(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114174482 A
(43)申请公布日 2022.03.11

(21)申请号 202080054261.5

(22)申请日 2020.07.01

(30)优先权数据
62/870,844 2019.07.05 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.01.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2020/056211 2020.07.01

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/005457 EN 2021.01.14

(71)申请人 雪佛龙日本有限公司
地址 日本东京
申请人 雪佛龙奥伦耐有限责任公司

(72)发明人 田中勲 尾之内久成 J·R·米勒

(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
代理人 孙爱

(51)Int.Cl.
C10M 169/04(2006.01)
C10N 40/25(2006.01)
C10N 30/04(2006.01)
C10N 30/10(2006.01)
C10N 30/18(2006.01)

权利要求书1页 说明书13页

(54)发明名称

润滑油组合物

(57)摘要

公开了一种润滑油组合物，所述润滑油组合物包含：大量的具有润滑粘度的油，以及衍生自具有约10至约40个碳原子的异构化正α烯烃(NAO)的水杨酸盐化合物，其中所述水杨酸盐化合物的TBN基于活性物质为至少600mg KOH/g，并且其中所述润滑油组合物含有约0.12重量%至约0.17重量%的钙并且基本上不含镁。还提供了一种用所述润滑油组合物润滑发动机的方法。

CN 114174482 A

1.一种润滑油组合物,所述润滑油组合物包含:

(a)大量的具有润滑粘度的油,以及

(b)衍生自异构化正α烯烃(NAO)的水杨酸盐化合物,其中所述α烯烃的异构化水平(I)在约0.1至约0.4之间并且具有约10至约40个碳原子,其中所述水杨酸盐化合物的TBN是在活性物质的基础上为至少600mg KOH/g;

其中所述润滑油组合物含有约0.12重量%至约0.17重量%的钙,并且基本上不含镁,并且来自所有清洁剂的总皂含量小于18mM;

其中所述异构化水平(I)代表附接至亚甲基主链基团(-CH2-)(化学位移1.01-1.38ppm)的甲基基团(-CH3)(化学位移0.3-1.01ppm)的相对量,并由如下所示的等式(1)定义,

I=m/(m+n) 等式(I)

其中m是化学位移在0.3±0.03至1.01±0.03ppm之间的甲基基团的NMR积分,并且n是化学位移在1.01±0.03至1.38±0.10ppm之间的亚甲基基团的NMR积分。

2.如权利要求1所述的润滑油组合物,所述润滑油组合物还包含二硫代磷酸锌化合物。

3.如权利要求1所述的润滑油组合物,所述润滑油组合物还包含二硫代氨基甲酸钼。

4.如权利要求1所述的润滑油组合物,其中镁以小于50ppm存在。

5.如权利要求1所述的润滑油组合物,其中所述润滑油组合物减少发动机中的腐蚀。

6.如权利要求1所述的润滑油组合物,其中所述发动机是配备有EGR系统的内燃机。

7.如权利要求5所述的润滑油组合物,其中所述发动机是混合发动机或涡轮GDI发动机。

8.一种润滑发动机的方法,所述方法包括用润滑油组合物润滑所述发动机,所述润滑油组合物包含:

(a)大量具有润滑粘度的油,以及

(b)衍生自异构化正α烯烃(NAO)的水杨酸盐化合物,其中所述α烯烃的异构化水平(I)在约0.1至约0.4之间并具有约10至约40个碳原子,其中所述水杨酸盐化合物的TBN是在活性物质的基础上为至少600mg KOH/gm,其中所述润滑油组合物含有约0.12重量%至约0.17重量%的钙并且基本上不含镁,并且来自所有清洁剂的总皂含量小于18mM;

其中所述异构化水平(I)代表附接至亚甲基主链基团(-CH2-)(化学位移1.01-1.38ppm)的甲基基团(-CH3)(化学位移0.3-1.01ppm)的相对量,并由如下所示的等式(1)定义,

I=m/(m+n) 等式(I)

其中m是化学位移在0.3±0.03至1.01±0.03ppm之间的甲基基团的NMR积分,并且n是化学位移在1.01±0.03至1.38±0.10ppm之间的亚甲基基团的NMR积分。

9.如权利要求8所述的方法,其中所述发动机是混合发动机或涡轮GDI发动机。

10.如权利要求8所述的方法,其中所述发动机是配备有EGR系统的内燃机。

11.如权利要求8所述的方法,其中所述润滑油组合物减少所述发动机中的腐蚀。

12.如权利要求8所述的方法,其中所述润滑油组合物还包含二硫代磷酸锌化合物。

13.如权利要求8所述的方法,其中所述润滑油组合物还包含二硫代氨基甲酸钼。

14.如权利要求8所述的方法,其中镁以小于50ppm存在于所述润滑油组合物中。

润滑油组合物

[0001] 发明背景

[0002] 由于需要从发动机中挤出每一盎司的燃油经济性,发动机小型化(downsizing)已经成为汽车行业的一大趋势。然而,这在某些情况下可能会通过被称为低速提前点火(low speed pre-ignition,LSPI)的现象造成问题。在一些情况下,这可能导致发动机硬件的灾难性故障。来自于润滑剂中的钙清洁剂的钙已在很大程度上被鉴定为不良因素。然而,钙用于提供去污力和防锈性能,并且必须以相当可观的量存在以提供这些益处(即,>1800ppm的Ca)。许多业内公司已经降低了钙水平并用含镁清洁剂代替以弥补LSPI的问题。虽然镁清洁剂通常具有更好的TBN保持力,但是它们在中和酸方面相当差。此外,它们有时可能难以处理,会发生晶体和凝胶形成。因此,存在对也提供足够的腐蚀控制的基本上不含镁的润滑油的需要。本申请的发明人已经找到了这一问题的解决方案。

发明内容

[0003] 根据本公开的一个实施方案,提供了一种润滑油组合物,所述润滑油组合物包含:

[0004] (a)大量的具有润滑粘度的油,以及

[0005] (b)衍生自具有约10至约40个碳原子的异构化正α烯烃(normal alpha olefin,NAO)的水杨酸盐化合物,其中所述水杨酸盐化合物的TBN基于活性物质为至少600mg KOH/g,

[0006] 其中所述润滑油组合物含有约0.12重量%至约0.17重量%的钙并且基本上不含镁。

[0007] 还提供了一种润滑发动机的方法,所述方法包括用润滑油组合物润滑所述发动机,所述润滑油组合物包含:

