



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107216927 B

(45)授权公告日 2019.05.31

(21)申请号 201710056147.6

C10N 40/04(2006.01)

(22)申请日 2017.01.25

C10N 30/06(2006.01)

C10N 30/20(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107216927 A

(56)对比文件

US 5162539 A,1992.11.10,

KR 20120117551 A,2012.10.24,

FR 1373290 A,1964.09.25,

(43)申请公布日 2017.09.29

(30)优先权数据

15/077554 2016.03.22 US

审查员 娄升伟

(73)专利权人 雅富顿化学公司

地址 美国弗吉尼亚州

(72)发明人 L.K.萨伦

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

代理人 封新琴

(51)Int.Cl.

C10M 135/36(2006.01)

权利要求书3页 说明书21页

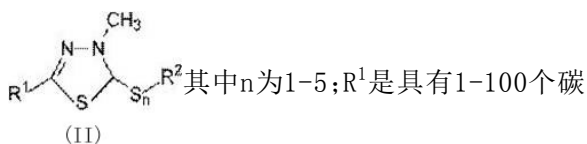
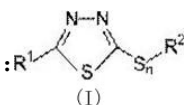
(54)发明名称

颜色稳定的传动液组合物

(57)摘要

本公开描述了传动液组合物、复合剂和用于润滑传动装置的方法,特别是具有颜色稳定性的传动液组合物,其能够满足或超过用于不同品牌车辆的车辆传动液规格。该传动液组合物含有基础油和具有至少一种选自式(I)-(II)的化合物的

的噻二唑化合物的添加剂组合物:

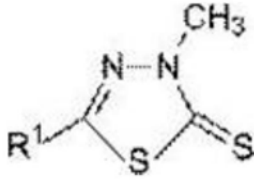


原子的取代或未取代的烷基;并且R²是氢或者是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烷基,其中所述传动液组合物适用于传动装置。

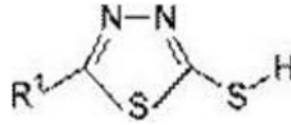
1. 一种传动液组合物,其包含

基于所述传动液组合物的总重量50重量%至99重量%的基础油,和添加剂组合物,所述添加剂组合物包含以下添加剂(a)、(b)和(c)之一:

(a) 式(III)和(IV)之一的噻二唑的反应产物:



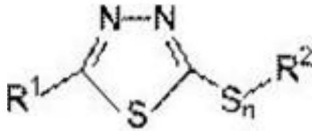
(III)



(IV)

其中R¹是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烃基;和式R³-SH的硫醇,其中R³是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烃基,和任选的另外的硫源;

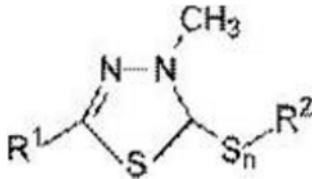
(b) 至少一种式(I)的化合物:



(I)

其中n为2-5;R¹是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烃基;并且R²是氢或具有1-100个碳原子的取代或未取代的烃基;和

(c) 至少一种式(II)的化合物:



(II)

其中n为1-5;R¹是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烃基;并且R²是氢或具有1-100个碳原子的取代或未取代的烃基;并且

该传动液组合物适于在传动装置中使用。

2. 如权利要求1所述的传动液组合物,其中所述添加剂组合物包含至少一种式(I)的化合物。

3. 如权利要求1所述的传动液组合物,其中所述添加剂组合物包含至少一种式(II)的化合物。

4. 如权利要求1所述的传动液组合物,其中所述添加剂组合物包含至少一种式(I)的化合物和至少一种式(II)的化合物。

5. 根据权利要求1所述的传动液组合物,其中R¹是具有1-10个碳原子的烷基,且n是2。

6. 根据权利要求5所述的传动液组合物,其中在式(I)或式(II)中,n为2,且R²为具有5-15个碳原子的烃基。

7. 根据权利要求6所述的传动液组合物,其中在式(I)或式(II)中,n为2,且R²为具有8-12个碳原子的烃基。

8. 根据权利要求7所述的传动液组合物,其中在式(I)或式(II)中, n 为2,且 R^2 为具有8-12个碳原子的烃基,且 R^1 为甲基。

9. 根据权利要求1所述的传动液组合物,其具有负12至0的颜色吸收变化 ΔL^* ,其中 ΔL^* 用分光光度计在150°C下72小时测量,所述添加剂(a)、(b)或(c)的含量为至少0.15重量%;并且其中 ΔL^* 通过公式 $\Delta L^* = L^*_{\text{老化液体}} - L^*_{\text{新鲜液体}}$ 测量。

10. 根据权利要求1所述的传动液组合物,其具有负11至负0.5的颜色吸收变化 ΔL^* ,其中 ΔL^* 用分光光度计在150°C下72小时测量,所述添加剂(a)、(b)或(c)的含量为至少0.15重量%;并且其中 ΔL^* 通过公式 $\Delta L^* = L^*_{\text{老化液体}} - L^*_{\text{新鲜液体}}$ 测量。

11. 根据权利要求1所述的传动液组合物,其具有负10至负1的颜色吸收变化 ΔL^* ,其中 ΔL^* 用分光光度计在150°C下72小时测量,所述添加剂(a)、(b)或(c)的含量为至少0.15重量%;并且其中 ΔL^* 通过公式 $\Delta L^* = L^*_{\text{老化液体}} - L^*_{\text{新鲜液体}}$ 测量。

12. 根据权利要求1所述的传动液组合物,其中所述基础油构成所述传动组合物的总重量的70重量%至95重量%。

13. 根据权利要求1所述的传动液组合物,其中由所述至少一种式(I)-(II)的化合物向所述传动液组合物提供的硫含量为50至10,000ppm。

14. 根据权利要求1所述的传动液组合物,其中由所述至少一种式(I)-(II)的化合物向所述传动液组合物提供的硫含量为300至2,500ppm。

15. 根据权利要求1所述的传动液组合物,其中由所述至少一种式(I)-(II)的化合物向所述传动液组合物提供的硫含量为400至2,000ppm。

16. 根据权利要求1所述的传动液组合物,其中所述传动液组合物的总硫含量为50至12,000ppm。

17. 一种含有权利要求1的传动液组合物的自动传动装置。

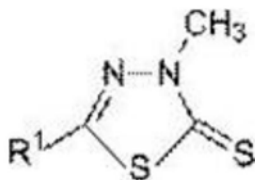
18. 根据权利要求17所述的自动传动装置,其中所述自动传动装置选自连续可变传动装置、有级式传动装置或双离合器传动装置。

19. 一种操作传动装置的方法,包括操作权利要求1所述的传动液组合物润滑的传动装置的步骤。

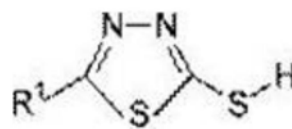
20. 一种包含发动机和传动装置的车辆,所述传动装置包括权利要求1所述的传动液组合物。

21. 一种用于传动液的添加剂组合物,所述添加剂组合物包含选自以下之一的至少一种颜色稳定的极压性能改进剂:

(a) 式(III)和(IV)之一的噻二唑的反应产物:



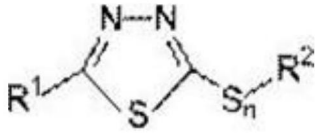
(III)



(IV)

其中 R^1 是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烃基;和式 R^3-SH 的硫醇,其中 R^3 是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烃基,和任选的另外的硫源;

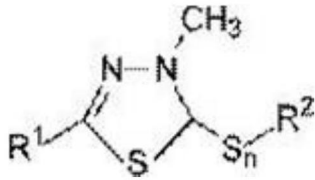
(b) 至少一种式(I)的化合物:



(I)

其中n为2-5;R¹是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烃基;并且R²是氢或者是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烃基;和

(c) 至少一种式 (II) 的化合物:



(II)

其中n为1-5;R¹是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烃基;并且R²是氢或具有1-100个碳原子的取代或未取代的烃基。

22. 根据权利要求21所述的用于传动液的添加剂组合物,其中所述添加剂改善极压特性,同时保持传动液的颜色稳定性。

颜色稳定的传动液组合物

技术领域

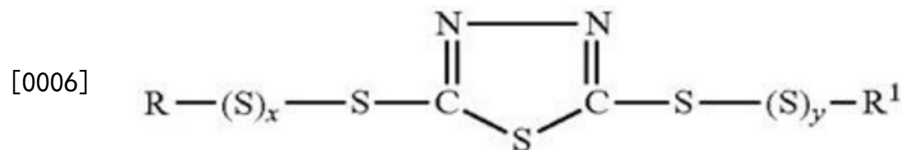
[0001] 本公开涉及传动液、复合剂 (additive packages) 和用于润滑传动装置的方法,特别是包括显示颜色稳定性并且能够满足或超过用于不同品牌车辆的车辆传动液规格的噻二唑的传动液。

[0002] 发明背景

[0003] 用于车辆的传动系统适当地构造成提供改善的动力传递效率和改善的燃料效率。传动机构可包括手动传动装置、常规有级 (stepped) 自动传动装置、连续可变传动装置、双离合传动装置或其它类型的车辆传动装置。这类传动装置通常与常规的汽油或柴油发动机系统一起使用。

