[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C10M135/18
C10M101/04

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96105131.0

[45]授权公告日 1998 年 10 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1040124C

[22]申请日 96.4.19 [24]颁证日 98.7.10
[21]申请号 96105131.0
[30]优先权
[32]95.4.21 [33]JP[31]96506/95
[32]95.9.25 [33]JP[31]245756/95
[73]专利权人 株式会社日立制作所
地址 日本东京
共同专利权人 科斯默石油株式会社
[72]发明人 上松丰翁 小松崎茂树 小林良男
细矢慎一郎 木下茂治
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 全 菁
[56]参考文献

CN10796500	1993.12.15	C10M101/04
CN1091464	1994. 8.31	C10M101/04
EP0417972A1	1991. 3.20	C10M135/18
US486983	1989. 7.11	C10M135/18
US4965005	1990.10.23	C10M135/18

审查员

权利要求书 1 页 说明书 30 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 润滑油组合物

[57]摘要

本发明提供一种大幅度改善热氧化稳定性、可在高速·高温、高荷重条件下使用的润滑油组合物。它是在将多元醇酯油和烷基苯基醚油按 80：20～20：80 重量比配合而成的基础油中添加占润滑油组合物总重量为 0.2～8%重量%的混合防氧化剂的润滑油组合物，该混合防氧化剂是由（A）二烷基二硫代氨基甲酸盐类化合物和（B）芳香族胺类化合物按 90：10～10：90 重量比组合物而成，以及添加占润滑脂组合物总重量为 0.2～8 重量%的润滑脂组合物，该组合物以锂皂、锂配合物皂及双脲化合物作为增稠剂。

权 利 要 求 书

1.一种润滑油组合物，其特征在于，在含有从矿物油、二酯油、多元醇酯油、聚－α－链烯烃油、聚苯醚油的合成油中选出的1种以上的基础油和添加剂的润滑油组合物中，含有占润滑油组合物总重量为0.2～8重量%的混合防氧化剂，该混合防氧化剂是将作为防氧化剂的（A）二烷基二硫代氨基甲酸盐化合物和（B）芳香族胺类化合物按90～10：10～90的重量比配合而成。

2.权利要求1的润滑油组合物，其特征在于，作为上述防氧化剂，（A）二烷基二硫代氨基甲酸盐化合物是二丁基二硫代氨基甲酸镍，（B）芳香族胺类化合物是选自苯基－α－萘胺、烷基化苯基－α－萘胺、烷基化二苯胺中的一种以上的化合物。

说　明　书

润滑油组合物

本发明涉及轴承等润滑中使用的润滑油组合物.

滚动轴承的寿命很大程度上受使用的润滑油及润滑脂的润滑性能的影响. 以前，这种滚动轴承用的润滑油中，除了作为基础油的矿物油外，还使用二酯油、多元醇酯油、聚－α－链烯烃油、聚苯醚油等合成油，进而还配合使用为了改良润滑油特性的胺类、苯酚类等防氧化剂、防锈剂、以及根据用途的特压润滑油添加剂等添加剂. 在润滑脂中，除了作为增稠剂的锂皂、锂复合物皂等金属皂类；双脲等尿素化合物，作为基础油的矿物油，还使用二酯油、多元醇酯油、聚－α－链烯烃油、聚苯醚油等合成油，进而，还配合使用为改良润滑油特性的胺类、苯酚类等防氧化剂、防锈剂，以及根据用途配合使用的特压润滑油添加剂等添加剂. 尤其是防氧化剂，是为了提高润滑油及润滑脂的热稳定性所必须的添加剂，几乎在所有的润滑油和润滑脂中都添加. 具体说，使用以苯基－α－萘胺为代表的胺类防氧化剂，以4，4－亚甲基双（2，6－二叔丁酚）为代表的酚类防氧化剂等. 防氧化剂和防锈剂的添加效果，除了增稠剂，基础油的种类之外，还根据滚动轴承材料、滚动轴承的类型、轴承尺寸、使用温度、环境等条件而有很大的差异.

近年来，随着各种旋转机器的小型轻量化、高速化，润滑油及

润滑脂多半是在高温．高荷重、高速等严酷条件下使用，而且，更强烈地希望不需要维修化，因而希望研究出热氧化稳定性更优良的高性能润滑油及润滑脂．

于是，润滑油及润滑脂的使用环境严酷，用以前的润滑油及润滑脂，在热氧化稳定性和不需要维修化这些方面不能满足要求．润滑脂一旦受氧化而劣化，则滴点、剪切稳定性、稠度、分油特性等特性有很大的变化，从轴承里泄漏油脂，大大地降低润滑寿命．而且，起润滑主要作用的基础油一旦氧化劣化，不仅由于蒸发量增加而使油分减少，随着油泥的生成、粘度增加等而失去润滑功能，而且由于氧化劣化而生成的有机酸等引起轴承的腐蚀．润滑油的氧化劣化也和润滑脂的基础油的氧化劣化相同．因此，为了谋求润滑油及润滑脂的长寿命化，抑制润滑油及润滑脂的氧化劣化是重要的．而且，在润滑脂中即使氧化劣化也不软化，润滑脂本身不从轴承中泄漏出来，在轴承内润滑脂保持适度的流动性，基础油能充分供给轴承润滑部位等性能皆是重要的．说到润滑油的例子，在特开平1－259097号公报中公开了将端基是芳香族基主体的双脲化合物作为增稠剂、在基础油中使用烷基二苯醚油的润滑脂．然而，将双脲化合物用作增稠剂的润滑滑易固化，在轴承内润滑脂的流动性劣化，因此在大口径的轴承中引起到达润滑部位的润滑脂流动不足．为了改善润滑脂的流动和防锈性，特开平5－98280号公报中公开了将烷基二苯醚油作为必须成分，而且40℃的运动粘度为90～160mm^2/S的基础油和芳香族类烃端基的比例为70～95摩尔%组成的双脲化合物作为增稠剂的润滑脂组合物和在该润滑油组合物中作为防锈添加剂配合有机磺酸盐、亚硝酸盐及HLB为1.5～9的非离

