



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102690708 B

(45) 授权公告日 2013.12.25

(21) 申请号 201110071800.9

(22) 申请日 2011.03.24

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院

(72) 发明人 谢欣 武志强 贾秋莲 钟锦生
张辉 李新华 段庆华 李华
杨永璧

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001

代理人 王景朝 庞立志

(51) Int. Cl.

C10M 161/00(2006.01)

C10N 30/06(2006.01)

C10N 30/10(2006.01)

C10N 40/25(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101851549 A, 2010.10.06,

US 4822839, 1989.04.18,

CN 101851548 A, 2010.10.06,

审查员 田媛

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

一种乙醇发动机润滑油组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种乙醇发动机润滑油组合物,包括下列组分:A>复合抗氧化剂,至少包括以下组分:(1)烷基化二苯胺抗氧化剂;(2)硫代酚酯型抗氧化剂;(3)非必要的硫醚酚型抗氧化剂;B>聚异丁烯丁二酰亚胺;C>磺酸钙和磺酸钠的混合物;D>二烷基二硫代磷酸锌;E>二烷基二硫代氨基甲酸酯;F>金属减活剂;G>主要量的润滑油基础油。本发明发挥添加剂之间的协同效应,能够满足乙醇发动机润滑油所要求的高温抗氧化性能,同时又能提供优异的活塞清净性、高低温抗磨性能和优异的控制粘度增长能力。

1. 一种乙醇发动机润滑油组合物,包括以下组分:

A> 复合抗氧化剂,占润滑油组合物总质量的 0.2% -6%,至少包括以下组分:(1) 烷基化二苯胺抗氧化剂;(2) 硫代酚酯型抗氧化剂;(3) 硫醚酚型抗氧化剂;

所说烷基化二苯胺是叔丁基 / 异辛基二苯胺,占复合抗氧化剂总质量的 60-90%;

所说硫代酚酯型抗氧化剂为 2,2' - 硫代双 [3-(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基) 丙酸乙酯],占复合抗氧化剂总质量的 8-30%;

所说硫醚酚型抗氧化剂为硫代双 -(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基),占复合抗氧化剂总质量的 1-15%;

B> 聚异丁烯丁二酰亚胺无灰分散剂,聚异丁烯丁二酰亚胺中聚异丁烯部分的数均分子量为 800-4000,占润滑油组合物总质量的 1.5% -8%;

C> 高碱值磺酸钙和高碱值磺酸钠的混合物,高碱值磺酸钙和高碱值磺酸钠之间的质量比例在 1:1 至 4:1 之间,占润滑油组合物总质量的 0.8% -8%,所述高碱值磺酸钙的碱值为 200-450mgKOH / g,高碱值磺酸钠的碱值为 200-450mgKOH / g;

D> 至少一种二烷基二硫代磷酸锌,占润滑油组合物总质量的 0.1% -5%;

E> 一种或多种二烷基二硫代氨基甲酸酯,占润滑油组合物总质量的 0.02% -5%;

F> 一种或多种金属减活剂,包含 2- 巯基苯并噻二唑,占润滑油组合物总质量的 0.01% -0.5%;

G> 主要量的润滑油基础油。

2. 按照权利要求 1 所述的润滑油组合物,其特征在于,所述二烷基二硫代磷酸锌的烷基是含有 2 至 12 个碳原子的烷基。

3. 按照权利要求 1 所述的润滑油组合物,其特征在于,所述二烷基二硫代磷酸锌占润滑油组合物总质量的 0.3% -3%。

4. 按照权利要求 1 所述的润滑油组合物,其特征在于,所述二烷基二硫代氨基甲酸酯的烷基是含有 2 至 12 个碳原子的烷基。

5. 按照权利要求 1 所述的润滑油组合物,其特征在于,所述二烷基二硫代氨基甲酸酯占润滑油组合物总质量的 0.05% -2%。

6. 按照权利要求 1 所述的润滑油组合物,其特征在于,所述金属减活剂占润滑油组合物总质量的 0.03% -0.25%。

一种乙醇发动机润滑油组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及润滑油组合物,尤其涉及一种用于乙醇发动机的润滑油组合物。

