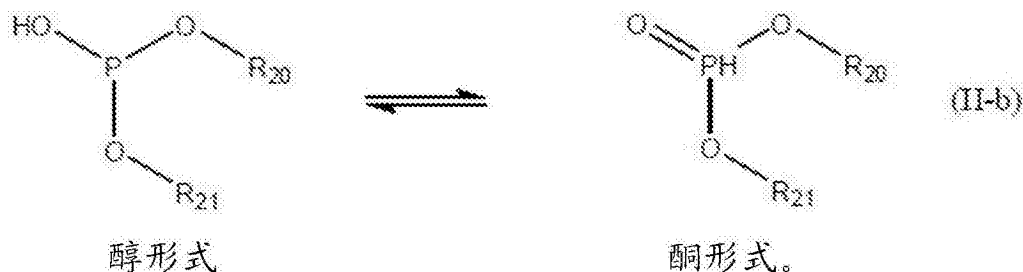
4. 根据权利要求1-3任一项的润滑组合物, 其包括0.1-3质量%的对应于式 (I-c) 的二硫代氨基甲酸胺和对应于式 (I-e) 的金属二硫代氨基甲酸盐的混合物, 相对于所述组合物的总质量。

5. 根据权利要求1-3任一项的润滑组合物, 其中所述包括亚磷酸酯基团的化合物选自亚磷酸单酯、亚磷酸二酯或亚磷酸三酯, 其单独地或者以混合物使用。

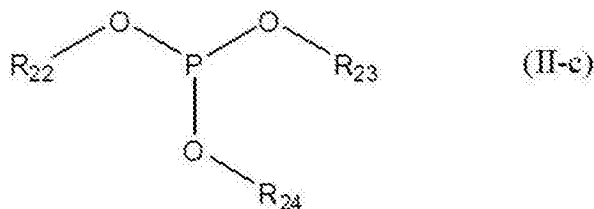
6. 根据权利要求5的润滑组合物, 其中所述亚磷酸单酯具有以其醇和/或酮形式的通式 (II-a), 其中R₁₉表示1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团:



7. 根据权利要求5的润滑组合物, 其中所述亚磷酸二酯具有以其醇和/或酮形式的通式 (II-b), 其中R₂₀和R₂₁彼此独立地表示1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团:



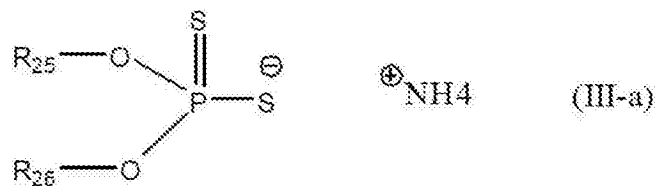
8. 根据权利要求5的润滑组合物, 其中所述亚磷酸三酯具有通式 (II-c), 其中R₂₂、R₂₃和R₂₄彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团:



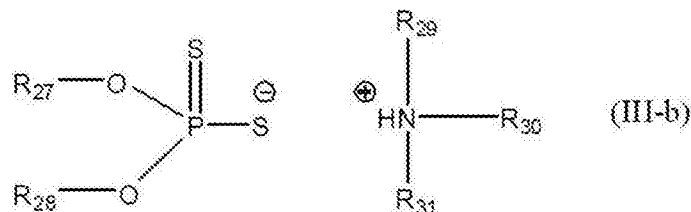
9. 根据权利要求1-3任一项的润滑组合物, 其中所述包括二硫代磷酸根基团的化合物选自由如下构成的组: 二硫代磷酸铵、二硫代磷酸胺、二硫代磷酸酯和金属二硫代磷酸盐, 其单独地或者以混合物使用。

10. 根据权利要求9的润滑组合物, 其中所述二硫代磷酸铵具有通式 (III-a), 其中R₂₅和

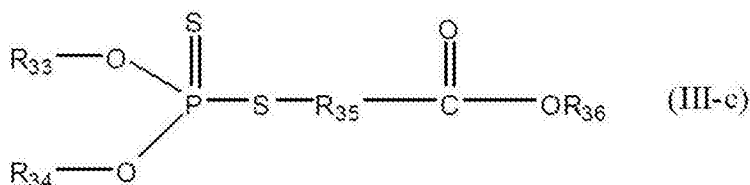
R₂₆彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团：



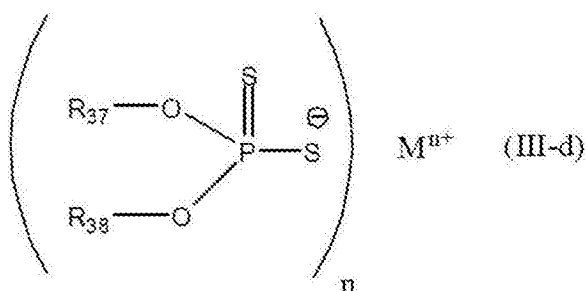
11. 根据权利要求9的润滑组合物, 其中所述二硫代磷酸胺具有通式 (III-b), 其中R₂₇和R₂₈彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团, R₂₉、R₃₀和R₃₁彼此独立地表示氢原子或1-30个碳原子的含烃基团, 理解R₂₉、R₃₀和R₃₁基团的至少一个不是氢原子:



12. 根据权利要求9的润滑组合物, 其中所述二硫代磷酸酯具有通式 (III-c), 其中R₃₃和R₃₄彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团, R₃₅和R₃₆彼此独立地表示包括1-18个碳原子的含烃基团:



13. 根据权利要求9的润滑组合物, 其中所述金属二硫代磷酸盐具有通式 (III-d), 其中R₃₇和R₃₈彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团, M表示金属阳离子且n为该金属阳离子的化合价:



14. 根据权利要求1-3任一项的润滑组合物, 其还包括选自由芳族胺或酚衍生物形成的组的抗氧化剂。

15. 根据权利要求1-3任一项的润滑组合物, 其还包括源自聚异丁烯的分散剂。

16. 根据权利要求1-3任一项的润滑组合物, 其还包括聚甲基丙烯酸酯型聚合物。

17. 根据权利要求1-3任一项的润滑组合物, 其具有4-40cSt的根据标准ASTM D445的在100℃的运动粘度。

18. 根据权利要求1的润滑组合物, 其包括0.2-4质量%的包括二硫代氨基甲酸根基团的化合物, 相对于润滑组合物的总质量。

19. 根据权利要求1的润滑组合物, 其包括0.3-2质量%的包括二硫代氨基甲酸根基团

的化合物,相对于润滑组合物的总质量。

20.根据权利要求1的润滑组合物,其包括0.5-1质量%的包括二硫代氨基甲酸根基团的化合物,相对于润滑组合物的总质量。

21.根据权利要求4的润滑组合物,其包括0.1-2质量%的对应于式(I-c)的二硫代氨基甲酸胺和对应于式(I-e)的金属二硫代氨基甲酸盐的混合物,相对于所述组合物的总质量。

22.根据权利要求4的润滑组合物,其包括0.5-2质量%的对应于式(I-c)的二硫代氨基甲酸胺和对应于式(I-e)的金属二硫代氨基甲酸盐的混合物,相对于所述组合物的总质量。

23.根据权利要求1的润滑组合物,其包括0.2-4质量%的包括亚磷酸酯基团的化合物,相对于润滑组合物的总质量。

24.根据权利要求1的润滑组合物,其包括0.3-2质量%的包括亚磷酸酯基团的化合物,相对于润滑组合物的总质量。

25.根据权利要求1的润滑组合物,其包括0.5-1质量%的包括亚磷酸酯基团的化合物,相对于润滑组合物的总质量。

26.根据权利要求1的润滑组合物,其包括0.2-4质量%的包括二硫代磷酸根基团的化合物,相对于润滑组合物的总质量。

27.根据权利要求1的润滑组合物,其包括0.3-2质量%的包括二硫代磷酸根基团的化合物,相对于润滑组合物的总质量。

28.根据权利要求1的润滑组合物,其包括0.5-1质量%的包括二硫代磷酸根基团的化合物,相对于润滑组合物的总质量。

29.根据权利要求17的润滑组合物,其具有4.1-32.5cSt的根据标准ASTM D445的在100℃的运动粘度。

30.根据权利要求17的润滑组合物,其具有6-18.5cSt的根据标准ASTM D445的在100℃的运动粘度。

31.根据权利要求1-30任一项的润滑组合物用于润滑传动装置的用途。

32.根据权利要求31的用途,其中所述传动装置为机动车的变速箱、车轴。

33.根据权利要求32的用途,其中所述变速箱为手动变速箱。

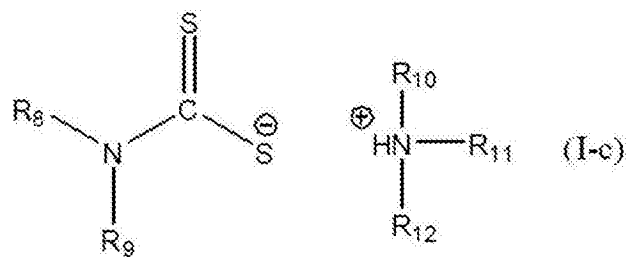
34.根据权利要求1-30任一项的润滑组合物用于降低车辆的燃料消耗的用途。

35.根据权利要求34的用途,其中所述车辆为机动车。

36.用于润滑机动车的传动装置的方法,所述方法包括使根据权利要求1-30任一项的润滑组合物与所述传动装置接触的步骤。

37.至少一种包括二硫代氨基甲酸根基团的化合物、至少一种包括亚磷酸酯基团的化合物和至少一种包括二硫代磷酸根基团的化合物在基础油中用于改善润滑组合物的磨损性、极压性、摩擦性和防卡咬性的用途,所述包括二硫代氨基甲酸根基团的化合物为如下的混合物:

- 至少一种通式(I-c)的二硫代氨基甲酸胺

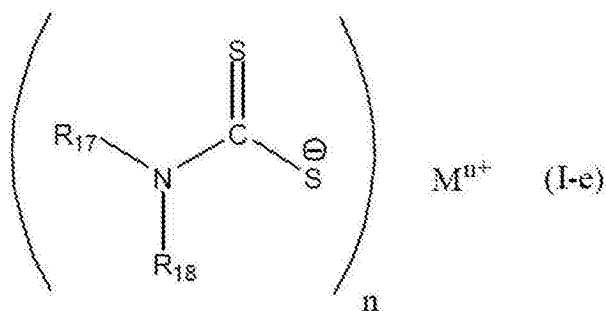


其中

-R₈和R₉彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团，

-R₁₀、R₁₁和R₁₂彼此独立地表示氢原子或1-30个碳原子的含烃基团，理解R₁₀、R₁₁和R₁₂基团的至少一个不是氢原子，和

- 至少一种通式 (I-e) 的金属二硫代氨基甲酸盐，



其中R₁₇和R₁₈彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团，M表示金属阳离子且n为该金属阳离子的化合价。

用于传动装置的润滑组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于传动装置(transmission)、特别是用于手动变速箱(gearbox)、车轴(axle)或双离合变速器的润滑组合物。根据本发明的润滑组合物特别地同时呈现出良好的极压性和抗磨性以及低的摩擦系数。

背景技术

[0002] 配制同时具有良好的极压性、良好的抗磨性和良好的摩擦性以及良好的防卡咬(anti-seizing)性的润滑组合物是非常困难的。因此,大多数润滑组合物仅同时具有这些性质中的两种。而且,尽管存在大量的抗磨添加剂、极压添加剂或者摩擦改性剂添加剂,但是不是全部都具有相同的效能,一些能够改善一种性质且同时使第二种性质更差。类似地,这些添加剂的化学是复杂的并且所述添加剂可彼此反应以形成对极压性、磨损性、摩擦性和卡咬性的影响基本上未知的新的化学物质。已知,添加剂例如二亚磷酸酯(其可为摩擦改性剂和抗磨组分两者)与用作极压剂的硫反应以形成例如硫代磷酸衍生物,其性质显著不同于原始分子的性质。因此,大量的极压组分与抗磨添加剂或摩擦改性剂反应以产生新型的化学实体。这些反应不受控制,最终产物的精确性质也不随着时间受监控。在不同的极压/抗磨/摩擦改性剂添加剂之间可发生相互作用并且所述相互作用可导致对包含添加剂的组合物的最终性质的反协同效应。

[0003] 文献US2009/011964、US5674820和US5872085描述了包括如下的润滑组合物:包括二硫代氨基甲酸根基团的化合物、包括亚磷酸酯基团的化合物和包括二硫代磷酸根基团的化合物。然而,这些文献均未具体表明,这样的组合使得可同时获得良好的极压性、抗磨性和摩擦性。此外,在这些文献中,未给出关于这些润滑组合物的防卡咬性的改善的指示。

发明内容

[0004] 本申请人公司已经开发了新型的润滑组合物,其包括至少四种必要的添加剂以同时获得良好的极压性、抗磨性、摩擦性和防卡咬性。

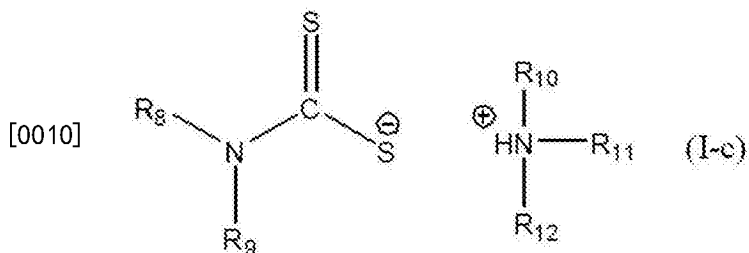
[0005] 添加剂的该特定组合基于如下的存在:至少一种包括金属二硫代氨基甲酸根基团的化合物,至少一种包括二硫代氨基甲酸胺基团的化合物、至少一种包括亚磷酸酯基团的化合物和至少一种包括二硫代磷酸根基团的化合物。

[0006] 包括至少一种包括金属二硫代氨基甲酸根基团的化合物、至少一种包括二硫代氨基甲酸胺基团的化合物、至少一种包括亚磷酸酯基团的化合物和至少一种包括二硫代磷酸根基团的化合物的根据本发明的润滑组合物同时具有良好的磨损性、极压性、摩擦性和防卡咬性。

[0007] 此外,在氧化和腐蚀方面,该润滑组合物也具有好的性质。

[0008] 本发明涉及润滑组合物,其包括至少一种基础油、至少一种包括二硫代氨基甲酸根基团的化合物、至少一种包括亚磷酸酯基团的化合物和至少一种包括二硫代磷酸根基团的化合物,所述包括二硫代氨基甲酸根基团的化合物为如下的混合物:

[0009] -至少一种通式(I-c)的二硫代氨基甲酸胺

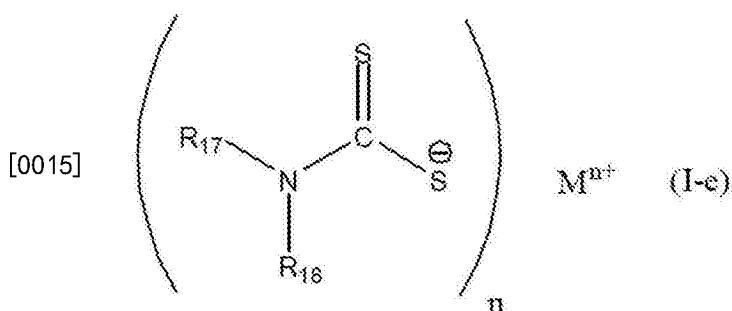


[0011] 其中

[0012] • R₈和R₉彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团，

[0013] • R₁₀、R₁₁和R₁₂彼此独立地表示氢原子或1-30个碳原子的含烃基团，理解R₁₀、R₁₁和R₁₂基团的至少一个不是氢原子，和

[0014] -至少一种通式(I-e)的金属二硫代氨基甲酸盐，

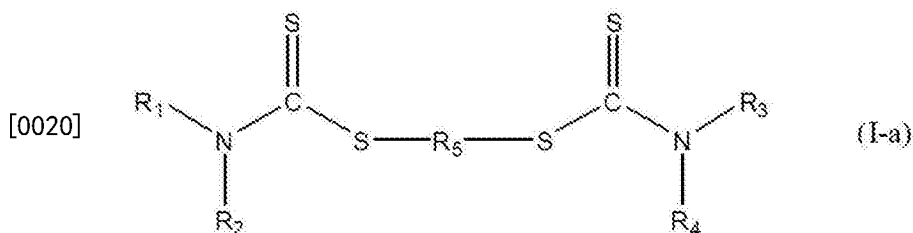


[0016] 其中R₁₇和R₁₈彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团，M表示金属阳离子且n为该金属阳离子的化合价。

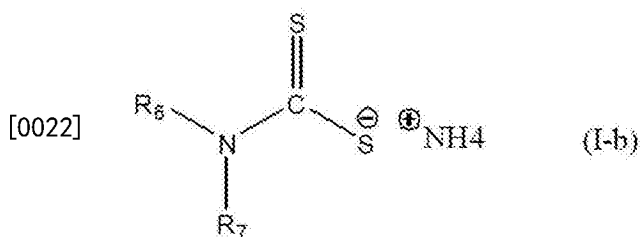
[0017] 在实施方式中，根据本发明的组合物还可包括另外的包括至少一个二硫代氨基甲酸根基团的化合物。

[0018] 优选地，该另外的包括二硫代氨基甲酸根基团的化合物选自由如下构成的组：双二硫代氨基甲酸酯、二硫代氨基甲酸铵和二硫代氨基甲酸酯，其单独地或者以混合物使用。

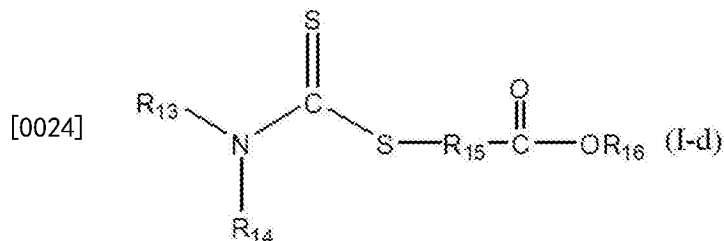
[0019] 优选地，所述双二硫代氨基甲酸酯具有式(I-a)，其中R₁、R₂、R₃和R₄彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团，R₅表示1-8个碳原子的含烃基团：



[0021] 优选地，所述二硫代氨基甲酸铵具有式(I-b)，其中R₆和R₇彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团：



[0023] 优选地,所述二硫代氨基甲酸酯具有式(I-d),其中 R_{13} 和 R_{14} 彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团, R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地表示1-18个碳原子的含烃基团:

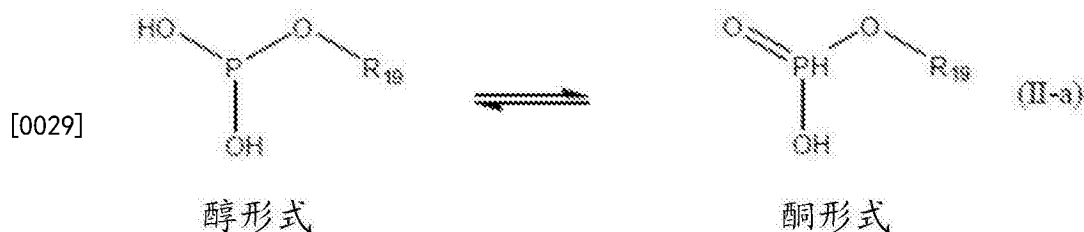


[0025] 优选地,所述润滑组合物包括相对于润滑组合物的总质量的0.1-5质量%、优选0.2-4%、更优先0.3-2%、甚至更优先0.5-1%的包括二硫代氨基甲酸根基团的化合物。

