



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119173615 A

(43) 申请公布日 2024.12.20

(21) 申请号 202380038358.0

(22) 申请日 2023.04.17

(30) 优先权数据

2022-076436 2022.05.06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.11.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/015330 2023.04.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/214505 JA 2023.11.09

(71) 申请人 出光兴产株式会社

地址 日本

(72) 发明人 岩井利晃 横沟真人

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

专利代理师 王铭浩

(51) Int. Cl.

C10M 169/04 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

C10N 30/10 (2006.01)

C10N 30/14 (2006.01)

C10N 40/00 (2006.01)

C10N 40/02 (2006.01)

C10N 40/04 (2006.01)

C10N 40/08 (2006.01)

C10N 40/12 (2006.01)

C10N 40/22 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

C10N 40/30 (2006.01)

C10M 135/36 (2006.01)

C10M 137/04 (2006.01)

C10M 137/10 (2006.01)

权利要求书2页 说明书18页

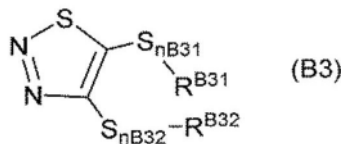
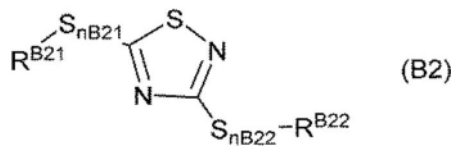
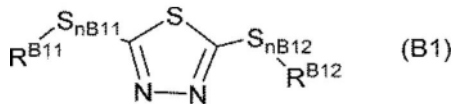
(54) 发明名称

润滑油组合物、润滑方法和变速器

(57) 摘要

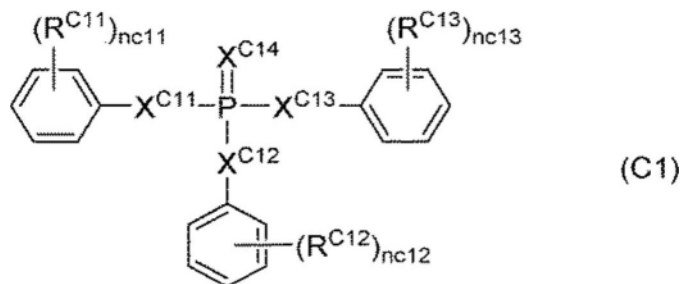
本发明提供一种润滑油组合物、和使用其的润滑方法、具备其的变速器,所述润滑油组合物含有基础油(A)、硫系极压剂(B)和磷系极压剂(C),上述硫系极压剂(B)为具有碳数3以上且24以下的支链有机基团的噻二唑,上述磷系极压剂(C)为具有包含环结构的碳数6以上且24以下的有机基团的磷酸酯。

1. 一种润滑油组合物,其含有基础油(A)、硫系极压剂(B)和磷系极压剂(C),所述硫系极压剂(B)为具有碳数3以上且24以下的支链有机基团的噻二唑,所述磷系极压剂(C)为具有包含环结构的碳数6以上且24以下的有机基团的磷酸酯。
2. 根据权利要求1所述的润滑油组合物,其中,所述基础油(A)在100°C时的运动粘度为6.000mm²/s以下。
3. 根据权利要求1或2所述的润滑油组合物,其中,所述基础油(A)包含矿物油,所述矿物油的以所述基础油(A)的总量即100质量%为基准计的含量为70.00质量%以上。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的润滑油组合物,其中,所述噻二唑为选自通式(B1)~(B3)所示的化合物中的化合物,



通式(B1)~(B3)中, R^{B11} ~ R^{B32} 各自独立地表示碳数3以上且24以下的支链有机基团, $nB11$ ~ $nB32$ 各自独立地表示1~4的整数。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的润滑油组合物,其中,所述磷酸酯所具有的包含环结构的碳数6以上且24以下的有机基团为任选具有取代基的芳基。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的润滑油组合物,其中,所述磷酸酯并非胺盐。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的润滑油组合物,其中,所述磷酸酯为中性磷酸酯。
8. 根据权利要求7所述的润滑油组合物,其中,所述中性磷酸酯为通式(C1)所示的化合物,



通式(C1)中, R^{C11} ~ R^{C13} 各自独立地表示碳数1以上且24以下的烃基,所述烃基中的-CH₂-各自独立地任选被-O-、-S-、-CO-或-CS-取代, $nC11$ ~ $nC13$ 各自独立地表示0~5的整数,在同一分子内存在多个 R^{C11} ~ R^{C13} 的情况下,它们任选相同或不同, X^{C11} ~ X^{C13} 各自独立地表示-O-或-S-, X^{C14} 表示=O或=S。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的润滑油组合物,其中,以所述润滑油组合物的总

量即100质量%为基准计,所述润滑油组合物中的硫原子的含量为0.01质量%以上且0.20质量%以下。

10.根据权利要求1~9中任一项所述的润滑油组合物,其中,以所述润滑油组合物的总量即100质量%为基准计,所述润滑油组合物中的磷原子的含量为0.005质量%以上且0.100质量%以下。

11.根据权利要求1~10中任一项所述的润滑油组合物,其中,所述润滑油组合物中所含的硫原子与磷原子的质量比即S/P比为1.00以上且7.00以下。

12.根据权利要求1~11中任一项所述的润滑油组合物,其中,所述润滑油组合物在100°C时的运动粘度为6.000mm²/s以下。

13.根据权利要求1~12中任一项所述的润滑油组合物,其用于变速器。

14.一种润滑方法,其使用了权利要求1~13中任一项所述的润滑油组合物。

15.一种变速器,其具备权利要求1~13中任一项所述的润滑油组合物。

润滑油组合物、润滑方法和变速器

技术领域

[0001] 本发明涉及润滑油组合物、使用该润滑油组合物的润滑方法和具备该润滑油组合物的变速器。

背景技术

[0002] 近年来,以搭载有自动变速器的车辆的省燃耗性为目的,要求其中使用的润滑油组合物的低粘度化。另外,省燃耗性除了润滑油组合物的低粘度化以外,还可以通过自动变速器的小型化来实现。但是,通过使自动变速器小型化,所使用的齿轮(日文:歯車)的直径变小,齿宽也变小。由此,施加于齿面的力变大,因此,对于变速器所使用的润滑油而言,对齿轮保护性的要求变高。

[0003] 另外,在电动车辆中,通过电动机与变速器的一体化,对于电动机的冷却油与变速器的润滑油的兼用的要求也提高。在这样的兼用中,为了提高省燃耗性和提高电动机冷却性能,也有对低粘度化的强烈要求。

[0004] 为了应对这些要求,例如研究了添加有硫系极压剂和磷系极压剂的润滑油组合物(专利文献1)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2021-80429号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 如果润滑油组合物低粘度化,则能够实现省燃耗性和冷却性的提高,但流动性增加,因此,难以在齿面的表面形成润滑油组合物的油膜。另外,由于润滑油组合物的低粘度化,从而在齿面变得局部过热时,有时发生润滑油组合物的油膜的层厚的减少或断裂的情况。如果像这样齿面的表面的油膜的层厚减少或断裂,则容易在变速器的齿轮产生胶合(日文:スカuffing,英文:scuffing)那样的损伤。像这样,润滑油组合物的低粘度化成为产生齿轮损伤的主要原因。即,可以说润滑油组合物的低粘度化与包含抑制胶合的性质在内的润滑油组合物的齿轮保护性处于此消彼长的关系。

[0010] 在上述的专利文献1中,为了改善划伤性(scoring)(具有与本申请中的耐胶合性相同的含义。),研究了将硫系极压剂和磷系极压剂组合使用。但是,专利文献1的润滑油组合物在100°C时的运动粘度大,不能满足低粘度化的要求,不能说划伤性的改善也充分。

[0011] 另外,虽然专利文献1中未进行研究,但如果在润滑油组合物中添加上述极压剂,则由于这些极压剂、来自于极压剂的分解物的影响,有润滑油组合物的耐铜腐蚀性和氧化稳定性降低的趋势。

