

[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 200580003510.3

[51] Int. Cl.

C10M 139/00 (2006.01)

C10M 159/12 (2006.01)

C10L 1/30 (2006.01)

C07F 5/04 (2006.01)

[43] 公开日 2007年9月12日

[11] 公开号 CN 101035882A

[22] 申请日 2005.1.19

[21] 申请号 200580003510.3

[30] 优先权

[32] 2004.1.29 [33] US [31] 60/539,590

[32] 2005.1.17 [33] US [31] 11/037,623

[86] 国际申请 PCT/US2005/003112 2005.1.19

[87] 国际公布 WO2005/073352 英 2005.8.11

[85] 进入国家阶段日期 2006.7.28

[71] 申请人 科聚亚公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 R·J·缪尔

[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 邓毅

权利要求书9页 说明书20页

[54] 发明名称

用于燃料和润滑剂的清净剂/抗氧化剂添加剂

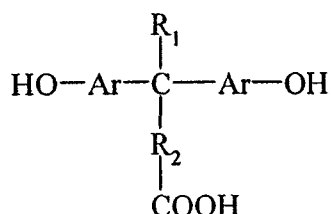
[57] 摘要

公开了一种组合物，其包括酸性有机化合物、硼化合物和碱性有机化合物的反应产物。该组合物可用作润滑剂和烃类燃料的清净剂添加剂。

1. 一种组合物，其包括酸性有机化合物、硼化合物和碱性有机化合物的反应产物。

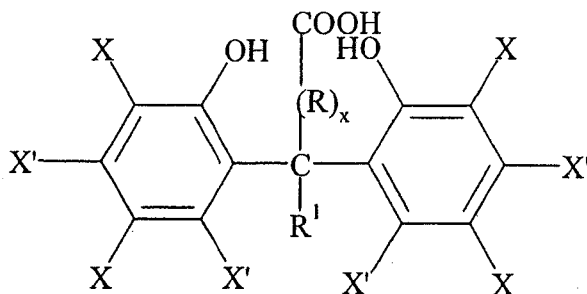
2. 权利要求1的组合物，其中酸性有机化合物选自：

- (A) 烷基取代的水杨酸，
- (B) 二取代的水杨酸，
- (C) 油溶性的羟基羧酸，
- (D) 水杨酸杯芳烃，
- (E) 含硫的杯芳烃，
- (F) 以下通式的酸：



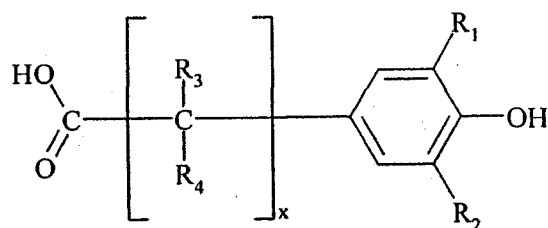
其中 R_1 是烃或卤素， R_2 是烃，和 Ar 是取代的或未取代的芳基，

(G) 以下通式的酸：



其中 X 和 X' 独立地选自氢、烃基和卤素， R 是聚亚甲基或支化或未支化的亚烷基， x 是 0 或 1，以及 R^1 是氢或烃基，

(H) 以下通式的酸：



其中 R_1 和 R_2 独立地选自氢、烷基、叔烷基和叔芳烷基，条件是 R_1 和 R_2 不同时是氢，

R_3 和 R_4 独立地选自氢、烷基、芳烷基和环烷基，和 x 是 0-24，包括端值；和

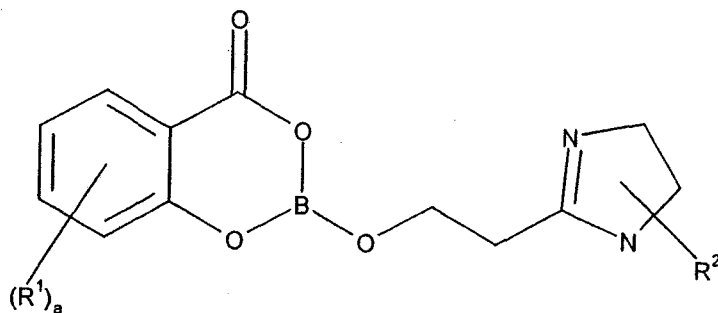
(I) 上述酸的盐。

3. 权利要求 1 的组合物，其中硼化合物选自硼酸、硼酸三烷基酯、烷基硼酸、二烷基硼酸、氧化硼、硼酸络合物、环烷基硼酸、芳基硼酸、二环烷基硼酸、二芳基硼酸，以及上述物质被烷氧基、烷基、烷基、和它们的结合所取代的产物。

4. 权利要求 1 的组合物，其中碱性有机化合物是包括 N-羟烷基结构部分的有机氮碱化合物。

5. 权利要求 1 的组合物，其中碱性有机化合物选自 N-羟烷基-哌嗪、N-羟烷基-N'-烷基哌嗪、N-羟烷基-N'-环烷基-哌嗪、N-羟烷基-N'-烷基六氢嘧啶、N-羟烷基-N'-环烷基六氢嘧啶、N-羟烷基-N'-烷基六氢哒嗪、N-羟烷基-N'-环烷基六氢哒嗪、N-羟烷基-哌啶、N-羟烷基-N'-烷基-咪唑烷、N-羟烷基-N'-环烷基-咪唑烷、N-羟烷基-吡咯烷、N-羟烷基-吡唑烷、N-羟烷基-氢化 1, 2, 3-三唑、N-羟烷基-氢化 1, 2, 4-三唑、N-羟烷基-氢化吡唑、N-羟烷基-氢化咪唑、N-羟烷基-氢化喹啉、N-羟烷基-氢化吡啶、N-羟烷基-氢化吩嗪、N-氧基烷基-N'-烷基-饱和环二嗪、N-羟烷基-N'-烷基-饱和环二嗪、和 N-烷氧基烷基-N'-烷基-饱和环二嗪。

6. 权利要求 1 的组合物，其中反应产物具有以下概括的结构式：



其中 R^1 和 R^2 独立地是所选择的烷基， a 是 1 或 2 的整数，条件是，当 a 是 2 时，该 R^1 基团独立地选择。

7. 权利要求 6 的组合物, 其中 R^1 和 R^2 基团独立地是具有 1-50 个碳原子的所选择的烃基。

8. 一种组合物, 其包括:

(A) 润滑剂, 和

(B) 酸性有机化合物、硼化合物和碱性有机化合物的至少一种反应产物。

9. 权利要求 8 的组合物, 其中酸性有机化合物选自:

(A) 烷基取代的水杨酸,

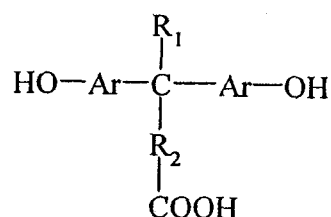
(B) 二取代的水杨酸,

(C) 油溶性的羟基羧酸,

(D) 水杨酸杯芳烃,

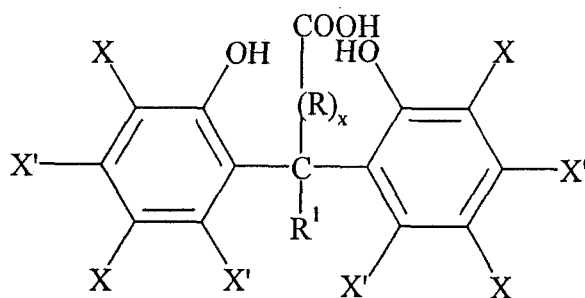
(E) 含硫的杯芳烃,

(F) 以下通式的酸:



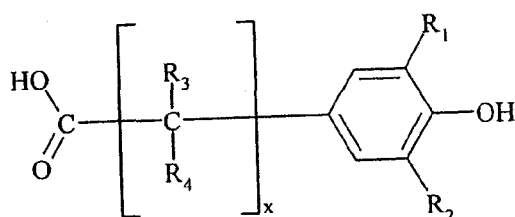
其中 R_1 是烃或卤素, R_2 是烃, 和 Ar 是取代的或未取代的芳基,

(G) 以下通式的酸:



其中 X 和 X' 独立地选自氢、烃基和卤素, R 是聚亚甲基或支化或未支化的亚烷基, x 是 0 或 1, 以及 R^1 是氢或烃基,

(H) 以下通式的酸:



其中 R_1 和 R_2 独立地选自氢、烷基、叔烷基和叔芳烷基, 条件是 R_1 和 R_2 不同时是氢,

R_3 和 R_4 独立地选自氢、烷基、芳烷基和环烷基, 和 x 是 0-24, 包括端值; 和

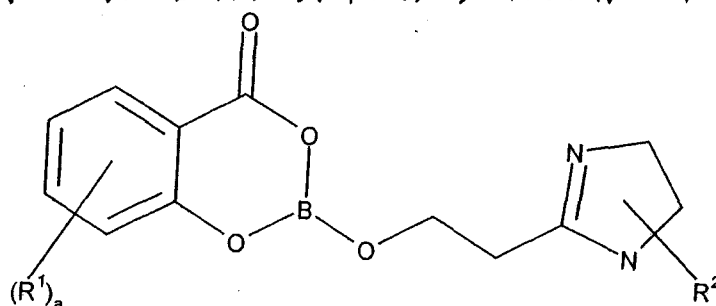
(I) 上述酸的盐。

10. 权利要求 8 的组合物, 其中硼化合物选自硼酸、硼酸三烷基酯、烷基硼酸、二烷基硼酸、氧化硼、硼酸络合物、环烷基硼酸、芳基硼酸、二环烷基硼酸、二芳基硼酸、以及上述物质被烷氧基、烷基、烷基、和它们的结合所取代的产物。

11. 权利要求 8 的组合物, 其中碱性有机化合物是包括 N-羟烷基结构部分的有机氮碱化合物。

12. 权利要求 8 的组合物, 其中碱性有机化合物选自 N-羟烷基-哌嗪、N-羟烷基-N'-烷基哌嗪、N-羟烷基-N'-环烷基-哌嗪、N-羟烷基-N'-烷基六氢嘧啶、N-羟烷基-N'-环烷基六氢嘧啶、N-羟烷基-N'-烷基六氢吡嗪、N-羟烷基-N'-环烷基六氢吡嗪、N-羟烷基-哌啶、N-羟烷基-N'-烷基-咪唑烷、N-羟烷基-N'-环烷基-咪唑烷、N-羟烷基-吡咯烷、N-羟烷基-吡唑烷、N-羟烷基-氢化 1, 2, 3-三唑、N-羟烷基-氢化 1, 2, 4-三唑、N-羟烷基-氢化吡啶、N-羟烷基-氢化吡嗪、N-羟烷基-氢化喹啉、N-羟烷基-氢化吡啶、N-羟烷基-氢化吩嗪、N-氧基烷基-N'-烷基-饱和环二嗪、N-羟烷基-N'-烷基-饱和环二嗪、和 N-烷氧基烷基-N'-烷基-饱和环二嗪。

13. 权利要求 8 的组合物，其中反应产物具有以下概括的结构式：



其中 R^1 和 R^2 独立地是所选择的烃基， a 是 1 或 2 的整数，条件是，当 a 是 2 时，该 R^1 基团独立地选择。

14. 权利要求 13 的组合物，其中 R^1 和 R^2 基团独立地是具有 1-50 个碳原子的所选择的烃基。

15. 权利要求 8 的组合物，其中润滑剂是润滑油。

16. 一种组合物，其包括：

(A) 烃类燃料，和

(B) 酸性有机化合物、硼化合物和碱性有机化合物的至少一种反应产物。

17. 权利要求 16 的组合物，其中酸性有机化合物选自：

(A) 烷基取代的水杨酸，

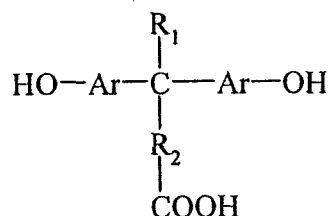
(B) 二取代的水杨酸，

(C) 油溶性的羟基羧酸，

(D) 水杨酸杯芳烃，

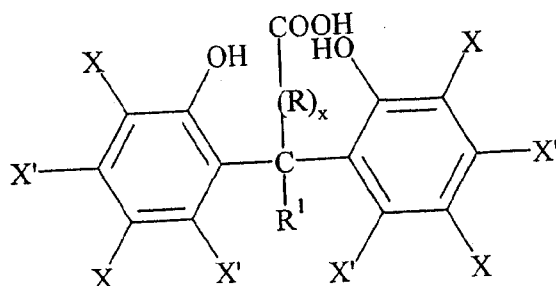
(E) 含硫的杯芳烃，

(F) 以下通式的酸：



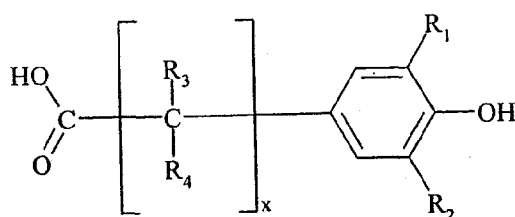
其中 R_1 是烃或卤素， R_2 是烃，和 Ar 是取代的或未取代的芳基，

(G) 以下通式的酸:



其中 X 和 X' 独立地选自氢、烃基和卤素, R 是聚亚甲基或支化或未支化的亚烷基, x 是 0 或 1, 以及 R¹ 是氢或烃基,

(H) 以下通式的酸:



其中 R₁ 和 R₂ 独立地选自氢、烃基、叔烷基和叔芳烷基, 条件是 R₁ 和 R₂ 不同时是氢,

R₃ 和 R₄ 独立地选自氢、烃基、芳烷基和环烷基, 和 x 是 0-24, 包括端值; 和

(I) 上述酸的盐。

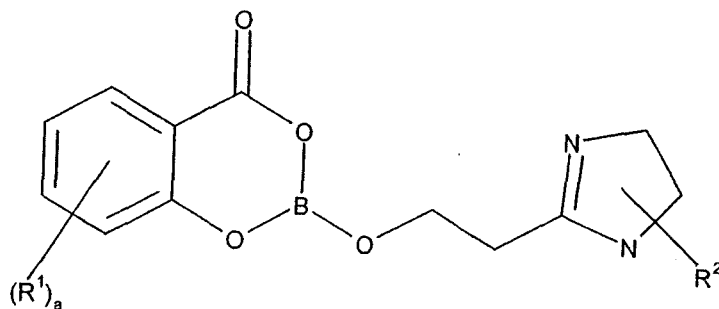
18. 权利要求 16 的组合物, 其中硼化合物选自硼酸、硼酸三烷基酯、烷基硼酸、二烷基硼酸、氧化硼、硼酸络合物、环烷基硼酸、芳基硼酸、二环烷基硼酸、二芳基硼酸, 以及上述物质被烷氧基、烷基、烷基、和它们的结合所取代的产物。

19. 权利要求 16 的组合物, 其中碱性有机化合物是包括 N-羟烷基结构部分的有机氮碱化合物。

20. 权利要求 16 的组合物, 其中碱性有机化合物选自 N-羟烷基-哌嗪、N-羟烷基-N'-烷基哌嗪、N-羟烷基-N'-环烷基-哌嗪、N-羟烷基-N'-烷基六氢嘧啶、N-羟烷基-N'-环烷基六氢嘧啶、N-羟烷基-N'-烷基六氢哒嗪、N-羟烷基-N'-环烷基六氢哒嗪、N-羟烷基-哌啶、N-羟烷基-N'-烷基-咪唑烷、N-羟烷基-N'-环烷基-咪唑烷、N-羟烷基-吡咯烷、N-羟

烷基-吡唑烷、N-羟烷基-氢化 1, 2, 3-三唑、N-羟烷基-氢化 1, 2, 4-三唑、N-羟烷基-氢化吡啶、N-羟烷基-氢化咪唑、N-羟烷基-氢化吡啶、N-羟烷基-氢化喹啉、N-羟烷基-氢化吡啶、N-羟烷基-氢化吩嗪、N-氧基烷基-N'-烃基-饱和环二嗪、N-羟烷基-N'-烃基-饱和环二嗪、和 N-烷氧基烷基-N'-烃基-饱和环二嗪。

21. 权利要求 16 的组合物，其中反应产物具有以下概括的结构式：



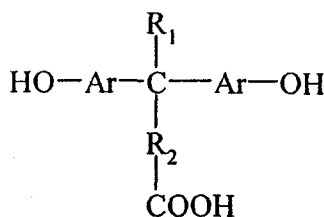
其中 R^1 和 R^2 独立地是所选择的烃基， a 是 1 或 2 的整数，条件是，当 a 是 2 时，该 R^1 基团独立地选择。

