



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110088255 A

(43)申请公布日 2019.08.02

(21)申请号 201780077263.4

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(22)申请日 2017.12.14

代理人 唐秀玲 徐国栋

(30)优先权数据

62/435,279 2016.12.16 US

(51)Int.Cl.

G10M 169/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.06.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/066290 2017.12.14

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2018/112135 EN 2018.06.21

(71)申请人 路博润公司

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 W·D·亚伯拉罕 石崎敬太

权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

具有在滚针轴承上的减少的磨损的自动变速器的润滑

(57)摘要

润滑剂组合物,包含(a)在100°C下的运动粘度为2.2-3.7mm²/s的油;至少一种具有具有4-18个碳原子的烷基的硼酸酯,其量为向组合物提供25-150重量ppm硼;(c)至少一种含磷酯,其含量为向组合物提供150-650重量ppm磷,其中润滑剂组合物在100°C下的运动粘度小于或等于4.7mm²/s,为自动变速器中的滚针轴承提供耐磨性。

1. 润滑剂组合物, 包含:
 - (a) 在100°C下运动粘度为约2.2-约3.7mm²/s的油;
 - (b) 至少一种硼酸酯, 其具有具有4-约18个碳原子的烷基, 其量为向组合物提供约25-约300, 或约30-约150, 或50-100重量ppm硼; 和
 - (c) 至少一种含磷酯, 其量为向组合物提供约150-约650重量ppm磷;其中润滑剂组合物在100°C下的运动粘度小于或等于约4.7mm²/s。
2. 根据权利要求1的润滑剂组合物, 其中:

所述至少一种硼酸酯(b) 的量为约0.1-约1.1重量%, 或0.15-约0.7重量%; 和

所述至少一种含磷酯(c) 的量为约0.05-约0.40重量%。
3. 根据权利要求1或2的润滑剂组合物, 其中组合物包含约100-约500ppm硼和约150-约1000ppm磷。
4. 根据权利要求1的润滑剂组合物, 其中组分(a) 的油包括API第II组或第III组油或其混合物。
5. 根据权利要求1-4中任一项的润滑剂组合物, 其中(b) 所述至少一种硼酸酯组分包括含有具有4-12个碳原子的烷基的硼酸酯和含有具有14-约18个碳原子的烷基的硼酸酯。
6. 根据权利要求1-4中任一项的润滑剂组合物, 其中(b) 所述至少一种硼酸酯组分包括具有约12-约18个碳原子的硼酸化环氧化物。
7. 根据权利要求1-5中任一项的润滑剂组合物, 其中(b) 所述至少一种硼酸酯组分包括硼酸与具有约6-约12个碳原子的醇的反应产物。
8. 根据权利要求1-6中任一项的润滑剂组合物, 其中(c) 含磷酯包括C4-C6烷基亚磷酸酯如亚磷酸二丁酯或低聚亚磷酸酯, 其是单体亚磷酸或酯与亚烷基二醇的反应产物。
9. 根据权利要求1-7中任一项的润滑剂组合物, 还包含(d) 粘度指数改进剂。
10. 根据权利要求8的润滑剂组合物, 其中(d) 粘度指数改进剂包括含有含氮分散剂单体的聚(甲基)丙烯酸酯。
11. 根据权利要求8的润滑剂组合物, 其中(d) 粘度指数改进剂包括具有分散剂官能度的线性聚合物粘度改进剂, 其中线性聚合物的重均分子量为5,000-25,000, 并且其中线性聚合物以约0.1-约4重量%的量存在。
12. 根据权利要求1-10中任一项的润滑剂组合物, 还包含(e) 琥珀酰亚胺分散剂。
13. 根据权利要求10的润滑剂组合物, 其中(e) 琥珀酰亚胺分散剂包括硼酸化琥珀酰亚胺分散剂。
14. 根据权利要求10或11的润滑剂组合物, 其中(e) 琥珀酰亚胺分散剂进一步用二巯基噻二唑处理。
15. 根据权利要求10-13中任一项的润滑剂组合物, 其中(e) 琥珀酰亚胺分散剂中的一些或全部硼酸化并用二巯基噻二唑处理。
16. 根据权利要求12-14中任一项的组合物, 其中(e) 含硼琥珀酰亚胺分散剂的量为约1.0-约3.5重量%。
17. 根据权利要求10-15中任一项的润滑剂组合物, 其中(e) 含硼琥珀酰亚胺分散剂组分通过存在与其一起存在的二巯基噻二唑结构部分为组合物提供约10-约250重量ppm硫。
18. 根据权利要求12-16中任一项的润滑剂组合物, 其中(e) 含硼琥珀酰亚胺分散剂的

硼含量为约0.6-约0.9重量%，或0.54-0.85，或0.56-0.83重量%。

19. 根据权利要求1-17中任一项的润滑剂组合物，还包含摩擦改进剂、抗氧化剂、清净剂、腐蚀抑制剂、极压/抗磨剂、消泡剂或密封溶胀剂中的至少一种。

20. 润滑剂组合物，包含：

(a) 约50-约98重量%的油，其在100°C下的运动粘度为约2.2-约3.7mm²/s；

(b-1) 约0.1-约1.0重量%的含有C4-C12烷基的硼酸酯；

(b-2) 约0.15-约0.40重量%的含有C14-约C18烷基的硼酸酯；

(c) 至少一种含磷酯，其量为向组合物提供约150-约650重量ppm磷；

(e-1) 约1.0-约4.0重量%的未用二巯基噻二唑处理的硼酸化琥珀酰亚胺分散剂；和

(e-2) 约0.1-约1.5重量%的用二巯基噻二唑处理的硼酸化琥珀酰亚胺分散剂；

其中组分(b-1)、(b-2)、(e-1)和(e-2)提供的硼的量为组合物重量的至少180ppm；其中润滑剂组合物在100°C下的运动粘度小于或等于约4.7mm²/s。

21. 润滑自动变速器的方法，包括向其供应根据权利要求1-19中任一项的润滑剂组合物。

22. 根据权利要求20的方法，其特征在于，自动变速器包含由所述润滑剂组合物润滑的轴承。

具有在滚针轴承上的减少的磨损的自动变速器的润滑

[0001] 背景

[0002] 所公开技术涉及提供良好耐磨性的润滑剂配方。当用于润滑自动变速器中的滚针轴承时,它们可能特别有用。

[0003] 美国公开2007/0142237, Degonia等人, 2007年6月21日, 公开了一种润滑剂组合物, 例如齿轮油。它含有基础油, 其粘度通常为2-15或2-10cSt。它还含有含硼化合物, 它可以是含氮化合物, 例如琥珀酰亚胺或硼酸酯或酰胺, 例如硼酸化环氧化物或硼酸化甘油脂肪酸酯。硼化合物的量可以提供5-500或11-100ppm B。还存在含硫的含磷化合物; 公开了膦酸二丁酯。

[0004] 美国公开2014/0031268, Sumiejski等人, 2014年1月30日, 公开了一种用于无级变速器的润滑剂。润滑剂包含用(尤其)硼酸化剂处理的官能化分散剂; 二-C3-C6烷基亚磷酸酯和三烷基硼酸酯。润滑剂组合物可具有至多约12mm²/s的KV100, 例如2-10或6-8。分散剂可含有0.4-1.2重量%的来自硼酸化剂的硼。

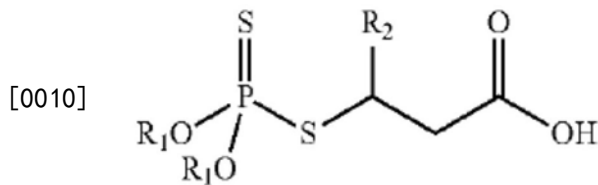
[0005] 美国公开2014/0107001, Saccomando等人, 2014年4月17日, 公开了一种用于自动变速器的润滑剂, 其含有某些芳族缩合产物。它在KV100为1或2-8至10mm²/s的油中制备, 并且整个润滑剂组合物可具有1或1.5至10或至15或至20mm²/s的KV100。可能存在的其他组分包括分散剂。公开了琥珀酰亚胺分散剂以及用例如硼化合物后处理的分散剂。可以存在补充摩擦改进剂, 例如脂肪亚磷酸酯, 硼酸化脂肪环氧化物或硼酸化甘油脂肪酸。一种配方含有0.15%的硼酸酯摩擦改进剂和0.30%的亚磷酸酯和膦酸酯摩擦改进剂。另一种配方含有0.2%的亚磷酸酯摩擦改进剂。

