

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780003020.2

[51] Int. Cl.

*C10M 157/10 (2006.01)*

*C10N 60/14 (2006.01)*

*C10N 40/25 (2006.01)*

*C10N 30/10 (2006.01)*

[43] 公开日 2009年2月18日

[11] 公开号 CN 101370917A

[22] 申请日 2007.1.12

[21] 申请号 200780003020.2

[30] 优先权

[32] 2006.1.13 [33] US [31] 60/758,754

[86] 国际申请 PCT/US2007/060489 2007.1.12

[87] 国际公布 WO2007/084854 英 2007.7.26

[85] 进入国家阶段日期 2008.7.11

[71] 申请人 雅宝公司

地址 美国路易斯安那州

[72] 发明人 文森特·J·加托

哈森·Y·埃尔纳加

威廉·E·默勒

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 钟 晶

权利要求书 8 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

润滑油及润滑油添加剂浓缩物组合物

[57] 摘要

本发明公开了一种具有协同氧化稳定性的润滑油组合物，该组合物包括至少一种受阻酚类抗氧化剂、至少一种单硼化的受阻酚类抗氧化剂、至少一种二硼化的受阻酚类抗氧化剂和至少一种烷基化二苯胺。本发明还提供一种润滑油添加剂浓缩物组合物，当加入所述润滑油添加剂浓缩物组合物时，该组合物赋予润滑油以协同氧化稳定性，该浓缩物组合物包括至少一种受阻酚类抗氧化剂、至少一种单硼化的受阻酚类抗氧化剂、至少一种二硼化的受阻酚类抗氧化剂和至少一种烷基化二苯胺。另外，本发明的浓缩物组合物也可以用高浓度的受阻酚类抗氧化剂来制备，而对粘度或润滑剂稳定性没有不利影响。

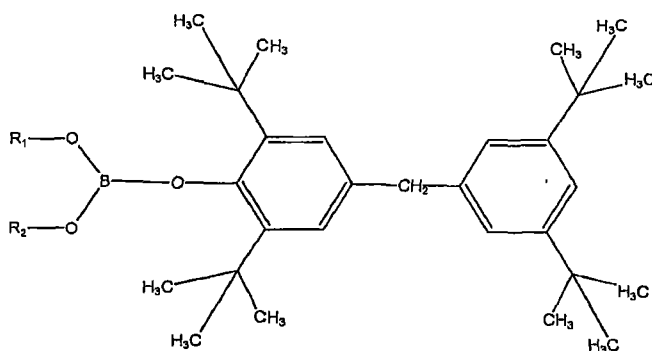
1. 一种润滑油组合物，其包括至少一种受阻酚类抗氧化剂、至少一种硼化的受阻酚类抗氧化剂以及至少一种烷基化二苯胺。

2. 根据权利要求 1 所述的润滑油组合物，其中，所述至少一种硼化的受阻酚类抗氧化剂是由所述至少一种受阻酚类抗氧化剂衍生的。

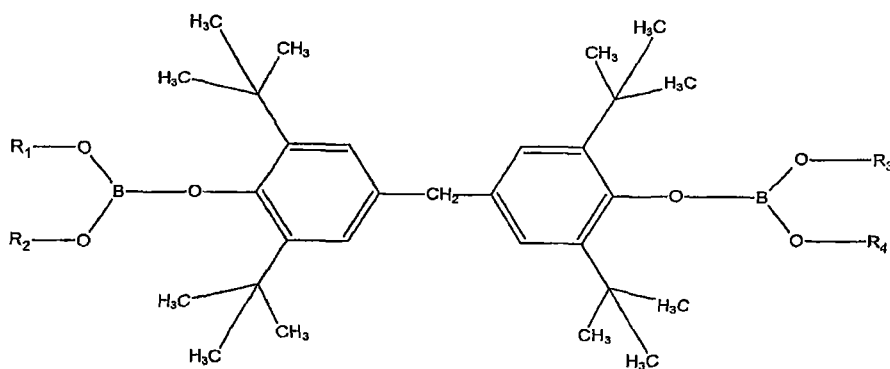
3. 根据权利要求 2 所述的润滑油组合物，其中，所述至少一种硼化的受阻酚类抗氧化剂包括单硼化的受阻酚类抗氧化剂和二硼化的受阻酚类抗氧化剂。

4. 根据权利要求 3 所述的润滑油组合物，其中，所述受阻酚类抗氧化剂是 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)。

5. 根据权利要求 4 所述的润滑油组合物，其中，所述单硼化的受阻酚类抗氧化剂具有以下结构：



所述二硼化的受阻酚类抗氧化剂具有以下结构：

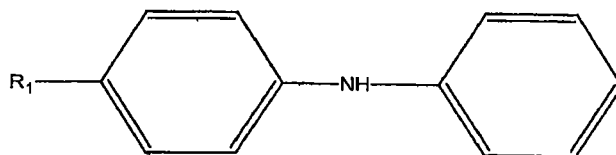


其中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  独立地选自由直链、支链和环状的  $C_1$ - $C_8$  烷基所组成的组。