背景技术

[0002] 在国际能源紧张的今天,乙醇汽油作为替代燃料受到全世界的关注,我国各地已经广泛使用。由于乙醇汽油具有环保、节能良好特性,有利于缓解石油资源短缺、改善大气环境,因此,推广使用车用乙醇汽油是国家的一项战略性举措,对国民经济的可持续发展具有重要意义。为了长期保持使用乙醇燃料汽车发动机良好的运行状态,研究开发新的专门针对乙醇燃料特性的发动机润滑油至关重要。

[0003] 车用乙醇汽油是把变性燃料乙醇和汽油按一定比例混配形成的一种新型汽车燃料。乙醇汽油燃料更易对发动机造成腐蚀,其燃烧生成物乙酸、硫化物等酸性物质随燃料窜入润滑油中,会引起油品氧化变质,碱值的迅速降低,油泥加重,同时也可引起发动机活塞环和汽缸壁的磨损。因此用于使用乙醇燃料的发动机润滑油必须使用高效的抗氧剂来抑制油品的变质。与只使用汽油的发动机相比,使用含乙醇燃料(10% -100%乙醇)的发动机在发动机缸套、活塞环和进排气阀部分产生了显著的磨损,因此对乙醇汽油发动机润滑油的抗氧化、防锈、抗磨性能要求较高。寻求更为有效的抗氧添加剂和研发应用于乙醇燃料发动机高性能的发动机润滑油,一直是本领域技术人员努力的目标。

[0004] CN100460490C 介绍了一种由烷基化二苯胺和酚酯复配的抗氧剂组分,其能较大幅度的提高油品的抗氧化能力。

[0005] US20090111722A 介绍了一种润滑油组合物,该组合物用于使用乙醇燃料时的发动机的磨损保护。该组合物包含的过碱值钙盐清净剂,能够降低使用乙醇燃料时造成的发动机磨损,延长润滑油的换油周期。

发明内容

[0006] 本发明提供一种乙醇发动机润滑油组合物,该组合物具有优异的抗氧化性能,同时提供良好的高温清净、抗磨损性能。

[0007] 本发明提供的乙醇发动机润滑油组合物,包括以下组分:

[0008] A > 复合抗氧剂,至少包括以下组分:烷基化二苯胺抗氧剂,硫代酚酯型抗氧剂,非必要的硫醚酚型抗氧剂;

[0009] B > 聚异丁烯二酰亚胺无灰分散剂;

[0010] C > 磺酸钙和磺酸钠的混合物;

[0011] D > 至少一种二烷基二硫代磷酸锌;

[0012] E > 一种或多种二烷基二硫代氨基甲酸酯;

[0013] F > 一种或多种金属减活剂;

[0014] G > 主要量的润滑油基础油;

[0015] 在本发明的润滑油组合物中还可以存在其它添加剂,如防锈剂、降凝剂、粘度指数

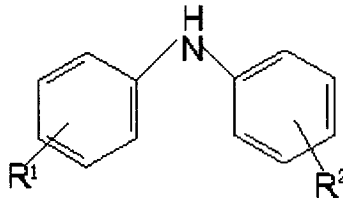
改进剂 (VM)、抗泡剂等。

[0016] 具体来说,本发明的乙醇发动机润滑油组合物包括下列组分:

[0017] A > 复合抗氧化剂,至少包括以下组分:(1) 烷基化二苯胺抗氧化剂;(2) 硫代酚酯型抗氧化剂;(3) 非必要的硫醚酚型抗氧化剂。

[0018] (1) 烷基化二苯胺结构式为:

[0019]



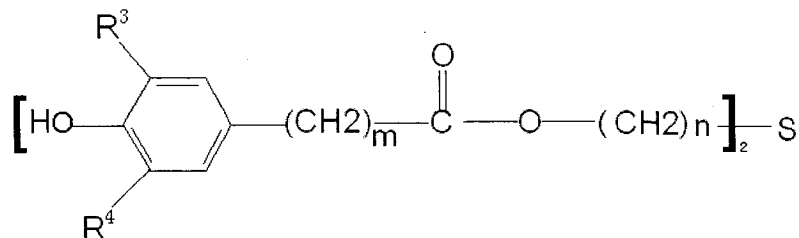
[0020] 其中 R^1 、 R^2 各自为 H 或者 C_1 - C_{12} 烷基,优选 C_4 - C_9 烷基,所在的位置处于氨基的对位或者邻位,最好是叔丁基和 / 或异辛基。