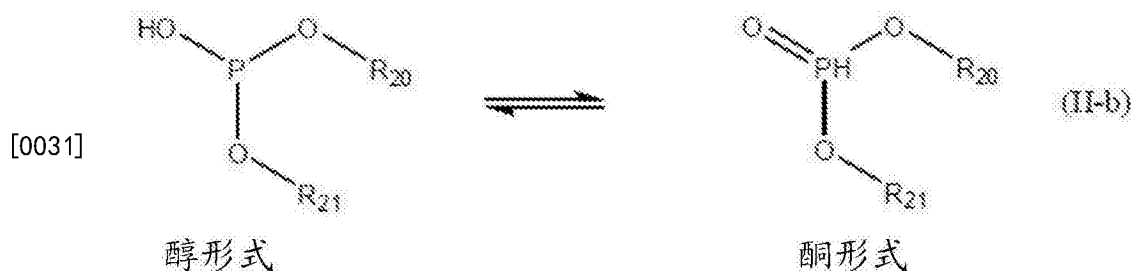
[0026] 优选地,所述润滑组合物包括0.1-3质量%、优选0.1-2质量%、有利地0.5-2质量%的对应于式(I-c)和(I-e)的化合物的混合物。

[0027] 优选地,所述包括亚磷酸酯基团的化合物选自亚磷酸单酯、亚磷酸二酯或亚磷酸三酯,其单独地或者以混合物使用。

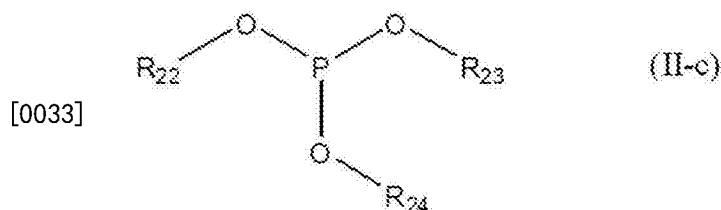
[0028] 优选地,所述亚磷酸单酯具有以其醇和/或酮形式的通式(II-a),其中 R_{19} 表示1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团:



[0030] 优选地,所述亚磷酸二酯具有以其醇和/或酮形式的通式(II-b),其中 R_{20} 和 R_{21} 彼此独立地表示1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团:



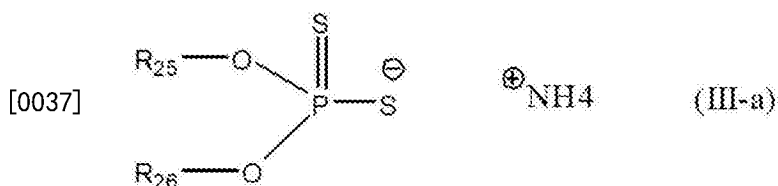
[0032] 优选地,所述亚磷酸三酯具有通式(II-c),其中 R_{22} 、 R_{23} 和 R_{24} 彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团:



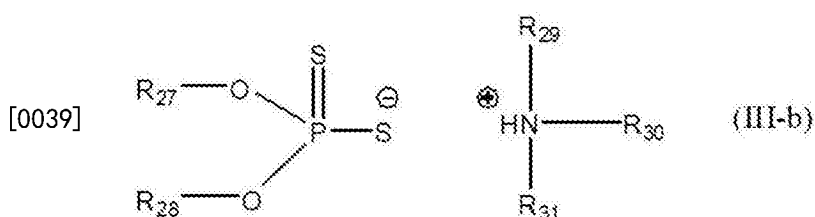
[0034] 优选地,所述润滑组合物包括相对于润滑组合物的总质量的0.1-5质量%、优选0.2-4%、更优先0.3-2%、甚至更优先0.5-1%的包括亚磷酸酯基团的化合物。

[0035] 优选地,所述包括二硫代磷酸根基团的化合物选自由如下构成的组:二硫代磷酸铵、二硫代磷酸胺、二硫代磷酸酯和金属二硫代磷酸盐,其单独地或者以混合物使用。

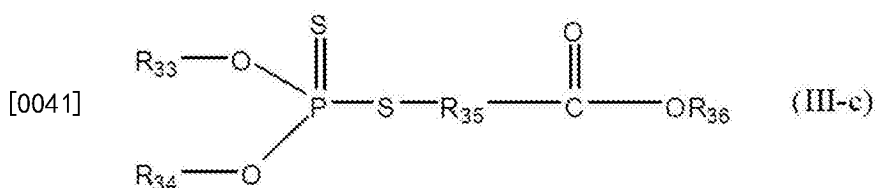
[0036] 优选地,所述二硫代磷酸铵具有通式(III-a),其中 R_{25} 和 R_{26} 彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团:



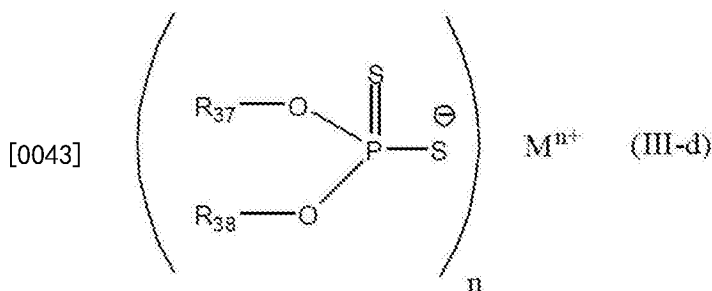
[0038] 优选地,所述二硫代磷酸胺具有通式(III-b),其中 R_{27} 和 R_{28} 彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团, R_{29} 、 R_{30} 和 R_{31} 彼此独立地表示氢原子或1-30个碳原子的含烃基团,理解 R_{29} 、 R_{30} 和 R_{31} 基团的至少一个不是氢原子:



[0040] 优选地,所述二硫代磷酸酯具有通式(III-c),其中 R_{33} 和 R_{34} 彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团, R_{35} 和 R_{36} 彼此独立地表示包括1-18个碳原子的含烃基团:



[0042] 优选地,所述金属二硫代磷酸盐具有通式(III-d),其中 R_{37} 和 R_{38} 彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团, M 表示金属阳离子且 n 为该金属阳离子的化合价:



[0044] 优选地,所述润滑组合物包括相对于润滑组合物的总质量的0.1-5质量%、优选0.2-4%、更优先0.3-2%、甚至更优先0.5-1%的包括二硫代磷酸根基团的化合物。

[0045] 优选地,所述润滑组合物还包括选自芳族胺或酚衍生物形成的组的抗氧化剂。在本发明意义内的酚衍生物指的是包括至少一个酚或苯氧基基团的任何化合物。

[0046] 优选地,所述润滑组合物还包括源自聚异丁烯的分散剂。

[0047] 优选地,所述润滑组合物还包括聚甲基丙烯酸酯型聚合物。

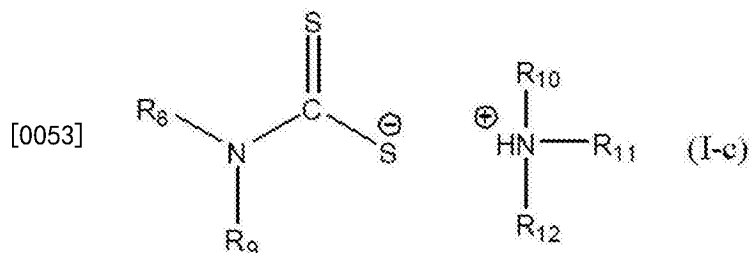
[0048] 优选地,所述润滑组合物具有4-40cSt、优选4.1-32.5cSt、优选6-18.5cSt的根据标准ASTM D445的在100℃的运动粘度。

[0049] 本发明还涉及如上定义的润滑组合物用于润滑传动装置例如机动车的变速箱、车轴、优选手动变速箱的用途。

[0050] 优选地,使用所述润滑组合物以减少车辆、特别是机动车的燃料消耗。

[0051] 本发明还涉及至少一种包括二硫代氨基甲酸根基团的化合物、至少一种包括亚磷酸酯基团的化合物和至少一种包括二硫代磷酸根基团的化合物在基础油中以改善润滑组合物的磨损性、极压性、摩擦性和防卡咬性的用途,所述包括二硫代氨基甲酸根基团的化合物为如下的混合物:

[0052] -至少一种通式(I-c)的二硫代氨基甲酸胺:

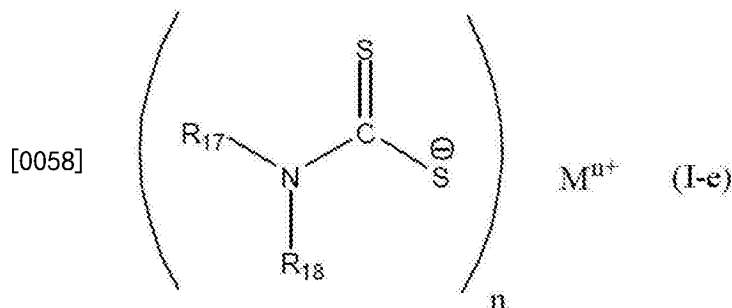


[0054] 其中:

[0055] • R₈和R₉彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团,

[0056] • R₁₀、R₁₁和R₁₂彼此独立地表示氢原子或1-30个碳原子的含烃基团,理解R₁₀、R₁₁和R₁₂基团的至少一个不是氢原子,和

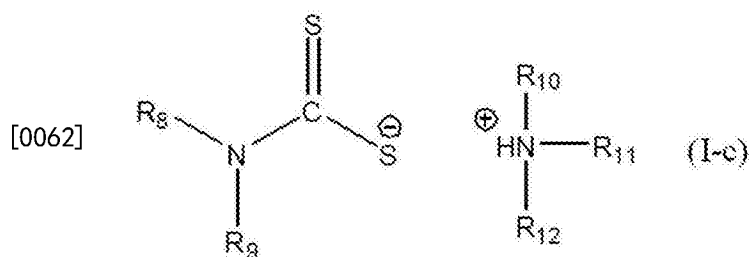
[0057] -至少一种通式(I-e)的金属二硫代氨基甲酸盐:



[0059] 其中R₁₇和R₁₈彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团,M表示金属阳离子且n为该金属阳离子的化合价。

[0060] 在本发明的实施方式中,所述润滑组合物基本上由如下构成:至少一种基础油、至少一种包括二硫代氨基甲酸根基团的化合物、至少一种包括亚磷酸酯基团的化合物和至少一种包括二硫代磷酸根基团的化合物,所述包括二硫代氨基甲酸根基团的化合物为如下的混合物:

[0061] -至少一种通式(I-c)的二硫代氨基甲酸胺:

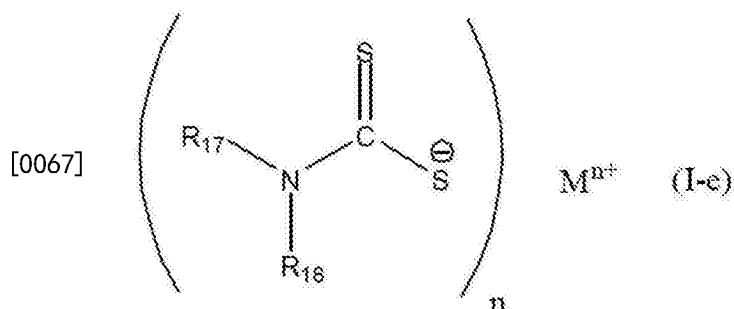


[0063] 其中：

[0064] • R₈和R₉彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团，

[0065] • R₁₀、R₁₁和R₁₂彼此独立地表示氢原子或1-30个碳原子的含烃基团,理解R₁₀、R₁₁和R₁₂基团的至少一个不是氢原子,和

[0066] -至少一种通式(I-e)的金属二硫代氨基甲酸盐:



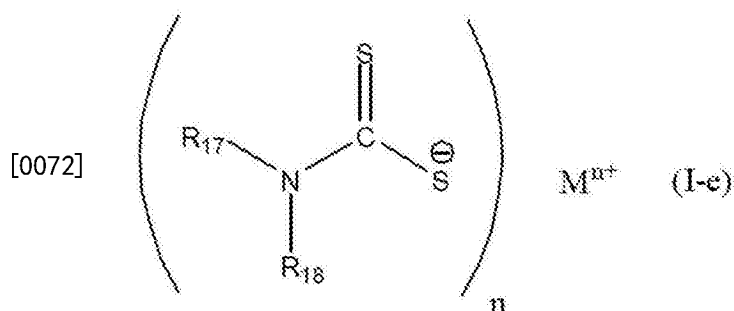
[0068] 其中R₁₇和R₁₈彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团,M表示金属阳离子且n为该金属阳离子的化合价.

具体实施方式

[0069] 二硫代氨基甲酸根化合物

[0070] 根据本发明的润滑组合物包括至少一种包括金属二硫代氨基甲酸盐基团的化合物和至少一种包括二硫代氨基甲酸胺基团的化合物。考虑到描述的简化,在本说明书的余下部分中,所述包括金属二硫代氨基甲酸盐基团的化合物被称为“金属二硫代氨基甲酸盐”和所述包括二硫代氨基甲酸胺的化合物被称为“二硫代氨基甲酸胺”。

[0071] 所述金属二硫代氨基甲酸盐为通式(I-e)的金属二硫代氨基甲酸盐,其中R₁₇和R₁₈彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团,M表示金属阳离子且n为该金属阳离子的化合价:



[0073] 优选地,所述金属选自由如下构成的组:锌、铝、铜、铁、汞、银、镉、锡、铅、铋、铟、铬、钼、钴、镍、钨、钠、钙、镁、锰和砷。优选的金属为锌、钼和铋,优选锌和钼,优选锌。可

使用金属的混合物。所述金属二硫代氨基甲酸盐如以式(I-e)所表示的那样为中性的或者当存在化学计量过量的金属时为碱性的。

[0074] 优选地, R_{17} 和 R_{18} 彼此独立地表示包括2-24个碳原子、更优先3-18个碳原子、甚至更优先5-12个碳原子的任选地取代的含烃基团。

[0075] 优选地, R_{17} 和 R_{18} 彼此独立地表示未取代的含烃基团, 所述含烃基团能够为包括2-24个碳原子、更优先3-18个碳原子、甚至更优先5-12个碳原子的烷基、烯基、炔基, 苯基或苄基。

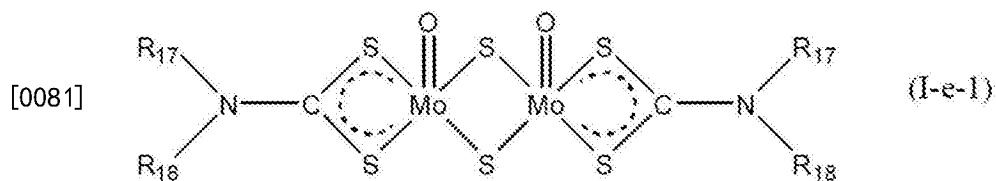
[0076] 优选地, R_{17} 和 R_{18} 彼此独立地表示包括2-24个碳原子、更优先3-18个碳原子、甚至更优先5-12个碳原子的线型或支化烷基含烃基团、更优先线型烷基含烃基团。

[0077] 优选地, R_{17} 和 R_{18} 彼此独立地表示任选地被一个或多个杂原子例如氧原子、氮原子、硫原子、磷原子取代, 优选地被一个或多个氧原子取代的含烃基团。

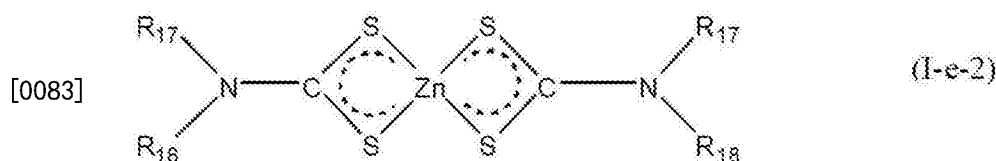
[0078] 可使用的金属二硫代氨基甲酸盐为本领域技术人员公知的化合物。在专利US2, 492, 314中描述了用于制备这些化合物的方法之一。这样的添加剂的供应商为例如Vanderbilt、Rhein Chemie、Adeka、King Industries。

[0079] 市售化合物为例如Vanlube[®] AZ、Vanlube[®] EZ、Vanlube[®] 73、Vanlube[®] 73Super Plus、Molyvan[®] A、Molyvan[®] 807、Molyvan[®] 822、Additin[®] RC6301、Additin[®] RC6320、Sakura-Lube[®] 200、Sakura-Lube[®] 165、Sakura-Lube[®] 525、Sakura-Lube[®] 600、Na-Lube[®] ADTC。

[0080] 优选地, 所述金属二硫代氨基甲酸盐为式(I-e-1)的钼二硫代氨基甲酸盐, 其中 R_{17} 和 R_{18} 具有与式(I-e)中相同的含义:

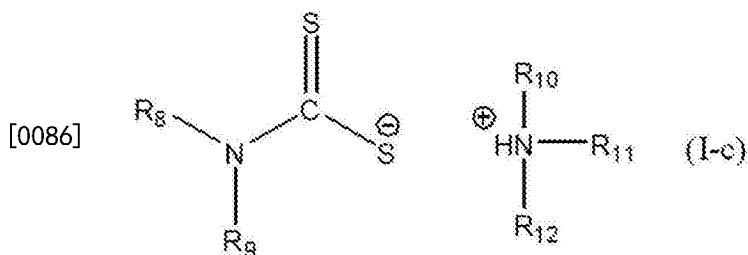


[0082] 优选地, 所述金属二硫代氨基甲酸盐为式(I-e-2)的二硫代氨基甲酸锌, 其中 R_{17} 和 R_{18} 具有与式(I-e)中相同的含义:



[0084] 特别优选的与式(I-e-2)对应的化合物为这样的: R_{17} 和 R_{18} 彼此独立地表示包括5-12个碳原子的线型烷基含烃基团, 且为例如, 二戊基二硫代氨基甲酸锌和二丁基二硫代氨基甲酸锌。

[0085] 所述二硫代氨基甲酸胺为通式(I-c)的二硫代氨基甲酸胺, 其中 R_8 和 R_9 彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团, R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 彼此独立地表示氢原子或1-30个碳原子的含烃基团, 理解 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 基团的至少一个不是氢原子:



[0087] 优选地, R_8 和 R_9 彼此独立地表示包括2-24个碳原子、更优先3-18个碳原子、甚至更优先5-12个碳原子的任选地取代的含烃基团。

[0088] 优选地, R_8 和 R_9 彼此独立地表示未取代的含烃基团, 所述含烃基团能够为包括2-24个碳原子、更优先3-18个碳原子、甚至更优先5-12个碳原子的烷基、烯基、炔基, 苯基或苄基。

[0089] 优选地, R_8 和 R_9 彼此独立地表示包括2-24个碳原子、更优先3-18个碳原子、甚至更优先5-12个碳原子的线型或支化烷基含烃基团、更优先线型烷基含烃基团。

[0090] 优选地, R_8 和 R_9 彼此独立地表示任选地被一个或多个杂原子例如氧原子、氮原子、硫原子、磷原子取代, 优选地被一个或多个氧原子取代的含烃基团。

[0091] 优选地, R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 彼此独立地表示2-24个碳原子、更优先3-18个碳原子、甚至更优先5-12个碳原子的含烃基团。