[0006] 美国公开2015/0376544, Kakao等人, 2015年12月31日, 公开了一种用于变速器的润滑组合物, 其包含润滑剂基础油, 所述润滑剂基础油包含基于总基础油组合物的质量为50-97质量%的量的100℃运动粘度为1.5mm²/s或更高且3.5mm²/s或更低以及某些其他限定参数的矿物基础油, 和3-10质量%的量的100℃运动粘度为2-10mm²/s的基于单酯的油; 以及含磷酸酯和硼酸化无灰分散剂。

[0007] 美国公开2016/0130524, 高等人, 2016年5月12日, 公开了一种用于高温应用的低粘度酯润滑剂, 例如曲轴箱润滑剂。该酯的KV100为1-4厘沩。润滑剂任选地含有一种或多种分散剂, 其中列出的是烷基琥珀酸衍生物。这些产品可以用各种试剂进行后处理, 所述试剂包括(尤其)硼化合物如硼酸酯。在一个实例中, 存在低Zn二烷基二硫代磷酸盐。

[0008] 美国公开2016/0108337, Abraham等人, 2016年4月21日, 公开了润滑剂组合物和润滑变速器的方法。润滑组合物在100℃下的运动粘度可以为3.6-4.8cSt或4.0-4.2cSt。它可包含润滑粘度为2.8-3.6cSt的油。该润滑剂含有1.2-5.0%的硼酸化分散剂和两种含磷化合物, 其量为提供360-950ppm的磷。反应产物(即硼酸化分散剂)可含有0.2-0.6重量%的硼。可选组分是摩擦改进剂; 其中包括硼酸化甘油酯和硼酸化脂肪环氧化物。

[0009] 美国专利9,090,850, Edwards等人, 2015年7月28日, 公开了一种含有如下结构的二硫代磷酸酯的润滑剂



[0011] 它可任选含有亚磷酸酯抗磨剂。它可任选含有一种或多种含硼化合物,其实例包括硼酸酯和硼酸化琥珀酰亚胺分散剂。润滑剂组合物在100℃下的粘度可以为2-30cSt或4-8cSt。

[0012] 因此,所公开技术解决了例如在滚针轴承中提供良好或改进的轴承寿命或减少轴承磨损的问题,特别是当使用非常低粘度的润滑剂流体时。

[0013] 摘要

[0014] 所公开技术提供一种润滑剂组合物,其包含:(a)在100℃下的运动粘度为约2.2-约3.7mm²/s的油;(b)至少一种具有具有4-约18个碳原子的烷基的硼酸酯,其量为向组合物提供25-300,或30-150,或50-100重量ppm硼;(c)至少一种含磷酯,其量为向组合物提供约150-约650重量ppm磷;其中润滑剂组合物在100℃下的运动粘度小于或等于约4.7mm²/s。

[0015] 在另一个实施方案中,所公开技术提供润滑剂组合物,其包含:(a)约50-约98重量%的油,其在100℃下的运动粘度为约2.2-约3.7mm²/s;(b-1)约0.1-约1.0重量%的含有C4-C12烷基的硼酸酯;(b-2)约0.15-约0.40重量%的含有C14-约C18烷基的硼酸酯;(c)至少一种含磷酯,其量为向组合物提供约150-约650重量ppm磷;(e-1)约0.25-4.0或1.0-约4.0重量%的未用二巯基噻二唑处理的硼酸化琥珀酰亚胺分散剂;(e-2)约0.1-约1.5重量%的用二巯基噻二唑处理的硼酸化琥珀酰亚胺分散剂;其中组分(b-1),(b-2),(e-1)和(e-2)提供的硼的量为组合物重量的至少180ppm;其中润滑剂组合物在100℃下的运动粘度小于或等于约4.7mm²/s。

[0016] 所公开技术还提供这种组合物在润滑自动变速器中的用途。

[0017] 详细说明

[0018] 以下将通过非限制性说明描述各种优选特征和实施方案。

[0019] 所公开技术的一个组分是具有润滑粘度的油,也称为基础油。基础油可选自American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guidelines (2011)的第I-V组的任何基础油,即

<u>基础油类别</u>	<u>硫(%)</u>	<u>饱和度(%)</u>	<u>粘度指数</u>
第 I 组	> 0.03 和/或	<90	80 至小于 120
第 II 组	< 0.03 和	> 90	80 至小于 120
第 III 组	< 0.03 和	> 90	> 120
第 IV 组	所有聚α-烯烃(PAOs)		
第 V 组	所有其他未包括在第 I、II、III 或 IV 组中的		

[0020]

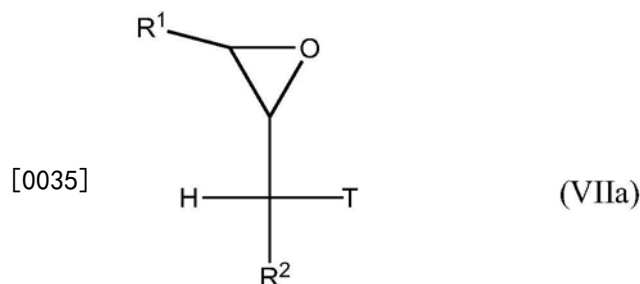
[0021] 第I、II和III组是矿物油基础油料。可以使用其他公认的基础油类别,即使API没有正式确定:第II+组,指粘度指数为110-119且挥发性低于其他第II组油的第II组材料;和第III+组,指粘度指数大于或等于130的第III组材料。具有润滑粘度的油可包括天然或合

环烷基,其中当任何两个相邻的R基团以环连接时。当R是烷基时,该基团可以是饱和的或不饱和的。在一个实施方案中,烃基是不饱和烷基。在一个实施方案中,烃基是环状的。在一个实施方案中,烃基是烷基和环烷基的混合物。

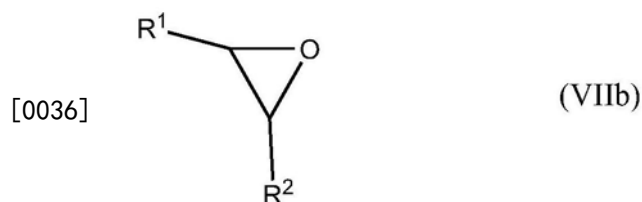
[0032] 每个R中存在的碳原子数可以是4-18或6-12。在某些实施方案中,R基团上的碳原子总数通常可以是9或更多,或约10或更多,或约12或更多,或约14或更多。

[0033] R基团的实例包括异丙基,正丁基,异丁基,戊基,2-戊烯基,4-甲基-2-戊基,2-乙基己基,庚基,异辛基,壬基,癸基,十一烷基,十二烯基,十二烷基,十三烷基,十四烷基,十五烷基,十六烷基,十七烷基和十八烷基。

[0034] 可用于制备硼酸酯的环氧化合物(即,用于制备也称为硼酸化环氧化物的材料)可由式(VIIa)或(VIIb)表示:



或



[0037] 其中,

[0038] R¹独立地为H或含有1-4个或1-2个碳原子的烷基链;

[0039] R²是含有4-18个,或6-16个,或8-14个碳原子的烷基链;和

[0040] T独立地为氢或卤素,例如氯、溴、碘或氟或其混合物。在一个实施方案中,T是氯;在另一个实施方案中,T是氢。

[0041] 在一个实施方案中,本发明环氧化合物包括C₁₄-C₁₆环氧化物或C₁₄-C₁₈环氧化物的商业混合物。在一个实施方案中,本发明环氧化合物已经纯化。合适的纯化环氧化合物的实例可包括1,2-环氧癸烷,1,2-环氧十一烷,1,2-环氧十二烷,1,2-环氧十三烷,1,2-环氧十四烷,1,2-环氧十五烷,1,2-环氧十六烷,1,2-环氧十七烷和1,2-环氧十八烷。在一个实施方案中,纯化环氧化合物包括1,2-环氧十六烷。在一个实施方案中,硼酸酯包含具有12-18或14-18个碳原子的硼酸化环氧化物。

