



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118638576 A

(43) 申请公布日 2024.09.13

(21) 申请号 202410666803.4

C10N 40/25 (2006.01)

(22) 申请日 2016.05.18

C10N 30/04 (2006.01)

(30) 优先权数据

62/163,594 2015.05.19 US

(62) 分案原申请数据

201680028560.5 2016.05.18

(71) 申请人 雪佛龙奥伦耐技术有限公司

地址 荷兰

(72) 发明人 W·P·A·万豪滕

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

有限公司 11038

专利代理师 扈娟

(51) Int. Cl.

C10M 169/04 (2006.01)

C10N 30/02 (2006.01)

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

柱塞发动机润滑油组合物

(57) 摘要

一种低硫船用馏分燃料柱塞柴油发动机润滑油组合物,包含:(a) 主要量的I类基础油或I I类基础油或它们的混合物;(b) 至少一种或多种清净剂,包含至少一种烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐;和(c) 衍生自数均分子量(Mn)为1400-3000的聚烯烃的琥珀酰亚胺分散剂;其中所述琥珀酰亚胺分散剂以按活性物质计大于1.20重量%的量存在;并且所述组合物的TBN小于30mg KOH/g。

1. 一种低硫船用馏分燃料柱塞柴油发动机润滑油组合物, 包含:
 - (a) 主要量的I类基础油或II类基础油或它们的混合物;
 - (b) 至少一种或多种清净剂, 其包含至少一种烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐; 和
 - (c) 衍生自数均分子量 (Mn) 为1400-3000的聚烯烃的琥珀酰亚胺分散剂;其中所述烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的所述烷基是至少90摩尔%的C₂₀或更大的烷基; 并且其中所述琥珀酰亚胺分散剂以按活性物质计大于1.20重量%存在; 并且所述低硫船用馏分燃料柱塞柴油发动机润滑油组合物的TBN小于30mg KOH/g。
2. 根据权利要求1所述的润滑油组合物, 其中所述低硫船用馏分燃料包含小于0.1重量%的硫。
3. 根据前述权利要求中任一项所述的润滑油组合物, 其中所述基础油包含主要量的I类基础油。
4. 根据权利要求1或2所述的润滑油组合物, 其中所述基础油包含主要量的II类基础油。
5. 根据权利要求1所述的润滑油组合物, 其中所述烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的所述烷基为至少90摩尔%的C₂₀或更大的烷基。
6. 根据权利要求1所述的润滑油组合物, 其中所述烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的所述烷基是C₂₀至C₂₈。
7. 根据权利要求1所述的润滑油组合物, 其中所述烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的TBN为按活性物质计大于150mg KOH/g。
8. 根据权利要求1所述的润滑油组合物, 其中包含至少一种烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的所述至少一种或多种清净剂为清净剂组合物, 所述清净剂组合物包含 (i) 包含烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的中过碱性清净剂; 和 (ii) 包含烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的高过碱性清净剂。
9. 根据权利要求1所述的润滑油组合物, 其中所述低硫船用馏分燃料柱塞柴油发动机润滑油组合物的TBN为5至25mg KOH/g。
10. 根据权利要求1所述的润滑油组合物, 其中所述琥珀酰亚胺分散剂是碳酸亚乙酯后处理的双-琥珀酰亚胺分散剂。
11. 一种低硫船用馏分燃料柱塞柴油发动机润滑油组合物, 包含:
 - (a) 主要量的I类基础油;
 - (b) 清净剂组合物, 其包含:
 - (i) 中过碱性清净剂, 其包含直链烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐, 其中至少90摩尔%的所述烷基为C₂₀或更大的烷基, 并且其中所述中过碱性清净剂的TBN按活性物质计为约100至300mgKOH/g; 和
 - (ii) 高过碱性清净剂, 其包含直链烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐, 其中至少90摩尔%的所述烷基为C₂₀或更大的烷基, 并且其中所述高过碱性清净剂的TBN按活性物质计为大于约300mgKOH/g; 和
 - (c) 碳酸亚乙酯后处理的衍生自数均分子量 (Mn) 为1400-3000的聚异丁烯的双-琥珀酰亚胺分散剂;其中所述琥珀酰亚胺分散剂以按活性物质计大于1.20重量%存在; 并且所述组合物的

TBN小于30mg KOH/g。

12. 一种运行柱塞发动机的方法,包括:

(a) 用低硫船用馏分燃料为所述发动机加燃料,和(b)用润滑油组合物润滑所述发动机,所述润滑油组合物包含:(i)主要量的I类基础油或II类基础油或它们的混合物;(ii)至少一种或多种清净剂,其包含至少一种烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐;和(iii)衍生自数均分子量(Mn)为1400-3000的聚烯烃的琥珀酰亚胺分散剂;其中所述琥珀酰亚胺分散剂以按活性物质计大于1.20重量%存在;并且所述组合物的TBN小于30mg KOH/g。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述基础油包含主要量的II类基础油。

14. 根据权利要求12所述的方法,其中所述烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的所述烷基是至少90摩尔%的C₂₀或更大的烷基。

15. 根据权利要求12所述的方法,其中所述烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的所述烷基是C₂₀至C₂₈。

16. 根据权利要求12所述的方法,其中所述烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的TBN为按活性物质计大于150mg KOH/g。

17. 根据权利要求12所述的方法,其中所述包含至少一种烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的清净剂为清净剂组合物,所述清净剂组合物包含(i)包含烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的中过碱性清净剂;和(ii)包含烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的高过碱性清净剂。

18. 根据权利要求12所述的方法,其中所述低硫船用馏分燃料柱塞柴油发动机润滑油组合物的TBN为5至25mg KOH/g。

19. 根据权利要求12所述的方法,其中所述琥珀酰亚胺分散剂主要是双-琥珀酰亚胺分散剂。

20. 根据权利要求12所述的方法,其中所述琥珀酰亚胺分散剂是碳酸亚乙酯后处理的琥珀酰亚胺分散剂。

柱塞发动机润滑油组合物

[0001] 本申请是申请日为2016年5月18日、申请号为201680028560.5、发明名称为“柱塞发动机润滑油组合物”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明通常涉及设计用于低硫馏分燃料的柱塞发动机润滑油组合物,其中所述润滑油具有低碱值但能够提供氧化稳定性、粘度升高控制和改善的清净性能。

背景技术

[0003] 柱塞发动机通常是中速(300-1000rpm)四冲程发动机,其中一种润滑油用于润滑发动机的所有区域,这与十字头发动机截然不同,在十字头发动机中,该十字头允许在气缸中和在曲轴箱中使用不同的润滑油。柱塞发动机润滑油(TPEO)因此对燃料相容性、氧化稳定性、粘度升高控制和清净性具有独特的要求。

[0004] 传统上,用于柱塞发动机运行的燃料油的范围由重质船用渣油燃料到低硫馏分燃料。近来,受卫生和环境问题的推动,未来的法规越来越有可能强制要求使用低硫燃料用于柱塞发动机的运行。使用低硫渣油燃料要求炼油厂有可能以合理的成本和努力降低渣油燃料中的硫含量。未来是否有足够的低硫渣油燃料油可用,或者低硫馏分燃料和瓦斯油是否可用于更广阔的范围,这还是未知的。因此合意的是提供设计用于低硫馏分燃料的柱塞发动机润滑油组合物,其中该润滑油具有低碱值,但是能够提供氧化稳定性、粘度升高控制和改善的清净性能。

[0005] 添加剂,尤其是含金属碱性清净剂添加剂,多年来已经在TPEO中用于中和酸性燃烧气体,保持发动机清洁,确保润滑油与渣油燃料油的相容性,以及控制粘度升高。但是,由于燃料特性方面的差异和不同燃料来源造成的柱塞发动机环境中的差异,目前仍不清楚采用为使用渣油燃料油而开发的添加剂技术配制的TPEO是否在事实上最适于未来的低硫船用馏分燃料。对于船用渣油燃料运行,柱塞发动机润滑油关键性能参数几乎完全由沥青质污染所驱动。但是,对于馏分燃料运行(其中该燃料不含有显著的沥青质),关键性能参数由来自该馏分燃料的燃烧副产物所驱动。因此,相对于船用渣油燃料,对使用低硫馏分燃料运行的发动机的要求非常不同。结果,制剂的性能不能由船用渣油燃料运行参照馏分燃料运行,或反之亦然。

