



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101679895 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 02

(21) 申请号 200880016540. 1

C10N 30/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 04. 01

C10N 30/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

60/926, 201 2007. 04. 25 US

(56) 对比文件

US 2004241309 A1, 2004. 12. 02,

US 2007010607 A1, 2007. 01. 11,

CN 1931980 A, 2007. 03. 21,

WO 2006120216 A1, 2006. 11. 16,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 11. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/058970 2008. 04. 01

审查员 李慧

(87) PCT申请的公布数据

W02008/134179 EN 2008. 11. 06

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 约翰·A·索恩 勒内·盖格

马丁·R·格里夫斯

戴维·C·巴斯比

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 吴培善

(51) Int. Cl.

C10M 111/04 (2006. 01)

C10M 169/04 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书22页

(54) 发明名称

润滑剂共混物组合物

(57) 摘要

本发明涉及润滑剂组合物。更具体地, 本发明涉及含聚醚和可再生原料如不饱和种子油或植物油的可完全混溶的润滑剂组合物。

1. 润滑剂共混物组合物,其包含至少一种第一组分,所述第一组分是植物油,和至少一种第二组分,所述第二组分是聚醚,所述第一组分的存在量超过 10 重量%以及所述第二组分的存在量少于 90 重量%,每一重量百分数均基于所述第一组分和所述第二组分的总重量,并且当合起来时总共为 100wt%,所述共混物的 ASTM D97-87 倾点为 -10°C 或更低,在 40°C 时的粘度为 $10\text{mm}^2/\text{s}$ 至 $100\text{mm}^2/\text{s}$,在 100°C 时的粘度为 $2.4\text{mm}^2/\text{s}$ 至 $20\text{mm}^2/\text{s}$,以及粘度指数为 30 至 225。

2. 如权利要求 1 所述的组合物,其还包含减磨的量的磷酸胺,所述减磨的量为 0.05 重量%至 3 重量%,每一重量百分数均基于所述组合物的总重量。

3. 如权利要求 1 所述的组合物,其还包含至少一种选自酚类抗氧化剂和胺类抗氧化剂的抗氧化剂,所述一种或多种抗氧化剂以 0.5 重量%至 10 重量%的总量存在,每一重量百分数均基于所述组合物的总重量。

4. 如权利要求 2 所述的组合物,其还包含至少一种选自酚类抗氧化剂和胺类抗氧化剂的抗氧化剂,所述一种或多种抗氧化剂以 0.5 重量%至 10 重量%的总量存在,每一重量百分数均基于所述组合物的总重量。

5. 如权利要求 3 所述的组合物,其中所述至少一种抗氧化剂是分子量为至少 220g/mol 的酚类抗氧化剂。

6. 如权利要求 4 所述的组合物,其中所述至少一种抗氧化剂是分子量为至少 220g/mol 的酚类抗氧化剂。

7. 如权利要求 1 至 6 中的任意一项所述的组合物,其还包含缓蚀的量的二壬基萘磺酸的钠盐或二壬基萘磺酸的钙盐。

8. 如权利要求 7 所述的组合物,其还包含破乳剂。

9. 如权利要求 8 所述的组合物,其中所述破乳剂选自:聚氧乙烯烷基酚、它们的磺酸盐、聚胺、双环氧化合物、氧化乙烯和氧化丙烯的嵌段共聚物和反嵌段共聚物、烷氧基化的酚和醇、烷氧基化的胺和烷氧基化的酸。

10. 如权利要求 1 至 6 中的任意一项所述的组合物,其中所述第一组分的存在量为 15 重量%至 95 重量%,基于所述第一组分和所述第二组分的总重量。

11. 如权利要求 1 至 6 中的任意一项所述的组合物,其中所述第一组分是天然植物油、合成植物油和高油酸含量植物油中的至少一种,所述高油酸油选自:高油酸低芥酸菜子油、高油酸豆油、高油酸葵花油和高油酸红花油。

12. 如权利要求 1 至 6 中的任意一项所述的组合物,其还包含多于 0 重量%至 2 重量%的倾点降低剂,每一重量百分数均基于所述组合物的总重量。

13. 如权利要求 1 至 6 中的任意一项所述的组合物,其中所述聚醚是聚亚烷基二醇或改性的聚亚烷基二醇,所述改性的聚亚烷基二醇是末端封闭的聚亚烷基二醇,所述末端封闭的聚亚烷基二醇包含非反应性的末端封闭部分,所述非反应性的末端封闭部分选自:烷基醚,其中所述烷基醚具有含 1 至 1-30 个碳原子的烷基部分;芳族醚;酯;和位阻活性氢、烷基或羟氧基。

14. 如权利要求 1 至 6 中的任意一项所述的组合物,其中所述第二组分是聚醚和多元醇的酯的共混物,所述多元醇的酯是多元醇和 $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ 酸的合成酯,所述多元醇是以下物质中的至少一种:三羟甲基丙烷、新戊二醇、季戊四醇、二季戊四醇和 1,2,3-三羟基-丙醇。

15. 如权利要求 1 至 6 中的任意一项所述的组合物,其中所述组合物在 Vickers Vane V104C 泵测试中根据 ASTM D7043 测量时环和叶片的总的重量损失少于 100 毫克。
16. 如权利要求 15 所述的组合物,其中所述环和叶片的总的重量损失少于或等于 50 毫克。
17. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述植物油为种子油。
18. 如权利要求 9 所述的组合物,其中所述磺酸盐为磺酸钠。

润滑剂共混物组合物

[0001] 本发明一般地涉及润滑剂组合物。本发明具体地涉及包含聚醚和可再生原料源如不饱和种子油或植物油（无论是基因修饰的或未经基因修饰的）的可完全混溶的润滑剂组合物。本发明更具体地涉及该组合物与下列物质中的一种或多种的组合，所述物质包括减磨添加剂（尤其为磷酸胺（aminephosphate））、抗氧化剂（尤其为酚类抗氧化剂、胺类抗氧化剂或酚类抗氧化剂和胺类抗氧化剂的组合）和缓蚀剂如二壬基萘磺酸的钠盐或二壬基萘磺酸的钙盐。

[0002] “生物润滑剂（Bio-lubricants）”或基于可再生源如种子油和植物油而非来自石油或天然气的润滑剂代表全球润滑剂总的需求中的小的，但是正在增长的部分。生物润滑剂在对环境敏感的应用如海洋（marine）、林业（forestry）或农业润滑剂中特别受欢迎，这是由于据观测，它们易于生物降解、毒性低以及似乎不损害水生生物和周围的植物。由于至少部分地承认该观测结果，德国和奥地利禁止在全损润滑应用（total loss lubrication applications）如链锯润滑中使用矿物油，葡萄牙和比利时要求在舷外发动机中使用可生物降解的润滑剂。相对于衍生自石油或天然气的合成润滑剂如多元醇的酯、聚亚烷基二醇（polyalkylene glycols, PAG）和聚（ α -烯烃），未改性种子油在水解稳定性、氧化稳定性和低温性质（包括倾点）方面的技术性能缺点限制了纯的（无添加剂）未改性的种子油作为生物润滑剂的增长。例如，在寒冷气候（温度低于 -10°C ）中，植物油倾向于比基于石油的产品更易于固化，因此具有相对高的（高于 -10°C ）倾点温度。向植物油添加倾点降低剂会得到倾点温度比纯的植物油低的组合物。