子界面活性剂的润滑脂．在特开平 5 － 140576 号公报中公开了一种用于改善高温耐久性和低温始动时产生异音和防锈性，在聚－α－链烯烃油和烷基二苯醚油的混合油中配合脂肪族双脲化合物和防锈添加剂的磺酸钡的润滑脂．特开昭 63 － 162791 号公报及特开平 5 － 86392 号公报中公开了锂皂润滑脂改善了高温下的耐氧化劣化特性和寿命特性．然而，在大口径轴承中，流到轴承润滑部位的润滑脂流动不足和因基础油供给不足，使轴承早期发热胶着，因此尚不能充分做到免维修．

本发明的目的是提供一种即使在大口径的轴承中将基础油供入润滑部位的供给性也很良好，而且油膜形成的能力优良，蒸发损失少、耐氧化劣化性优良、可达到轴承长期免维修化的润滑油组合物

为了达到上述目的，反复地进行了努力的研究，结果发现，在基础油中按特定比率含有特定防氧化剂的润滑油组合物和润滑脂组合物，其热氧化稳定性优良，适于在高速、高温、高荷重条件下使用的轴承润滑，其润滑寿命也比先有技术大幅度延长，从而完成了本发明．

也就是，本发明涉及一种润滑油组合物，其特征在于，在含有基础油和添加剂的润滑油组合物中，含有占润滑油组合物总量 0.2~8 重量％的混合防氧化剂，该混合防氧化剂是将作为防氧化剂的(A)二烷基二硫代氨基甲酸盐化合物和（ B ）芳香族胺类化合物按 90 － 10 ： '0 － 90 的重量比配合而成．

而且，涉及一种润滑脂组合物，其特征在于，在含有基础油和锂皂、锂配合物皂、双脲化合物中任何一种增稠剂的润滑脂组合物

中，含有占润滑脂总量0.2~8重量%的混合防氧化剂，该混合防氧化剂是将作为防氧化剂的（A）二烷基二硫代氨基甲酸盐化合物和（B）芳香族胺类化合物按90～10：10～90的重量比配合而成.

而且，涉及一种润滑脂组合物，其特征在于，基础油是多元醇酯油和烷基苯基醚油的混合物，在含有锂皂、锂配合物皂、双脲化合物中任何一种增稠剂的润滑脂中含有占润滑脂组合物总量0.2～8重量%的混合防氧化剂，该混合防氧化剂是将作为防氧化剂的（A）二烷基二硫代氨基甲酸盐化合物和（B）芳香族胺类化合物按90～10：10～90的重量比配合而成.

作为在本发明中使用的基础油，可以使用矿物油、二酯油、多元醇酯油、聚－α－链烯烃油、聚苯醚油等合成油中选择出来的1种以上的基础油．尤其是，多元醇酯油和烷基苯基醚油的混合油在热氧化稳定性方面是优良的.

多元醇酯（ポリオールエステル）油，最好是由具有新戊烷的碳骨架的多元醇和碳数为5～18的脂肪酸合成的多元醇酯油或由碳数为4～10的脂肪族一元羧酸和脂肪族二元羧酸的混合酸和三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇的多元醇组成的配位化合物型多元醇酯油．作为脂肪酸的具体例子，可例示丁酸、缬草酸、己酸、庚酸、辛酸、2－乙基己酸、异辛酸、壬酸、异壬酸、癸酸、异癸酸、硬酯酸等．多元醇的具体例，是三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇等.

烷基苯基醚油，是取代基的碳数为10～22，最好是碳数为10～16的烷基二苯基醚油或烷基聚苯基醚油．多元醇酯油和烷基苯基醚油的配合比为80～20：20～80重量比，而最好是70～30：30～

70 重量比.

多元醇酯油和烷基苯基醚油的配合比在该范围以外时得不到良好的热氧化稳定性. 在润滑酯组合物中基础油的含量，没有特殊的限定，但为了获得长寿命，以 70 ~ 95 重量% 为宜，优选 80 ~ 90 重量%. 基础油的含量在 70 重量% 以下时，润滑脂变硬，在 95 % 重量% 以上时则变软，两种情况都对润滑有不利影响.

为了大幅度地改善润滑油及润滑脂的热氧化稳定性，配合的混合防氧化剂，是过氧化物分解形式的（ A ）二烷基二硫代氨基甲酸盐化合物和游离基链终止型的（ B ）芳香族胺类化合物. 混合防氧化剂的混合比为 90 ~ 10 ： 10 ~ 90 重量比，优选 80 ~ 20 ： 20 ~ 80 重量比组成的混合防氧化剂的含量，相对于润滑脂总量为 0.2 ~ 8 重量，优选 0.5 ~ 6 重量%. 防氧化剂的混合比在该范围以外时则得不到良好的热氧化稳定性. 而且，混合防氧化剂的添加量在 0.2 重量% 以下时防氧化劣化的效果小， 8 重量% 以上时添加效果达到饱和.

作为二烷基二硫代氨基甲酸盐化合物（ A ）的具体例子，可以举出:二甲基二硫代氨基甲酸锌、二乙基二硫代氨基甲酸锌、二丁基二硫代氨基甲酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸钠、二乙基二硫代氨基甲酸钠、二丁基二硫代氨基甲酸钠、二乙基二硫代氨基甲酸镍、二丁基二硫代氨基甲酸镍、二甲基二硫代氨基甲酸铜、二乙基二硫代氨基甲酸铁、二乙基二硫代氨基甲酸硒、二乙基二硫代氨基甲酸碲及丁基黄原酸锌等，尤其优选二丁基二硫代氨基甲酸镍.