[0006] 分散剂的添加,特别是高浓度的,传统上被认为是不利于设计用于船用渣油燃料的基于I类和/或II类基础油的柱塞发动机润滑油的关键性能参数。现在已经惊奇地发现,被设计用于润滑在低硫馏分燃料下运行的柱塞发动机的基于I类和/或II类基础油的柱塞发动机润滑油组合物导致氧化稳定性,粘度升高控制和高温清洁性的最佳性能,所述润滑油组合物含有:包含至少一种烷基取代的羟基苯甲酸的盐,其中至少90摩尔%的所述烷基为C₂₀或更大的烷基,与衍生自具有数均分子量(Mn)为1400至3000的聚烯烃的琥珀酰亚胺分散剂组合,其中所述分散剂以基于活性物质大于1.2重量%存在,并且所述润滑油组合物的总碱值小于30。

发明内容

[0007] 根据本发明的一个实施方案,提供一种低硫船用馏分燃料柱塞柴油发动机润滑油组合物,其包含:

[0008] (a) 主要量的I类基础油或II类基础油或它们的混合物;

[0009] (b) 至少一种或多种清净剂,包含至少一种烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐,其中至少90摩尔%的所述烷基基团为C₂₀或更大的烷基;和

[0010] (c) 衍生自数均分子量 (Mn) 为1400-3000的聚烯烃 (polyalkylene) 的琥珀酰亚胺分散剂;

[0011] 其中所述琥珀酰亚胺分散剂以按活性物质计大于1.20重量%的量存在;并且所述组合物的TBN小于30mg KOH/g。

[0012] 根据本发明的另一个实施方案,提供一种低硫船用馏分燃料柱塞柴油发动机润滑油组合物,其包含:

[0013] (a) 主要量的I类基础油或II类基础油或它们的混合物;

[0014] (b) 清净剂组合物,包含:

[0015] (i) 包含直连烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的中过碱性清净剂,其中至少90摩尔%的所述烷基基团为C₂₀或更大的烷基,并且其中所述中过碱性清净剂的TBN按活性物质计为大约100至300mgKOH/g;和

[0016] (ii) 包含直连烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的高过碱性清净剂,其中至少90摩尔%的所述烷基基团为C₂₀或更大的烷基,并且其中所述高过碱性清净剂的TBN按活性物质计为大于大约300mgKOH/g;和(c) 碳酸亚乙酯后处理的衍生自数均分子量 (Mn) 为1400-3000的聚异丁烯的双-琥珀酰亚胺分散剂;

[0017] 其中所述琥珀酰亚胺分散剂以按活性物质计大于1.2重量%的量存在;并且所述组合物的TBN小于30mg KOH/g。

[0018] 根据本发明的另一个实施方案,提供一种运行柱塞发动机的方法,所述方法包括:

[0019] (a) 用低硫船用馏分燃料为所述发动机加燃料,和

[0020] (b) 用润滑油组合物润滑所述发动机,所述润滑油组合物包含:

[0021] (1) 主要量的I类基础油或II类基础油或它们的混合物;

[0022] (2) 至少一种或多种清净剂,包含至少一种烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐,其中至少90摩尔%的所述烷基基团为C₂₀或更大的烷基;和

[0023] (3) 衍生自数均分子量 (Mn) 为1400-3000的聚烯烃的琥珀酰亚胺分散剂;

[0024] 其中所述琥珀酰亚胺分散剂以按活性物质计大于1.2重量%的量存在;并且所述组合物的TBN小于30mg KOH/g。

[0025] 现在已经令人惊讶地发现,包含上述清净剂组合物的设计用于润滑对低硫馏分燃料运行的柱塞发动机的船用柱塞发动机润滑油组合物在氧化稳定性、粘度升高控制和高温清净性方面提供了最佳性能。

具体实施方式

[0026] 下列术语在本说明书通篇中使用,并且将具有以下含义除非另有说明。未定义的任何术语、缩写或速记理解为具有与本申请提交同时期的本领域技术人员所用的普通含

义。

[0027] “主要量”是指至少约50重量%的浓度。在一些实施方案中，“主要量”是指至少约60重量%，至少约70重量%，至少约80重量%，或至少约90重量%的浓度。

[0028] “低硫馏分燃料”是指具有硫约1.5重量%以下，例如具有约0.1重量%以下，约0.3重量%以下，约0.01重量%以下，约0.002重量%以下，甚至约0.001重量%或更少的硫，相对于所述燃料是蒸馏过程的蒸馏馏分的燃料的总重量。

[0029] “渣油燃料”指的是可以在大型船用发动机中燃烧的材料，其如国际标准化组织 (ISO) 10370中所定义的那样具有至少2.5重量% (例如至少5重量%、或至少8重量%) (相对于燃料总重量) 的残碳、大于14.0cSt的50°C下的粘度，如在国际标准化组织规范ISO 8217:2005“石油产品——燃料 (F类) ——船用燃料规范”中定义的船用渣油燃料，其内容全文并入本文。渣油燃料主要是原油蒸馏的不沸腾性馏分。取决于炼油厂蒸馏工艺中的压力和温度，以及原油的类型，在该不沸腾性馏分中残留有或多或少可能蒸发掉的瓦斯油，产生了不同等级的渣油燃料。

[0030] “船用渣油燃料”是指满足ISO 8217:2010国际标准中所述的船用渣油燃料规范的燃料。“低硫船用燃料”是指满足ISO 8217:2010规范中所述船用渣油燃料规范的燃料，此外其相对于燃料的总重量具有大约1.5重量%或更少、或甚至大约0.5重量%或更少的硫，其中燃料是蒸馏过程的残余产物。

[0031] 馏分燃料由原油的石油馏分组成，所述馏分在炼油厂中通过沸腾或“蒸馏”过程分离。“船用馏分燃料”是指满足ISO 8217:2010国际标准中所述的船用馏分燃料规范的燃料。“低硫船用馏分燃料”是指满足ISO 8217:2010国际标准中所述船用馏分燃料规范的燃料，此外其相对于燃料的总重量具有大约0.1重量%或更少、0.05重量%或更少、或甚至大约0.005重量%或更少的硫，其中燃料是蒸馏过程的蒸馏馏分。

[0032] “高硫燃料”是指相对于燃料的总重量具有大于1.5重量%的硫的燃料。

[0033] 本领域技术人员所用的术语“光亮油”是指作为脱沥青石油减压渣油的直接产物或在进一步加工如溶剂萃取和/或脱蜡后衍生自脱沥青石油减压渣油的基础油。对本发明而言，其还是指减压渣油过程的脱沥青馏出物馏分。光亮油通常在100°C下具有28至36mm. sup. 2/s的运动粘度。此类光亮油的一个实例是ESSO. TM. Core2500基础油。

[0034] 术语“第II族金属”或“碱土金属”是指钙、钡、镁和锶。

[0035] 术语“钙碱”是指氢氧化钙、氧化钙、钙醇盐等等及其混合物。

[0036] 术语“石灰”是指氢氧化钙，也称为熟石灰或消石灰。

[0037] 术语“烷基酚”是指具有一个或多个烷基取代基的酚基，该取代基的至少一个具有足够数量的碳原子以赋予所得酚盐添加剂以油溶性。

[0038] 术语“总碱值”或“TBN”是指油样品中的碱度水平，其表示该组合物按照ASTM Standard No. D2896或等效程序继续中和腐蚀性酸的能力。该试验测量电导率的变化，结果表示为mgKOH/g (中和1克产品所需的KOH的毫克当量数)。因此，高TBN反映了强过碱性产品，由此反映了用于中和酸的更高碱储备。

[0039] 本文中所用的术语“基础油”应理解为是指基础油料 (bases tock) 或基础油料的共混物，其是由单一制造商以相同的规范 (与原料来源和制造商地点无关) 生产的润滑油组分；其满足相同的制造商规范；并通过独特配方和/或产品识别码来识别。

[0040] 术语“按活性物质计”指的是当确定整个船用柱塞发动机润滑油组合中特定添加剂的浓度或量时仅考虑特定添加剂的活性组分。添加剂中的稀释剂油被排除。

[0041] 在下面的说明书中,本文中公开的所有数值是近似值,无论是否与词语“大约”或“大致”联用。它们可以变化1%、2%、5%或有时10至20%。

[0042] 本文中描述的所述润滑油组合物、柱塞发动机润滑油组合物和柱塞发动机润滑油(TPEO)(统称为“润滑油组合物”)可用于润滑任何柱塞发动机、船用柱塞发动机、或压缩点火(柴油)船用发动机,如四冲程柱塞发动机或四冲程船用柴油发动机。