22. 权利要求 21 的组合物，其中 R^1 和 R^2 基团独立地是具有 1-50 个碳原子的所选择的烃基。

23. 一种减少内燃机中的沉积物形成的方法，其包括使用包含有效减少摩擦的量的酸性有机化合物、硼化合物和碱性有机化合物的反应产物的润滑油运转该发动机。

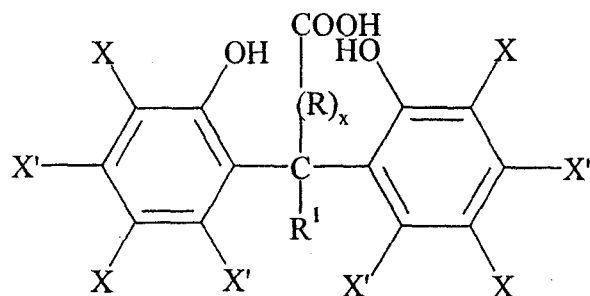
24. 权利要求 23 的方法，其中酸性有机化合物选自：

- (A) 烷基取代的水杨酸，
- (B) 二取代的水杨酸，
- (C) 油溶性的羟基羧酸，
- (D) 水杨酸杯芳烃，
- (E) 含硫的杯芳烃，
- (F) 以下通式的酸：



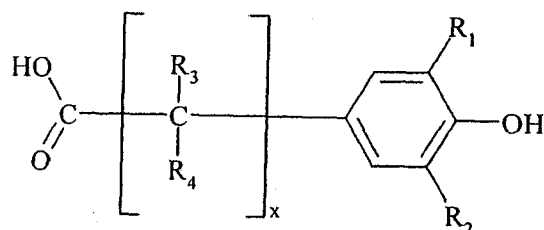
其中 R_1 是烃或卤素, R_2 是烃, 和 Ar 是取代的或未取代的芳基,

(G) 以下通式的酸:



其中 X 和 X' 独立地选自氢、烃基和卤素, R 是聚亚甲基或支化或未支化的亚烷基, x 是 0 或 1, 以及 R^1 是氢或烃基,

(H) 以下通式的酸:



其中 R_1 和 R_2 独立地选自氢、烃基、叔烷基和叔芳烷基, 条件是 R_1 和 R_2 不同时是氢,

R_3 和 R_4 独立地选自氢、烃基、芳烷基和环烷基, 和 x 是 0-24, 包括端值; 和

(I) 上述酸的盐。

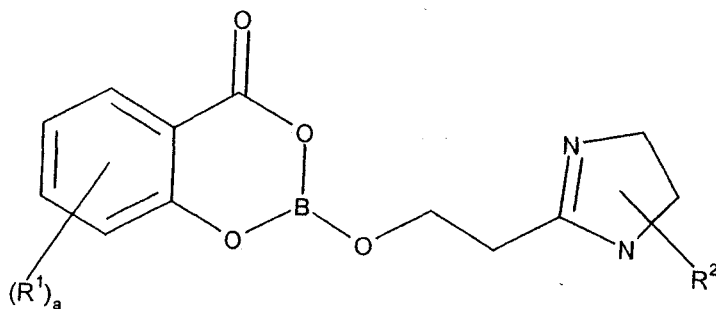
25. 权利要求 23 的方法, 其中硼化合物选自硼酸、硼酸三烷基酯、烷基硼酸、二烷基硼酸、氧化硼、硼酸络合物、环烷基硼酸、芳基硼酸、二环烷基硼酸、二芳基硼酸, 以及上述物质被烷氧基、烷基、烷基、和它们的结合所取代的产物。

26. 权利要求 23 的方法, 其中碱性有机化合物是包括 N-羟烷基结构部分的有机氮碱化合物。

27. 权利要求 23 的方法, 其中碱性有机化合物选自 N-羟烷基-哌嗪、N-羟烷基-N'-烷基哌嗪、N-羟烷基-N'-环烷基-哌嗪、N-羟烷基-N'-烷基六氢嘧啶、N-羟烷基-N'-环烷基六氢嘧啶、N-羟烷基-N'-烷基六氢吡嗪、N-羟烷基-N'-环烷基六氢吡嗪、N-羟烷基-哌啶、N-羟烷基-N'-

烷基-咪唑烷、N-羟烷基-N'-环烷基-咪唑烷、N-羟烷基-吡咯烷、N-羟烷基-吡唑烷、N-羟烷基-氯化1,2,3-三唑、N-羟烷基-氯化1,2,4-三唑、N-羟烷基-氯化咪唑、N-羟烷基-氯化吡唑、N-羟烷基-氯化喹啉、N-羟烷基-氯化吡啶、N-羟烷基-氯化吩嗪、N-氧基烷基-N'-烃基-饱和环二嗪、N-羟烷基-N'-烃基-饱和环二嗪、和N-烷氧基烷基-N'-烃基-饱和环二嗪。

28. 权利要求 23 的方法，其中反应产物具有以下概括的结构式：



其中 R^1 和 R^2 独立地是所选择的烃基， a 是 1 或 2 的整数，条件是，当 a 是 2 时，该 R^1 基团独立地选择。

29. 权利要求 28 的方法，其中 R^1 和 R^2 基团独立地是具有 1-50 个碳原子的所选择的烃基。

用于燃料和润滑剂的清净剂/抗氧化剂添加剂

本申请根据 Title 35, United States Code, § 120 要求 2004 年 1 月 29 日提交的、标题为“用于燃料和润滑剂的清净剂/抗氧化剂添加剂”的美国临时申请 No. 60/539,590 的权益。

发明背景

1. 发明领域

本发明涉及燃料(尤其烃类燃料)和润滑剂(尤其润滑油),和更具体地,涉及一类减少灰分的清净剂/抗氧化剂添加剂,该清净剂/抗氧化剂添加剂是酸性有机化合物(如烃基水杨酸)、碱性有机化合物(如有机氮碱化合物,特别地包括 N-羟烷基结构部分的那些)和硼化合物(如硼酸)的反应产物。

2. 相关技术的描述

金属清净剂代表了在配制的发动机油中的灰分的主要来源。碱土金属的磺酸盐、酚盐和水杨酸盐典型地用于现代的发动机油中以提供净化作用和碱储量。清净剂是用于汽油发动机和柴油发动机的发动机油的必要组分。燃料的不完全燃烧会产生能够导致污泥沉积的烟灰,以及碳和漆膜状(varnish)沉积物。对于柴油机燃料,在燃料中的残留硫在燃烧室中燃烧产生硫衍生的酸。这些酸在发动机中产生腐蚀和腐蚀性磨损,并且它们还加速油的降解。中性和高碱性清净剂被引入到发动机油中来中和这些酸性化合物,从而防止有害的发动机沉积物的形成和显著地延长发动机寿命。

美国专利 No. 5,330,666 公开了一种用于减少内燃机中的摩擦作用的润滑油组合物,其包括润滑油基料和所定义通式的烃基水杨酸的烷氧基化胺盐。

美国专利 No. 5,688,751 公开了通过以适合减少发动机中的活塞

沉积物的用量向发动机中供应具有润滑粘度的油和烃基取代的羟基芳族羧酸或其酯、未取代的酰胺、烃基取代的酰胺、铵盐、烃基胺盐、或单价金属盐的混合物，二冲程发动机能够被有效地润滑。供应到发动机中的混合物含有低于 0.06 wt% 的二价金属。

美国专利 No. 5,854,182 公开了通过使用醇镁和硼酸来制备具有以极其细的粒度均匀分散的硼酸镁的硼酸镁高碱性金属清净剂的方法。该制备方法包括让碱土金属的中性磺酸盐与醇镁和硼酸在无水条件下在稀释溶剂存在下进行反应，随后蒸馏以从中除去醇和一部分稀释溶剂。然后冷却硼酸化的混合物，过滤以回收硼酸镁化的金属清净剂，据说其显示出优异的清洁和分散特性、非常好的水解和氧化稳定性、和良好的极压和耐磨损的性能。

美国专利 No. 6,174,842 公开了一种润滑油组合物，其含有约 50-1000ppm 的来自油溶性和基本上不含反应活性硫的钼化合物中的钼，约 1,000-20,000ppm 的二芳基胺，和约 2,000-40,000 ppm 的酚盐。这些成分的这一组合据说为润滑油提供了改进的氧化控制和改进的沉积控制。