芳香族胺类化合物（ B ）的具体例，可例示: 苯基 - α - 萘胺、烷基化苯基 - α - 萘胺、带有丁基、辛基、壬基等的烷基化二苯胺、

N，N'－二－2－萘基－对苯二胺、N，N'－二苯基－对苯二胺等．尤其优选的是苯基－α－萘胺、烷基化苯基－α－萘胺、烷基化二苯胺。

二烷基二硫代氨基甲酸盐化合物（A）和芳香族胺类化合物（B）的优选组合，可列举二甲基二硫代氨基甲酸锌和苯基－α－萘胺，二甲基二硫代氨基甲酸锌和烷基化苯基－α－萘胺，二甲基二硫代氨基甲酸锌和烷基化二苯胺，二甲基二硫代氨基甲酸钠和苯基－α－萘胺，二甲基二硫代氨基甲酸钠和烷基化苯基－α－萘胺，二甲基二硫代氨基甲酸钠和烷基化二苯胺，二丁基二硫代氨基甲酸镍和苯基－α－萘胺，二丁基二硫代氨基甲酸镍和烷基化二苯胺等．尤其，优选的组合是二丁基二硫代氨基甲酸镍和苯基－α－萘胺，二丁基二硫代氨基甲酸镍和烷基化苯基－α－萘胺，以及二丁基二硫代氨基甲酸镍和烷基化二苯胺．

二烷基二硫代氨基甲酸盐化合物，具有根据使用条件而使铜或铜合金材料腐蚀或变色的性质．在这种材料共存下使用时，最好根据需要配合一些用于防止腐蚀和变色的添加剂．作为防腐蚀剂，苯并三唑、苯并三唑类化合物是有效的．其配合量最好是相对于润滑油组合物及润滑脂组合物的总重量为0.01～2重量%．

本发明中使用的基础油的运动粘度在40℃时为20～30mm^2/S，优选30～200mm^2/S．作为本发明润滑脂中使用的增稠剂，有公知的锂皂、锂配合物皂及双脲化合物．增稠剂及其配合量可根据润滑脂的使用条件任意地选定，而作为较大口径轴承用最好是10～20重量%或按NLGI稠度为NO.2～3左右．

而且，在本发明的润滑油组合物或润滑脂组合物中还可根据需

要添加防锈剂、油性剂、特压润滑油添加剂及固体润滑剂等.

本发明的润滑油组合物可单独使用，也可作为构成本发明润滑脂组合物的一种成分用于各种用途. 优选的是轴承用，更优选适于大口径轴承用.

本发明的润滑油组合物及润滑脂组合物，在其基础油中按规定比例配合多元醇酯油和烷基苯基醚油，在耐热性、氧化稳定性及润滑性方面优良. 在该基础油中配合有二烷基二硫代氨基甲酸盐化合物和芳香族胺类化合物的混合防氧化剂，因此即使在铜及铜合金材料等共存下也可大大地抑制混合基础油的蒸发损失、粘度、总酸值等的变化.

润滑脂，在轴承润滑面上形成的油膜厚度比油润滑薄这是公知的. 其结果，润滑面容易成为直接接触的边界润滑条件，也容易产生磨损. 本发明的基础油可降低润滑部位油的蒸发量和粘度变化，因此呈现低摩擦，从而可抑制温度上升. 其结果，即使在高温·高速中对润滑脂的长寿命化也有大的贡献.

轴承口径大时，与润滑脂分离的基础油分离特性是重要的. 作为基础油，是将蒸发损失、氧化劣化及粘度变化少的基础油以适量长期地连续供给润滑面. 因此，增稠剂的热氧化稳定性、剪切稳定性、基础油的保持性是重要的. 由于使用了这些特性优良的锂皂、锂配合物皂，双脲化合物和添加防氧化剂二烷基二硫代氨基甲酸盐化合物和芳香族胺类化合物的混合防氧化剂，因此可大幅度地改善增稠剂的耐氧化劣化，可以长期将基础油供给润滑面，因而能实现润滑脂的长寿命化.

以下，根据实施例和比较例更详细地说明本发明. 实施例及比

较例的润滑油或润滑脂的评价试验方法如下所述.

（防氧化剂的评价试验方法）

（1）加热劣化（氧化劣化）评价试验方法

关于配合有防氧化剂的润滑油及润滑脂，评价添加防氧化剂的效果．将配合有防氧化剂的润滑油按规定温度加热．润滑脂的防氧化剂的评价，是在供试材料上涂覆润滑脂3mm厚后，在规定温度条件下加热，用石油醚萃取后测定润滑油的总酸值及粘度．这些特性变化越少，防氧化剂的添加效果越大，在防止润滑油的氧化劣化方面越优良.

①蒸发量测定方法

取添加了防氧化剂的润滑剂20g于玻璃烧杯中，在150℃的恒温槽中静置1200小时，根据加热前后的重量变化测定蒸发量．该试验中的蒸发量，包括润滑油中的轻质油分和因氧化劣化而生成的挥发性物质的蒸发，而氧化劣化越大，挥发性物质的生成量越多，因此蒸发量越大.

②总酸值测定方法

对加热劣化试验后的润滑油，按JIS K 2501方法，测定总酸值并求出加热劣化试验前后的变化.

③粘度测定方法

对加热劣化试验后的润滑油，按JIS K 2283的粘度测定方法，测定40℃时的运动粘度，根据加热前后的粘度比进行评价．粘度比按下式求出.