[0003] 美国专利（USP）5,335,471 披露了使用甲基丙烯酸酯和苯乙烯 / 马来酸酐互聚物作为用于种子油润滑剂的倾点降低剂添加剂。

[0004] USP 5,413,725 教导了使用相同的互聚物作为用于种子油润滑剂的倾点降低剂添加剂，所述种子油润滑剂衍生自油酸含量高的原料（high oleic containing feedstocks）。

[0005] 如在整个说明书中所使用的，在该段中提出的定义在随后的段落中或在说明书中的其它地方具有首次定义时的含义。

[0006] 当在本申请中规定范围时，如在2至10的范围内，除非另外明确地排除，否则范围的两个端点（例如，2和10）包括在范围内。

[0007] 本发明的第一方面是润滑剂共混物组合物，所述润滑剂共混物组合物包含至少一种第一组分，所述第一组分为植物油或种子油，和至少一种第二组分，所述第二组分为聚醚，所述共混物的ASTM D97-87倾点为 -10°C 或更低， 40°C 时的粘度在 $10\text{ mm}^2/\text{s}$ 至 $100\text{ mm}^2/\text{s}$ 的范围内， 100°C 时的粘度在 $2.4\text{ mm}^2/\text{s}$ 至 $20\text{ mm}^2/\text{s}$ 的范围内，粘度指数（VI）在30至225的范围内。

[0008] 在第一相关方面，所述第二组分包含聚醚和多元醇的酯的组合。包含多元醇的酯不导致所述共混物的ASTM D97-87倾点超过 -10°C （例如 -5°C ）或者不导致 40°C 或 100°C 时的粘度或VI超出在第一方面中所述的范围。

[0009] 在第二相关方面（其适用于第一方面或第一相关方面），所述润滑剂共混物组合物还包含减磨的量的磷酸胺。

[0010] 在第三相关方面（其适用于第一方面、第一相关方面或第二相关方面中的任意一个），所述润滑剂共混物组合物还包含抗氧化剂，所述抗氧化剂选自酚类抗氧化剂和胺类抗氧化剂。

[0011] 在第四相关方面（其适用于第一方面或第一方面的第一相关方面至第三相关方面中的任意一个），所述润滑剂共混物组合物还包含缓蚀的量的二壬基萘磺酸钠盐。

[0012] 在第五相关方面，所述第一方面或第一方面的第一相关方面至第四相关方面中的任意一个方面的润滑剂共混物组合物还包含破乳剂。

[0013] 所述第一方面或相关方面中的任意一个方面的润滑剂共混物组合物具有多种最终用途应用，其中的一种是作为动力传递液。参见例如 Verband Deutscher Maschinen und Anlagenbau e.V. (VDMA) 24568（对可生物降解的传压流体的最低技术要求，根据 ISO 15380 :2002 确定）。

[0014] 本申请所提及的元素周期表是指 CRC Press, Inc. 在 2003 年发行和出版的元素周期表。此外，所提及的一个族或多个族是指在该元素周期表中使用 IUPAC 系统对族进行编号所显示的一个族或多个族。

[0015] 除非相反地规定、在上下文中隐含或者是本领域中的惯例，否则所有的份数和百分数均基于重量。对于美国专利实践，在此将本申请所参考的任何专利、专利申请或出版物的全部内容，尤其是关于本领域中的合成技术、定义（达到与本申请中提供的所有定义均一致的程度）和一般知识的披露，通过引用的方式并入本文（或者将其等同的美国版本同样通过引用的方式并入本文）。

[0016] 术语“包含”及其派生词不排除任何另外的组分、步骤或方案的存在，无论是否在本申请中披露了这些组分、步骤或方案。为消除任何疑问，除非相反地规定，本申请要求保护的所有组合物通过使用术语“包含”可以包括任何另外的添加剂、助剂或化合物，无论是聚合的还是其它的。相反，术语“基本上由... 组成”从任何随后列举的范围排除任何其它的组分、步骤或方案，对可操作性非必要的那些组分、步骤或方案除外。术语“由... 组成”排除未明确描述或列出的任何组分、步骤或方案。除非另作说明，术语“或”是指所列出的单个的成员以及这些成员的任何组合。“油酸”是指顺式 -9,10- 十八碳烯酸。

[0017] 温度的表达可以用华氏度 (° F) 加之它的以 °C 计的等价物表示，或者更有代表性地，仅用 °C 表示。

[0018] 本发明（如上详述的第一方面和第一方面的相关方面中的任意一个方面）的润滑剂共混物包含至少一种第一组分和至少一种第二组分。可再生的原料源如不饱和的种子油或植物油（无论是基因修饰的还是未经基因修饰的）用作优选的第一组分。聚醚组成优选的第二组分。在该润滑剂共混物中第一组分和第二组分的相对量可变化，这取决于是否希望将润滑剂共混物简单地归为一般意义上的生物润滑剂（要求含有可分辨的量（例如，基于组合物重量，低至 5 重量% (wt%)）的可再生原料的润滑剂，还是希望润滑剂共混物的分类符合在欧洲经济共同体 (European Economic Community, EEC) 润滑剂生态标签条例 (lubricants eco-label regulations)（欧洲联盟的公报, 5.5.2005, 2005 年 4 月 26 日的委员会决定 (Commission Decision), 建立将共同体生态标签 (Community eco-label) 颁发给润滑剂所要求的生态标准和相关评估和认证）中概述的可再生原料标准。后一标准要求润滑剂组合物中所含的基于组合物重量至少 50wt% 的碳原子来自可再生来源。

[0019] 对于不需要满足 EEC 润滑剂生态标签条例的润滑剂共混物,第一组分或可再生原料源占第一组分和第二组分总重量的超过 10wt%,优选为至少 15wt%并且甚至更优选为至少 20wt%至最高 95wt%,更优选为最高 90wt%,更加优选为最高 85wt%,最高 80wt%或甚至最高 50wt%是令人满意的。对于必须满足 EEC 润滑剂生态标签条例的润滑剂共混物,可再生源占润滑剂共混物重量的至少 50wt%,更优选为至少 60wt%并且更加优选为至少 70wt%至最高 95wt%,更优选为最高 90wt%并且甚至更优选为最高 85wt%,最高 80wt%提供非常令人满意的结果。第二组分的存在量补足第一组分的量,使得在所有情况中当第一组分和第二组分的重量百分率加在一起时,总和为 100wt%。例如,至少 5wt%的第一组分含量补足最高 95wt%的第二组分含量。

[0020] 美国专利申请公开 (USPAP) 2006/0193802 (Lysenko 等人) (将其相关教导通过引用的方式并入本文) 在 [0030] 段中列举了说明性的植物和蔬菜种子油。这些油包括棕榈油、棕榈仁油、蓖麻油、豆油、橄榄油、花生油、菜子油、玉米油、芝麻油、棉籽油、低芥酸菜子油、红花油、亚麻子油、葵花油;高油酸油(例如,基于油的总重量,油酸含量为约 70wt%至 90wt%)如高油酸葵花油、高油酸红花油、高油酸玉米油、高油酸菜子油、高油酸豆油和高油酸棉子油;在该段中提及的油的基因修饰的变体,和它们的混合物。

[0021] 优选的第一组分种子油包括前述的高油酸油,尤其优选的是高油酸葵花油和高油酸低芥酸菜子油。高油酸油,尤其是 12 个碳原子和更高碳数的饱和烃(总共 C_{12+}) 含量在 0wt%至 32wt%,特别是低于 10wt%范围内的高油酸油倾向于比它们的天然油对应物(例如,高油酸葵花油对天然葵花油)具有较高的热氧化稳定性和较低的倾点。

[0022] 第二组分的优选的聚醚可以用化学式 I 表示:

[0023] $R-[X-(CH_2-CH_2O)_n(C_3H_7O)_p-Z]_m$ 式 I

[0024] 其中 R 是 H(氢)、烷基或芳基(例如,苯基或取代苯基如烷基苯基),所述烷基或芳基具有 1 至 30 个碳(C_{1-30});X 是 O(氧)、S(硫)或 N(氮);y 是 3 至 30 的整数;Z 是 H、 C_{1-30} 烃基或 C_{1-30} 烃氧基; $n+p$ 的总和为 6 至 60,且对 n 和 p 进行选择,使得聚醚的 CH_2-CH_2O 基团的含量为 0wt%至 60wt%, C_3H_7O 基团的含量为 100wt%至 40wt%,每一重量百分数均是基于 CH_2-CH_2O 基团和 C_3H_7O 基团的总重量;以及 m 为 1 至 8。 C_3H_7O 基团优选为氧化丙烯基团。聚醚的数均分子量(M_n) 优选为 500 至 3,500。下表 1 示出了几种可以与植物油(例如, NATREON™ 高油酸葵花油或 NATREON 高油酸低芥酸菜子油,二者可从 Dow AgroScience 商购,或可从 ACH Food Companies Tnc. 商购的 TRISUN™ 高油酸葵花油)以 60/40(重量/重量)的比率混溶的聚醚。表 1 中的聚醚皆具有 500 至 3,500 的分子量且符合式 I。表 1 还包括可以与植物油和聚醚混溶的多元醇的酯。在表 1 中,“丁醇 DPnB”是指丁醇加上两摩尔的氧化丙烯,“M”等于混合供料(向反应器以均匀混合物的形式供应氧化乙烯(EO)和氧化丙烯(PO));“H”是指均聚物(向反应器供应 PO 或 EO,优选为 PO);“B”是指嵌段共聚物(向反应器供应 PO,使 PO 完成反应,然后向反应器添加 EO);以及“RB”是指反嵌段共聚物(向反应器供应 EO,使 EO 完成反应,然后向反应器添加 PO)。在表 1 中,“45/55”是指 C_8 和 C_{10} 脂肪醇的比率为 45/55(重量/重量)的共混物。在表 1 中使用的“Seq”是指 II 或 B 或 RB,任一个均是合适的。

[0025] 所述聚醚优选为聚亚烷基二醇或改性的聚亚烷基二醇。在本发明的实施方式中(其中所述聚醚是改性的聚亚烷基二醇),改性的聚亚烷基二醇是末端封闭的聚亚烷基二

醇。所述末端封闭的聚亚烷基二醇优选地包含选自以下的非反应性末端封闭部分：a) 烷基醚，所述烷基醚的烷基部分含有 1 至 1-30 个碳原子；b) 芳族醚；c) 酯；和 d) 位阻活性氢、烃基或烃氧基。

[0026] 在本发明的一些实施方式中，第二组分可与第一组分混溶。

[0027] 在本发明的其它实施方式中，第二组分是聚醚和多元醇的酯的共混物，所述多元醇的酯是多元醇和 C_6-C_{22} 酸（具有 6 至 22 个碳原子的酸）的合成酯。优选的多元醇包括三羟甲基丙烷、新戊二醇、季戊四醇和 1,2,3-三羟基-丙醇中的至少一种。

[0028]

表 1

	Seq	R	X	y	n	p	n+p	EO 分数	C ₃ H ₂ O 百分数	Z	MWT(分 子量)	植 物 油 /PAG 可以 60/40 混溶
聚醚-1	H	丁醇 DPnB	O	3	0	16	16	0	100%PO	H	1000	是
聚醚-2	H	丙二醇(H)	O	3	0	17	17	0	100%PO	H	1000	是
聚醚-3	H	丙二醇(H)	O	3	0	34	34	0	100%PO	H	2000	是
聚醚-4	B	C ₁₀ -C ₁₅ 脂肪醇(RB)	O	3	6	4	10	53	47%PO	H	700	是
聚醚-5	H	丁醇 DPnB	O	3	0	23	23	0	100%PO	CH ₃	1400	是
聚醚-6	H	丁醇 DPnB	O	3	0	23	23	0	100%PO	H	1400	是
聚醚-7	B	正辛醇和正癸醇的共 45/55(重量/重量)的共 混合物(RB)	O	3	5.7	3.1	8.8	58	42%PO	H	630	是
聚醚-8	B	正辛醇和正癸醇的共 45/55(重量/重量)的共 混合物	O	3	11	10	21	45	55%PO	苄基	1350	是
多元 醇的 酯-1	三羟甲基丙烷-C ₈ /C ₁₀ 酯, 粘度(在 40°C)为 17.5 至 20.0mm ² /s, VI 为 143, 皂化值为 309 至 329 毫克氢氧化钾/克 (mg KOH/g), 可以在 60/40 的植物油/PAG 混合物中混溶											
多元 醇的 酯-2	三羟甲基丙烷-C ₈ /C ₁₀ 不饱和酯, 粘度(在 40°C)为 65mm ² /s, VI 为 208, 皂化值为 185 mg KOH/g, 可以在 60/40 的植物油/PAG 混合物中混溶											

[0029] 通过目测确定含聚醚和可再生原料源如不饱和种子油或植物油(无论是基因修饰的还是未经基因修饰的)的润滑剂组合物在室温(标称 25°C)的溶混性。可溶混的共混

物或组合物呈透明的均匀的液体且无明显的相分离。

[0030] 本发明的润滑剂共混物组合物的倾点（例如，油停止流动的温度）优选为 -10°C 或更低，更优选为 -15°C 或更低，甚至更优选为 -20°C 或更低，更加优选为 -25°C 或更低且最优选为 -27°C 或更低。措辞“或更低”是指温度更低。例如， -15°C 低于 -10°C 。

[0031] 植物油（尤其是具有高的单不饱和含量的植物油）倾向于在低温变硬。这与蜂蜜或糖蜜在该低温（例如， -10°C ）的变硬相似。

[0032] 倾点降低剂允许润滑剂共混物组合物在低于缺乏倾点降低剂的润滑剂共混物组合物倾点的温度流动。提供低倾点（例如，低于（ $<$ ） -25°C ）的润滑剂在需要在寒冷气候中运转的设备中得到应用。普通的倾点降低剂包括聚甲基丙烯酸酯、苯乙烯 / 马来酸酐共聚物、蜡烷基化的萘聚合物 (wax alkylated naphthalene polymers)、蜡烷基化的酚聚合物 (wax alkylated phenol polymers) 和氯化的聚合物。参见例如 USP 5, 451, 334 和 USP 5, 413, 725。本发明的润滑剂共混物组合物优选的是包含倾点降低剂，所述倾点降低剂的含量为约 2wt% 或更低，优选为 1wt% 或更低，每一重量百分数均基于组合物的总重量（包括倾点降低剂）。本领域技术人员还应认识到，基于组合物的总重量（包括倾点降低剂）超过约 2 重量% (2wt%) 的倾点降低剂的量通常使倾点得到很小的进一步改善，但是却增加了组合物成本。用于基于植物油的润滑剂的优选的倾点降低剂是聚丙烯酸酯（例如，L7671A，可以从 Lubrizol Corporation 商购）。

[0033] 除了倾点降低剂之外，本发明的润滑剂共混物组合物任选地，但是优选的是，包括添加剂包 (additive package)，所述添加剂包包含以下物质中的至少一种：稳定剂（例如抗氧化剂）、缓蚀剂、破乳剂和抗磨添加剂。相对于除了不存在添加剂包之外同样的组合物，所述添加剂包通常对以下性质中的一种或多种提供改善，所述性质包括抗氧化性、热稳定性、防锈性能、特压抗磨性能、消泡性能、空气释放性和过滤性能。特别适合的添加剂包可以以商品名 L5186B 得自 Lubrizol Corporation。

