

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C10M101/02
C10M137/06



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03104810.2

[43] 公开日 2004 年 8 月 25 日

[11] 公开号 CN 1523086A

[22] 申请日 2003.2.20 [21] 申请号 03104810.2
[71] 申请人 中国石油天然气股份有限公司
地址 北京市东城区安德路 16 号洲际大厦
[72] 发明人 汤仲平 孙丁伟 荆海东 文 斌

[74] 专利代理机构 北京市中实友知识产权代理有限公司
代理人 刘东晖

权利要求书 3 页 说明书 6 页

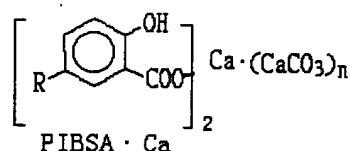
[54] 发明名称 一种适用于Ⅲ类基础油的发动机润滑油组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种适用于Ⅲ类(GROUPⅢ)基础油的发动机润滑油组合物，尤其是涉及一种用于Ⅲ类(GROUPⅢ)基础油的柴油发动机的润滑油组合物。其特点是含有大量加氢异构化处理Ⅲ类(GROUPⅢ)基础油。本发明的组合物还含有适量的改性水杨酸盐、高碱值磺酸盐、高碱值硫化烷基酚盐、双丁二酰亚胺无灰分散剂、硼化双丁二酰亚胺无灰分散剂、二烷基二硫代磷酸锌、酚型辅助抗氧剂和胺型辅助抗氧剂。该润滑油组合物可满足 API CD 级柴油机油的润滑要求。配方加剂量低，成本低，调制方便。

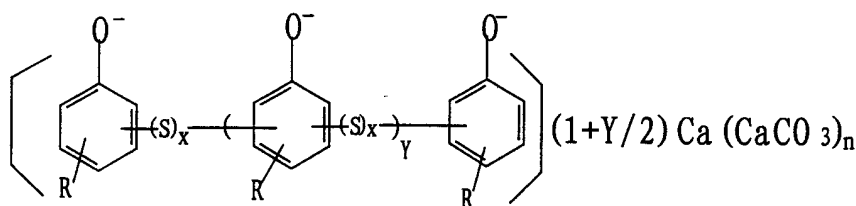
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

- 1、一种用于柴油发动机的润滑油组合物，其特征在于该组合物中含有：
 - A、大量的加氢异构化处理的Ⅲ类基础油；
 - B、0.5-6.5%(重)的改性烷基水杨酸盐、高碱值磺酸盐和高碱值硫化烷基酚盐的混合物；
 - C、0.5-5.5%(重)的双烯基丁二酰亚胺无灰分散剂和硼化双烯基丁二酰亚胺无灰分散剂混合物；
 - D、0.2-1.6%(重)的二烷基二硫代磷酸锌；
 - E、0.01-1.5%(重)的酚型抗氧化剂和胺型抗氧化剂的混合物。
- 2、根据权利要求 1 所述的润滑油组合物，其特征在于所说的改性烷基水杨酸盐较适宜的是碱值在 150mgKOH/g 以上的改性烷基水杨酸钙，其分子结构为：



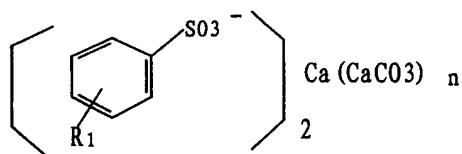
式中 R 为含 14~18 个碳原子的烷基，PIB 为平均分子量为 1000 以上的聚异丁烯基，SA 为丁二酸酐，n 为整数。