[0012] 本发明的目的在于提供以高水平兼顾低粘度化和齿轮保护性,并且还实现更优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性的润滑油组合物、使用了该润滑油组合物的润滑方法、以及具

备该润滑油组合物的变速器。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 为了解决上述课题,本发明人等提供以下的[1]~[15]。

[0015] [1]一种润滑油组合物,其含有基础油(A)、硫系极压剂(B)和磷系极压剂(C),

[0016] 上述硫系极压剂(B)为具有碳数3以上且24以下的支链有机基团的噻二唑,

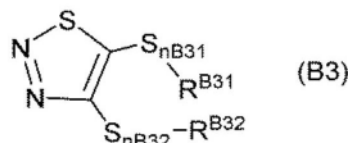
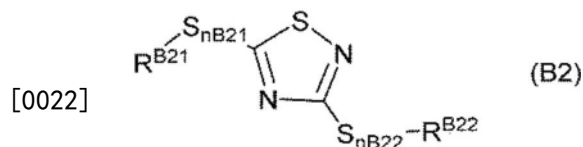
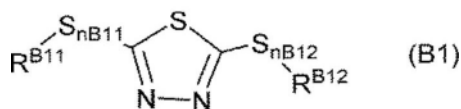
[0017] 上述磷系极压剂(C)为具有包含环结构的碳数6以上且24以下的有机基团的磷酸酯。

[0018] [2]根据[1]中记载的润滑油组合物,其中,上述基础油(A)在100°C时的运动粘度为6.000mm²/s以下。

[0019] [3]根据[1]或[2]中记载的润滑油组合物,其中,上述基础油(A)包含矿物油,上述矿物油的以上述基础油(A)的总量为基准(100质量%)计的含量为70.00质量%以上。

[0020] [4]根据[1]~[3]中任一项记载的润滑油组合物,其中,上述噻二唑为选自通式(B1)~(B3)所示的化合物中的化合物。

[0021] [化学式1]



[0023] (通式(B1)~(B3)中,R^{B11}~R^{B32}各自独立地表示碳数3以上且24以下的支链有机基团,nB11~nB32各自独立地表示1~4的整数。)

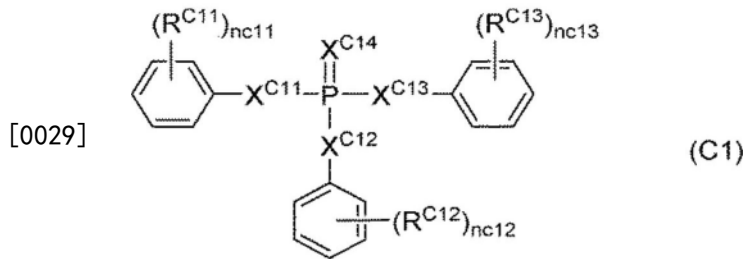
[0024] [5]根据[1]~[4]中任一项记载的润滑油组合物,其中,上述磷酸酯所具有的包含环结构的碳数6以上且24以下的有机基团为可以具有取代基的芳基。

[0025] [6]根据[1]~[5]中任一项记载的润滑油组合物,其中,上述磷酸酯并非胺盐。

[0026] [7]根据[1]~[6]中任一项记载的润滑油组合物,其中,上述磷酸酯为中性磷酸酯。

[0027] [8]根据[7]中记载的润滑油组合物,其中,上述中性磷酸酯为通式(C1)所示的化合物。

[0028] [化学式2]



[0030] (通式(C1)中, $R^{C11} \sim R^{C13}$ 各自独立地表示碳数1以上且24以下的烃基,上述烃基中的 $-\text{CH}_2-$ 各自独立地可以被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 或 $-CS-$ 取代, $nC11 \sim nC13$ 各自独立地表示0~5的整数,在同一分子内存在多个 $R^{C11} \sim R^{C13}$ 的情况下,它们可以相同也可以不同, $X^{C11} \sim X^{C13}$ 各自独立地表示 $-O-$ 或 $-S-$, X^{C14} 表示 $=O$ 或 $=S$ 。)

[0031] [9]根据[1]~[8]中任一项记载的润滑油组合物,其中,以上述润滑油组合物的总量(100质量%)为基准计,上述润滑油组合物中的硫原子的含量为0.01质量%以上且0.20质量%以下。

[0032] [10]根据[1]~[9]中任一项记载的润滑油组合物,其中,以上述润滑油组合物的总量(100质量%)为基准计,上述润滑油组合物中的磷原子的含量为0.005质量%以上且0.100质量%以下。

[0033] [11]根据[1]~[10]中任一项记载的润滑油组合物,其中,上述润滑油组合物中所含的硫原子与磷原子的质量比(S/P比)为1.00以上且7.00以下。

[0034] [12]根据[1]~[11]中任一项记载的润滑油组合物,其中,所述润滑油组合物在 100°C 时的运动粘度为 $6.000\text{mm}^2/\text{s}$ 以下。

[0035] [13]根据[1]~[12]中任一项记载的润滑油组合物,其用于变速器。

[0036] [14]一种润滑方法,其使用了[1]~[13]中任一项记载的润滑油组合物。

[0037] [15]一种变速器,其具备[1]~[13]中任一项记载的润滑油组合物。

[0038] 发明效果

[0039] 根据本发明,能够提供以高水平兼顾低粘度化和齿轮保护性,并且还实现更优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性的润滑油组合物、使用了该润滑油组合物的润滑方法、以及具备该润滑油组合物的变速器。

具体实施方式

[0040] 以下,对本发明的实施方式(以下,有时称为“本实施方式”)进行说明。需要说明的是,在本说明书中,“以上”、“以下”、“~”的数值范围所涉及的上限和下限的数值是能够任意组合的数值,另外,也可以将实施例的数值用作上限和下限的数值。

[0041] 本实施方式的润滑油组合物、使用了该润滑油组合物的润滑方法、以及具备该润滑油组合物的变速器仅为本发明的一个实施方式,本发明不限于这些。

[0042] [润滑油组合物]

[0043] 本实施方式的润滑油组合物需要含有基础油(A)、硫系极压剂(B)和磷系极压剂(C),上述硫系极压剂(B)为具有碳数3以上且24以下的支链有机基团的噻二唑,上述磷系极压剂(C)为具有包含环结构的碳数6以上且24以下的有机基团的磷酸酯。

[0044] 本实施方式的润滑油组合物通过在含有上述基础油(A)的同时还含有具有特定结

构的硫系极压剂(B)和具有特定结构的磷系极压剂(C),从而能够以高水平兼顾低粘度化和齿轮保护性,并且还实现更优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性。通过像这样使用具有特定结构的硫系极压剂(B)和具有特定结构的磷系极压剂(C),从而在作为极压剂的效果的基础上,即使为低粘度化的润滑油组合物,也能够表现出高的齿轮保护性,并且还能够实现耐铜腐蚀性和氧化稳定性。

[0045] 在本说明书中,“低粘度化”是指减小润滑油组合物在100°C时的运动粘度的值,具体而言,优选为6.000mm²/s以下。100°C时的运动粘度可以通过实施例记载的方法来确定。

[0046] 如上所述,专利文献1的润滑油组合物在100°C时的运动粘度大,在本实施方式的润滑油组合物中,为了确认其得到了改善,着眼于100°C时的运动粘度。

[0047] 齿轮在使用时产生胶合(划伤)、剥落(日文:スポーリング,英文:spalling)、点蚀(日文:ピッチング,英文:pitting)和磨损。“齿轮保护性”包括耐胶合性,是指不产生或抑制齿轮中所含的齿轮等的损伤的性质。“耐胶合性”是指减轻在齿轮的齿面等滑动接触面产生的固相熔接所导致的局部的表面损伤(胶合)的性质。如上所述,低粘度化与齿轮保护性处于此消彼长的关系,在本实施方式中,通过与基础油(A)一起使用具有特定结构的硫系极压剂(B)和具有特定结构的磷系极压剂(C),从而能够以高水平兼顾这些性质。其理由尚不确定,但认为其原因在于,通过使用这些硫系极压剂(B)和磷系极压剂(C),能够被覆作为润滑对象物的变速器的金属的表面、尤其是在其表面具有微细凹凸的金属,从而提高润滑油组合物形成油膜的性质和形成油膜的能力(以下,也称为“油膜形成性”)。认为如果该油膜形成性高,则能够通过油膜来抑制金属彼此的冲击、固相熔接,因此能够得到高的齿轮保护性。另外,认为通过具有特定结构的硫系极压剂(B)和具有特定结构的磷系极压剂(C),从而表现出优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性。