[0004] 发动机部件之间的动力传递将随着时间的推移而导致部件的磨损。为了减少这种磨损,某些含硫极压/抗磨添加剂组分已经用于传动液中。例如,美国专利号8,410,032和US2006/0025314公开了含有具有2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑核的取代或未取代的化合物(以下称为“DMTD”化合物)作为极压/抗磨添加剂组分的传动液。

[0005] 美国专利号2,719,125和2,719,126描述了各种DMTD化合物的制备。在这些化合物中,每个烃基可以通过多个硫原子连接到噻二唑。该烃基可以是脂族或芳族的,并且可以包括环状和脂环族烃基,以及芳烷基,芳基和烷芳基。前述多硫化物可以由以下通式表示:

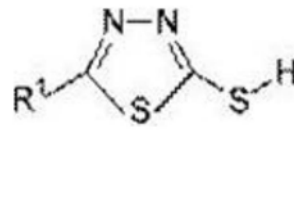
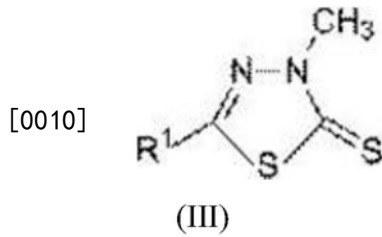


[0007] 其中R和R¹可以是相同或不同的烃基,且x和y可以是0-8的整数,且x和y之和至少为1。制备这类化合物的方法描述在美国专利号2,719,125号、3,087,932和2,749,311中。在前述文献中参考和描述的反应可以产生一定量的副产物2-烃基二硫代-5-硫醇-噻二唑(不包括在上式中)以及2,5-双(烃基二硫代)-噻二唑化合物,它们都是DMTD化合物。两者的比率可以通过改变反应物的量来调节。然而,已经观察到一个问题,即含有这些DMTD化合物的传动液可能过早变暗,即使传动液中的磨损特性可能并没有减弱。注意到变暗流体的典型使用者认为传动液不再正常工作,从而可能过早地替换变暗的传动液。

[0008] 本发明的目的是通过在传动液组合物中包含一种或多种噻二唑化合物来克服这种变色问题,这在极压下将提供足够的抗磨性能,同时还具有颜色稳定性的优点。

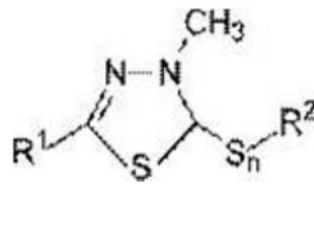
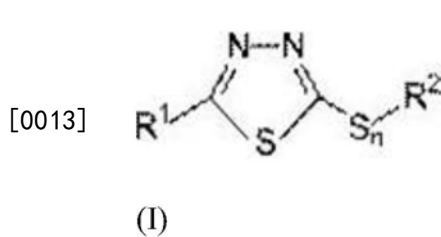
发明内容

[0009] 在第一方面,本发明涉及一种传动液组合物,其包含基于所述传动液组合物的总重量的50重量%至99重量%的基础油和添加剂组合物,所述添加剂组合物包含以下(a)和(b)之一:(a)式(III)和(IV)之一的噻二唑的反应产物:



[0011] 其中R¹是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烃基；和式R³-SH的硫醇，其中R³是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烃基，和任选的另外的硫源；和

[0012] (b) 至少一种式(I)-(II)的化合物：



[0014] 其中n为1-5；R¹是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烃基；且R²是氢或具有1-100个碳原子的取代或未取代的烃基。传动液组合物适于通过例如配制以满足传动液的一个或多个工业规格而用于传动装置中。

[0015] 在某些实施方案中，所述传动液组合物包括至少一种式(I)的化合物，所述传动液组合物包括至少一种式(II)的化合物，或所述传动液组合物包括至少一种式(I)的化合物和至少一种式(II)的化合物。在一些实施方案中，R¹是具有1-10个碳原子的烷基，且n是2，或者n是2，且R²是具有8-12个碳原子的烃基，或者n是2，且R²是具有8-12个碳原子的烃基，且R¹是甲基。

[0016] 在优选的实施方案中，R¹是具有1-10个碳原子的烷基或甚至更优选是甲基。在某些实施方案中，R²是具有2-50个碳原子的烷基或具有5-20个碳原子的烷基，或优选具有6-18个碳原子的烷基，或更优选具有8-12个碳原子的烷基。

[0017] 在所有前述实施方案中，所述传动液组合物可以显示颜色亮度的变化。流体的亮度可以在分光光度计例如ColorQuest®XE Spectrophotometer上测量并且定义为L值(在LAB标尺上)。基于传动液组合物的总重量给出噻二唑的重量百分比。对于上述流体，至少一种噻二唑化合物的含量为至少0.15重量%，在150℃下老化该流体72小时后，ΔL*为-12至0，更优选在-11至-0.5之间，或甚至更优选在-10至-1之间。ΔL*由以下公式确定：ΔL* = L*_{老化流体} - L*_{新鲜流体}。

[0018] 在所述传动液组合物的所有前述实施方案中，所述基础油可构成所述传动液组合物的总重量的60重量%至98重量%，或更优选70重量%至96重量%，或更优选75重量%至95重量%。

[0019] 在所有前述实施方案中，由式(I)-(II)的至少一种噻二唑化合物向传动液组合物提供的硫含量为50-10,000ppm，更优选300-2500ppm，且甚至更优选400-2,000ppm或400-1,000ppm。

[0020] 在所有前述实施方案中，所述传动液组合物的总硫含量为50-12,000ppm。

[0021] 在另一个实施例中，本发明涉及一种含有任何前述传动液组合物的自动传动装

置。所述自动传动装置选自连续可变传动装置、有级式(step type)传动装置或双离合器传动装置。

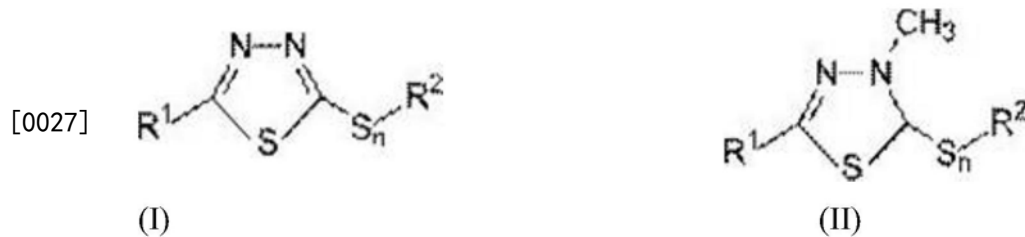
[0022] 在又一实施例中,本发明涉及包括发动机和传动装置的车辆,所述传动装置包括前述传动液组合物中的任一种。

[0023] 在又一个实施例中,本发明涉及一种操作任何前述传动液组合物润滑的传动装置的方法。

[0024] 在另一个实施方案中,本发明涉及用于传动液的添加剂组合物,所述添加剂组合物包含以下(a)和(b)之一:(a)式(III)和(IV)之一的噻二唑的反应产物:



[0026] 其中R¹是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烷基;和式R³-SH的硫醇,其中R³是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烷基,和任选的另外的硫源;和(b)至少一种来自式(I)-(II)的化合物的颜色稳定的极压性能改进剂:



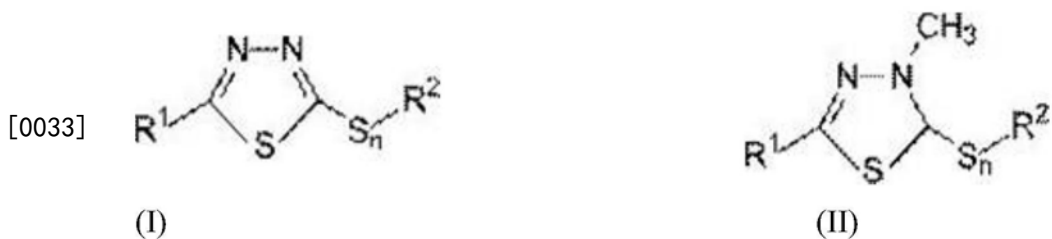
[0028] 其中n为1-5;R¹是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烷基;且R²是氢或具有1-100个碳原子的取代或未取代的烷基。所述添加剂组合物可以用于改善极压特性,同时保持传动液组合物的颜色稳定性。

[0029] 本发明的另一个实施方案涉及以下(a)和(b)之一的用途:(a)式(III)和(IV)之一的噻二唑的反应产物:



[0031] 其中R¹是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烷基;和式R³-SH的硫醇,其中R³是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烷基,和任选的另外的硫源;和(b)

[0032] 至少一种式(I)-(II)的化合物:



[0034] 其中n为1-5;R¹是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烷基;且R²是氢或具有1-100个碳原子的取代或未取代的烷基,用于为自动传动装置提供极压保护。

[0035] 本公开的附加特征和优点可以部分地在下面的描述中阐述,和/或可以通过本公开的实践而习得。本公开的特征和优点可以借助在所附权利要求书中特别指出的元件和组合来进一步实现和获得。

