



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 115210345 B

(45) 授权公告日 2024. 08. 13

(21) 申请号 202180018148.6	(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所 有限公司 11038 专利代理师 孙爱
(22) 申请日 2021.03.12	
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 115210345 A	(51) Int.Cl. C10M 169/04 (2006.01) C10N 10/02 (2006.01) C10N 10/12 (2006.01) C10N 30/06 (2006.01) C10N 30/10 (2006.01) C10N 30/12 (2006.01) C10N 30/00 (2006.01) C10N 40/02 (2006.01) C10N 40/25 (2006.01) C10N 40/00 (2006.01)
(43) 申请公布日 2022.10.18	
(30) 优先权数据 16/823,946 2020.03.19 US	
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2022.08.30	
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/IB2021/052067 2021.03.12	
(87) PCT国际申请的公布数据 W02021/186308 EN 2021.09.23	
(73) 专利权人 雪佛龙日本有限公司 地址 日本东京	(56) 对比文件 CN 102695784 A, 2012.09.26 US 2006229214 A1, 2006.10.12
(72) 发明人 久保浩一 渊正美 N·佐佐木 T·中川 S·太田	审查员 马雪 权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称
用于自动变速器的润滑油组合物

(57) 摘要
本发明整体涉及可用于自动变速器的润滑油组合物,特别是用于电池电动车辆(BEV)、混合动力车辆(HV)和插电式混合动力车辆(PHV)中的汽车自动变速器的变速器油。润滑剂不含金属化合物(例如,Ca、Mo或Zn),并且表现出高体积电阻率、磨损防护和铜耐腐蚀性。

1. 一种用于具有电动机和/或发电机的电池电动车辆 (BEV)、混合动力车辆 (HV) 和插电式混合动力车辆 (PHV) 的润滑油组合物, 其包含:

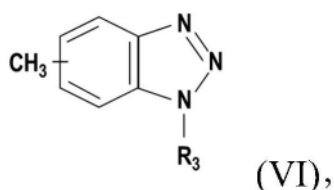
- a. 主要量的具有润滑粘度的油, 其在 100°C 下的运动粘度在 1.5 至 $20\text{mm}^2/\text{s}$ 的范围内;
- b. 磷抗磨添加剂, 其选自无机磷酸、酸性或中性亚磷酸酯、酸性或中性磷酸酯以及它们的胺盐或它们的组合;
- c. 基于氮的腐蚀抑制剂, 其中基于所述润滑油组合物的重量, 由所述腐蚀抑制剂提供给所述润滑油组合物的氮的总量为 20 至 125ppm ;
- d. 硫 EP 添加剂, 其中基于所述润滑油组合物的重量, 由所述硫 EP 添加剂提供给所述润滑油组合物的硫的总量为 300 至 1500ppm ;

其中所述润滑油组合物含有小于 50ppm 的金属并且在 80°C 下具有大于 $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 的体积电阻率。

2. 如权利要求 1 所述的润滑油组合物, 其中所述磷抗磨添加剂为亚磷酸酯、磷酸酯胺、磷酸或它们的组合。

3. 如权利要求 2 所述的润滑油组合物, 其中所述磷抗磨添加剂向所述润滑油组合物提供 100 至 1000ppm 的磷。

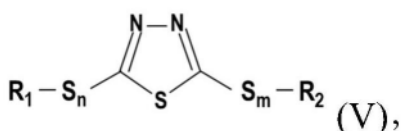
4. 如权利要求 1 所述的润滑油组合物, 其中所述腐蚀抑制剂具有以下结构:



其中 R_3 是氢或包含 1 至 20 个碳原子的烃基基团, 其任选地含有氧、硫或氮原子。

5. 如权利要求 1 所述的润滑油组合物, 其中所述腐蚀抑制剂是烷基化苯并三唑化合物、苯并三唑化合物或它们的组合。

6. 如权利要求 1 所述的润滑油组合物, 其中所述硫 EP 添加剂具有以下结构:



其中 R_1 和 R_2 各自独立地为氢原子或包含 6 至 18 个碳原子的烃基部分, m 为 2 , 并且 $n=2$ 。

7. 如权利要求 1 所述的润滑油组合物, 其中所述硫 EP 添加剂是支链二烷基噻二唑化合物、直链二烷基噻二唑化合物或它们的组合。

8. 如权利要求 1 所述的润滑油组合物, 其中基于所述润滑油组合物的重量, 由所述硫 EP 添加剂提供给所述润滑油组合物的硫的所述总量为 300 至 1200ppm 。

9. 一种在具有电动机和/或发电机的电池电动车辆 (BEV)、混合动力车辆 (HV) 和插电式混合动力车辆 (PHV) 的变速器系统中减少腐蚀和改善磨损防护的方法, 其包括用润滑油组合物润滑和操作所述变速器系统, 所述润滑油组合物包含:

- a. 主要量的具有润滑粘度的油, 其在 100°C 下的运动粘度在 1.5 至 $20\text{mm}^2/\text{s}$ 的范围内;
- b. 磷抗磨添加剂, 其选自无机磷酸、酸性或中性亚磷酸酯、酸性或中性磷酸酯以及它们的胺盐或它们的组合;

c. 基于氮的腐蚀抑制剂, 其中基于所述润滑油组合物的重量, 由所述腐蚀抑制剂提供给所述润滑油组合物的氮的总量为20至125ppm;

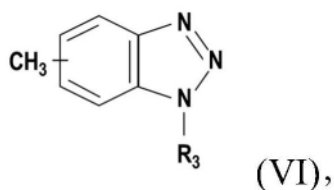
d. 硫EP添加剂, 其中基于所述润滑油组合物的重量, 由所述硫EP添加剂提供给所述润滑油组合物的硫的总量为300至1500ppm;

其中所述润滑油组合物含有小于50ppm的金属并且在80°C下具有大于 $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 的体积电阻率。

10. 如权利要求9所述的方法, 其中所述磷抗磨添加剂为磷酸酯、磷酸酯胺、磷酸或它们的组合。

11. 如权利要求10所述的方法, 其中所述磷抗磨添加剂向所述润滑油组合物提供100至1000ppm的磷。

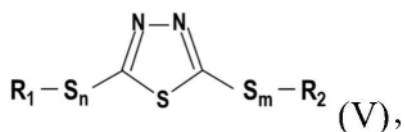
12. 如权利要求9所述的方法, 其中所述腐蚀抑制剂具有以下结构:



其中 R_3 是氢或包含1至20个碳原子的烃基基团, 其任选地含有氧、硫或氮原子。

13. 如权利要求9所述的方法, 其中所述腐蚀抑制剂是烷基化苯并三唑化合物、苯并三唑化合物或它们的组合。

14. 如权利要求9所述的方法, 其中所述硫EP添加剂具有以下结构:



其中 R_1 和 R_2 各自独立地为氢原子或包含6至18个碳原子的烃基部分, m 为2, 并且 $n=2$ 。

15. 如权利要求9所述的方法, 其中所述硫EP添加剂是支链二烷基噻二唑化合物、直链二烷基噻二唑化合物或它们的组合。

16. 如权利要求9所述的方法, 其中基于所述润滑油组合物的重量, 由所述硫EP添加剂提供给所述润滑油组合物的硫的所述总量为300至1200ppm。

用于自动变速器的润滑油组合物

技术领域

[0001] 本发明整体涉及可用于自动变速器,特别是电动车辆(EV)的自动变速器的润滑油组合物。

背景技术

[0002] 用于自动变速器的润滑油(称为自动变速器流体)通常用于辅助自动变速器的平稳操作,该自动变速器安装在汽车中并且包括扭矩变换器、齿轮机构、湿式离合器和液机构。

[0003] 具有内置在变速器中的电动机和/或发电机的电池电动车辆(BEV)、混合动力车辆(HV)和插电式混合动力车辆(PHV)对润滑行业提出了独特的挑战。铜存在于电动车辆和HV动力传动系的许多电气系统中,并且可能在高温下被腐蚀。因此,电动车辆和HV中的润滑剂必须提供足够的铜腐蚀保护以便使腐蚀最小化。

[0004] 体积电阻率(流体对电流的电阻)也可能是个问题。当电阻率太低时,动力传动系将泄漏电荷并损失效率。金属离子的存在降低了流体的体积电阻率。因此,在电动车辆中必须使通常用于传统内燃机的润滑剂中的金属(诸如Ca、Mo和Zn)最小化以满足体积电阻率要求。

[0005] BEV、HV和PHV的又一个挑战是磨损防护。与由内燃机提供动力的传统车辆不同,相同的润滑流体由电动车辆中的电动机和变速器共享。在BEV、HV和PHV的变速器系统中使用的行星齿轮可在磨损防护方面提出挑战。虽然基于磷和硫的极压添加剂可提供磨损防护,但硫化合物可在高温下氧化成酸性物质并有助于增加腐蚀。

[0006] 考虑到与BEV、HV和PHV的润滑相关联的复杂性,需要平衡磨损防护与良好的铜耐腐蚀性和足够的体积电阻率的润滑剂。

[0007] 所公开的技术涉及适用于配备有内置在变速器中的电动机和/或发电机的电动车辆、混合动力车辆和插电式混合动力车辆的润滑剂。润滑剂基本上不含金属化合物(例如,Ca、Mo或Zn),并且表现出高体积电阻率、磨损防护和铜耐腐蚀性。

发明内容

[0008] 根据本发明的一个实施方案,提供了一种用于配备有电动机和/或发电机的电池电动车辆(BEV)、混合动力车辆(HV)和插电式混合动力车辆(PHV)的润滑油组合物,其包含:

[0009] a. 主要量的具有润滑粘度的油,其在100℃下的运动粘度在约1.5至约20mm²/s的范围内;

[0010] b. 磷抗磨添加剂,其选自无机磷酸、酸性或中性亚磷酸酯、酸性或中性磷酸酯以及它们的胺盐或它们的组合;

[0011] c. 基于氮的腐蚀抑制剂,其中基于润滑油组合物的重量,由腐蚀抑制剂提供给润滑油组合物的氮的总量不大于125ppm。

[0012] d. 硫EP添加剂,其中基于润滑油组合物的重量,由硫EP添加剂提供给润滑油组合

物的硫的总量为300至1500ppm,

[0013] 其中润滑油组合物含有小于50ppm的金属并且在80℃下具有大于 $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 的体积电阻率。

[0014] 根据本发明的另一个实施方案,提供了一种在具有电动机和/或发电机的电池电动车辆(BEV)、混合动力车辆(HV)和插电式混合动力车辆(PHV)的变速器系统中减少腐蚀和改善磨损防护的方法,该方法包括用润滑油组合物润滑和操作所述变速器系统,该润滑油组合物包含:

[0015] a.主要量的具有润滑粘度的油,其在100℃下的运动粘度在约1.5至约 $20 \text{mm}^2/\text{s}$ 的范围内;

[0016] b.磷抗磨添加剂,其选自无机磷酸、酸性或中性亚磷酸酯、酸性或中性磷酸酯以及它们的胺盐或它们的组合;

[0017] c.基于氮的腐蚀抑制剂,其中基于润滑油组合物的重量,由腐蚀抑制剂提供给润滑油组合物的氮的总量不大于125ppm。

[0018] d.硫EP添加剂,其中基于润滑油组合物的重量,由硫EP添加剂提供给润滑油组合物的硫的总量为300至1500ppm,

[0019] 其中润滑油组合物含有小于50ppm的金属并且在80℃下具有大于 $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 的体积电阻率。

[0020] 根据本发明的另一个实施方案,提供了润滑油组合物用于在具有电动机和/或发电机的电池电动车辆(BEV)、混合动力车辆(HV)和插电式混合动力车辆(PHV)的变速器系统中减少腐蚀和改善磨损防护的用途,该用途包括用润滑油组合物润滑和操作所述变速器系统,该润滑油组合物包含:

[0021] a.主要量的具有润滑粘度的油,其在100℃下的运动粘度在约1.5至约 $20 \text{mm}^2/\text{s}$ 的范围内;

[0022] b.磷抗磨添加剂,其选自无机磷酸、酸性或中性亚磷酸酯、酸性或中性磷酸酯以及它们的胺盐或它们的组合;

[0023] c.基于氮的腐蚀抑制剂,其中基于润滑油组合物的重量,由腐蚀抑制剂提供给润滑油组合物的氮的总量不大于125ppm。

[0024] d.硫EP添加剂,其中基于润滑油组合物的重量,由硫EP添加剂提供给润滑油组合物的硫的总量为300至1500ppm,

[0025] 其中润滑油组合物含有小于50ppm的金属并且在80℃下具有大于 $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 的体积电阻率。

具体实施方式

[0026] 定义:

[0027] 除非另外指明,否则以下术语将在整个说明书中使用并且将具有以下含义。

[0028] 术语“主要量”的基础油是指基础油的量为润滑油组合物的至少40重量%的情况。在一些实施方案中,“主要量”的基础油是指基础油的量大于润滑油组合物的50重量%、大于60重量%、大于70重量%、大于80重量%或大于90重量%。

[0029] 术语“基本上不含”金属是指在润滑油组合物中以50ppm或小于50ppm存在的金属

含量。

[0030] 在下面的描述中,本文公开的所有数字都是近似值,而不管词语“约”或“近似”是否与其结合使用。它们可以改变1%、2%、5%,或有时改变10%至20%。

[0031] 术语“总碱值”或“TBN”是指根据ASTM标准号D2896或等效程序,油样品中的碱度水平,其表示组合物继续中和腐蚀性酸的能力。该测试测量电导率的变化,并且结果表示为mgKOH/g(中和1克产物所需的KOH的毫克当量数)。因此,高TBN反映了强的高碱性产物,并且结果是较高的碱储备以用于中和酸。