[0008] (a)大量的具有润滑粘度的油,以及

[0009] (b)衍生自具有约10至约40个碳原子的异构化正α烯烃(NAO)的水杨酸盐化合物,其中所述水杨酸盐化合物的TBN基于活性物质为至少600mg KOH/g,并且其中所述润滑油组合物含有约0.12重量%至约0.17重量%的钙并且基本上不含镁。

具体实施方式

[0010] 虽然本发明易于进行各种修改和替换形式,但是本文详细描述了其特定实施方案。然而,应当理解的是,本文对特定实施方案的描述并不旨在将本发明限制于所公开的特定形式,而是相反的,本发明旨在覆盖落入由所附权利要求书限定的本发明的精神和范围内的所有修改、等同物和替代方案。

[0011] 为了有助于理解本文所公开的主题,在下面定义了一些如本文所用的术语、缩写或其他简写。任何未定义的术语、缩写或简写应理解为具有在本申请提交的同时技术人员使用的普通含义。

[0012] 定义

[0013] 如本文所用,除非明确表示相反,否则以下术语具有以下含义。

[0014] 在本说明书中,以下字词和表述,如果并且当被使用时,具有下面给出的含义。

[0015] “大量”是指超过组合物的50重量%。

[0016] “少量”是指小于组合物的50重量%,是关于所叙述的添加剂和关于组合物中存在的所有添加剂的总质量而表述的,被认为是一种或多种添加剂的活性成分。

[0017] “基本上不含”是指小于50wt.ppm、小于40wt.ppm、小于30wt.ppm、小于10wt.ppm、小于50wt.ppm。

[0018] “活性成分”、或“活性物质”或“不含油”是指不是稀释剂或溶剂的添加剂材料。

[0019] 除非另有说明,否则所有报告的百分比都是基于活性成分的重量%(即,不是关于载体或稀释油)。

[0020] 缩写“ppm”是指基于润滑油组合物的总重量,按重量计的百万分率。

[0021] 总碱值(total base number,TBN)是根据ASTM D2896测定的。

[0022] 金属—术语“金属”指碱金属、碱土金属或它们的混合物。

[0023] 于150℃的高温高剪切(high temperature high shear,HTHS)粘度是根据ASTM D4863测定的。

[0024] 于100℃的运动粘度(KV_{100})是根据ASTM D445测定的。

[0025] 于-35℃的冷起动模拟器(Cold Cranking Simulator,CCS)粘度是根据ASTM D5293测定的。

[0026] 烯烃—术语“烯烃”是指一类通过多种方法获得的具有一个或多个碳碳双键的不饱和脂肪族烃类。含有一个双键的烯烃称为单烯烃,并且含两个双键的烯烃称为二烯、烷基二烯或二烯烃。α烯烃因为双键在第一个碳与第二个碳之间而特别有反应性。示例是1-辛烯和1-十八烯,它们被用作中等生物可降解表面活性剂的起始点。直链和支链烯烃也被包括在烯烃的定义中。

[0027] 正α烯烃—术语“正α烯烃”是指这样的烯烃,所述烯烃为碳-碳双键存在于链的开始和结束处的直链、非支化的烃。

[0028] 异构化正α烯烃.如本文所用的术语“异构化正α烯烃”是指已经经历异构化条件的α烯烃,所述异构化条件导致存在的烯烃物质的分布改变和/或沿着烷基链引入支化。所述异构化的烯烃产物可以通过异构化含有约10至约40个碳原子,优选约20至约28个碳原子,优选约20至约24个碳原子的直链α烯烃来获得。

[0029] 本文所提到的所有ASTM标准都是本申请的提交日的最新版本。

[0030] 在一个方面中,本公开涉及一种润滑油组合物,所述润滑油组合物包含:

[0031] (a)大量的具有润滑粘度的油,以及

[0032] (b)衍生自具有约10至约40个碳原子的异构化正α烯烃(NAO)的水杨酸盐化合物,其中所述水杨酸盐化合物的TBN基于活性物质为至少600mg KOH/g,并且其中所述润滑油组合物含有约0.12重量%至约0.17重量%的钙并且基本上不含镁。

[0033] 具有润滑粘度的油

[0034] 具有润滑粘度的油(有时称为“基本油料”或“基础油”)是润滑剂的主要液体成分,添加剂和可能的其它油共混到该油中,例如以产生最终润滑剂(或润滑剂组合物)。基础油可用于制备浓缩物以及用于由其制备润滑油组合物,并且可以选自天然润滑油和合成润滑油以及它们的组合。

[0035] 天然油包括动物油和植物油、液体石油，以及链烷型、环烷型和链烷-环烷混合型的经加氢精炼、溶剂处理的矿物润滑油。来源于煤或页岩的具有润滑粘度油也是有用的基础油。

[0036] 合成润滑油包括烃油，诸如聚合和互聚的烯烃(例如，聚丁烯、聚丙烯、丙烯-异丁烯共聚物、氯化聚丁烯、聚(1-己烯)、聚(1-辛烯)、聚(1-癸烯)；烷基苯(例如，十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯、二(2-乙基己基)苯；多酚(例如，联苯、三联苯、烷基化多酚)；以及烷基化二苯醚和烷基化二苯硫醚，以及它们的衍生物、类似物和同系物。

[0037] 另一类合适的合成润滑油包括二羧酸(例如，丙二酸、烷基丙二酸、烯基丙二酸、琥珀酸、烷基琥珀酸和烯基琥珀酸、马来酸、富马酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、己二酸、亚油酸二聚体、邻苯二甲酸)与各种醇(例如，丁醇、己醇、十二烷基醇、2-乙基己醇、乙二醇、二甘醇单醚、丙二醇)的酯。这些酯的具体示例包括己二酸二丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、富马酸二正己酯、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、癸二酸双二十烷基酯、亚油酸二聚体的2-乙基己基二酯，以及通过使1摩尔的癸二酸与2摩尔的四甘醇和2摩尔2-乙基己酸反应形成的复合酯。

[0038] 可用作合成油的酯还包括从C_5至C_{12}一元羧酸和多元醇，以及多元醇醚(诸如新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和三季戊四醇)制备的那些酯。