[0043] 对于柱塞发动机润滑油组合物中所含的一种或多种清净剂,合适的清净剂的代表性实例包含但不限于硫化或未硫化的烷基或烯基酚盐、烷基或烯基芳族磺酸盐、硼酸化磺酸盐、多羟基烷基或烯基芳族化合物的硫化或未硫化的金属盐、烷基或烯基羟基芳族磺酸盐、硫化或未硫化的烷基或烯基环烷酸盐、链烷酸金属盐、烷基或烯基多酸的金属盐等及其混合物。其它合适的非限制性的金属清净剂的实例包含但不限于金属磺酸盐、酚盐、水杨酸盐、膦酸盐、硫代膦酸盐及其组合。金属可以是适用于制备磺酸盐、酚盐、水杨酸盐或膦酸盐清净剂如碱金属、碱土金属和过渡金属等的任何金属。这些金属的实例包含Ca、Mg、Ba、K、Na、Li等。在一个实施方案中,适于制备清净剂的金属是碱土金属如Ca或Mg。在另一个实施方案中,适于制备清净剂的金属是Ca。

[0044] 清净剂可以是任何过碱性或中性清净剂。在一个实施方案中,清净剂是烷基取代的羟基苯甲酸的盐,例如过碱性烷基-羟基苯甲酸盐清净剂,例如烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性金属盐清净剂等及其混合物。通常,过碱性清净剂是通过添加碱源(例如石灰)和酸性过碱性化合物(例如二氧化碳)的方法使添加剂的TBN增加的任何清净剂。过碱性金属清净剂通常通过碳酸化烃、清净剂酸(例如磺酸,烷基酚,羧酸盐等的混合物)、金属氧化物或氢氧化物(例如氧化钙或氢氧化钙)和促进剂(如二甲苯,甲醇和水)的混合物制备。例如,为了制备过碱性磺酸钙,碳酸化时,氧化钙或氢氧化钙与气态二氧化碳反应形成碳酸钙。用磺酸中和过量的CaO或Ca(OH)₂形成磺酸盐。

[0045] 在一个实施方案中,清净剂可以是烷基取代的羟基芳族羧酸的一种或多种碱金属或碱土金属盐。合适的羟基芳族化合物包含具有1至4个、优选1至3个羟基的单核单羟基和多羟基芳族烃。合适的羟基芳族化合物包含苯酚、邻苯二酚、间苯二酚、氢醌、连苯三酚、甲酚等。优选的羟基芳族化合物是苯酚。

[0046] 在一个实施方案中,所述烷基取代的羟基苯甲酸的碱金属或碱土金属盐是按活性物质计TBN大于150mg KOH/g的烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性碱金属或碱土金属盐。在一个实施方案中,烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性碱金属或碱土金属盐的TBN按活性物质计为约100至约600mg KOH/g。在一个实施方案中,烷基取代的羟基苯甲酸的高碱性碱金属或碱土金属盐的TBN按活性物质计为约150至约550mg KOH/g。

[0047] 在一个实施方案中,烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性金属盐是烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性碱金属盐,其中碱金属是锂、钠或钾。

[0048] 在一个实施方案中,烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性金属盐是烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性碱土金属盐,其中碱土金属可以选自钙、钡、镁和锶。优选钙和镁。更优选钙。

[0049] 在另一个实施方案中,所述一种或多种清净剂是烷基取代的羟基苯甲酸和烷基取代的酚的混合物的过碱性盐(例如过碱性碱土金属盐)。在另一个实施方案中,所述一种或

多种清净剂是烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐和/或烷基取代的酚的过碱性盐,与烷基取代的羟基苯甲酸和烷基取代的酚的一种或多种非过碱性盐的组合。在另一个实施方案中,所述一种或多种清净剂是烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐,而不是其它过碱性盐(除了所述清净剂的盐之外)。在这方面,所述清净剂可以含有与烷基羟基苯甲酸酯(或烷基取代的羟基苯甲酸的盐)相关的任何合适浓度的阴离子(例如有机阴离子)。

[0050] 烷基取代的羟基芳族羧酸的碱金属或碱土金属盐的烷基取代部分可以衍生自具有约10-约80个碳原子的 α -烯烃。所用的烯烃可以是直链或支链的。烯烃可以是直链烯烃的混合物、异构化直链烯烃的混合物、支链烯烃的混合物、部分支化的直链的混合物或任何前述物质的混合物。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个分子具有约12至约30个碳原子的烯烃的正 α -烯烃的混合物。在一个实施方案中,烷基取代的羟基芳族羧酸的碱金属或碱土金属盐的烷基取代部分是含有至少75摩尔% C_{20} 或更大的直链正 α -烯烃的直链正 α -烯烃的残基。在一个实施方案中,正 α -烯烃使用固体或液体催化剂中的至少一种进行异构化。

[0051] 在另一个实施方案中,烯烃是具有约20至约80个碳原子的支链烯属丙烯低聚物或其混合物,即衍生自丙烯聚合的支链烯烃。烯烃也可以被其它官能团取代,例如羟基、羧基、杂原子等。在一个实施方案中,支链烯属丙烯低聚物或其混合物具有约20至约60个碳原子。在一个实施方案中,支链烯属丙烯低聚物或其混合物具有约20至约40个碳原子。

[0052] 在另一个实施方案中,至少约75摩尔%(例如,至少约80摩尔%、至少约85摩尔%、至少约90摩尔%、至少约95摩尔%、或至少约99摩尔%的所述清净剂中所含的烷基(如烷基取代的羟基苯甲酸的盐清净剂或烷基取代的羟基苯甲酸的烷基)为 C_{20} 或更大(例如 C_{20} - C_{40} 、 C_{20} - C_{35} 、 C_{20} - C_{30} 、 C_{20} - C_{28} 或 C_{20} - C_{25})。在另一个实施方案中,清净剂是衍生自烷基取代的羟基苯甲酸的烷基取代的羟基苯甲酸的盐,其中烷基是含有至少75摩尔% C_{20} 或更大的直链正 α -烯烃的直链正 α -烯烃残基。如果需要,烷基取代的羟基苯甲酸的盐(例如过碱性盐)是烷基取代的羟基苯甲酸的碱土金属盐(例如钙或镁)。

[0053] 在一个实施方案中,烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性碱金属或碱土金属盐是具有 C_{20} 至 C_{28} 烷基的混合物的过碱性盐,所述混合物可由直链 α -烯烃馏分制备,例如由Chevron Phillips Chemical公司商购的名称为Normal Alpha Olefin C_{26} to C_{28} 或Normal Alpha Olefin C_{20} to C_{24} 的那些,其为具有约20至28个碳原子的馏分的混合物。

[0054] 得到的烷基取代的羟基苯甲酸的碱金属或碱土金属盐将是邻位和对位异构体的混合物。在一个实施方案中,产物将含有约1至99重量%的邻位异构体和99至1重量%的对位异构体。在另一个实施方案中,产物将含有约5-70重量%的邻位和95-30重量%的对位异构体。

[0055] 通常,烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性碱金属或碱土金属盐以,基于所述润滑油组合物的总重量,约0.01重量%至约20重量%的量存在于所述润滑油组合物中。在一个实施方案中,烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性碱金属或碱土金属盐以约0.01重量%至约15重量%的量存在于所述润滑油组合物中。在一个实施方案中,烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性碱金属或碱土金属盐以约0.01重量%至约10重量%的量存在于所述润滑油组合物中。在一个实施方案中,烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性碱金属或碱土金属盐以约0.01重量%至约6重量%的量存在于所述润滑油组合物中。

[0056] 在一个实施方案中,包含烷基取代的羟基苯甲酸的至少一种过碱性碱金属或碱土金属盐的清净剂是清净剂组合物,其包含(i)包含烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性碱金属盐或碱土金属盐的中过碱性清净剂;和(ii)包含烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性碱金属盐或碱土金属盐的高过碱性清净剂。

[0057] 在一个实施方案中,包含至少一种烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性碱金属或碱土金属盐的清净剂是清净剂组合物,其包含(i)包含烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性碱金属盐或碱土金属盐的中过碱性清净剂;和(ii)包含烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性碱金属盐或碱土金属盐的高过碱性清净剂,其中烷基取代的羟基苯甲酸的中过碱性碱金属或碱土金属盐的至少约90摩尔%所述烷基为 C_{20} 或更大的烷基;并且其中烷基取代的羟基苯甲酸的高过碱性碱金属或碱土金属盐的至少约90摩尔%所述烷基为 C_{20} 或更大的烷基。