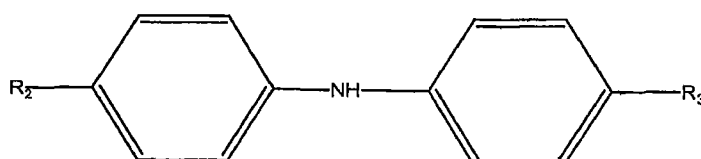
6. 根据权利要求 5 所述的润滑油组合物，其中，所述至少一种烷基化二

苯胺包括单烷基化二苯胺和二烷基化二苯胺。

7. 根据权利要求 6 所述的润滑油组合物, 其中, 所述单烷基化二苯胺具有以下结构:



所述二烷基化二苯胺具有以下结构:



其中,  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  独立地选自由直链、支链和环状的  $C_4$ - $C_{32}$  烷基组成的组。

8. 根据权利要求 7 所述的润滑油组合物, 其中, 所述单烷基化二苯胺和二烷基化二苯胺选自由以下所组成的组: 壬基化二苯胺、辛基化二苯胺、辛基化二苯胺和苯乙烯化二苯胺的混合物以及丁基化二苯胺和辛基化二苯胺的混合物。

9. 根据权利要求 7 所述的润滑油组合物, 其中, 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)的浓度为受阻酚、硼化的受阻酚和烷基化二苯胺的总浓度的约 1 重量%~约 40 重量%。

10. 根据权利要求 9 所述的润滑油组合物, 其中, 所述单硼化的受阻酚和二硼化的受阻酚的浓度为受阻酚、硼化的受阻酚和烷基化二苯胺的总浓度的约 10 重量%~约 80 重量%。

11. 根据权利要求 10 所述的润滑油组合物, 其中, 所述单硼化的受阻酚与二硼化的受阻酚的比例在约 1:1~约 1:0.01 之间。

12. 根据权利要求 11 所述的润滑油组合物, 其中, 所述烷基化二苯胺的浓度为受阻酚、硼化的受阻酚和烷基化二苯胺的总浓度的约 10 重量%~约 80 重量%。

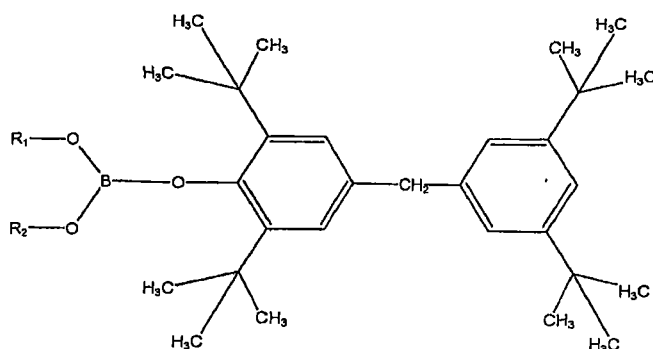
13. 一种润滑油添加剂浓缩物组合物, 其包括至少一种受阻酚类抗氧化剂、至少一种硼化的受阻酚类抗氧化剂和至少一种烷基化二苯胺。

14. 根据权利要求 13 所述的润滑油添加剂浓缩物组合物, 其中, 所述至少一种硼化的受阻酚类抗氧化剂是由所述至少一种受阻酚类抗氧化剂衍生的。

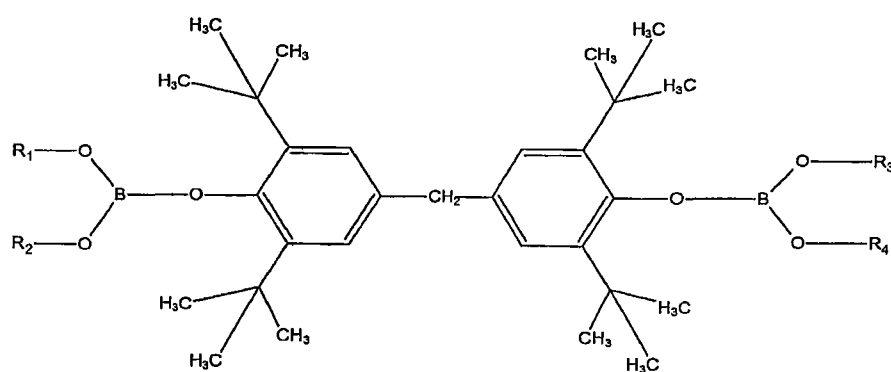
15. 根据权利要求 14 所述的润滑油添加剂浓缩物组合物, 其中, 所述至少一种硼化的受阻酚类抗氧化剂包括单硼化的受阻酚类抗氧化剂和二硼化的受阻酚类抗氧化剂。

16. 根据权利要求 15 所述的润滑油添加剂浓缩物组合物, 其中, 所述受阻酚类抗氧化剂是 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)。

17. 根据权利要求 16 所述的润滑油添加剂浓缩物组合物, 其中, 所述单硼化的受阻酚类抗氧化剂具有以下结构:



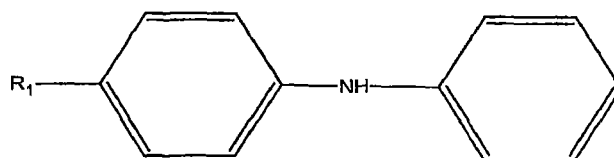
所述二硼化的受阻酚类抗氧化剂具有以下结构:



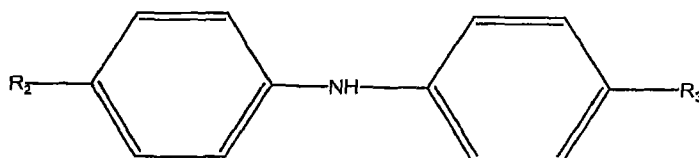
其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  独立地选自由直链、支链和环状的  $C_1$ - $C_8$  烷基所组成的组。