- 3、根据权利要求 1 所述的润滑油组合物，其特征在于所说的高碱值硫化烷基酚盐较适宜的是碱值在 240mgKOH/g 以上的硫化烷基酚钙，其分子结构为：



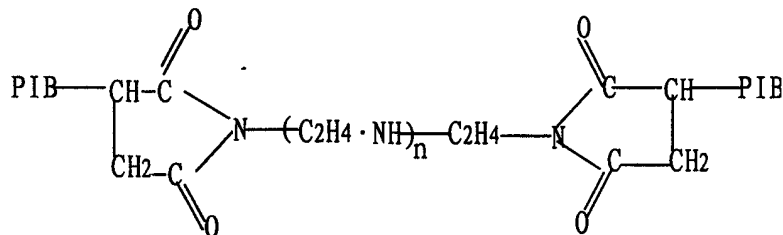
式中 R 为含 10-18 个碳原子的烷基，x、y、n 为整数。

- 4、根据权利要求 1 所述的润滑油组合物，其特征在于所说的高碱值磺酸盐较适宜的是碱值在 290mgKOH/g 以上的磺酸钙，其分子结构为：



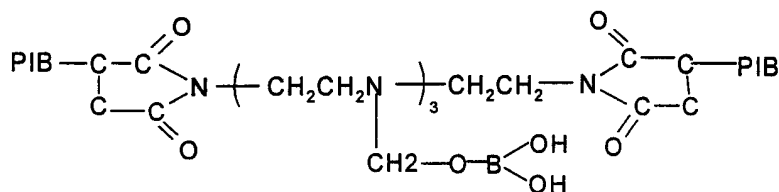
式中 R1 为含 16~24 个碳原子的烷基、n 为整数。

5、根据权利要求 1 所述的润滑油组合物，其特征在于所说的双烯基丁二酰亚胺无灰分散剂分子量为 800-1800，其分子结构为：

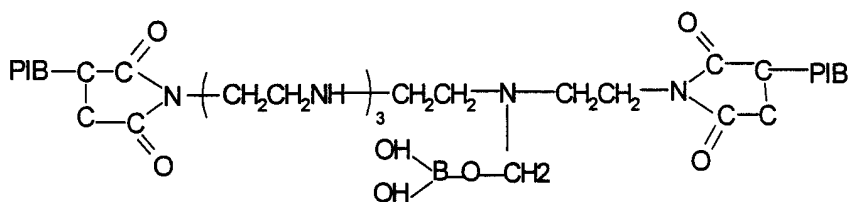


其中 PIB 的分子量为 600-1400，n 为 6-10 的整数。

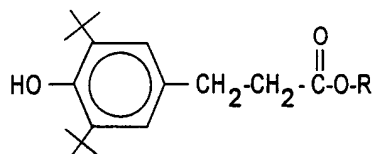
6.根据权利要求 1 所述的润滑油组合物，其特征在于所说的硼化双烯基丁二酰亚胺无灰分散剂，硼含量为不低于 0.40%，分子量为 800-1800，其分子结构为：



或

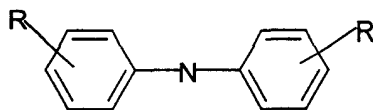


7.根据权利要求 1 所述的润滑油组合物，其特征在于所说的酚型抗氧剂的分子结构为：



其中 R 为 6-14 个碳原子的烷基。

8、根据权利要求 1 所述的润滑油组合物，其特征在于所说的胺型抗氧化剂的分子结构为：



R 为 4-14 个碳原子的烷基。

9. 根据权利要求 1 所述的润滑油组合物，其特征在于该润滑油组合物中含有适量的降凝剂和/或抗泡剂和/或粘度指数改进剂。

一种适用于Ⅲ类基础油的发动机润滑油组合物

（一）技术领域

本发明涉及一种发动机润滑油组合物，尤其是涉及一种适合于Ⅲ类（GROUP III）基础油的、用于柴油发动机的润滑油组合物，属于润滑油技术领域。该组合物具有优良的高温清净性、分散性、抗氧抗腐性及抗磨性，能够满足 API CD 柴油机油规格要求。