[0036] 应当理解,前述一般性描述和以下详细描述都仅是示例性和解释性的,而不是对所要求保护的本公开的限制。

[0037] 发明详述

[0038] 如本文所用的术语“烷基”以其普通含义使用,这是本领域的那些技术人员熟知的。具体地,其是指具有直接连接到分子的其余部分的碳原子并且主要具有烃特性的基团。所述烷基可以具有1-100个碳原子,优选1-50个碳原子,更优选1-20个碳原子,并且在一些情况下优选1-10个碳原子或8-12个碳原子或1个碳原子。烷基的实例包括:

[0039] (a) 烃取代基,即脂族(例如烷基或烯基),脂环族(例如环烷基,环烯基)取代基和芳族-、脂族-和脂环族-取代的芳族取代基,以及环状取代基,其中通过分子的另一部分使环完整(例如,两个取代基一起形成脂环族部分);

[0040] (b) 取代的烃取代基,即含有非烃基的取代基,其在本公开的上下文中不改变主要为烃的取代基(例如卤素(特别是氯和氟),羟基,烷氧基,巯基,烷基巯基,硝基,亚硝基,氨基,烷基氨基和硫氧基(sulfoxy));和

[0041] (c) 杂取代基,即在本公开内容的上下文中具有主要烃特征的同时还在否则由碳原子组成的环或链中含有除碳以外的取代基。杂原子可以包括硫、氧和氮,并且包括取代基,例如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基。通常,烷基中每十个碳原子将存在不超过两个,例如不超过一个的非烃取代基;通常,在烷基中将不存在非烃取代基。

[0042] “烷基”是指并包括饱和的直链、支链或环状烃结构及其组合。特定的烷基是具有1至100个碳原子的那些。更具体的烷基是具有1至20个碳原子,且甚至更特别是1至18个碳原子的那些。当指定具有特定碳数的烷基时,意在涵盖和描述具有该碳数的所有几何异构体;因此,例如,“丁基”意在包括正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基和环丁基;“丙基”包括正丙基、异丙基和环丙基。该术语由例如甲基、叔丁基、正庚基、辛基、壬基、十二烷基、环己基甲基、环丙基等基团举例说明。环烷基是烷基的子集并且可以由一个环(例如环己基)或多个环(例如金刚烷基)组成。包含多于一个环的环烷基可以是稠合的、螺环的或桥接的或其组合。在稠环系统中,一个或多个环可以是芳基或杂芳基。具有多于一个环(其中至少一个环是芳族的)的环烷基可以在非芳族环位置或在芳族环位置与母体结构连接。在一个变型中,具有多于一个环(其中至少一个环是芳族的)的环烷基在非芳族环位置与母体结构连接。优选的环烷基是具有3至13个环形碳原子的饱和环烃。更优选的环烷基是具有3-7个环形碳原子的饱和环烃。环烷基的实例包括金刚烷基、十氢萘基、环丙基、环丁基、环戊基等。

[0043] “烯基”是指具有至少一个烯属不饱和位点(即具有至少一个式C=C的部分)且优选具有1至100个碳原子的不饱和烃基。更特别的烯基是具有1至20个碳原子,且甚至更特别是1至18个碳原子的那些。烯基的实例包括但不限于丙烯基、辛烯基、壬烯基和油酰基。

[0044] “炔基”是指具有至少一个炔属(acetylinic)不饱和位点(即具有至少一个式C≡C的部分)且优选具有1至100个碳原子的不饱和烃基。更特别的烯基是具有1至20个碳原子,且甚至更特别是1至18个碳原子的那些。

[0045] “酰基”是指取代或未取代的选自H-C(O)-、烷基-C(O)-、烯基-C(O)-、炔基-C(O)-、芳基-C(O)-、杂芳基-C(O)-和杂环-C(O)-的基团。

[0046] “酰氧基”是指取代或未取代的选自H-C(O)O-、烷基-C(O)O-、烯基-C(O)O-、炔基-C(O)O-、芳基-C(O)O-、杂芳基-C(O)O-和杂环-C(O)O-的基团。

[0047] “杂环”、“杂环的”或“杂环基”是指具有单环或多个稠环并且具有1至10个环形碳原子和1至4个环形杂原子例如氮、硫或氧的饱和或不饱和非芳族基团。包含多于一个环的杂环可以是稠合的、螺环的或桥接的或其任何组合。在稠环系统中,一个或多个环可以是芳基或杂芳基。具有多于一个环(其中至少一个环是芳族的)的杂环可以在非芳族环位置或在芳族环位置与母体结构连接。在一个变型中,具有多于一个环(其中至少一个环是芳族的)的杂环在非芳族环位置与母体结构连接。

[0048] “芳基”是指具有单环(例如苯基)或多个稠环(例如萘基或蒽基)的不饱和芳族碳环基团,其稠环可以是或可以不是芳族的。在一个变型中,所述芳基含有6至14个环形碳原子。具有多于一个环(其中至少一个环是非芳族的)的芳基可以在芳族环位置或在非芳族环位置与母体结构连接。在一个变型中,具有多于一个环(其中至少一个环是非芳族的)的芳基在芳族环位置与母体结构连接。

[0049] “杂芳基”是指具有2至10个环形碳原子且至少一个环形杂原子的不饱和芳族碳环基团,包括但不限于杂原子如氮、氧和硫。杂芳基可以具有单环(例如,吡啶基,呋喃基)或多个稠环(例如吲哚基,苯并噻吩基),其稠环可以是或可以不是芳族的。具有多于一个环(其中至少一个环是非芳族的)的杂芳基可以在芳族环位置或在非芳族环位置与母体结构连接。在一个变型中,具有多于一个环(其中至少一个环是非芳族的)的杂芳基在芳族环位置与母体结构连接。

[0050] “芳烷基”是指其中芳基部分连接到烷基上的残基,并且其中所述芳烷基可以在芳基或烷基处连接到母体结构。优选地,芳烷基通过烷基部分与母体结构连接。“取代的芳烷基”是指其中芳基部分连接到取代的烷基上的残基,并且其中所述芳烷基可以在芳基或烷基处连接到母体结构。

[0051] “烷氧基”是指基团烷基-O-,其包括例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、仲丁氧基、正戊氧基、正己氧基、1,2-二甲基丁氧基等。类似地,烯氧基是指基团“烯基-O-”,并且炔氧基是指基团“炔基-O-”。“取代的烷氧基”是指基团取代的烷基-O。

[0052] 如本文所使用的,术语“重量百分比”,除非另有明确说明,是指所述组分相对于含有所述组分的组合物的总重量所占的百分比。

[0053] 本文所用的术语“油性”或“可分散的”不一定表示化合物或添加剂是可溶的,可溶解的,可混溶的,或能够以所有比例悬浮在油中。然而,这些确实意味着它们例如可溶于

或可稳定地分散在油中,其程度足以在使用油的环境中发挥其预期的效果。此外,如果需要,另外掺入其它添加剂也可以允许掺入更高含量的特定添加剂。

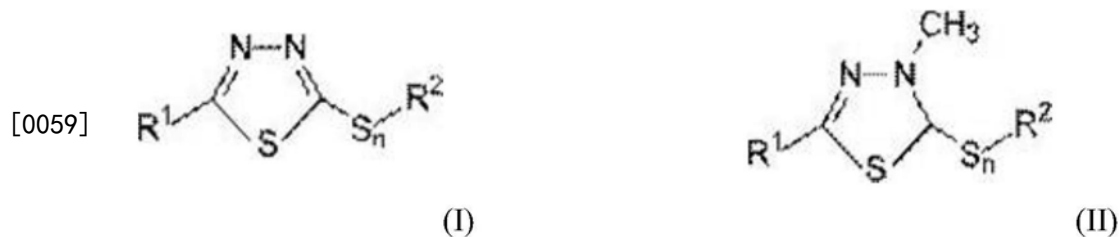
[0054] 应当理解,在整个本公开中,术语“包含”、“包括”、“含有”等被认为是开放式的,并且包括未明确列出的任何元件、步骤或成分。短语“基本上由...组成”意在包括任何清楚列出的元件、步骤或成分以及不会实质上影响本发明的基本和新颖方面的任何其它元件、步骤或成分。本发明的基本和新颖方面包括极压抗磨性能和颜色稳定性。

[0055] 传动液组合物

[0056] 在一个方面,本发明涉及包括50%至99%的如上所述的基础油和(a)式(III)和(IV)之一的噻二唑的反应产物和(b)包含至少一种选自式(I)-(II)的化合物的化合物的添加剂组合物之一的传动液组合物:



[0058] 其中R¹是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烷基;和式R³-SH的硫醇,其中R³是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烷基,和任选的另外的硫源;



[0060] 其中n为1-5;R¹是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烷基;且R²是氢或具有1-100个碳原子的取代或未取代的烷基。

[0061] 基础油

[0062] 适合用于配制根据本公开内容的传动液组合物的基础油可以选自具有合适的润滑粘度的任何合适的合成或天然油或其混合物。天然油可以包括动物油和植物油(例如蓖麻油,猪油)以及矿物润滑油如煤油和链烷烃、环烷烃或混合链烷烃-环烷烃类型的溶剂处理或酸处理的矿物润滑油。源自煤或页岩的油也可以是合适的。基础油通常可以具有2至15cSt的粘度,或者作为另一个实例,在100℃下具有2至10cSt的粘度。此外,源自气变液方法的油也是合适的。