[0092] 特别优选的化合物为二戊基二硫代氨基甲酸二戊基胺和二丁基二硫代氨基甲酸二戊基胺。

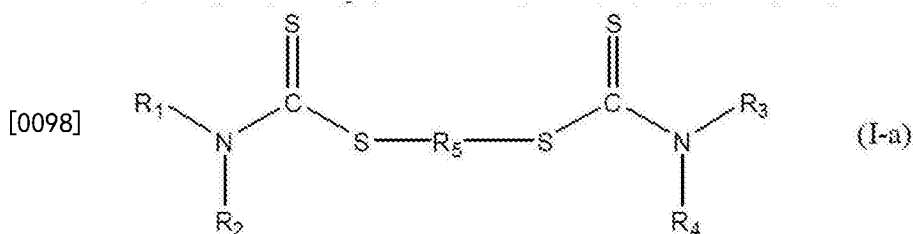
[0093] 市售化合物为例如 Vanlube[®] EZ。

[0094] 优选地, 所述二硫代氨基甲酸盐为上述式 (I-c) 和 (I-e-2) 的二硫代氨基甲酸盐的混合物。

[0095] 有利地, 所述二硫代氨基甲酸盐为二硫代氨基甲酸锌和二戊基二硫代氨基甲酸二戊基胺的混合物。

[0096] 在实施方式中, 根据本发明的组合物还可包括另外的包括二硫代氨基甲酸根基团的化合物。

[0097] 在第一实施方式中, 该另外的硫代氨基甲酸根化合物为通式 (I-a) 的双二硫代氨基甲酸酯, 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团, R_5 表示1-8个碳原子的含烃基团:



[0099] 优选地, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地表示包括2-24个碳原子、更优先3-18个碳原子、甚至更优先5-12个碳原子的任选地取代的含烃基团。

[0100] 优选地, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地表示未取代的含烃基团, 所述含烃基团能够为烷基、烯基、炔基、苯基或苄基。

[0101] 优选地, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地表示含烃基团线型或支化烷基、更优先线型烷基

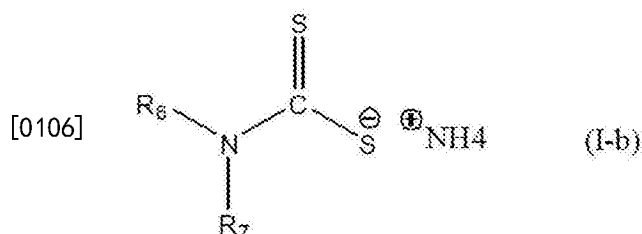
含烃基团。

[0102] 优选地, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地表示任选地被氧、氮、硫和/或磷原子、优选氧原子取代的含烃基团。

[0103] 优选地, R_5 表示2-6个碳原子的含烃基团。

[0104] 市售化合物为例如Vanlube[®] 7723或Additin[®] RC6340。

[0105] 在第二实施方式中, 该另外的二硫代氨基甲酸根化合物为通式(I-b)的二硫代氨基甲酸铵, 其中 R_6 和 R_7 彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团:



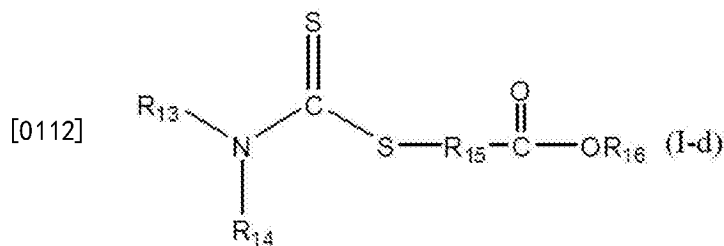
[0107] 优选地, R_6 和 R_7 彼此独立地表示包括2-24个碳原子、更优先3-18个碳原子、甚至更优先5-12个碳原子的任选地取代的含烃基团。

[0108] 优选地, R_6 和 R_7 彼此独立地表示未取代的含烃基团, 所述含烃基团能够为烷基、烯基、炔基、苯基或苄基。

[0109] 优选地, R_6 和 R_7 彼此独立地表示线型或支化烷基含烃基团、更优先线型烷基含烃基团。

[0110] 优选地, R_6 和 R_7 彼此独立地表示任选地被氧、氮、硫和/或磷原子取代, 优选地被氧原子取代的含烃基团。

[0111] 在第三实施方式中, 该另外的二硫代氨基甲酸根化合物为通式(I-d)的二硫代氨基甲酸酯, 其中 R_{13} 和 R_{14} 彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团, R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地表示包括1-18个碳原子的含烃基团:



[0113] 优选地, R_{13} 和 R_{14} 彼此独立地表示包括2-24个碳原子、更优先3-18个碳原子、甚至更优先5-12个碳原子的任选地取代的含烃基团。

[0114] 优选地, R_{13} 和 R_{14} 彼此独立地表示未取代的含烃基团, 所述含烃基团能够为烷基、烯基、炔基、苯基或苄基。

[0115] 优选地, R_{13} 和 R_{14} 彼此独立地表示线型或支化烷基含烃基团、更优先线型烷基含烃基团。

[0116] 优选地, R_{13} 和 R_{14} 彼此独立地表示任选地被氧、氮、硫和/或磷原子取代, 优选地被氧原子取代的含烃基团。

[0117] 优选地, R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地表示2-6个碳原子的含烃基团。

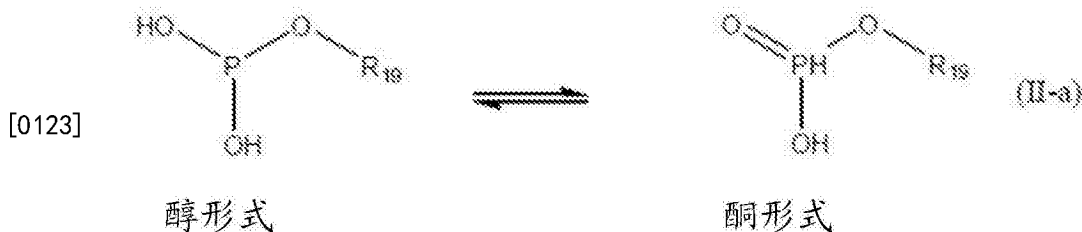
[0118] 亚磷酸酯

[0119] 根据本发明的润滑组合物包括至少一种包括亚磷酸酯基团的化合物。考虑到描述的简化,在本说明书的余下部分中,所述包括亚磷酸酯基团的化合物被称为“亚磷酸酯”。

[0120] 亚磷酸酯指的是这样的亚磷酸酯:其可为亚磷酸单酯、亚磷酸二酯或亚磷酸三酯,其单独地或者以混合物使用。

[0121] 发现所述亚磷酸单酯为处于平衡的两种形式:“酮”形式和“醇”形式。对于所述亚磷酸二酯同样如此。

[0122] 可使用的亚磷酸酯可为以其醇和/或酮形式的通式 (II-a) 的亚磷酸单酯,其中R₁₉表示1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团:



[0124] 优选地,R₁₉表示包括2-24个碳原子、更优先3-20个碳原子、甚至更优先4-18个碳原子、甚至更优先6-16个碳原子、甚至更优先8-12个碳原子的任选地取代的含烃基团。

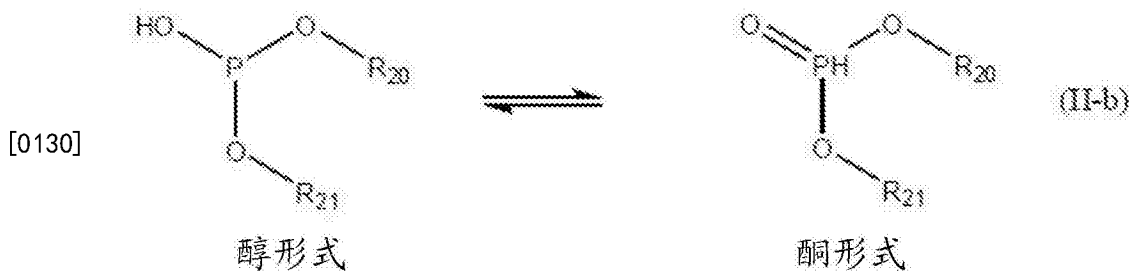
[0125] 优选地,R₁₉表示未取代的含烃基团,所述含烃基团能够为烷基、烯基、炔基、苯基或苄基。

[0126] 优选地,R₁₉表示线型或支化烷基含烃基团、更优先线型烷基含烃基团。

[0127] 优选地,R₁₉表示被氧、氮、硫和/或磷原子、优选氧原子取代的含烃基团。

[0128] 作为亚磷酸单酯的实例,可提及烷基(C₁₀)双酚A亚磷酸酯和烷基(C₁₂-C₁₅)双酚A亚磷酸酯。

[0129] 可使用的亚磷酸酯也可为其醇和/或酮形式的通式 (II-b) 的亚磷酸二酯,其中R₂₀和R₂₁彼此独立地表示1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团:



[0131] 优选地,R₂₀和R₂₁表示包括2-24个碳原子、更优先3-20个碳原子、甚至更优先4-18个碳原子、甚至更优先6-16个碳原子、甚至更优先8-12个碳原子的任选地取代的含烃基团。

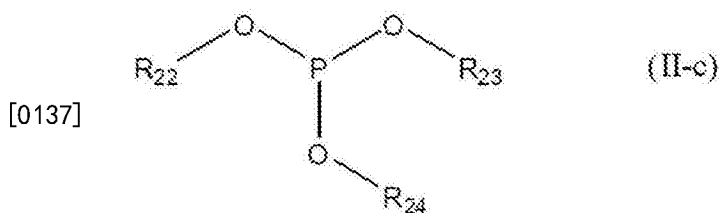
[0132] 优选地,R₂₀和R₂₁彼此独立地表示未取代的含烃基团,所述含烃基团能够为烷基、烯基、炔基、苯基或苄基。

[0133] 优选地,R₂₀和R₂₁彼此独立地表示线型或支化烷基含烃基团、更优先线型烷基含烃基团。

[0134] 优选地,R₂₀和R₂₁表示被氧、氮、硫和/或磷原子、优选氧原子取代的含烃基团。

[0135] 作为亚磷酸二酯的实例,可提及亚磷酸二甲酯、亚磷酸二乙酯、亚磷酸二异丙酯、亚磷酸二丁酯、亚磷酸二己酯、亚磷酸二环己酯、亚磷酸二异癸酯、亚磷酸二正辛酯、亚磷酸二苄酯、亚磷酸二苯酯、和亚磷酸二油烯基酯。