[0021] 烷基化二苯胺占复合抗氧化剂中总质量的 50% -95%,优选为 60% -90%。烷基化二苯胺可选用德国巴斯夫公司生产的 IRGANOX L-01、IRGANOX L-57,北京兴普公司生产的 T534,路博润兰炼添加剂有限公司生产的 LZ5150A,美国 Vanderbilt 公司生产的 VANLUBE NA、VANLUBE 961、二辛基二苯胺 VANLUBE 81,德国莱茵化学公司生产的对,对' 二异辛基二苯胺 RC7001。

[0022] 优选的烷基化二苯胺抗氧化剂为叔丁基 / 异辛基二苯胺 (例如北京兴普公司生产的 T534)。

[0023] (2) 硫代酚酯型抗氧化剂的结构式为:

[0024]

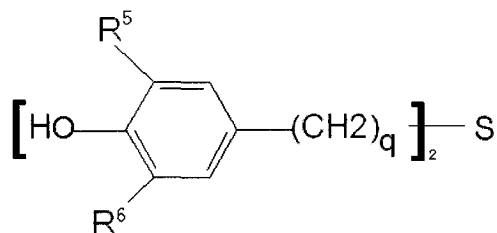


[0025] 其中 R^3 、 R^4 各自为 H 或者 C_1 - C_{12} 烷基,优选 C_1 - C_9 烷基,最好为甲基和 / 或叔丁基。其中 m、n 为 0-10 之间的整数,优选为 0、1 或 2。

[0026] 硫代酚酯型抗氧化剂占复合抗氧化剂中总质量的 5% -50%,优选为 8% -30%。优选的硫代酚酯型抗氧化剂为 2,2' - 硫代双 [3-(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基) 丙酸乙酯] (例如四川永业化工有限公司生产的抗氧化剂 1035,德国巴斯夫公司生产的 IRGANOX L115)。

[0027] (3) 硫醚酚型抗氧化剂的结构式为:

[0028]



[0029] 其中 R^5 、 R^6 各自为 H 或者 C_1 - C_{12} 烷基,优选 C_1 - C_9 烷基,最好为甲基和 / 或叔丁基。

其中 q 为 0-10 之间的整数, 优选 0、1 或 2。

[0030] 硫醚酚型抗氧化剂占复合抗氧化剂中总质量的 0-20%, 优选为 1% -15%。优选的硫醚酚型抗氧化剂为硫代双-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯)(例如常州凌驰化工公司生产的甲叉 4426-S, 美国大湖公司生产的 Lowinox TBP-6, 德国巴斯夫公司生产的 Irganox 1081)。

[0031] 在优选的实施方式中, 本发明的复合抗氧化剂由以下组分组成:(1) 叔丁基/异辛基二苯胺;(2) 2,2'-硫代双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸乙酯];(3) 硫代双-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯)。

[0032] 组分 A 复合抗氧化剂占本发明润滑油组合物总质量的 0.1% -10%, 优选 0.2% -6%, 最好是 0.3% -5%。

[0033] B > 选自聚异丁烯丁二酰亚胺无灰分散剂。

[0034] 聚异丁烯丁二酰亚胺无灰分散剂中聚异丁烯 (PIB) 部分的数均分子量为 800-4000, 优选 900-3000, 最好是 1000-2400。该组分可以选用苏州特种油品厂生产的 T161, 锦州石化分公司添加剂厂生产的 T161A、T161B, 路博润兰炼添加剂有限公司生产的 LZL157, Lubrizol Corporation 生产的 LZ6418、LZ6420, Afton Corporation 生产的 Hitec646 等。