[0042] 用于醇与硼酸化剂酯化的醇可包括一元醇,二元醇,三元醇或更高级醇。醇可含有4-18个碳原子或6-16或6-12个碳原子。

[0043] 硼酸酯可以通过将硼化合物和上述环氧化合物或醇共混并在合适的温度如80°C-250°C,90°C-240°C,或100°C-230°C下将它们加热直到发生所需的反应来制备。硼化合物与环氧化合物的摩尔比可以是4:1至1:4,或1:1至1:3,或约1:2。惰性液体可用于进行反应,例如甲苯,二甲苯,氯苯,二甲基甲酰胺或其混合物。通常形成水并在缩合反应期间蒸馏掉。碱

性试剂可用于催化该反应。

[0044] 在一个实施方案中,合适的硼酸酯化合物包括硼酸三丙酯,硼酸三丁酯,硼酸三戊酯,硼酸三己酯,硼酸三庚酯,硼酸三辛酯,硼酸三壬酯和硼酸十三烷酯。在一个实施方案中,硼酸酯化合物包括硼酸三丁酯,硼酸三-2-乙基己酯或其混合物。

[0045] 在某些实施方案中,润滑剂组合物可包含含有具有4-12个碳原子的烷基的硼酸酯和含有具有12-18或14-18个碳原子的烷基的硼酸酯。在其他实施方案中,硼酸酯组分可包含硼酸与具有6-12个碳原子的醇的反应产物。在其他实施方案中,硼酸酯组分可包含具有12-18个碳原子的硼酸化环氧化物。

[0046] 润滑剂中硼酸酯的量可以是0.1-1.1重量%或0.05-1.1或0.15-0.7或0.10或0.90重量%,或0.2-1.0重量%或0.25-0.75重量%。如果存在两种硼酸酯,则一种具有C4-C12烷基且一种具有C14-C18烷基,C4-C12酯的量可以为0.05-1.0重量%或0.1-1,或0.15-0.7或0.2-0.6%;C14-C18酯可以是0.05-1重量%,或0.075-0.7,或0.1-0.4重量%。一种或多种硼酸酯贡献于润滑剂中硼的量,其中一部分可来自其它来源,例如硼酸化分散剂(下面讨论)。润滑剂组合物中硼的总量可以是100-500重量ppm或150-400,或200-350重量ppm,由硼酸酯贡献的量可以是25-300,或30-150,或50-100,或70-100重量ppm。硼的余量可以由其他来源提供,例如下面描述的硼酸化分散剂。

[0047] 所公开技术的润滑剂还包含至少一种含磷酯,其量为向组合物提供150-650,或150-350,或180-250重量ppm磷。该至少一种含磷酯的量为0.05-0.4重量%,或0.1-0.35%。

[0048] 含磷酯可包括C4-C8或C4-C6烷基亚磷酸酯,例如亚磷酸二辛酯,或者,低聚亚磷酸酯,其为单体亚磷酸或酯与亚烷基二醇的反应产物。

[0049] C4-C6烷基亚磷酸酯可包括二烷基亚磷酸酯,例如亚磷酸二丁酯、亚磷酸二己酯和亚磷酸二环己酯。这些材料易于商购。

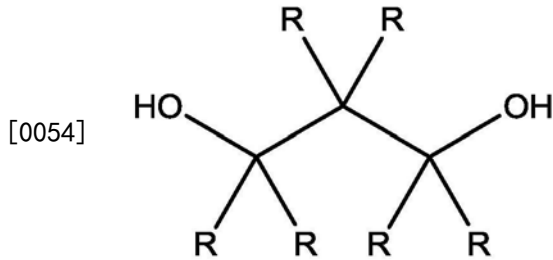
[0050] 在PCT公开W02016/089565,Abraham等人(Lubrizol),2016年6月9日中更详细地描述了低聚亚磷酸酯。简言之,它们可以描述为(a)单体亚磷酸或其酯与(b)至少两种亚烷基二醇的反应产物。第一亚烷基二醇(i)具有两个在碳链的1,4或1,5或1,6关系上的羟基,第二亚烷基二醇(ii)是烷基取代的1,3-亚丙基二醇,在亚丙基单元的一个或多个碳原子上具有一个或多个烷基取代基。烷基取代的1,3-亚丙基二醇中的碳原子总数为5-12。在低聚亚磷酸酯中,单体亚磷酸或其酯(a)和亚烷基二醇(b)的总量的相对摩尔量通常为约0.9:1.1至约1.1:0.9的比。此外,第一亚烷基二醇(i)和烷基取代的1,3-亚丙基二醇(ii)的相对摩尔量通常为30:70至65:35,或35:54至60:40或50:60至50:50,或40:60至45:55的比。

[0051] 第一亚烷基二醇可以是支化的(例如烷基取代的)或非支化的,在一个实施方案中是非支化的。非支化,即线性二醇(α , ω -二醇)包括1,4-丁二醇,1,5-戊二醇和1,6-己二醇。支化或取代的二醇包括1,4-戊二醇,2-甲基-1,5-戊二醇,3-甲基-1,5-戊二醇,3,3-二甲基-1,5-戊二醇,1,5-己二醇,2,5-己二醇和2,5-二甲基-2,5-己二醇。出于所公开技术的目的,具有一个或多个仲羟基的二醇(例如2,5-己二醇)可以称为支化或取代的二醇,即使碳链本身可以是线性的。羟基在1,4-、1,5-或1,6-位的位置(即,彼此相对或侧位的位置)可有助于促进与磷物种的低聚而不是形成环结构(在空间上是不受欢迎的)。在某些实施方案中,第一亚烷基二醇可以是1,6-己二醇。

[0052] 第一亚烷基二醇羟基化合物(二醇)如果需要可以具有另外的羟基,即每分子多于2

个,或者可以恰好有两个。在一个实施方案中,每分子恰好有两个羟基。如果存在多于两个羟基,则应注意确保没有过量的环化,例如可能干扰聚合反应,如果少于4个原子分隔任何羟基。而且,应注意避免产物中的过度支化或交联,这可能导致不希望的凝胶形成。通过小心控制反应条件,例如控制试剂的比和它们的加入顺序,在适当的稀释条件下进行反应,以及在低酸条件下反应,可以避免这些问题。这些条件可由本领域技术人员仅通过常规实验确定。

[0053] 第二亚烷基二醇是烷基取代的1,3-亚丙基二醇,其一个或多个烷基取代基在亚丙基单元的一个或多个碳原子上,烷基取代的1,3-亚丙基二醇中的碳原子总数为5-12或6-12或7-11或8-18,或在某些实施方案中,9。即,烷基取代的1,3-亚丙基二醇可由以下通式表示



[0055] 其中各个R基团可以相同或不同并且可以是氢或烷基,条件是至少一个R是烷基并且R基团中的碳原子总数是2-9或3-9,使得二醇中的总碳原子分别为5-12或6-12,并且对于其他范围的总碳也是如此。与上述1,4-、1,5-或1,6-二醇类似,此处提及1,3-二醇是指两个羟基彼此呈1,3-关系,也就是说,由具有3个碳原子的链分隔。因此,1,3-二醇也可以称为2,4-或3,5-二醇。如果1,3-二醇具有一个或多个仲羟基,则这种分子将被认为是取代的二醇。在一个实施方案中,烷基取代基的数目是2,并且分子中的碳原子总数是9。合适的取代基可以包括例如甲基,乙基,丙基和丁基(以其各种可能的异构体)。

[0056] 第二亚烷基二醇的实例可包括2,2-二甲基-1,3-亚丙基二醇,2-乙基-2-丁基丙烷-1,3-二醇,2-乙基己烷-1,3-二醇,2,2-二丁基丙烷-1,3-二醇,2,2-二异丁基丙烷-1,3-二醇,2-甲基-2-丙基丙烷-1,3-二醇,2-丙基-丙烷-1,3-二醇,2-丁基丙烷-1,3-二醇,2-戊基丙烷-1,3-二醇,2-甲基-2-丙基丙烷-1,3-二醇,2,2-二乙基丙烷-1,3-二醇,2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇,2-甲基戊烷-2,4-二醇,2,4-二甲基-2,4-戊二醇和2,4-己二醇。应注意,为清楚起见,前述命名法中的一些强调了分子的丙烷-1,3-二醇结构。例如,2-戊基丙烷-1,3-二醇也可称为2-羟甲基庚-1-醇,但后者的命名法并未如此清楚地说明二醇的1,3-性质。