[0136] 可使用的亚磷酸酯也可通式 (II-c) 的亚磷酸三酯, 其中 R_{22} 、 R_{23} 和 R_{24} 彼此独立地表示包括 1-30 个碳原子的任选地取代的含烃基团:



[0138] 优选地, R_{22} 、 R_{23} 和 R_{24} 表示包括 2-24 个碳原子、更优先 3-20 个碳原子、甚至更优先 4-18 个碳原子、甚至更优先 6-16 个碳原子、甚至更优先 8-12 个碳原子的任选地取代的含烃基团。

[0139] 优选地, R_{22} 、 R_{23} 和 R_{24} 彼此独立地表示未取代的含烃基团, 所述含烃基团能够为烷基、烯基、炔基、苯基或苄基。

[0140] 优选地, R_{22} 、 R_{23} 和 R_{24} 彼此独立地表示线型或支化烷基含烃基团、更优先线型烷基含烃基团。

[0141] 优选地, R_{22} 、 R_{23} 和 R_{24} 表示被氧、氮、硫和/或磷原子、优选氧原子取代的含烃基团。

[0142] 作为亚磷酸三酯的实例, 可提及二苯基异癸基亚磷酸酯、二苯基异辛基亚磷酸酯、亚磷酸三(二甲基苯基)酯、二苯基(乙基己基)亚磷酸酯、苯基二异癸基亚磷酸酯、亚磷酸三异癸基酯、亚磷酸三月桂基酯、亚磷酸三苯基酯、三(一缩二丙二醇)亚磷酸酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、亚磷酸三(5-降冰片烯-2-甲基)酯、亚磷酸三(十三烷基)酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三异丙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三异辛酯、亚磷酸三苄基酯、亚磷酸三苯基酯、聚(一缩二丙二醇)苯基亚磷酸酯和三(一缩二丙二醇)亚磷酸酯。

[0143] 市售化合物为例如由 Rhodia 公司出售的 **Duraphos[®] AP230**、**Duraphos[®] AP240L**、**Duraphos[®] DBHP**、**Doverphos[®] 4**、**Doverphos[®] 10**、**Doverphos[®] 213**、**Doverphos[®] 6**、**Doverphos[®] 7**、**Doverphos[®] 8**、**Doverphos[®] 9**、**Doverphos[®] 11**、**Doverphos[®] 12**、**Doverphos[®] 613**、**Doverphos[®] 675**、**Doverphos[®] 49**、**Doverphos[®] 53**、**Doverphos[®] 72**、**Doverphos[®] 253**、**Doverphos[®] 271**、**Irgaphos[®] 0PH**、或者 **Rhodaphos[®]** 系列产品。

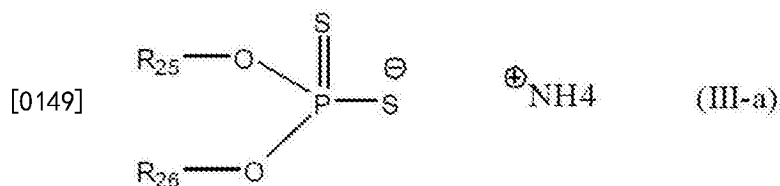
[0144] 根据本发明的润滑组合物包括相对于所述润滑组合物的总质量的 0.1-5 质量%、优选 0.2-4%、更优先 0.3-2%、甚至更优先 0.5-1% 的亚磷酸酯。

[0145] 二硫代磷酸根化合物

[0146] 根据本发明的润滑组合物包括至少一种包括二硫代磷酸根基团的化合物。考虑到描述的简化, 在本说明书的余下部分中, 所述包括二硫代磷酸根基团的化合物被称为“二硫代磷酸根化合物”。

[0147] 可使用的二硫代磷酸根化合物为选自由如下构成的组的二硫代磷酸根化合物: 二硫代磷酸铵、二硫代磷酸胺、二硫代磷酸酯和金属二硫代磷酸盐, 其单独地或者以混合物使用。二硫代磷酸铵、二硫代磷酸胺和二硫代磷酸酯具有为无灰的二硫代磷酸根化合物、特别是无锌的优点。

[0148] 在第一实施方式中,所述二硫代磷酸根化合物为通式(III-a)的二硫代磷酸铵,其中 R_{25} 和 R_{26} 彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团:



[0150] 优选地, R_{25} 和 R_{26} 彼此独立地表示包括2-24个碳原子、更优先3-18个碳原子、甚至更优先5-12个碳原子的任选地取代的含烃基团。

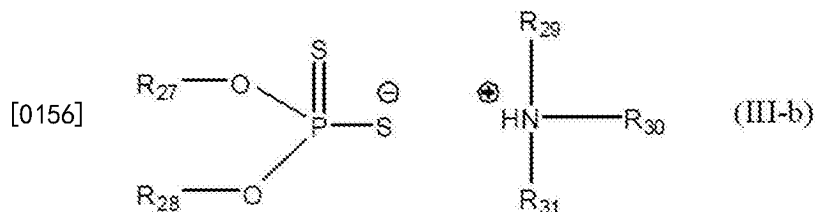
[0151] 优选地, R_{25} 和 R_{26} 彼此独立地表示未取代的含烃基团,所述含烃基团能够为烷基、烯基、炔基、苯基或苄基。

[0152] 优选地, R_{25} 和 R_{26} 彼此独立地表示线型或支化烷基含烃基团、更优先线型烷基含烃基团。

[0153] 优选地, R_{25} 和 R_{26} 彼此独立地表示任选地被氧、氮、硫和/或磷原子、优选氧原子取代的含烃基团。

[0154] 市售产品的实例为二甲基二硫代磷酸铵、二乙基二硫代磷酸铵、二丁基二硫代磷酸铵。

[0155] 在第二实施方式中,所述二硫代磷酸根化合物为通式(III-b)的二硫代磷酸胺,其中 R_{27} 和 R_{28} 彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团, R_{29} 、 R_{30} 和 R_{31} 彼此独立地表示氢原子或1-30个碳原子的含烃基团,理解 R_{29} 、 R_{30} 和 R_{31} 基团的至少一个不是氢原子:



[0157] 优选地, R_{27} 和 R_{28} 彼此独立地表示包括2-24个碳原子、更优先3-18个碳原子、甚至更优先5-12个碳原子的任选地取代的含烃基团。

[0158] 优选地, R_{27} 和 R_{28} 彼此独立地表示未取代的含烃基团,所述含烃基团能够为烷基、烯基、炔基、苯基或苄基。

[0159] 优选地, R_{27} 和 R_{28} 彼此独立地表示线型或支化烷基含烃基团、更优先线型烷基含烃基团。

[0160] 优选地, R_{27} 和 R_{28} 彼此独立地表示任选地被氧、氮、硫和/或磷原子取代,优选地被氧原子取代的含烃基团。

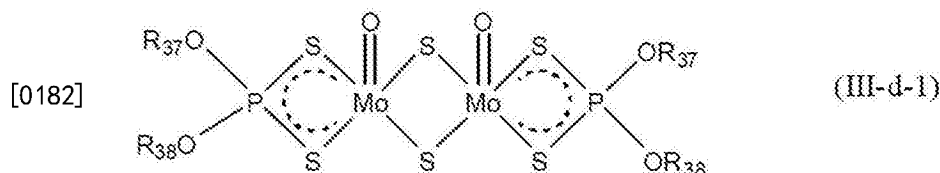
[0161] 优选地, R_{29} 、 R_{30} 和 R_{31} 彼此独立地表示2-24个碳原子、更优先3-18个碳原子、甚至更优先5-12个碳原子的含烃基团。

[0162] 市售化合物例如Additin[®] RC3880。

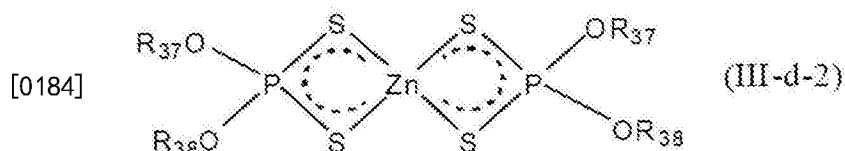
[0163] 在第三实施方式中,所述二硫代磷酸根化合物为通式(III-c)的二硫代磷酸酯,其中 R_{33} 和 R_{34} 彼此独立地表示包括1-30个碳原子的任选地取代的含烃基团, R_{35} 和 R_{36} 彼此独立

[0180] 市售化合物为例如 Additin[®] RC3038、Additin[®] RC3045、Additin[®] RC3048、Additin[®] RC3058、Additin[®] RC3080、Additin[®] RC3180、Additin[®] RC3212、Additin[®] RC3580、Kikulube[®] Z112、Lubrizol[®] 1371、Lubrizol[®] 1375、Lubrizol[®] 1395、Lubrizol[®] 5179、Oloa[®] 260、Oloa[®] 267。

[0181] 优选地,所述金属二硫代磷酸盐为式(III-d-1)的钼二硫代磷酸盐,其中R₃₇和R₃₈具有与式(III-d)中相同的含义:



[0183] 优选地,所述金属二硫代磷酸盐为式(III-d-2)的二硫代磷酸锌,其中R₃₇和R₃₈具有与式(III-d)中相同的含义:



[0185] 根据本发明的润滑组合物包括相对于所述润滑组合物的总质量的0.1-5质量%、优选0.2-4%、更优先0.3-2%、甚至更优先0.5-1%的二硫代磷酸根化合物。

[0186] 基础油

[0187] 根据本发明的润滑组合物可包含适于其用途的任何类型的润滑基础物,合成的或天然矿物的,动物或植物的。

[0188] 根据本发明的润滑组合物中使用的基础油(一种或多种)可为单独的或者以混合物形式的如下总结的根据API分类中定义的类别(或者它们的根据ATIEL分类的等同物)的I-V类的矿物或合成来源的油。

[0189]