[0048] “齿轮保护性”是减轻例如在齿轮的齿面产生的固相熔接所导致的局部的表面损伤的性质,这例如可以通过实施例记载的依据ASTM D4172-18的壳牌四球磨损试验所产生的磨痕的观察和磨痕直径来评价。根据磨痕的观察,能够确认产生表面损伤,并且根据磨痕直径的大小,能够确认其程度。在磨痕直径小的情况下,可以评价为“齿轮保护性”高。

[0049] 另外,“耐铜腐蚀性”和“氧化稳定性”是评价润滑油组合物是否对润滑对象物产生化学影响或润滑油组合物是否受到来自润滑对象物的化学影响的指标。如上所述,通过添加硫系极压剂和磷系极压剂,能够得到高的齿轮保护性,但例如润滑对象物所具有的铜的表面发生腐蚀,或者润滑对象物的表面的金属作为催化剂发挥作用而发生硫系极压剂和磷系极压剂的分解。如果像这样在润滑油组合物中溶出金属、或其构成成分劣化,则发生润滑油组合物最初具有的性能的降低,因此不优选。本实施方式的润滑油组合物通过组合如上所述的成分,能够抑制润滑油组合物性能降低。“耐铜腐蚀性”例如可以通过实施例记载的铜的溶出量来评价,“氧化稳定性”例如可以通过实施例记载的内燃机润滑氧化稳定度试验(ISOT试验)和ISOT试验前后的酸值的增加量来评价。

[0050] 在本实施方式的润滑油组合物中,作为上述基础油(A)、上述硫系极压剂(B)和上述磷系极压剂(C)的合计含量,以上述润滑油组合物的总量(100质量%)为基准计,为了改善低粘度化和齿轮保护性,下限值优选为60.00质量%以上,更优选为70.00质量%以上,进一步优选为80.00质量%以上,更进一步优选为85.00质量%以上,再进一步优选为88.00质量%以上,又进一步优选为89.00质量%以上。另外,为了表现出优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性,

上限值优选为100质量%以下,更优选为99.00质量%以下,进一步优选为97.00质量%以下,更进一步优选为95.00质量%以下,再进一步优选为92.00质量%以下。

[0051] 如果上述润滑油组合物的总量(100质量%)为基准计,上述润滑油组合物中的硫原子的含量为0.01质量%以上且0.20质量%以下,则能够在改善齿轮保护性的同时实现优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性,因此优选。作为下限值,更优选为0.02质量%以上,进一步优选为0.03质量%以上。作为上限值,更优选为0.15质量%以下,进一步更优选为0.10质量%以下,进一步再优选为0.09质量%以下。

[0052] 如果上述润滑油组合物的总量(100质量%)为基准计,上述润滑油组合物中的磷原子的含量为0.005质量%以上且0.100质量%以下,则能够在改善齿轮保护性的同时实现优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性,因此优选。作为下限值,更优选为0.010质量%以上,进一步优选为0.013质量%以上。作为上限值,更优选为0.080质量%以下,进一步更优选为0.050质量%以下,进一步再优选为0.035质量%以下。

[0053] 如果上述润滑油组合物中所含的硫原子与磷原子的质量比(S/P比)为1.00以上且7.00以下,则能够在改善齿轮保护性的同时特别是改善耐铜腐蚀性,因此优选。更优选硫原子的含量和磷原子的含量在上述范围内,S/P比在上述范围内,作为S/P比的下限值,更优选为1.10以上,进一步优选为1.15以上。作为上限值,更优选为6.50以下,进一步更优选为6.00以下,进一步再优选为5.40以下。

[0054] 上述润滑油组合物中的硫原子的含量可以主要通过硫系极压剂(B)的含量来适当调整,上述润滑油组合物中的磷原子的含量可以主要通过磷系极压剂(C)的含量来适当调整。因此,对于S/P比,也可以通过硫系极压剂(B)和磷系极压剂(C)的含量来适当调整。

[0055] 为了实现优异的省燃耗性和油膜形成性,关于上述润滑油组合物在100°C时的运动粘度,作为上限值,优选为6.000mm²/s以下,更优选为5.000mm²/s以下,进一步优选为4.800mm²/s以下,更进一步优选为4.500mm²/s以下,再进一步优选为4.100mm²/s以下,下限值没有特别限制,优选为2.000mm²/s以上,更优选为3.000mm²/s以上,进一步优选为3.300mm²/s以上,更进一步优选为3.600mm²/s以上,再进一步优选为3.800mm²/s以上。

[0056] 就上述润滑油组合物在40°C时的运动粘度而言,为了实现优异的省燃耗性和油膜形成性,作为上限值,优选为20.00mm²/s以下,更优选为18.00mm²/s以下,进一步优选为16.50mm²/s以下,更进一步优选为16.00mm²/s以下,再进一步优选为15.90mm²/s以下,下限值没有特别限制,优选为12.00mm²/s以上,更优选为13.00mm²/s以上,进一步优选为14.00mm²/s以上,更进一步优选为15.00mm²/s以上,再进一步优选为15.50mm²/s以上。

[0057] 就上述润滑油组合物的粘度指数而言,为了实现优异的省燃耗性和油膜形成性,作为上限值,优选为180以下,更优选为175以下,进一步优选为170以下,更进一步优选为167以下,下限值没有特别限制,优选为130以上,更优选为140以上,进一步优选为145以上,更进一步优选为150以上,再进一步优选为155以上。

[0058] 如上所述,齿轮保护性根据由壳牌四球磨损试验产生的磨痕的观察和磨痕直径进行评价,磨痕直径的上限值优选为0.65mm以下,更优选为0.63mm以下,进一步优选为0.60mm以下,更进一步优选为0.58mm以下,再进一步优选为0.55mm以下。下限值没有特别限制,通常为0.30mm左右。

[0059] 如上所述,对于氧化稳定性,在ISOT试验的条件下,通过其前后的酸值的增加来测

定酸值增加并进行评价,酸值增加的上限值优选为0.20以下,更优选为0.15以下,进一步优选为0.12以下,更进一步优选为0.10以下。下限值没有特别限制,通常只要为0.01左右,则在实际使用中就没有问题。

[0060] 关于上述耐铜腐蚀性,铜溶出量的上限值优选为50质量ppm以下,更优选为45质量ppm以下,进一步优选为40质量ppm以下,更进一步优选为38质量ppm以下。下限值没有特别限制,通常只要为5质量ppm以上左右,则在实际使用中就没有问题。

[0061] <基础油(A)>

[0062] 本实施方式中使用的基础油(A)可以为矿物油,也可以为合成油,还可以使用矿物油与合成油的混合油。

[0063] 作为上述矿物油,例如可举出将石蜡系原油、中间基系原油、环烷烃系原油等原油进行常压蒸馏而得到的常压渣油;将这些常压渣油进行减压蒸馏而得到的馏出油;对上述馏出油实施溶剂脱沥青、溶剂萃取、加氢裂解、溶剂脱蜡、催化脱蜡、加氢精制等精制处理中的1种以上而得到的矿物油等。

[0064] 另外,作为上述矿物油,从实现低摩擦系数、且提高耐铜腐蚀性的观点出发,优选使用在API(美国石油协会)的基础油类别中相当于组II、III中的任意者的矿物油,更优选同时使用相当于组II和组III的矿物油。