[0058] 在一个实施方案中,包含至少一种烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性碱金属或碱土金属盐的清净剂是清净剂组合物,其包含(i)包含烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性碱金属盐或碱土金属盐的中过碱性清净剂;和(ii)包含烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性碱金属盐或碱土金属盐的高过碱性清净剂,其中烷基取代的羟基苯甲酸的中过碱性碱金属或碱土金属盐的至少约90摩尔%所述烷基为含有 C_{20} 至 C_{28} 烷基的直链正 α -烯烃的残基;并且其中烷基取代的羟基苯甲酸的高过碱性碱金属或碱土金属盐的至少约90摩尔%所述烷基为含有 C_{20} 至 C_{28} 烷基的直链正 α -烯烃的残基。

[0059] 在一个实施方案中,烷基取代的羟基苯甲酸的中过碱性碱金属或碱土金属盐是按活性物质计具有大约100至大约300mgKOH/g的TBN的过碱性碱金属或碱土金属盐。在一个实施方案中,烷基取代的羟基苯甲酸的中过碱性碱金属或碱土金属盐的TBN为150至300mgKOH/g。在另一实施方案中,烷基取代的羟基苯甲酸的中过碱性碱金属或碱土金属盐的TBN为100至260mgKOH/g。在另一实施方案中,烷基取代的羟基苯甲酸的中过碱性碱金属或碱土金属盐的TBN为150至260mgKOH/g。

[0060] 在一个实施方案中,烷基取代的羟基苯甲酸的高过碱性碱金属或碱土金属盐是按活性物质计具有大于300mgKOH/g的TBN的过碱性盐。在一个实施方案中,烷基取代的羟基苯甲酸的高过碱性碱金属或碱土金属盐的TBN为325至700mgKOH/g。在另一实施方案中,烷基取代的羟基苯甲酸的高过碱性碱金属或碱土金属盐的TBN为350至650mgKOH/g。在另一实施方案中,烷基取代的羟基苯甲酸的高过碱性碱金属或碱土金属盐的TBN为350至600mgKOH/g。在另一实施方案中,烷基取代的羟基苯甲酸的高过碱性碱金属或碱土金属盐的TBN为400至600mgKOH/g。

[0061] 在一个实施方案中,本发明中使用的清净剂是清净剂组合物,其包含(i),包含烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的中过碱性清净剂,其中至少90摩尔%的所述烷基为 C_{20} 或更大的烷基,并且其中所述中过碱性清净剂的TBN按活性物质计为约100至300mg KOH/g;和(ii),包含烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的高过碱性清净剂,其中至少90摩尔%的所述烷基为 C_{20} 或更大的烷基,并且其中所述高过碱性清净剂的TBN按活性物质计为大于约300mg KOH/g。

[0062] 通常,所述烷基取代的羟基苯甲酸的中和高过碱性碱金属或碱土金属盐各自以该润滑油组合物总重量的大约0.01重量%至大约10.0重量%的量存在于该润滑油组合物中。在一个实施方案中,所述烷基取代的羟基苯甲酸的中过碱性碱金属或碱土金属盐以1.0至

8.0重量%存在。在一个实施方案中,所述烷基取代的羟基苯甲酸的中过碱性碱金属或碱土金属盐以1.0至6.0重量%存在。在一个实施方案中,所述烷基取代的羟基苯甲酸的中过碱性碱金属或碱土金属盐以1.0至5.0重量%存在。在一个实施方案中,所述烷基取代的羟基苯甲酸的中过碱性碱金属或碱土金属盐以2.0至5.0重量%存在。

[0063] 在一个实施方案中,所述烷基取代的羟基苯甲酸的高过碱性碱金属或碱土金属盐以1.0至8.0重量%存在。在一个实施方案中,所述烷基取代的羟基苯甲酸的高过碱性碱金属或碱土金属盐以1.0至6.0重量%存在。在一个实施方案中,所述烷基取代的羟基苯甲酸的高过碱性碱金属或碱土金属盐以1.0至5.0重量%存在。在一个实施方案中,所述烷基取代的羟基苯甲酸的高过碱性碱金属或碱土金属盐以1.0至4.0重量%存在。

[0064] 在一个实施方案中,基于该润滑油组合物中所述烷基取代的羟基苯甲酸的中过碱性碱金属或碱土金属盐的重量%与所述烷基取代的羟基苯甲酸的高过碱性碱金属或碱土金属盐的重量%,所述烷基取代的羟基苯甲酸的中过碱性碱金属或碱土金属盐对所述烷基取代的羟基苯甲酸的高过碱性碱金属或碱土金属盐的比为0.1:1至10.1。在其它实施方案中,该比为1.0:1至3.0:1、0.5:1至5:1、1.15:1至2.0:1和0.1:1至5:1。

[0065] 在一个实施方案中,所述烷基取代的羟基苯甲酸的中过碱性碱金属或碱土金属盐可以例如按照美国专利申请公开号2007/0027043的实施例3中所述的方法由烷基苯酚制备,其内容经此引用全文并入本文。

[0066] 在一个实施方案中,所述烷基取代的羟基苯甲酸的高过碱性碱金属或碱土金属盐可以例如按照美国专利申请公开号2007/0027043的实施例1中所述的方法由烷基苯酚制备,其内容经此引用全文并入本文。

[0067] 柱塞发动机润滑油组合物将含有一种或多种无灰分散剂。合适的无灰分散剂的代表性实例包含但不限于经由桥联基团连接到聚合物骨架上的胺、醇、酰胺或酯极性部分。本发明的无灰分散剂例如可以选自长链烃取代单和二羧酸或其酸酐的油溶性盐、酯、氨基酯、酰胺、酰亚胺和噁唑啉;长链烃的硫代羧酸酯/盐衍生物,具有直接连接于其上的多胺的长链脂族烃;以及通过长链取代酚与甲醛和多亚烷基多胺的缩合形成的曼尼希缩合产物。

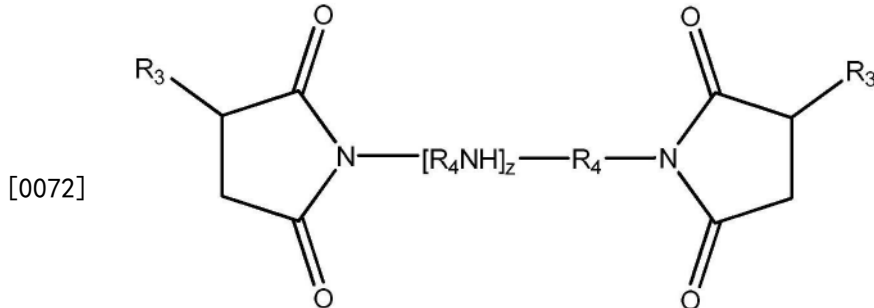
[0068] 羧酸分散剂是包含至少大约34个和优选至少大约54个碳原子的羧酸酰化剂(酸、酸酐、酯等等)与含氮化合物(如胺)、有机羟基化合物(如包含一元醇和多元醇的脂族化合物,或包含苯酚和萘酚的芳族化合物)和/或碱性无机材料的反应产物。这些反应产物包含酰亚胺、酰胺、酯和盐。

[0069] 琥珀酰亚胺分散剂是一种羧酸分散剂。它们通过羟基取代的琥珀酸酰化剂与有机羟基化合物,或与包含至少一个连接到氮原子上的氢原子的胺(例如单胺或多胺)、或与羟基化合物和胺的混合物反应来制备。术语“琥珀酸酰化剂”是指羟基取代的琥珀酸或产生琥珀酸化合物,后者涵盖酸本身。此类材料通常包含羟基取代的琥珀酸、酸酐、酯(包含半酯)和卤化物。

[0070] 在一个实施方案中,羟基取代的琥珀酰化剂与亚烷基多胺的反应产物将产生包含单琥珀酰亚胺和双-琥珀酰亚胺化合物的混合物的琥珀酰亚胺分散剂。产生的单烯基琥珀酰亚胺和双烯基琥珀酰亚胺的量可以取决于亚烷基多胺与琥珀酸基团的装料摩尔比和所使用的具体多胺。约1:1的亚烷基多胺与琥珀酸的装料摩尔比可能产生数量占优的单琥珀酰亚胺分散剂。约1:2的亚烷基多胺与琥珀酸的装料摩尔比可能产生数量占优的双-琥珀酰

亚胺分散剂。琥珀酰亚胺分散剂的实例包含例如美国专利3,172,892、4,234,435和6,165,235中所述的那些,其全部内容通过引用并入本文。主要是双-琥珀酰亚胺的琥珀酰亚胺分散剂含有主要量的双-琥珀酰亚胺,相对于琥珀酰亚胺分散剂中可能存在的其它化合物,如单琥珀酰亚胺。

[0071] 琥珀基分散剂具有多种化学结构。一类琥珀基分散剂可以由式I表示:



式 I

[0073] 其中各 R_3 独立地为烃基,如聚烯烃衍生的基团。该烃基通常是烷基或烯基,如聚异丁烯基。可替代地表示, R_3 基团可以含有大约40至大约500个碳原子,这些原子可以以脂族形式存在。 R_4 是亚烷基基团,通常是亚乙基(C_2H_4)基团;并且 z 为1至11。琥珀酰亚胺分散剂的实例包含描述在例如美国专利号3,172,892、4,234,435和6,165,235中的那些。

[0074] 如此称呼琥珀酰亚胺分散剂,因为它们通常含有主要为酰亚胺官能团形式的氮,尽管该氮官能团可以是胺、胺盐、酰胺、咪唑啉以及其混合物的形式。为了制备琥珀酰亚胺分散剂,任选在基本惰性的有机液体溶剂/稀释剂的存在下加热一种或多种产生琥珀酸的化合物和一种或多种胺,并通常除去水。反应温度可以为大约 80°C 至混合物或产物的分解温度,其通常为大约 100°C 至大约 300°C 。制备本发明的琥珀酰亚胺分散剂的程序的附加细节和实施例包含在例如美国专利号3,172,892、3,219,666、3,272,746、4,234,435、6,165,235和6,440,905中描述的那些。

[0075] 在另一个优选的实施方案中,所述分散剂是通过高分子量烯基或烷基取代的琥珀酸酐与具有4至10个氮原子(平均值)、优选5至7个氮原子(平均值)的聚亚烷基多胺反应制备的琥珀酰亚胺。

[0076] 所述分散剂可以是用于润滑油的任何合适的分散剂或多种分散剂的混合物。在一个实施方案中,分散剂是无灰分散剂,例如包含烯基-或烷基-琥珀酰亚胺或其衍生物的无灰分散剂,例如聚烯基琥珀酰亚胺(优选聚异丁烯琥珀酰亚胺)。在优选的实施方案中,分散剂是琥珀酰亚胺或其衍生物。在另一个实施方案中,分散剂是通过聚丁烯基琥珀酸酐和多胺反应获得的琥珀酰亚胺或其衍生物。在另一个实施方案中,分散剂是通过聚丁烯基琥珀酸酐和多胺反应获得的琥珀酰亚胺或其衍生物,其中聚丁烯基琥珀酸酐由聚丁烯和马来酸酐制成(例如通过不含氯或含氯原子的化合物的热反应方法)。在另一个优选的实施方案中,分散剂是聚异丁烯基琥珀酸酐(PIBSA)与一种或多种亚烷基多胺之间的缩合反应的琥珀酰亚胺反应产物。在该实施方案中,PIBSA可以是高甲基亚乙烯基聚异丁烯(PIB)和马来酸酐的热反应产物。在另一个优选的实施方案中,分散剂主要是衍生自数均分子量(M_n)为约1400-3000、约1400-2600、约1400-2300、或甚至约2000-3000的PIB的双-琥珀酰亚胺反应产物。在另一个优选的实施方案中,分散剂主要是衍生自PIB的双琥珀酰亚胺反应产物,所

述PIB具有至少约1400、至少约1500、至少约1600、至少约1700、至少约1800、至少约1900、至少约2000、至少约2100、至少约2200、至少约2300、至少约2400、至少约2500、至少约2600、至少约2700、至少约2800、至少约2900、至少约3000的数均分子量(Mn)。

[0077] 在另一个优选的实施方案中,分散剂包含烯烃或烷基-琥珀酰亚胺,其用选自硼酸、醇、醛、酮、烷基酚、环状碳酸酯、有机酸、琥珀酰胺、琥珀酸酯、琥珀酸酯-酰胺、季戊四醇、酚盐-水杨酸酯或其组合或混合物的化合物后处理。优选的琥珀酰亚胺可以用环状碳酸酯进行后处理。最优选地,用碳酸亚乙酯对琥珀酰亚胺进行后处理。

[0078] 在另一个优选的实施方案中,分散剂主要是衍生自2300Mn PIB的双-琥珀酰亚胺反应产物,其随后与碳酸亚乙酯反应。在另一个优选的实施方案中,分散剂是碳酸亚乙酯后处理的衍生自数均分子量(Mn)为1400-3000的聚异丁烯的双-琥珀酰亚胺分散剂。后处理的琥珀酰亚胺分散剂根据美国专利5,334,321和5,356,552中所述的方法制备,其通过引用并入本文。通常,琥珀酰亚胺的多胺部分可以用环状碳酸酯如碳酸亚乙酯进行改性。多胺部分的一个或多个氮与环状碳酸酯反应以含有取代基,例如烃基氧羰基、羟基烃基氧羰基或羟基聚(氧化烯)氧羰基。

[0079] 在一个实施方案中,优选的琥珀酰亚胺不含有硼。在一个实施方案中,优选的后处理琥珀酰亚胺不含有硼。在一个实施方案中,润滑油组合物不含有含硼的琥珀酰亚胺分散剂。

[0080] 优选地,润滑油组合物中的所述一种或多种分散剂按活性物质计的浓度大于约1.2重量%、大于约1.5重量%、大于约1.8重量%、或甚至大于约2.0重量%。在其它优选实施方案中,润滑油组合物中所述一种或多种分散剂添加剂的按活性物质计的浓度为约1.2至8.0重量%、约1.2-6.0重量%、约1.2至5.5重量%、约1.2-5.0重量%、约1.5-5.0重量%、约1.5-3.0重量%、约1.5-4.0重量%、或甚至约1.5至2.5重量%。

[0081] 后处理的烯基-或烷基-琥珀酰亚胺无灰分散剂可以具有按活性物质计小于70mg KOH/g的TBN。在一个实施方案中,烯基-或烷基-琥珀酰亚胺分散剂具有按活性物质计小于60mg KOH/g的TBN。在一个实施方案中,烯基-或烷基-琥珀酰亚胺分散剂具有按活性物质计小于50mg KOH/g的TBN。在一个实施方案中,具有按活性物质计小于40mg KOH/g的TBN。在一个实施方案中,烯基-或烷基-琥珀酰亚胺分散剂具有按活性物质计小于30mg KOH/g的TBN。

[0082] 润滑油组合物可以具有适用于使用低硫馏分燃料操作的柱塞发动机的任何TBN。例如,在一些实施方案中,润滑油组合物的TBN小于30mg KOH/g。在其它实施方案中,润滑油组合物的TBN为5至25、6至20、8至18、10至16和16mg KOH/g。

[0083] 润滑油组合物可以具有适合于柱塞发动机的任何粘度。在一个实施方案中,润滑油组合物在100°C下具有至少约5、至少约10、至少约15、或至少约20cSt的粘度。在另一个实施方案中,润滑油组合物在100°C下的粘度为约5.6-21.9cSt,例如在100°C下约5.6-9.3cSt、在100°C约9.3-16.3cSt、在100°C下约9.3-12.5cSt、在100°C约12.5-16.3cSt,或在100°C约16.3-21.9cSt。润滑油组合物的粘度可以以任何合适的方法测量,例如通过ASTM D2270。

[0084] 在一个实施方案中,润滑油组合物不含有不含烷基取代的羟基苯甲酸的盐的清净剂。

[0085] 在一个实施方案中,润滑油组合物不含有包含至少50摩尔%的烷基是C₁₄至C₁₈的

烷基取代的羟基苯甲酸的盐的过碱性清净剂。

[0086] 在本发明中,润滑油组合物不含磺酸盐。

[0087] 在本发明中,润滑油组合物的清净剂不含硫化金属烷基酚盐。

[0088] 润滑粘度油

[0089] 用于本发明的润滑油组合物的润滑粘度基础油通常以主要量存在,例如该组合物总重量的大于50重量%、优选大于大约70重量%、更优选大约80至大约99.5重量%和最优选大约85至大约98重量%的量。本文中所用的表述“基础油”应理解是指基础油料或基础油料的共混物,其是由单一制造商以相同的规范(与原料来源和制造商地点无关)生产的润滑油组分;其满足相同的制造商规范;并通过独特配方和/或产品识别码来识别。本文中所用的基础油可以是任何目前已知的或后来发现的在配制用于任何或所有此类应用(例如发动机润滑油、船用气缸润滑油、功能流体如液压油、齿轮油、传动液等等)的润滑油组合物中使用的润滑粘度基础油。此外,用于本发明的基础油可以任选含有粘度指数改进剂,例如聚合的甲基丙烯酸烷基酯;烯烃共聚物,例如乙烯-丙烯共聚物或苯乙烯-丁二烯共聚物等,及其混合物。