18. 根据权利要求 17 所述的润滑油添加剂浓缩物组合物, 其中, 所述至少一种烷基化二苯胺包括单烷基化二苯胺和二烷基化二苯胺。

19. 根据权利要求 18 所述的润滑油添加剂浓缩物组合物, 其中, 所述单烷基化二苯胺具有以下结构:



所述二烷基化二苯胺具有以下结构:



其中,  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  独立地选自由直链、支链和环状的  $C_4$ - $C_{32}$  烷基组成的组。

20. 根据权利要求 19 所述的润滑油添加剂浓缩物组合物, 其中, 所述单烷基化二苯胺和二烷基化二苯胺选自由以下所组成的组: 壬基化二苯胺、辛基化二苯胺、辛基化二苯胺和苯乙烯化二苯胺的混合物以及丁基化二苯胺和辛基化二苯胺的混合物。

21. 根据权利要求 19 所述的润滑油添加剂浓缩物组合物, 其中, 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)的浓度为受阻酚、硼化的受阻酚和烷基化二苯胺的总浓度的约 1 重量%~约 40 重量%。

22. 根据权利要求 21 所述的润滑油添加剂浓缩物组合物, 其中, 所述单硼化的受阻酚和二硼化的受阻酚的浓度为受阻酚、硼化的受阻酚和烷基化二苯胺的总浓度的约 10 重量%~约 80 重量%。

23. 根据权利要求 22 所述的润滑油添加剂浓缩物组合物, 其中, 所述单硼化的受阻酚与二硼化的受阻酚的比例在约 1:1~约 1:0.01 之间。

24. 根据权利要求 23 所述的润滑油添加剂浓缩物组合物, 其中, 所述烷基化二苯胺的浓度为受阻酚、硼化的受阻酚和烷基化二苯胺的总浓度的约 10 重量%~约 80 重量%。

25. 根据权利要求 24 所述的润滑油添加剂浓缩物组合物, 进一步包括稀释油。

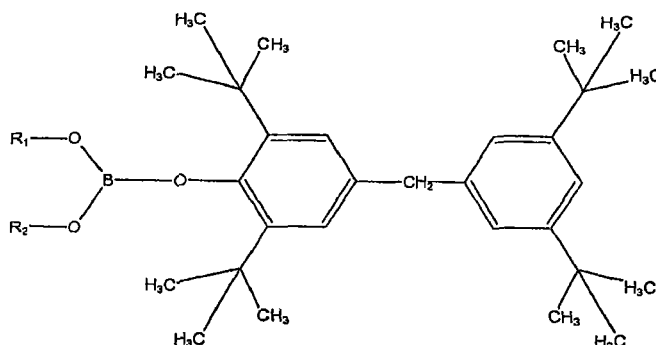
26. 根据权利要求 25 所述的润滑油添加剂浓缩物组合物, 其中, 所述稀释油的浓度为约 1 重量%~约 80 重量%。

27. 一种机油组合物, 其包括至少一种受阻酚类抗氧化剂、至少一种硼化的

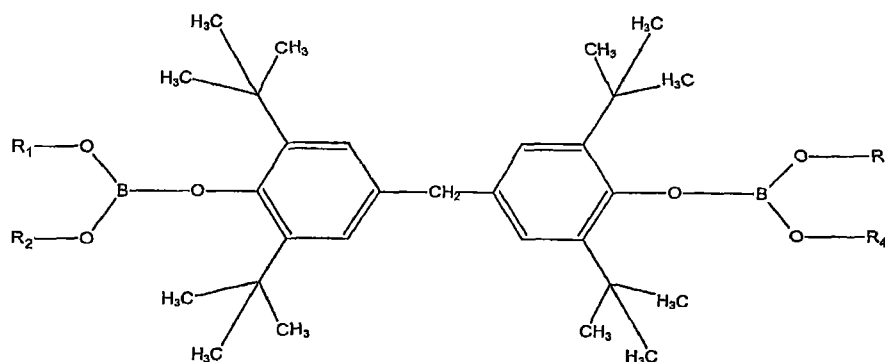
受阻酚类抗氧化剂和至少一种烷基化二苯胺。

28. 根据权利要求 27 所述的机油组合物, 其中, 所述受阻酚类抗氧化剂是 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)。

29. 根据权利要求 28 所述的机油组合物, 其中, 所述至少一种硼化的受阻酚类抗氧化剂包括单硼化的受阻酚类抗氧化剂和二硼化的受阻酚类抗氧化剂, 所述单硼化的受阻酚类抗氧化剂具有以下结构:

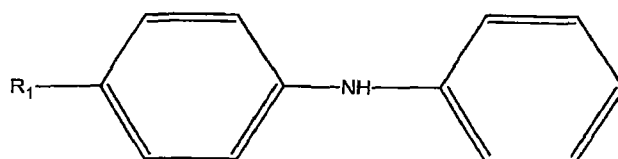


所述二硼化的受阻酚类抗氧化剂具有以下结构:

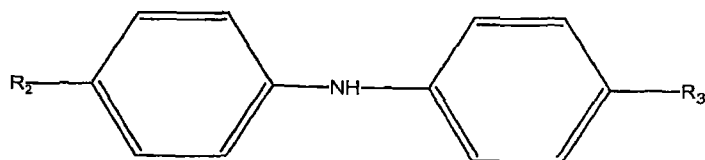


其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  独立地选自自由直链、支链和环状的  $C_1$ - $C_8$  烷基所组成的组。

30. 根据权利要求 29 所述的机油组合物, 其中, 所述至少一种烷基化二苯胺包括单烷基化二苯胺和二烷基化二苯胺, 所述单烷基化二苯胺具有以下结构:



所述二烷基化二苯胺具有以下结构:



其中，R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>独立地选自由直链、支链和环状的C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>烷基所组成的组。

31. 根据权利要求30所述的润滑油组合物，其中，所述单烷基化二苯胺的和二烷基化二苯胺选自由以下所组成的组：壬基化二苯胺、辛基化二苯胺、辛基化二苯胺和苯乙烯化二苯胺的混合物以及丁基化二苯胺和辛基化二苯胺的混合物。

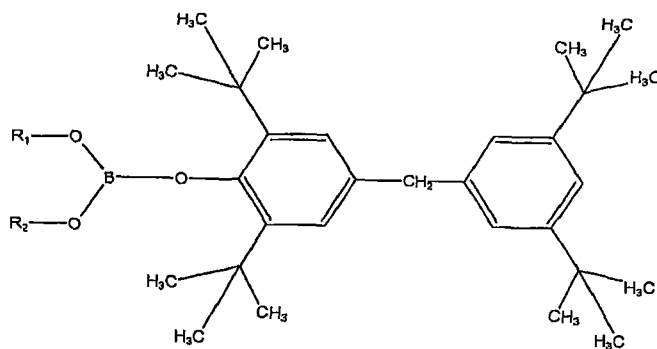
32. 根据权利要求31所述的机油组合物，其中，4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)的浓度为受阻酚、硼化的受阻酚和烷基化二苯胺的总浓度的约1重量%~约40重量%；单硼化的受阻酚和二硼化的受阻酚的浓度为受阻酚、硼化的受阻酚和烷基化二苯胺的总浓度的约10重量%~约80重量%；单硼化的受阻酚与二硼化的受阻酚的比例在约1:1~约1:0.01之间；并且所述烷基化二苯胺的浓度为受阻酚、硼化的受阻酚和烷基化二苯胺的总浓度的约10重量%~约80重量%。

33. 根据权利要求32所述的机油组合物，其中，所述机油被用于润滑选自以下组成的组的发动机：汽油发动机、重型柴油机、天然气发动机、船用发动机以及铁道机车。

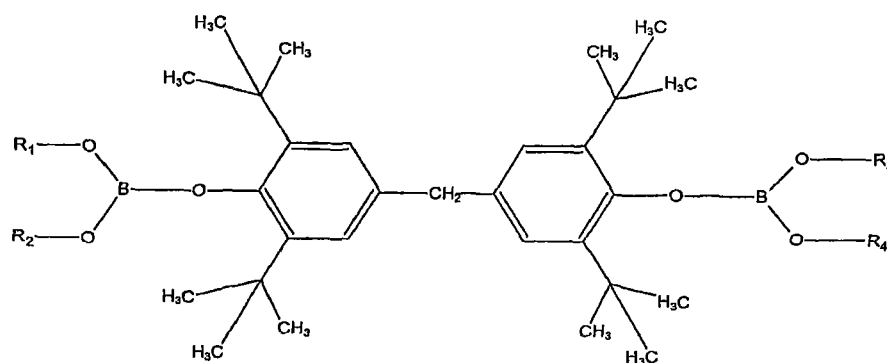
34. 一种机油添加剂浓缩物组合物，其包括至少一种受阻酚类抗氧化剂、至少一种硼化的受阻酚类抗氧化剂和至少一种烷基化二苯胺。

35. 根据权利要求34所述的机油添加剂浓缩物组合物，其中，所述受阻酚类抗氧化剂是4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)。

36. 根据权利要求35所述的机油添加剂浓缩物组合物，其中，所述至少一种硼化的受阻酚类抗氧化剂包括单硼化的受阻酚类抗氧化剂和二硼化的受阻酚类抗氧化剂，所述单硼化的受阻酚类抗氧化剂具有以下结构：

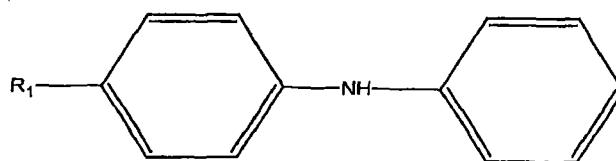


所述二硼化的受阻酚类抗氧化剂具有以下结构:

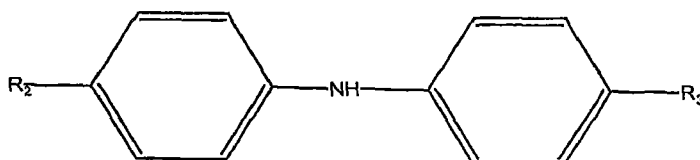


其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  独立地选自由直链、支链和环状的  $C_1$ - $C_8$  烷基所组成的组。

37. 根据权利要求 36 所述的机油添加剂浓缩物组合物, 其中, 所述至少一种烷基化二苯胺包括单烷基化二苯胺和二烷基化二苯胺, 所述单烷基化二苯胺具有以下结构:



所述二烷基化二苯胺具有以下结构:



其中,  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  独立地选自由直链、支链和环状的  $C_4$ - $C_{32}$  烷基所组成的组。

38. 根据权利要求 37 所述的机油添加剂浓缩物组合物, 其中, 所述单烷

基化二苯胺和二烷基化二苯胺选自由以下所组成的组：壬基化二苯胺、辛基化二苯胺、辛基化二苯胺和苯乙烯化二苯胺的混合物以及丁基化二苯胺和辛基化二苯胺的混合物。

39. 根据权利要求 38 所述的机油添加剂浓缩物组合物，其中，4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)的浓度为受阻酚、硼化的受阻酚和烷基化二苯胺的总浓度的约 1 重量%~约 40 重量%；单硼化的受阻酚和二硼化的受阻酚的浓度为受阻酚、硼化的受阻酚和烷基化二苯胺的总浓度的约 10 重量%~约 80 重量%；单硼化的受阻酚与二硼化的受阻酚的比例在约 1:1~约 1:0.01 之间；烷基化二苯胺的浓度为受阻酚、硼化的受阻酚和烷基化二苯胺的总浓度的约 10 重量%~约 80 重量%。

40. 根据权利要求 39 所述的机油添加剂浓缩物组合物，其中，所述机油被用于润滑选自以下组成的组的发动机：汽油发动机、重型柴油机、天然气发动机、船用发动机以及铁道机车。

## 润滑油及润滑油添加剂浓缩物组合物

### 技术领域

本发明涉及润滑油组合物以及润滑油添加剂浓缩物组合物。更具体地，本发明涉及受阻酚类抗氧化剂、硼化的受阻酚类抗氧化剂以及烷基化二苯胺的组合，其可用作润滑油组合物以及润滑油添加剂浓缩物组合物。

### 背景技术

受阻酚和硼化的受阻酚是本领域中众所周知的，包括引入 2,6-二叔丁基苯酚等部分的大分子酚类。参见例如以下的美国和其它国家专利：US4,927,553、US3,356,707、US3,509,054、US3,347,793、US3,014,061、US3,359,298、US2,813,830、US2,462,616、GB864,840、US5,698,499、US5,252,237、USRE 32,295、US3,211,652 和 US2,807,653。

将烷基胺用作润滑油配方中的抗氧化剂添加剂也是本领域中众所周知的。具体参见以下美国专利：US5,620,948、US5,595,964、US5,569,644、US4,857,214、US4,455,243 和 US5,759,965。

### 发明内容

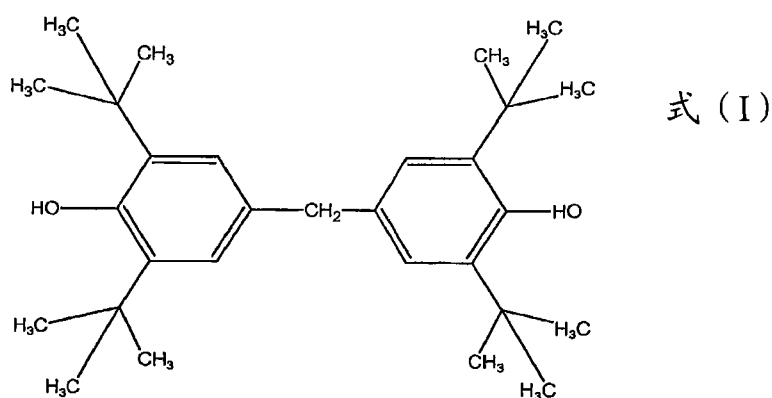
本发明主要提供一种具有协同氧化稳定性的润滑油组合物，该组合物包括至少一种受阻酚类抗氧化剂、至少一种单硼化的受阻酚类抗氧化剂、至少一种二硼化的受阻酚类抗氧化剂以及至少一种烷基化二苯胺。本发明还提供一种润滑油添加剂浓缩物组合物，当添加该润滑油添加剂浓缩物组合物时，其将赋予润滑油以协同氧化稳定性。所述浓缩物组合物包括至少一种受阻酚类抗氧化剂、至少一种单硼化的受阻酚类抗氧化剂、至少一种二硼化的受阻酚类抗氧化剂以及至少一种烷基化二苯胺。另外，本发明的浓缩物组合物还可以用高浓度的受阻酚类抗氧化剂来制备，而对其粘度和润滑剂溶解性没有不利的影响。

在一种优选的实施方式中，包括下列组分的润滑油或润滑油添加剂浓缩物组合物是一种用于润滑剂的有效抗氧化剂组合：(a) 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔

丁基苯酚); (b) 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)-单-(二烷基原硼酸酯); (c) 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)-二-(二烷基原硼酸酯)以及(d)烷基化二苯胺。