[0057] 虽然一种或多种含磷酸将如上所述向润滑剂组合物提供磷的量,但润滑剂中磷的总量可以在更高的范围内,例如150-1000,或200-800重量ppm。另外的磷可以由不同的含磷物种提供,例如无机磷酸,例如磷酸或亚磷酸。磷酸可以商业提供为85重量%组合物和15%水,并且可以使用其适当量。其他磷源可包括磷处理的(含磷的)分散剂,例如下面描述的后处理的琥珀酰亚胺分散剂。

[0058] 在某些实施方案中,所公开技术的润滑剂组合物还可包含粘度改进剂,也称为粘度指数调节剂或粘度指数改进剂。粘度改进剂(VM)和分散剂粘度改进剂(DVM)是众所周知的。VM和DVM的实例可包括聚甲基丙烯酸酯,聚丙烯酸酯,聚烯烃,氢化乙烯基芳族化合物-二烯共聚物(例如,苯乙烯-丁二烯,苯乙烯-异戊二烯),苯乙烯-马来酸酯共聚物和类似的聚物质,包括均聚物、共聚物和接枝共聚物,包括具有线性、支化或星形结构的聚合物。

DVM可以包括含氮甲基丙烯酸酯聚合物或含氮烯烃聚合物,例如含有含氮分散剂单体的聚(甲基)丙烯酸酯;例如,衍生自甲基丙烯酸甲酯和二甲基氨基丙基胺的含氮甲基丙烯酸酯聚合物。或者,DVM可以包含具有衍生自 α -烯烃的单元和衍生自羧酸或酐如马来酸酐的单元的共聚物,部分地用支化伯醇酯化并且部分地与含胺化合物反应。

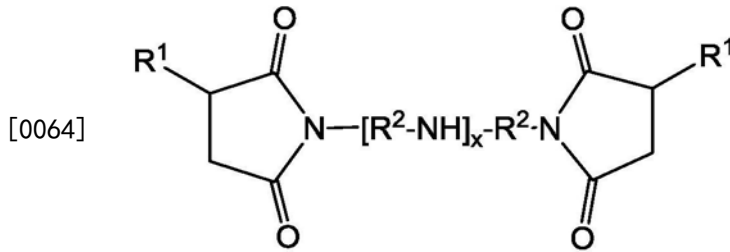
[0059] 市售VM、DVM及其化学类型的实例可包括以下:聚异丁烯(例如BP Amoco的Indopol™或ExxonMobil的Parapol™);烯烃共聚物(例如Lubrizol的**Lubrizol®** 7060、7065和7067,和**Lubant®** HC-2000L、HC-1100和HC-600);氢化苯乙烯-二烯共聚物(例如Shell的Shellvis™ 40和50,和Lubrizol的**LZ®** 7308和7318);苯乙烯/马来酸酯共聚物,它们是分散剂共聚物(例如Lubrizol的**LZ®** 3702和3715);聚甲基丙烯酸酯,其中一些具有分散剂性能(例如RohMax的Viscoplex™系列,Afton的HiteC™系列粘度指数改进剂,以及Lubrizol的**LZ®** 7702, **LZ®** 7727, **LZ®** 7725和**LZ®** 7720C);烯烃-接枝-聚甲基丙烯酸酯聚合物(例如RohMax的Viscoplex™ 2-500和2-600);和氢化聚异戊二烯星形聚合物(例如Shell的Shellvis™ 200和260)。

[0060] VM或DVM可具有5,000-25,000,或10,000-20,000,或12,000-18,000的重均分子量。数均分子量将成比例地更低,例如3,000-15,000,或6,000-12,000。与VM和DVM相比,所讨论的材料通常具有相对低的分子量,VM和DVM可常用于其他应用,例如内燃机的润滑剂。

[0061] 在一个实施方案中,粘度指数改进剂可包含具有分散剂官能度的线性聚合物粘度改进剂,其中线性聚合物的重均分子量为5,000-25,000或10,000-20,000,并且其中所述线性聚合物以约0.1-约4重量%的量存在。在一个实施方案中,粘度指数改进剂可包含如本文所述的线性聚合物和具有星形结构的聚合物,例如(甲基)丙烯酸型星形聚合物,如WO2007/127660,Lubrizol,2007年11月8日中所公开的。

[0062] 可以使用的粘度改进剂描述于美国专利5,157,088、5,256,752和5,395,539中。取决于应用,VM和/或DVM可以以至多50%或20重量%的浓度用于功能流体中。可以使用润滑剂组合物中0.1-20%,或0.5-20%,或1-20%,或1-12%,或3-10%,或0.1-4%,或1-4%,或者20-40%,或20-30重量%的浓度。粘度改进剂的量的选择在普通技术人员的能力范围内,并且其量将与基础油的粘度组合,提供在100°C下的运动粘度小于或等于 $4.7\text{mm}^2/\text{s}$,例如2.7-4.7,或2.8-4.7,或3.4-4.0,或3.5-3.9 mm^2/s 的润滑剂组合物。

[0063] 所公开技术的润滑剂组合物还可包含一种或多种分散剂,例如琥珀酰亚胺分散剂,其在一些情况下可为润滑剂组合物提供额外的硼含量。琥珀酰亚胺分散剂有时被称为无灰分散剂,因为它们提供时不含金属,因此当加入到润滑剂中时通常不会对硫酸化灰分有贡献(尽管硼酸化清净剂含有的硼成分可能贡献于硫酸化灰分)。然而,一旦将无灰分散剂加入到包含含金属物种的润滑剂中,它们当然可以与环境金属相互作用。无灰分散剂的特征在于与相对高分子量烃链连接的极性基团。典型的无灰分散剂包括N-取代的长链烯基琥珀酰亚胺,具有多种化学结构,通常包括如下简化的结构



[0065] 这里 R^1 各自独立地是烷基,通常是基于聚异丁烯前体为500-5000的分子量(M_n)的聚异丁烯基团, R^2 是亚烷基,通常是亚乙基(C_2H_4)基团。这种分子通常衍生自烯基酰化剂与多胺的反应。除了上面所示的简单酰亚胺结构外,两个结构部分之间的各种连接是可能的,包括各种酰胺和季铵盐。同样,已知多胺组分的各种结构是可能的,包括各种环状结构。此外,在上述结构中,胺结构部分显示为亚烷基多胺,但也可以使用其它脂族和芳族单胺和多胺。此外, R^1 基团与酰亚胺结构的多种连接模式是可能的,包括各种环状连接。酰化剂的羰基与胺的氮原子的比可以是1:0.5至1:3,在其他情况下是1:1至1:2.75或1:1.5至1:2.5。琥珀酰亚胺分散剂在美国专利4,234,435和3,172,892以及EP 0355895中有更全面的描述。

[0066] 分散剂也可以通过与任何各种试剂反应而进行后处理。其中有脲,硫脲,二巯基噻二唑,二硫化碳,醛,酮,羧酸,烃取代的琥珀酸酐,腈,环氧化物,硼化合物和磷化合物。详细描述这种处理的参考文献列于美国专利4,654,403中。

[0067] 特别地,在一个实施方案中,所公开技术中使用的琥珀酰亚胺分散剂可任选地硼酸化,因此含有硼并向润滑剂制剂供应硼。硼酸化分散剂可以通过使用各种试剂硼酸化来制备,例如任何各种形式的含硼酸(包括偏硼酸 HBO_2 ,原硼酸 H_3BO_3 和四硼酸 $H_2B_4O_7$),氧化硼,三氧化二硼和烷基硼酸酯。在一个实施方案中,硼酸化试剂是硼酸,其可以单独使用或与其它硼酸化试剂组合使用。