[0090] 如本领域技术人员容易理解的那样,基础油的粘度取决于用途。因此,本文中使用的基础油的粘度在100摄氏度(°C)下通常为大约2至大约2000厘沱(cSt)。通常,用作发动机润滑油的基础油将单独地具有在100°C下大约2cSt至大约30cSt、优选大约3cSt至大约16cSt、最优选大约4cSt至大约12cSt的运动粘度,并将根据所需最终用途和成品油中的添加剂来选择或共混以提供所需发动机润滑油等级。基础油料可以使用各种不同的方法来制造,包括但不限于蒸馏、溶剂精制、氢处理、低聚、酯化和再精制。再精制油料应基本不含通过生产、污染和先前的使用所引入的材料。本发明的润滑油组合物的基础油可以是任何I类或II类润滑基础油或其混合物。

[0091] 基础油可以衍生自天然润滑油、合成润滑油或其混合物。合适的基础油包含通过合成蜡和疏松石蜡的异构化获得的基础油料,以及通过加氢裂化(而非溶剂萃取)原油的芳族和极性组分制得的加氢裂化的基础油料。合适的基础油包含如API Publication 1509,第14版,Addendum I, Dec. 1998中定义的API类别I和II中的那些。I类和II类基础油优选用于本发明。

[0092] I类和II类基础油的饱和烃含量、硫含量和粘度指数列举在下表1中。

[0093] 表1

类	饱和烃 (如通过 ASTM D 2007 测定)	硫 (如通过 ASTM D 2270 测定)	粘度指数 (如通过 ASTM D 4294, ASTM D 4297 或 ASTM D 3120 测定)
[0094] I	小于 90% 的饱和烃。	大于或等于 0.03% 的硫。	大于或等于 80 并小于 120。
II	大于或等于 90% 的饱和烃。	小于或等于 0.03% 的硫。	大于或等于 80 并小于 120。

[0095] 在一个实施方案中,基础油是II类基础油,或是两种或更多种不同的II类基础油

的共混物。在另一实施方案中,基础油是I类基础油,或是两种或更多种不同的I类基础油的共混物。在另一实施方案中,基础油是I类和II类基础油的混合物。合适的I类基础油包含例如来自真空蒸馏塔的任何轻质塔顶馏分和重质的侧馏分,例如任何轻质中性、中质中性和重质中性的基础油料。衍生自石油的基础油还可以包含残余油料或塔底馏分,例如光亮油。光亮油是由残余油料或塔底馏分常规生产并已经高度精炼和脱蜡的高粘度基础油。光亮油可以具有在40°C下大于大约180cSt或更大、或在40°C下甚至大于大约250cSt、或在40°C下甚至为大约500至大约1100cSt的运动粘度。

[0096] 可用的天然油包含矿物润滑油,如液体石油,溶剂处理或酸处理过的链烷烃、环烷烃或混合链烷烃-环烷烃类型的矿物润滑油,衍生自煤或页岩的油,动物油,植物油(例如菜籽油、蓖麻油和猪油)等等。

[0097] 润滑油可以衍生自未精炼的、精炼的和再精炼的油,该油是天然的、合成的或上文公开的任意这些类型的两种或更多种的混合物。未精炼油是直接获自天然或合成来源(例如煤、页岩或油砂沥青)而不进行进一步的提纯或处理的那些。未精炼油的实例包含但不限于直接获自干馏操作的页岩油,直接获自蒸馏的石油或直接获自酯化工序的酯油,其各自随后在未经进一步处理的情况下使用。精炼油类似于未精炼油,除了它们已经在一个或多个提纯步骤中进一步处理以改善一种或多种性质。这些提纯技术是本领域技术人员已知的,并包含例如溶剂萃取、二次蒸馏、酸或碱萃取、过滤、渗滤、加氢处理、脱蜡等等。通过在类似于用于获得精炼油的那些工序中处理用过的油来获得再精炼油。此类再精炼油也称为再生或再加工油,并通常通过涉及去除废添加剂和油分解产物的技术另行处理过。

[0098] 衍生自蜡的加氢异构化的润滑油基础油料也可以使用,单独或与前述天然和/或合成的基础油料结合。此类蜡异构化油通过天然或合成蜡或其混合物在加氢异构化催化剂上的加氢异构化来制得。

[0099] 天然蜡通常是通过矿物油的溶剂脱蜡回收的疏松石蜡;合成蜡通常是通过费托法制造的蜡。

[0100] 附加的润滑油添加剂

[0101] 通过本发明的方法制备的润滑油组合物还可以含有用于赋予辅助功能以提供这些添加剂分散或溶解于其中的成品润滑油组合物的其它常规添加剂。例如,润滑油组合物可以与抗氧化剂、抗磨剂、无灰分散剂、清净剂、防锈剂、去雾剂、破乳剂、金属钝化剂、摩擦改性剂、消泡剂、倾点降低剂、助溶剂、包装相容剂、腐蚀抑制剂、染料、极压剂等等以及其混合物共混。多种添加剂是已知和市售的。这些添加剂,或它们的类似化合物,可通过常见共混程序用于制备本发明的润滑油组合物。

[0102] 抗磨剂的实例包含但不限于二烷基二硫代磷酸锌和二芳基二硫代磷酸锌,例如在发表于Lubrication Science 4-2,1992年1月的Born等人的题为“Relationship between Chemical Structure and Effectiveness of some Metallic Dialkyl- and Diaryl-dithiophosphates in Different Lubricated Mechanisms”的论文中所描述的那些,参见例如第97-100页;芳族磷酸盐/酯和亚磷酸盐/酯,含硫的酯,磷硫化合物(phosphosulfur compounds),金属或无灰二硫代氨基甲酸盐/酯,黄原酸酯/盐等以及其混合物。

[0103] 防锈剂的实例包含但不限于非离子型聚氧化烯试剂,例如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯高级醇醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯辛基硬脂基醚、聚

氧乙烯油醚、聚氧乙烯山梨糖醇单硬脂酸酯/盐、聚氧乙烯山梨醇单油酸酯和聚乙二醇单油酸酯；硬脂酸和其它脂肪酸；二羧酸；金属皂类；脂肪酸胺盐；重质磺酸的金属盐；多元醇的羧酸偏酯；磷酸酯；(短链)烯基琥珀酸；其偏酯及其含氮衍生物；合成的烷芳基磺酸盐/酯，例如金属二壬基萘磺酸盐；等等，以及其混合物。

[0104] 摩擦改性剂的实例包含但不限于烷氧基化脂肪胺；硼酸化脂肪环氧化物；脂肪亚磷酸酯/盐、脂肪环氧化物、脂肪胺、硼酸化烷氧基化脂肪胺、脂肪酸的金属盐、脂肪酸酰胺、甘油酯、硼酸化甘油酯；以及脂肪咪唑啉，如美国专利号6,372,696中公开的，其内容经此引用并入本文；获自 C_4 至 C_{75} 、优选 C_6 至 C_{24} 和最优选 C_6 至 C_{20} 脂肪酸酯和选自氨和烷醇胺等等以及其混合物的含氮化合物的反应产物的摩擦改性剂。

[0105] 消泡剂的实例包含但不限于甲基丙烯酸烷基酯的聚合物；二甲基硅氧烷的聚合物等等，及其混合物。

[0106] 倾点降低剂的实例包含但不限于聚甲基丙烯酸酯/盐、丙烯酸烷基酯聚合物、甲基丙烯酸烷基酯聚合物、二(四-链烷烃酚)邻苯二甲酸酯/盐、四-链烷烃酚的缩合物、氯化链烷烃与萘的缩合物，以及其组合。在一个实施方案中，倾点降低剂包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯化链烷烃与苯酚的缩合物、聚烷基苯乙烯等等，以及其组合。倾点降低剂的量可以为大约0.01重量%至大约10重量%。

[0107] 破乳剂的实例包含但不限于阴离子表面活性剂(例如，烷基萘磺酸盐/酯、烷基苯磺酸盐/酯等等)，非离子烷氧基化烷基酚树脂，氧化烯的聚合物(例如聚环氧乙烷，聚环氧丙烷，环氧乙烷、环氧丙烷等的嵌段共聚物)，油溶性酸的酯，聚氧乙烯失水山梨糖醇酯等，以及其组合。破乳剂的量可以为大约0.01重量%至大约10重量%。

[0108] 腐蚀抑制剂的实例包含但不限于十二烷基琥珀酸的半酯或酰胺、磷酸酯、硫代磷酸酯/盐、烷基咪唑啉、肌氨酸等等，以及其组合。腐蚀抑制剂的量可以为大约0.01重量%至大约5重量%。