粘度比＝加热劣化后的粘度/加热前的粘度

（2）滚动轴承的加速润滑寿命试验

在圆筒形滚动轴承（NU 314）中充填5g润滑脂，按下述条件评价润滑性能．润滑脂的润滑寿命(h)，规定为轴承温度由试验温度上升10℃时的运动时间

· 旋转数：8000rpm

· 荷重：500kgf

· 试验温度：100℃

实施例1～18及比较例1～20

实施例是在表1示出的将烷基苯基醚油和多元醇酯油胺50：50的重量比配合的基础油以及分别单独使用矿物油、二酯油、多元醇酯油、聚－α－链烯烃油、聚苯醚油的基础油中，添加将防氧化剂（A）二烷基二硫代氨基甲酸盐类化合物的二丁基二硫代氨基甲酸镍（ノクラック NBC：大内新兴化学（株）制）和（B）芳香族胺类化合物的苯基－α－萘胺（ノクラック PA：大内新兴化学（株）制）按50：50重量比组合而成的混合防氧化剂1重量%所组成的润滑油．比较例是在表2所示基础油中添加防氧化剂1重量%的润滑油．在各个润滑油中浸渍作为氧化催化剂的黄铜板，在150℃加热1200小时．测定加热劣化试验后的蒸发量、总酸值及粘度比，评价相对润滑油氧化劣化的防氧化剂的添加效果。表3示出实施例1～18，表4示出比较例1～22的结果。

表 1

实施例	混合油（混合比 50：50）			混合防氧化剂（混合比50：50）	
	多元醇酯油		烷基苯基醚油	(A) 二烷基二硫代氨基甲酸盐类化合物	(B) 芳香族胺类化合物
	醇	脂肪酸			
1	三羟甲基丙烷	己酸 ($n-C_6$)	烷基二苯基醚 （莫雷斯科海鲁普 LB－100）	二丁基二硫代氨基甲酸镍 [诺克拉克NBC]	苯基—α—萘胺 [诺克拉克PA]
2		辛酸 ($n-C_8$)			
3		癸酸 ($n-C_{10}$)			
4		异辛酸 ($iso-C_8$)			
5		异三癸酸 ($iso-C_{13}$)			
6		混合脂肪酸 ($mix-C_4$)			
7		〃 ($mix-C_6$)			
8		〃 ($mix-C_{9-10}$)			
9		异辛酸			
10	季戊四醇	异癸酸			
11		混合脂肪酸 ($mix-C_4$)			
12		〃 ($mix-C_6$)			
13		〃 ($mix-C_{9-10}$)			
14	二—(2—乙基己基)癸二酸酯				
15	三羟甲基丙烷三辛酸酯				
16	烷基二苯基醚				
17	聚—α—链烯烃				
18	矿物油(500NT油)				

表 2

比较例	基础油（混合比 50：50）	防氧化剂
1	三羟甲基丙烷三庚酸酯 (Reolube LT2100：C_7)	二丁基二硫代氨基甲酸镍（ノクラックNBC：大内新興化学(株)）
2	〃 癸酸酯 (Reolube LT3000：C_{10})	
3	季戊四醇四庚酸脂 (Reolube LP2800：C_7)	
4	烷基二苯基醚 (モレスコハイルーブL8－100)	
5	聚—α—链烯烃 (モービル石油：Ethylflo 170)	
6	矿物油 (500NT 油)	
7	三羟甲基丙烷三庚酸酯 (Reolube LT2100：C_7) ／聚—α—链烯烃	
8	烷基二苯基醚 (モレスコハイルーブL8－100) ／聚—α—链烯烃 (モービル石油：Ethylflo 170)	
9	矿物油/聚—α—链烯烃 (500NTオイル／モービル石油：Ethylflo 170)	
10	三羟甲基丙烷三庚酸酯 (Reolube LT2100：C_7)	苯基—α—萘胺（ノクラックPA：大内新興化学(株)）
11	〃 癸酸酯 (Reolube LT3000：C_{10})	
12	季戊四醇四庚酸酯 (Reolube LP2800：C_7)	
13	烷基二苯基醚 (モレスコハイルーブL8－100)	
14	聚—α—链烯烃 (モービル石油：Ethylflo 170)	
15	矿物油 (500NT 油)	
16	三羟甲基丙烷三庚酸酯 (Reolube LT2100：C_7) ／聚—α—链烯烃	
17	季戊四醇四庚酸酯 (Reolube LP2800：C_7) ／聚—α—链烯烃	
18	烷基二苯基醚 (モレスコハイルーブL8－100) ／聚—α—链烯烃	
19	矿物油/聚—α—链烯烃 (500NT 油／モービル石油：Ethylflo 170)	
20	三羟甲基丙烷三庚酸酯 (Reolube LT2100) ／聚—α—链烯烃 (モービル石油：Ethylflo 170)	季戊四醇四〔3—(3,5—二—叔丁基—4—羟苯基)〕丙酸酯（イルガノックス1010：CIBA GEIGY社）
21	烷基二苯基醚 (モレスコハイルーブL8－100) ／聚—α—链烯烃 (モービル石油：Ethylflo 170)	2,2′—亚甲基双(4—乙基—6—叔丁酚)（ノクラックNS－5：大内新興化学(株)）
22	三羟甲基丙烷三庚酸酯 (Reolube LT2100) ／聚—α—链烯烃 (モービル石油：Ethylflo 170)	没有添加剂

表 3

实施例	润滑油的氧化劣化（１５０℃×１２００ｈ）					
	没有催化剂			黄铜（ＪＩＳ　Ｈ３２５０）		
	蒸发量(ｗｔ％)	总酸值(mgKOH／g)	粘度比	蒸发量(ｗｔ％)	总酸值(mgKOH／g)	粘度比
1	0.45	0.08	1.07	0.58	0.11	1.09
2	0.44	0.08	1.07	0.53	0.10	1.10
3	0.42	0.07	1.06	0.50	0.09	1.08
4	0.41	0.05	1.07	0.48	0.08	1.09
5	0.40	0.05	1.05	0.50	0.09	1.08
6	0.40	0.06	1.06	0.52	0.08	1.08
7	0.38	0.04	1.05	0.43	0.07	1.07
8	0.39	0.05	1.05	0.46	0.06	1.08
9	0.35	0.05	1.07	0.45	0.07	1.09
10	0.38	0.07	1.06	0.46	0.09	1.08
11	0.37	0.06	1.05	0.45	0.08	1.07
12	0.40	0.07	1.04	0.58	0.10	1.05
13	0.39	0.06	1.06	0.57	0.09	1.08
14	0.44	0.06	1.05	0.61	0.18	1.07
15	0.39	0.05	1.06	0.55	0.12	1.06
16	0.41	0.06	1.05	0.58	0.14	1.05
17	0.38	0.06	1.07	0.59	0.15	1.06
18	0.42	0.06	1.05	0.62	0.18	1.09