美国专利 No. 6,339,052 公开了一种汽油和柴油内燃机用的润滑油组合物，其包括主要部分的具有润滑粘度的油；0.1-20.0% (w/w) 的组分 A，其是从蒸馏、氢化的槽如坚果壳液得到的硫化、高碱性的苯酚钙清净剂；和 0.1-10.0% (w/w) 的组分 B，其是从槽如坚果壳液得到的具有所定义通式的二硫代磷酸的胺盐。

将前述公开文献的全部内容引入本文供参考。

发明概述

根据本发明，不含金属的清净剂和抗氧化剂是通过将酸性有机化合物、硼化合物和碱性有机化合物进行反应来制备的。

优选，该酸性有机化合物选自烷基取代的水杨酸、二取代的水杨酸、油溶性的羟基羧酸、水杨酸杯芳烃、含硫的杯芳烃和公开在美国专利 Nos. 2,933,520; 3,038,935; 3,133,944; 3,471,537; 4,828,733;

6, 310, 011; 5, 281, 346; 5, 336, 278; 5, 356, 546; 和 5, 458, 793 中的酸性结构。

优选，该碱性有机化合物是有机氮碱化合物，如包括 N-羟烷基结构部分，优选 N-羟基或烷氧基烷基杂环的化合物，如 N-羟烷基咪唑啉、N-烷氧基烷基咪唑啉、或 N-羟烷基哌嗪。其它杂环类化合物可以是吡咯烷、哌啶、咪唑烷、吡唑烷，以及吡啶、吡嗪、喹啉等的衍生物。油溶性的和水溶性的链烷醇胺，包括聚合的链烷醇胺，如描述在美国专利 No. 3, 692, 680 中的那些也可以使用。

该硼化合物可以例如是硼酸、硼酸三烷基酯(其中该烷基优选各自包括 1-4 个碳原子)、烷基硼酸、二烷基硼酸、氧化硼、硼酸络合物、环烷基硼酸、芳基硼酸、二环烷基硼酸、二芳基硼酸，或这些被烷氧基、烷基、和/或烷基取代的产物等。

当使用成漆板焦化试验评价时，该反应产物为油提供优异的净化和清洁度；和当使用压力差示扫描量热法 (PDSC) 评价时，其可以提供优异的抗氧化特性。

更具体地，本发明涉及一种包括酸性有机化合物、硼化合物和碱性有机化合物的反应产物的组合物。

在另一个方面，本发明涉及一种组合物，其包括：

(A) 润滑剂，和

(B) 酸性有机化合物、硼化合物和碱性有机化合物的至少一种反应产物。

在仍然另一个方面，本发明涉及一种组合物，其包括：

(A) 烃类燃料，和

(B) 酸性有机化合物、硼化合物和碱性有机化合物的至少一种反应产物。

在又一个方面，本发明涉及一种减少内燃机中的沉积物形成的方法，其包括使用包含有效减少摩擦的量的酸性有机化合物、硼化合物和碱性有机化合物的反应产物的润滑油运转该发动机。

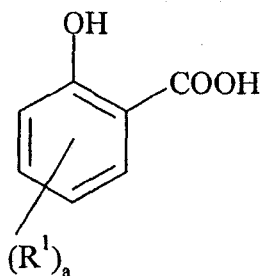
优选实施方案的描述

本发明涉及包括含硼的添加剂的润滑剂或燃料组合物，尤其润滑剂组合物，该添加剂在内燃机油中提供改进的净化和氧化稳定性。该润滑剂组合物包括(a)主要量的润滑剂，例如，润滑油，和(b)次要量的添加剂，该添加剂是酸性有机化合物、碱性有机化合物和硼化合物的反应产物。

酸性有机化合物

用于本发明的实施中的酸性有机化合物包括，但不限于，烷基取代的水杨酸、二取代的水杨酸、油溶性的羟基羧酸、水杨酸杯芳烃、含硫的杯芳烃、和在美国专利 Nos. 2, 933, 520; 3, 038, 935; 3, 133, 944; 3, 471, 537; 4, 828, 733; 6, 310, 011; 5, 281, 346; 5, 336, 278; 5, 356, 546; 和 5, 458, 793 中公开的酸性结构。

用于本发明的实施中的取代的水杨酸是可以商购的或可通过在现有技术例如美国专利 No. 5, 023, 366 中已知的方法来制备。这些水杨酸具有以下通式：



其中 R^1 是烃基，优选具有 1-30 个碳原子，和 a 是 1 或 2 的整数。其中 a 是 2 时，该 R^1 基团可以独立地选择，即，它们可以是相同的或不同的。

在这里使用的术语“烃基”包括烃基和基本上的烃基。“基本上的烃”描述了含有不会改变该基团的主要烃性质的杂原子取代基的烃基。

烃基的例子包括下列这些：

(1) 烃取代基，即，脂族(例如，烷基或烯基)、脂环族(例如，环烷基，环烯基)取代基，芳族取代基，芳族-、脂族-、和脂环族-取代

的芳族取代基等，以及环状取代基，其中该环通过该分子的另一部分来构成(即，例如，任何两个所指明的取代基可以一起形成脂环族基团)；

(2) 取代的烃取代基，即，含有在本发明的上下文内不会改变该取代基的主要烃性质的非烃基团的那些取代基；本领域中的技术人员知道此类基团(例如，卤素、羟基、巯基、硝基、亚硝基、硫氧基等)；

(3) 杂原子取代基，即，尽管在本发明的上下文内具有主要的烃属性，但含有在另外由碳原子组成的环或链中存在的除碳原子之外的原子的取代基(例如，烷氧基或烷硫基)。合适的杂原子对于本领域中的普通技术人员是显而易见的，并且包括，例如，硫、氧、氮，和诸如，例如，吡啶基、咪唑基、噻吩基、咪唑基等的取代基。优选地，对于每十个碳原子在烃基中存在不超过约2个，更优选不超过1个的杂原子取代基。最优选地，在烃基中没有此类杂原子取代基，即，烃基是纯粹的烃。

在如上所述的通式中， R^1 是烃基。 R^1 的例子包括，但不限于：

未取代的苯基；

被一个或多个烷基，如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、上述基团的异构体等取代的苯基；

被一个或多个烷氧基，如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、上述基团的异构体等取代的苯基；

被一个或多个烷基氨基或芳基氨基取代的苯基；

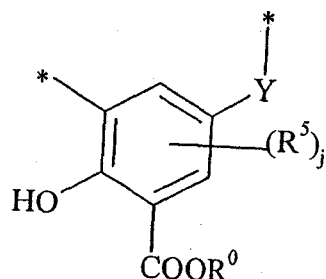
萘基和烷基取代的萘基；

含有1-50个碳原子的直链或支链的烷基或烯基，包括，但不限于：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、油基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、三十烷基、三十五烷基、四十烷基、五十烷基、上述基团的异构体等；和

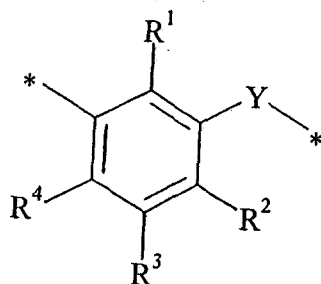
环烷基，如环戊基、环己基、环庚基、环辛基和环十二烷基。

应该指出，这些水杨酸衍生物可以是单取代的或二取代的，即，当通式中的 a 分别等于 1 或 2 时。

水杨酸杯芳烃，例如描述在美国专利 No. 6, 200, 936 中的那些(将其公开内容全部引入本文供参考)能够用作本发明的酸化合物。此类杯芳烃包括，但不限于以下的环状化合物：其包括 m 个通式 (Ia) 的单元：



和 n 个通式 (Ib) 的单元：



结合在一起以形成环，其中各 Y 是在各单元中可以相同或不同的二价桥连基团； R^0 是 H 或具有 1-6 个碳原子的烷基； R^5 是 H 或具有 1-60 个碳原子的烷基；和 j 是 1 或 2； R^3 是氢、烃基或杂原子取代的烃基；或 R^1 是羟基和 R^2 与 R^4 独立地是氢、烃基或杂原子取代的烃基，或 R^2 与 R^4 是羟基和 R^1 是氢、烃基或杂原子取代的烃基； m 是 1-8； n 至少是 3，和 $m + n$ 是 4-20。