[0034] 本发明的润滑剂共混物组合物可以包含一种或多种添加剂且仍适于用作具成本效率的、高性能的且易于生物降解的工业用油，例如高性能液压流体或发动机润滑剂。通常，基于润滑剂共混物组合物的总重量，添加剂的存在量总共为约 0.001wt% 至约 20wt%。例如，可以制造包含抗氧化剂、消泡添加剂、抗磨添加剂、缓蚀剂、分散剂、洗涤剂 and 酸中和剂，或它们的组合的用于柴油发动机的液压液。液压油制剂可以包含抗氧化剂、防锈添加剂、抗磨添加剂、倾点降低剂、粘度指数改进剂和消泡添加剂，或它们的组合。特殊的油制剂将取决于油的最终用途而不同；可以使用标准技术评估特殊制剂对于具体用途的适用性。

[0035] 典型的抗氧化剂是芳族胺、酚类、含硫或硒的化合物、二硫代磷酸盐（酯）(dithiophosphates)、硫化聚烯烃和生育酚类。抗氧化剂优选的是选自：酚类抗氧化剂、胺类抗氧化剂或酚类抗氧化剂和胺类抗氧化剂的混合物。抗氧化剂更优选为分子量 (M_w) 为至少 220 的酚类抗氧化剂（例如，丁基化的羟基甲苯或 BHT）。受阻酚类是特别有用的，包括例如，2,6-二-叔丁基-对甲酚 (DBPC)、叔丁基对苯二酚 (TBHQ)、环己基苯酚和对苯基苯酚。胺类抗氧化剂的实例包括苯胺、萘胺、烷基化二苯胺和不对称二苯胍。二硫代磷酸锌、二硫代氨基甲酸金属盐、苯酚硫化物 (phenol sulfides)、金属苯酚硫化物 (metal phenol sulfides)、水杨酸金属盐、硫磷化的脂肪和烯烃 (phospho-sulfurized fats and olefins)、硫化烯烃、硫化脂肪和脂肪衍生物、硫化石蜡烃、硫化羧酸、二水杨醛-1,2-丙二

胺 (disalicylal-1,2, -propane diamine)、2,4- 双 (烷基二硫代)-1,3,4- 噻二唑和二月桂基硒是有用的抗氧化剂的实例。Lubrizol 产品 #121056F (Wickliffe, Ohio) 提供了特别有用的抗氧化剂的混合物。抗氧化剂的存在量通常为约 0.001wt% 至约 10wt%, 优选为 0.5wt% 至 10wt%, 在每一情况中均基于润滑剂共混物组合物的总重量。在具体的实施方式中, 将 0.01wt% 至 3wt%, 更优选为 0.5wt% 至 2wt% 的抗氧化剂添加至本发明的润滑剂共混物组合物, 基于所述润滑剂共混物组合物的总重量。对于另外的抗氧化剂的描述, 参见 USP 5, 451, 334 和 USP 5, 773, 391。

[0036] 防锈剂防止表面生锈, 以及包括烷基琥珀酸型有机酸及其衍生物、烷基硫代乙酸及其衍生物、有机胺和烷醇胺、有机磷酸盐 (organic phosphates)、咪唑啉、多元醇以及磺酸钠和磺酸钙。

[0037] 抗磨添加剂吸附在金属上, 提供减少金属与金属的接触的膜。通常, 抗磨添加剂包括, 例如, 二烷基二硫代磷酸锌、磷酸三 (甲苯酯)、亚磷酸二 (十二烷基酯)、硫化鲸油、硫化萘烯和二烷基二硫代氨基甲酸锌, 以及用量为约 0.05wt% 至约 4.5wt%, 基于润滑剂共混物组合物的总重量。优选的可商购的抗磨添加剂包括 RT Vanderbilt 以商品名 VANLUBE™ 7611M 出售的有机硫和磷化合物、脂族亚磷酸酯的胺盐 (例如, NALUBE™ AW6110, King Industries)、硫-磷-氮化合物 (sulfur-phosphorous-nitrogen compounds) 如 NALUBE™ AW6310 (King Industries)、磷-硫化合物 (phosphorous-sulfur compounds) 如 NALUBE™ AW6330 (King Industries)、磷酸胺、杂环衍生物如 NALUBE™ AW6220 (King Industries)、硫代磷酸三苯酯 (triphenylphosphorothionate) (IRGALUBE™ TPPT, Ciba)、芳族甘油酯 (70-80wt%) 和石油溶剂 (30-20wt%) 的组合 (IRGALUBE™ F10A, Ciba)、胺和 C₂₂-C₁₄ 支化烷基, 单己基和二己基磷酸酯的组合 (IRGALUBE™ 349, Ciba)、烷基二硫代噻唑 (alkyl dithio thiazol) 和 3-[[双 (1- 甲基乙氧基)- 硫磷基] 硫代] 丙酸乙酯的组合 (IRGALUBE™ 63, Ciba)、磷酸酯衍生物的混合物 (IRGALUBE™ 232, Ciba) 和二硫代磷酸酯 (dithiophosphate) (IRGALUBE™ 353, Ciba)。抗磨添加剂优选为以减磨的量存在的磷酸胺。所述减磨的量优选为 0.05wt% 至 3wt%, 每一重量百分率均基于组合物的总重量。一些抗磨添加剂 (例如, NALUBE™ AW6110, King Industries) 在该量时还提供黑色金属缓蚀作用。

[0038] 缓蚀剂包括二硫代磷酸盐 (具体地, 二硫代磷酸锌)、金属磺酸盐、金属酚盐硫化物 (metal phenate sulfides)、脂肪酸和它们的胺盐或烷醇胺盐、酸式磷酸酯和烷基琥珀酸。所述缓蚀剂优选为二壬基萘磺酸的钠盐。二壬基萘磺酸的钠盐优选的是以缓蚀的量存在, 更优选的是以 0.05wt% 至 1wt% 的量存在, 每一重量百分率均基于组合物的总重量。

[0039] 水进入液压流体是在使用液压流体中遇到的常见问题。水可以来自多种来源, 包括在液压流体附近使用的水基润滑剂和凝结的水。在液压流体中存在水有时能够导致形成乳液。乳液经常具有较高的可压缩性, 这能够导致泵效率降低和气穴现象 (cavitation)。水进入液压油中还能够导致铁类的腐蚀加速。本领域技术人员了解的是, 可以使用破乳剂分离水和液压流体, 从而使得能够从使用或移动液压流体的体系中排出水。说明性的破乳剂包括聚氧乙烯烷基酚、它们的磺酸盐 (或酯) 和磺酸钠、聚胺 (polyamines)、双环氧化合物、氧化乙烯和氧化丙烯的嵌段共聚物和反嵌段共聚物、烷氧基化的酚和醇、烷氧基化的胺和烷氧基化的酸。

[0040] 粘度指数可以通过添加例如聚异丁烯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、乙酸乙烯

酯、乙烯 / 丙烯共聚物、苯乙烯 / 异戊二烯共聚物、苯乙烯 / 丁二烯共聚物和苯乙烯 / 马来酸酯共聚物而增加。

[0041] 消泡添加剂减少或防止稳定的表面泡沫的形成,以及通常以约 0.00003wt% 至约 0.05wt% 的量存在,基于润滑剂共混物组合物的总重量。聚甲基硅氧烷、聚甲基丙烯酸酯、亚烷基二硫代磷酸盐(salts of alkylenedithiophosphates)、丙烯酸戊酯调聚物和聚(丙烯酸 2-乙基己酯-共聚-丙烯酸乙酯)是消泡添加剂的非限定性实例。