[0039] 基础油可衍生自费希尔特罗普希(Fischer-Tropsch)合成烃。费希尔特罗普希合成烃是使用费希尔特罗普希催化剂由含有H_2和CO的合成气制备的。此类烃通常需要进一步加工才能用作基础油。例如，烃可以使用本领域技术人员已知的方法进行加氢异构化；加氢裂化和加氢异构化；脱蜡；或者加氢异构化和脱蜡。

[0040] 未精炼、精炼和再精炼的油可用于本润滑油组合物中。未精炼的油是没有进行进一步纯化处理而直接从天然或合成来源获得的油。例如，直接从干馏操作中获得的页岩油、直接从蒸馏中获得的石油油料或直接从酯化过程中获得且不经进一步处理而使用的酯油将是未精炼的油。精炼油与未精炼的油相似，不同之处在于它们已经在一个或多个纯化步骤中被进一步处理以改善一种或多种特性。许多此类纯化技术，诸如蒸馏、溶剂萃取、酸或碱萃取、过滤和渗滤是本领域技术人员已知的。

[0041] 再精炼的油是通过将类似于用于获得精炼油的方法施加至已在服务中使用的精炼油获得的。此类再精炼的油也被称为再生油或再加工油，并且往往通过用于批准废添加剂和油分解产品的技术进行额外加工。

[0042] 因此，可用于制备本润滑油组合物的基础油可选自如在美国石油协会(American Petroleum Institute,API)的基础油可互换性指南(Base Oil Interchangeability Guidelines)(API Publication 1509)中规定的第I组至第V组中的基础油中的任何基础油。下表1中汇总了此类基础油组：

[0043] 表1

[0044]

	基础油特性		
组[a]	饱和烃[b]，重量%	硫[c]，重量%	粘度指数[d]
第 I 组	<90 和/或	>0.03	80 至<120
第 II 组	≥90	≤0.03	80 至<120
第 III 组	≥90	≤0.03	≥120
第 IV 组	聚 α-烯烃(PAO)		
第 V 组	未列入第 I 组、第 II 组、第 III 组或第 IV 组的所有其		

[0045] [a]第I组至第III组是矿物油基本油料。

[0046] [b]根据ASTM D2007测定的。

[0047] [c]根据ASTM D2622、ASTM D3120、ASTM D4294或ASTM D4927测定的。

[0048] [d]根据ASTM D2270测定的。

[0049] 适合于在本文中使用的基础油是与API的第II组、第III组、第IV组、和第V组的油以及它们的组合，优选第III组至第V组油(由于它们的优越挥发性、稳定性、粘度和清洁特征)对应的种类中的任何种类。

[0050] 用于在本公开的润滑油组合物中使用的具有润滑粘度的油，也称为基础油，通常以大量，例如基于组合物的总重量大于50重量%，优选大于约70重量%，更优选约80重量%至约99.5重量%，最优选约85重量%至约98重量%的量存在。如本文所用的表述“基础油”应理解为意谓基本油料或基本油料共混物，所述基本油料或基本油料共混物是由单一制造商按照相同规格生产的润滑剂组分(与进料来源或制造商位置无关)；符合同一制造商的规格；并且由唯一的配方、产品标识号或两者来标识。用于在本文中使用的基础油可以是用于配制用于任何和所有此类应用的润滑油组合物的任何目前已知的或以后探索到的具有润滑粘度的油，所述应用为例如发动机油、船用汽缸油、功能流体(诸如液压油、齿轮油、传动液)等。此外，用于在本文中使用的基础油可任选地含有粘度指数改进剂，例如聚合甲基丙烯酸烷基酯；烯烃共聚物，例如乙烯-丙烯共聚物或苯乙烯-丁二烯共聚物；和类似物以及它们的混合物。

[0051] 如本领域技术人员将容易理解的，基础油的粘度取决于应用。因此，在100摄氏度(℃)时，用于在本文中使用的基础油的粘度通常将在约2厘泊(cSt)至约2000cSt的范围内。通常，单独用作发动机油的基础油于100℃的运动粘度范围将为约2cSt至约30cSt，优选约3cSt至约16cSt，最优选约4cSt至约12cSt，并且将根据所需的最终用途和成品油中的添加剂进行选择或共混以得到所需等级的发动机油，例如，SAE粘度等级为0W、0W-8、0W-12、0W-16、0W-20、0W-26、0W-30、0W-40、0W-50、0W-60、5W、5W-20、5W-30、5W-40、5W-50、5W-60、10W、10W-20、10W-30、10W-40、10W-50、15W、15W-20、15W-30、15W-40、30、40的润滑油组合物。

[0052] 衍生自C10-C40异构化正α烯烃(NAO)的水杨酸盐清洁剂化合物

[0053] 在本公开的一个方面中，衍生自C_{10}-C_{40}异构化NAO的水杨酸盐清洁剂化合物的TBN为在活性物质的基础上至少600mgKOH/g、600mgKOH/g或更高、600-800mgKOH/g、600-750mgKOH/g、600-700mgKOH/g。

[0054] 在本公开的一个方面中，在无油的基础上TBN为600mgKOH/g或更高的衍生自C_{10}-C_{40}异构化NAO的水杨酸盐清洁剂化合物可以如美国专利8,993,499中所述制备，该美国专利全文并入本文。

[0055] 在本公开的一个方面中，衍生自C_{10}-C_{40}异构化NAO的水杨酸盐清洁剂化合物是水杨酸钙清洁剂。

[0056] 在本公开的一个方面中，衍生自C_{10}-C_{40}异构化NAO的水杨酸盐清洁剂化合物可以是烷基化羟基苯甲酸盐清洁剂。在一个实施方案中，清洁剂可以是水杨酸盐清洁剂。在另一个实施方案中，清洁剂可以是羧酸盐清洁剂。在本发明的一个方面中，在无油的基础上TBN为600mgKOH/g或更高的水杨酸盐清洁剂由烷基酚制备，所述烷基酚具有衍生自异构化α烯烃的烷基基团，所述异构化α烯烃每分子具有约14至约28个或约20至约24个碳原子。