[0063] 合适的合成基础油可包括二羧酸的烷基酯,聚乙二醇和醇,聚- α -烯烃,包括聚丁烯,烷基苯,磷酸的有机酯和聚硅氧烷油。合成油包括烃油,例如聚合和共聚烯烃(例如聚丁烯、聚丙烯、丙烯异丁烯共聚物等);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);烷基化二苯醚和烷基化二苯硫及其衍生物、类似物和同系物等。

[0064] 其中末端羟基已通过酯化、醚化等改性的烷醇醚聚合物和共聚物及其衍生物构成了可以使用的另一类已知的合成油。这样的油的实例为通过环氧乙烷或环氧丙烷的聚合制

备的油,这些聚氧化烯聚合物的烷基和芳基醚(例如,平均分子量为1000的甲基-聚异丙二醇醚,分子量为500-1000的聚乙二醇的二苯醚,分子量为1000-1500的聚丙二醇的二乙醚等)或其单-和多羧酸酯,例如乙酸酯,混合的C₃-C₈脂肪酸酯或四乙二醇的C₁₃氧代酸二酯。

[0065] 可以使用的另一类合成油包括二羧酸(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。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(二十烷醇)酯、亚油酸二聚体的2-乙基己酯,通过使1摩尔癸二酸与2摩尔四甘醇和2摩尔2-乙基己酸反应形成的络合酯等。

[0066] 可用作合成油的酯还包括由C₅-C₁₂一元羧酸和多元醇和多元醇醚如新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇等制得的那些。

[0067] 因此,可用于制备如本文所述的传动液组合物所使用的基础油可以是单一的基础油,或者可以是两种或更多种基础油的混合物。特别地,所述一种或多种基础油可以期望地选自如美国石油协会(API)基础油互换性指南中所规定的第I-V组中的任何基础油。这种基础油组如下:

[0068] 表1

基础油种类	硫(%)		饱和度(%)	粘度指数
第 I 组	> 0.03	和/或	<90	80-120
第 II 组	≤0.03	和	≥90	80-120
第 III 组	≤0.03	和	≥90	≥120
[0069] 第 IV 组	所有聚 α- 烯烴 (PAO)			
第 V 组	所有没有被包括在第 I、II、III 或 IV 组中的其它			

[0070] 在一个变型中,所述基础油主要是第III组基础油。

[0071] 所述基础油可以含有少量或大量的聚-α-烯烴 (PAO)。通常,所述聚-α-烯烴衍生自具有4至30,或4至20,或6至16个碳原子的单体。有用的PAO的实例包括衍生自辛烯、癸烯、其混合物等的那些。PAO在100℃下可具有2至15,或3至12,或4至8cSt的粘度。PAO的实例包括在100℃下4cSt的聚α-烯烴,在100℃下6cSt的聚α-烯烴及其混合物。可以使用矿物油与前述聚-α-烯烴的混合物。

[0072] 所述基础油可以是衍生自费-托合成烴的油。使用费-托合成催化剂由含有H₂和CO的合成气制备费-托合成烴。这种烴通常需要进一步加工以便可用作基础油。例如,所述烴可以使用美国专利号6,103,099或6,180,575中公开的方法进行加氢异构化;使用美国专利号4,943,672或6,096,940中公开的方法进行加氢裂化和加氢异构化;使用美国专利号5,882,505中公开的方法进行脱蜡;或使用美国专利号6,013,171;6,080,301或6,165,949中公开的方法进行加氢异构化和脱蜡。

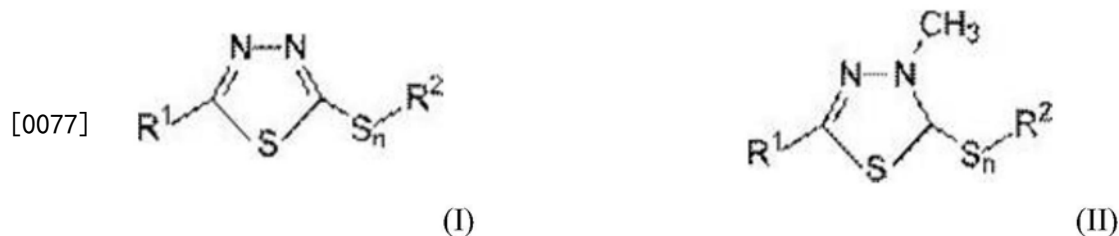
[0073] 上文公开类型的天然或合成(以及任何这些中的两种或更多种的混合物)的未精制、精制和再精制的油可以用于基础油中。未精制的油是直接从天然或合成来源获得的,并

且没有经过进一步纯化处理的那些。例如，直接从干馏操作获得的页岩油，直接从初级蒸馏获得的石油或直接从酯化过程获得的并且在没有进一步处理的情况下使用的酯油将是未精制的油。精制油类似于未精制的油，除了它们已经在一个或多个纯化步骤中进一步处理以改善一种或多种性质。许多这样的纯化技术是本领域的那些技术人员已知的，例如溶剂萃取、二次蒸馏、酸或碱萃取、过滤、渗滤等。再精制的油通过与用于获得精制油的那些类似的施加于已经在使用中的精制油的方法获得。这种再精制的油也称为再生或再加工油，并且经常另外通过涉及除去废添加剂、污染物和油分解产物的技术进行加工。

[0074] 所述基础油可以与如本文实施方案中公开的添加剂组合物组合以提供多车辆传动液组合物。因此，所述基础油可以以范围为大于30重量%至95重量%，例如，40重量%至90重量%，且通常大于50重量%的量存在于本文所述的流体组合物中，基于所述流体组合物的总重量计。

[0075] 噻二唑极压剂

[0076] 可用于本发明的传动液组合物中的噻二唑极压剂包括至少一种选自式(I)-(II)的化合物的化合物，



[0078] 其中n为1-5；R¹是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烷基；且R²是氢或具有1-100个碳原子的取代或未取代的烷基。

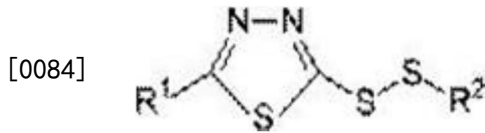
[0079] 本发明的噻二唑极压组分也可以是式(III)和(IV)之一的噻二唑的反应产物：



[0081] 其中R¹是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烷基；和式R³-SH的硫醇，其中R³是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烷基，和任选的另外的硫源。美国专利号2,719,125和2,719,126的实施例IV、VII、VIII和X显示了在噻二唑和硫醇的反应期间或之后加入的合适的另外的硫源的实例。

[0082] 在某些实施方案中，R¹是具有2-50个碳原子的烷基或是具有5-20个碳原子的烷基，或优选是具有1-10个碳原子的烷基，或最优选是甲基。在某些实施方案中，R²是具有2-50个碳原子的烷基或是具有3-30个碳原子的烷基或是具有5-20个碳原子的烷基，或优选是具有6-18个碳原子的烷基，或最优选是具有8-12个碳原子的烷基。

[0083] 特别合适和优选的式(I)化合物是：



[0085] 其中R¹是甲基,且R²是具有8-12个碳原子的烃基。

[0086] 在一些实施方案中,由式(I)-(II)表示的噻二唑可以具有包含1-10个碳原子的R¹基团,当n为2时。在这类实施方案中,由式(I)-(II)表示的噻二唑化合物可优选具有包含6至18个碳原子,或更优选8至12个碳原子的R²基团。

[0087] 常规极压/抗磨添加剂

[0088] 在本发明的方面中,常规含硫极压/抗磨添加剂组分可以加入到传动液组合物中,只要这些添加剂组分不会过早地使传动液组合物显著变暗。含硫极压/抗磨添加剂包括但不限于噻唑和三唑。这种化合物的实例包括苯并三唑、甲基三唑、辛基三唑、癸基三唑、十二烷基三唑、2-巯基苯并噻唑。

[0089] 摩擦改性剂

[0090] 可以加入到传动液组合物中的另一组分是摩擦改性剂。摩擦改进剂用于如本文所述的传动液组合物中,以在低滑动速度下减小或增加表面(例如,转矩变换器离合器或换挡离合器的部件)之间的摩擦。通常,期望的结果是具有正斜率的摩擦-对-速度(μ -v)曲线,这又导致平滑的离合器接合,从而最小化“粘滑”行为(例如颤抖、噪声和急剧偏移(harsh shifts))。

[0091] 摩擦改性剂包括如脂族胺或乙氧基化脂族胺、醚胺、烷氧基化醚胺、肌氨酸化合物、脂族脂肪酸酰胺、酰化胺、脂族羧酸、脂族羧酸酯、多元醇酯、脂族羧酸酯-酰胺、咪唑啉、叔胺、脂族膦酸酯、脂族磷酸酯、脂族硫代膦酸酯、脂族硫代磷酸酯等的这类化合物,其中脂族基团通常含有一个或多个碳原子,以使该化合物适当地为油溶性。作为另一个实例,脂族基团可以含有8个或更多个碳原子。还合适的是通过一种或多种脂族琥珀酸或酸酐与氨基胺反应形成的脂族取代的琥珀酰亚胺。

[0092] 所述摩擦改性剂期望以基于传动液组合物的总重量足以提供50至800ppm,且期望地150至500ppm重量的氮至传动液组合物的量存在于传动液组合物中。