[0042] 洗涤剂 and 分散剂是用于清洁功能的极性材料。洗涤剂包括金属磺酸盐、金属水杨酸盐和金属硫代磷酸盐。分散剂包括聚胺琥珀酰亚胺(polyaminesuccinimides)、羟基苄基聚胺(hydroxy benzyl polyamines)、聚胺琥珀酰胺(polyamine succinamides)、多羟基琥珀酸酯(polyhydroxy succinic esters)和聚胺酰胺咪唑啉(polyamine amide imidazolines)。

[0043] 如下详述所测定,所述组合物的粘度指数或 VI 优选地超过 120,更优选地超过 140 并且更加优选地超过 150。超过 400 的 VI 尽管已知,但却少见。本领域技术人员知道的是,VI 表示润滑剂粘度如何随温度变化。例如,低 VI(例如 100)表明,当用于润滑一件历经宽范围的温度如 20℃至 100℃运行的器件时,流体粘度将发生显著的改变。本领域技术人员还知道的是,当 VI 增加时,润滑剂性能也倾向于改善。基于该认识,相对于较低的 VI 值(例如 100),本领域技术人员更喜欢较高的 VI 值(例如 150)。为了比较,典型的润滑剂 VI 范围如下:矿物油=95 至 105;聚 α 烯烃=120 至 140;合成的酯=120 至 200 以及聚亚烷基二醇=170 至 300。

[0044] 分析方法

[0045] 在 40℃和 100℃,使用 Stabinger 粘度计根据美国材料试验学会(American Society for Testing and Materials,ASTM)D7042 测定运动粘度,以厘斯(cSt)和它的计量等价物,平方毫米/秒(mm^2/sec)或 1×10^{-6} 平方米/秒计。根据 ASTM D2270,使用运动粘度计算 VI。

[0046] 根据 ASTM D97-87 测量润滑剂倾点。

[0047] 通过在分别为 -10℃、-15℃、-20℃、-25℃和 -28℃的温度将样品置于冷冻器箱中数天来测量“冷冻器倾点(pour point freezer)”。

[0048] 使用热重分析法(TGA)评定润滑剂材料的热氧化稳定性。TGA 评定包括:在流动空气中以 10℃/分钟的速率加热润滑剂样品,并且对于百分之二(2%)重量损失、5%重量损失和 50%重量损失记录润滑剂重量损失与温度的函数关系。

[0049] 使用含钢板和振荡的钢球的 Optimol SRV(Schwingungen ReibungVerschliess)摩擦装置测量动摩擦系数。将三滴候选润滑剂流体置于板上,把球放在板上,但置于三滴候选流体的范围内。对于一个小时的测试持续时间,向球且垂直于板施加 200 牛顿(N)的载荷,并(对于板上的球)使用 50 赫兹的振荡频率和一毫米(1mm)的振荡距离。在 30℃测定 SRV 摩擦系数(fc)。

[0050] 使用 Vickers Vane V-104C 泵和 ASTM D-7043 的变型来评价液压流体的潜在润滑性能。对于该变型,使用一加仑的储器(而不是根据 ASTM D-7043 的五加仑的储器),并且在每一测试运行之后实施全面的清洁操作以有效地消除一个测试运行对随后的测试运行的污染。在全面清洁操作中,拆下机器的部件,清洁拆下的部件并重新组装机,若需要时

替换磨损的部件。以 2000psig(14MPa) 的压力,1200 转 / 分钟 (rpm) 的旋转速度,65℃ 的平均流体温度 (bulk fluid temperature) 和 100 小时的测试持续时间进行磨损测试。对于每一测试运行,测定泵的叶片和环的重量损失并报告作为测试期间总的重量损失的总重量。总的重量损失优选为少于 100 毫克 (mg),更优选为少于 50mg。

[0051] 使用 ASTM D2893 的修改方案测定热氧化稳定性。在修改方案中,在含铜和铁金属线圈的硼硅酸盐玻璃管中将 300ml 的润滑剂加热至 121℃ 的设定温度。吹干燥空气,使干燥空气以 35ml/min 的固定速率通过润滑剂。使用 ASTM D7042 中概述的方案,每隔 3-4 天测量润滑剂运动粘度 (KV)。当润滑剂 KV 超过流体 KV₁ 的 1.5 倍时,终止稳定性测试。

实施例

[0052] 以下实施例说明 (但非限定) 本发明。除非另作说明,所有的份数和百分数均基于重量。所有的温度均以℃计。本发明的实施例 (Ex) 用阿拉伯数字标明,对比例 (CE) 用大写的字母表字母标明。除非在本申请中另作说明,“室温”和“环境温度”标称为 25℃。

[0053] 实施例 1 以及对比例 A 和 B

[0054] 在 200ml 容器中,通过用搅拌棒共混,对 71 克 (g) 的高油酸低芥酸菜子油 (NATREON™ 低芥酸菜子油,可以从 Dow AgroScience 商购)、2g 添加剂包 (L5168B, Lubrizol Corporation)、2g 倾点降低剂 (L7671A, Lubrizol Corporation) 和足量的聚醚 (SYNALOX 100-30B, 用于实施例 1) 或多元醇的酯 -1 (EDENOR™ TMTC, Cognis, 用于对比例 A) 或多元醇的酯 -2 (PRIOLUBE™ 1426, Uniquema, 用于对比例 B) 进行混合,以提供润滑剂共混物组合,所述润滑剂共混物组合是可混溶的且聚醚或多元醇的酯 (当合适时) 的含量为 25wt%,基于聚醚或多元醇的酯、高油酸植物油和添加剂 (倾点降低剂和添加剂包) 的总重量。对所得的润滑剂共混物组合物进行分析测试,并将测试结果总结在下表 2 中。

[0055] 表 2

[0056]

实施例 / 对比例 的编号	倾点 (℃)	冷冻器 倾点 (℃)	在 40℃ 时 的粘度 (mm ² /s)	在 100℃ 时的粘 度 (mm ² /s)	VI	在 30℃ 时的 SRV fc
1	-27	-25*	46.7	10.1	211	0.104
A	-30	-28	39.1	8.76	213	0.106
B	-29	-28**	49.3	10.5	209	0.094

[0057] * 是指液体加晶体; ** 是指固体

[0058] 对于比较来说,纯的高油酸低芥酸菜子油 (NATREON™ 低芥酸菜子油) 与每百重量份纯的高油酸种子油 2 重量份 (pbw) 的 L5186B 添加剂包的组合的倾点 > -22℃, 冷冻器倾点 > -10℃ (已经为固体), 在 40℃ 时的粘度为 37.6mm²/s, 在 100℃ 时的粘度为 8.34mm²/s, VI 为 207 以及 SRV fc 为 0.100。纯的高油酸种子油与 2 重量份的 L5186B 添加剂包和 2 重量份的 L7671A 倾点降低剂 (在每一情况中均是每百重量份的纯的高油酸低芥酸菜子油)

的组合的倾点为 -26°C , 冷冻器倾点为 -25°C (已经为固体), 在 40°C 时的粘度为 $46.1\text{mm}^2/\text{s}$, 在 100°C 时的粘度为 $10.2\text{mm}^2/\text{s}$, VI 为 218 以及 SRV_{fc} 为 0.096。