[0035] 组分 B 占本发明润滑油组合物总质量的 0.5% -10%, 优选 1.5% -8%, 最好是 3% -6%。

[0036] C > 选自磺酸钙和磺酸钠的混合物, 优选的是碱值为 (200-450)mgKOH/g 的高碱值磺酸钙和碱值为 (200-450)mgKOH/g 的高碱值磺酸钠的混合物, 二者之间的质量比例在 1:1 至 4:1 之间。组分 C 可以选用上海上炼添加剂厂生产的 T101、T102、T103, 锦州石化分公司添加剂厂生产的 T106, Lubrizol Corporation 生产的 LZ6478、LZ6446、LZ75、LZ78, Afton Corporation 生产的 Hitec611、Hitec614, 锦州康泰润滑油添加剂有限公司生产的 KT5448, Chevron Oronite Company 生产的 OLOA246S、OLOA249S 等。

[0037] 组分 C 占润滑油组合物总质量的 0.2% -10%、优选 0.8% -8%, 最好 1.2% -6%。

[0038] D > 选自二烷基二硫代磷酸锌的一种或多种, 所述二烷基二硫代磷酸锌中的烷基是含有 2 至 12 个碳原子的烷基, 优选的是含有 2 至 8 个碳原子的烷基, 可以是乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正戊基、异戊基、正己基、异己基、正辛基、2-乙基己基、环己基、甲基环戊基。二烷基二硫代磷酸锌可以选用无锡南方石油添加剂有限公司生产的 T202、T203, 锦州石化分公司添加剂厂生产的伯烷基 T202、伯烷基 T203、伯仲烷基 T204、仲烷基 T205, Lubrizol 公司生产的 LZ1371、LZ1375, Infineum 公司生产的 C9417、C9425、C9426, Afton 公司生产的 Hitec7169、Hitec1656 等。

[0039] 组分 D 占润滑油组合物总质量的 0.1% -5%、优选 0.3% -3%, 最好 0.5% -2%。

[0040] E > 选自二烷基二硫代氨基甲酸酯的一种或多种, 所述二烷基二硫代氨基甲酸酯中的烷基是含有 2 至 12 个碳原子的烷基, 优选的是含有 2 至 8 个碳原子的烷基, 可以是乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正戊基、异戊基、正己基、异己基、正辛基、2-乙基己基。二烷基二硫代氨基甲酸酯可选用锦州新兴石油添加剂有限责任公司生产的 T323, Vanderbilt 公司的 7723 等。

[0041] 组分 E 占润滑油组合物总质量的 0.02% -5%, 优选量为 0.05% -2%, 最好为 0.1% -0.5%。

[0042] F >选自三唑衍生物、噻唑衍生物和噻二唑衍生物等金属减活剂的一种或多种,常用的金属减活剂包括苯并噻唑、甲苯基三唑、辛基三唑、2- 巯基苯并噻唑、2,5- 二巯基 -1,3,4- 噻二唑、2- 巯基 -5- 炔取代 -1,3,4- 噻二唑、2- 二巯基 -5- 二硫代 -1,3,4- 噻二唑, N,N- 二己基氨基亚甲基苯三唑、2- 巯基苯并噻二唑等,商品牌号有 T551、T561、T706 等,可以选用锦州康泰润滑油添加剂有限公司生产的 T551、T561、T706 等。

[0043] 组分 F 占润滑油组合物总质量的 0.01% -0.5%,优选量为 0.03% -0.25%,最好为 0.05% -0.15%。

[0044] G >主要量的润滑油基础油,可以选自矿物油和合成润滑油或它们的混合物。

[0045] 所述矿物油在粘度上可以从轻馏分矿物油到重馏分矿物油,包括液体石蜡油和加氢精制的、溶剂处理过的链烷、环烷和混合链烷 - 环烷型矿物润滑油,通常分为 I、II、III 类基础油,常见的商品牌号包括 I 类 150SN、600SN、HVI 500、HVI 750, II 类 100N、150N, III 类基础油 S-8 等。