[0109] 极压剂的实例包含但不限于硫化的动物或植物的脂肪或油，硫化的动物或植物的脂肪酸酯，磷的三价或五价酸的完全或部分酯化的酯，硫化烯烃，二烷基多硫化物，硫化的狄尔斯-阿德耳加成物，硫化的二环戊二烯，脂肪酸酯和单不饱和烯烃的硫化或共硫化的混合物，脂肪酸、脂肪酸酯和 α -烯烃的共硫化共混物，官能取代的二烷基多硫化物，硫杂醛，硫杂酮，环硫化合物，含硫的乙缩醛衍生物，萜烯和非环式烯烃的共硫化共混物，以及多硫化物烯烃产物，磷酸酯或硫代磷酸酯的胺盐等等，以及其组合。极压剂的量可以为大约0.01重量%至大约5重量%。

[0110] 抗氧化剂的实例包含但不限于胺类，如二苯胺、苯基- α -萘基胺、N,N-二(烷基苯基)胺、烷基化苯二胺、烷基化二苯胺及其混合物。在一个实施方案中，胺类抗氧化剂是烷基化二苯胺。酚类抗氧化剂的实例包含BHT、空间位阻烷基酚如2,6-二叔丁基酚、2,6-二叔丁基对甲酚和2,6-二叔丁基-4-(2-辛基-3-丙酸)酚；及其混合物。抗氧化剂的量可以为润滑油组合物总重量的大约0.01重量%至大约10重量%、大约0.05重量%至大约5重量%、或大约0.1重量%至大约3重量%。一些合适的抗氧化剂已经描述在Leslie R. Rudnick, "Lubricant Additives: Chemistry and Applications," New York, Marcel Dekker, 第1章, 第1-28页(2003), 其经此引用并入本文。

[0111] 各前述添加剂, 当使用时, 以功能有效的量使用以赋予润滑油所需的性质。由此,

例如,如果添加剂是摩擦改性剂,该摩擦改性剂的功能有效量将是足以赋予润滑油所需摩擦改性特性的量。通常,除非另行规定,这些添加剂在使用时各自的浓度可以为大约0.001重量%至大约20重量%,在一个实施方案中,可以为大约0.01重量%至大约10重量%,基于润滑油组合物的总重量。

[0112] 在本发明的另一实施方案中,通过本发明的方法制备的组合物可以以添加剂包或浓缩物形式提供,其中添加剂掺入基本惰性、通常液体的有机稀释剂如矿物油、石脑油、苯、甲苯或二甲苯中以形成添加剂浓缩物。这些浓缩物通常含有大约20重量%至大约80重量%的此类稀释剂。通常,具有在100°C下大约4至大约8.5cSt和优选在100°C下大约4至大约6cSt的粘度的中性油将用作稀释剂,尽管也可使用与该添加剂和成品润滑油相容的合成油以及其它有机液体。该添加剂包还通常以所需量和比例含有上述各种其它添加剂的一种或多种以促进与必要量的基础油的直接结合。

[0113] 实施例

[0114] 以下非限制性实施例描述本发明。

[0115] 本发明的优点通过测试含有至少一种包含烷基取代的羟基苯甲酸的盐的清净剂与琥珀酰亚胺分散剂的组合的基于I类和I I类基础油的柱塞发动机油组合物来证明。

[0116] 清净剂A:一种过碱性烷基羟基苯甲酸钙添加剂的油浓缩物,具有衍生自C₂₀至C₂₈直链烯烃的烷基取代基,按照美国专利申请2007/0027043的实施例1中描述的方法制备。该添加剂含有5.35重量%的Ca,和大约35.0重量%的稀释剂油(65%活性物质),并具有150mg KOH/g的TBN。

[0117] 清净剂B:一种过碱性烷基羟基苯甲酸钙添加剂的油浓缩物,具有衍生自C₂₀至C₂₈直链烯烃的烷基取代基,按照美国专利申请2007/0027043的实施例1中描述的方法制备。该添加剂含有12.5重量%的Ca,和大约33.0重量%的稀释剂油(67%活性物质),并具有350mg KOH/g的TBN。

[0118] 清净剂C:一种过碱性烷基羟基苯甲酸钙添加剂的油浓缩物,具有衍生自C₁₄至C₁₈直链烯烃的烷基取代基。该添加剂含有9.87重量%的Ca,和大约40.0重量%的稀释剂油(60%活性物质),并具有280mg KOH/g的TBN。

[0119] 清净剂D:一种过碱性烷基羟基苯甲酸钙添加剂的油浓缩物,具有衍生自C₁₄至C₁₈直链烯烃的烷基取代基。该添加剂含有6.25重量%的Ca,和大约41.0重量%的稀释剂油(59%活性物质),并具有175mg KOH/g的TBN。

[0120] 分散剂A:碳酸亚乙酯后处理的衍生自2300MW聚异丁烯和重质多胺的主要双-琥珀酰亚胺分散剂的油浓缩物。该添加剂含有1.0%N,约43%稀释油(57%活性物质),TBN为12.5mg KOH/g。

[0121] 分散剂B:衍生自1000MW聚异丁烯和重质多胺/DETA(80/20重量/重量)的主要为双-琥珀酰亚胺分散剂的油浓缩物。该添加剂含有2.0%N,约32%稀释油(68%活性物质),TBN为38mg KOH/g。

[0122] 分散剂C:硼化后处理的衍生自1000MW聚异丁烯和重质多胺的主要双-琥珀酰亚胺分散剂的油浓缩物。该添加剂含有2.2%N,约45%稀释油(55%活性物质),TBN为52mg KOH/g。

[0123] 分散剂D:衍生自2300MW聚异丁烯和重质多胺的主要为双-琥珀酰亚胺分散剂的油

浓缩物。该添加剂是碳酸亚乙酯后处理前的分散剂A的双-琥珀酰亚胺前体。该添加剂含有1.25%N,约42%稀释油(58%活性物质),TBN为29mg KOH/g。

[0124] 分散剂E:碳酸亚乙酯后处理的衍生自1000MW聚异丁烯和重质多胺的主要双-琥珀酰亚胺分散剂的油浓缩物。该添加剂含有2.3%N,约33%稀释油(67%活性物质),TBN为29mg KOH/g。

[0125] 通过将适当的I类基础油、烷基羟基苯甲酸的过碱性钙盐清净剂、分散剂、仲二烷基二硫代磷酸锌、破乳剂和泡沫抑制剂混合在一起,获得成品柱塞发动机润滑油组合物。将表1的柱塞发动机油组合物配制成TBN约12mg KOH/g和SAE 40粘度等级。将表1的TPEO配制成大约相等的清净剂皂浓度。

[0126] 表1

SAE 40, 12 BN 柱塞发动机润滑油组合物										
	比较 例 1	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	比较 例 2	比较 例 3	比较 例 4	比较 例 5	比较 例 6
清净剂 A, 重量%	2.82	2.48	2.48	2.54	2.72	2.37	2.33	-	3.11	2.65
清净剂 B, 重量%	1.78	2.21	2.20	2.14	1.91	2.34	2.40	-	1.42	2.00
清净剂 C, 重量%	-	-	-	-	-	-	-	2.76	-	-
清净剂 D, 重量%	-	-	-	-	-	-	-	2.19	-	-
分散剂 A, 重量%	-	4.00	4.82	6.0	-	2.0	1.0	4.0	-	-
分散剂 B, 重量%	4.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[0127] 分散剂 C, 重量%	-	-	-	-	-	-	-	-	4.58	-
分散剂 D, 重量%	-	-	-	-	4.29	-	-	-	-	-
分散剂 E, 重量%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.75
XOMCore 600N 重量%	89.69	85.61	81.08	74.53	81.93	88.16	83.74	87.42	90.06	88.32
XOMCore 2500BS 重 量%	0.95	-	-	-	-	4.37	9.77	-	0.07	2.52
XOMCore 150N 重量%	-	4.94	8.66	14.03	8.39	-	-	2.87	-	-
粘 度 (100°C), mm ² /s	14.33	14.23	14.0	13.83	14.6	14.53	14.52	14.03	14.5	14.6

[0128] 使用的I类基础油是ExxonMobil **CORE**®600I类基础油、ExxonMobil **CORE**®150I类基础油、ExxonMobil **CORE**®2500BS I类光亮油或它们混合物。

[0129] 通过将主要量的II类基础油、烷基羟基苯甲酸的过碱性钙盐清净剂、分散剂、仲二烷基二硫代磷酸锌、破乳剂和泡沫抑制剂混合在一起,获得另外的柱塞发动机润滑油组合物。将表2的柱塞发动机油组合物配制成TBN约12mg KOH/g和SAE 40粘度等级。将表2的TPEO

配制成大约相等的清净剂皂浓度。

[0130] 表2.