	饱和物含量	硫含量	粘度指数(VI)
I 类矿物油	< 90%	> 0.03%	80 ≤ VI < 120
II 类加氢裂化油	≥ 90%	≤ 0.03%	80 ≤ VI < 120
III 类加氢裂化或加氢异构化油	≥ 90%	≤ 0.03%	≥ 120
IV 类	聚 α-烯烃(PAO)		
V 类	酯以及未包括在 I-IV 类的基础物中的其它基础物		

[0190] 根据本发明的矿物基础油包括通过如下获得的所有类型的基础物:原油的常压和真空蒸馏,之后进行精炼操作例如溶剂萃取(提取)、脱沥青、溶剂脱蜡、加氢处理、加氢裂化和加氢异构化、加氢精制。

[0191] 根据本发明的组合物的基础油也可合成油,例如,羧酸和醇的一些酯,或聚α-烯烃。用作基础油的聚α-烯烃例如由具有4-32个碳原子的单体(例如辛烯、癸烯)获得,且为根据标准ASTM D445的1.5-15cSt的在100℃的粘度。它们的重均分子量根据标准ASTM D5296

典型地为250-3000。也可使用合成油和矿物的混合物。

[0192] 关于使用特定的润滑基础物制造根据本发明的润滑组合物没有限制,除了如下之外:它们必须具有适合用于变速箱、特别是机动车变速箱、特别是手动变速箱的性质,特别是在粘度、粘度指数、硫含量、抗氧化性方面。

[0193] 优先地,所述润滑基础物占至少50质量%、优先地至少60%、或者还至少70%,相对于所述润滑组合物的总质量。典型地,它们占75-90质量%,相对于根据本发明的润滑组合物的总质量。

[0194] 优先地,根据本发明的润滑组合物包括根据API分类的I类和/或III类矿物基础物、或者IV类合成基础物。

[0195] 优先地,根据本发明的润滑组合物具有根据SAE J306分类的4-41cSt、优选4.1-32.5cSt的根据标准ASTM D445测量的在100℃的运动粘度。

[0196] 优选的等级为包括在等级75W和140之间的所有等级,特别是等级75W、75W80和75W90。

[0197] 优先地,根据本发明的润滑组合物具有大于120的粘度指数(VI)(标准ASTM2270)。

[0198] 其它添加剂

[0199] 根据本发明的润滑组合物还可包含所有类型的适合在用于传动装置的油的配方中使用的添加剂,例如选自聚合物、抗氧化剂、腐蚀抑制剂和分散剂的一种或多种添加剂,其以对于应用而言所需的通常水平存在。

[0200] 所述聚合物选自剪切稳定的聚合物,优选地选自由如下构成的组:乙烯和 α -烯烃共聚物、聚丙烯酸酯类例如聚甲基丙烯酸酯、烯烃共聚物(OCP)、乙烯丙烯二烯单体(EPDM)、聚丁烯、苯乙烯和烯烃共聚物(氢化的或未氢化的)、苯乙烯和丙烯酸酯共聚物。优选的聚合物为聚甲基丙烯酸酯(PMA)。

[0201] 优选的分散剂为聚异丁烯(PIB)、聚异丁烯琥珀酸酐以及聚异丁烯琥珀酸酐的胺衍生物(PIB琥珀酰亚胺)。

[0202] 优选的抗氧化剂为例如胺抗氧化剂、优选二苯基胺、特别是二烷基苯基胺例如辛基二苯基胺(octadiphenylamine)、苯基- α -萘基胺,或酚类抗氧化剂(二丁基羟基甲苯BHT和衍生物)或含硫的抗氧化剂(硫化的酚盐)。

[0203] 优选的防腐蚀添加剂为酚衍生物、特别是在邻位中被烷基取代的乙氧基化的酚衍生物。腐蚀抑制剂可为二巯基噻二唑衍生物。

[0204] 在本发明的实施方式中,所述润滑组合物包括:

[0205] -80-98.5%的基础油,

[0206] -0.5-3%的包括亚磷酸酯基团的化合物,

[0207] -0.5-3%的包括二硫代磷酸根基团的化合物,

[0208] -0.5-3%的包括二硫代氨基甲酸根基团的化合物,该化合物为至少一种如上所述的通式(I-c)的二硫代氨基甲酸胺和如上所述的通式(I-e)的金属二硫代氨基甲酸盐的混合物。

[0209] 在本发明的实施方式中,所述润滑组合物包括:

[0210] -80-98.5%的基础油,

[0211] -0.5-3%的包括亚磷酸酯基团的化合物,

[0212] -0.5-3%的包括二硫代磷酸根基团的化合物，

[0213] -0.5-3%的包括二硫代氨基甲酸根基团的化合物，该化合物为至少一种如上所述的通式(I-c)的二硫代氨基甲酸胺和如上所述的通式(I-e-2)的金属二硫代氨基甲酸盐的混合物。

[0214] 在本发明的实施方式中，所述润滑组合物包括：

[0215] -80-98%的基础油，

[0216] -0.5-3%的包括亚磷酸酯基团的化合物，

[0217] -0.5-3%的包括二硫代磷酸根基团的化合物，

[0218] -0.5-3%的包括二硫代氨基甲酸根基团的化合物，该化合物为至少一种如上所述的通式(I-c)的二硫代氨基甲酸胺和如上所述的通式(I-e)的金属二硫代氨基甲酸盐的混合物，

[0219] -0.5-3%的至少一种另外的添加剂。

[0220] 该另外的添加剂可选自上述的其它添加剂。

[0221] 优选地，该另外的添加剂可选自由如下构成的组：聚合物、抗氧化剂、腐蚀抑制剂、分散剂、及其混合物。

[0222] 优选地，该另外的添加剂为至少一种抗氧化剂和至少一种分散剂的混合物。

[0223] 优选地，所述其它添加剂为至少一种聚异丁烯琥珀酰亚胺和至少一种二烷基苯基胺的混合物。

[0224] 在本发明的实施方式中，所述润滑组合物基本上由如下组成：

[0225] -80-98.5%的基础油，

[0226] -0.5-3%的包括亚磷酸酯基团的化合物，

[0227] -0.5-3%的包括二硫代磷酸根基团的化合物，

[0228] -0.5-3%的包括二硫代氨基甲酸根基团的化合物，该化合物为至少一种如上所述的通式(I-c)的二硫代氨基甲酸胺和如上所述的通式(I-e)的金属二硫代氨基甲酸盐的混合物。

[0229] 在本发明的实施方式中，所述润滑组合物基本上由如下组成：

[0230] -80-98.5%的基础油，

[0231] -0.5-3%的包括亚磷酸酯基团的化合物，

[0232] -0.5-3%的包括二硫代磷酸根基团的化合物，

[0233] -0.5-3%的包括二硫代氨基甲酸根基团的化合物，该化合物为至少一种如上所述的通式(I-c)的二硫代氨基甲酸胺和如上所述的通式(I-e-2)的金属二硫代氨基甲酸盐的混合物。

[0234] 在本发明的实施方式中，所述润滑组合物基本上由如下组成：

[0235] -80-98%的基础油，

[0236] -0.5-3%的包括亚磷酸酯基团的化合物，

[0237] -0.5-3%的包括二硫代磷酸根基团的化合物，

[0238] -0.5-3%的包括二硫代氨基甲酸根基团的化合物，该化合物为至少一种如上所述的通式(I-c)的二硫代氨基甲酸胺和如上所述的通式(I-e)的金属二硫代氨基甲酸盐的混合物，

[0239] -0.5-3%的至少一种另外的添加剂。

[0240] 该另外的添加剂可选自上述的其它添加剂。

[0241] 优选地,该另外的添加剂可选自如下构成的组:聚合物、抗氧化剂、腐蚀抑制剂、分散剂、及其混合物。

[0242] 优选地,该另外的添加剂为至少一种抗氧化剂和至少一种分散剂的混合物。

[0243] 优选地,该另外的添加剂为至少一种聚异丁烯琥珀酰亚胺和至少一种二烷基苯基胺的混合物。

[0244] 本发明还涉及用于润滑传动装置例如机动车的变速箱、车轴、优选手动变速箱的方法,所述方法包括使如上定义的润滑组合物与传动装置例如变速箱接触的步骤。

[0245] 优选地,该方法使得可同时降低磨损、改善极压性、减少摩擦和改善润滑组合物的防卡咬性。有利地,该方法使得可降低车辆、特别是机动车的燃料消耗。

[0246] 在润滑组合物中使用这四种添加剂使得可同时降低磨损、改善极压性、降低摩擦系数和改善润滑组合物的防卡咬性。

[0247] 在优选实施方式中,所述润滑组合物包括至少一种基础油、至少一种式(I-e)的包括金属二硫代氨基甲酸盐基团的化合物、至少一种式(I-c)的包括二硫代氨基甲酸胺基团的化合物、至少一种包括亚磷酸酯基团的化合物、至少一种包括二硫代磷酸根基团的化合物、至少一种抗氧化剂和至少一种分散剂。抗氧化剂和分散剂的存在、且特别是分散剂的存在没有不利地影响极压性、磨损性、摩擦性和防卡咬性(它们仍然非常良好),且同时使得可保证优异的抗氧化性。令人惊讶地注意到,分散剂的使用使得可明显地改善抗氧化性。

[0248] 实施例:

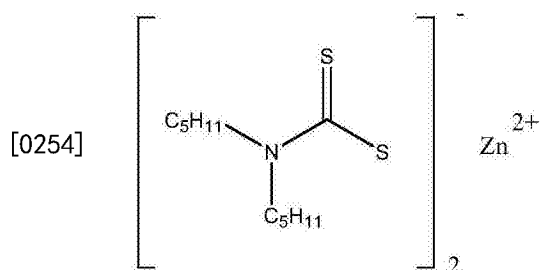
[0249] 实施例1.