表 4

比较例	润滑油的氧化劣化（１５０℃×１２００ｈ）					
	没有催化剂			黄铜（ＪＩＳ　Ｈ３２５０）		
	蒸发量(ｗｔ％)	总酸值(mgKOH／g)	粘度比	蒸发量(ｗｔ％)	总酸值(mgKOH／g)	粘度比
1	0.71	0.42	1.12	0.85	0.54	1.15
2	0.75	0.39	1.09	0.86	0.41	1.13
3	0.86	0.48	1.13	0.90	0.56	1.16
4	0.87	0.50	1.11	0.91	0.63	1.18
5	0.92	0.49	1.08	1.08	0.56	1.12
6	0.89	0.68	1.14	1.09	0.78	1.20
7	0.86	0.57	1.11	1.08	0.68	1.16
8	0.84	0.61	1.08	1.10	0.73	1.14
9	0.97	0.70	1.07	1.05	0.81	1.10
10	1.20	0.79	1.13	1.66	0.88	1.19
11	1.11	0.80	1.18	1.56	0.96	1.23
12	1.08	0.97	1.20	1.51	1.05	1.28
13	1.18	0.88	1.21	1.46	0.97	1.26
14	1.46	0.96	1.22	1.72	1.04	1.29
15	1.26	0.89	1.18	1.87	1.09	1.27
16	1.18	0.97	1.24	1.78	1.13	1.30
17	1.22	1.11	1.21	1.41	1.21	1.26
18	1.17	1.01	1.24	1.59	1.16	1.29
19	1.28	0.95	1.23	1.86	1.15	1.30
20	1.12	1.21	1.25	1.40	1.42	1.28
21	1.34	1.09	1.24	1.75	1.28	1.31
22	5.53	4.15	1.45	5.89	5.02	1.59

实施例 19 ~ 36 及比较例 23 ~ 44

对使用添加表 1 的实施例 1 ~ 18 及表 2 的比较例 1 ~ 22 中所示的防氧化剂的润滑油的锂皂润滑脂进行了研究. 锂皂润滑脂的制造按下述方法进行.

在总量为 410g 的烷基二苯基醚油中加硬脂酸 180g, 边搅拌边加热至完全溶解的温度 (80 ~ 90 ℃), 在该温度下添加氢氧化锂 28g 和热水 56g 的混合物, 搅拌下于 95 ~ 100 ℃经过 1 小时皂化反应. 然后, 搅拌下加热至约 210 ℃保持 5 分钟后, 加多元醇酯油 410g, 搅拌冷却. 将它作为基础润滑脂.

取 891g 这种基础润滑脂, 添加 9g 防氧化剂, 搅拌下加热至 100 ℃后, 搅拌冷却至室温. 然后, 用三辊碾磨机混炼 2 ~ 3 次, 制备 NLGI 稠度等级为 NO.2 的锂皂润滑脂. 将这种锂皂润滑脂涂覆在玻璃板及黄铜板上, 经温度为 150 ℃, 1200 小时的加热劣化试验后, 测定经萃取的基础润滑油的总酸值、粘度比, 评价润滑脂的氧化劣化. 并且, 用滚动轴承的加速润滑寿命试验评价润滑性能. 表 5 中示出实施例 19 ~ 36 及比较例 23 ~ 44 的结果.

实施例 37 ~ 54 及比较例 45 ~ 49

对使用表 1 的实施例 1 ~ 18 及表 6 中所示出的比较例 45 ~ 49 的润滑油的锂配合物皂进行了研究.

表 5

	No.	润滑脂的氧化劣化(150℃×1200h)				润滑寿命(h)
		无催化剂		黄铜(JIS H3250)		
		总酸值(mgKOH/g)	粘度比	总酸值(mgKOH/g)	粘度比	
实施例	19	0.10	1.08	0.14	1.10	520
	20	0.11	1.09	0.15	1.11	—
	21	0.09	1.08	0.13	1.11	654
	22	0.08	1.09	0.13	1.12	—
	23	0.07	1.09	0.15	1.12	568
	24	0.08	1.08	0.14	1.11	—
	25	0.08	1.08	0.14	1.10	657
	26	0.09	1.08	0.15	1.11	—
	27	0.09	1.09	0.16	1.13	593
	28	0.11	1.10	0.18	1.15	—
	29	0.12	1.11	0.19	1.16	574
	30	0.10	1.10	0.17	1.17	—
	31	0.09	1.08	0.15	1.11	568
	32	0.26	1.10	0.34	1.17	528
	33	0.21	1.09	0.27	1.16	567
	34	0.23	1.10	0.26	1.15	570
	35	0.26	1.13	0.31	1.19	510
	36	0.27	1.12	0.36	1.18	505
比较例	23	0.45	1.17	0.51	1.20	—
	24	0.44	1.13	0.56	1.18	285
	25	0.51	1.16	0.66	1.19	—
	26	0.54	1.17	0.62	1.22	310
	27	0.51	1.11	0.66	1.20	—
	28	0.70	1.17	0.82	1.21	295
	29	0.61	1.15	0.73	1.28	—
	30	0.67	1.13	0.73	1.25	312
	31	0.76	1.13	0.82	1.26	—
	32	0.82	1.18	0.95	1.25	305
	33	0.83	1.21	0.96	1.25	—
	34	1.03	1.25	1.17	1.38	229
	35	0.95	1.24	1.09	1.33	—
	36	1.05	1.26	1.14	1.36	295
	37	0.93	1.24	1.18	1.40	—
	38	1.01	1.30	1.17	1.42	236
	39	1.16	1.29	1.29	1.35	—
	40	1.05	1.28	1.17	1.41	240
	41	1.04	1.27	1.25	1.40	—
	42	1.27	1.29	1.37	1.32	230
	43	1.14	1.28	1.30	1.51	—
	44	4.25	1.76	5.39	1.88	210