[0068] 硼酸化分散剂可以通过将硼化合物和琥珀酰亚胺分散剂混合并在合适的温度,通常为 $80^\circ C-250^\circ C$, $90^\circ C-230^\circ C$,或 $100^\circ C-210^\circ C$ 下加热直至发生所需的反应来制备。惰性液体可用于进行反应。液体可包括甲苯,二甲苯,氯苯,二甲基甲酰胺或其混合物。含硼琥珀酰亚胺分散剂可具有0.5-1.0重量%,或0.6-0.9,或0.54-0.85,或0.56-0.83重量%的硼含量。

[0069] 硼酸化琥珀酰亚胺分散剂也可以是通过后处理而含有附加官能度的产物,例如通过一起加热如下物质制备:

[0070] (i) 琥珀酰亚胺分散剂;

[0071] (ii) 硼酸化剂;和

[0072] (ii) 任选的2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑或烃基取代的2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑(“DMTD”),或其低聚物;

[0073] (iv) 任选的芳族化合物的二羧酸,其选自1,3二酸和1,4二酸;和

[0074] (v) 任选的含磷酸化合物,

[0075] 所述加热足以提供(i)、(ii)和任选的(iii)、(iv)和/或(v)的产物,该产物可溶于具有润滑粘度的油中。在一个实施方案中,硼酸化琥珀酰亚胺分散剂进一步用二巯基噻二唑处理。

[0076] 分散剂组分还可包含单独的分散剂物种的混合物,包括未处理的(非硼酸化的)琥

珀酰亚胺分散剂,硼酸化琥珀酰亚胺分散剂,DMTD处理的分散剂和对苯二甲酸处理的分散剂。或者,一些或所有后处理可以应用于一些或所有琥珀酰亚胺分散剂物种。在一个实施方案中,例如,可以将一些或所有琥珀酰亚胺分散剂硼酸化并用二巯基噻二唑和任选的进一步用对苯二甲酸处理。在一个实施方案中,可以存在硼酸化琥珀酰亚胺分散剂及硼酸化和DMTD处理的分散剂的混合物。在某些实施方案中,分散剂组分可包含1-4重量%的未用二巯基噻二唑处理的硼酸化琥珀酰亚胺分散剂,和0.1-1.5重量%的用二巯基噻二唑处理的硼酸化琥珀酰亚胺分散剂。

[0077] 制备后处理的琥珀酰亚胺分散剂的组分可以以任何顺序组合并反应。特别地,硼酸化剂可以是预处理方法或后处理方法。因此,例如,硼酸(和任选的磷酸)可以在一步中与分散剂基质反应,然后中间硼酸化分散剂可以与巯基噻二唑和芳族化合物的二羧酸反应。或者,可首先使分散剂基质、芳族化合物的二羧酸和巯基噻二唑反应,然后用硼酸化剂(并任选用磷酸,亚磷酸)处理产物。在另一个变体中,磷酰化琥珀酰亚胺分散剂可以通过使磷酸与烷基取代的琥珀酸酐反应以制备混合酸酐-酸前体,然后使前体与多胺反应以形成含磷分散剂来制备。此后,含磷分散剂可与芳族化合物的二羧酸和巯基噻二唑反应;并与硼酸化剂反应。

[0078] 通常通过在足够的时间和温度下将硼酸化试剂和任选的其它试剂与分散剂基质一起加热来使各组分反应,以确保所得产物的溶解度,通常为80-200°C,或90-180°C,或者120-170°C,或150-170°C。反应时间通常为至少0.5小时,例如1-24小时,2-12小时,4-10小时或6-8小时。

[0079] 在本技术的完全配制的润滑剂中,如果存在的话,琥珀酰亚胺分散剂组分(或者特别是含硼的琥珀酰亚胺分散剂)的量可以是润滑剂组合物的至少0.1%,或者至少0.3%或0.5%或1%或1.5%,并且在某些实施方案中,至多9%或8%或6%或4%或3%或2重量%,例如1.1-5.5或1.0-3.5重量%。硼酸化琥珀酰亚胺分散剂组分提供给润滑剂制剂的硼的量可以是0-270重量ppm,或30、50、60、70或100ppm至270、250、225、200、180或140ppm。在某些实施方案中,琥珀酰亚胺分散剂组分可通过存在与其一起存在的二巯基噻二唑结构部分而为组合物提供约10-约250重量ppm,或20-200,或50-150ppm的硫。

[0080] 所公开技术的润滑剂组合物还可包含一种或多种泡沫抑制剂。用于减少或防止形成稳定泡沫的消泡剂包括硅氧烷,氟硅氧烷或有机聚合物如丙烯酸酯聚合物、氟代丙烯酸酯聚合物或氟代甲基丙烯酸酯聚合物。这些和另外的消泡组合物的实例描述于Henry T.Kerner的“Foam Control Agents”(Noyes Data Corporation,1976),第125-162页。它们通常可以以20-250或50-200ppm(不包括稀释剂)的量存在。可以使用消泡剂的各种组合:例如,第一消泡剂,其衍生自包含分散或溶解在芳族油或环烷烃溶剂中的聚二甲基硅氧烷的第一消泡组合物,第一消泡组合物在25°C(不存在溶剂)下的运动粘度为10,000-50,000mm²/s;第二消泡剂,其包含分散或溶解在芳族油或环烷烃溶剂中的聚二甲基硅氧烷,并且在25°C(无溶剂)下的运动粘度为80,000-120,000mm²/s;和第三消泡剂,其包含分散或溶解在脂族溶剂或包含具有5-16个碳原子的酮(例如脂族酮)的溶剂中的氟化聚硅氧烷且在25°C下的运动粘度(不存在溶剂)为50到500mm²/s。这种消泡剂的混合物公开于美国专利9.3309,480,Loop等人,2016年4月12日中。

[0081] 其他常规添加剂也可任选以常规用于自动变速器润滑剂的量存在。它们包括摩擦

改进剂,抗氧化剂,清净剂,腐蚀抑制剂,极压/抗磨剂和密封溶胀剂。

[0082] 在自动变速器润滑剂的背景下,摩擦改进剂是设计用于为润滑的离合器片,通常包括金属(铁)和非金属组合物如纤维素表面的配合片提供高的、稳定的摩擦系数的材料。摩擦改进剂是本领域技术人员公知的。可以使用的摩擦改进剂列表包括在美国专利4,792,410、5,395,539、5,484,543和6,660,695中。美国专利5,110,488公开了脂肪酸的金属盐,尤其是锌盐,可用作摩擦改进剂。可以使用的摩擦改进剂列表可以包括硼酸化烷氧基化脂肪胺;脂肪酸酰胺;脂肪酸金属盐;脂肪环氧化物;硫化烯烃;脂肪咪唑啉;脂肪胺;羧酸和多亚烷基多胺的缩合产物;甘油酯;烷基水杨酸酯的金属盐;硼酸甘油酯;烷基磷酸的胺盐;烷氧基化脂肪胺;乙氧基化醇;咪唑啉;咪唑啉;羟烷基酰胺;多羟基叔胺;及其两种或更多种的混合物。

[0083] 非硼酸化脂肪环氧化物也可用作补充摩擦改进剂。

[0084] 可以使用的硼酸化胺公开在美国专利4,622,158中。硼酸化胺摩擦改进剂(包括硼酸化烷氧基化脂肪胺)可以通过如上所述的硼化合物与相应的胺(包括简单的脂肪胺和含羟基的叔胺)反应来制备。用于制备硼酸化胺的胺可包括由商标“ETHOMEEN”已知的商业烷氧基化脂肪胺,可从Akzo Nobel获得,例如双[2-羟乙基]-椰油胺,聚氧乙烯-[10]椰子胺,双[2-羟乙基]-大豆胺,双[2-羟乙基]-牛油胺,聚氧乙烯-[5]牛油胺,双[2-羟乙基]油胺,双[2-羟乙基]十八烷胺和聚氧乙烯[15]十八烷基胺。这些胺描述于美国专利4,741,848中。