[0057] 在本公开的一个方面中，在活性物质的基础上TBN为600mgKOH/g或更高的衍生自C_{10}-C_{40}异构化NAO的水杨酸盐清洁剂由一种或多种具有衍生自C_{10}-C_{40}异构化NAO的烷基基团的烷基酚和一种或多种具有不同于C_{10}-C_{40}异构化NAO的烷基基团的烷基酚制备。优选地，所述一种或多种具有不同于C_{10}-C_{40}异构化NAO的烷基基团的烷基酚具有至少9个碳原子、9至24个碳原子和10至15个碳原子的高度支化的烷基基团。在本公开的一个方面中，在活性物质的基础上，润滑油组合物包含根据Ca含量约0.03重量％至0.17重量％、0.04重量％至0.17重量％、0.05重量％至0.17重量％、0.06重量％至0.17重量％、优选0.07重量％至0.1重量％、优选0.08重量％至0.16重量％、优选0.09重量％至0.16重量％、优选0.10重量％至0.16重量％、优选0.11重量％至0.16重量％、优选0.12重量％至0.16重量％、优选0.13重量％至0.15重量％、优选0.12重量％至0.15重量％、优选0.06重量％至0.14重量％、0.07重量％至0.14重量％、0.07重量％至0.12重量％、0.08重量％至0.14重量％的TBN为600mgKOH/g或更高的衍生自C_{10}-C_{40}异构化NAO的水杨酸盐清洁剂。

[0058] 在本公开的一个方面中，润滑油组合物中的钙的总量为0.12重量％至0.17重量％、0.13重量％至0.17重量％、0.14重量％至0.17重量％、0.12重量％至0.16重量％、0.12重量％至0.15重量％、0.12重量％至0.14重量％、0.13重量％至0.15重量％、0.13重量％至0.14重量％、0.14重量％至0.16重量％、以及0.14重量％至0.15重量％。

[0059] 在本公开的一个方面中，包含在活性物质的基础上TBN为600或更高的衍生自C_{10}-C_{40}异构化NAO的水杨酸盐的润滑油组合物是汽车发动机油、燃气发动机油、摩托车油、双燃料发动机油、移动式燃气发动机油、或机车发动机油。

[0060] 在本发明的一个方面中，润滑油组合物用于在配备有EGR控制系统的内燃机、自然进气式发动机、混合发动机油、涡轮增压汽油直接发动机(gasoline direct engine,GDI)油中使用。

[0061] 在配备有EGR控制系统的内燃机中，EGR气体是腐蚀性很强的。

[0062] 在当发动机机油温度低时的情况下，所述油中会积聚水分并且接触高腐蚀性的EGR气体，从而导致发动机零件的腐蚀。在本公开的一个方面中，润滑油组合物防止或减少配备有EGR控制系统的内燃机中的腐蚀。在本公开的另一个方面中，在低发动机油温导致水的积聚，所述水与高腐蚀性EGR气体接触从而导致发动机零件的腐蚀的情况下，所述润滑油组合物防止或减少配备有EGR控制系统的内燃机中的腐蚀。特别是在混合动力车辆的情况下，在停止向内燃机供应燃料时，这种车辆可以通过来自马达的驱动力行驶。当频繁使用EV行驶时，难以在短时间内使发动机升温，并且这容易使溶解有EGR气体的水被收集和积聚。本发明的润滑油组合物中的含金属清洁剂通常是以油性分散体的形式可用的，所述油性分散体包含有机酸的金属盐(通常称为“皂组分”)和聚集在基础油中的有机酸金属盐周围的

碱性无机盐粒子(例如,碳酸钙粒子)。皂含量基于1Kg的油。

[0063] 1)有机酸金属盐含量(皂含量)的测量:通过传统橡胶膜渗析去除含金属清洁剂中的矿物油部分和低分子量化合物。将保留在膜中的残留物(A)称重。单独地,测量源自含金属清洁剂中的碳酸根的二氧化碳的含量,并进行金属元素定量分析。根据二氧化碳含量和金属含量,计算高碱性组分(overbase component)诸如碳酸钙或碳酸镁的量(B)。皂含量(即,有机酸金属盐含量)通过从(A)中推导出(B)来计算。在一个实施方案中,润滑油组合物的总皂含量小于18mM。在一个实施方案中,润滑油组合物的总皂含量为2mM至18mM。在另一个实施方案中,润滑油组合物的总皂含量为2mM至17mM,2mM至16mM,或3mM至16mM。

[0064] 附加清洁剂

[0065] 可以存在附加的钙清洁剂,使得成品油中的总钙不超过0.17重量%。

[0066] 本发明的润滑油组合物还可含有一种或多种高碱性清洁剂,该一种或多种高碱性清洁剂的TBN为在活性物质的基础上10-800mg KOH/g、10-700mg KOH/g、30-690mg KOH/g、30-600mg KOH/g、50-600mg KOH/g、100-600mg KOH/g、150-600mg KOH/g、50-500mg KOH/g、150-500mg KOH/g、50-450mg KOH/g、200-450mg KOH/g。

[0067] 可以使用的清洁剂包括油溶性高碱性磺酸盐,不含硫的酚盐、硫化酚盐、水杨克拉特盐(salixarate)、水杨酸盐、水杨苷、复合清洁剂和环烷酸盐清洁剂以及其他油溶性金属,特别是碱金属或碱土金属(例如,钡、钠、钾、锂、钙和镁)的水杨酸盐。最常用的金属是钙和镁,它们都可能存在于润滑剂中所使用的清洁剂中;以及钙和/或镁与钠的混合物。

[0068] 高碱性金属清洁剂通常是通过碳酸化碳氢化合物、清洁剂酸(例如:磺酸、水杨酸盐等)、金属氧化物或氢氧化物(例如氧化钙或氢氧化钙)和促进剂(诸如二甲苯、甲醇和水)的混合物来生产的。例如,为了制备高碱性磺酸钙,在碳酸化中,使氧化钙或氢氧化钙与气态二氧化碳反应以形成碳酸钙。用过量的CaO或$Ca(OH)_2$中和磺酸,以形成磺酸盐。

[0069] 高碱性清洁剂可以是低高碱性的,例如,TBN为在活性物质的基础上低于100的高碱性盐。在一个实施方案中,低高碱性盐的TBN可以为约30至约100。在另一个实施方案中,低高碱性盐的TBN可以为约30至约80。高碱性清洁剂可以是中等高碱性的,例如TBN为约100至约250的高碱性盐。在一个实施方案中,中等高碱性盐的TBN可为约100至约200。在另一个实施方案中,中等高碱性盐的TBN可为约125至约175。高碱性清洁剂可以是高度高碱性的,例如TBN高于250的高碱性盐。在一个实施方案中,基于活性物质,高度高碱性盐的TBN可为在活性物质的基础上约250至约800。