表 6

比较例	基础油（混合比５０：５０）	防氧化剂
４５	三羟甲基丙烷三庚酸酯/聚—α—链烯烃	二丁基二硫代氨基甲酸镍，（ノクラックNBC）
４６	烷基二苯基醚/聚—α—链烯烃	
４７	矿物油/聚—α—链烯烃	
４８	三羟甲基丙烷三庚酸酯/聚—α—链烯烃	烷基化苯基—α—萘胺（イルガノックスＬ０６）
４９	烷基二苯基醚/聚—α—链烯烃	2,2′—亚甲基双(4—乙基—6—叔丁酚)(ノクラックNS－5)

锂配合物皂润滑脂的制造按下述方法进行.

在总量为 435g 的烷基二苯基醚油中加 12 - 羟基硬脂酸 106.6g 和壬二酸 23.4g、搅拌下加热溶解至 80 ~ 90 ℃. 在该温度下添加氢氧化锂 26.1g 和热水 52.2g 的混合物，搅拌下于 95 ~ 100 ℃进行 1 小时的皂化反应. 然后边搅拌边加热直至约 210 ℃保持 5 分钟，加多元醇酯油 435g、搅拌冷却. 将它作为基础润滑脂.

取这种基础润滑脂 891g，添加 9g 防氧化剂，边搅拌边加热至 100 ℃后，搅拌冷却至室温. 然后，用三辊碾磨机混炼 2 ~ 3 次. 制备 NLGI 稠度分级为 NO.2 的锂配合物皂润滑脂. 对这种锂配合物皂进行与实施例 19 同样的加热劣化试验及加速润滑寿命试验. 其结果示于表 7 中.

表 7

	No.	润滑脂的氧化劣化(150℃×1200h)				润滑寿命(h)
		无催化剂		黄铜(JIS H3250)		
		总酸值(mgKOH/g)	粘度比	总酸值(mgKOH/g)	粘度比	
实施例	37	0.10	1.09	0.14	1.10	545
	38	0.09	1.08	0.15	1.10	—
	39	0.10	1.08	0.14	1.11	640
	40	0.09	1.08	0.13	1.11	—
	41	0.07	1.09	0.14	1.12	672
	42	0.08	1.08	0.14	1.10	—
	43	0.09	1.09	0.15	1.10	650
	44	0.09	1.08	0.15	1.12	—
	45	0.10	1.08	0.15	1.11	620
	46	0.12	1.09	0.18	1.14	—
	47	0.11	1.10	0.18	1.16	615
	48	0.10	1.10	0.17	1.16	—
	49	0.09	1.09	0.16	1.14	645
	50	0.26	1.13	0.31	1.17	531
	51	0.24	1.10	0.30	1.15	570
	52	0.23	1.11	0.28	1.14	598
	53	0.26	1.11	0.30	1.15	580
	54	0.28	1.13	0.35	1.19	568
比较例	45	0.61	1.14	0.72	1.23	310
	46	0.65	1.13	0.71	1.24	325
	47	0.73	1.17	0.80	1.23	317
	48	1.01	1.28	1.11	1.42	324
	49	1.04	1.23	1.15	1.4	308

实施例 55 ~ 72 及比较例 50 ~ 54

这些例子是使用与表 1 的实施例 1 ~ 18 及表 6 中所示出的比较例 45 ~ 49 相同润滑油的双脲类润滑脂.

双脲润滑脂按下述方法制造.

在 420g 烷基二苯基醚油中加 4，4'－二苯基甲烷二氰酸酯 78.8g，搅拌下加热溶解直至 70 ~ 75 ℃. 于 70 ~ 75 ℃添加在 420g 多元醇酯油中溶解有辛胺 81.2g 的混合物，搅拌下于 95 ~ 100 ℃反应 1 小时. 然后边搅拌边加热直至 170 ℃. 保持 30 分钟后，搅拌冷却至室温. 将它规定为基础润滑脂.

取 891g 这种润滑脂，添加 9g 混合防氧化剂，搅拌下加热至 100 ℃后，搅拌冷却至室温. 然后，用三辊碾磨机混炼 2 ~ 3 次. 制备 NLGI 稠度分级为 No.2 的双脲润滑脂. 对这种双脲润滑脂进行与实施例 19 同样的加热劣化试验及加速润滑寿命试验. 将其结果示于表 8 中.

实施例 73 ~ 84

将季戊四醇四庚酸酯（ CIBA － GEIGY 社制 レオルーブ LP3200 ）和二烷基四苯基醚（（株）松村研究社制: S － 3230 ）按 50 ： 50 的重量比配合而成的基础油中添加由表 9 中示出的防氧化剂（ A ）二烷基二硫代氨基甲酸盐类化合物和（ B ）芳香族胺类化合物组合，两者按 50 ： 50 重量比配合而成的混合防氧化剂 1 重量%，按与实施例 19 同样方法制备锂皂润滑脂. 将该润滑脂按 3mm 的厚度涂覆在黄铜板上，在温度为 150 ℃时进行 1200 小时的加热劣化试验. 从加热劣化润滑脂中萃取基础油后测定总酸值及粘度比. 将其结果示于表 9 中.