[0065] 作为上述合成油,例如可举出聚丁烯、乙烯- α -烯烃共聚物、 α -烯烃均聚物或共聚物等聚 α -烯烃类;多元醇酯、二元酸酯、磷酸酯等各种酯油;聚苯醚等各种醚;聚乙二醇;烷基苯;烷基萘;通过对利用费托法等由天然气制造的蜡(GTL蜡(Gas to Liquids WAX))进行异构化而得到的GTL基础油等。

[0066] 上述基础油(A)可以单独使用上述矿物油和合成油中的一种,也可以组合使用多种矿物油,还可以组合使用多种合成油,此外还可以组合使用矿物油和合成油。

[0067] 上述基础油(A)包含上述矿物油,上述矿物油的以上述基础油(A)总量为基准(100质量%)计的含量的下限值优选为70.00质量%以上,更优选为80.00质量%以上,进一步优选为90.00质量%以上,更进一步优选为95.00质量%以上,再进一步优选为98.00质量%以上,又进一步优选实质上仅为矿物油。

[0068] 对于上述基础油(A)的粘度没有特别限制,40℃时的运动粘度的下限值优选为8.000mm²/s以上,更优选为10.000mm²/s以上,进一步优选为13.000mm²/s以上,作为上限值,优选为20.000mm²/s以下,更优选为17.500mm²/s以下,进一步优选为14.500mm²/s以下。

[0069] 上述基础油(A)在100℃时的运动粘度的上限值优选为6.000mm²/s以下,更优选为5.500mm²/s以下,进一步优选为5.000mm²/s以下,作为下限值,优选为2.000mm²/s以上,更优选为2.500mm²/s以上,进一步优选为3.000mm²/s以上。

[0070] 上述基础油(A)的以上述润滑油组合物的总量(100质量%)为基准计的含量的下限值优选为70.00质量%以上,更优选为80.00质量%以上,进一步优选为85.00质量%以上,作为上限值,优选为99.00质量%以下,更优选为95.00质量%以下,进一步优选为92.00质量%以下。如果使上述基础油(A)的含量为上述范围内,则与后述的硫系极压剂(B)和磷系极压剂(C)一起,以高水平兼顾低粘度化和齿轮保护性,并且容易提高更优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性,因此优选。

[0071] <硫系极压剂(B)>

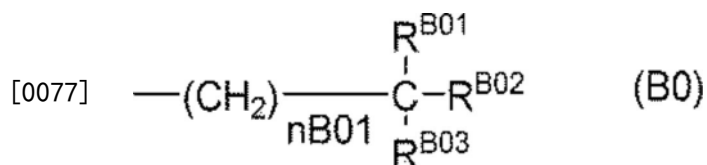
[0072] 本实施方式中使用的硫系极压剂(B)需要为具有碳数3以上且24以下的支链有机基团的噻二唑。由此,以高水平兼顾低粘度化和齿轮保护性,并且容易提高更优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性,因此优选。

[0073] 认为具有碳数3以上且24以下的支链有机基团的噻二唑与具有直链的有机基团的噻二唑相比,具有在空间中拥挤的取代基,因此具有催化作用的金属不易接近反应位点,因此噻二唑不易受到影响,具有优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性。

[0074] 为了表现出上述特性,上述支链有机基团具有支链部分即可,优选为支链烷基、支链烯基或支链炔基,支链烷基、支链烯基或支链炔基可以具有-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-S-、-S₂-、-S₃-、-S₄-、-CS-、-C(=S)O-、-C(=O)S-、-SC(=S)-、-NH-、-NHC0-或-C(=O)NH-。支链有机基团优选支链烷基或支链烯基,更优选支链烷基。支链有机基团优选为碳数5以上且20以下,优选为碳数6以上且18以下,更优选为碳数7以上且15以下,进一步优选为碳数8以上且13以下,更进一步优选为碳数9以上且12以下。

[0075] 作为支链有机基团,优选通式(B0)所示的取代基。需要说明的是,支链烷基中的支链仅是指“烷基”具有支链。

[0076] [化学式3]



[0078] (通式(B0)中,R^{B01}和R^{B02}各自独立地表示碳数1~22的烷基,R^{B03}表示氢原子或碳数1~21的烷基,nB01表示0~20的整数。)

[0079] R^{B01}优选为碳数1~22的直链烷基,更优选为碳数1~8的直链烷基,进一步优选为甲基、乙基或正丙基,更进一步优选为甲基或乙基,再进一步优选为甲基。

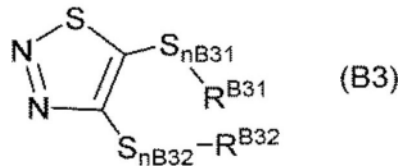
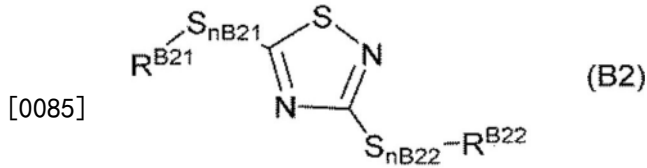
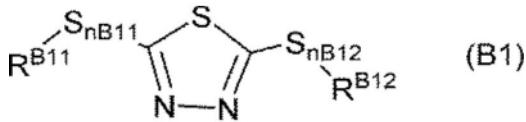
[0080] R^{B02}优选为碳数1~22的直链烷基,更优选为碳数3~12的直链烷基,进一步优选为碳数6~10的直链烷基,更进一步优选为碳数6~9的直链烷基。

[0081] R^{B03}优选为氢原子或碳数1~22的直链烷基,更优选为氢原子或碳数1~8的直链烷基,进一步优选为甲基、乙基或正丙基,更进一步优选为甲基或乙基,再进一步优选为甲基。

[0082] nB01优选为0~8的整数,更优选为0~4的整数,进一步优选为0~2的整数,更进一步优选为0或1,再进一步优选为0。

[0083] 上述硫系极压剂(B)为选自通式(B1)~(B3)所示的化合物中的化合物,容易以高水平兼顾低粘度化和齿轮保护性,并且容易提高更优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性,因此优选,更优选通式(B1)所示的化合物。

[0084] [化学式4]



[0086] (通式(B1)~(B3)中, $\text{R}^{\text{B11}} \sim \text{R}^{\text{B32}}$ 各自独立地表示碳数3以上且24以下的支链有机基团, $\text{nB11} \sim \text{nB32}$ 各自独立地表示1~4的整数。)

[0087] 存在于同一分子内的 $\text{R}^{\text{B11}} \sim \text{R}^{\text{B32}}$ 可以分别为相同的支链有机基团,也可以为不同的支链有机基团,从获得的容易性出发,优选为相同的支链有机基团。 $\text{R}^{\text{B11}} \sim \text{R}^{\text{B32}}$ 具有支链部分即可,优选为支链烷基、支链烯基或支链炔基,支链烷基、支链烯基或支链炔基可以具有-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-S-、-S₂-、-S₃-、-S₄-、-CS-、-C(=S)O-、-C(=O)S-、-SC(=S)-、-NH-、-NHC(=O)-或-C(=O)NH-。支链有机基团优选支链烷基或支链烯基,更优选支链烷基。支链有机基团优选碳数为5以上且20以下,优选碳数为6以上且18以下,更优选碳数为7以上且15以下,进一步优选碳数为8以上且13以下,更进一步优选碳数为9以上且12以下。支链有机基团优选为上述通式(B0)所示的取代基。

[0088] $\text{nB11} \sim \text{nB32}$ 各自独立地优选为1~3的整数,更优选为1或2,进一步优选为2。

[0089] 为了得到更优异的齿轮保护性,上述硫系极压剂(B)中的硫原子的含量的下限值优选为10.00质量%以上,更优选为20.00质量%以上,进一步优选为30.00质量%以上,作为上限值,优选为50.00质量%以下,更优选为40.00质量%以下,进一步优选为36.00质量%以下。