[0046] 合成润滑油包括聚合烃油、烷基苯及其衍生物,聚合烃油具体的例子包括但不限于聚丁烯、聚丙烯、丙烯 - 异丁烯共聚物、氯化的聚丁烯、聚(1- 己烯)、聚(1- 辛烯)、聚(1- 癸烯),常见的商品牌号包括 PA04、PA06、PA08、PA010 等,烷基苯及其衍生物具体的例子包括但不限于如十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯、二(2- 乙基己基)苯,烷基苯的衍生物包括烷基化的二苯醚和烷基化的二苯硫及其衍生物、类似物和同系物。合成润滑油的另一适合类型是酯类油,包括二羧酸(如苯二甲酸、琥珀酸、烷基琥珀酸和烯基琥珀酸、马来酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、反丁烯二酸、己二酸、亚油酸二聚物、丙二酸,烷基丙二酸、烯基丙二酸)与各种醇(如丁醇、己醇、十二烷基醇、2- 乙基己基醇、乙二醇、丙二醇)发生缩合反应生成的酯或复合酯。这些酯的具体例子包括但不限于己二酸二丁酯、癸二酸二(2- 乙基己基)酯、反丁烯二酸二正己酯、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(廿烷基)酯、亚油酸二聚物的 2- 乙基己基二酯。

[0047] 合成润滑油的另一适合类型是费托法合成烃油以及对这种合成烃油通过加氢异构、加氢裂化、脱蜡等工艺处理得到的润滑油基础油。

[0048] 在本发明的润滑油组合物中还可以存在如下的其它添加剂:

[0049] 防锈剂可以使用选自非离子聚氧化烯多元醇及其酯、聚氧化烯酚阴离子烷基磺酸、脂肪族一元酸或多元酸等,常见的例子包括十二烯基丁二酸、山梨糖醇酐单油酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯等。

[0050] 降凝剂或称作润滑油流动改进剂,可以降低流体流动或可以倾倒的最低温度。典型添加剂是烷基为 C8 至 C18 的二烷基富马酸酯 / 乙酸乙烯酯共聚物、聚烷基甲基丙烯酸酯等,常见的商品牌号有 T803、VX385、T148 等。

[0051] 适合的粘度指数改进剂是聚异丁烯、乙烯与丙烯和高级 Q- 烯烃的共聚物、聚甲基丙烯酸酯 / 盐、聚烷基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯 / 盐共聚物、不饱和二羧酸与乙烯基化合物的共聚物、苯乙烯与丙烯酸酯的共聚物、苯乙烯 / 异戊二烯、苯乙烯 / 丁二烯、和异戊二烯 / 丁二烯的部分氢化的共聚物、以及丁二烯和异戊二烯和异戊二烯 / 二乙烯基苯的部分氢化的均聚物,常见的商品牌号有 Lubrizol 公司的 LZ7070、LZ7065、LZ7067、LZ7077, Infineum 公司的 SV260、SV261, T614 等。它们可以构成润滑油组合物总质量的

0.01% -20%。

[0052] 抗泡剂可选用聚硅氧烷型,如硅油或聚二甲基硅氧烷。

[0053] 本发明的润滑油组合物可采用以下方法制备:将各添加剂(包括复合抗氧剂中的一种或多种)分别加入到基础油中、或将添加剂混合制成浓缩物再加入到基础油中加热混合,混合温度在40℃-90℃之间,混合时间在1小时-6小时之间。

[0054] 本发明选用多种具有协同作用的无灰抗氧剂优化组合,并复配合适的清净剂、分散剂和其它功能添加剂,产生了显著的抗氧效果,显著增强了高温抗磨性能和活塞清净性能,能够满足乙醇燃料发动机的润滑要求。

具体实施方式

[0055] 下面用实例进一步描述本发明的特点。

[0056] 复合抗氧剂制备例 1-5

[0057] 将抗氧剂 T534、1035、甲叉 4426-S 按比例加入到调和容器中,常压下加热 60℃-90℃,搅拌 1 小时-2 小时,得到均匀透明浅黄色的粘稠液体即为本发明的组分 A 复合抗氧剂。复合抗氧剂制备例 1-5 的组成比例(质量分数)见表 1。

[0058] 表 1

[0059]