[0093] 其它摩擦改性剂化合物也可包括在本文所述的传动液组合物中。例如,一组摩擦改进剂包括N-脂族烃基取代的二乙醇胺,其中N-脂族烃基取代基是至少一个不含炔属不饱和并且具有在14至20个范围内的碳原子的直链脂族烃基。

[0094] 可以使用的另一种摩擦改进剂基于以下(i)和(ii)的组合:(i)至少一种二(羟烷基)脂族叔胺,其中所述羟烷基相同或不同,各自含有2至4个碳原子,并且其中所述脂族基团是含有10至25个碳原子的无环烃基,(ii)至少一种羟烷基脂族咪唑啉,其中该羟烷基含有2至4个碳原子,并且其中所述脂族基团是含有10至25个碳原子的无环烃基。关于该摩擦改进剂体系的进一步细节,应参考美国专利号5,344,579。

[0095] 一般来说,本文所述的传动液组合物可以合适地含有至多2.5重量%,期望为0.05重量%至2.2重量%,且优选至多1.8重量%,或至多仅1.25重量%,或者作为另一个实例,最优选0.75至1重量%的在传动液组合物中的一种或多种总摩擦改进剂。

[0096] 其他可选组件

[0097] 除了上述组分之外,本文所述的传动液组合物还可以包括用于自动传动液组合物

中的类型的常规添加剂。这样的添加剂包括但不限于分散添加剂、清洗添加剂、抗氧化剂、腐蚀抑制剂、防锈添加剂、金属钝化剂、消泡剂、倾点降低剂、加气添加剂、密封膨胀剂等。

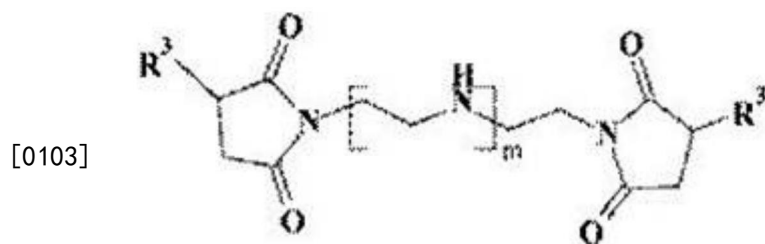
[0098] 分散添加剂

[0099] 可以使用的分散添加剂可以是烃基-二羧酸或酸酐与多元胺的反应产物。烃基-二羧酸或其酸酐的烃基部分可以衍生自丁烯聚合物,例如异丁烯的聚合物。用于本文的合适的聚异丁烯包括由具有至少60%,例如70%至90%和以上的末端亚乙烯基含量的聚异丁烯或高反应性聚异丁烯形成的那些。合适的聚异丁烯可包括使用 BF_3 催化剂制备的那些。多烷基取代基的数均分子量可以在宽范围内变化,例如100-5000,例如500-5000,如通过如上所述的凝胶渗透色谱法(GPC)测定的。

[0100] 二羧酸或其酸酐可以选自除马来酸酐以外的羧酸反应物,例如马来酸、富马酸、苹果酸、酒石酸、衣康酸、衣康酸酐、柠康酸、柠康酸酐、中康酸、乙基马来酸酐、二甲基马来酸酐、乙基马来酸、二甲基马来酸、己基马来酸等,包括相应的酰基卤和低级脂族酯。在用于制备烃基-二羧酸或酸酐的反应混合物中马来酸酐与烃基部分的摩尔比可以广泛变化。因此,所述摩尔比可以在5:1至1:5,例如3:1至1:3的范围内变化。酸酐与烃基部分的特别合适的摩尔比为1:1至小于1.6:1。

[0101] 许多多元胺中的任何可以用于制备分散添加剂。非限制性的示例性多元胺可包括氨基胍碳酸氢盐(AGBC)、二亚乙基三胺(DETA)、三亚乙基四胺(TETA)、四亚乙基五胺(TEPA)、五亚乙基六胺(PEHA)和高分子量多元胺。高分子量多元胺可以包含具有少量低级多元胺低聚物(例如TEPA和PEHA),但主要是每分子具有七个或更多个氮原子,两个或更多个伯胺和比常规多元胺混合物更大量支化的低聚物的聚亚烷基多元胺的混合物。可用于制备烃基取代的琥珀酰亚胺分散剂的另外的非限制性多元胺公开于美国专利号6,548,458中,其公开内容通过引用整体并入本文。在本公开的一个实施方案中,所述多元胺可以选自四亚乙基五胺(TEPA)。

[0102] 在一个实施方案中,所述分散添加剂可以是式(V)的化合物:



(V)

[0104] 其中 m 表示0或1至5的整数,且 R^3 是如上定义的烃基取代基。在一个实施方案中, m 为3,且 R^3 为聚异丁烯基取代基,例如衍生自具有至少60%,例如70%至90%及以上的末端亚乙烯基含量的聚异丁烯的取代基。式(V)化合物可以是烃基取代的琥珀酸酐如聚异丁烯基琥珀酸酐(PIBSA)和多元胺例如四亚乙基五胺(TEPA)的反应产物。

[0105] 在化合物中,前述式(V)化合物可以具有在所述化合物中在4:3至1:10的范围内的(A)聚异丁烯基取代的琥珀酸酐与(B)多元胺的摩尔比。特别有用的分散剂含有聚异丁烯基取代的琥珀酸酐的聚异丁烯基,其数均分子量(M_n)在500至5000的范围内,如通过GPC测定,和(B)具有通式 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_x-[\text{NH}(\text{CH}_2)_x]_y-\text{NH}_2$ 的多元胺,其中 x 在2至4的范围内,且 y 在1至2的

范围内。

[0106] 本文所述的分散添加剂可以被硼化和/或磷酸化。因此,在一个实施方案中,所述分散添加剂具有高达10,000ppm(按重量计),例如0.5至0.8重量%的氮含量,和硼加上磷与氮(B+P)/N的重量比为0:1至0.8:1。基于传动液组合物的总重量,传动液组合物中分散剂的量可以在300至1000ppm(按重量计)的范围内,例如,且更优选400至900ppm(按重量计),以氮计。

[0107] 金属洗涤剂

[0108] 可以包括在本文所述的传动液组合物中的金属洗涤剂可通常包含具有长疏水尾的极性头,其中所述极性头包含酸性有机化合物的金属盐。所述盐可以含有基本上化学计量的金属,在这种情况下,它们通常被描述为正盐或中性盐,并且将通常具有0至小于150的总碱值或TBN(如通过ASTM D2896测量)。通过使过量的金属化合物如氧化物或氢氧化物与酸性气体如二氧化碳反应可以包括大量的金属碱。所得高碱性洗涤剂包含围绕无机金属碱(例如水合碳酸盐)的核的中和的清洁剂的胶束。这种高碱性洗涤剂可具有150或更大,例如150至450或更大的TBN。

[0109] 可适用于本发明实施方案的洗涤剂包括金属,特别是碱金属或碱土金属例如钠、钾、锂、钙和镁的油溶性高碱性、低碱性和中性磺酸盐、酚盐、硫化酚盐和水杨酸盐。可以存在多于一种金属,例如钙和镁两者。钙和/或镁与钠的混合物也可以是合适的。合适的金属洗涤剂可以是TBN为150-450TBN的高碱性钙或镁的磺酸盐,TBN为150-300TBN的高碱性钙或镁的酚盐或硫化酚盐,以及TBN为130至350的高碱性钙或镁的水杨酸盐。也可以使用这些盐的混合物。

[0110] 含金属的洗涤剂可以以足以改善传动液组合物的防锈性能的量存在于传动液组合物中。例如,传动液组合物中的洗涤剂的量可以在0.5重量%至5重量%的范围内。作为另一个实例,含金属的洗涤剂优选可以以1.0重量%至3.0重量%的量存在。含金属的洗涤剂可以以基于传动液组合物的总重量足以提供10至5000ppm的碱金属和/或碱土金属的量存在于传动液组合物中。作为另一个优选的实例,含金属的洗涤剂可以以足以提供40至900ppm的碱金属和/或碱土金属的量存在于传动液组合物中。传动液组合物中特别优选量的洗涤剂可向传动液组合物提供60至600ppm的碱金属和/或碱土金属。

[0111] 腐蚀抑制剂

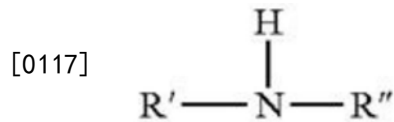
[0112] 防锈剂或腐蚀抑制剂也可以包括在本文所述的传动液组合物中。这样的材料包括一元羧酸和多元羧酸。合适的一元羧酸的实例是辛酸、癸酸和十二烷酸。合适的多元羧酸包括二聚酸和三聚酸,例如由诸如妥尔油脂肪酸、油酸、亚油酸等的酸生成的。

[0113] 另一种有用类型的防锈剂可包含烯基琥珀酸和烯基琥珀酸酐腐蚀抑制剂,例如四丙烯基琥珀酸、四丙烯基琥珀酸酐、十四烯基琥珀酸、十四烯基琥珀酸酐、十六烯基琥珀酸、十六烯基琥珀酸酐等。还有用的是烯基中具有8-24个碳原子的烯基琥珀酸与醇例如聚乙二醇的半酯。其它合适的防锈剂或腐蚀抑制剂包括醚胺、酸式磷酸盐、胺、聚乙氧基化合物如乙氧基化胺、乙氧基化酚和乙氧基化醇、咪唑啉、氨基琥珀酸或其衍生物等。可以使用这种防锈剂或腐蚀抑制剂的混合物。基于传动液组合物的总重量,本文所述的传动液组合物中的腐蚀抑制剂的总量可以在0.01至2.0重量%的范围内。