[0085] 烷氧基化脂肪胺和脂肪胺本身(例如油胺)可用作摩擦改进剂。这些胺可商购获得。

[0086] 硼酸化和非硼酸化的甘油脂肪酸酯均可用作摩擦改进剂。硼酸化甘油脂肪酸酯可以通过用硼源如硼酸将甘油的脂肪酸酯硼酸化来制备。甘油的脂肪酸酯本身可通过本领域熟知的各种方法制备。许多这些酯,例如甘油单油酸酯和甘油牛油酸酯,以商业规模制造。商业甘油单油酸酯可包含45%-55重量%单酯和55%-45重量%二酯的混合物。

[0087] 脂肪酸可用于制备上述甘油酯;它们也可用于制备它们的金属盐、酰胺和咪唑啉,它们中的任何一种也可用作摩擦改进剂。脂肪酸可含有6-24个碳原子,或8-18个碳原子。有用的酸可以是油酸。

[0088] 脂肪酸的酰胺可以通过与氨或与伯胺或仲胺如二乙胺和二乙醇胺缩合制备的那些。脂肪咪唑啉可包括酸与二胺或多胺如多亚乙基多胺的环状缩合产物。在一个实施方案中,摩擦改进剂可以是C8-C24脂肪酸与多亚烷基多胺的缩合产物,例如异硬脂酸与四亚乙基五胺的产物。羧酸和多亚烷基胺的缩合产物可以是咪唑啉或酰胺。

[0089] 脂肪酸也可以作为其金属盐存在,例如锌盐。这些锌盐可以是酸性、中性或碱性(过碱性)的。这些盐可以由含锌试剂与羧酸或其盐的反应制备。制备这些盐的有用方法是使氧化锌与羧酸反应。有用的羧酸是上文所述的那些。合适的羧酸包括式 RCOOH 的那些,其中R是脂族或脂环族烃基。尤其是其中R是脂肪基团如硬脂基、油基、亚油基或棕榈基的那些。锌盐也是合适的,其中锌以超过制备中性盐所需量的化学计量过量存在。可以使用其中锌以化学计量的1.1-1.8倍存在的盐,例如化学计量的1.3-1.6倍的锌。这些锌羧酸盐是本领域已知的,并描述于美国专利No.3367869中。金属盐还可包括钙盐。实例可包括过碱性钙盐。

[0090] 硫化烯烃也是众所周知的用作摩擦改进剂的商业材料。合适的硫化烯烃是按照美

国专利4,957,651和4,959,168的详细教导制备的烯烃。其中描述了两种或更多种反应物的共硫化混合物,所述反应物选自由至少一种多元醇的脂肪酸酯,至少一种脂肪酸,至少一种烯烃和至少一种一元醇的脂肪酸酯组成的组。烯烃组分可以是脂族烯烃,其通常含有4-40个碳原子。这些烯烃的混合物可商购获得。可用于本发明方法的硫化剂包括单质硫、硫化氢、卤化硫加硫化钠,以及硫化氢和硫或二氧化硫的混合物。

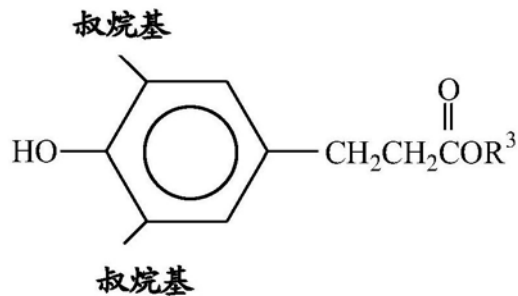
[0091] 烷基水杨酸酯的金属盐包括长链(例如C12-C16)烷基取代的水杨酸的钙和其他盐。

[0092] 烷基磷酸的胺盐包括磷酸的油基和其他长链酯与胺如叔脂族伯胺的盐,以商品名 Primene™ 销售。

[0093] 85%的磷酸是用于添加到完全配制的组合物中以增加摩擦性能的合适材料,并且可以包含基于组合物的重量为0.01-0.3重量%的水平,例如0.03-0.2或至0.1%。

[0094] 如果存在,补充摩擦改进剂的量可以是润滑组合物的0.01-10或5重量%,润滑组合物的0.1-2.5重量%,例如0.1-2.0、0.2-1.75、0.3-1.5或0.4-1%。然而,在一些实施方案中,摩擦改进剂的量以小于0.2重量%或小于0.1重量%,例如0.01-0.1重量%存在。

[0095] 抗氧化剂包括酚类抗氧化剂,其可以是受阻酚类抗氧化剂,酚环上的一个或两个邻位被大体积基团如叔丁基占据。对位也可以被烃基或桥接两个芳环的基团占据。在某些实施方案中,对位被含酯基团占据,例如,下式的抗氧化剂



[0096] 其中R³是烃基,例如含有例如1-18或2-12或2-8或2-6个碳原子的烷基;叔烷基可以是叔丁基。在美国专利6,559,105中更详细地描述了这种抗氧化剂。

[0097] 抗氧化剂还包括芳族胺。在一个实施方案中,芳族胺抗氧化剂可包含烷基化二苯胺,例如壬基化二苯胺或二-壬基化和单-壬基化二苯胺的混合物。

[0098] 抗氧化剂还包括硫化烯烃,例如单-或二硫化物或其混合物。这些材料通常具有具有1-10个,例如1-4个,或1或2个硫原子的硫化物键。可硫化形成本发明硫化有机组合物的材料包括油、脂肪酸和酯、烯烃和由其制备的聚烯烃,萜烯或Diels-Alder加合物。制备一些这样的硫化材料的方法的细节可以在美国专利No.3,471,404和4,191,659中找到。

[0099] 钼化合物也可以用作抗氧化剂,这些材料还可以用于各种其他功能,例如抗磨剂或摩擦改进剂。美国专利4,285,822公开了含有含钼和硫的组合物的润滑油组合物,该含钼和硫的组合物是通过将极性溶剂、酸性钼化合物和油溶性碱性氮化合物混合形成含钼配合物并使配合物与二硫化碳接触以形成含钼和硫的组合物而制备的。

[0100] 当然,抗氧化剂的典型量取决于具体的抗氧化剂及其各自的有效性,但说明性的总量可以是0.01-5重量%或0.15-4.5%或0.2-4%。

[0101] 清净剂通常是过碱性材料,或者称为过碱性或超碱性盐,其通常是均质的牛顿体

系,其金属含量超过根据金属和清净剂阴离子的化学计量中和而存在的金属含量。过量金属的量通常以金属比表示,即金属的总当量与酸性有机化合物的当量之比。通过使酸性材料(例如二氧化碳)与酸性有机化合物,惰性反应介质(例如矿物油),化学计量过量的金属碱和促进剂如酚或醇反应来制备过碱性材料。酸性有机材料通常具有足够数量的碳原子,以提供油溶性。

[0102] 过碱性清净剂的特征可在于总碱值(TBN,ASTM D2896),中和所有材料碱性所需的强酸量,表示为mg KOH每克样品。由于过碱性清净剂通常以含有稀释油的形式提供,为了本文件的目的,通过除以清净剂不是油的分数的(如所提供的),将TBN重新计算为无油基础。一些有用的清净剂可具有100-800,或150-750,或400-700的TBN。

[0103] 可用于制备碱性金属盐的金属化合物通常是任何第1族或第2族金属化合物(CAS版元素周期表)。实例包括碱金属,例如钠,钾,锂,铜,镁,钙,钡,锌和镉。在一个实施方案中,金属是钠、镁或钙。盐的阴离子部分可以是氢氧根,氧离子,碳酸根,硼酸根或硝酸根。

[0104] 在一个实施方案中,润滑剂可包含过碱性磺酸盐清净剂。合适的磺酸包括磺酸和硫代磺酸,包括单或多核芳族或脂环族化合物。某些油溶性磺酸盐可以由 $R^2T(SO_3^-)_a$ 或 $R^3(SO_3^-)_b$ 表示,其中a和b各自为至少1;T是环状核,例如苯或甲苯; R^2 是脂族基团,如烷基,烯基,烷氧基或烷氧基烷基; R^2-T 通常含有总共至少15个碳原子; R^3 是通常含有至少15个碳原子的脂族烃基。基团T、 R^2 和 R^3 还可含有其他无机或有机取代基。在一个实施方案中,磺酸盐清净剂可以是主要线性的烷基苯磺酸盐清净剂,其具有至少8的金属比,如美国专利申请2005065045的第[0026]-[0037]段中所述。