（二）背景技术

由于我国国情与国外不同，汽车及发动机制造业对润滑油的要求也不同于国外，中低档（SD、CC）发动机油需求量仍占全部发动机油总量的 50%左右。但随着我国正式加入 WTO 后，先进水平的重负荷柴油汽车以及生产技术将更多的被引进，高档柴油机油的需求会越来越大，再加上我国对环保的越来越重视，国内高档油市场的竞争也会越来越激烈。为进一步缩小与国际先进水平的差距，力争在国内占有更多的高档油市场份额，加速开展高档柴油机油的研制是当务之急。润滑油由基础油和添加剂组成，基础油不仅是添加剂的载体，更重要的是润滑油的主体，因而，随着润滑油产品更新换代速度的加快，对基础油的要求更加突出“高质量”的要求，主要集中在三个方面，一是要求优异的低温性能；二是要求良好的氧化安定性；三是要求低挥发度，减少排放污染，防止粘度增长过快。同时设备制造商希望以低粘度求得良好的燃料经济性。国内专利 CN 96105364、CN 96105363、CN93104291 以及国外专利 US 4717489、US 5490945 均涉及满足 API CD 级油的润滑油组合物，但其基础油未涉及加氢异构处理Ⅲ类基础油（GROUP III）。

（三）发明内容

本发明的目的是：提供一种以加氢异构处理Ⅲ类基础油（GROUP III）为基础油的价格性能比优良的发动机油组合物，通过调整润滑油组合物中各添加剂组分间的比例及其用量，来满足调制的发动机油的要求。

值得注意的是，本发明中的基础油是中国生产的高粘度指数加氢异构处理基础油（属 Group III 类油），其特点是低硫、低氮、低芳烃、低极性（饱和烃含量占 95% 以上），从而导致其抗氧化安定性和对添加剂及油品氧化产物的溶解、分散能力下降。本发明主要是通过对润滑油组合物中的添加剂进行优化选择和调整本发明的润滑油添加剂组合物中组分之间的比例及其用量来解决上述问题。

本发明对润滑油组合物中的添加剂进行优化选择，除了考虑各功能添加剂组分自身的性能和特点外，同时把对基础油的溶解性和热稳定性好坏作为优先选择的条件之一，目的是有利于解决加氢基础油的溶解性和抗氧化安定性较差的问题，以满足柴油机油的高温清净性、分散性和抗氧抗磨性要求。

本发明提供一种可满足 API CD 规格柴油机油要求的发动机润滑油组合物。它含有大量加氢异构处理 III 类基础油（GROUP III），0.5-6.5%（重）的改性烷基水杨酸盐、磺酸盐和高碱值硫化烷基酚盐金属清净剂的混合物；0.5-5.5%（重）的双丁二酰亚胺无灰分散剂和硼化双烯基丁二酰亚胺无灰分散剂混合物；0.2-1.6%（重）的二烷基二硫代磷酸锌；0.01-1.5%（重）的酚型抗氧剂和胺型抗氧剂混合物。

在本发明的润滑油组合物中：

金属清净剂较适宜的是高碱值磺酸盐金属清净剂、中碱值改性烷基水杨酸钙和高碱值硫化烷基酚钙的混合物，用以提高润滑油组合物的高温清净性。

中碱值改性烷基水杨酸钙（T109 C）的引入，解决了烷基水杨酸钙与磺酸钙共存时，有共沉淀生成的问题。烷基水杨酸钙与磺酸钙共存时，有沉淀生成的问题，严重制约烷基水杨酸盐的配方与磺酸盐清净剂体系配方油品的混合使用。文献研究结果表明：当烷基水杨酸钙与磺酸钙共存时，烷基水杨酸钙与磺酸钙表面活性剂将形成一种临界胶束，其浓度更低、聚集数更小的混合胶束，降低了体系中游离表面活性剂的浓度，促使载荷胶团表面上的表面活性剂解吸。