当在环中存在一个以上的水杨酸单元(即， $m > 1$)时，该水杨酸单元(通式 (Ia)) 和酚单元(通式 (Ib)) 无规地分布，虽然这并不排除在一些环中有一起结合成一排的数个水杨酸单元的可能性。

各 Y 可以独立地由通式 $(CHR^6)_d$ 表示，其中 R^6 是氢或烃基和 d 是至少为 1 的整数。在一个实施方案中， R^6 含有 1-6 个碳原子，和在一个实施方案中，其是甲基。在一个实施方案中， d 是 1-4。 Y 可以任选地在多至 50% 的该单元之中是硫而不是 $(CHR^6)_d$ ，使得在该分子中引入的

硫的量可多至 50 mol%。在一个实施方案中，硫的量是在 8-20 mol% 之间，和在一个实施方案中该化合物是不含硫的。

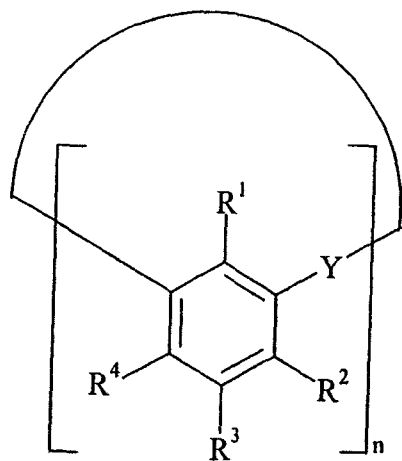
为了方便起见，这些化合物有时被称为“salixarene”和它们的金属盐被称为“salixarate”。

在一个实施方案中，Y 是 CH_2 ； R^1 是羟基； R^2 和 R^4 独立地是氢、烷基或杂原子取代的烷基； R^3 是烷基或杂原子取代的烷基； R^0 是 H； R^5 是具有 6-50 个碳原子，优选 4-40 个碳原子，更优选 6-25 个碳原子的烷基；和 $m+n$ 具有至少 5、优选至少 6、更优选至少 8 的值，其中 m 是 1 或 2。优选， m 是 1。

在另一个实施方案中， R^2 和 R^4 是氢； R^3 是烷基，优选具有多于 4 个碳原子，更优选多于 9 个碳原子的烷基； R^5 是氢； $m+n$ 是 6-12；和 m 是 1 或 2。

对于杯芳烃的综述，参见“Monographs in Supramolecular Chemistry” (C. David Gutsche, Series Editor-J. Fraser Stoddart)，由 Royal Society of Chemistry, 1989 出版。具有一个或多个取代基羟基的杯芳烃包括同系杯芳烃 (homocalixarene)、氧杂杯芳烃 (oxacalixarene)、同系氧杂杯芳烃 (homooxacalixarene)、和杂杯芳烃 (heterocalixarene)。

含硫的杯芳烃，例如描述在美国专利 No. 6, 268, 320 中的那些 (将其公开内容全部引入本文供参考) 也可以用作本发明的酸化合物。此类杯芳烃包括，但不限于由通式 (II) 表示的化合物：



其中在通式(II)中: Y 是二价桥连基团, 所述桥连基团的至少一个是硫原子; R^3 是氢或烷基; R^1 是羟基和 R^2 与 R^4 独立地是氢或烷基, 或 R^2 与 R^4 是羟基和 R^1 是氢或烷基; 和 n 是数值至少为 4 的数。

在通式(II)中, Y 是二价桥连基团或硫原子, 前提条件是至少一个 Y 基团是硫原子。该二价桥连基团, 当不是硫原子时, 可以是具有 1-18 个碳原子, 和在一个优选的实施方案中, 具有 1-6 个碳原子的二价烷基或二价杂原子取代的烷基。杂原子可以是 -O-、-NH-、或 -S-。n 是具有数值典型地至少为 4, 优选 4-12, 更优选 4-8 的整数。在一个实施方案中, n-2 到 n-6 个的该 Y 基团是硫原子, 在另一个实施方案中, n-3 到 n-10 个的该 Y 基团是硫原子, 和在第三个实施方案中, 该 Y 基团之一是硫原子。优选, 在杯芳烃中引入的硫的量是在 5-50 mol% 之间, 使得在通式(II)中的 5-50% 的基团 Y 是硫原子。更优选, 硫的量是在 8-20 mol% 之间。

在一个实施方案中, 当 Y 不是硫原子时, 其是由通式 $(CHR^6)_d$ 表示的二价基团, 其中 R^6 是氢或烷基和 d 是至少为 1 的整数。 R^6 优选是具有 1-18 个碳原子, 更优选 1-6 个碳原子的烷基。例子包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、上述基团的异构体等。优选, d 是 1-3, 更优选 1-2, 和最优选, d 是 1。如以上所定义的, 该术语“烷基”包括杂原子取代的烷基, 和优选是其中该杂原子(典型地 -O-、-NH-、或 -S-) 插入到碳原子的链中的那些, 例子是具有 2-20 个碳原子的烷氧基-烷基。

R^3 是氢或烷基, 后者可以衍生自聚烯烃, 例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、或聚异丁烯, 或聚烯烃共聚物, 例如乙烯/丙烯共聚物。 R^3 的例子包括十二烷基和十八烷基。杂原子, 如果存在的话, 能够再次是 -O-、-NH-、或 -S-。这些烷基优选具有 1-20 个碳原子, 更优选 1-6 个碳原子。

R^1 是羟基和 R^2 与 R^4 独立地是氢或烷基, 或者 R^2 与 R^4 是羟基和 R^1 是氢或烷基。在一个实施方案中, 在该通式(II)中 R^1 是氢, R^2 和 R^4 是

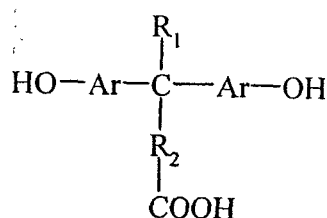
羟基，和 R^3 是氢或烷基，和该杯芳烃是 resorcinarene。该烷基优选具有 1-24 个碳原子，更优选 1-12 个碳原子。杂原子，当存在时，可以是 -O-、-NH-、或 -S-。

在一个实施方案中，Y 是硫或 $(CR^7R^8)_n$ ，其中 R^7 和 R^8 中的一个为氢和另一个为氢或烷基； R^2 和 R^4 独立地为氢或烷基， R^3 是烷基；n 是 6；和 e 至少是 1，优选 1-4，更优选 1。优选， R^2 和 R^4 是氢，和 R^3 是烷基，优选是具有大于 4，更优选大于 9，最优选大于 12 个碳原子的烷基；和 R^7 或 R^8 中的一个为氢和另一个为氢或烷基，优选氢。

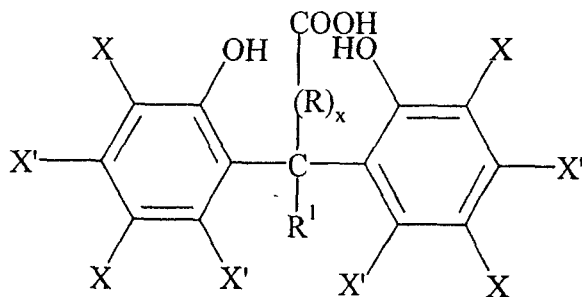
上述含硫的杯芳烃典型地具有低于 1880 的分子量。优选，该含硫的杯芳烃的分子量是 460-1870，更优选 460-1800，最优选 460-1750。

描述在美国专利 Nos. 2,933,520; 3,038,935; 3,133,944; 3,471,537; 4,828,733; 5,281,346; 5,336,278; 5,356,546; 5,458,793; 和 6,310,011 (将它们的公开内容全部引入本文供参考) 中的酸也可以用作本发明的酸化化合物。

更具体地，此类酸包括，但不限于以下通式的化合物：



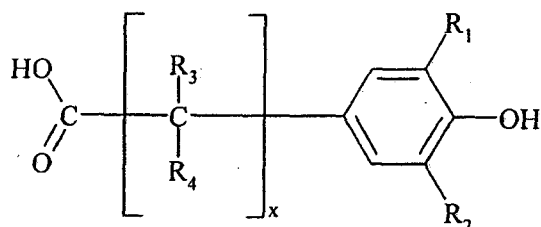
其中 R_1 是烃或卤素， R_2 是烃，Ar 是取代的或未取代的芳基。与这些类似的有用化合物包括 3,5,3',5'-四取代的 4,4'-二羟甲基羧酸，以下通式的酸：