[0090] 为了改善齿轮保护性,以上述润滑油组合物的总量(100质量%)为基准计,上述硫系极压剂(B)的含量的下限值优选为0.01质量%以上,更优选为0.03质量%以上,进一步优选为0.05质量%以上,进一步优选为0.08质量%以上。另外,为了表现出优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性,上限值优选为5.00质量%以下,更优选为3.00质量%以下,进一步优选为2.00质量%以下,更进一步优选为1.00质量%以下,再进一步优选为0.50质量%以下,又进一步优选为0.30质量%以下。

[0091] 如果以上述润滑油组合物的总量(100质量%)为基准计,来自于上述硫系极压剂(B)的硫原子的含量为0.01质量%以上且0.20质量%以下,则能够在改善齿轮保护性的同时实现优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性,因此优选。作为下限值,更优选为0.02质量%以上,进一步优选为0.03质量%以上。作为上限值,更优选为0.15质量%以下,进一步更优选为0.10质量%以下,进一步再优选为0.09质量%以下。

[0092] <磷系极压剂(C)>

[0093] 本实施方式中使用的磷系极压剂(C)需要为具有包含环结构的碳数6以上且24以下的有机基团的磷酸酯。由此,以高水平兼顾低粘度化和齿轮保护性,并且容易提高更优异

的耐铜腐蚀性和氧化稳定性,因此优选。

[0094] 上述磷酸酯可优选举出中性磷酸酯、酸性磷酸酯、亚磷酸酯、亚磷酸氢酯等磷酸酯、和该磷酸酯的胺盐等。为了以高水平兼顾低粘度化和齿轮保护性,并且还实现更优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性,磷酸酯更优选并非胺盐,进一步优选为中性磷酸酯。

[0095] 认为上述具有包含环结构的碳数6以上且24以下的有机基团的磷酸酯与不具有环结构的碳数6以上且24以下的磷酸酯相比,具有在空间中拥挤的取代基,因此具有催化作用的金属不易接近反应位点,因此磷酸酯难以受到影响,具有优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性。

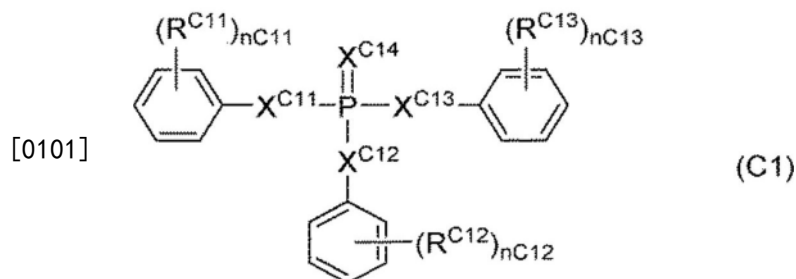
[0096] 上述包含环结构的有机基团的碳数优选为6以上且20以下,更优选为6以上且16以下,进一步优选为6以上且14以下,更进一步优选为6以上且11以下,再进一步优选为6以上且10以下,特别优选为9。

[0097] 为了表现出上述特性,上述磷酸酯所具有的包含环结构的碳数6以上且24以下的有机基团优选为可以具有取代基的芳基。认为通过为芳基,从而有助于空间位阻,并且芳基自身的化学稳定性也高,因此表现出优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性。

[0098] 作为上述芳基,优选苯基、萘-1-基或萘-2-基,更优选苯基。芳基可以未经取代,也可以具有取代基。作为上述取代基,优选碳数1以上且18以下的有机基团,更优选碳数1以上且18以下的烷基,进一步优选碳数1以上且18以下的烷基,更进一步优选碳数1以上且8以下的烷基,再进一步优选碳数1以上且6以下的烷基,又进一步优选碳数1以上且4以下的烷基。

[0099] 上述中性磷酸酯优选为通式(C1)所示的化合物。

[0100] [化学式5]



[0102] (通式(C1)中, $R^{C11} \sim R^{C13}$ 各自独立地表示碳数1以上且24以下的烷基,上述烷基中的 $-CH_2-$ 各自独立地可以被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 或 $-CS-$ 取代, $nC11 \sim nC13$ 各自独立地表示0~5的整数,在同一分子内存在多个 $R^{C11} \sim R^{C13}$ 的情况下,它们可以相同也可以不同, $X^{C11} \sim X^{C13}$ 各自独立地表示 $-O-$ 或 $-S-$, X^{C14} 表示 $=O$ 或 $=S$ 。)

[0103] $R^{C11} \sim R^{C13}$ 各自独立地表示碳数1以上且24以下的烷基,作为上述烷基,更优选碳数1以上且8以下的烷基,进一步优选碳数1以上且6以下的烷基,更进一步优选碳数1以上且4以下的烷基。

[0104] $nC11 \sim nC13$ 各自独立地优选为0~3的整数,优选为0~2的整数,优选为0或1。 $X^{C11} \sim X^{C13}$ 优选为 $-O-$ 。

[0105] 为了得到更优异的齿轮保护性,上述磷系极压剂(C)中的磷含量优选为1.00质量%以上,更优选为3.00质量%以上,进一步优选为6.00质量%以上,作为上限值,优选为15.00质量%以下,更优选为13.00质量%以下,进一步优选为10.00质量%以下。

[0106] 为了改善齿轮保护性,以上述润滑油组合物的总量(100质量%)为基准计,上述磷

系极压剂(C)的含量的下限值优选为0.01质量%,更优选为0.03质量%,进一步优选为0.05质量%,进一步优选为0.10质量%。另外,为了表现出优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性,上限值优选为3.00质量%,更优选为2.00质量%,进一步优选为1.00质量%,更进一步优选为0.70质量%,再进一步优选为0.50质量%。

[0107] 如果以上述润滑油组合物的总量(100质量%)为基准计,来自于上述磷系极压剂(C)的磷原子的含量为100质量ppm以上且500质量ppm以下,则能够在改善齿轮保护性的同时实现优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性,因此优选。作为下限值,更优选为120质量ppm以上,进一步优选为140质量ppm以上。作为上限值,更优选为450质量ppm以下,进一步更优选为400质量ppm以下,进一步再优选为350质量ppm以下。

[0108] 为了改善齿轮保护性,以上述润滑油组合物的总量(100质量%)为基准计,上述硫系极压剂(B)和上述磷系极压剂(C)的合计含量的下限值优选为0.01质量%以上,更优选为0.05质量%以上,进一步优选为0.10质量%以上,进一步优选为0.20质量%以上。另外,为了表现出优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性,作为上限值,优选为3.00质量%以下,更优选为2.00质量%以下,进一步优选为1.00质量%以下,更进一步优选为0.80质量%以下,再进一步优选为0.60质量%以下。

[0109] 为了以高水平兼顾低粘度化和齿轮保护性,并且还实现更优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性,将上述硫系极压剂(B)和上述磷系极压剂(C)的合计含量除以上述基础油(A)的含量而得到的值乘以100倍而得到的值的下限值优选为0.10以上,更优选为0.20以上,进一步优选为0.30以上。另外,为了表现出优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性,作为上限值,优选为1.00以下,更优选为0.80以下,进一步优选为0.70以下,更进一步优选为0.60以下。

[0110] 上述润滑油组合物可以仅包含上述基础油(A)、上述硫系极压剂(B)和上述磷系极压剂(C),也可以包含后述的其他添加剂,还可以仅包含上述基础油(A)、上述硫系极压剂(B)、上述磷系极压剂(C)和后述的其他添加剂。

[0111] <其他添加剂>

[0112] 本实施方式的润滑油组合物可以进一步含有选自能够提高作为产品的品质的其他硫系极压剂、其他磷系极压剂、粘度指数提高剂、抗氧化剂、降凝剂、清净剂、摩擦调节剂、消泡剂和分散剂中的至少1种作为其他添加剂。