[0105] 另一种过碱性材料是过碱性酚盐清净剂。用于制备酚盐清净剂的酚可由 $(R^1)_a-Ar-(OH)_b$ 表示,其中 R^1 为具有4-400或6-80或6-30或8-25或8-15个碳原子的脂族烃基;Ar是芳族基团,如苯、甲苯或萘;a和b各自为至少1,a和b的总和达到Ar的芳族核上的可置换氢的数量,例如1-4或1-2。酚盐清净剂有时也以硫-桥接物种提供。

[0106] 在一个实施方案中,过碱性材料是过碱性水杨苷清净剂。过碱性水杨苷清净剂通常是过碱性镁盐,其基于水杨苷衍生物。在美国专利6,310,009中更详细地公开了水杨苷清净剂,特别参考它们的合成方法(第8栏和实施例1)。

[0107] 在美国专利6,200,936和PCT公开WO 01/56968中更详细地描述了Salixarate衍生物及其制备方法。认为salixarate衍生物主要具有线性而非大环结构,尽管两种结构都包括在术语“salixarate”中。过碱性乙醛酸清净剂及其制备方法在美国专利6,310,011和其中引用的参考文献中有更详细的公开。过碱性清净剂也可以是过碱性水杨酸盐,例如取代的水杨酸的碱金属或碱土金属盐。过碱性水杨酸盐清净剂及其制备方法公开在美国专利4,719,023和3,372,116中。其它过碱性清净剂可包括具有曼尼希碱结构的过碱性清净剂,如美国专利6,569,818中所公开的。

[0108] 在某些实施方案中,上述清净剂中的羟基取代的芳环上的烃基取代基(例如,酚盐,水杨苷,salixarate,乙醛酸盐或水杨酸盐)不含或基本上不含 C_{12} 脂族烃基(例如,小于1%,0.1%或0.01重量%的取代基是 C_{12} 脂族烃基)。在一些实施方案中,此类烃基取代基含有至少14个或至少18个碳原子。

[0109] 在本技术的制剂中,如果存在的话,过碱性清净剂的量通常在无油基础上为至少0.6重量%,或0.7-5重量%或1-3重量%,或0.05-0.55重量%。可以存在单一清净剂或多种

清净剂。换句话说,过碱性钙清净剂的量可以是适于提供110-550重量ppm,或175或400或175-300ppm的量。

[0110] 腐蚀抑制剂通常是指铜(或“黄色金属”)腐蚀抑制剂。这些材料包括三唑化合物如甲苯基三唑,甲苯基三唑的衍生物,咪唑啉化合物,噻二唑,羧酸及其盐或酯,和链烷醇胺。

[0111] 除了上文详述的含磷酯之外或补充上文详述的含磷酯,还可包含抗磨剂。实例包括含磷抗磨剂/极压剂如磷酸酯及其盐,含磷羧酸、酯、醚和酰胺;和亚磷酸酯。在某些实施方案中,磷抗磨剂可以以提供0.01-0.2或0.015-0.15或0.02-0.1或0.025-0.08%磷的量存在。不含磷的抗磨剂包括硼酸酯(包括硼酸化环氧化物),二硫代氨基甲酸酯化合物,含钼化合物和硫化烯烃。

[0112] 极压(EP)剂包括本文其他地方列出的一些材料以及其他含硫和氯硫的EP剂,氯化烃EP剂和磷EP剂。这种EP剂的实例包括氯化蜡;硫化烯烃(如硫化异丁烯),有机硫化物和多硫化物如二苄基二硫化物,双-(氯苄基)二硫化物,二丁基四硫化物,硫化油酸甲酯,硫化烷基酚,硫化二戊烯,硫化萘烯和硫化Diels-Alder加合物;磷硫化烃,如硫化磷与松节油或油酸甲酯的反应产物;含磷酯如二烃和三烃亚磷酸酯,例如亚磷酸二丁酯,亚磷酸二庚酯,亚磷酸二环己酯,亚磷酸戊基苯酯;亚磷酸二戊基苯酯,亚磷酸十三烷基酯,亚磷酸二硬脂基酯和聚丙烯取代的苯酚亚磷酸酯;金属硫代氨基甲酸盐,如二辛基二硫代氨基甲酸锌;烷基和二烷基磷酸或衍生物的胺盐,包括例如二烷基二硫代磷酸与环氧丙烷反应,随后进一步与P₂O₅反应的反应产物的胺盐;及其混合物(如美国专利3,197,405中所述)。

[0113] 密封溶胀剂包括油溶性酯和油溶性砜,环丁砜,例如异癸基环丁砜,苄基酯,内酯,腈,酚类材料或邻苯二甲酸酯。

[0114] 如本文所用,术语“缩合产物”旨在涵盖酯,酰胺,酰亚胺和可通过酸或酸的反应性等价物(例如,酰卤、酐或酯)与醇或胺的缩合反应制备的其他此类材料,而无论是否实际进行缩合反应直接导致产物。因此,例如,特定的酯可以通过酯交换反应而不是直接通过缩合反应来制备。所得产物仍被认为是缩合产物。

[0115] 除非另有说明,否则所述的每种化学组分的量不包括通常可存在于商业材料中的任何溶剂或稀释剂油,即基于活性化学物质。然而,除非另外指出,否则本文提及的每种化学物质或组合物应被解释为商业级材料,其可含有异构体、副产物、衍生物和通常被理解为存在于商业级中的其他此类材料。

[0116] 如本文所用,术语“烃基取代基”或“烃基”以其普通含义使用,这对于本领域技术人员来说是公知的。具体地说,它指具有与分子的其余部分直接连接的碳原子并具有主要烃特性的基团。烃基的实例包括:

[0117] 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,以及芳族、脂族和脂环族取代的芳族取代基,以及环状取代基,其中环通过分子的另一部分完成(例如,两个取代基一起形成环);

[0118] 取代的烃取代基,即含有非烃基团的取代基,其在本发明的上下文中不会改变取代基的主要烃性质(例如卤素(特别是氯和氟)、羟基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基和亚磺酰基);

[0119] 杂取代基,即在本发明的上下文中虽然具有主要烃特性,但是在环或链中含有除碳以外的元素的取代基(否则所述环或链由碳原子组成),包括吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪

唑基。杂原子包括硫、氧和氮。一般而言,烃基中每10个碳原子不超过2个或不超过1个非烃取代基;或者,在烃基中可不存在非烃取代基。

[0120] 已知上述材料中的一些可能在最终制剂中相互作用,使得最终制剂的组分可能与最初添加的组分不同。例如,金属离子(例如清净剂的)可以迁移至其它分子的其它酸性或阴离子位。由此形成的产品,包括以其预期用途使用本公开技术的润滑剂组合物时形成的产品可能不容易描述。然而,所有这些修改和反应产物都包括在本公开技术的范围内;本公开技术包括通过混合上述组分制备的润滑剂组合物。

[0121] 滚针轴承是其中滚子具有高的长径比的滚子轴承,例如至少3:1或4:1并且至多例如10:1。滚子可以用在压缩轴承中,并且滚子可以相对于轴承的旋转轴线径向取向。滚针轴承可能比其他滚子轴承具有更高的承载能力。

[0122] 本发明可用于润滑变速器如自动变速器;其方法包括向其中加入如本文所述的润滑剂组合物。其中自动变速器包含由润滑剂组合物润滑的轴承如滚针轴承是特别有用的。参考以下实施例可以更好地理解所公开技术的优点和用途。

[0123] 实施例。制备并测试以下润滑剂配方。报告的所有数量均为无油基础,并以重量百分数报告,除非另有说明。

[0124] 实施例1. 基于矿物油的配方,其包含:

[0125] 0.13%的含有2.1%B的硼酸化环氧化物(具有14-16个碳的硼酸酯)(因此对润滑剂贡献27ppm硼)

[0126] 3.1%的含有0.82%B的硼酸化琥珀酰亚胺分散剂(因此对润滑剂贡献253ppm硼
[这是我由116.31+116.32计算的])