其中 X 和 X' 独立地选自氢、烷基、卤素，R 是聚亚甲基或支化或未支化的亚烷基，和 x 是 0 或 1 (即，当 x 是零时，R 不存在；和当 x

是1时, R存在), 和 R¹是氢或烃基。

描述在美国专利 Nos. 5, 281, 346; 5, 336, 278; 5, 356, 546; 5, 458, 793; 和 6, 310, 011 中的酸和盐与以上所述的类似, 并且也被考虑用于本发明的实施中, 如具有下式的那些:



其中 R₁ 和 R₂ 是氢、含有 1-18 个碳原子的烃基、或含有 4-8 个碳原子的叔烷基或芳烷基(但 R₁ 和 R₂ 不能同时是氢), R₃ 和 R₄ 独立地选自氢、烃基、芳烷基、和环烷基, 和 x = 0-24。

包括但不限于 12-羟基硬脂酸、α-羟基羧酸等的油溶性羟基羧酸也可以用作本发明的酸性化合物。

碱性有机化合物

如上所述, 可用于本发明的实施中的碱性有机化合物优选是有机氮碱化合物, 如包括 N-羟烷基结构部分, 优选 N-羟基或 N-烷氧基烷基杂环的那些化合物, 如 N-羟烷基咪唑啉、N-烷氧基烷基咪唑啉、和 N-羟烷基哌嗪。在本发明的范围内的其它杂环类化合物包括, 但不限于: 吡咯烷、哌啶、咪唑烷、吡唑烷, 以及吡啶、咪唑、喹啉等的衍生物。也可以使用水溶性和油溶性的链烷醇胺, 其中包括聚合的链烷醇胺在内, 如描述在美国专利 No. 3, 692, 680 中的那些。此类聚合的链烷醇胺能够通过使合适的胺与表氯醇化合物反应来制备。美国专利 No. 3, 189, 652 公开了此类反应, 其中用作反应物的胺选自含有 12-40 个碳原子的脂族伯胺以及 N-脂族基多胺, 其中包括 N-烷基-1, 3-二氨基-丙烷(其中该烷基含有至少 12 个碳原子)、和 N-脂族基乙二胺、N-脂族基二氨基-丁烷、-戊烷、-己烷, 和类似物, 其中该脂族基含有 12-40 个碳原子。

可用于本发明的实施中的其它有机氮碱化合物包括, 但不限于公

开在美国专利 Nos. 3,446,808; 3,673,186; 3,787,416 中的那些; 将它们的公开内容全部引入本文供参考。此类化合物包括, 例如, N-羟烷基-哌嗪、N-羟烷基-N'-烷基哌嗪、N-羟烷基-N'-环烷基-哌嗪、N-羟烷基-N'-烷基六氢嘧啶、N-羟烷基-N'-环烷基六氢嘧啶、N-羟烷基-N'-烷基六氢哒嗪、N-羟烷基-N'-环烷基六氢哒嗪、N-羟烷基-哌啶、N-羟烷基-N'-烷基-咪唑烷、N-羟烷基-N'-环烷基-咪唑烷、N-羟烷基-吡咯烷、N-羟烷基-吡唑烷、N-羟烷基-氢化 1,2,3-三唑、N-羟烷基-氢化 1,2,4-三唑、N-羟烷基-氢化吡啶、N-羟烷基-氢化呋唑、N-羟烷基-氢化喹啉、N-羟烷基-氢化吡啶、N-羟烷基-氢化吩嗪、N-氧基烷基(oxyalkyl)-N'-烷基-饱和环二嗪、N-羟烷基-N'-烷基-饱和环二嗪、和 N-烷氧基烷基-N'-烷基-饱和环二嗪, 其中该烷基结构部分优选是仲烷基或环烷基。

硼化合物

该硼化合物可以例如是硼酸、硼酸三烷基酯(其中该烷基优选各自包括 1-4 个碳原子)、烷基硼酸、二烷基硼酸、氧化硼、硼酸络合物、环烷基硼酸、芳基硼酸、二环烷基硼酸、二芳基硼酸、或这些被烷氧基、烷基、和/或烷基取代的产物等。硼酸是优选的。

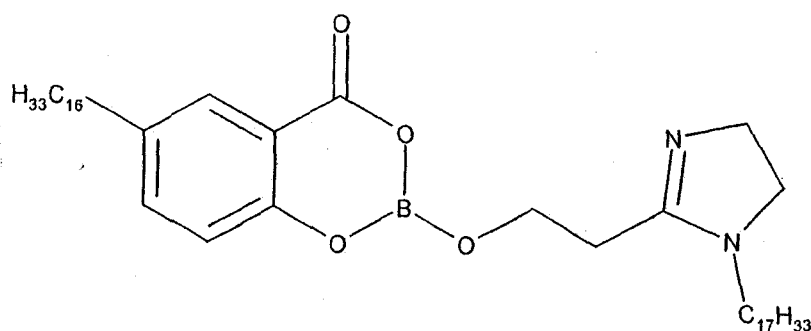
该硼化合物与本发明的酸性和碱性化合物的反应能够以任何合适的方式进行。

在一种方法中, 该酸性化合物和硼化合物在合适的溶剂存在下回流, 该溶剂包括石脑油和极性溶剂, 如水和甲醇。在足够的时间之后该硼化合物溶解, 于是缓慢地添加胺类化合物来进行中和并形成所需清净剂。稀释油能够根据需要来添加以控制粘度, 特别在由蒸馏除去溶剂的过程中。

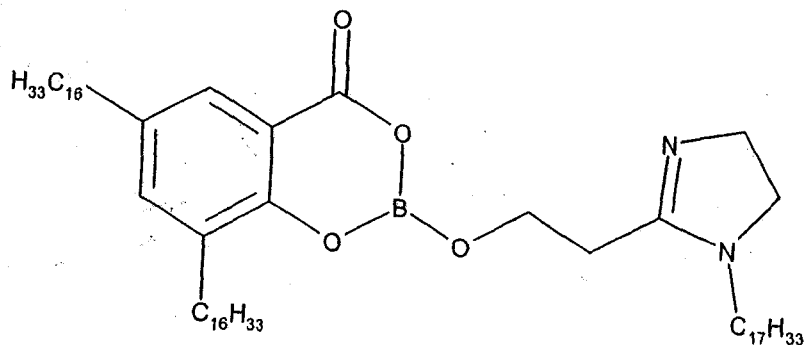
醇(其中包括脂族和芳族醇)或硫醇(其中包括脂族和芳族硫醇)能够包括在反应进料中。优选的脂族醇包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一烷醇、十二烷醇、十三烷醇、十四烷醇、十五烷醇、十六烷醇、十七烷醇、十八烷醇、十九

烷醇、二十烷醇、它们的异构体等。优选的芳族醇包括苯酚、甲酚、二甲苯酚等。醇或芳族酚结构部分可以被烷氧基或硫代烷氧基取代。优选的硫醇包括丁基硫醇、戊基硫醇、己基硫醇、庚基硫醇、辛基硫醇、壬基硫醇、癸基硫醇、十一烷基硫醇、十二烷基硫醇等，以及苯硫酚、甲苯硫酚、二甲苯基硫酚等。

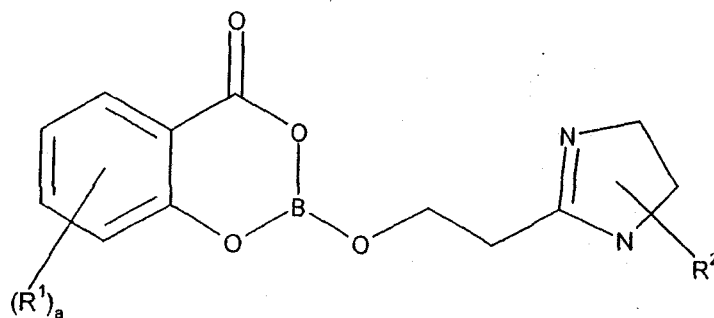
本发明的清净剂/抗氧化剂添加剂的精确结构没有完全地被理解。然而，在一个优选的实施方案中，其中 C_{16} 烷基水杨酸与羟乙基油基 (oleic) 咪唑啉 (商品) 和硼酸反应，质谱分析表明反应产物的结构是：