[0113] 为了以高水平兼顾低粘度化和齿轮保护性,并且还实现更优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性,以上述润滑油组合物的总量(100质量%)为基准计,上述其他添加剂混合物的含量的下限值优选为0.10质量%以上,更优选为1.00质量%以上,进一步优选为3.00质量%以上,更进一步优选为5.00质量%以上,再进一步优选为8.00质量%以上。另外,作为上限,优选为40.00质量%以下,更优选为30.00质量%以下,进一步优选为20.00质量%以下,更进一步优选为15.00质量%以下,再进一步优选为12.00质量%以下,又进一步优选为11.00质量%以下。

[0114] 在本说明书中,“其他添加剂混合物”不仅指在润滑油组合物中以其他添加剂混合物的形式添加,还包括仅使用1种其他添加剂的情况。将润滑油组合物中添加的各其他添加剂制成混合物时,表示以该上述润滑油组合物的总量为基准计的含量。

[0115] (其他硫系极压剂)

[0116] 本实施方式的润滑油组合物可以进一步含有与上述硫系极压剂(B)不同的其他硫系极压剂,但从容易发挥本发明效果的观点出发,优选上述其他硫系极压剂的含量少。

[0117] 作为上述其他硫系极压剂的含量,以上述润滑油组合物的总量(100质量%)为基准计,优选小于0.10质量%,更优选小于0.05质量%,进一步优选小于0.01质量%,再进一步优选不含有其他硫系极压剂。

[0118] 作为上述其他硫系极压剂,例如可举出如下化合物:其为结构中不具有碳数3以上且24以下的支链有机基团、且具有直链有机基团的噻二唑,在通式(B1)~(B3)所示的化合物中, $R^{B11} \sim R^{B32}$ 各自独立地表示碳数1以上且24以下的直链有机基团, $nB11 \sim nB32$ 各自独立地表示1~4的整数。

[0119] (其他磷系极压剂)

[0120] 本实施方式的润滑油组合物可以进一步含有与上述磷系极压剂(C)不同的上述其他磷系极压剂,但从容易发挥本发明效果的观点出发,优选其他磷系极压剂的含量少。

[0121] 作为上述其他磷系极压剂的含量,以上述润滑油组合物的总量(100质量%)为基准计,优选小于0.47质量%,更优选小于0.20质量%,进一步优选小于0.10质量%,再进一步优选小于0.01质量%,又进一步优选不含有其他磷系极压剂。

[0122] 上述其他磷系极压剂是在其结构中不具有环结构的磷酸酯,具体而言,是在其结构中不具有环结构的碳数6以上且24以下的磷酸酯。更具体而言,可举出在其结构中不具有环结构的中性磷酸酯、酸性磷酸酯、亚磷酸酯、亚磷酸氢酯等磷酸酯化合物、和该磷酸酯化合物的胺盐等。其中,优选其结构中不具有环结构的酸性磷酸酯或其胺盐的含量少。其结构中不具有环结构的酸性磷酸酯或其胺盐的具体含量与上述其他磷系极压剂的具体含量同样。需要说明的是,上述其他磷系极压剂可以单独使用,或者可以组合使用多种。

[0123] 作为上述结构中不具有环结构的磷酸酯,例如可举出磷酸三丁酯、磷酸乙基二丁酯、磷酸三己酯、磷酸三(2-乙基己基)酯、磷酸三癸酯、磷酸三月桂酯、磷酸三肉豆蔻酯、磷酸三棕榈酯、磷酸三硬脂酯、磷酸三油烯基酯等。

[0124] 作为上述结构中不具有环结构的酸性磷酸酯,例如可举出酸式磷酸单(二)乙酯、酸式磷酸单(二)正丙酯、酸式磷酸单(二)2-乙基己酯、酸式磷酸单(二)丁酯、酸式磷酸单(二)油烯基酯、酸式磷酸单(二)异癸酯、酸式磷酸单(二)月桂酯、酸式磷酸单(二)硬脂酯、酸式磷酸单(二)异硬脂酯等。

[0125] 作为上述结构中不具有环结构的亚磷酸酯,例如可举出亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三(2-乙基己基)酯、亚磷酸三癸酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三异辛酯、亚磷酸三硬脂酯、亚磷酸三油烯基酯。

[0126] 作为上述结构中不具有环结构的亚磷酸氢酯,例如可举出亚磷酸氢单(二)乙酯、亚磷酸氢单(二)正丙酯、亚磷酸氢单(二)正丁酯、亚磷酸氢单(二)-2-乙基己酯、亚磷酸氢单(二)月桂酯、亚磷酸氢单(二)油烯基酯、亚磷酸氢单(二)硬脂酯等。

[0127] 另外,作为上述结构中不具有环结构的磷酸酯、上述酸性磷酸酯、上述亚磷酸酯、上述亚磷酸氢酯等磷酸酯化合物的胺盐,可优选举出由这些磷酸酯化合物和胺形成的胺盐。在此,作为胺盐的形成中使用的胺,可举出伯胺、仲胺、叔胺、聚亚烷基胺等,作为伯胺、仲胺、叔胺,例如可举出乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、六亚乙基七胺、七亚乙基八胺、四亚丙基五胺、六亚丁基七胺等。

[0128] (粘度指数提高剂)

[0129] 本实施方式的润滑油组合物优选进一步含有粘度指数提高剂。通过含有粘度指数

提高剂,即使降低润滑油组合物的运动粘度,也能够抑制高温下的油膜形成性的降低,不易发生高温下的齿轮保护性的降低,因此优选。

[0130] 作为上述粘度指数提高剂,例如可举出非分散型聚甲基丙烯酸酯、分散型聚甲基丙烯酸酯、苯乙烯系共聚物(例如苯乙烯-二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物等)等聚合物。

[0131] 作为上述粘度指数提高剂的质均分子量(Mw),根据其种类适当设定,从粘度特性的观点出发,优选为500以上且1000000以下,更优选为5000以上且800000以下,进一步优选为10000以上且600000以下。

[0132] 在非分散型和分散型聚甲基丙烯酸酯的情况下,Mw优选为5000以上且300000以下,更优选为10000以上且100000以下,进一步优选为20000以上且50000以下。

[0133] Mw例如可以通过GPC(凝胶渗透色谱)法,以标准聚苯乙烯换算进行测定。

[0134] (抗氧化剂)

[0135] 本实施方式的润滑油组合物优选进一步含有上述抗氧化剂。通过含有抗氧化剂,能够实现优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性。

[0136] 作为上述抗氧化剂,优选胺系抗氧化剂和酚系抗氧化剂。

[0137] 作为上述胺系抗氧化剂,例如可举出二辛基二苯胺、苯基- α -萘胺、二苯胺、二壬基二苯胺、单丁基苯基单辛基苯基胺、对叔辛基苯基-1-萘胺、4,4'-双(α , α -二甲基苄基)二苯胺等。

[0138] 上述酚系抗氧化剂优选具有受阻酚结构,例如可举出2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2,4,6-三叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-羟基甲基苯酚、2,6-二叔丁基苯酚、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-双(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-异亚丙基双(2,6-二叔丁基苯酚)、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十三烷基酯、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸辛酯、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯、和3-(3-甲基-5-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸辛酯等。

[0139] (降凝剂)

[0140] 本实施方式的润滑油组合物优选进一步含有上述降凝剂。作为上述降凝剂,例如可举出乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯化石蜡与萘的缩合物、氯化石蜡与苯酚的缩合物、聚甲基丙烯酸酯(PMA)、聚烷基苯乙烯等聚合物,优选聚甲基丙烯酸酯。作为这些聚合物的重均分子量(Mw),优选为5万以上且15万以下。

[0141] Mw例如可以通过GPC(凝胶渗透色谱)法,以标准聚苯乙烯换算进行测定。

[0142] (清净剂)

[0143] 本实施方式的润滑油组合物优选进一步含有上述清净剂。作为上述清净剂,可举出钠、钙、镁等的水杨酸盐、磺酸盐、酚盐等金属系清净剂等,更优选磺酸钙。

[0144] 它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0145] (摩擦调节剂)