[0070] 在一个实施方案中,清洁剂可以是烷基取代的羟基芳族羧酸的一种或多种碱金属盐或碱土金属盐。合适的羟基芳族化合物包括具有1至4个,优选1至3个羟基基团的单核单羟基和多羟基芳族烃。合适的羟基芳族化合物包括苯酚、儿茶酚、间苯二酚、氢醌、焦棓酚、甲酚等。优选的羟基芳族化合物是苯酚。

[0071] 烷基取代的羟基芳族羧酸的碱金属盐或碱土金属盐的烷基取代部分衍生自具有约10至约80个碳原子的α烯烃。所用的烯烃可以是直链的、异构化直链的、支化的或部分支化的直链。烯烃可以是直链烯烃的混合物、异构化直链烯烃的混合物、支化烯烃的混合物、部分支化的直链烯烃的混合物、或任何前述物质的混合物。

[0072] 在一个实施方案中,可以使用的直链烯烃的混合物是选自每分子具有约10至约40个碳原子的烯烃的正α烯烃的混合物。在一个实施方案中,使用固体或液体催化剂中的至少

一者将正α烯烃异构化。

[0073] 在一个实施方案中，烷基取代的羟基芳族羧酸的碱金属盐或碱土金属盐内所包含的烷基基团(诸如烷基取代的羟基苯甲酸清洁剂的碱土金属盐的烷基基团)的至少约50摩尔％，至少约75摩尔％、至少约80摩尔％、至少约85摩尔％、至少约90摩尔％、至少约95摩尔％是C_{20}或更高的。在另一个实施方案中，烷基取代的羟基芳族羧酸的碱金属盐或碱土金属盐是烷基取代的羟基苯甲酸的碱金属盐或碱土金属盐，所述烷基取代的羟基苯甲酸的碱金属盐或碱土金属盐衍生自其中烷基基团为C_{20}至约C_{28}的正α烯烃的烷基取代的羟基苯甲酸。在另一个实施方案中，烷基基团衍生自至少两种烷基化的酚。所述至少两种烷基酚中的至少一种烷基酚上的烷基基团衍生自异构化α烯烃。第二烷基酚上的烷基基团可以衍生自支化或部分支化的烯烃、高度异构化的烯烃、或它们的混合物。

[0074] 在另一个实施方案中，烷基取代的羟基芳族羧酸的碱金属盐或碱土金属盐是衍生自具有20-40个碳原子，优选20-28个碳原子，更优选异构化的20-24NAO的烷基基团的水杨酸盐。

[0075] 磺酸盐可以由通常通过烷基取代的芳族烃(诸如从石油分馏获得的那些)的磺化或通过芳族烃的烷基化获得的磺酸制备。示例包括通过烷基化苯、甲苯、二甲苯、萘、二苯基或它们的卤素衍生物获得的那些。烷基化可以在催化剂存在下用具有约3至大于70个碳原子的烷基化剂进行。烷芳基磺酸盐通常每烷基取代的芳族部分含有约9至约80个或更多的碳原子，优选约16至约60个碳原子，优选约16至30个碳原子，更优选20-24个碳原子。

[0076] 作为硫化酚盐清洁剂的酚和硫化酚的金属盐，是通过与合适的金属化合物(诸如氧化物或氢氧化物)反应制备的，并且中性或高碱性产物可以通过在本领域中众所周知的方法获得。硫化酚可以通过使酚与硫或含硫化合物(诸如硫化氢、一卤化硫或二卤化硫)反应以形成产物来制备，所述产物通常是其中两种或更多种酚通过含硫桥桥接的化合物的混合物。

[0077] 关于硫化酚盐的一般制备的附加细节可以在例如美国专利号2,680,096;3,178,368、3,801,507和8,580,717中找到，这些美国专利的内容以引用方式并入本文。

[0078] 现在详细考虑在本发明方法中使用的反应物和试剂，首先硫的所有同素异形形式都可以使用。硫可以用作熔融硫或用作固体(例如，粉末或微粒)，或用作在相容的烃液体中的固体悬浮液。

[0079] 使用氢氧化钙作为钙碱是期望的，此是由于它与例如氧化钙相比的处理方便性并且因为它提供极好的结果。也可以使用其他钙碱，例如钙醇盐。

[0080] 可以使用的合适的烷基酚是其中烷基取代基含有足够数量的碳原子以使所得的高碱性硫化烷基酚钙组合物为油溶性的那些烷基酚。油溶性可由单个长链烷基取代基或由烷基取代基的组合提供。通常，所用的烷基酚将是不同烷基酚(例如C_{20}至C_{24}烷基酚)的混合物。

[0081] 在一个实施方案中，合适的烷基酚化合物将衍生自异构化α烯烃烷基基团，所述异构化α烯烃烷基基团每分子具有约10至约40个碳原子，所述α烯烃的异构化水平(I)介于约0.1至约0.4之间。在一个实施方案中，合适的烷基酚化合物将衍生自烷基基团，所述烷基基团为具有约9至约80个碳原子的支化烯属丙烯低聚物或其混合物。在一个实施方案中，支化的烯属丙烯低聚物或其混合物具有约9至约40个碳原子。在一个实施方案中，支化的烯属丙

烯低聚物或其混合物具有约9至约18个碳原子。在一个实施方案中，支化的烯属丙烯低聚物或其混合物具有约9至约12个碳原子。

[0082] 在一个实施方案中，合适的烷基酚化合物包含蒸馏腰果壳液(cashew nut shell liquid,CNSL)或氢化的蒸馏腰果壳液。蒸馏CNSL是可生物降解的间烃基取代的酚的混合物，其中烃基基团是直链和不饱和的，包括腰果酚。蒸馏CNSL的催化氢化产生主要富含3-十五烷基苯酚的间烃基取代的酚的混合物。

[0083] 烷基酚可以是对烷基酚、间烷基酚、或邻烷基酚。因为据信对烷基酚有助于在需要高碱性产物的情况下制备高度高碱性的硫化烷基酚钙，所以烷基酚优选主要是对烷基酚，其中所述烷基酚的不超过约45摩尔％是邻烷基酚；并且更优选所述烷基酚的不超过约35摩尔％是邻烷基酚。也可以使用烷基-羟基甲苯或二甲苯，以及除了至少一个长链烷基取代基之外还具有一个或多个烷基取代基的其它烷基酚。在蒸馏腰果壳液的情况下，蒸馏CNSL的催化氢化产生了间烃基取代酚的混合物。