[0114] 抗氧化剂

[0115] 在一些实施方案中,抗氧化剂化合物可包括在本文所述的传动液组合物中。抗氧化剂包括酚类抗氧化剂、芳族胺抗氧化剂、硫化酚类抗氧化剂和有机亚磷酸酯等。酚类抗氧化剂的实例包括2,6-二叔丁基苯酚、叔丁基化苯酚的液体混合物、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、混合的亚甲基桥接的多烷基酚和4,4'-硫代双(2-甲基-6-叔丁基苯酚)。N,N'-二仲丁基苯二胺、4-异丙基氨基二苯胺、苯基- α -萘基胺和环烷基化二苯胺。实例包括空间位阻叔丁基化苯酚、双酚和肉桂酸衍生物及其组合。

[0116] 芳族胺抗氧化剂包括但不限于具有下式的二芳基胺:



[0118] 其中R'和R''各自独立地表示具有6至30个碳原子的取代或未取代的芳基。所述芳基的取代基的例示包括脂族烃基如具有1-30个碳原子的烷基、羟基、卤素基团、羧酸或酯基或硝基。

[0119] 所述芳基优选是取代或未取代的苯基或萘基,特别地其中一个或两个芳基被至少一个具有4至30个碳原子,优选4至18个碳原子,最优选4至9个碳原子的烷基取代。优选一个或两个芳基被取代,例如单烷基化二苯胺,二烷基化二苯胺或单烷基化二苯胺和二烷基化二苯胺的混合物。

[0120] 可以使用的二芳基胺的实例包括但不限于:二苯胺、各种烷基化二苯胺、3-羟基二苯胺、N-苯基-1,2-苯二胺、N-苯基-1,4-苯二胺、单丁基二苯胺、二丁基二苯胺、单辛基二苯胺、二辛基二苯胺、单壬基二苯胺、二壬基二苯胺、单十四烷基二苯胺、双十四烷基二苯胺、苯基- α -萘胺、单辛基苯基- α -萘胺、苯基- β -萘胺、单庚基二苯胺、二庚基二苯胺、p-取向的苯乙烯二苯胺、混合的丁基辛基二苯胺和混合的辛基苯乙炔基二苯胺。

[0121] 含硫抗氧化剂包括但不限于硫化烯烃,其特征在于在其生产中使用的烯烃类型和抗氧化剂的最终硫含量。高分子量烯烃,即平均分子量为168至351克/摩尔的那些烯烃是优选的。可以使用的烯烃的实例包括 α -烯烃,异构化的 α -烯烃、支化的烯烃、环烯烃以及这些的组合。

[0122] α -烯烃包括但不限于任何C₄至C₂₅ α -烯烃。 α -烯烃可以在硫化反应之前或在硫化反应期间异构化。也可以使用含有内部双键和/或支链(branching)的 α -烯烃的结构和/或构象异构体。例如,异丁烯是 α -烯烃1-丁烯的支化烯烃对应物。

[0123] 可用于烯烃的硫化反应的硫源包括:元素硫,一氯化硫,二氯化硫,硫化钠,多硫化钠,以及一起或在硫化过程的不同阶段添加的这些的混合物。

[0124] 不饱和油由于其不饱和性,也可以被硫化并用作抗氧化剂。可以使用的油或脂肪的实例包括玉米油、芥花油、棉籽油、葡萄籽油、橄榄油、棕榈油、花生油、椰子油、菜籽油、红花籽油、芝麻油、大豆油、向日葵籽油、牛脂和这些的组合。

[0125] 向成品传动液组合物提供的硫化烯烃或硫化脂肪油的量是基于硫化烯烃或脂肪油的硫含量和要向成品传动液组合物提供的所需硫含量。例如,当以1.0重量%的处理水平加入到成品传动液组合物中时,含有20重量%硫的硫化脂肪油或烯烃将向成品传动液组合物提供2000ppm的硫。当以1.0重量%处理水平加入到成品传动液组合物中时,含有10重

量%硫的硫化脂肪油或烯烃将向成品传动液组合物提供1000ppm硫。期望的是使硫化烯烃或硫化脂肪油向成品传动液组合物提供200ppm和2000ppm之间的硫。基于传动液组合物的总重量,本文所述的传动液组合物中抗氧化剂的总量可在0.01至3.0重量%的范围内。作为另一个实例,抗氧化剂可以以0.1重量%至1.0重量%的优选量存在。

[0126] 密封膨胀剂

[0127] 本文所述的传动液组合物可任选地含有密封膨胀剂,例如引起弹性体材料膨胀的醇、烷基苯、取代的环丁砜或矿物油。醇型密封膨胀剂是低挥发性直链烷基醇。合适的醇的实例包括癸醇、十三醇和十四醇。可用作与本文所述组合物联合使用的密封膨胀剂的烷基苯的实例包括十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯、二(2-乙基己基)苯等。取代的环丁砜的实例描述于美国专利号4,029,588中,通过引用并入本文。可用作密封膨胀剂的矿物油通常是具有高环烷烃或芳烃含量的低粘度矿物油。当用于本文所述的传动液组合物中时,密封膨胀剂将通常构成1至30重量%,优选2至20重量%,最优选5至15重量%,基于传动液组合物的总重量。

[0128] 消泡剂

[0129] 在一些实施方案中,抑泡剂可形成适用于本文所述的传动液组合物的另一组分。抑泡剂可以选自硅氧烷、聚丙烯酸酯等。基于传动液组合物的总重量,本文所述的传动液组合物中消泡剂的量可在0.001重量%至0.1重量%的范围内。作为另一个实例,消泡剂可以以0.004重量%至0.10重量%的优选量存在。

[0130] 用于配制本文所述的传动液组合物的添加剂可以单独地或以各种子组合共混到基础油中。然而,适合使用添加剂浓缩物(即,添加剂加上稀释剂,例如烃溶剂)同时共混所有组分。添加剂浓缩物的使用利用当以添加剂浓缩物形式时由成分的组合提供的相互相容性。此外,浓缩物的使用减少了共混时间并减少了共混误差的可能性。

[0131] 一般来说,合适的传动液组合物可以包括在下表中列出的范围内的添加剂组分:

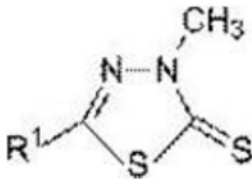
[0132] 表2

[0133]

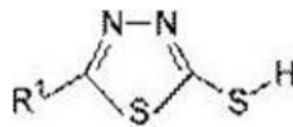
组分	重量% (合适的实施方案)	重量% (优选的实施方案)
分散剂	0.5 - 20.0	1.0 - 15.0
抗氧化剂	0 - 2.0	0.01 - 1.0
金属洗涤剂	1.1 - 10.0	0.5 - 5.0
腐蚀抑制剂	0.0 - 5.0	0.0 - 2.0
极压/抗磨剂	0.0001-10	0.01 - 2.0
消泡剂	0.0 - 1.0	0.001 - 0.1
摩擦改性剂	0 - 2.0	0.05 - 1.0
粘度指数改进剂	0.0 - 30.0	0.1-8
倾点降低剂	0.001 - 1.0	0.01 - 0.5
密封膨胀剂	0-10.0	0.5-5.0
基础油	余量	余量
总计	100	100

[0134] 本发明的一个方面包括含有传动液组合物的自动传动装置,所述传动液组合物包含基础油和添加剂组合物,所述添加剂组合物包含(a)式(III)和(IV)之一的噻二唑的反应产物或(b)至少一种选自式(I)-(II)的噻二唑化合物:

[0135]



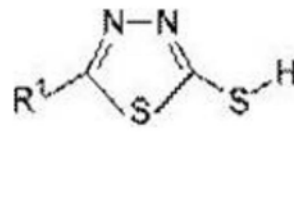
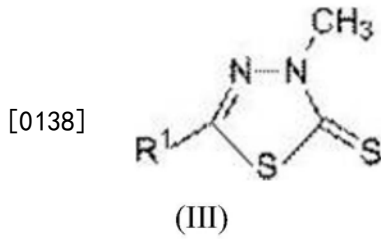
(III)



(IV)

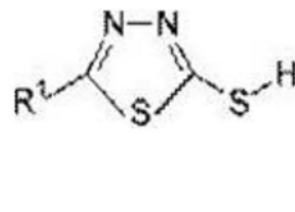
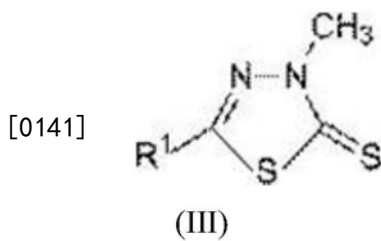
[0136] 其中R¹是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烷基;和式R³-SH的硫醇,其中R³是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烷基,和任选的另外的硫源。自动传动装置可以是连续可变传动装置,有级式传动装置或双离合器传动装置。