序号	抗氧剂 T534	抗氧剂 1035	抗氧剂甲叉 4426-S
复合抗氧剂制备例 1	90%	10%	
复合抗氧剂制备例 2	80%	20%	
复合抗氧剂制备例 3	70%	30%	
复合抗氧剂制备例 4	70%	25%	5%
复合抗氧剂制备例 5	70%	20%	10%

[0060] 实施例 1-5 与对比例 1、2、3-1、3-2、4

[0061] 实施例 1-5 为本发明润滑油组合物的组成及主要性质。将各组分按比例加入到调和容器中,常压下加热 45℃-80℃,搅拌 1 小时-2 小时,制备得到粘度级别为 10W-40 的润滑油组合物。在对比例 1、2、3-1 中加入了单组分抗氧剂,分别为 T534、1035、甲叉 4426-S,在对比例 3-2 中加入了按专利 CN100460490C 方法所制备的双组分复合抗氧剂,其中实施例 1 与对比例 1、实施例 2 与对比例 2 分别具有除抗氧剂外全部相同的配方组成,实施例 3 与对比例 3-1、3-2 也具有除抗氧剂外全部相同的配方组成,实施例 4 与对比例 4 的区别在于实施例 4 中加入了二正丁基二硫代氨基甲酸酯,对比例 4 中未加入二正丁基二硫代氨基甲酸酯。实施例 1-5 与对比例 1、2、3-1、3-2、4 各自的组成比例见表 2。

[0062]

表 2

组分含量 (质量分数) /%	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例 1	对比例 2	对比例 3-1	对比例 3-2	对比例 4
本发明复合抗氧剂-制备例 1	1.6									
本发明复合抗氧剂-制备例 2		1.6								
本发明复合抗氧剂-制备例 3					2.0					
本发明复合抗氧剂-制备例 4			1.4							
本发明复合抗氧剂-制备例 5				1.8						1.8
抗氧剂-T534						1.6				
抗氧剂-1035							1.6			
抗氧剂-甲叉 4426-s								1.4		
抗氧剂-按照中国发明专利 CN100460490C 进行制备, 其中两抗氧剂组分质量比例为 7: 3									1.4	
高分子量聚异丁烯二酰亚胺 (PIB 数均分子量 1300)	5.5	5.5	5.5		3.0	5.5	5.5	5.5	5.5	
高分子量聚异丁烯二酰亚胺 (PIB 数均分子量 2300)				5.0	2.0					5.0
高碱值磺酸钙 (TBN 400)	1.6	1.3	1.1	1.6	1.8	1.6	1.3	1.1	1.1	1.6
高碱值磺酸钠 (TBN 250)	0.5	0.9	1.1	0.8	0.6	0.5	0.9	1.1	1.1	0.8
异丙基异己基二硫代磷酸锌	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
二丁基二硫代氨基甲酸酯	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
2-巯基苯并噻二唑	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
粘度指数改进剂 T614	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
降凝剂 T148	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
II 类基础油 150N	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
III 类基础油 S-8	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量

[0063] 对实施例 1-5 和对比例 1、2、3-1、3-2 及市售乙醇发动机润滑油进行了 ASTM D4742 薄层氧化试验 (TFOUT) 和加压差示扫描量热试验 (PDSC)。PDSC 设定温度为 220℃, 具体结

果见表 3。

[0064] 表 3

[0065]

油样	TFOUT/min	PDSC/min
实施例 1	158	36.4
实施例 2	153	39.1
实施例 3	150	37.7
实施例 4	163	37.2
实施例 5	167	38.4
对比例 1	148	31.8
对比例 2	143	25.3
对比例 3-1	139	27.9
对比例 3-2	145	33.2
市售油 *	131	18.3

[0066] * 市售油为长城醇星乙醇汽油发动机专用油 SJ 10W-40。

[0067] 从表 3 可以看出, 润滑油组合物有效提高了油品的氧化诱导期。TFOUT 试验表明实施例的氧化诱导期比相应对比例提高了 15%~25%, PDSC 试验表明实施例的氧化诱导期均优于对比例。