[0032] 术语“PIB”是指聚异丁烯。

[0033] 具有润滑粘度的油

[0034] 本文公开的润滑油组合物通常包含至少一种具有润滑粘度的油。本领域技术人员已知的任何基础油可用作本文公开的具有润滑粘度的油。适用于制备润滑油组合物的一些基础油在以下文献中有所描述:Mortier等人,“Chemistry and Technology of Lubricants”,第2版,London, Springer,第1和2章,(1996);以及A. Sequeria, Jr., “Lubricant Base Oil and Wax Processing”, New York, Marcel Dekker,第6章,(1994);以及D.V. Brock, Lubrication Engineering,第43卷,第184-185页,(1987),所有这些文献以引用方式并入本文。通常,基于润滑油组合物的总重量,润滑油组合物中基础油的量可为约70重量%至约99.5重量%。在一些实施方案中,基于润滑油组合物的总重量,润滑油组合物中基础油的量为约75重量%至约99重量%,约80重量%至约98.5重量%,或约80重量%至约98重量%。

[0035] 在某些实施方案中,基础油是或包含任何天然或合成的润滑基础油馏分。合成油的一些非限制性实例包括由至少一种 α -烯烃(诸如乙烯)的聚合,或由使用一氧化碳和氢气的烃合成程序(诸如费托方法(Fisher-Tropsch process))制备的油,诸如聚 α -烯烃或PAO。在某些实施方案中,基于基础油的总重量,基础油包含小于约10重量%的一种或多种重馏分。重馏分是指在100℃下粘度为至少约20cSt的润滑油馏分。在某些实施方案中,重馏分在100℃下具有至少约25cSt或至少约30cSt的粘度。在另外的实施方案中,基于基础油的总重量,基础油中一种或多种重馏分的量小于约10重量%,小于约5重量%,小于约2.5重量%,小于约1重量%或小于约0.1重量%。在其他另外的实施方案中,基础油不包含重馏分。

[0036] 在某些实施方案中,润滑油组合物包含主要量的具有润滑粘度的基础油。在一些实施方案中,基础油在100℃下的运动粘度为约1.5厘沲(cSt)至约20cSt,约2厘沲(cSt)至约20cSt,或约2cSt至约16cSt。本文公开的基础油或润滑油组合物的运动粘度可以根据ASTM D 445测量,其以引用方式并入本文。

[0037] 在其他实施方案中,基础油是或包含基础油料或基础油料的共混物。在另外的实施方案中,使用各种不同的方法制造基础油料,该方法包括但不限于蒸馏、溶剂精制、氢加工、低聚、酯化和再精制。在一些实施方案中,基础油料包括再精制油料。在另外的实施方案中,再精制油料应基本上不含通过制造、污染或先前使用而引入的材料。

[0038] 在一些实施方案中,基础油包含如美国石油学会(API)出版物1509,第十四版,1996年12月(即,API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils)中规定的第I类-第V类中的一者或多者中的基础油料中的一种或多种基础油料,该文献以引用方式并入本文。API指南将基础油料定义为可以

使用各种不同方法制造的润滑剂组分。第I类、第II类和第III类基础油料是矿物油,各自具有特定范围的饱和物量、硫含量和粘度指数。第IV类基础油料为聚 α 烯烃(PAO)。第V类基础油料包括未包括在第I类、第II类、第III类或第IV类中的所有其他基础油料。

[0039] 在一些实施方案中,基础油包含第I类、第II类、第III类、第IV类、第V类中的基础油料中的一种或多种基础油料或它们的组合。在其他实施方案中,基础油包含第II类、第III类、第IV类中的基础油料中的一种或多种基础油料或它们的组合。在另外的实施方案中,基础油包含第II类、第III类、第IV类中的基础油料中的一种或多种基础油料或它们的组合,其中基础油在100℃下具有约1.5厘沲(cSt)至约20cSt,约2cSt至约20cSt,或约2cSt至约16cSt的运动粘度。在一些实施方案中,基础油是第II类基础油。

[0040] 基础油可选自由具有润滑粘度的天然油、具有润滑粘度的合成油以及它们的混合物组成的组。在一些实施方案中,基础油包括通过合成蜡和疏松蜡的异构化获得的基础油料,以及通过对原油的芳族和极性组分进行加氢裂化(而不是溶剂萃取)产生的加氢裂化基础油料。在其他实施方案中,具有润滑粘度的基础油包括天然油,诸如动物油、植物油、矿物油(例如,液体石油和经溶剂处理或经酸处理的石蜡、环烷或混合石蜡-环烷类型的矿物油)、衍生自煤或页岩的油,以及它们的组合。动物油的一些非限制性实例包括骨油、羊毛脂、鱼油、猪油、海豚油、海豹油、鲨鱼油、牛油和鲸油。植物油的一些非限制性实例包括蓖麻油、橄榄油、花生油、菜籽油、玉米油、芝麻油、棉籽油、大豆油、向日葵油、红花油、大麻油、亚麻籽油、桐油、巴西果油、荷荷巴油和白芒花籽油。此类油可以是部分或完全氢化的。

[0041] 在一些实施方案中,具有润滑粘度的合成油包括烃油和卤素取代的烃油,诸如聚合和互聚的烯烃、烷基苯、聚苯、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。在其他实施方案中,合成油包括环氧烷聚合物、互聚物、共聚物以及它们的衍生物,其中末端羟基基团可通过酯化、醚化等改性。在另外的实施方案中,合成油包括二羧酸与各种醇的酯。在某些实施方案中,合成油包括由C₅至C₁₂单羧酸和多元醇和多元醇醚制备的酯。在另外的实施方案中,合成油包括磷酸三烷基酯油,诸如磷酸三正丁酯和磷酸三异丁酯。

[0042] 在一些实施方案中,具有润滑粘度的合成油包括基于硅的油(诸如聚烷基-、聚芳基-、聚烷氧基-、聚芳氧基-硅氧烷油和硅酸盐油)。在其他实施方案中,合成油包括含磷酸的液体酯、聚合四氢呋喃、聚 α 烯烃等。

[0043] 衍生自蜡加氢异构化的基础油也可单独使用或与上述天然和/或合成的基础油组合使用。此类蜡异构化油通过将天然或合成的蜡或它们的混合物在加氢异构化催化剂上加氢异构化产生。

[0044] 在另外的实施方案中,基础油包含聚- α -烯烃(PAO)。一般来讲,聚- α -烯烃可衍生自具有约1.5至约30、约2至约20、或约2至约16个碳原子的 α -烯烃。合适的聚- α -烯烃的非限制性实例包括衍生自辛烯、癸烯、它们的混合物等的那些。这些聚- α -烯烃在100℃下的粘度可为约1.5厘沲至约15厘沲、约1.5厘沲至约12厘沲、或约1.5厘沲至约8厘沲。在一些实例中,聚- α -烯烃可以与其他基础油(诸如矿物油)一起使用。

[0045] 在另外的实施方案中,基础油包含聚亚烷基二醇或聚亚烷基二醇衍生物,其中聚亚烷基二醇的末端羟基基团可通过酯化、醚化、乙酰化等改性。合适的聚亚烷基二醇的非限制性实例包括聚乙二醇、聚丙二醇、聚异丙二醇以及它们的组合。合适的聚亚烷基二醇衍生

物的非限制性实例包括聚亚烷基二醇的醚(例如,聚异丙二醇的甲醚、聚乙二醇的二苯醚、聚丙二醇的二乙醚等),聚亚烷基二醇的单羧酸酯和多羧酸酯,以及它们的组合。在一些实例中,聚亚烷基二醇或聚亚烷基二醇衍生物可与其他基础油(诸如聚- α -烯烃和矿物油)一起使用。