[0137] 本发明的另一方面包括操作传动装置的方法,其包括:在包含基础油和添加剂组合物的组合物存在下操作传动装置,所述添加剂组合物包含(a)式(III)和(IV)之一的噻二唑的反应产物或(b)至少一种选自式(I)-(II)的噻二唑化合物:



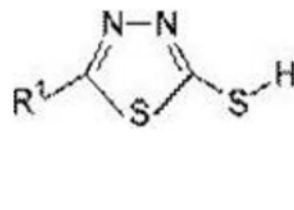
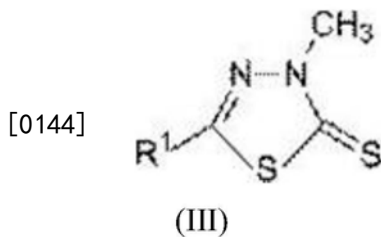
[0139] 其中R¹是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烃基；和式R³-SH的硫醇，其中R³是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烃基，和任选的另外的硫源。

[0140] 另外，本发明的一个方面包括一种包括发动机和传动装置的车辆，其中所述传动装置包括传动液组合物，该传动液组合物包含基础油和添加剂组合物，该添加剂组合物包含(a)式(III)和(IV)之一的噻二唑的反应产物或(b)至少一种选自式(I)-(II)的噻二唑化合物：



[0142] 其中R¹是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烃基；和式R³-SH的硫醇，其中R³是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烃基，和任选的另外的硫源。

[0143] 另外，本发明的一个方面包括使用(a)式(III)和(IV)之一的噻二唑的反应产物或至少一种选自式(I)-(II)的噻二唑化合物：



[0145] 其中R¹是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烃基；和式R³-SH的硫醇，其中R³是具有1-100个碳原子的取代或未取代的烃基，和任选的另外的硫源，用以改善极压特性，同时保持传动液组合物的颜色稳定性。

[0146] 传动液组合物的性能

[0147] 如上所述，在含有DMTD化合物的常规传动液中已观察到变暗的问题。即使这些传动液中的磨损特性没有减弱，但注意到变暗流体的典型使用者认为传动液不再正常工作，并且过早地替换传动液。不受理论的束缚，认为通常使用的DMTD化合物在使用期间低聚/聚合或分解，从而使传动液变暗。另一方面，在5位具有烃基的式(I)-(II)的本发明的噻二唑化合物的独特结构阻断了低聚/聚合或分解的途径。令人惊讶地发现，本发明的式(I)-(II)的噻二唑化合物不仅使得传动液组合物在极压下具有足够的抗磨性能，而且即使在高处理速率(treat rates)下也提供颜色稳定性。

[0148] 测量含有噻二唑的传动液组合物的颜色稳定性的一种方法是测试 ΔL 。更负的 ΔL 值表示暗度的增加。在本发明的一个方面，包含基础油和包含至少一种式(I)-(II)的噻二

噻化合物的添加剂组合物的传动液组合物具有以下性能：其中在至少一种式(I)-(II)的噻二噻化合物的含量为至少0.15重量%下， ΔL (150°C, 72小时)为-12或更高。优选地，在至少一种式(I)-(II)的噻二噻化合物的含量为至少0.15重量%下， ΔL 为-11至-0.5，且更优选-10至-1。

实施例

[0149] 式(I)-(II)的噻二噻化合物的一般制备

[0150] 具有单巯基噻二噻核的本发明式(I)的噻二噻化合物可以由5-烃基-2-巯基噻二噻制备。5-烃基-2-巯基噻二噻可以使用由Saha等人描述的方法制备(“Green Synthesis of 5-substituted-1,3,4-thiadiazole-2-thiols”, J.Heterocyclic Chem., 2010, 47, 838), 并且这些中的一些是可商购的, 例如2-巯基-5-甲基-1,3,4-噻二噻(Sigma-Aldrich Co.LLC.)。

[0151] 然后5-烃基-2-巯基噻二噻可以在2-巯基位置用烃基取代, 使用下述中教导的步骤: a) 美国专利号3,087,932或Hipler等人, J.Mol.Structure, 2003, 658, 179-191, 通过与过氧化氢和烷基硫醇的氧化偶联; b) 美国专利号2,764,547, 通过与烯烃反应; 和c) 美国专利号2,719,125通过与烷基卤反应。

[0152] 在下面的每个本发明实施例1-4中, 通过使用如Hipler等人教导的用过氧化氢和烷基硫醇的氧化偶联取代单巯基噻二噻核的巯基来制备本发明式(I)-(II)的噻二噻衍生物。

[0153] 本发明实施例1:

[0154] 将2-巯基-5-甲基-1,3,4-噻二噻(购自Sigma-Aldrich Co.LLC.; 4mol)、叔壬基硫醇(4mol)、EtOH(950g)和H₂O(1200g)装入3颈1-L圆底烧瓶中。然后, 将烧瓶配备有顶置式搅拌器, 具有热电偶和冷凝器的克莱森适配器, 以及流动有氮气的适配器。出口适配器连接到冷凝器并流到15-20%NaOH洗涤器和漂白洗涤器。然后将H₂O₂(35重量%, 388.5g)称重加入加料漏斗中, 并在氮气流中连接。将反应混合物加热至60°C。关闭并移走加热套。然后逐滴添加H₂O₂(在约3小时内), 根据需要用冰浴保持温度在60°C左右。加入完成后, 将反应升至约80°C并回流约1-3小时。然后移走加热套并使反应混合物冷却。然后尽可能倾倒出水相。可以使用分液漏斗。然后在减压下除去剩余的挥发物。最终产物无需进一步纯化即可使用。

[0155] 本发明实施例2:

[0156] 将2-巯基-5-甲基-1,3,4-噻二噻(购自Sigma-Aldrich Co.LLC.; 0.5mol)、正辛基硫醇(0.5mol)、EtOH(150g)和H₂O(150g)装入3颈1-L圆底烧瓶中。然后, 将烧瓶配备有顶置式搅拌器, 具有热电偶和冷凝器的克莱森适配器, 以及流动有氮气的适配器。出口适配器连接到冷凝器并流到15-20%NaOH洗涤器和漂白洗涤器。然后将H₂O₂(35重量%, 48.6g)称重加入加料漏斗中, 并在氮气流中连接。将反应混合物加热至60°C。关闭并移走加热套。然后逐滴添加H₂O₂(在约1小时内), 根据需要用冰浴保持温度在约60°C。加入完成后, 将反应升至约80°C并回流约7小时。

[0157] 然后移走加热套并将反应混合物冷却至约60°C。然后尽可能倾倒出水相。可以使用分液漏斗。然后在减压下除去剩余的挥发物。最终产物无需进一步纯化即可使用。

[0158] 本发明实施例3:

[0159] 将2-巯基-5-甲基-1,3,4-噻二唑(购自Sigma-Aldrich Co.LLC.;0.5mol)、正十二烷基硫醇(0.5mol)、EtOH(150g)和H₂O(150g)加入到3颈1-L圆底烧瓶中。然后,将烧瓶配备有顶置式搅拌器,具有热电偶和冷凝器的克莱森适配器,以及流动有氮气的适配器。出口适配器连接到冷凝器并流到15-20%NaOH洗涤器和漂白洗涤器。然后将H₂O₂(35重量%,48.9g)称重加入加料漏斗中,并在氮气流中连接。将反应混合物加热至60°C。关闭并移走加热套。然后逐滴添加H₂O₂,保持温度在60°C左右,必要时用冰浴。在加入完成后,将反应升至约80°C并回流约6小时。然后移走加热套并将反应混合物冷却至约60°C。使用分液漏斗除去水相。然后在减压下除去剩余的挥发物。最终产物无需进一步纯化即可使用。

[0160] 本发明实施例4:

[0161] 将2-巯基-5-甲基-1,3,4-噻二唑(购自Sigma-Aldrich Co.LLC.;1mol)、叔十二烷基硫醇(1mol)、EtOH(300g)和H₂O(300g)装入3颈1-L圆底烧瓶中。然后,将烧瓶配备有顶置式搅拌器,具有热电偶和冷凝器的克莱森适配器,以及流动有氮气的适配器。出口适配器连接到冷凝器并流到15-20%NaOH洗涤器和漂白洗涤器。然后将H₂O₂(35重量%,97.2g)称重加入加料漏斗中,并在氮气流中连接。将反应混合物加热至50°C。关闭并移走加热套。然后逐滴添加H₂O₂(在约1小时内),根据需要用冰浴保持温度在约60°C。加入完成后,将反应升至约80°C并回流约7小时。然后移走加热套并使反应混合物冷却。然后尽可能倾倒出水相。分液漏斗可以用于除去额外的水。然后在减压下除去剩余的挥发物。最终产物无需进一步纯化即可使用。

[0162] 比较例1:

[0163] 使用市售的铜腐蚀抑制剂和极压剂DMTD混合物作为DMTD 1。DMTD-1是其中1,3,4-噻二唑环在2-和5-位均与-S-S-C₉烷基键合的化合物和其中1,3,4-噻二唑环在2-位与-S-S-C₉烷基键合并并在5-位与-SH基团键合的化合物的混合物。

[0164] 比较例2:

[0165] 使用与比较例1中使用的DMTD-1不同的市售的铜腐蚀抑制剂和极压剂作为DMTD2。DMTD-2主要是在1,3,4-噻二唑环的2位被-S-S-C₁₂烷基取代,并在5-位被-SH基团取代的化合物。