[0059] 实施例 2 以及对比例 C 和 D

[0060] 重复实施例 1、对比例 A 和对比例 B, 但是增加聚醚或多元醇的酯的相应的量, 使得润滑剂共混物组合物含有 40wt% 的聚醚或多元醇的酯 (当合适时)。如实施例 1、对比例 A 和对比例 B 中一样对所得的润滑剂共混物组合物进行分析测试, 并将测试结果总结在下表 3 中。

[0061] 表 3

[0062]

编号	倾点 ($^{\circ}\text{C}$)	冷冻器 倾点 ($^{\circ}\text{C}$)	在 40°C 时 的粘度 (mm^2/s)	在 100°C 时的粘度 (mm^2/s)	VI	在 30°C 时的 SRV _{fc}
2	-29	-28^{***}	47.6	10.2	209	0.112
C	-37	-28^{****}	35.7	7.98	206	0.108
D	-39	-28^{****}	51.2	10.8	208	0.095

[0063] *** 是指半固体; **** 是指浑浊的液体

[0064] 实施例 3

[0065] 重复实施例 1, 但是使用 20wt% 的与实施例 1 中相同的聚醚和 20wt% 的与对比例 B 中相同的多元醇的酯以及 56wt% 的高油酸种子油、2wt% 的与实施例 1 中相同的添加剂包和 2wt% 的与实施例 1 中相同的倾点降低剂制备润滑剂共混物组合物, 每一重量百分数均基于聚醚、多元醇的酯和种子油的总重量。如实施例 1 中一样对所得的润滑剂共混物组合物进行分析测试, 并将测试结果总结在下表 4 中。

[0066] 表 4

[0067]

实施例 编号	倾点 ($^{\circ}\text{C}$)	冷冻器 倾点 ($^{\circ}\text{C}$)	在 40°C 时 的粘度 (mm^2/s)	在 100°C 时的粘度 (mm^2/s)	VI	在 30°C 时的 SRV _{fc}
3	-33	-28^{**}	48.8	10.5	212	0.102

[0068] ** 是指固体

[0069] 表 2、3 和 4 中的数据说明了几点。第一, 表示本发明且基于高油酸种子油 (例如, NATREON™ 高油酸低芥酸菜子油) 和聚醚 (25wt% 至 40wt%, 基于种子油和聚醚的总重量) 的润滑剂共混物组合物在室温 (标称 25°C) 是稳定且均匀的液体。第二, 以前述的量使用助流体 (co-fluid) 如聚醚改善种子油 (尤其是高油酸种子油) 的低温性质 (例如, 倾点), 且对该种子油在粘度或摩擦系数方面的性能无不利影响。在这些测试条件下小于 0.12 的

摩擦系数被认为是低的和有利的。第三,在本发明的润滑剂共混物组合物中包含倾点降低剂改善低温性质(例如,倾点)。第四,所述数据(具体地,低温稳定性、粘度和 SRV 摩擦系数数据)表明,本发明的润滑剂共混物组合物在动力传递应用中具有潜在应用,例如,作为液压油或液压流体。第五,关于表 4 中所示的性质,含多元醇的酯以及聚醚的组合物(如实施例 3 中的组合物)提供非常令人满意的结果。对比例 A 和 B(相对于实施例 1)以及对比例 C 和 D(相对于实施例 2)阐明,聚醚与种子油共混良好且给出与种子油和商业多元醇的酯的共混物所获得的性质相当的性质。换句话说,聚醚有效地替换了所有的多元醇的酯(如在实施例 1 中和在实施例 2 中),或仅部分的多元醇的酯(如在实施例 3 中)。本发明的含种子油、聚醚和任选的多元醇的酯的组合物起具有理想的低温性质的润滑剂材料的作用,但是未损害粘度或摩擦系数性质。

[0070] 实施例 4-6 和对比例 E- 对比例 O

[0071] 在 20 升(L)的容器中,通过一起搅拌 6000g 与实施例 1 中所使用的相同的高油酸低芥酸菜子油、1500g 平均分子量为 740 的从丁醇制备的丙氧基化物(UCON™ LB165, The Dow Chemical Company)(PP0-1)和 2500g 平均分子量为 1020 的从丁醇制备的丙氧基化物(UCON™ LB285, The Dow Chemical Company)(PP0-2)来制备基油共混物。所述基油共混物的高油酸低芥酸菜子油与总的从丁醇制备的丙氧基化物的重量比率为 60/40。

[0072] 如下表 5 中所示,通过使一定量的抗氧化剂与基油共混物的等分试样进行组合,对数种不同的抗氧化剂进行评价,以测定是否它们给予了基油足够的氧化稳定性以使在初始 KV(KV₁)和在 13 天之后的 KV(KV₁₃)之间的运动粘度(KV)的增加少于 50%。抗氧化剂是以下中的一种或多种:A0-A,硫代二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](thiodiethylenebis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate])(IRGANOX™ L115,Ciba);A0-B,N-苯基-ar-(1,1,3,3-四甲基丁基)-1-萘(N-phenyl-ar-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-1-naphthalene)(IRGANOX L06,Ciba);A0-C,季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)(IRGANOX L101,Ciba);A0-D,N-苯基苯胺与 2,4,4-三甲基戊烯和 2-甲基丙烯的反应产物(VANLUBE™ 961,R. T. Vanderbilt);A0-E,N-苯基苯胺与 2,4,4-三甲基戊烯的反应产物(VANLUBE 81,R. T. Vanderbilt);A0-F,3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-苯丙酸的烷基酯(NALUBE™ A0-242, King Industries);和 A0-G,3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸的 C₇ 至 C₉ 支化烷基酯的共混物(IRGANOX L135,Ciba)。基于基油共混物和抗氧化剂的总重量,用 wt% 表示表 5 中的所有的量。

[0073] 在最初和在一定时限之后对抗氧化剂/基油共混物组合进行 40°C 的运动粘度测试,如表 6 中所示。表 6 还包括运动粘度测试结果(以 mm²/sec 计)。在以下情况下在少于 11 天时停止 KV 测试:数据显示粘度增长超过了 50%,或者基于较短时限内粘度的显著增长,暗示在 11 天时 KV 测试结果会超过 50%。注解:1mm²/sec 等于 1cSt。

[0074]

表 5

	CEE	CEF	CEG	CEH	Hx4	CEI	CEJ	CEK	Ex5	CEL	CE	Ex6	CEN	CE
基油 共混物	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.0	99.0	99.0	M	99.0	99.0	O
AO-B	0.5							1						
AO-C		0.5							1					
AO-D			0.5							1				
AO-E				0.5							1			
AO-A					0.5							1		
AO-F						0.5							1	
AO-G							0.5							1

[0075]

表 6

	CEE	CEF	CEG	CEH	Ex 4	CEI	CEJ	CEK	Ex 5	CEL	CEM	Ex 6	CEN	CEO
KV ₁	39.9	40.2	39.9	40.0	39.8	40.1	40.2	40.3	40.9	40.6	40.2	40.3	39.5	39.5
KV ₄	45.3	41.1	59.8	60.2	40.6	45.3	45.6	44.0	41.4	62.4	60.8	40.8	41.1	41.4
KV ₇	62.4	45.3			41.9	60.2	58.4	52.5	42.4			42.3	46.0	50.8
KV ₁₁		75.4			49.4				42.8			43.9	75.9	
KV ₁₄					70.0				44.0			58.5		
KV ₁₅												89.2		
KV ₁₉									61.6					
KV ₂₆									136.5					
在 11 天或较短时间的改变百分数	56.4	87.6	49.9	50.5	24.1	50.1	45.3	30.3	4.6	53.7	51.2	8.9	92.2	28.6
在 14 天时的改变百分数					75.9				7.6			45.2		