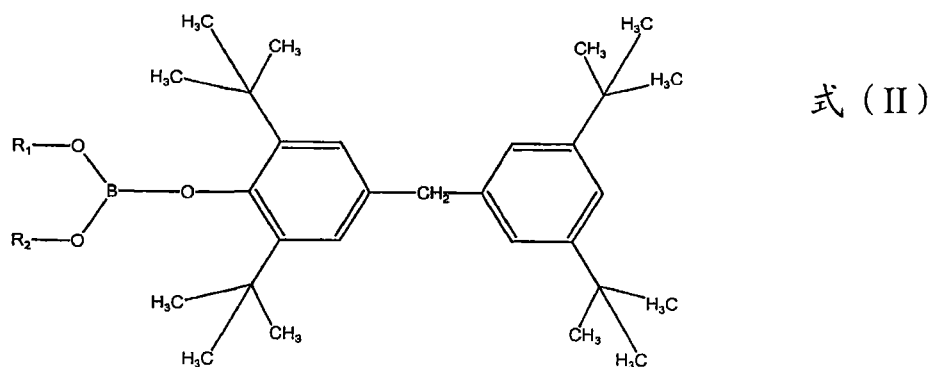
本发明的详细描述

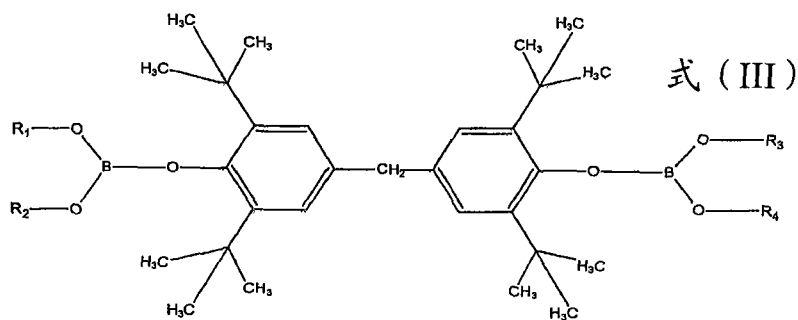
适合用于本发明组合物的受阻酚包括引入 2,6-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁氧基苯酚、2,6-二叔丁基-4-丁氧羰基苯酚以及 3,5-叔丁基-4-羟基苄基三甲基乙酸酯等。优选的受阻酚(由雅宝公司以商品名 ETHANOX702 销售的)是 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚), 此后称其为 MBDTBP, 其具有式(I)所示结构:



本发明组合物中的受阻酚的量占受阻酚、硼化的受阻酚以及烷基化二苯胺的总浓度的约 1 重量%~约 40 重量%。

适合用于本发明组合物的单硼化受阻酚和二硼化受阻酚是由上述的受阻酚通过与三烷基原硼酸酯的反应获得的。一种所述工艺是在 US4,927,553 中所公开的, 此处将该发明申请整体引入作为参考。因此, 优选的单硼化的受阻酚和二硼化的受阻酚具有以下式(II)和式(III)所示的结构:

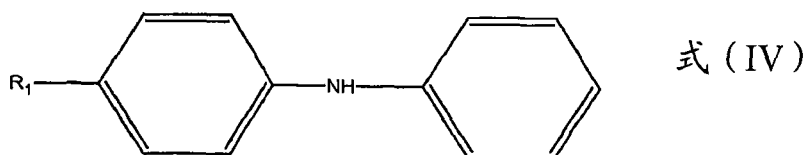




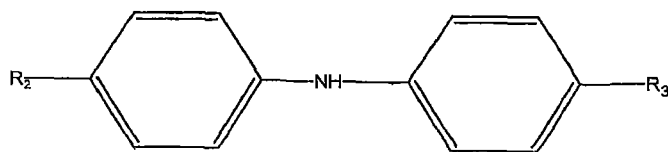
其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  独立地选自由直链、支链和环状的  $C_1$ - $C_8$  烷基组成的组。所述基团的例子包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、正戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2-甲基-2-丁基、3-甲基-2-丁基、异戊基、正己基、环戊基、环己基、2-乙基丁基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、3-甲基-2-戊基、4-甲基-2-戊基、3-甲基-3-戊基、3,3-二甲基丁基、3,3-二甲基-2-丁基、2,3-二甲基-2-丁基、2-甲基-2-己基、2,2-二甲基-3-戊基、2-庚基、3-庚基、2-甲基-3-己基、3-乙基-3-戊基、2,3-二甲基-3-戊基、2,4-二甲基-3-戊基、5-甲基-2-己基、4,4-二甲基-2-戊基、5-甲基己基、正庚基、正辛基、异辛基、2-乙基己基、2-丙基戊基、2-辛基、3-辛基、2,4,4-三甲基戊基、4-甲基-3-庚基和 6-甲基-2-庚基。

存在于本发明组合物中的单硼化的受阻酚和二硼化的受阻酚的组合总量占受阻酚、硼化的受阻酚以及烷基化二苯胺的总浓度的约 10 重量%~约 80 重量%。单硼化的受阻酚与二硼化的受阻酚的比例可以在约 0.01:1~约 1:0.01 范围内变化。优选的比例范围是约 0.8:1~约 1:0.01, 甚至更优选在约 0.8:1~约 1:0.8 范围内。

适合用于本发明组合物的烷基化二苯胺是由二苯胺通过与烯烃反应来制备的。一种制备烷基化二苯胺的特别有用的方法描述在美国专利申请 11/442,856 (公开号为 US-2006-0276677-A1) 中, 此处通过参考将其整体引入。可以应用单烷基化二苯胺和烷基化二苯胺, 或者单独使用或者组合使用, 并且具有以下式 (IV) 和式 (V) 所示的结构:



式 (V)