[0046] 在另外的实施方案中,基础油包含二羧酸(例如,邻苯二甲酸、琥珀酸、烷基琥珀酸、烯基琥珀酸、马来酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、富马酸、己二酸、亚油酸二聚体、丙二酸、烷基丙二酸、烯基丙二酸等)与各种醇(例如,丁醇、己醇、十二烷醇、2-乙基己醇、乙二醇、二甘醇单醚、丙二醇等)的酯中的任一种酯。这些酯的非限制性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(二十烷基)酯、亚油酸二聚体的2-乙基己基二酯等。

[0047] 在另外的实施方案中,基础油包含通过费托方法制备的烃。费托方法使用费托催化剂由含有氢气和一氧化碳的气体制备烃。这些烃可能需要进一步加工以便可用作基础油。例如,可以使用本领域普通技术人员已知的方法将烃脱蜡、加氢异构化和/或加氢裂化。

[0048] 在另外的实施方案中,基础油包括未精制油、精制油、再精制油或它们的混合物。未精制油是直接从天然或合成来源获得而不进一步纯化处理的油。未精制油的非限制性实例包括直接由干馏操作获得的页岩油,直接由初级蒸馏获得的石油,以及直接由酯化方法获得并且未经进一步处理而使用的酯油。精制油类似于未精制油,不同之处在于前者已经通过一种或多种纯化方法进一步处理以改善一种或多种特性。许多此类纯化方法是本领域技术人员已知的,诸如溶剂萃取、二次蒸馏、酸或碱萃取、过滤、渗滤等。再精制油是通过将类似于用于获得精制油的方法应用于精制油而获得的。此类再精制油也称作再生油或再加工油,并且通常通过旨在去除废添加剂和油分解产物的方法进行附加处理。

[0049] 磷添加剂

[0050] 在一个实施方案中,一种或多种含磷抗磨添加剂存在于润滑油组合物中。

[0051] 在一些实施方案中,基于润滑油组合物的重量,一种或多种含磷抗磨添加剂以100wt ppm至1000wt ppm,200wt ppm至500wt ppm,250wt ppm至450wt ppm,275wt ppm至425wt ppm,275wt ppm至415wt ppm,290wt ppm至400wt ppm存在于润滑油组合物中。

[0052] 磷添加剂可以是亚磷酸酯、磷酸酯、磷酸酯胺、磷酸或它们的组合。

[0053] (a) 亚磷酸酯

[0054] 亚磷酸酯包括单烷基亚磷酸酯、二烷基亚磷酸酯和三烷基亚磷酸酯。优选的是二烷基氢亚磷酸酯或三烷基亚磷酸酯。

[0055] 在一个实施方案中,含磷抗磨添加剂是二烷基氢亚磷酸酯。二烷基氢亚磷酸酯由下式(1)表示:

[0056] $O=P(OR)_2H$ 式(I)

[0057] 其中R表示具有1至30个碳的烃基团。

[0058] 二烷基氢亚磷酸酯的具体实例包括芳基二烷基氢亚磷酸酯,诸如二苯基氢亚磷酸酯、二甲苯基氢亚磷酸酯、苯基甲苯基氢亚磷酸酯、单苯基2-乙基己基氢亚磷酸酯,以及脂族二烷基亚磷酸酯,诸如二丁基氢亚磷酸酯、二辛基氢亚磷酸酯、二异辛基氢亚磷酸酯、二(2-乙基己基)氢亚磷酸酯、二癸基氢亚磷酸酯、二油烯基氢亚磷酸酯、二月桂基氢亚磷酸酯

和二硬脂基氢亚磷酸酯

[0059] 在一个实施方案中,含磷抗磨添加剂是三烷基亚磷酸酯。三烷基亚磷酸酯由下式(II)表示:

[0060] $P(OR)_3$ 式(II),

[0061] 其中R表示具有1至30个碳的烃基团。

[0062] 三烷基亚磷酸酯的具体实例包括芳基三烷基亚磷酸酯,诸如三苯基亚磷酸酯、三甲苯基亚磷酸酯、三壬基苯基亚磷酸酯、二苯基单-2-乙基己基亚磷酸酯和二苯基单十三烷基亚磷酸酯;以及脂族三烷基亚磷酸酯,诸如三丁基亚磷酸酯、三辛基亚磷酸酯、三异辛基亚磷酸酯、三(2-乙基己基)亚磷酸酯、三癸基亚磷酸酯、三(十三烷基)亚磷酸酯、三油烯基亚磷酸酯、三月桂基亚磷酸酯和三硬脂基亚磷酸酯。

[0063] 在一个实施方案中,基于润滑油组合物的重量,亚磷酸酯以0.01重量%至1.0重量%、0.05重量%至0.8重量%、0.06重量%至0.5重量%、0.07重量%至0.3重量%、0.07重量%至0.2重量%、0.08重量%至0.2重量%、0.09重量%至0.18重量%、0.09重量%至0.16重量%、0.08重量%至0.14重量%、0.08重量%至0.13重量%、0.09重量%至0.12重量%、0.09重量%至0.11重量%、0.10重量%存在。

[0064] 在一个实施方案中,基于亚磷酸酯的重量,亚磷酸酯具有5重量%至20重量%、7重量%至18重量%、9重量%至16重量%、10重量%至15重量%、11重量%至14重量%、12重量%至14重量%、13.3重量%的磷含量。

[0065] (b) 磷酸酯胺

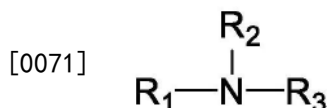
[0066] 具体地,磷酸酯胺盐的实例包括由下式III表示的酸性烷基磷酸酯的胺盐:

[0067] $(OR)_x(OH)_yP=O$ [式III],

[0068] 其中 $x+y=3$ 并且R表示具有1至30个碳的烷基基团。

[0069] 由R表示的烷基基团的具体实例包括具有1至18,优选1至12个碳原子的直链或支链烷基基团,并且其实例包括甲基基团、乙基基团、正丙基基团、异丙基基团、各种丁基基团、各种戊基基团、各种己基基团、各种庚基基团、各种辛基基团、各种壬基基团、各种癸基基团、各种十一烷基基团、各种十二烷基基团、各种十三烷基基团、各种十四烷基基团、各种十五烷基基团、各种十六烷基基团、各种十七烷基基团和各种十八烷基基团。

[0070] 胺可以是伯胺、仲胺、叔胺或叔烷基伯胺。此外,前述胺的实例包括由以下通式表示的胺:



[0072] 其中R1、R2和R3为具有1至20个碳原子的脂族烃基团或氢原子,并且R1、R2和R3中的至少一者为具有1至20个碳原子的脂族烃基团。此处,脂族烃基团优选地为烷基基团或具有1至2个不饱和双键的不饱和烃基团,并且烷基基团和不饱和烃基团可以各自为直链、支链和环状基团中的任一者。上述脂族烃基团优选地为具有6至20个碳原子的脂族烃基团,并且更优选地为具有12至20个碳原子的脂族烃基团。胺还更优选地为伯胺,其中脂族烃基团具有12至20个碳原子。