[0084] 在一个实施方案中，一种或多种高碱性清洁剂可以是复合物或混合清洁剂，所述混合清洁剂在本领域中已知为包含衍生自上述至少两种表面活性剂的表面活性剂体系。

[0085] 在一个实施方案中，一种或多种高碱性清洁剂可以是具有有20-28个碳原子，更优选20-24个碳原子的烷基的水杨酸盐。在另一个实施方案中，一种或多种高碱性清洁剂可以是具有衍生自C_{14-18}NAO的烷基基团的水杨酸盐，并且就钙含量而言对润滑油的贡献小于0.05重量％，优选小于0.025重量％，更优选小于0.01重量％。

[0086] 通常，清洁剂的量可以是基于润滑油组合物的总重量为约0.001重量％至约50重量％、或约0.05重量％至约25重量％、或约0.1重量％至约20重量％、或约0.01重量％至15重量％。

[0087] 抗磨剂

[0088] 本文所公开的润滑油组合物可包含一种或多种抗磨剂。

[0089] 抗磨剂减少金属零件的磨损。合适的抗磨剂包括二烃基二硫代磷酸金属盐，诸如下式(式1)的二烃基二硫代磷酸锌(zinc dihydrocarbyl dithiophosphate,ZDDP)：

[0090] $Zn[S-P(=S)(OR^1)(OR^2)]_2$ 式1，

[0091] 其中R^1和R^2可以是相同的或不同的具有1至18个(例如，2至12个)碳原子并且包括诸如烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷芳基和脂环族基团的基团的烃基。特别优选的R^1和R^2基团是具有2至8个碳原子的烷基基团(例如，所述烷基基团可以是乙基、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、2-乙基己基)。为了获得油溶性，碳原子总数(即，R^1+R^2)将是至少5。因此，二烃基二硫代磷酸锌可包含二烷基二硫代磷酸锌。二烷基二硫代磷酸锌是伯二烷基二硫代磷酸锌、仲二烷基二硫代磷酸锌，或它们的组合。ZDDP可以以润滑油组合物的3重量％或更少(例如，0.1重量％至1.5重量％，或0.5重量％至1.0重量)存在。在一个实施方案中，包含本文所述的水杨酸镁清洁剂的润滑油组合物还包含抗氧化剂化合物。在一个实施方案中，抗氧化剂是二苯胺抗氧化剂。在另一个实施方案中，抗氧化剂是受阻酚抗氧化剂。在又一个实施方案中，抗氧化剂是二苯胺抗氧化剂和受阻酚抗氧化剂的组合。

[0092] 抗氧化剂

[0093] 本文所公开的润滑油组合物可包含一种或多种抗氧化剂。抗氧化剂降低了矿物油

在服务期间中劣化的趋势。润滑剂中的油泥、金属表面上的清漆样沉积物以及粘度增长都可以证明氧化劣化。合适的抗氧化剂包括受阻酚、芳族胺和硫化烷基酚，以及它们的碱金属盐和碱土金属盐。

[0094] 受阻酚抗氧化剂往往含有仲丁基和/或叔丁基基团作为空间阻碍基团。酚基团可以进一步被烃基基团(通常是直链或支化烷基)和/或连接至第二芳族基团的桥接基团取代。合适的受阻酚抗氧化剂的示例包括2,6-二叔丁基苯酚;4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚;4-乙基-2,6-二叔丁基苯酚;4-丙基-2,6-二叔丁基苯酚;4-丁基-2,6-二叔丁基苯酚;和4-十二烷基-2,6-二叔丁基苯酚。其他有用的受阻酚抗氧化剂包括2,6-二烷基-酚丙酸酯衍生物，诸如来自Ciba的IRGANOX®L-135;和双酚抗氧化剂，诸如4,4'-双(2,6-二叔丁基苯酚)和4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)。其他有用的受阻酚抗氧化剂包括含硫的受阻酚抗氧化剂，诸如硫代乙烯-双-('3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯(来自Ciba的IRGANOX® L-115)。典型的芳族胺抗氧化剂具有至少两个直接附接至一个胺氮的芳族基团。典型的芳族胺抗氧化剂具有有至少6个碳原子的烷基取代基。可用于本文的芳族胺抗氧化剂的具体示例包括4,4'-二辛基二苯胺、4,4'-二壬基二苯胺、N-苯基-1-萘胺、N-(4-叔辛基苯基)-1-萘胺和N-(4-辛基苯基)-1-萘胺。抗氧化剂可以以润滑油组合物的0.01重量%至5重量%(例如，0.1重量%至2重量%)存在。

[0095] 分散剂

[0096] 本文所公开的润滑油组合物可包含一种或多种分散剂。分散剂维持在因发动机运行期间的氧化而产生的不溶于油的悬浮材料中，从而防止油泥絮凝和沉淀或沉积在金属零件上。在本文中有用的分散剂包括已知在汽油和柴油发动机中使用时有效减少沉积物形成的含氮无灰(无金属)分散剂。

[0097] 合适的分散剂包括烃基琥珀酰亚胺、烃基琥珀酰胺、烃基取代的琥珀酸的混合酯/酰胺、烃基取代的琥珀酸的羟基酯，以及烃基取代的苯酚、甲醛和聚胺的曼尼希缩合产物。聚胺和烃基取代的苯基酸的缩合产物也是合适的。也可以使用这些分散剂的混合物。碱性含氮无灰分散剂是众所周知的润滑油添加剂，并且在专利文献中广泛描述了它们的制备方法。优选的分散剂是其中烯基取代基是优选大于40个碳原子的长链的烯基琥珀酰亚胺和琥珀酰胺。这些材料很容易通过使烃基取代的二羧酸材料与含有胺官能团的分子反应来制备。合适的胺的示例是聚胺，诸如聚亚烷基聚胺、羟基取代的聚胺和聚氧化烯聚胺。