表 8

	No.	润滑脂的氧化劣化(150℃×1200h)				润滑寿命(h)
		无催化剂		黄铜(JIS H3250)		
		总酸值(mgKOH/g)	粘度比	总酸值(mgKOH/g)	粘度比	
实施例	55	0.10	1.07	0.14	1.10	580
	56	0.11	1.08	0.14	1.10	—
	57	0.08	1.07	0.12	1.11	540
	58	0.08	1.07	0.15	1.11	—
	59	0.07	1.08	0.14	1.11	545
	60	0.08	1.08	0.13	1.10	—
	61	0.08	1.09	0.13	1.10	620
	62	0.08	1.08	0.15	1.11	—
	63	0.09	1.08	0.14	1.12	—
	64	0.09	1.08	0.16	1.13	581
	65	0.11	1.09	0.17	1.13	—
	66	0.11	1.10	0.16	1.14	—
	67	0.10	1.10	0.18	1.14	670
	68	0.26	1.12	0.30	1.16	520
	69	0.24	1.11	0.27	1.15	540
	70	0.22	1.11	0.27	1.14	550
	71	0.23	1.12	0.26	1.13	530
	72	0.28	1.13	0.31	1.16	215
比较例	50	0.60	1.13	0.70	1.24	485
	51	0.63	1.14	0.70	1.22	350
	52	0.68	1.17	0.73	1.23	385
	53	1.01	1.21	1.00	1.31	400
	54	1.04	1.24	1.14	1.39	335

表 9

实施例	润滑脂的氧化劣化 （１５０℃×１２００ｈ）			
	防氧化剂 （混 合 比 ５０：５０）		黄铜（JIS H3250）	
	（Ａ） 烷基二硫代氨基甲酸盐类化合物	（Ｂ） 芳香族胺类化合物	总酸值 (mgKOH／g)	粘 度 比
７３	二甲基二硫代氨基甲酸锌	烷基化苯基—α—萘胺	０.０９	１.０７
７４	〃 钠		０.１５	１.０８
７５	〃 铜		０.１７	１.０８
７６	二乙基二硫代氨基甲酸锌		０.０７	１.０７
７７	〃 钠		０.１０	１.０８
７８	〃 镍		０.１１	１.０８
７９	〃 铁		０.１６	１.０９
８０	〃 硒		０.１３	１.０９
８１	〃 碲		０.１３	１.０９
８２	二丁基二硫代氨基甲酸锌		０.０９	１.０７
８３	〃 钠		０.１４	１.０８
８４	〃 镍		０.０９	１.０７

实施例 85 - 90

将一烷基三苯基醚（（株）松村研究所社制： S - 3102）和三羟甲基丙三酯（配合物型多元醇酯、 CIBA - GEIGY 社制:レオルーブ LT451）按 50 ： 50 的重量比配合而成的基础油中添加由表 10 中示出的防氧化剂（ A ）二烷基二硫代氨基甲酸盐类化合物二丁基二硫代氨基甲酸镍（ノクラック NBC： 大内新兴化学（株）制和（ B ）芳香族胺类化合物苯基 - α - 萘胺（ノクラック PA： 大内新兴化学（株）制）、烷基化苯基 - α - 萘胺（イルガノックス L06： CIBA GEIGY 社制）、辛基二苯胺（ノクラック AD - F： 大内新兴化学（株）制）、二壬基二苯胺（ BANLUBE DND： Vanderbilt 社制）、烷基化二苯胺（イルガノックス L57： CIBA GEIGY 社制）及 N， N' - 二苯基 - 对苯二胺（ノクラック DP： 大内新兴化学（株）制）的组合按 50 ： 50 重量比组合而成的混合防氧化剂 1 重量%，按与实施例 37 相同的方法制备锂配合物皂润滑脂。对该润滑脂进行与实施例 19 同样的加热劣化试验及加速润滑寿命试验。将其结果示于表 10 中。

表 10

实施例	润滑脂的氧化劣化（150℃×1200h）				润滑寿命（h）
	防氧化剂（混合比 50:50）		黄铜（JIS H3250）		
	（A）烷基二硫代氨基甲酸盐类化合物	（B）芳香族胺类化合物	总酸值（mgKOH/g）	粘度比	
85	二丁基二硫代氨基甲酸镍	苯基—α—萘胺	0.08	1.08	533
86		烷基化苯基—α—萘胺	0.06	1.06	655
87		辛基二苯胺	0.06	1.07	635
88		二壬基二苯胺	0.07	1.09	630
89		烷基化二苯胺	0.08	1.08	640
90		N,N′—二苯基—对苯二胺	0.08	1.09	610

实施例 91 ~ 111 及比较例 55 ~ 60

将一烷基四苯基醚（（株）松村研究所： S - 3101 ）和季戊四醇三酯（配合物型多元醇酯， CIBA - GEIGY 社制:ルオルーブ LPE 602 ）按 50 ： 50 的重量比配合而成的基础油中添加将防氧化剂（ A ）二烷基二硫代氨基甲酸盐类化合物和（ B ）芳香族胺类化合物按表 11 及表 12 中所示比例的混合防氧化剂 1 重量%，按与实施例 37 相同方法制备锂配合物皂润滑脂。对该润滑脂进行与实施例 73 相同的加热劣化试验。表 11 中示出实施例 91 ~ 111 的结果，表 12 中示出比较例 55 ~ 60 的结果。

实施例 112

将季戊四醇四酯（配合物型多元醇酯;アテカファインケミカル 社制: エフコルーブ 100Z ）和烷基二苯基醚（（株）松村研究所社制:モレスコハイルーブLB - 100（按 50 ： 50 的重量比配合而成的基础油中添加按表 13 中示出的比例组合而成的混合防氧化剂 0.1~8 重量%，按与实施例 37 同样的方法制备锂配合物皂润滑脂。对该润滑脂进行与实施例 73 同样的加热劣化试验。将其结果列入表 13 中。