[0073] 在一个实施方案中,烷基磷酸酯胺盐以润滑油组合物的~~0.05~~0.01重量%至1.0重

量%存在。在其他实施方案中,烷基磷酸酯胺盐以0.01重量%至0.5重量%、0.05重量%至0.25重量%、0.06重量%至0.25重量%、0.07重量%至0.20重量%、0.08重量%至0.19重量%、0.08重量%至0.18重量%、0.09重量%至0.17重量%、0.09重量%至0.16重量%、0.1重量%至0.15重量%存在于润滑油组合物中。

[0074] 在一个实施方案中,磷酸酯胺具有2.0重量%至12.0重量%的磷含量。在其他实施方案中,磷添加剂的磷含量为5.0重量%至11.0重量%、6.0重量%至10.0重量%、7.0重量%至10.0重量%、7.5重量%至9.5重量%、7.8重量%至9.0重量%、8.0重量%至8.5重量%。

[0075] 在一个实施方案中,磷酸酯胺盐具有0.10重量%至5.0重量%的总氮含量。在其他实施方案中,磷酸酯胺盐具有0.50重量%至4.0重量%、0.70重量%至3.0重量%、0.9重量%至2.5重量%、1.0重量%至2.3重量%、1.2重量%至2.2重量%、0.15重量%至2.0重量%、1.6重量%至1.9重量%的氮含量。

[0076] (c) 磷酸

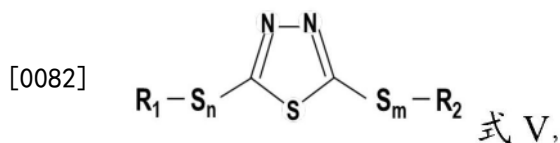
[0077] 磷酸是式(IV) H_3PO_4 的无机磷酸。无机磷酸以0.01重量%至0.09重量%、0.02重量%至0.08重量%、0.02重量%至0.07重量%、0.02重量%至0.06重量%、0.025重量%至0.055重量%、0.03重量%至0.05重量%存在于润滑油组合物中。

[0078] 基于硫的极压(EP)添加剂

[0079] 本文公开的润滑油组合物包含极压(EP)剂,其可防止滑动金属表面在极压条件下卡住。本领域普通技术人员已知的任何极压剂均可用于润滑油组合物中。通常,极压剂是可与金属化学结合以形成表面膜的化合物,该表面膜防止在高负载下相对金属表面中的粗糙部的焊接。基于硫的极压剂的实例包括硫化的油和脂肪、硫化的脂肪酸、硫化的酯、硫化的烯烃二烷基聚硫化物、噻二唑化合物、硫代磷酸酯(硫代亚磷酸酯和硫代磷酸酯)、烷基硫代氨基酰基化合物硫代氨基甲酸酯化合物、硫砷化合物和二烷基硫代二丙酸酯化合物。

[0080] 在一个实施方案中,基于硫的极压添加剂是噻二唑化合物。特别地,噻二唑化合物在金属与金属表面之间提供良好的耐磨性。优选地,噻二唑化合物诸如1,3,4-噻二唑、1,2,4-噻二唑化合物和1,4,5-噻二唑是优选的。

[0081] 在一个实施方案中,噻二唑化合物为1,3,4-噻二唑,特别是2,5-双(烷基二硫代)-1,3,4-噻二唑,其被例示为下式V:



[0083] 在上述结构中,R1和R2各自表示具有1至30个碳原子,优选6至18个碳原子的烷基基团。烷基基团可以是直链或支链的。R1和R2可以彼此相同或不同。

[0084] 上述一般结构中由R1和R2表示的烷基基团的具体实例包括甲基基团、乙基基团、正丙基基团、异丙基基团、正丁基基团、异丁基基团、仲丁基基团、叔丁基基团、各种戊基基团、各种己基基团、各种庚基基团、各种辛基基团、各种壬基基团、各种癸基基团、各种十一烷基基团、各种十二烷基基团、十三烷基基团、十四烷基基团、十五烷基基团、十六烷基基团、十七烷基基团、十八烷基基团、十九烷基基团和二十烷基基团。

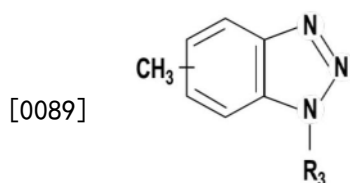
[0085] 在一个实施方案中,基于润滑油组合物的总重量,基于硫的极压添加剂的量可为

约0.01重量%至约3重量%、约0.05重量%至约1.5重量%、0.05重量%至约1.5重量%、0.05重量%至约1.0重量%、0.05重量%至约0.75重量%、0.05重量%至约0.5重量%、或约0.08重量%至约1.0重量%、0.08重量%至约0.7重量%、0.08重量%至约0.6重量%、0.08重量%至约0.5重量%、0.09重量%至约0.8重量%。

[0086] 在一个实施方案中,基于润滑油组合物的总重量,来自基于硫的极压添加剂的硫的量为300wt.ppm至1500wt.ppm、300wt.ppm至1400wt.ppm、300wt.ppm至1300wt.ppm、300wt.ppm至1200wt.ppm、300wt.ppm至1100wt.ppm、300wt.ppm至1050wt.ppm。

[0087] 腐蚀抑制剂

[0088] 本文公开的润滑油组合物包含可减少腐蚀的腐蚀抑制剂。腐蚀抑制剂可以是含氮杂环化合物及其衍生物。在实施方案中,本公开的三唑是其中其不包含任何活性硫基团的三唑。三唑的烷基和芳基衍生物是优选的。最优选的是甲基苯并三唑。这些可以是取代或未取代的。本发明的甲基苯并三唑化合物被例示为下式VI:



式 VI

[0090] 在上式中,R3表示氢或具有1至30个碳的烷基基团。R3可以是直链或支链的,它可以是饱和或不饱和的。它可以含有本质上是烷基或芳族的环结构。R3还可以含有杂原子诸如N、O或S。

[0091] 本发明的取代的三唑可通过使碱性三唑经由其酸性-NH基团与醛和胺缩合来制备。在一些实施方案中,取代的三唑是三唑、醛和胺的反应产物。可用于制备本公开的取代的三唑的合适的三唑包括三唑、烷基取代的三唑、苯并三唑、甲基苯并三唑或其他芳基三唑,而合适的醛包括甲醛和反应性等价物如福尔马林,而合适的胺包括伯胺或仲胺。在一些实施方案中,胺是仲胺并且进一步是支链胺。在其他另外的实施方案中,胺是 β 支链胺,例如双-2-乙基己基胺。

[0092] 在一个实施方案中,本发明的取代的三唑是烷基取代的三唑。在另一个实施方案中,本发明的取代的三唑是苯并三唑。本公开的润滑油组合物通常包含约0.01重量%至约1.0重量%的三唑,但也可包含约0.02重量%至0.08重量%、0.02重量%至0.07重量%、0.02重量%至0.06重量%、0.02重量%至约0.05重量%、0.03重量%至约0.05重量%的三唑化合物。