当 C_{16} 二烷基水杨酸用于该反应时，该分析表明下列结构式：



本领域中的技术人员将因此理解：对于本发明的这一特定方面，前述分析得到了下面概括的结构式：



其中 R^1 优选是烃基，优选烷基，优选具有 1-50 个碳原子，更优

选 12-30 个碳原子, 最优选 14-18 个碳原子, a 是 1 或 2 的整数(其中当 a 是 2 时, R^1 基团独立地选择, 即, 它们可以相同或不同), 以及 R^2 是独立选择的烃基, 优选烷基或烯基, 优选具有 1-50 个碳原子, 更优选 12-30 个碳原子, 最优选 14-18 个碳原子。

显然地, 如上所述的备选起始原料的使用将导致在本发明的范围内的不同但类似的结构。

本发明的添加剂尤其可用作许多不同的润滑油组合物和燃料组合物中的组分。该添加剂可以包括在具有润滑粘度的各种油中, 其中包括天然和合成的润滑油和它们的混合物。该添加剂可以包括在用于火花点火式和压缩点火式内燃机的曲轴箱润滑油中。该组合物也可以用于燃气发动机润滑剂、涡轮机润滑剂、自动传动液、齿轮润滑剂、压缩机润滑剂、金属加工润滑剂、液压流体、和其它润滑油和润滑脂组合物中。该添加剂也可以用于发动机燃料组合物中。

优选的是, 本发明的组合物是以约 0.01-约 15wt% 的浓度包括在这些油、燃料或润滑脂中。

与其它添加剂一起使用

本发明的添加剂能够作为目前使用的清净剂的部分或完全的替代品。它们还可以与在燃料和发动机油中典型见到的其它润滑剂添加剂联用, 如分散剂、耐磨剂、极压剂、缓蚀剂/防锈剂、抗氧化剂、消泡剂、摩擦改性剂、密封溶胀剂、破乳剂、粘度指数(VI)改进剂、金属减活剂、和倾点下降剂。参见, 例如, 描述了有用的润滑油组合物添加剂的美国专利 No. 5, 498, 809, 将其公开内容全部引入本文供参考。

分散剂的例子包括聚异丁烯琥珀酰亚胺、聚异丁烯琥珀酸酯、曼尼希碱无灰分散剂等。清净剂的例子包括磺酸、羧酸、烷基酚盐和烷基水杨酸的中性和高碱性的碱金属和碱土金属盐。

抗氧化剂的例子包括烷基化二苯胺、N-烷基化苯二胺、苯基- α -萘胺、烷基化苯基- α -萘胺、二甲基喹啉、三甲基二氢喹啉和由它们形成的低聚物组合物、受阻酚、烷基化氢醌、羟基化硫代二苯基醚、

次烷基双酚、硫代丙酸酯、二硫代氨基甲酸金属盐、1,3,4-二巯基噻二唑和衍生物、油溶性的铜化合物等。下面是此类添加剂的示例,并且可以从 Crompton Corporation 商购:尤其是 Naugalube[®] 438、Naugalube 438L、Naugalube 640、Naugalube 635、Naugalube 680、Naugalube AMS、Naugalube APAN、Naugard PANA、Naugalube TMQ、Naugalube 531、Naugalube 431、Naugard[®] BHT、Naugalube 403 和 Naugalube 420。

能够与本发明的添加剂相结合使用的耐磨添加剂的例子包括有机硼酸酯、有机亚磷酸酯、有机磷酸酯、有机含硫化合物、硫化烯烃、硫化脂肪酸衍生物(酯)、氯化石蜡、二烷基二硫代磷酸锌、二芳基二硫代磷酸锌、磷硫化(phosphosulfurized)烃等。下面是此类添加剂的示例,并且可以从 Lubrizol Corporation 商购:尤其是 Lubrizol 677A、Lubrizol 1095、Lubrizol 1097、Lubrizol 1360、Lubrizol 1395、Lubrizol 5139 和 Lubrizol 5604。

摩擦改性剂的例子包括脂肪酸酯和酰胺、有机钼化合物、二烷基二硫代氨基甲酸钼、二烷基二硫代磷酸钼、二硫化钼、三钼簇二烷基二硫代烷基甲酸盐、无硫的钼化合物等。下面的是此类添加剂的示例,并且可以从 R. T. Vanderbilt Company, Inc. 商购:尤其是 Molyvan A、Molyvan L、Molyvan 807、Molyvan 856B、Molyvan 822、Molyvan 855。下列也是此类添加剂的示例,并且可以从 Asahi Denka Kogyo K. K. 商购:尤其是 SAKURA-LUBE 100、SAKURA-LUBE 165、SAKURA-LUBE 300、SAKURA-LUBE 310G、SAKURA-LUBE 321、SAKURA-LUBE 474、SAKURA-LUBE 600、SAKURA-LUBE 700。下列也是此类添加剂的示例,并且可以从 Akzo Nobel Chemicals GmbH 商购:尤其是 Ketjen-Ox 77M、Ketjen-Ox 77TS。

消泡剂的例子是聚硅氧烷等。防锈剂的例子是聚氧化烯多元醇、苯并三唑衍生物等。粘度指数(VI)改进剂的例子包括烯烃共聚物和分散剂型烯烃共聚物等。倾点下降剂的例子是聚甲基丙烯酸酯等。

润滑剂组合物

组合物，当它们含有这些添加剂时，典型地以一种用量被掺混到基础油中，该用量使得其中所含的添加剂可以有效地提供它们的正常附带功能。这些添加剂的代表性有效量在表 1 中给出。

添加剂	优选的 wt%	更优选的 wt%
V. I. 改进剂	1-12	1-4
缓蚀剂	0.01-3	0.01-1.5
氧化抑制剂	0.01-5	0.01-1.5
分散剂	0.1-10	0.1-5
润滑油流动改进剂	0.01-2	0.01-1.5
清净剂/防锈剂	0.01-6	0.01-3
倾点下降剂	0.01-1.5	0.01-0.5
消泡剂	0.001-0.1	0.001-0.01
耐磨剂	0.001-5	0.001-1.5
密封溶胀剂	0.1-8	0.1-4
摩擦改性剂	0.01-3	0.01-1.5
润滑基础油	余量	余量

当使用其它添加剂时，虽然不是必须的，但希望制备添加剂浓缩物，其包括本发明的主题添加剂的浓缩溶液或分散液（按照下面所述的浓缩物量）与所述其它添加剂中的一种或多种（当构成添加剂混合物时，所述浓缩物在这里被称作添加剂包），从而数种添加剂能够同时被添加到基础油中以形成润滑油组合物。添加剂浓缩物在润滑油中的溶解能够通过溶剂和通过混合且伴有温和加热来促进，但这些辅助措施不是必须的。该浓缩物或添加剂包典型地被配制以含有合适量的添加剂，以便当该添加剂包与预定量的基础润滑剂掺混时，在最终配制剂中提供所需的浓度。因此，本发明的主题添加剂可以与其它所需添加

剂一起被添加到少量的基础油或其它相容性溶剂中以形成添加剂包，该添加剂包按合适的比例含有典型约 2.5-约 90wt%，优选约 15-约 75wt%，和更优选约 25-约 60wt%的添加剂累计量的活性成分，其余部分是基础油。最终的配制剂能够典型地使用约 1-20wt%的该添加剂包，其余部分是基础油。

在这里表达的全部重量百分数(除非另有说明)是以该添加剂的活性成分(AI)含量，和/或以任何添加剂包或配制剂的总重量为基础的，该总重量是各添加剂的 AI 重量加上全部油或稀释剂的重量的总和。

通常，本发明的润滑剂组合物含有浓度在约 0.05-约 30wt%范围内的添加剂。基于该油组合物的总重量，在约 0.1-约 10wt%范围内的添加剂浓度是优选的。更优选的浓度范围是约 0.2-约 5wt%。该添加剂的油浓缩物能够含有在具有润滑油粘度的载体或稀释油中的约 1-约 75wt%的该添加剂反应产物。

通常，本发明的添加剂可用于各种的润滑油基础原料中。该润滑油基础原料是在 100℃下具有约 2-约 200 cSt，更优选约 3-约 150 cSt，和最优选约 3-约 100 cSt 的运动粘度的任何天然或合成的润滑油基础原料级分。该润滑油基础原料可以衍生自天然润滑油、合成润滑油、或它们的混合物。合适的润滑油基础原料包括由合成蜡和蜡的异构化所获得的基础原料，以及通过氢化裂解(不是溶剂萃取)原油的芳族和极性组分所生产的加氢裂化的基础原料。天然润滑油包括动物油(如猪油)、植物油(例如，低芥酸菜子油、蓖麻油、向日葵油)、石油、矿物油、和从煤或页岩得到的油。

许多合成润滑剂在现有技术中是已知的，并且这些可用作含有本发明主题添加剂的润滑组合物的基础润滑油。合成润滑剂的纵览已包含在以下出版物中：“SYNTHETIC LUBRICANTS”(R. C. Gunderson 和 A. W. Hart, 由 Reinhold 出版(N. Y. , 1962)), “LUBRICATION AND LUBRICANTS”(E. R. Braithwaite 编辑, 由 Elsevier Publishing Co. 出版(N. Y. , 1967), 第 4 章, 166-196 页), “Synthetic Lubricants”, 和 “SYNTHETIC LUBRICANTS”(M. W. Ranney, 由 Noyes Data Corp.