[0146] 本实施方式的润滑油组合物优选进一步含有上述摩擦调节剂。作为上述摩擦调节剂,优选无灰系摩擦调节剂。作为无灰系化合物,例如可举出胺系摩擦调节剂、酯系摩擦调节剂、酰胺系摩擦调节剂、脂肪酸系摩擦调节剂、醇系摩擦调节剂、醚系摩擦调节剂、脲系摩

擦调节剂、酰肼系摩擦调节剂等,优选包含选自胺系摩擦调节剂、酯系摩擦调节剂和酰胺系摩擦调节剂中的至少1种,更优选胺系摩擦调节剂。作为胺系摩擦调节剂,可以使用通常在上述润滑油组合物的领域中使用的胺系摩擦调节剂,更优选仲胺。

[0147] (消泡剂)

[0148] 本实施方式的润滑油组合物优选进一步含有上述消泡剂。作为上述消泡剂,例如可举出有机硅系消泡剂、氟硅油和氟烷基醚等氟系消泡剂、聚丙烯酸酯系消泡剂等,优选有机硅系消泡剂。

[0149] (分散剂)

[0150] 本实施方式的润滑油组合物优选进一步含有上述分散剂。作为上述分散剂,可举出不含硼的琥珀酰亚胺类、含硼的琥珀酰亚胺类、苄胺类、含硼的苄胺类、琥珀酸酯类、以脂肪酸或琥珀酸为代表的一元或二元羧酸酰胺类等无灰系分散剂,更优选不含硼的琥珀酰亚胺类或含硼的琥珀酰亚胺类,进一步优选聚烯基琥珀酰亚胺或含硼的聚烯基琥珀酰亚胺,更进一步优选聚丁烯基琥珀酰亚胺或含硼的聚丁烯基琥珀酰亚胺。作为聚烯基琥珀酰亚胺或含硼的聚烯基琥珀酰亚胺,质均分子量(Mw)优选为500以上且2000以下,更优选为750以上且1500以下,进一步优选为800以上且1200以下。另外,上述烯基的碳数优选为2以上且8以下,优选为3以上且5以下。

[0151] Mw例如可以通过GPC(凝胶渗透色谱)法,以标准聚苯乙烯换算进行测定。

[0152] 它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0153] [润滑方法和变速器]

[0154] 本实施方式的润滑油组合物能够以高水平兼顾低粘度化和齿轮保护性,并且还能够实现更优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性,因此,本实施方式的润滑油组合物能够用作缓冲器、变速器、动力转向装置等驱动系设备用、其中是变速器用、尤其是汽油汽车、混合动力汽车、电动汽车等变速器用的润滑油组合物,特别是能够适合用作混合动力汽车、电动车用的变速器用的润滑油组合物。

[0155] 本实施方式的润滑方法是使用上述润滑油组合物的润滑方法,本实施方式的变速器是具备上述润滑油组合物的变速器。像这样使用本实施方式的润滑油组合物的润滑方法和具备本实施方式的润滑油组合物作为构成成分的变速器以高水平兼顾低粘度化和齿轮保护性,并且还实现更优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性。

[0156] 另外,作为能够适用于本实施方式的润滑油组合物的其他用途,例如还可优选举出内燃机油、液压工作油、透平油、压缩机油、机床用润滑油、切削油、齿轮油、流体轴承油组合物、滚动轴承油等。

[0157] 另外,根据本实施方式,提供上述润滑油组合物的作为变速器用润滑油的用途。

[0158] 实施例

[0159] 接下来,通过实施例更详细地说明本发明,但本发明不受这些例子任何限定。

[0160] 实施例1~6、比较例1~5

[0161] 以表1和表2所示的配合量(质量%)制备润滑油组合物。针对所得到的润滑油组合物,通过以下的方法进行各种试验,评价其物性。将评价结果示于表3和表4。

[0162] 润滑油组合物的性状的测定通过以下的方法进行。

[0163] (1) 40°C时的运动粘度(40°C运动粘度)、100°C时的运动粘度(100°C运动粘度)和

粘度指数

[0164] 依据JISK2283:2000测定40°C、100°C时的运动粘度,算出粘度指数。

[0165] (2) 粘度指数 (VI)

[0166] 按照ASTM D2270算出。

[0167] (3) 酸值

[0168] 依据JISK2501,通过指示剂光度滴定法(参照上述JIS标准中的附录1)进行测定。测定后述的评价铜溶出量的ISOT试验前后的润滑油组合物的酸值,将其差作为酸值增加。该酸值增加越少,表示氧化稳定性越优异。

[0169] (4) 硫原子含量

[0170] 按照JISK2541-6进行测定。

[0171] (5) 磷原子含量

[0172] 按照ASTM D4951进行测定。

[0173] (6) 壳牌四球磨损试验 (Shell 磨损)

[0174] 按照ASTM D4172-18,在80°C、1200rpm、392N、30分钟的条件下进行试验,测定磨痕直径(mm)。

[0175] 利用显微镜观察磨痕,确认产生表面损伤的情况,进一步根据磨痕直径的大小确认其程度。磨痕直径越小,表示齿轮保护性(耐磨损性)越优异。

[0176] (7) 铜溶出量 (Cu溶出)

[0177] 按照JISK-2514-1(2013)“润滑油-氧化稳定度试验”进行ISOT试验。即,在油中放入铁-铜板,在150°C下搅拌,通过ASTM D4951测定72小时后的铜溶出量(质量ppm)。铜溶出量越少,表示耐铜腐蚀性越优异。

[0178] [表1]

表1

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
基础油 (A)	矿物油 (1)	45.00	45.00	45.00	45.00	45.00	45.00
	矿物油 (2)	44.95	45.60	44.45	44.45	44.55	45.80
基础油合计		89.95	90.60	89.45	89.45	89.55	90.80
硫系极压剂 (B)	噻二唑 (支链)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.20
	噻二唑 (直链)						
	苯并三唑						
磷系极压剂 (C)	磷系化合物 (1)	0.40	0.20				
	磷系化合物 (2)			0.40			0.20
	磷系化合物 (3)				0.40		
	磷系化合物 (4)					0.30	
酸性磷酸极压剂							
其他添加剂混合物		9.55	9.10	10.05	10.05	10.05	8.80
总计		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
(A)+(B)+(C)		90.45	90.90	89.95	89.95	89.95	91.20
(B)+(C)		0.50	0.30	0.50	0.50	0.40	0.40
$((B)+(C) \times 100 / (A))$		0.56	0.33	0.56	0.56	0.45	0.44

[0179] [表2]

[0180]

[表2]

表2

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
基础油 (A)	矿物油 (1)	45.00	45.00	45.00	45.00	45.00
	矿物油 (2)	44.45	44.45	44.55	44.50	44.38
基础油合计		89.45	89.45	89.55	89.50	89.38
硫系极压剂 (B)	噻二唑 (支链)					0.10
	噻二唑 (直链)	0.10	0.10	0.10		
	苯并三唑				0.05	
磷系极压剂 (C)	磷系化合物 (1)					
	磷系化合物 (2)	0.40			0.40	
	磷系化合物 (3)		0.40			
	磷系化合物 (4)			0.30		
	酸性磷酸极压剂					0.47
其他添加剂混合物		10.05	10.05	10.05	10.05	10.05
	总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	(A) + (B) + (C)	89.85	89.85	89.85	89.90	89.48
	(B) + (C)	0.40	0.40	0.30	0.40	0.10
	$((B) + (C)) \times 100 / (A)$	0.45	0.45	0.34	0.45	0.11

[0181]

[0182] 在表1和表2中, (A)、(B)和(C)表示以润滑油组合物的总量(100质量%)为基准计的基础油(A)、硫系极压剂(B)和磷系极压剂(C)的含量。空栏表示不含该成分。在表3和表4中, S/P表示润滑油组合物中所含的硫原子与磷原子的质量比。

[0183] [表3]