[0093] 在一个实施方案中,基于润滑油组合物的重量,腐蚀抑制剂以不大于125wt.ppm存在。在其他实施方案中,基于润滑油组合物的重量,腐蚀抑制剂以20wt.ppm至125wt.ppm、25wt.ppm至110wt.ppm、30wt.ppm至105wt.ppm、35wt.ppm至100wt.ppm、40wt.ppm至100wt.ppm、43wt.ppm至95wt.ppm存在。

[0094] 其他添加剂

[0095] 任选地,润滑油组合物还可包含至少可以赋予或改善润滑油组合物的任何期望特性的添加剂或改进剂(下文称为“添加剂”)。本领域普通技术人员已知的任何添加剂均可用于本文所公开的润滑油组合物中。一些合适的添加剂已在以下文献中有所描述:Mortier等

人,“Chemistry and Technology of Lubricants”,第2版,London,Springer,(1996);和 Leslie R.Rudnick,“Lubricant Additives:Chemistry and Applications,”New York, Marcel Dekker(2003),这两篇文献均以引用方式并入本文。在一些实施方案中,添加剂可以选自抗氧化剂、抗磨剂、防锈剂、破乳剂、摩擦改进剂、多官能添加剂、粘度指数改进剂、倾点下降剂、泡沫抑制剂、金属减活剂、分散剂、腐蚀抑制剂、润滑改进剂、热稳定性改进剂、防雾添加剂、结冰抑制剂、染料、标记物、静电消散剂、杀生物剂以及它们的组合组成的组。一般来讲,当使用时,基于润滑油组合物的总重量,润滑油组合物中每种添加剂的浓度可以在约0.001重量%至约15重量%、约0.01重量%至约10重量%、或约0.1重量%至约8重量%的范围内。此外,基于润滑油组合物的总重量,润滑油组合物中添加剂的总量可以在约0.001重量%至约20重量%、约0.01重量%至约10重量%、或约0.1重量%至约8重量%的范围内。

[0096] 本文公开的润滑油组合物基本上不含金属(即,含有小于50ppm的金属)。在 Newcomb,T.等人,“Electrical Conductivity of New and Used Automatic Transmission Fluids,”SAE Int.J.Fuels Lubr.,第9卷,第3期,2016,doi:10.4271/2016-01-2205中,极性 or 离子化合物的存在已被证明会增加变速器流体的电导率(从而降低体积电阻率)。特别地,含金属的添加剂诸如清洁剂不利地影响润滑油组合物的体积电阻率,并且因此应当最小化,但是分散剂、摩擦改进剂和磨损抑制剂的存在也有助于提高本体流体的电导率。

[0097] 除了无灰(不含金属)之外,选择上述任选的添加剂,使得润滑油组合物的体积电阻率大于 $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 。为了在润滑油组合物中提供足够的绝缘特性,需要足够高的体积电阻率。

[0098] 本发明的润滑油组合物可含有一种或多种无灰分散剂。通常,无灰分散剂是通过使烯基琥珀酸酐与胺反应形成的含氮分散剂。此类分散剂的实例是烯基琥珀酰亚胺和琥珀酰胺。这些分散剂可通过与例如硼或碳酸亚乙酯反应而进一步改性。也可以使用衍生自长链烃取代的羧酸和羟基化合物的基于酯的无灰分散剂。优选的无灰分散剂是衍生自聚异丁烯基琥珀酸酐的那些。这些分散剂是可商购获得的。

[0099] 任选地,本文公开的润滑油组合物可以进一步包含摩擦改进剂。各种已知的摩擦改进剂可用作本发明润滑油组合物中所含的摩擦改进剂,但优选低分子量 C_6 至 C_{30} 烃取代的琥珀酰亚胺或多元醇。摩擦改进剂可以单独使用或作为摩擦改进剂的组合使用。在一些方面,摩擦改进剂以0.01重量%至5重量%的量存在于润滑油组合物中。在其他方面,摩擦改进剂以0.01重量%至3.0重量%、0.01重量%至2.0重量%、0.01重量%至1.5重量%、0.01重量%至1.0重量%、0.01重量%至1.0重量%的量存在于润滑油组合物中。

[0100] 任选地,本文公开的润滑油组合物可以进一步包含可以减少或防止基础油氧化的抗氧化剂。本领域普通技术人员已知的任何抗氧化剂均可用于润滑油组合物中。合适的抗氧化剂的非限制性实例包括基于胺的抗氧化剂(例如,烷基二苯胺、苯基- α -萘胺、烷基或芳烷基取代的苯基- α -萘胺、烷基化对苯二胺、四甲基-二氨基二苯胺等),酚类抗氧化剂(例如,2-叔丁基苯酚、4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚、2,4,6-三叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基对甲酚、2,6-二叔丁基苯酚、4,4'-亚甲基双-(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(6-二叔丁基邻甲酚)等),基于硫的抗氧化剂(例如,二月桂基-3,3'-硫代二丙酸酯、硫化酚类抗氧化剂

等),基于磷的抗氧化剂(例如,亚磷酸酯等),二硫代磷酸锌,油溶性铜化合物以及它们的组合。基于润滑油组合物的总重量,抗氧化剂的量可从约0.01重量%至约10重量%、约0.05重量%至约5重量%、或约0.1重量%至约3重量%变化。在Leslie R.Rudnick,“Lubricant Additives:Chemistry and Applications,”New York,Marcel Dekker,第1章,第1-28页,(2003)中描述了一些合适的抗氧化剂,该文献以引用方式并入本文。

[0101] 本文公开的润滑油组合物可任选地包含可以降低润滑油组合物的倾点的倾点下降剂。本领域普通技术人员已知的任何倾点下降剂均可用于润滑油组合物中。合适的倾点下降剂的非限制性实例包括聚甲基丙烯酸酯、丙烯酸烷基酯聚合物、甲基丙烯酸烷基酯聚合物、邻苯二甲酸二(四链烷基酚)酯、四链烷基酚的缩合物、氯化石蜡与萘的缩合物以及它们的组合。在一些实施方案中,倾点下降剂包括乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯化石蜡和苯酚的缩合物、聚烷基苯乙烯等。基于润滑油组合物的总重量,倾点下降剂的量可从约0.01重量%至约10重量%、约0.05重量%至约5重量%、或约0.1重量%至约3重量%变化。一些合适的倾点下降剂已在以下文献中有所描述:Mortier等人,“Chemistry and Technology of Lubricants”,第2版,London,Springer,第6章,第187-189页,(1996);以及Leslie R.Rudnick,“Lubricant Additives:Chemistry and Applications,”New York,Marcel Dekker,第11章,第329-354页,(2003),这两篇文献均以引用方式并入本文。