[0166] 比较例3:

[0167] 第三种类型的市售铜腐蚀抑制剂和极压剂用作DMTD-3。DMTD-3主要是其中1,3,4-噻二唑环在2-和5-位均与-S-S-C₈烷基键合的化合物。

[0168] 传动液组合物实施例:

[0169] 用本发明实施例1-4的噻二唑化合物和比较实施例1-3的DMTD化合物制备传动液组合物实施例(“TFE”),并进行各种测试方案以评价它们作为抗磨剂的性能,并且测定它们对颜色稳定性的影响。测试包括FZG磨耗试验、4球磨痕测试和Colorquest测试。所使用的测试方法和参数如下所述。使用具有基本上相同配方的传动液组合物进行各所述测试,除了如下所述改变噻二唑。

[0170] 对于每种TFE,基础润滑剂是相同的,并且包括如表2中所示的所有组分,其中极压/抗磨剂之一是如表3和4中概述的噻二唑,4-8重量%的琥珀酰亚胺分散剂,和0.4-0.6重量%的琥珀酰亚胺摩擦改进剂,并且余量为UltraS基础油(第III组矿物油)。最终配制物的KV(100)为4.0-8.0。

[0171] 颜色稳定性:

[0172] 为了测试颜色稳定性,制备基本上相同的如上所述的包含噻二唑作为极压/抗磨剂的传动液组合物。传动液组合物在噻二唑化合物的类型和处理速率方面不同,其中基础油处理速率也变化以补偿噻二唑处理速率变化。第一组TFE包含具有不同处理速率的二巯基噻二唑(DMTD)核的常规噻二唑组分(比较例1)。将这些标记为比较TFE1至比较TFE9。第二组传动液组合物包括本发明实施例1,其是本发明式(I)的噻二唑化合物,其中本发明化合物1中的1,3,4-噻二唑环的2-位被含有与在比较例1的DMTD 1中存在的相同的基团的基团取代,并且本发明化合物1的5位被甲基取代。这些被标记为本发明TFE1至本发明TFE9。

[0173] 将TFE在150°C下热老化72小时(在来自VWR International,LLC.的25×150mm玻璃小瓶中约35g)。将每个样品稀释(10%样品,90%UltraS4基础油)。使用分光光度计(来自HunterLab的ColorQuest®XE Spectrophotometer,使用Easy Match QC软件),从稀释的样品,并且通常按照制造商概述的程序获得L*的值。使仪器预热至少2小时。然后将仪器配置为CIE LAB标尺,带有标称UV过滤的D65/10光源观测器和添加Colorquest XE传感器。稀释剂UltraS4用于将仪器调零。仪器是标准化的(首先在内部有黑卡(1st with black card on inside),其次在外部有白瓦(2nd with white tile on outside),由仪器提示)。然后将样品放置在传感器球体上,关闭隔室,并测试样品。在丙烯酸比色皿(来自Joe Pietryka, Inc.) (30mm×50mm×10mm)中测量样品,L*为100表示最亮的白色,且L*为0表示最暗的黑色。然后计算ΔL*作为变暗程度的指示,其中更负的ΔL*基于以下等式表示更暗的流体:

[0174] $\Delta L^* = L^*_{\text{老化流体}} - L^*_{\text{新鲜流体}}$

[0175] 传动液组合物中噻二唑的各种浓度示于下表3中。在本发明TFE1至本发明TFE9中,将本发明实施例1的噻二唑化合物以等硫浓度与含有比较例1的DMTD化合物的对等编号的比较TFE1至比较TFE9共混。例如,本发明TFE1的噻二唑化合物的浓度向传动液组合物提供与比较TFE1中比较例1的浓度相同的硫浓度。

[0176] 表3

[0177]

实施例 (如上述稀释)	噻二唑	处理速率 (重量%)	ΔL^*
			150 °C/72 小时
比较 TFE 1	比较例 1 (DMTD 类型)	0.05	-5.70
比较 TFE 2		0.10	-9.10
比较 TFE 3		0.15	-12.19
比较 TFE 4		0.20	-15.43
比较 TFE 5		0.25	-18.68
比较 TFE 6		0.30	-23.64
比较 TFE 7		0.40	-29.35
比较 TFE 8		0.50	-34.31
比较 TFE 9		0.60	-37.43
本发明 TFE 1	本发明实 施例 1 (噻二唑 类型)	0.055	-3.95
本发明 TFE 2		0.110	-4.69
本发明 TFE 3		0.165	-4.68
本发明 TFE 4		0.220	-5.08
本发明 TFE 5		0.275	-5.92
本发明 TFE 6		0.33	-8.69
本发明 TFE 7		0.44	-8.08
本发明 TFE 8		0.55	-8.29
本发明 TFE 9		0.66	-9.60

[0178] 如上表3所示,当与常规DMTD化合物相比时,本发明的噻二唑化合物具有出乎意料高的颜色稳定性。此外,发现颜色变暗线性地依赖于在所研究的处理速率下的两种噻二唑的浓度。

[0179] 颜色稳定性和极压抗磨性能

[0180] 测试样品以显示本发明的式(I)的噻二唑化合物具有比常规DMTD类型噻二唑出乎意料地好的颜色稳定性,同时仍保持类似的极压和抗磨性能。每个样品用UltraS基础油制

备。数据示于下表4中。

[0181] 表4

[0182]

	比较 TFE A	比较 TFE B	比较 TFE C	比较 TFE D	本发明 TFE A	本发明 TFE B	本发明 TFE C	本发明 TFE D
噻二唑 S (%) 当量	1	1	1	1	1	1	1	1
噻二唑实施例 (类型)	比较例 1 (DMTD 1)	比较例 2 (DMTD 2)	比较例 3 (DMTD 3)	NA	本发明 实施例 1	本发明 实施例 2	本发明 实施例 3	本发明 实施例 4
噻二唑处理速率(重量%)	0.20	0.2	0.21	0.00	0.22	0.2	0.26	0.26
噻二唑 S (重量%)	35	35	33	0	32	35	27	27
来自噻二唑的 成品液 S (重量%)	0.07	0.07	0.07	0.00	0.07	0.07	0.07	0.07
成品液 S (重量%)(测 量, 总计)	0.13	0.14	0.14	BDL	0.13	0.13	0.14	0.13
FZG (A/8.3/150), 通 过阶段	9	12	12	7	10	12	12	10
Mercon V 4-球 磨损 40 kg/100°C, 平 均	0.39	0.48	0.42	0.75	0.39	0.51	0.50	0.41
颜色 (ΔL^*) _{150°C}	-15.79	-18.71	-14.64	-2.96	-5.39	-6.76	-6.59	-5.5

[0183] 表4中的极压抗磨测量包括FZG测试和4球磨损测试,并且在类似的传动液组成上进行,所述传动液组成在所使用的噻二唑的类型上不同。使用的噻二唑化合物的浓度和类型示于表4中。用具有宽度“A”,速度为8.3m/s和在150°C下的齿轮进行FZG测试。该FZG测试是CEC L-07-A95 (2014) 和D5182-97 (2014) 的变型,因为它在升高的温度150°C而不是90°C下进行。改进4球磨损测试D-4172-94 (2010) 以便在600rpm/40kg/100°C/2h的条件下运行。

[0184] 如表4所示,比较TFE的A-C的DMTD混合物具有非常低的颜色稳定性,其中 ΔL^* 在-18.71至-14.64的范围内。另一方面,本发明TFE的A-C中的式(I)的噻二唑化合物具有出色的颜色稳定性,如在-6.76至-5.5范围内的 ΔL^* 值所示。

[0185] 此外,发现本发明TFE的A-C的噻二唑化合物与比较TFE的A-C相比具有相似的极压抗磨性能,如通过用FZG测试和4-球磨损测试获得的数据所示。

[0186] 制备比较TFE D作为参考实施例,其类似于其它实施例,除了比较TFE D在传动液组合物中不含噻二唑。发现比较TFE D具有良好的颜色稳定性,但是其具有不可接受地低的

极压抗磨特性。

[0187] 总之,实现了本发明的目的,因为式(I)的噻二唑化合物给予传动液组合物出色的颜色稳定性,同时还保持极压抗磨性能。

[0188] 考虑到本文公开的本发明的说明书和实践,本公开的其它实施方案对于本领域的那些技术人员将是显而易见的。如在整个说明书和权利要求书中所使用的,“一个(a)”和/或“一个(an)”可以指一个或多于一个。除非另有说明,在说明书中使用的表示成分的量,性质例如分子量,百分比,重量百分比,比率,反应条件等的所有数字应理解为在所有情况下由术语“约”修饰。因此,除非相反地指出,否则说明书中给出的数值参数是近似值,其可以根据本发明寻求获得的期望性质而变化。至少,并且不是试图通过与权利要求的范围等同的原则来限制本申请,每个数值参数应当至少根据报告的有效数字的数量并通过应用普通的舍入技术来解释。尽管阐述本发明的宽范围的数值范围和参数是近似值,但是在具体实施例中阐述的数值尽可能精确地报告。然而,任何数值固有地含有必然由在它们各自的测试测量中存在的标准偏差导致的某些误差。意图是将说明书和实施例仅视作示例性的,本发明的真实范围由所附权利要求指示。