其中,  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  独立地选自由直链、支链和环状的  $C_4$ - $C_{32}$  烷基所组成的组。所述基团的例子包括但不限于, 源自于直链  $\alpha$ -烯烃、异构化  $\alpha$ -烯烃、聚合  $\alpha$ -烯烃、丙烯的低分子量寡聚物以及异丁烯的低分子量寡聚物的烷基。具体例子包括但不限于丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、二丙基、三丙基、四丙基、五丙基、六丙基、七丙基、八丙基、二异丁基、三异丁基、四异丁基、五异丁基、六异丁基、七异丁基。

存在于本发明组合物中的单烷基化二苯胺和二烷基化二苯胺的组合总量为受阻酚、硼化的受阻酚以及烷基化二苯胺的总浓度的约 10 重量%~约 80 重量%。单烷基化二苯胺与二烷基化二苯胺的比例可以在约 0.01 :1~约 1:0.01 范围内变化。

优选的烷基化二苯胺的例子是壬烷基化二苯胺 (NDPA)、辛烷基化二苯胺、混合的辛烷基化/苯乙烯化二苯胺以及混合的丁烷基化/辛烷基化二苯胺。另外, 还优选的是, 烷基化二苯胺的氮含量在 2.0~6.0 重量%范围内。较低水平的氮稀释了烷基化二苯胺的有效性, 而较高水平的氮可能对烷基化二苯胺在润滑剂中的相容性或润滑剂的挥发性有不利影响。还优选的是, 烷基化二苯胺是液体或低熔点固体。

润滑油可以是任何形式的基油或基础油 (表征为由 API 基油分类系统定义的组 I、组 II、组 III、组 IV 或组 V), 或者主要由芳香族化合物、环烷烃类 (naphthenics)、链烷烃、聚  $\alpha$ -烯烃和/或合成酯组成的润滑剂。此外, 所述润滑剂还可以包含另外的添加剂, 使得该体系可被接受用于各种应用。这些添加剂是包括分散剂、清洁剂、粘度指数改进剂、倾点抑制剂、抗磨添加剂、极压添加剂、摩擦改进剂、腐蚀抑制剂、防锈剂、乳化剂、破乳剂、消泡剂、着色剂、密封膨胀剂 (seal swelling agent) 和其它的抗氧化剂。

本发明可以用于客车机油、重型柴油、中速柴油、铁路柴油机润滑油 (railroad oil)、船用机油、天然气发动机油、二冲程发动机机油、蒸汽透平机油、燃气透平机油、复合冲程透平机油、抗氧化和防锈油 (R&O oils)、工

业齿轮油、车用齿轮油、压缩机油、手动传动液、自动传动液、导轨油、淬火油、清洗油 (flush oil) 和液压机液体。优选的应用是在机油中, 最优选的应用是在其特征在于磷含量小于 1000ppm 的低磷机油中。

润滑油添加剂浓缩物可以包含或者不包含稀释油。如果使用稀释油, 则稀释油通常的量为浓缩物的 1~80 重量%。

通常, 向充分配置的油中添加的受阻酚、硼化的受阻酚和烷基化二苯胺的总量依赖于最终的应用。例如, 在透平机油中, 向该油中添加的受阻酚、硼化的受阻酚和烷基化二苯胺的总量在约 0.05~约 1.0 重量%范围内。相比之下, 在机油中, 向该油中添加的受阻酚、硼化的受阻酚和烷基化二苯胺的总量在约 0.2~约 2.0 重量%范围内。在超低磷含量的机油中, 受阻酚、硼化的受阻酚和烷基化二苯胺的总量可以接近于 3.0 重量%或更多。

根据本发明的润滑油添加剂浓缩物的例子如下:

- (a) 4,4-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚) @ 10 重量%;
- (b) 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)单-(二仲丁基原硼酸酯)以及 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)二-(二仲丁基原硼酸酯) @ 40 重量%;
- (c) 二壬基二苯胺和单壬基二苯胺 @ 10 重量%; 以及
- (d) 链烷族稀释油 @ 10 重量%;

根据本发明的低磷含量机油的例子如下:

- (a) 4,4-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚) @ 0.5 重量%;
- (b) 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)单-(二仲丁基原硼酸酯)以及 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)二-(二仲丁基原硼酸酯) @ 1.0 重量%;
- (c) 二壬基二苯胺以及单壬基二苯胺 @ 0.75 重量%;
- (d) 分散剂浓缩物 @ 4.8 重量%;
- (e) 高碱性的钙清洁剂浓缩物 @ 1.8 重量%;
- (f) 中性钙清洁剂浓缩物 @ 0.5 重量%;
- (g) 二烷基二硫代磷酸锌 @ 0.6 重量%;
- (h) 倾点抑制剂 0.1 量%;
- (i) 粘度指数改进剂浓缩物 @ 8.0 重量%;
- (j) 有机摩擦改进剂 @ 0.5 量%; 以及

(k) 链烷族润滑油@ 81.45 重量%;

实施例 1: 在升高的温度下油稠化和氧化

通过将如下材料混合, 根据本发明制备客车机油:

(a) 4.92 重量%的无灰分散剂;

(b) 1.85 重量%的含钙的高碱性清洁剂; 0.51 重量%的含钙的中性清洁剂;

(c) 0.62 重量%的仲二烷基二硫代磷酸锌 (secondary zinc dialkyldithiophosphate); 以及

(d) 92.1 重量%的 150N 组 II 基油。

向该机油预混合物中添加表 1 中所示的组分:

表 1. 机油实施例 A.1-A.5 的组分

机油实施例 编号	实施例 类型	预混合物 (wt%)	MBTBP (wt%)	NDPA (wt%)	BMDTBP (wt%)	G2BO (wt%)	总量 (wt%)
A.1	比较例	96.0		1.5		2.5	100.00
A.2	比较例	96.0			2.27	1.73	100.00
A.3	比较例	96.0	1.5			2.5	100.00
A.4	比较例	96.0	0.75	0.75		2.5	100.00
A.5	本发明	96.0		0.75	1.13	2.12	100.00

MBDTBP=4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)

BMBDTBP=硼化的 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚); 单硼化的与二硼化的比例 = 0.85:1;

NDPA=壬基化二苯胺

G2BO=150N 组 II 机油

在主体油氧化测试中, 评估这些成品机油的氧化稳定性。用环烷酸铁氧化催化剂处理每份油 (300mL), 以给所述成品油约 110ppm 的铁。在干式加热器中于 150°C 下加热所述油, 同时 10 升/小时的干燥氧鼓泡通过所述油, 在 24、48、72、96 和 100 小时移出被氧化的油的样品。在 40°C 下测定每个样品的运动粘度。计算被氧化的油相对于新鲜油的百分比粘度增加。百分比粘度增加的结果如表 2 中所示。

表 2. 成品油 A.1-A.5 在主体油氧化测试中的百分比粘度增加

		0 小时	24 小时	48 小时	72 小时	96 小时	100 小时
比较例	A.1	0	1.9	57.4	211.2	514.3	585.2
比较例	A.2	0.0	3.0	8.9	74.0	266.9	330.9
比较例	A.3	0.0	34.4	199.6	576.7	TVTM	TVTM
比较例	A.4	0.0	0.6	69.5	249.4	671.4	776.7
比较例	A.5	0.0	1.3	2.8	3.9	4.7	5.3

TVTM: 太粘以致不能测试

较高百分比粘度增加是润滑剂的增加的氧化和退化的测量值。符号 TVTM 是润滑剂严重退化的表示。这些结果清楚地显示出, 与其它的实施例(A.1-A.4)相比, 实施例 A.5 中的本发明抗氧化剂组合提供优异的氧化保护。不包含 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、硼化的 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)和壬基化二苯胺的抗氧化剂体系显示出差的氧化控制, 而包含 BMDTBP 和 NDPA 的体系则显示出优异的氧化控制。

实施例 2: 热氧化机油模拟测试, TEOST MHT-4 (ASTM D-7907)

评估实施例 1 的客车机油 A.1-A.5 在热氧化机油模拟测试 TEOST MHT-4 中沉积物形成的趋势。根据 ASTM D-7907 和生产商建议进行所述测试。在 TEOST 测试中, 通过进油管将新鲜客车机油引入到线绕式沉积棒上。油薄膜均匀地向该棒下移动, 并且被收集在油流出点。回收的油通过精密泵再循环回到沉积棒。在该测试结束时, 拆除沉积棒组件, 通过沉积棒重量的增加来测定沉积物的量, 以毫克 (mg) 来记录。高水平的沉积物是所测试的润滑剂的差氧化保护的表示。可选择地, 非常低水平的沉积物显示出所测试润滑剂的良好氧化保护。沉积物测试结果如表 3 中所示。

表 3. 成品油 A.1-A.5 的 TEOST 沉积物

	ID	沉积物 (mg) 试验#1	沉积物 (mg) 试验#1
比较例	A.1	49.3	49.9
比较例	A.2	65.8	78.1
比较例	A.3	26.0	
比较例	A.4	13.6	
本发明	A.5	47.6	38.5

### TVTM: 太粘以致不能测试

需要注意的是,在 TEOST MHT-4 测试中,包含 NDPA 和 MBDTBP 的机油 A.4 提供优异的沉积物控制结果。然而,在油稠化测试中,这种相同的油在升高的温度下提供非常差的粘度控制。可选择地,在本发明的实施例 5 中,含硼化合物 MBDTBP 和 NDPA 的组合在升高的温度下给予中等水平的沉积物,但是在油稠化测试中提供优异的粘度控制。在本发明的实施例 A.5 中所使用的 BMBDTBP 样品包含 4.7 重量%的 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)。因此,为了有效控制在升高的温度下的油稠化,以及在 TEOST MHT-4 测试中的沉积物控制,所希望的是具有包含 MBDTBP、BMBDTBP 和 NDPA 的机油。对于改进的沉积物控制,优选的是使 MBDTBP 和 NDPA 的水平最大化。可选择地,对于改进的油稠化控制,优选的是使 BMDTBP 和 NDPA 的水平最大化。

尽管以优选的实施方式已经描述本发明的组合物和方法,但是对本领域的技术人员来说显而易见的是,可以将各种变化应用于此处所述的组合物、方法和/或工艺以及应用于所述方法的步骤中或者步骤的序列中,而没有偏离本发明的概念和范围。更具体地,将显而易见的是,化学上或生理学上与此相关的某些试剂可以代替此处所述的试剂,而可以获得相同或相近的结果。对本领域熟练的技术人员来说显而易见的所有这些相近的替代品和改进都被认为是在本发明的范围和概念之内。