[0102] 本文公开的润滑油组合物可以任选地包含可以破坏油中的泡沫的泡沫抑制剂或消泡剂。本领域普通技术人员已知的任何泡沫抑制剂或消泡剂均可用于润滑油组合物中。合适的消泡剂的非限制性实例包括硅酮油或聚二甲基硅氧烷、氟硅酮、烷氧基化脂族酸、聚醚(例如,聚乙二醇)、支链聚乙烯醚、丙烯酸烷基酯聚合物、甲基丙烯酸烷基酯聚合物、聚烷氧基胺以及它们的组合。在一些实施方案中,消泡剂包含单硬脂酸甘油酯、聚乙二醇棕榈酸酯、单硫代磷酸三烷基酯、磺化蓖麻油酸酯、苯甲酰丙酮、水杨酸甲酯、单油酸甘油酯或二油酸甘油酯。基于润滑油组合物的总重量,消泡剂的量可从约0.0001重量%至约1重量%、约0.0005重量%至约0.5重量%、或约0.001重量%至约0.1重量%变化。一些合适的消泡剂已在Mortier等人,“Chemistry and Technology of Lubricants”,第2版,London,Springer中有所描述。

[0103] 本文公开的润滑油组合物可以任选地包含能够抑制含铁金属表面腐蚀的防锈剂。本领域普通技术人员已知的任何防锈剂均可用于润滑油组合物中。合适的防锈剂的非限制性实例包括油溶性单羧酸(例如,2-乙基己酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、山萘酸、蜡酸等)、油溶性多羧酸(例如,由妥尔油脂肪酸、油酸、亚油酸等制备的那些)、其中烯基基团含有10个或更多个碳原子的烯基琥珀酸(例如,四丙烯基琥珀酸、十四烯基琥珀酸、十六烯基琥珀酸等);具有600至3000道尔顿范围内的分子量的长链 α, ω -二羧酸以及组合。基于润滑油组合物的总重量,防锈剂的量可从约0.01重量%至约10重量%、约0.05重量%至约5重量%、或约0.1重量%至约3重量%变化。

[0104] 合适的防锈剂的其他非限制性实例包括非离子聚氧乙烯表面活性剂,例如聚氧乙炔月桂基醚、聚氧乙炔高级醇醚、聚氧乙炔壬基苯基醚、聚氧乙炔辛基苯基醚、聚氧乙炔辛基硬脂基醚、聚氧乙炔油基醚、聚氧乙炔山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧乙炔山梨糖醇单油酸酯和聚乙二醇单油酸酯。合适的防锈剂的其他非限制性实例包括硬脂酸和其他脂肪酸、二羧酸、金属皂、脂肪酸胺盐、重磺酸的金属盐、多元醇的偏羧酸酯以及磷酸酯。

[0105] 在一些实施方案中,润滑油组合物包含至少多官能添加剂。合适的多官能添加剂的一些非限制性实例包括硫化氧钼二硫代氨基甲酸酯、硫化氧钼有机二硫代磷酸酯、氧钼单甘油酯、氧钼二乙酰胺、胺-钼络合物以及含硫钼络合物。

[0106] 在某些实施方案中,润滑油组合物包含至少粘度指数改进剂。合适的粘度指数改进剂的一些非限制性实例包括聚甲基丙烯酸酯型聚合物、乙烯-丙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、水合苯乙烯-异戊二烯共聚物、聚异丁烯和分散剂型粘度指数改进剂。

[0107] 在一些实施方案中,润滑油组合物包含至少金属减活剂。合适的金属减活剂的一些非限制性实例包括二亚水杨基丙二胺、三唑衍生物、噻二唑衍生物以及巯基苯并咪唑。

[0108] 本文公开的添加剂可以是具有多于一种添加剂的添加剂浓缩物的形式。添加剂浓缩物可以包含合适的稀释剂,诸如具有合适粘度的烃油。这样的稀释剂可以选自天然油(例如,矿物油)、合成油以及它们的组合组成的组。矿物油的一些非限制性实例包括基于石蜡的油、基于环烷的油、基于沥青的油以及它们的组合。合成基础油的一些非限制性实例包括聚烯烃油(尤其是氢化 α -烯烃低聚物)、烷基化芳族化物、聚环氧烷、芳族醚和羧酸酯(尤其是二酯油)以及它们的组合。在一些实施方案中,稀释剂是轻质烃油,可以是天然的也可以是合成的。通常,稀释剂油在40℃下可具有约13厘沱至约35厘沱的粘度。

[0109] 通常,期望稀释剂容易地溶解本发明的润滑油可溶性添加剂并提供易溶于润滑剂基础油油料或燃料的油添加剂浓缩物。此外,期望稀释剂不向润滑剂基础油油料,并因此最终向成品润滑剂或燃料引入任何不期望的特性,包括例如高挥发性、高粘度和杂质诸如杂原子。

[0110] 本发明还提供了一种油溶性添加剂浓缩物组合物,其包含惰性稀释剂以及基于总浓缩物为2.0重量%至90重量%,优选10重量%至50重量%的本发明的油溶性添加剂组合物。

[0111] 呈现以下实施例以举例说明本发明的实施方案,但不旨在将本发明限制于所阐述的具体实施方案。除非有相反的说明,否则所有的份数和百分比均按重量计。所有数值均为近似值。当给出数值范围时,应当理解,在所述范围之外的实施方案仍可落入本发明的范围内。每个实施例中描述的具体细节不应被解释为本发明的必要特征。

[0112] 实施例

[0113] 以下非限制性实施例对本发明进行阐述。

[0114] 用于评价其性能的润滑油组合物由下述添加剂制备。

[0115] 比较润滑油组合物(C-1至C-9)和本发明实施例(I-1至I-8)由下述添加剂以表2中所述的量(重量%)制备。R-1是可商购获得的Dexron-VI ATF包装,并且R-2是可商购获得的Ford Mercon ATF包装,并且因此它们的确切含量和比率是未知的。

[0116] 亚磷酸酯是亚磷酸芳基酯(P:13.3重量%)

[0117] 磷酸是无机磷酸(P:27重量%)

[0118] 磷添加剂是烷基磷酸酯胺盐(P:8.2重量%,N:1.8重量%)

[0119] 硫EP添加剂A是支链二烷基噻二唑化合物(S:34.0重量%,N:6.0重量%)

[0120] 硫EP添加剂B是直链二烷基噻二唑化合物(S:31.0重量%,N:4.5重量%)

[0121] 腐蚀抑制剂A是烷基化苯并三唑化合物(N:14.6重量%)

[0122] 腐蚀抑制剂B是苯并三唑化合物(N:31.6重量%)

[0123] 其他添加剂是分散剂、摩擦改进剂、抗氧化剂、密封溶胀剂和泡沫抑制剂。

[0124] 磨痕测试

[0125] 根据4球磨痕测试ASTM D4172,在1800rpm,80℃油温和392N负载持续60分钟条件下,测定每种润滑油组合物的抗磨性能。在测试后,取出测试球并测量磨痕。磨痕直径以mm报告于表1中。具体地,当磨痕直径等于或小于0.55mm时,样品油表现出良好的磨损性能。

[0126] 极压磨损测试

[0127] 使用Falex销和V形块测试 (ASTM D3233,方法B,销材料:SAE 3135钢,块:AISI-C-1137钢) 来测定润滑油组合物的极压磨损性能。该方法包括使旋转钢轴颈以290rpm抵靠浸没在润滑剂样品中的两个固定V形块运行。通过棘轮机构向V形块施加负载。在测试方法B中,以250-lbf (1112-N)的增量施加负载,其中负载在每个负载增量下维持恒定1分钟。获得的失效负载值是承载性能水平的标准。具体地,当失效负载等于或大于1000lbf时,样品油表现出良好的磨损性能。