[0076] 表 6 中给出的数据表明,当以 1wt% 的量(基于抗氧化剂和基油的总重量)使用时抗氧化剂 A0-A 和 A0-C 在 11 天之后提供的粘度增长均少于 10%,而当以 0.5wt% 的量(基于抗氧化剂和基油的总重量)使用时仅 A0-A 在 11 天之后提供的粘度增长少于 50%。

[0077] 实施例 7- 实施例 21 和对比例 P

[0078] 使用与上面实施例 4 中相同的操作,对 A0-A 和 A0-B 至 A0-H 以如下表 7 中所示的量的组合进行评价。对于表 7、9 和 11 来说,A0-H 是二壬基萘磺酸的钠盐 (NaSulTM SS, King Industries)(尽管通常归为缓蚀剂)。下表 8 示出不同时间间隔的运动粘度 (KV) 测试结果以及 KV₁。表 8 还包括实施例 6 的数据。

[0079]

表 7

	Ex 6	Ex 7	Ex 8	Ex 9	Ex 10	Ex 11	Ex 12	Ex 13	Ex 14	Ex 15	Ex 16	Ex 17	Ex 18	Ex 19	Ex 20	Ex 21	CEP
基油 共混物	99	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5	98	98	98	98	98	98	98	98
AO-A	1	1.5	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1
AO-B			0.5								1						
AO-C				0.5								1					
AO-D					0.5								1				
AO-E						0.5								1			
AO-F							0.5								1		
AO-G								0.5								1	
AO-H									0.5								1

[0080]

表 8

	Ex 6	Ex 7	Ex 8	Ex	Ex 10	Ex 11	Ex 12	Ex 13	Ex 14	Ex 15	Ex 16	Ex 17	Ex 18	Ex 19	Ex 20	Ex 21	CEP
				9													
KV ₁	40.1	40.6	40.7	40.9	40.6	40.7	40.3	40.4	40.8	41.3	41.2	41.7	40.9	41.1	40.4	40.3	41.4
KV ₃	40.7	41.9	40.9	41.1	41.0	41.5	40.6	40.7	41.2	41.4	41.6	42.1	41.2	41.4	41.3	41.3	42.2
KV ₇	41.9	43.1	42.4	42.3	42.5	42.9	42.0	42.1	43.1	42.7	43.3	43.2	42.9	43.1	42.0	42.1	44.4
KV ₁₀	43.4	42.7	43.4	43.2	43.6	44.3	43.2	43.0	44.7	43.5	44.6	44.0	44.2	44.5	43.4	44.1	47.6
KV ₁₃	57.1	52.7	45.2	44.9	46.1	49.3	46.0	45.2	46.8	45.2	47.5	45.2	47.3	47.9	45.1	48.3	69.2
KV ₁₆	86.9	105.9	47.3	47.2	49.4	67.5	62.9	47.9	48.7	47.7	51.1	46.5	50.8	57.0	49.9	82.4	
KV ₂₀			59.5	66.9	82.4			73.7	54.9	54.9	70.2	49.4	69.6	92.2	68.2		
KV ₂₃			83.5						69.1	79.5		52.7					
KV ₂₇												78.0					
在 13 天 之后 KV 的变化 百分数	42.4	29.8	11.1	9.8	13.5	21.1	14.1	11.9	14.7	9.4	15.3	8.4	16.6	16.5	9.2	19.9	67.1

[0081] 表 8 中的数据显示,以 1.5wt% 的总的抗氧化剂含量, A0-B 至 A0-H 中的每一种当以 0.5wt% 的含量添加并与 1.0wt% 的 A0-A 联用时相对于 1.5wt% 的单独的 A0-A 使粘度增

加减少。所述数据还显示,以 2.0wt% 的总的抗氧化剂含量,当以 1.0wt% 的含量添加并与 1.0wt% 的 A0-A 联用时仅 A0-C 和 A0-F 相对于 2.0wt% 的单独的 A0-A 使粘度增加减少。对于 A0-B、A0-D、A0-E 和 A0-G 的组合(同样为 1.0% 的含量并与 1.0wt% 的 A0-A 联用)的数据,尽管不如 A0-C 和 A0-F 的数据良好,但是如上表 6 中所示相对于含量为 0.5wt% 的单独的 A0-B、A0-D、A0-E 和 A0-G 仍提供了改善。表 8 中的数据还显示,增加单独 A0-A 的量也在减少粘度增加的方面提供改善。以 1.5wt% 的单独的 A0-A,得到的粘度增加降低超过 A0-A 与 A0-B 至 A0-H 中的任意一种的组合得到的粘度增加降低。以 2.0wt% 的单独的 A0-A,如上所述,仅 A0-A 与 A0-C 和 A0-F 中的任一种的组合提供了较少的粘度增加降低。尽管 A0-H 以 0.5wt% 的含量与 1.0wt% 的 A0-A 联用时相当令人满意,但是当 A0-H 以 1.0wt% 的含量与 1.0wt% 的 A0-A 联用时不提供令人满意的结果。每一 wt% 均是基于基油和抗氧化剂的总重量。

[0082] 实施例 22 至实施例 38 和对比例 Q

[0083] 使用与实施例 6 所用的相同的操作,不同的是利用单独的 A0-C 或 A0-C 与另一种抗氧化剂的组合。下表 9 示出每一抗氧化剂的量。表 10 示出 KV 数据。对于表 9 和 10, A0-I 表示通常归为抗磨添加剂的磷酸胺 (NALUBE™ 6110, King Industries)。关于实施例 6-21 和对比例 P,每一 wt% 均是基于基油和抗氧化剂的总重量。

[0084]

表 9

	Ex	Ex	Ex	Ex	Ex	Ex	Ex	Ex	Ex	Ex	Ex	Ex	Ex	Ex	Ex	Ex	Ex	CEQ
基油 混合物	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	98
AO-C	1	1.5	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1
AO-B			0.5									1						
AO-D				0.5									1					
AO-E					0.5									1				
AO-A						0.5									1			
AO-F							0.5									1		
AO-G								0.5									1	
AO-H									0.5									1
AO-I										0.5								

隔如 KV_{22} , 1.5wt% 好于 1wt% 以及 2wt% 好于 1.5wt%。所述数据还显示, 当与 0.5wt% 的 AO-A、AO-B 和 AO-D 至 AO-I 中的任意一种组合使用时, AO-C 提供在 KV_1 和 KV_{14} 之间非常令人满意的低增加。同样的情况适用于以 1wt% 的含量与 1wt% 的 AO-C 联用的所有的测试的抗氧化剂 (除了 AO-I)。与 AO-A 与另一种抗氧化剂的组合一样, 在粘度增加方面, 含量均为 1wt% 的 AO-C 与 AO-H 的组合比 1wt% AO-C 与 0.5wt% AO-H 的组合差得多。

[0087] 实施例 39- 实施例 47 和对比例 R

[0088] 使用与实施例 6 中相同的操作, 不同的是利用 1wt% AO-C 和 0.5wt% AO-I 的组合或 1wt% AO-C 和 0.5wt% AO-I 与另一种抗氧化剂联用的组合。下表 11 示出每一抗氧化剂的量。表 12 示出 KV 数据。关于实施例 6-21 和对比例 P, 每一 wt% 均是基于基油和抗氧化剂的总重量。

[0089] 表 11

[0090]

	Ex 39	Ex 40	Ex 41	Ex 42	Ex 43	Ex 44	Ex 45	CE R	Ex 46	Ex 47
基油 共混物	98.5	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.5
AO-C	1	1.5	1	1	1	1	1	1	1	1
AO-I	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
AO-B			0.5							
AO-D				0.5						
AO-E					0.5					
AO-A						0.5				
AO-F							0.5			
AO-G								0.5		
AO-H									0.5	0.5