当此解吸达到一定程度时, 载荷胶团将沉降、聚集、形成共沉淀。本发明中使用的改性烷基水杨酸钙在一定程度上提高了载荷胶团的立体屏蔽稳定作用, 在新的动态平衡形成时, 仍能保持载荷胶团的稳定性, 从而抑制了烷基水杨酸钙与磺酸钙混合形成沉淀的问题。另外, 聚异丁烯-丁二酸酐 (PIBSA) 的引入也提高了烷基水杨酸钙在加氢处理基础油中的溶解性。使用中应保持润滑油组合物中碱值不低于 150mgKOH/g。

高碱值磺酸盐金属清净剂的使用, 是由于高碱值磺酸盐具有良好的高温清净性能和高的碱值。因而使该发明润滑油组合物调制的油品具有良好的酸中和能力和良好的高温清净性。

高碱值硫化烷基酚钙 T115B 的使用不仅可以提高油品的高温清净性, 增强油品的抗氧化和抗磨损能力, 而且与磺酸盐具有良好的协和效应。T115B 的用量要适宜, T115B 的用量太大, 会对发动机活塞的低温区的清净性造成不利影响, T115B 的用量太小, 则不能保证油品的高温清净性。使用中应保持润滑油组合物中碱值不低于 240mgKOH/g。

无灰分散剂较适宜的是双烯基丁二酰亚胺无灰分散剂。该组分可以使油品保持良好的分散性能, 使油品在衰败过程中产生的极性组分能够很好的分散在油品中, 而不致于沉积。使用中应保持润滑油组合物中氮含量不变。

硼化的双烯基丁二酰亚胺无灰分散剂的使用, 不仅可以提高油品的高温分散性能和抗磨性能, 而且可以使油品具有良好的节油性能, 并且使油品在衰败过程中产生的极性组分能够很好的分散在油品中, 而不产生沉积。使用中应保持润滑油组合物中硼含量不小于 0.40(m)%、氮含量不小于(m)1.1%。

组合物中将胺型、酚型抗氧化剂与二烷基二硫代磷酸锌复合使用, 三者以不同的抗氧化作用机理相互配合共同抑制了润滑油的高温氧化, 赋予该组合物优异的高温抗氧化性能。

调制润滑油时，除了加入本发明的添加剂外，单级油还需加入降凝剂和抗泡剂，而多级油需加入降凝剂、粘度指数改进剂和抗泡剂。粘度指数改进剂较适宜的是乙烯-丙烯共聚物。降凝剂适宜的是 LAN803B。抗泡剂一般是商品甲基硅油 T901。

选择性能好的添加剂组分还不能完全解决本发明所要解决的问题。本发明利用众所周知的添加剂组分之间相互作用的原理，力求使各功能添加剂除了充分发挥其自身的性能优点外，在满足发动机各项性能要求方面，尽可能使各功能添加剂组分间产生较强的“协合效应”，避免出现“对抗效应”。

判断润滑油组合物是否满足 API CD 柴油机油的要求，需进行 Caterpillar 1G2 发动机试验及 SH/T0265 规定的 L-38 轴瓦腐蚀试验。

本发明采用了众所周知的板式成焦器试验和热管氧化试验模拟 Caterpillar 1G2 发动机活塞清净性。

(四) 具体实施方式

本发明的优点和效果通过下面的实施例进一步说明。

实施例 1

配制一全组分 15W/40CD 柴油机油，它含有改性烷基水杨酸钙、高碱值磺酸盐、硫化烷基酚钙、双烯基丁二酰亚胺无灰分散剂、硼化双烯基丁二酰亚胺无灰分散剂、二烷基二硫代磷酸锌酚型和胺型辅助抗氧剂。由此得到的数据列于表 1。

表 1

		比较例 1	实施例 1	试验方法
组分，%（重）	改性烷基水杨酸钙	1.5	1.5	
	高碱值磺酸盐	1.3	1.3	
	硫化烷基酚钙	1.3	1.3	
	双烯基丁二酰亚胺无灰分散剂	1.8	1.8	