[0068] 高温抗磨性能结果如表 4 所示, 采用 SRV 摩擦试验机进行油品的高温抗磨损试验, 试验条件为载荷 300N、频率 50Hz、冲程 1mm、温度 120℃。从表 4 可以看出, 本发明实施例的磨斑直径要小于对比例, 表现出较好的抗磨能力。

[0069] 表 4

[0070]

油样	SRV 磨斑直径 /mm
实施例 1	0.66
实施例 4	0.64
对比例 1	0.69
对比例 2	0.71

对比例 3-1	0.69
对比例 4	0.76
市售油*	0.70

[0071] * 市售油为长城醇星乙醇汽油发动机专用油 SJ 10W-40

[0072] 实施例 4 与对比例 4 的结果表明在润滑油组合物中使用二丁基二硫代氨基甲酸酯显著提高了油品的高温抗磨作用。

[0073] 实施例 6-9 与对比例 5-7

[0074] 对实施例 6-9 和对比例 5-7 油品各 50g 分别加入 0.5ml 盐酸, 采用旋转氧弹试验进行油品老化。试验仪器由压力容弹与油浴组成, 压力容弹与水平面成 30° 旋转, 油浴恒温 150℃, 在室温下充氧 620kPa (90psi), 老化 2h。老化试验重复 6 次, 得到油品各 300ml 进行成焦板试验, 实施例及对比例的配方组成和成焦板试验结果见表 5。其中实施例 6、7、8、9 中加入的是高碱值磺酸钙和高碱值磺酸钠的混合物, 对比例 5、6 中分别加入的是单组分的高碱值磺酸钙、高碱值磺酸钠, 对比例 7 与实施例 6 的区别在于对比例 7 中未加入金属减活剂 2- 巯基苯并噻二唑。

[0075] 表 5

[0076]

组分含量 (质量分数) /%	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	对比例 5	对比例 6	对比例 7
本发明复合抗氧剂-制备例 4	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
高分子量聚异丁烯丁二酰亚胺 (PIB 数均分子量 1300)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
高碱值磺酸钙 (TBN 400)	1.6	1.1	1.8	0.8	2.1		1.6
高碱值磺酸钠 (TBN 250)	0.5	1.0	0.3	1.3		2.1	0.5
异丙基异己基二硫代磷酸锌	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
二丁基二硫代氨基甲酸酯	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
2- 巯基苯并噻二唑	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
粘度指数改进剂 T614	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
降凝剂 T148	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
II 类基础油 150N	45	45	45	45	45	45	45
III 类基础油 S-8	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量
成焦板试验板面评级 (板面评级越高说明油品的清净性越好)	7.5	7	5	5.5	5.5	6	6.5
成焦板试验板面焦重 (焦重越低说明油品的清净性越好)/mg	126	97	174	163	185	221	138

[0077] 成焦板试验采用的设备是日本 Meitech 公司生产的 25B-19 型成焦板仪,该试验模拟发动机曲轴箱和缸套活塞环润滑油循环的工作条件,使测试油品不断受热氧化成焦的过程。试验时间为 5h,油温为 150℃,板温为 310℃。

[0078] 由表 5 结果可知,高碱值磺酸钙和高碱值磺酸钠的混合物与单独的高碱值磺酸钙或高碱值磺酸钠相比具有更好的清净性能和酸中和能力。加入 2- 巯基苯并噻二唑后也出人意料得到了更好的清净性保持能力和更高的酸中和能力。

[0079] 实施例 10

[0080] BRT 球锈蚀试验是代替程序 II D 发动机台架试验,主要用来评价发动机油的抗腐蚀和锈蚀能力。整个 18 小时的台架试验过程中,试验油保护的金属球持续接触酸性液体和空气。在试验结束后通过金属球反射面强度进行灰度测试,用来确定腐蚀面积,从而评定试验油的抗锈蚀能力。醋酸 / 氢溴酸 / 盐酸 / 去离子水注入速度是 0.19 毫升 / 小时,空气气流为 40 毫升 / 分钟,油温为 48℃。

[0081] 对本发明实施例 7 进行了上述球锈蚀试验,试验油的总碱值 TBN 为 8.7,球锈蚀试验结果为 126,表明本发明组合物具有优异的碱值保持能力和防锈蚀能力。