[0127] 0.23%的含有15.5%P的亚磷酸二丁酯(因此对润滑剂贡献357ppm磷)

[0128] 0.08%的C18醇的磷酸酯,含有5.25%P(因此对润滑剂贡献42ppm磷)

[0129] 0.9%的具有星形结构的丙烯酸基粘度改进剂,

[0130] 0.16%的过碱性磺酸钙清净剂

[0131] 加上传统的摩擦改进剂、抗氧化剂、腐蚀抑制剂和其他自动变速器润滑剂的特性添加剂。

[0132] 对于实施例1,该实施例具有以下性质:FINISH BLEND KV100=4.27cSt,KV40cSt=17.7cSt;BOV=3.15cSt;B=368ppm,Ca=322ppm,P=736ppm,S=1763ppm。

[0133] 实施例2. 基于矿物油的配方,其包含:

[0134] 0.15%的含有2.1%B的硼酸化环氧化物(具有14-16个碳的硼酸酯)(因此对润滑剂贡献32ppm硼)

[0135] 0.1%的基于具有8个碳的醇的硼酸酯,含有2.7%B(因此对润滑剂贡献20ppm硼)

[0136] 3.2%的含有0.82%B的硼酸化琥珀酰亚胺分散剂(因此对润滑剂贡献262ppm硼)

[0137] 0.2%的含有15.4%P的低聚亚磷酸酯(因此对润滑剂贡献306ppm磷)

[0138] 0.12%的C18醇的磷酸酯,含有5.25%P(因此对润滑剂贡献63ppm磷)

[0139] 0.87%的具有各种结构的丙烯酸基粘度改进剂,

[0140] 0.28%的过碱性磺酸钙清净剂

[0141] 加上传统的摩擦改进剂、抗氧化剂、腐蚀抑制剂和其他自动变速器润滑剂的特性添加剂。

[0142] 对于实施例2,该实施例具有以下性质:FINISH BLEND KV100=3.84cSt,KV40cSt=15.7cSt;BOV=2.98cSt,B=328ppm,Ca=298ppm,P=586ppm,S=1617ppm。

[0143] 实施例3.基于矿物油的配方,其包含:

[0144] 0.15%的含有2.1%B的硼酸化环氧化物(具有14-16个碳的硼酸酯)(因此对润滑剂贡献32ppm硼)

[0145] 0.1%的基于具有8个碳的醇的硼酸酯,含有2.7%B(因此对润滑剂贡献20ppm硼)

[0146] 2.8%的含有0.4%B的硼酸化琥珀酰亚胺分散剂(因此对润滑剂贡献128ppm硼)

[0147] 0.5%的含DMTD分散剂的混合物

[0148] 0.12%的C18醇的磷酸酯,含有5.25%P(因此对润滑剂贡献63ppm磷)

[0149] 0.23%的亚磷酸烷基酯抗磨剂,含有15.5%P(因此对润滑剂贡献357ppm磷)

[0150] 0.28%的过碱性磺酸钙清净剂

[0151] 加上传统的摩擦改进剂、抗氧化剂、腐蚀抑制剂和其他自动变速器润滑剂的特性添加剂。

[0152] 对于实施例3,该实施例具有以下性质:FINISH BLEND KV100=3.82cSt,KV40cSt=15.5cSt;BOV=2.98cSt,B=344ppm,Ca=303ppm,P=607ppm,S=1755ppm。

[0153] 实施例4.基于矿物油的配方,其包含:

[0154] 0.15%的含有2.1%B的硼酸化环氧化物(具有14-16个碳的硼酸酯)(因此对润滑剂贡献32ppm硼)

[0155] 0.15%的基于具有8个碳的醇的硼酸酯,含有2.7%B(因此对润滑剂贡献41ppm硼)

[0156] 2.6%的非硼酸化琥珀酰亚胺分散剂

[0157] 0.7%的含有0.4%B的硼酸化琥珀酰亚胺分散剂(因此对润滑剂贡献127ppm硼)

[0158] 0.65%的含DMTD分散剂的混合物

[0159] 0.12%的C18醇的磷酸酯,含有5.25%P(因此对润滑剂贡献79ppm磷)

[0160] 0.25%的烷基亚磷酸酯抗磨剂,含有15.5%P(因此对润滑剂贡献388ppm磷)

[0161] 0.28%的过碱性磺酸钙清净剂

[0162] 加上传统的摩擦改进剂、抗氧化剂、腐蚀抑制剂和其他自动变速器润滑剂的特性添加剂。

[0163] 对于实施例4,该实施例具有以下性质:FINISH BLEND KV100=3.84cSt,KV40cSt=15.8cSt;BOV=2.98cSt,B=298ppm,Ca=301ppm,P=570ppm,S=1615ppm

[0164] 实施例5是可商购的自动变速器流体样品,用于比较。它是样品ShellTM ATF134FE,这是一种可从Shell商购的高性能自动变速器流体。对于实施例5,该实施例具有以下性质:FINISH BLEND KV100=5.3cSt,KV40=23.8cSt。丰田Toyota WS的BOV约为KV100=3.3cSt(BOV)。B=70ppm,Ca=130ppm,P=271ppm,S=729ppm。

[0165] 实施例6也是可商购的自动变速器流体样品,用于比较。它是ToyotaTM商用的Toyota WS(世界标准)自动变速器流体。对于实施例6,该实施例具有以下性质:FINISH BLEND KV100=4.35cSt并且KV40=18.1cSt。Shell ATF134的BOV约为KV100=3.0cSt(BOV)。B=136ppm,Ca=236ppm,P=343ppm,S=1669ppm。

[0166] 在UnisteelTM轴承装置上对实施例1-4的配方进行滚针轴承测试。使用带有12个推力滚针的轴承评估每种润滑剂的100mL样品,每个样品运行6次测试,施加的载荷为10,

000N,速度为1.1-1.5m/s(相当于12,250rpm针转速和约700rpm的轴速),在120℃,最大压力为2.6GPa。测试结果以L10和L50表示,拟合数据进行Weibull分析。L10表示轴承失效概率为10%的转数(由凹坑形成确定,通常检测为振动),L50表示失效概率为50%的转数。以转数(周期)报告的结果如下表所示:

[0167]

	L10	L50	KV100 (cSt)	KV40 (cSt)
实施例1	285,000	920,000	4.27	17.7
实施例2	592,000	2,100,000	3.84	15.7
实施例3	700,000	2,000,000	3.82	15.5
实施例4	163,000	610,000	3.84	15.8
实施例5	42,000	255,000	5.30	23.8
实施例6	148,000	500,000	4.35	18.1

[0168] 本发明实施例1-实施例4的配方提供了良好的轴承寿命。

[0169] 上面提到的每个文件通过引用并入本文,包括要求优先权的任何在先申请,无论是否在上面具体列出。提及任何文件并不是承认这种文件具有现有技术的资格,或者构成任何司法管辖区的技术人员的一般知识。除了在实施例中,或者另外明确地指出,本说明书中规定材料的量、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数值应被理解为由“约”修饰。应当理解,本文所述的上限和下限量、范围和比限度可以独立地组合。类似地,本发明的每个元素的范围和量可以与任何其它元素的范围或量一起使用。

[0170] 如本文所使用的,与“包括”、“含有”或“其特征在于”同义的过渡性术语“包含”是包含性的或开放性的,并且不排除另外的未列举的元素或方法步骤。然而,在本文的“包括”的每个陈述中,该术语还包括作为替代实施方案的短语“基本上由...组成”和“由.....组成”,其中“由.....组成”排除未指定的任何元素或步骤,“基本上由.....组成”允许包括不会实质上影响所考虑的组合物或方法的基本和新特征的其他未叙述的元素或步骤。当应用于权利要求的元素时,表述“由.....组成”或“基本上由...组成”旨在限制由该元素表示的类型的物种,尽管在权利要求的其他地方存在“包含”。

[0171] 尽管出于说明本发明的目的已经示出了某些代表性实施方案和细节,但是对于本领域技术人员显而易见的是,在不脱离本发明范围的情况下,可以在其中进行各种改变和修改。在这方面,本发明的范围仅受以下权利要求书的限制。