[0091] 表 12

[0092]

	Ex 39	Ex 40	Ex 41	Ex 42	Ex 43	Ex 44	Ex 45	CE R	Ex 46	Ex 47
KV ₁	41.3	42.6	41.6	41.5	41.7	41.7	41.2	41.5	44.7	41.2
KV ₄	42.7	42.6	43.5	43.1	44.4	43.7	42.6	43.0	44.6	42.6
KV ₇	44.7	45.3	45.2	44.5	45.9	45.4	44.9	46.2	45.6	43.5
KV ₁₁	47.3	45.2	48.0	46.6	47.7	48.0	47.0	54.8	46.8	**
KV ₁₄	50.9	48.9	50.0	47.9	49.1	49.7	49.6	68.2	47.7	45.7
KV ₁₈	56.5	54.0	52.8	49.6	51.4	51.5	51.5		48.8	**
KV ₂₁	97.1	55.3	55.1	50.7	53.3	53.2	53.9		49.8	48.7
KV ₂₄		60.2	58.2	51.9	57.0	56.0	56.7		50.7	53.0
KV ₂₇		67.1	63.2	53.2	83.2	58.3	68.4		51.7	67.2
KV ₃₁			96.3	55.5		62.6			53.0	
KV ₃₄				57.6		85.2			54.0	
KV ₃₈				61.9					55.3	
KV ₄₁				99.9					57.8	
KV ₄₅									62.9	
KV ₄₈									68.1	
在 14 天 之后 KV 的变化 百分数	23.2	14.8	20.2	15.4	17.7	19.2	20.4	64.3	6.7	10.9

[0093] ** 是指未测量

[0094] 表 12 中的数据显示,以 2wt% 的总的抗氧化剂含量,仅实施例 46(A0-C、A0-I 和 A0-H 的组合)在 KV₁ 和 KV₁₄ 之间的粘度增加方面和在 KV₁ 和 KV₄₈ 之间的粘度增加方面均提供了例外的结果。其它组合(例如实施例 41、实施例 42、实施例 43、实施例 44、实施例 45 和实施例 47)尽管在 KV₁₄ 方面不如实施例 40(仅 A0-C 和 A0-I 的组合)良好,但是在较长的时间如 KV₂₄ 明显比实施例 40 具有更低的粘度增加。

[0095] 对比例 S 至对比例 U

[0096] 以下表 13 中所示的时间间隔对四种可商购的生物液压油进行 KV 测试。用于对比例 S 的油是 Mobil EAL 224H,可以从 Exxon/Mobil 商购。用于对比例 T 的油是 Eco-hyd™ 46,可以从 Fuchs 商购。用于对比例 U 的油是 PlanetLube™ HydroBio™ S-46,可以从 Cargill 商购。用于对比例 V 的油是 Plantohyd™ 40N,可以从 Fuchs 商购。

[0097] 表 13

[0098]

	CE S	CE T	CE U	CE V
KV ₁	37.6	46.0	44.2	44.2
KV ₅	40.4	48.7	46.1	49.8
KV ₉	48.3	59.0	45.1	54.1
KV ₁₁	68.4	78.0	50.8	97.1
KV ₁₃	116.2	126.4	94.6	
KV ₂₇	175.4	181.8		

[0099] 表 13 中的数据与表 6、8、10 和 12 中的任意一个表中的数据进行对比表明,本发明的含植物油或种子油、至少一种聚醚和某些添加剂的组合(主要为抗氧化剂)的组合物相对于对比例 S 至对比例 V 表示的商业材料在使例如 11 和 13 天之后的粘度增加最小化方面提供了非常可靠的性能。

[0100] 实施例 48 至实施例 51 和对比例 W 至对比例 AC

[0101] 通过以下方法为对比例 X 至对比例 AB 和实施例 48 至实施例 51 制备一系列润滑剂共混物:重复实施例 4 和与实施例 4 中相同的基油组分(高油酸低芥酸菜子油或“HOCO”、PPO-1 和 PPO-2),不同的是使用如下表 14 中所示的组成,其中所有的百分数均是基于共混物总重量的重量百分数。此外,通过使 0.75wt% 的 AO-J、胺抗氧化剂(aminic antioxidant)(IRGANOX™L57, Ciba)与 99.25wt% 的高油酸植物油(TRISUN™ 80, Dow Agrosience)共混而制备润滑剂共混物的对比例 W,每一 wt% 均是基于润滑剂共混物的总重量。对比例 AC 是对比例 S 的可商购的生物液压油。另外的添加剂包括 AO-K,有机硫和磷化合物(VANLUBE™ 9611M, R. T. Vanderbilt);AO-L,含三唑衍生物的抗磨添加剂(NALUBE™ AW6220, King Industries);和 AO-M,无灰抗磨添加剂(NALUBE™ AW6330, King Industries)。

[0102] 对所述润滑剂共混物和润滑剂进行 KV 测试(最初的(KV₁)和时间间隔为 24 小时的(KV₂₄)、时间间隔为 48 小时的(KV₄₈)、时间间隔为 72 小时的(KV₇₂)和时间间隔为 100 小时的(KV₁₀₀))和磨损测试(使环和叶片磨损,以及用毫克(mg)表示总的磨损)。下表 15 总结了 KV 和磨损测试结果。

[0103] 表 14

[0104]

	CE X	CE Y	Ex 48	Ex 49	Ex 50	CE Z	Ex 51	CE AA	CE AB
HOCO	60	60	60	60	60	60	60	60	98.35
PPO-1	15	19.25	14.1	14.1	14.1	14.1	14.5	14.5	
PPO-2	24.25	20	24.25	24.25	24.25	24.25	24.25	24.25	
AO-I				0.9			0.5		
AO-J	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
AO-K			0.9					0.5	0.9
AO-L					0.9				
AO-M						0.9			

[0105] 表 15

[0106]

	CE W	CE X	CE Y	Ex 48	Ex 49	Ex 50	CE Z	Ex 51	CE AA	CE AB	CE AC
KV ₁	40.8	40.1	39.0	39.2	39.8	40.1	39.6	40	39.6	38.4	36.8
KV ₂₄	41.2	40.8	39.2	**	40.8	34.2	**	**	**	**	**
KV ₄₈	42.0	41.3	40.0	**	**	**	**	**	**	**	**
KV ₇₂	43.4	42.3	40.6	40.9	**	41.3	**	**	**	**	**
KV ₁₀₀	44.8	42.6	41.0	41.8	42.3	42.7	43.7	42.7	43.3	41.4	37.4
环磨损 量 (mg)	304.8	226.9	193	5.4	0.2	2.3	1030.7	0	931.6	339.6	0
叶片磨 损量 (mg)	41	80.9	62	2.1	2.9	2.4	45	2.4	5.6	8.7	4.8
总磨损 量 (mg)	345.8	307.8	255	7.5	3.1	4.7	1075.7	2.4	937.2	348.3	4.8
评价	不合 格	不合 格	不合 格	合格	合格	合格	不合格	合格	不合 格	不合 格	合格

[0107] ** 是指未测量

[0108] 表 15 中给出的数据显示,对于本发明实施方式(其中耐磨性是优选的性能属性),落在随附权利要求范围内的某些制剂,尤其是实施例 48 至实施例 51 的制剂,实现了接近或者甚至优于商业生物传压润滑剂 CE AC 的低 KV 增加和理想的耐磨性的组合。