	硼化双烯基丁二酰亚胺无灰分散剂	—	0.4	
	二烷基二硫代磷酸锌	1.2	1.2	
	酚型辅助抗氧剂	0.5	0.5	
	胺型辅助抗氧剂	0.3	0.3	
	基础油	余量	余量	
	所调油品粘度牌号	15W/40	15W/40	
性能评定	板式成焦器试验, 沉积物 mg	112.8	90.5	Q/SH018.0235
	热管评级, 级	4	2.0	SH/T0645
		指标值	实测值	
	高温清净性试验 (Catpillar 1G2)			GB/T9933
	顶环槽充炭率, v %	不大于 80	77.5	
	总加权评分	不大于 300	283.3	
	活塞环测间隙损失, mm	不大于 0.013	0.010	
	高温氧化与轴瓦腐蚀试验 (L-38)			SH/T0265
	轴瓦失重, mg	不大于 50		
	活塞裙部漆膜评分	不小于 9.0		
	剪切安定性试验			
	100℃运动粘度, mm ² /s	在本等级油粘度范围之内		

注: 基础油为Ⅲ类 (GROUP III) 基础油与适量的降凝剂、抗泡剂和粘度指数改进剂复合。

实施例 2

配制一全组分 15W/40CD 柴油机油, 它含有改性烷基水杨酸钙、混合基质金属清净剂、硫化烷基酚钙、双烯基丁二酰亚胺、硼化双烯基丁二酰亚胺无灰分散剂、二烷基二硫代磷酸锌、酚型辅助抗氧剂及胺型辅助抗氧剂。由此得到的数据列于表 2。

表 2

		比较例 3	实施例 3	试验方法
组分, % (重)	改性烷基水杨酸钙	—	0.8	
	高碱值磷酸盐	2.0	2.0	
	硫化烷基酚钙	0.5	0.5	
	双烯基丁二酰亚胺无灰分散剂	2.6	2.6	
	硼化双烯基丁二酰亚胺无灰分散剂	1.4	1.4	

	二烷基二硫代磷酸锌	0.6	0.6	
	酚型辅助抗氧剂	0.1	0.1	
	胺型辅助抗氧剂	0.05	0.05	
	基础油	余量	余量	
	所调油品粘度牌号	15W/40	15W/40	
性能评定	板式成焦器试验, 沉积物, mg	124.7	105.4	Q/SH018.0235
	热管评级, 级	4.0	3.0	SH/T0645

注: 基础油为Ⅲ类 (GROUP III) 基础油与适量的降凝剂、抗泡剂和粘度指数改进剂复合。

实施例 3

配制一全组分 20W/40CD 柴油机油, 它含有改性烷基水杨酸钙、高碱值磺酸盐、硫化烷基酚钙、双烯基丁二酰亚胺无灰分散剂、硼化双烯基丁二酰亚胺无灰分散剂、二烷基二硫代磷酸锌、胺型抗氧剂及酚型抗氧剂。由此得到的数据列于表 3。

表 3

		实施例 4	试验方法
组分, % (重)	改性烷基水杨酸钙	1.1	
	高碱值磺酸盐	2.5	
	硫化烷基酚钙	1.0	
	双烯基丁二酰亚胺无灰分散剂	1.6	
	硼化双烯基丁二酰亚胺无灰分散剂	1.4	
	二烷基二硫代磷酸锌	0.8	
	酚型辅助抗氧剂	0.5	
	胺型辅助抗氧剂	0.2	
	基础油	余量	
	所调油品粘度牌号	20W/40	
性能评定	板式成焦器试验, 沉积物, mg	119.1	Q/SH018.0235
	热管评级, 级	3.0	SH/T0645

注: 基础油为Ⅲ类 (GROUP III) 基础油与适量的降凝剂、抗泡剂和粘度指数改进剂复合。