表 11

润滑脂的氧化劣化 (150℃×1200h)								
实施例	防氧化剂 (混合比)						黄铜 (JIS H3250)	
	(A) 烷基二硫代氨基甲酸盐类化合物			(B) 芳香族胺类化合物			总酸值 (mgKOH/g)	粘度比
	二甲基二硫代氨基甲酸锌	二甲基二硫代氨基甲酸钠	二丁基二硫代氨基甲酸镍	苯基—α—萘胺	烷基化苯基—α—萘胺	烷基化二苯胺		
91	10			90			0.10	1.06
92	50			50			0.08	1.06
93	90			10			0.10	1.07
94		10			90		0.08	1.07
95		50			50		0.07	1.06
96		90			10		0.10	1.06
97			10			90	0.10	1.07
98			50			50	0.06	1.06
99			90			10	0.09	1.07
100	10				90		0.09	1.07
101	90				10		0.08	1.06
102	10					90	0.08	1.07
103	90					10	0.09	1.08
104		10		90			0.07	1.07
105		90		10			0.08	1.08
106		10				90	0.09	1.08
107		90				10	0.08	1.07
108			10	90			0.10	1.08
109			90	10			0.09	1.07
110			10		90		0.06	1.07
111			90		10		0.07	1.06

表 12

对比例	润滑脂的氧化劣化 （150℃×1200h）							
	防氧化剂 （混合比）						黄铜（JIS H3250）	
	（A）烷基二硫代氨基甲酸盐类化合物			（B）芳香族胺类化合物			总酸值（mgKOH／g）	粘度比
	二甲基二硫代氨基甲酸锌	二甲基二硫代氨基甲酸钼	二丁基二硫代氨基甲酸镍	苯基—α—萘胺	烷基化苯基—α—萘胺	烷基化二苯胺		
55	5			95			0.31	1.11
56	95			5			0.29	1.13
57		5			95		0.29	1.13
58		95			5		0.32	1.12
59			5			95	0.35	1.13
60			95			5	0.28	1.15

表 13

润滑脂的氧化劣化（150℃×1200h）														
实施例 112 防氧化剂 （混合比 wt%）		总酸值（mgKOH/g）							粘度比					
		0.1	0.2	0.5	2.0	5.0	6.0	8.0	0.1	0.2	0.5	2.0	5.0	6.0	8.0
二甲基二硫代氨基甲酸锌 苯基—α—萘胺	(10) (90)	0.29	0.15	0.08	0.07	0.07	0.06	0.06	1.23	1.15	1.07	1.06	1.05	1.05	1.05
二甲基二硫代氨基甲酸锌 烷基化苯基—α—萘胺	(10) (90)	0.31	0.16	0.09	0.07	0.07	0.07	0.07	1.25	1.16	1.08	1.07	1.06	1.06	1.06
二丁基二硫代氨基甲酸镍 烷基化二苯胺	(10) (90)	0.35	0.17	0.08	0.07	0.06	0.06	0.06	1.26	1.17	1.09	1.08	1.07	1.06	1.06

续 1 (3)

实施例 113 - 124

使用在表 14 示出的三羟甲基丙烷三辛酯（ Reolub LT3000 ）、季戊四醇四庚酸酯（ Reolubu LP2800 ）及季戊四醇四酯（配合物型多元醇酯油；アデカファインケミカル 社制：エフコルーブ 100Z ）和烷基二苯基醚（（株）松村研究所社制：モレスコハイルーブ LB - 100 ）的基础油中添加按 50 ： 50 重量比的混合防氧化剂（ A ）二烷基二硫代氨基甲酸盐类化合物二丁基二硫代氨基甲酸镍（ノクック NBC ）和（ B ）芳香族胺类化合物烷基化苯基 - α - 萘胺（イルガノックス L06 ）为 1 重量% 的润滑油，按与实施例 19 同样方法制备锂皂润滑脂。对这种润滑脂进行与实施例 73 同样的加热劣化试验。将其结果列入表 14 中。

表 14

实施例	润滑脂的氧化劣化（150℃×1200h）					
	防氧化剂（混合比）				黄铜（JIS H3250）	
	三羟甲基丙烷三辛酯	季戊四醇四庚酸脂	季戊四醇四酯（コンプレックス型）	烷基二苯基醚（モレスコハイルーブLB-100）	总酸值（mgKOH/g）	粘度比
113	10			90	0.10	1.13
114	20			80	0.07	1.07
115	90			10	0.11	1.14
116	80			20	0.07	1.08
117		10		90	0.10	1.13
118		20		80	0.07	1.07
119		90		10	0.12	1.13
120		80		20	0.07	1.07
121			10	90	0.10	1.13
122			20	80	0.07	1.08
123			90	10	0.12	1.13
124			80	20	0.08	1.07

从实施例可清楚地看出，将矿物油、二酯油、多元醇酯油、烷基苯基醚油及多元醇酯油和烷基苯基醚油组合而成的基础油中含有将（A）烷基二硫代氨基甲酸盐类化合物和（B）芳香族胺类化合物组合而成的混合防氧化剂的润滑油，以及将使用上述润滑油的锂皂、锂配合物皂及双脲化合物用于增稠剂的润滑脂，与比较例的润滑油及润滑脂相比，即使在高温条件下其蒸发量、总酸值及粘度比的变化也很少，热氧化稳定性、润滑寿命优良，对轴承的免维修化有很大的贡献。

本发明之润滑油组合物及润滑脂组合物，即使在以前的润滑脂所不能对付的高温条件下其热稳定性及氧化稳定性也很优良，可对轴承寿命的延长及旋转机等的免维修化做出巨大贡献。