[0098] 特别优选的无灰分散剂是由聚异丁烯基琥珀酸酐和聚亚烷基聚胺形成的聚异丁烯基琥珀酰亚胺，所述聚亚烷基聚胺是诸如式2的聚乙烯聚胺：

[0099] $NH_2(CH_2CH_2NH)_zH$式2，

[0100] 其中z是1至11。聚异丁烯基基团衍生自聚异丁烯，并且优选具有在700至3000道尔顿(例如，900至2500道尔顿)范围内的数均分子量(M_n)。例如，聚异丁烯基琥珀酰亚胺可以是衍生自M_n为900至2500道尔顿的聚异丁烯基基团的双琥珀酰亚胺。如本领域已知的，分散剂可以进行后处理(例如，用硼化剂或环状碳酸酯、碳酸乙烯酯等)。

[0101] 含氮无灰(无金属)分散剂是碱性的，并且有助于它们所添加至的润滑油组合物的TBN，而不会引入附加的硫酸化灰分。分散剂可以润滑油组合物的0.1重量%至10重量%(例如，2重量%至5重量%)存在。

[0102] 泡沫抑制剂

[0103] 本文所公开的润滑油组合物可包含一种或多种能够分解油中泡沫的泡沫抑制剂。合适的泡沫抑制剂或抗泡沫抑制剂的非限制性示例包括硅油或聚二甲基硅氧烷、氟硅氧烷、烷氧基化脂肪酸、聚醚(例如,聚乙二醇)、支化聚乙烯醚、丙烯酸烷基酯聚合物、甲基丙烯酸烷基酯聚合物、聚烷氧基胺,以及它们的组合。

[0104] 附加的辅助添加剂

[0105] 本公开的润滑油组合物还可含有可以赋予或改善这些添加剂所分散或溶解于的润滑油组合物的任何所需特性的其他常规添加剂。本领域普通技术人员已知的任何添加剂可用于本文所公开的润滑油组合物中。一些合适的添加剂已经描述于Mortier等人,"Chemistry and Technology of Lubricants:第2版,London,Springer,(1996);和Leslie R.Rudnick,"Lubricant Additives:Chemistry and Applications:New York,Marcel Dekker(2003),这两篇文献均以引用方式并入本文。例如,润滑油组合物可以与抗氧化剂、抗磨剂、清洁剂(诸如金属清洁剂)、防锈剂、去浑浊剂(dehazing agent)、破乳剂、金属减活剂、摩擦改进剂、倾点下降剂、消泡剂、共溶剂、腐蚀抑制剂、无灰分散剂、多功能剂、染料、极压剂等以及它们的混合物共混。各种添加剂是已知的,并且是商购可得的。这些添加剂或它们的类似化合物可以通过通常的共混工序用于制备本公开的润滑油组合物。

[0106] 在润滑油制剂的制备中,通常的做法是将添加剂以烃油(例如矿物润滑油或其他合适的溶剂)中10重量%至100重量%的活性成分浓缩物的形式引入。

[0107] 在成品润滑剂(例如,曲轴箱马达油)形成中,通常这些浓缩物可以用每重量份添加剂包3重量份至100重量份,例如5重量份至40重量份的润滑油稀释。当然,浓缩物的目的是使各种材料的处理变得不那么困难和棘手,以及促进最终共混物中的溶解或分散。

[0108] 当使用时,上述添加剂中的每种添加剂都以功能有效量使用以赋予润滑剂所需的特性。因此,例如,如果添加剂是摩擦改进剂,则该摩擦改进剂的功能有效量将是足以赋予润滑剂所需的摩擦改进特性的量。

[0109] 一般来说,当使用时,润滑油组合物中的添加剂中的每种添加剂的浓度的范围可以是基于润滑油组合物的总重量为约0.001重量%至约20重量%、约0.01重量%至约15重量%、约0.1重量%至约10重量%、约0.005重量%至约5重量%、或约0.1重量%至约2.5重量%。此外,润滑油组合物中的添加剂的总量的范围可以是基于润滑油组合物的总重量为约0.001重量%至约20wt%、约0.01重量%至约10重量%、或约0.1重量%至约5重量%。

[0110] 下面的实施例是为了例示本发明的实施方案而呈现的,而不旨在将本发明限制于所阐述的特定实施方案。除非指明为相反的,否则所有的份数和百分比都是以重量计的。所有数值都是近似值。当给出数值范围时,应当理解的是,在所述范围之外的实施方案仍然可以落入本发明的范围内。每个实施例中描述的具体细节不应被解释为本发明的必要特征。

[0111] 实施例

[0112] 以下实施例仅旨在用于说明目的,并且不以任何方式限制本公开的范围。

[0113] 异构化水平(I)和NMR方法

[0114] 通过氢-1(1H)NMR测定烯烃的异构化水平(I)。使用TopSpin 3.2光谱处理软件,在Bruker Ultrashield Plus 400上在氯仿-d1中以400MHz获得NMR谱。

[0115] 异构化水平(I)代表附接至亚甲基主链基团(-CH2-)(化学位移1.01-1.38ppm)的甲基基团(-CH3)(化学位移0.3-1.01ppm)的相对量,并由如下所示的等式(1)定义,

[0116] I＝m/(m+n) 等式(I)

[0117] 其中m是化学位移在0.3±0.03至1.01±0.03ppm之间的甲基基团的NMR积分，并且n是化学位移在1.01±0.03至1.38±0.10ppm之间的亚甲基基团的NMR积分。

[0118] α烯烃的异构化水平(I)在约0.1至约0.4之间，优选约0.1至约0.3，更优选约0.12至约0.3。

[0119] 在一个实施方案中，NAO的异构化水平为约0.16，并且具有约20至约24个碳原子。

[0120] 在另一个实施方案中，NAO的异构化水平为约0.26，并且具有约20至约24个碳原子。

[0121] 基线制剂1

[0122] 制备了一种0W-16润滑油组合物，所述润滑油组合物含有大量具有润滑粘度的基础油和以下添加剂：

[0123] (1)经碳酸乙烯酯后处理的双琥珀酰亚胺；

[0124] (2)硼化双琥珀酰亚胺

[0125] (3)含有0.077重量％的量的磷的伯二烷基二硫代磷酸锌和仲二烷基二硫代磷酸锌的混合物，其中伯二烷基二硫代磷酸锌与仲二烷基二硫代磷酸锌的摩尔比为9:1；