出版, (Park Ridge, N. J., 1972))。关于确定能够与本发明的添加剂相结合使用的一般类型和特定类型的合成润滑剂, 这些出版物引入在这里作参考以证实现有技术的当前状况。

因此, 有用的合成润滑基础油包括从烯烃的聚合或共聚反应衍生的烃油, 如聚丙烯、聚异丁烯和丙烯-异丁烯共聚物; 和卤化烃油, 如氯化聚丁烯。其它有用的合成基础油包括以烷基苯, 如十二烷基苯、十四烷基苯为基础的那些, 以及以多苯, 如联苯和三联苯为基础的那些。

可用作本发明润滑剂组合物的基础油的另一种已知类型的合成油是以烯化氧聚合物和互聚物为基础的那些油, 和通过这些聚合物的端羟基的改性(即, 通过羟基的酯化或醚化)来获得的那些油。因此, 有用的基础油可从聚合的环氧乙烷或环氧丙烷获得、或从环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物获得。有用的油包括聚合的烯化氧的烷基和芳基醚, 如甲基聚异丙二醇醚、聚乙二醇的二苯基醚和丙二醇的二乙基醚。另一个有用系列的合成基础油是从聚合的烯化氧的端羟基与一元或多元羧酸的酯化所形成的。这一系列的例子是四甘醇的 C_{13} 含氧酸二酯的乙酸酯或混合 C_3 - C_8 脂肪酸酯。

另一个合适类型的合成润滑油包括二元羧酸与各种醇的酯。可用作合成油的酯还包括从 C_5 - C_{12} 一元羧酸和多元醇与多元醇醚制造的那些。可用作合成油的其它酯包括从 α -烯烃和用短或中等链长度的醇加以酯化的二元羧酸的共聚物得到的那些。下面是此类添加剂的例子, 并且可以从 Akzo Nobel Chemicals SpA 商购: 尤其是 Ketjenlubes 115、135、165、1300、2300、2700、305、445、502、522 和 6300。

硅基油, 如聚烷基-、聚芳基-、聚烷氧基-、或聚芳氧基-硅氧烷油和硅酸酯油, 构成了另一个有用类型的合成润滑油。其它合成润滑油包括含磷酸的液体酯、聚合的四氢呋喃、聚 α -烯烃, 等。

该润滑油可以衍生自未精制的、精制的、再精制的油、或它们的混合物。未精制的油是直接天然源或合成源(例如, 煤、页岩、或焦油和沥青)获得的, 没有进一步提纯或处理。未精制油的例子包括直接

从干馏操作获得的页岩油、直接从蒸馏获得的石油、或直接从酯化工艺获得的酯油，它们中的每一种无需进一步处理就可使用。精制油与未精制油类似，只是精制油在一个或多个提纯步骤中进行处理以改进一种或多种性能。合适的提纯技术包括蒸馏、加氢处理、脱蜡、溶剂萃取、酸或碱萃取、过滤、渗滤等，所有的这些是本领域中的技术人员公知的。再精制油是通过在与获得精制油的那些方法类似的方法中处理精制油来获得的。这些再精制油也已知为再生的或再加工的油，并且常常利用除去废添加剂和油分解产物的技术来另外进行加工。

从蜡的加氢异构化反应得到的润滑油基础原料也可以使用，单独使用或与上述天然和/或合成的基础原料相结合。此类蜡异构化产物油是通过天然或合成蜡或它们的混合物在加氢异构化催化剂上的加氢异构化作用来生产的。天然蜡典型地是通过矿物油的溶剂脱蜡所回收的疏松石蜡；合成蜡典型地是由费-托法生产的蜡。所得异构化产物典型地进行溶剂脱蜡和分馏以回收具有特定粘度范围的各种级分。蜡异构化产物也以具有非常高的粘度指数为特征，一般具有至少 130、优选至少 135 或更高的 VI，和在脱蜡后，具有约 -20°C 或更低的倾点。

本发明的优点和重要特征将从下列实施例变得更清楚。

实施例

净化特性--成漆板焦化试验

曲轴箱油的净化功效能够根据在成漆板焦化试验中在矩形 A1-钢板上沉积物的形成趋势来评价。在这一试验中，200 ml 的试验样品采集在贮槽中并在 100°C 下加热。在 6 小时的一段时间中，该加热的油通过搅拌器喷溅在 A1-钢板上，其温度维持在 310°C 。在试验结束之后，对板上的任何沉积物进行称量。与缺乏清净剂添加剂的类似组合物相比，沉积物重量的减少表明改进的净化功效。

抗氧化特性--压力差示扫描量热法 (PDSC)

PDSC (DuPont Model-910/1090B) 能够用于组合物的相对抗氧化性能的评价。在这一方法中，采集在样品皿中的试验样品 (10 mg) 在 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$

钟的速率下在 500 psi 氧压下从 100°C 加热到 300°C。氧化温度的起始点被选定为评价抗氧化特性的标准。通常，氧化温度的起始点的提高表明在抗氧化特性上的改进。参见 J. A. Walker 和 W. Tsang, "Characterization of Lubrication Oils by Differential Scanning Calorimetry", SAE Technical Paper Series, 801383 (10 月, 20-23, 1980)。

实施例 1

将 40 克用量的烷基 (C_{14} - C_{18}) 水杨酸添加到装有机械搅拌器和冷凝器的小型反应烧瓶中。将 50 克的石脑油与 40 克的基础油、15 克的水和 30 克的甲醇一起添加进去。开始混合，添加 15 克的硼酸，然后混合物被加热至 70°C。在该温度下，添加 48.5 克的羟乙基烷基咪唑啉，并将反应温度慢慢地提高到 210°C 以除去挥发组分。回收澄清的棕色粘性液体，具有 46 的总碱度值。产品进行如下所示的试验。

成漆板焦化试验

将 5% 的以上产物添加到 SAE 50 基础油中，混合，和进行改进的成漆板焦化试验。在试验结束时，该板被称量，得到 6.5 毫克的沉积物。

压力差示扫描量热法

实施例 1 的样品进行 PDSC 试验，并且发现当试验停止时，在 165°C 下具有 >180 分钟的诱导时间。

实施例 2 (对比例)

重复实施例 1，只是所使用的烷基咪唑啉是氨基乙基烷基咪唑啉。该最终产物是具有差的油溶性的流体混浊液体。

实施例 3 (对比例)

重复实施例 1，但没有添加硼酸。该最终产物是具有非常差的成漆板焦化试验特性的透亮流体，产生大于 150 毫克的碳质沉积物。

实施例 4 (对比例)

在这一实施例中，实施例 1 的烷基水杨酸用烷基芳族磺酸替代。回收的产物是澄清的，但具有极差的净化功效，这可通过在成漆板焦化试验中的 243 毫克的沉积物来衡量。PDSC 结果也是差的，只有 34.8 分钟的诱导时间。

实施例 5

在这一实施例中，烷基咪唑啉的量减少到接近为了中和该水杨酸所需要的 33 克理论量。发现优异的净化功效，其具有 3.4 毫克的成漆板焦化试验沉积物。

考虑到在不脱离本发明的原理的情况下能够进行许多变化和改进，为了理解本发明的保护范围应当参考所附权利要求。