[0250] 由以下制备润滑组合物1-7:

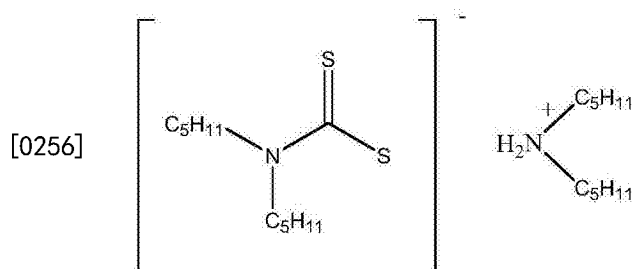
[0251] • 具有根据标准ASTM D445的6cSt的在100℃的粘度和根据标准ASTM2270的等于125的粘度指数的PAO型的IV类基础油,

[0252] • 二硫代氨基甲酸根化合物(Vanlube EZ),其为如下的混合物:

[0253] -下式的二戊基二硫代氨基甲酸锌



[0255] -和下式的二戊基二硫代氨基甲酸二戊基胺,



[0257] • 亚磷酸酯P₁, 其为亚磷酸二正辛酯,

[0258] • 二硫代磷酸根化合物, 3-[(二异丙氧基硫磷基) 硫] 丙酸乙酯。

[0259] 表I-润滑组合物1-7的质量组成(%)

[0260]

润滑组合物	1	2	3	4	5	6	7
基础油PAO6	99	99	99	98	98	98	97
二硫代氨基甲酸根化合物	1	—	—	1	1	—	1
亚磷酸酯P ₁	—	1	—	1	—	1	1
二硫代磷酸根化合物	—	—	1	—	1	1	1

[0261] 然后测量这些润滑组合物1-7的磨损性、极压性和摩擦性。

[0262] 表II-润滑组合物1-7的性质

[0263]

润滑组合物	1	2	3	4	5	6	7
磨损(mm) ¹	0.63	0.54	0.65	0.43	0.56	0.51	0.42
极压, 焊接载荷 (welding load)(daN) ²	80	90	100	90	120	110	110
摩擦系数 ³	0.346	0.125	0.052	0.084	0.113	0.080	0.067

[0264] ¹4B (4球) 磨损测试D551078

[0265] ²4B (4球) EP (极压) D551136

[0266] ³配方的摩擦性是使用Cameron-Plint TE-77往复摩擦计评价的。操作原理例如描述于A G Plint的出版物“Friction Force Measurement in Reciprocating Tribometers”中, 由STLE (Society of Tribologists and Lubrication Engineers) 于2011年出版。所使用的程序测量在可改变以再现在使用期间在变速箱的控制机构中遇到的摩擦条件的温度(60℃、100℃和140℃)、载荷(50、100、150和200N)和频率(5、10、20和40Hz)的条件下辊在平面(全部浸在测试润滑剂中)上的摩擦系数。辊在平面上的进程, 即, 往复行程运动, 固定为7mm。测试持续时间为10分钟。在这些测试条件下的摩擦降低使得可指示在用所研究的类型的润滑剂操作的变速箱的齿轮中在换齿轮(gear-changing)应力方面和在摩擦损失方面的降低。在不同温度下取得的摩擦系数的值(以 $\mu_{\min}$ 度量)对应于在测试的最后1分钟期间对于4种载荷平均取得的摩擦系数的最小值。

[0267] 润滑组合物1-6为包括对于本发明而言必要的三种添加剂的仅一种或两种的对照润滑组合物。润滑组合物1-6没有同时具有良好的抗磨性、极压性和摩擦性。仅润滑组合物7(其为根据本发明的润滑组合物)同时具有良好的抗磨性、极压性和摩擦性。

[0268] 实施例2.

[0269] 根据本发明的润滑组合物8-9则由如下制备:

[0270] • 具有根据标准ASTM D445的6cSt的在100℃的粘度和根据标准ASTM 2270的等于125的粘度指数的PAO型的IV类基础油,

[0271] • 二硫代氨基甲酸根化合物(Vanlube®EZ), 其为二戊基二硫代氨基甲酸锌和二戊基二硫代氨基甲酸二戊基胺的混合物,

[0272] • 亚磷酸酯P₁, 其为亚磷酸二正辛酯,

- [0273] • 二硫代磷酸根化合物, 3-[(二异丙氧基硫磷基) 硫] 丙酸乙酯。
- [0274] • 胺抗氧化剂, 具有C4和C8基团的二烷基化的二苯基胺,
- [0275] • 分散剂, 其为聚异丁烯衍生物、具体地聚异丁烯琥珀酰亚胺衍生物。
- [0276] 表III-润滑组合物7-9的质量组成(%)

[0277]

润滑组合物	7	8	9
基础油PAO6	97	96.5	96
二硫代氨基甲酸根化合物	1	1	1
亚磷酸酯	1	1	1
二硫代磷酸根化合物	1	1	1
抗氧化剂	—	0.5	0.5
分散剂	—	—	0.5

[0278] 然后(通过FZG测试) 测量这些润滑组合物7-9的极压性、氧化性和腐蚀性。

[0279] 表IV-润滑组合物7-9的性质

润滑组合物	7	8	9
FZG 测试(破坏载荷阶段(damage load stage)) ⁴	12	12	10
氧化			
在 100°C 的粘度增加(%) ⁵	+ 1.1	- 0.7	+ 1.1
不溶物的含量(质量%) ⁵	0.045	0.175	0.055
沉积物的含量(质量%) ⁶	*	*	0.11
钢腐蚀级别 ⁷	10	10	10
铜腐蚀级别 4h ⁸	1b	1b	1b
铜腐蚀级别 24h ⁸	1b	1b	1b

[0281] ⁴CEC L84 (A/16, 6R/120)

[0282] ⁵GFC T-021-A-90

[0283] ⁶GFC T-022-A-90

[0284] ⁷ASTM D665

[0285] ⁸ASTM D130至150°C

[0286] *沉积物含量太高而无法测量

[0287] 注意到, 组合物7-9具有非常令人满意的极压水平。组合物7和8给出12的破坏载荷阶段, 组合物9给出10的破坏载荷阶段。这些结果是与用参照油H获得的结果可比较的(且在组合物7和8的情况下更好), 参照油H具有9的破坏载荷阶段。该参照油H包括相对于油的质量的72质量%的I类基础油, 11质量%的聚甲基丙烯酸酯型聚合物, 8质量%的PAO, 8质量%的包括二烷基二硫代磷酸锌、亚磷酸二丁酯、亚磷酸芳基酯和作为抗氧化剂的二苯基胺的包(package)。润滑组合物7-9因此呈现出比该参照油H好的极压行为, 因为它们的失效(failure)在更高的载荷下出现。

[0288] 类似地, 润滑组合物7-9且尤其是组合物9具有低的对腐蚀(铜或钢) 和对氧化的敏

感性。

[0289] 实施例3

[0290] 对照润滑组合物10-15则由以下制备：

[0291] • 具有根据标准ASTM D445的6cSt的在100℃的粘度和根据标准ASTM2270的等于125的粘度指数的PAO型的IV类基础油，

[0292] • 二硫代氨基甲酸根化合物，其为二戊基二硫代氨基甲酸锌和二戊基二硫代氨基甲酸二戊基胺的混合物。该混合物与实施例1中使用的相同，

[0293] • 亚磷酸酯P₂，其为亚磷酸三苯酯，

[0294] • 因其极压性而已知的含硫的烯烃，Additin[®] RC2545。

[0295] 表V-润滑组合物1和10-15的质量组成(%)

[0296]

润滑组合物	1	10	11	12	13	14	15
基础油PAO6	99	99	99	98	98	98	97
二硫代氨基甲酸根化合物	1	—	—	1	1	—	1
亚磷酸酯P ₂	—	1	—	1	—	1	1
含硫的烯烃	—	—	1	—	1	1	1

[0297] 然后测量这些润滑组合物10-15的磨损性和极压性。

[0298] 表VI-润滑组合物10-15的性质

[0299]

润滑组合物	1	10	11	12	13	14	15
磨损(mm) ¹	0.63	0.46	0.63	0.50	0.59	0.75	0.71
极压,焊接载荷(daN) ²	80	70	100	70	120	80	100

[0300] ¹4B(4球) 磨损测试D551078

[0301] ²4B(4球) EP(极压) 测试D551136

[0302] Additin[®] RC2545为极压添加剂；其具有与根据本发明的组合物中使用的包括二硫代磷酸根基团的化合物相同的功能。

[0303] 然而，注意到，二硫代氨基甲酸根化合物、亚磷酸酯与含硫的烯烃而不是二硫代磷酸根化合物的组合未使得可同时获得良好的抗磨性和极压性。

[0304] 因此，当至少一种化合物被选择为具有与构成根据本发明的润滑组合物的化合物之一不同的化学结构但是具有相同功能(因此，属于另一系列添加剂的化合物)时，未观察到在三种性质抗磨、极压和摩擦方面的同时改善。

[0305] 实施例4.

[0306] 基于根据本发明的以上组合物7制备对比润滑组合物16，其中将金属二硫代氨基甲酸盐和二硫代氨基甲酸胺的混合物(Vanlube EZ)用二戊基二硫代氨基甲酸锌(Vanlube AZ)代替。

[0307] 表VII-润滑组合物7和16的质量组成

[0308]

润滑组合物	7	16
基础油 PAO6	97	97
金属二硫代氨基甲酸盐 + 二硫	1	

[0309]

代氨基甲酸胺		
金属二硫代氨基甲酸盐(Vanlube AZ)		1
亚磷酸酯	1	1
二硫代磷酸根化合物	1	1

[0310] 表VIII-润滑组合物7和16的性质

[0311]

润滑组合物	7	16
磨损 ¹	0.42	0.43
FZG测试(破坏载荷阶段) ⁴	12	9

[0312] ¹4B(4球)磨损测试D551078[0313] ⁴CEC L84(A/16,6R/120)

[0314] 结果显示,式(I-e)的金属二硫代氨基甲酸盐和式(I-c)的二硫代氨基甲酸胺的组合使得可非常显著地改善润滑组合物的防卡咬性,同时具有完全令人满意的抗磨性。

[0315] 应注意,润滑组合物中单独的式(I-e)的金属二硫代氨基甲酸盐的存在未使得可获得良好的防卡咬性。