[0126] (4)二苯胺抗氧化剂；

[0127] (5)PMA梳形聚合物

[0128] (6)含有0.085重量％的钼的MoDTC化合物；

[0129] (7)泡沫抑制剂;以及

[0130] (8)剩余的第III组基础油。

[0131] 清洁剂1

[0132] 使用C_{20-24}异构化正α烯烃，以与美国专利号8,993,499中基本上相同的方式制备烷基化酚和水杨酸钙。α烯烃的异构化水平为约0.16。在无油的基础上，所得的水杨酸盐组合物的TBN为约630并且钙含量为约22.4重量％。

[0133] 清洁剂2

[0134] 一种高碱性磺酸钙，其TBN为690，并且Ca含量为在活性物质的基础上约26重量％，具有衍生自C20-24 NAO的烷基基团。

[0135] 清洁剂3

[0136] 水杨酸盐被制备为含有衍生自C_{14-18} NAO的烷基基团，并且在无油的基础上TBN为约300且Ca含量为约10.6重量％。

[0137] 清洁剂4

[0138] 使用可从CP Chem获得的C_{20-24}异构化正α烯烃，以与美国专利号8,993,499基本上相同的方式制备烷基化酚和烷基化水杨酸钙。α烯烃的异构化水平为约0.16。在无油的基础上，所得烷基化水杨酸盐组合物的TBN为约225mgKOH/gm且Ca含量为8重量％。

[0139] 清洁剂5

[0140] 使用可从CP Chem获得的C_{20-24}异构化正α烯烃，以与美国专利号8,993,499基本上相同的方式制备烷基化酚和烷基化水杨酸钙。α烯烃的异构化水平为约0.16。在无油的基础上，所得烷基化水杨酸盐组合物的TBN为约120mgKOH/gm且Ca含量为4.2重量％。

[0141] 清洁剂6

[0142] 水杨酸盐被制备为具有衍生自C_{14-18} NAO的烷基基团，并且在无油的基础上TBN为约520且Ca含量为约18.7重量％。

[0143] 实施例1

[0144] 向基线制剂1中添加根据钙含量为0.14重量％的清洁剂1(35mM)。来自清洁剂混合物的总皂在下表2中给出。

[0145] 实施例2

[0146] 向基线制剂1中添加根据钙含量为0.14重量％的混合物，所述混合物为基于清洁剂的mM计，清洁剂1(15.0mM)、清洁剂4(10.0mM)和清洁剂5(10.0mM)的约1.5:1:1的混合物。来自清洁剂混合物的总皂在下表2中给出。

[0147] 实施例3

[0148] 向基线制剂1中添加根据钙含量为0.14重量％的混合物，所述混合物为基于清洁剂的mM计，清洁剂1(23.0mM)、清洁剂4(6.0mM)和清洁剂5(6.0mM)的约3.83:1:1的混合物。来自清洁剂混合物的总皂在下表2中给出。

[0149] 实施例4

[0150] 向基线制剂1中添加根据钙含量为0.12重量％的混合物，所述混合物为基于清洁剂的mM计，清洁剂1(19.8mM)、清洁剂4(5.10mM)和清洁剂5(5.10mM)的约3.88:1:1的混合物。来自清洁剂混合物的总皂在下表3中给出。

[0151] 实施例5

[0152] 向基线制剂1中添加根据钙含量为0.12重量％的混合物，所述混合物为基于清洁剂的mM计，清洁剂1(12.9mM)、清洁剂4(8.55mM)和清洁剂5(8.55mM)的约1.5:1:1的混合物。来自清洁剂混合物的总皂在下表3中给出。

[0153] 实施例6

[0154] 向基线制剂1中添加根据钙含量为0.12重量％的混合物，所述混合物为基于清洁剂的mM计，清洁剂1(4.2mM)、清洁剂4(12.9mM)和清洁剂5(12.9mM)的约0.33:1:1的混合物。来自清洁剂混合物的总皂在下表3中给出。

[0155] 实施例7

[0156] 向基线制剂1中添加根据钙含量为0.16重量％的清洁剂1(40mM)。来自清洁剂混合物的总皂在下表4中给出。

[0157] 比较实施例A

[0158] 向基线制剂1中添加根据钙含量为0.14重量％的清洁剂2(35mM)。来自清洁剂混合物的总皂在下表2中给出。

[0159] 比较实施例B

[0160] 向基线制剂1中添加根据钙含量为0.14重量％的清洁剂3(35mM)。来自清洁剂混合物的总皂在下表2中给出。

[0161] 比较实施例C

[0162] 向基线制剂1中添加根据钙含量为0.14重量％的混合物，所述混合物为基于清洁剂的mM计，清洁剂1(5mM)、清洁剂4(15mM)和清洁剂5(15mM)的0.33:1:1的混合物。来自清洁剂混合物的总皂在下表2中给出。

[0163] 比较实施例D

[0164] 向基线制剂1中添加根据钙含量为0.14重量%的清洁剂6(35mM)。来自清洁剂混合物的总皂在下表2中给出。

[0165] 球锈蚀试验-ASTM D6557

[0166] 本文所指的球锈蚀试验是使用ASTM-D-6557的方法进行的。球锈蚀试验(BRT)是用于评估流体润滑剂的抗腐蚀能力的工序。根据ASTM D6557,将球轴承浸在油中。将用酸性污染物饱和的空气于49℃鼓泡通过油达18小时。在18小时的反应时段后,将球从试验油中取出,并使用光反射技术量化球上的腐蚀量。反射光的量被报告为平均灰度值(average gray value,AGV)。新的未腐蚀球的AGV是约140。完全腐蚀的球的AGV结果小于20。给出的AGV为至少100的润滑油组合物通过BRT。给出的AGV小于100的润滑油组合物未能通过BRT。

[0167] 表2-BRT试验结果

[0168]

	实施例1	实施例2	实施例3	比较实施例A	比较实施例B	比较实施例C	比较实施例D
Ca(重量%)	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
来自清洁剂中的总皂(mM)	3.96	13.4	9.62	1.96	12.25	18.12	4.9
BRT	126	113	112	91	81	86	81

[0169] 表3-BRT试验结果

[0170]

	实施例	实施	实施
Ca(重量%)	0.412	0例.152	0例.12
来自清洁剂中的总皂(mM)	8.2	11.46	15.57
BRT	117	132	113

[0171] 表4-BRT试验结果

[0172]

	实施例7
Ca(重量%)	0.16
来自清洁剂中的总皂(mM)	4.52
BRT	122