[0128] Cu腐蚀测试

[0129] 润滑油组合物的Cu耐腐蚀性使用印第安纳州搅拌氧化测试 (Indiana Stirring Oxidation Test,ISOT,测试方法JIS K 2514来测定。将两个催化板(铜和钢)和玻璃清漆棒浸没在测试油中,并且将测试油加热到165.5℃并通过搅拌充气150小时。测量测试油的Cu含量的增加并在表1中以ppm报告。具体地,当油的Cu含量为50ppm或更少时,样品油表现出有利的抗腐蚀性能。另外,淤渣或清漆形成的出现指示差的氧化腐蚀性能。

[0130] 体积电阻率

[0131] 根据JIS C2101-1999-24测定润滑油组合物的电绝缘能力。测量测试油在80℃和250V的施加电压下的体积电阻率,并且以 $\Omega \cdot \text{cm}$ 为单位报告。对于电动车辆应用, $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 或更大的体积电阻率足够高。

[0132] 表2

[0133]

实施例	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	I-8	I-9	C-8	C-9
亚磷酸酯			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
磷酸				0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.03	0.05	0.05
磷酸酯胺					0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.10	0.15	0.15
硫EP添加剂A								0.1					0.2	0.3	0.1	0.1	0.15	0.3
硫EP添加剂B						0.1			0.1	0.1	0.1							
腐蚀抑制剂A								0.03	0.03	0.05		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03		0.03
腐蚀抑制剂B							0.03				0.03						0.05	
粘度指数改进剂														5.1	0.1			
其他添加剂			4.07	4.07	4.07	4.07	4.07	4.07	4.07	4.07	4.07	4.07	4.07	4.07	4.07	3.67	4.07	4.07
Gp II基础油														50	81.4			
Gp III基础油														35.4				
Gp IV基础油				Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	9	Bal.	Bal.	Bal.
Gp V基础油														5	5			
总P (ppm)			130	270	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	300	390	390
来自硫EP添加剂A和B的S (ppm)	0	0	0	0	0	310	0	340	310	310	310	680	1020	340	340	510	1020	1700
来自腐蚀抑制剂A和B的N (ppm)	0	0	0	0	0	0	95	44	44	73	95	44	44	44	44	44	158	44
4球磨痕直径(mm)	0.65	0.63	1.88	1.90	0.59	0.49	0.69	0.44	0.45	0.50	0.46	0.45	0.47	0.50	0.54	0.45	0.47	0.47
Falex销和V形块测试(失效负载)	850	850	850	850	1000	1050	1250	1350	1250	1200	1100	1300	1350	1350	1400	1150	800	1350
氧化腐蚀测试(ppm Cu)	102	69	47	26	57	483	19	13	46	31	32	19	11	20	24	14	25	43*
80℃下的体积电阻率 ($\times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$)	1.8	2.1	3.0	3.0	1.7	1.8	1.8	1.7	1.7	1.6	1.7	1.8	1.7	1.7	1.5	2.6	1.5	1.4

[0134] *测试油显示在Cu催化剂表面上有黑色沉积物,并且在测试池中有沉淀,表明氧化腐蚀性能差。

[0135] 注:(1)组成以(重量%)计;以及(2)Bal.意指余量

[0136] 测试油的评价

[0137] 比较例C-3和C-4表明,分别使用含有或不含磷酸的亚磷酸酯抗磨添加剂不能提供足够的抗磨性能,如差的磨损结果所证明的。C-5表明,添加磷酸酯胺在一定程度上改善了抗磨和极压性能,但仍然不足。在C-6中添加硫EP添加剂达成良好的磨损和EP性能,但对铜腐蚀性能有害,如高水平的Cu腐蚀(483 ppm Cu)所证明的。另一方面,C-7表明腐蚀抑制剂单独给出良好的Cu腐蚀结果,但不足以实现足够的磨损性能。

[0138] 本发明实施例I-1至I-8表明平衡硫抗磨添加剂与腐蚀抑制剂对于实现优异的抗磨性能和控制Cu腐蚀是关键。使用Gp II和Gp III基础油的混合物配制的本发明实施例I-7和I-8也提供足够的磨损和腐蚀防护。

[0139] 用较低处理率的磷添加剂和分散剂配制本发明实施例I-9以证明对体积电阻率的影响。如Newcomb, T., "Electrical Conductivity of New and Used Automatic Transmission Fluids," SAE Int. J. Fuels Lubr., 第9卷, 第3期, 2016, doi:10.4271/2016-01-2205中所示,含金属的清洁剂对本体流体的电导率具有最大影响,但其他添加剂诸如小分子抗磨添加剂和分散剂也影响体积电阻率。本发明实施例I-9表明,降低此类极性添加剂的量可增加润滑组合物的体积电阻率,同时仍维持良好的抗磨和铜腐蚀防护。

[0140] 配制比较例C-8和C-9以分别确定可耐受腐蚀抑制剂和硫EP添加剂的最大阈值。C-8说明腐蚀抑制剂过度处理导致差的抗磨性能。C-9表明,在1700ppm的硫下,在Cu条表面上以及在测试池中形成黑色沉积物,表明严重腐蚀。

[0141] 为了更好地理解离子污染物对润滑组合物的体积电阻率的影响,本发明实施例I-9通过添加少量含金属的添加剂进行修改。在比较例I-10、I-11和I-12中分别添加钙清洁剂、含钼摩擦改进剂和ZnDTP抗磨添加剂。I-10、I-11和I-12中Ca、Mo和Zn的浓度均为约50ppm。

[0142] 表3

组成(重量%)	I-9	I-10	I-11	I-12
亚磷酸酯	0.1	0.1	0.1	0.1
磷酸	0.03	0.03	0.03	0.03
磷酸酯胺	0.10	0.10	0.10	0.10
硫 EP 添加剂 A	0.15	0.15	0.15	0.15
腐蚀抑制剂 A	0.03	0.03	0.03	0.03
其他添加剂	3.67	3.67	3.67	3.67
Gp IV 基础油	余量	余量	余量	余量
Ca 清洁剂(16.0 重量% Ca)	0	0.03		
Mo FM (10.0 重量% Mo)	0		0.05	

[0144]	ZnDTP (7.85 重量% Zn)	0			0.06
	水	0			
	80°C 下的体积电阻率($\times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$)	2.6	2.2	2.2	2.2

[0145] 实施例I-10至I-12表明润滑油组合物中50ppm金属的存在仅对体积电阻率具有轻微影响。即使具有50ppm的金属污染,实例性油I-10至I-12的体积电阻率在80°C下仍保持高于 $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 。这些实施例说明可以容忍少量的金属污染而不会显著影响体积电阻率。

[0146] 应当理解,可以对本文公开的实施方案进行各种修改。因此,上述说明不应被解释为限制性的,而仅仅是作为优选实施方案的范例。例如,上文所述和作为操作本发明的最佳模式实现的功能仅用于说明目的。在不脱离本发明的范围和精神的情况下,本领域的技术人员可以实现其他布置和方法。此外,本领域技术人员将在所附权利要求的范围和精神内设想到其他修改。