表3

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
40°C 运动粘度	mm ² /s	15.86	15.61	15.65	15.55	15.80	15.74
100°C 运动粘度	mm ² /s	4.010	3.985	4.007	3.949	3.999	3.990
粘度指数	-	160	162	164	158	159	160
酸值	mgKOH/g	0.11	0.09	0.10	0.09	0.10	0.11
硫原子含量	质量%	0.04	0.04	0.04	0.04	0.07	0.08
磷原子含量	质量%	0.030	0.015	0.030	0.033	0.030	0.015
S/P		1.33	2.67	1.33	1.21	2.33	5.33
Shell 磨损	mm	0.52	0.40	0.51	0.46	0.50	0.47
ISOT 后							
酸值	mgKOH/g	0.13	0.18	0.13	0.13	0.15	0.18
酸值增加	mgKOH/g	0.02	0.09	0.03	0.04	0.05	0.07
Cu 溶出	质量 ppm	32	12	28	36	31	15

[0184]

[0185] [表4]

表4

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
40°C 运动粘度	mm ² /s	15.77	15.55	15.76	15.60	
100°C 运动粘度	mm ² /s	4.002	3.990	3.990	3.968	
粘度指数	-	160	164	159	160	
酸值	mgKOH/g	0.11	0.10	0.10	0.11	
硫原子含量	质量%	0.04	0.04	0.07	0.04	
磷原子含量	质量%	0.030	0.030	0.030	0.030	
S/P		1.33	1.33	2.33	1.33	
Shell 磨损	mm	0.76	0.70	0.79	0.99	
ISOT 后						
酸值	mgKOH/g	0.23	0.25	0.21	0.09	
酸值增加	mgKOH/g	0.12	0.15	0.11	-0.02	
Cu 溶出	质量 ppm	67	53	64	9	

[0187] 在表3和表4中, ISOT后的下方记载的酸值、酸值增加和铜溶出量为ISOT试验后的数值。

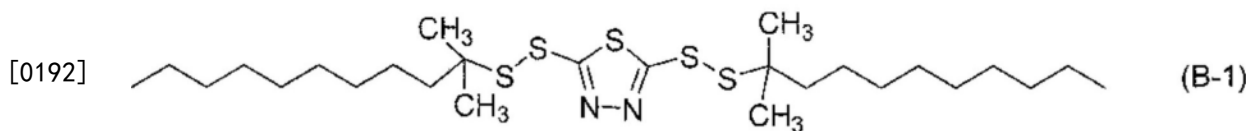
[0188] [表5]

表5

		矿物油 (1)	矿物油 (2)
40°C 运动粘度	mm ² /s	7.900	19.700
100°C 运动粘度	mm ² /s	2.300	4.200
粘度指数		102	124

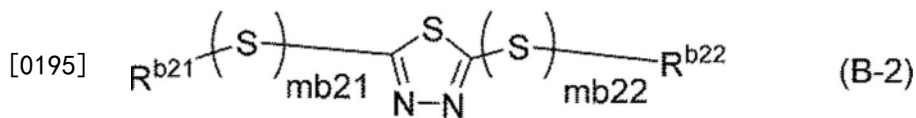
[0190] 噻二唑(支链): 式(B-1)所示的化合物(具有碳数12的支链有机基团。)

[0191] [化学式6]



[0193] 噻二唑(直链): 通式(B-2)所示的化合物的混合物

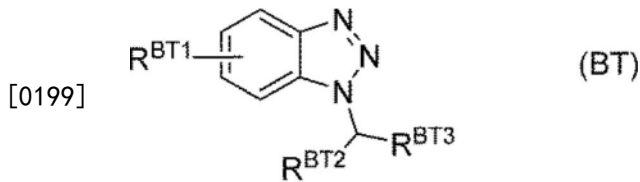
[0194] [化学式7]



[0196] (式中, R^{b21} ~ R^{b22}各自独立地表示碳数6以上且10以下的直链烷基, mb21 ~ mb22各自独立地表示1 ~ 4的整数。)

[0197] 苯并三唑: 通式(BT)所示的化合物的混合物

[0198] [化学式8]



[0200] (式中, R^{BT1} 表示碳数1以上且4以下的直链烷基或氢原子, $R^{BT2} \sim R^{BT3}$ 各自独立地表示碳数1以上且20以下的直链烷基或氢原子。)

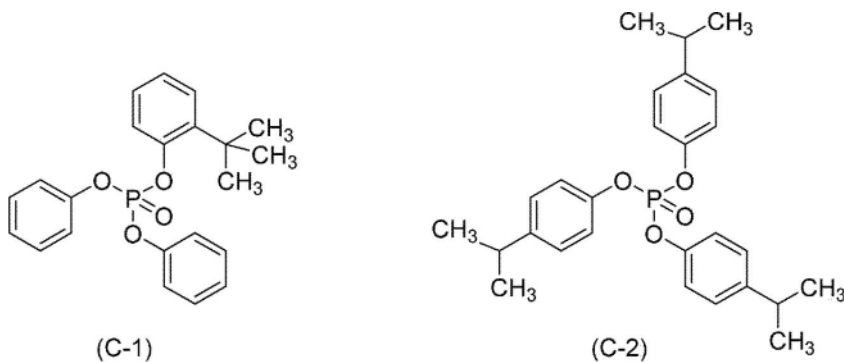
[0201] 磷系化合物(1): 式(C-1)所示的化合物(具有碳数为6或10的包含环结构的有机基团)

[0202] 磷系化合物(2): 式(C-2)所示的化合物(具有碳数为9的包含环结构的有机基团)

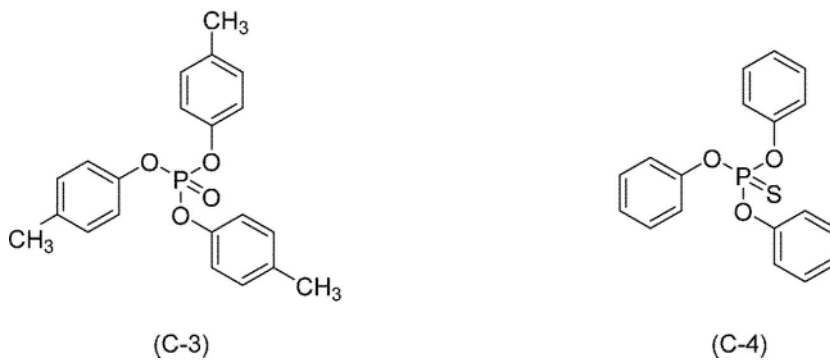
[0203] 磷系化合物(3): 式(C-3)所示的化合物(具有碳数为7的包含环结构的有机基团)

[0204] 磷系化合物(4): 式(C-4)所示的化合物(具有碳数为6的包含环结构的有机基团)

[0205] [化学式9]



[0206]



[0207] 酸性磷酸极压剂: 酸式磷酸二月桂酯

[0208] 其他添加剂混合物: 粘度指数提高剂、抗氧化剂、降凝剂、清净剂、摩擦调节剂、消泡剂、分散剂等

[0209] 根据表3的结果可知, 实施例1~6的润滑油组合物以高水平兼顾低粘度化和齿轮保护性, 并且还具有更优异的耐铜腐蚀性和氧化稳定性。

[0210] 与此相对, 如表1~4所示, 在将实施例3的硫系极压剂(B)替换为噻二唑(直链)的比较例1、将实施例4的硫系极压剂(B)替换为噻二唑(直链)的比较例2、将实施例5的硫系极压剂(B)替换为噻二唑(直链)的比较例3中, 确认了齿轮保护性降低, 耐铜腐蚀性和氧化稳定性也降低。

[0211] 在将实施例3的硫系极压剂(B)替换为苯并三唑的比较例4中, 确认了虽然没有引起耐铜腐蚀性和氧化稳定性的降低, 但齿轮保护性大幅变差。

[0212] 在将磷系极压剂(C)替换为酸性磷酸极压剂的比较例5中,虽然能够形成均匀的润滑油组合物,但其后产生沉淀,变得不均匀,因此,无法进行有关物性值的测定,无法形成实用的润滑油组合物。