	实施例 5	实施例 6	实施例 7	比较例 7
清净剂 A, 重量%	2.48	2.54	2.37	2.33
清净剂 B, 重量%	2.21	2.14	2.34	2.40
[0131] 分散剂 A, 重量%	4.00	6.0	2.0	1.0
Chevron RLOP 600 重量%	88.26	76.84	85.21	80.94
XOM Core 2500BS 重量%	-	-	7.32	12.57
XOMCore 150N 重量%	2.29	11.72	-	-

[0132] 使用的II类基础油是Chevron Products Co. (San Ramon, CA) 公司的Chevron RLOP 600R。I类基础油是ExxonMobil **CORE**®150I类基础油、ExxonMobil **CORE**®2500BS I类光亮油或它们的混合物。

[0133] 用于评估润滑油组合物的试验是小松热管 (KHT) 试验,其测量高温清净性;改进的石油学会48测试 (“MIP-48”),其测量润滑剂的抗基于氧化的粘度升高的稳定度,以及用于评价测试油的薄膜氧化稳定性的差示扫描量热法 (DSC) 测试。清净性和抗基于氧化的粘度升高的稳定度是柱塞发动机油的关键性能因素。

[0134] 改进的石油学会48测试

[0135] 该MIP-48测试测量针对润滑剂的基于氧化的粘度升高的稳定性程度。该测试包含热和氧化部分。在该测试的两个部分过程中,将测试样品加热一段时间。在该测试的热部分,令氮气穿过经加热的油样品达24小时,并且平行地在该试验的氧化部分过程中,令空气穿过经加热的油样品达24小时。将样品冷却并测定两个样品的粘度。测定氧化导致的受试油的粘度升高,并对热效应进行修正。通过从鼓空气样品在200°C下的运动粘度中减去鼓氮气样品在200°C下的运动粘度,并将减法结果除以鼓氮气样品在200°C下的运动粘度,由此计算对各船用柱塞发动机润滑油组合物的基于氧化的粘度升高。

[0136] 小松热管 (KHT) 测试

[0137] 小松热管试验是润滑工业台架试验,其测量润滑油的高温清净性以及热和氧化稳定性的程度。在测试过程中,规定量的受试油向上泵送穿过放置在设定在特定温度下的烘箱内部的玻璃管。在油进入玻璃管之前,在油料流中引入空气,并与油一起向上流动。在300-320°C的温度下进行船用柱塞发动机润滑油的评估。在冷却和洗涤后,通过比较沉积在玻璃测试管上的漆状物的量来确定试验结果,评价量表由1.0 (非常黑) 至10.0 (完全清洁)。以0.5的倍数报道结果。在玻璃管完全被沉积物堵塞的情况下,测试结果被记录为“堵塞”。堵塞是低于1.0结果的沉积,在这种情况下,漆状物非常厚和暗,但仍允许流体流动,尽管对于可用油完全不令人满意。在KHT试验中对于本发明润滑油组合物的适当性能指示为在300°C时总体等级为5.5或更高。

[0138] 差示扫描量热法 (DSC) 测试

[0139] DSC试验用于根据ASTM D-6186来评价受试油的薄膜氧化稳定性。在试验过程中,

将进入或来自样品杯中受试油的热流与参比杯进行比较。氧化开始温度是受试油氧化开始时的温度。氧化诱导时间是受试油的氧化开始时的时间(氧化诱导时间越高,意味着性能越好)。氧化反应导致放热反应,这可以由热流清楚地显示。计算氧化诱导时间以评价受试油的薄膜氧化稳定性。相对于对比试验油,显示改善的薄膜氧化稳定性的油将导致更高的氧化诱导时间。

[0140] 应用于MIP-48测试、KHT测试和DSC氧化测试的船用柱塞发动机润滑油组合物在表1和表2中列出。结果列在下表3中。

[0141] 表3

示例	分散剂	基础油	粘度升高 (%)	@ 300°C, 等级	@ 310°C, 等级	氧化诱导时间 (分钟)
比较例 1	B	I 类	25	6	4	25.56
比较例 2	A	I 类	25	4.5	堵塞	25.8
比较例 3	A	I 类	22	4.5	堵塞	25.46
比较例 4	A	I 类	60	3.0	0	24.4
比较例 5	C	I 类	42	3.5	1.5	28.8
[0142] 比较例 6	E	I 类	25	4.5	2.5	25.5
实施例 1	A	I 类	19	7	3.5	26.8
实施例 2	A	I 类	23	5.5	2.5	25.95
实施例 3	A	I 类	18	5.5	2.5	26.6
实施例 4	D	I 类	17	5.5	2.5	25.7
实施例 5	A	II 类	0.1	6.5	1.5	24.89
实施例 6	A	II 类	3	5.5	堵塞	25.67
实施例 7	A	II 类	7	5.5	堵塞	24.27
比较例 7	A	II 类	26	5.5	2.5	23.92

[0143] 从表3所示的结果可以看出,与对照油(比较例1)和含有烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐与衍生自数均分子量(Mn)为1000的聚异丁烯基的后处理或未后处理的双-琥珀酰亚胺分散剂(分散剂B,C和E)的组分的润滑油组合物相比,包含具有至少90摩尔% C_{20} 或更大的烷基的烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐与大于1.2重量%(基于活性物质)衍生自数均分子量2300的聚异丁烯基的双-琥珀酰亚胺分散剂(分散剂A和D)的组分的柱塞发动机润滑油组合物表现出惊人的更好的抗基于氧化的粘度增加(<25%粘度增加)和在KHT试验中300°C下等级为5.5或更高。本发明的润滑油组合物表现出相当或直接改善的薄膜氧化稳定性性能,如DSC氧化测试结果证实。

[0144] 注意,不一定需要在一般描述或实施例中描述的所有动作,可能不需要一部分特定活动,并且除了描述的那些之外还可以执行一个或多个其他动作。此外,列出的动作的顺序不一定是执行顺序。

[0145] 在前面的说明书中,已经参考具体实施例描述了这些概念。然而,本领域普通技术人员可以理解,在不脱离如下面权利要求书所阐述的本发明的范围的情况下,可以进行各种修改和改变。因此,说明书被认为是说明性的而不是限制性的,并且所有这些修改旨在被包含在本发明的范围内。

[0146] 如本文所使用的,术语“包含”,“包含”,“包含”,“包含”,“具有”,“具有”或其任何其它变体旨在涵盖非排他性包含。例如,过程、方法、物品或装置包含一系列特征而不一定仅限于这些特征,而是可以包含未明确列出的或其它这些过程、方法、物品或装置所固有的特征。此外,除非另有明确说明,否则“或”是指包容性的,或者不是排他性的。例如,A或B条件满足以下任一条件:A为真(或存在),B为假(或不存在),A为假(或不存在),B为真(或存在),而A和B都是真实的(或存在的)。

[0147] 此外,使用“一”或“一个”来描述本文所述的元件和部件。这只是为了方便起见,并且给出了本发明范围的一般意义。该描述应该被阅读为包含一个或至少一个,并且单数也包含复数,除非显而易见的是其它的。

[0148] 以上已经针对特定实施例描述了益处、其他优点和问题的解决方案。然而,可能导致任何益处、优点或解决方案发生或变得更加显著的益处、优点、问题的解决方案以及任何特征都不应被解释为任何或所有的权利要求其中的关键、必需或基本特征。

[0149] 在阅读说明书之后,本领域技术人员将理解,为了清楚起见,在单独实施例的上下文中描述的某些特征也可以在单个实施例中组合提供。相反,为了简洁起见,在单个实施例的上下文中描述的各种特征也可以单独地或以任何子组合提供。此外,对范围中所述的值的引用包含该范围内的每个值。

[0150] 特别地,本发明还涉及以下各项目:

[0151] 项目1.一种低硫船用馏分燃料柱塞柴油发动机润滑油组合物,包含:

[0152] (a) 主要量的I类基础油或II类基础油或它们的混合物;

[0153] (b) 至少一种或多种清净剂,包含至少一种烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐;和

[0154] (c) 衍生自数均分子量(Mn)为1400-3000的聚烯烃的琥珀酰亚胺分散剂;

[0155] 其中所述烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的所述烷基基团,是至少90摩尔%的C₂₀或更大的烷基;并且其中所述琥珀酰亚胺分散剂以按活性物质计大于1.20重量%的量存在;并且所述低硫船用馏分燃料柱塞柴油发动机润滑油组合物的TBN小于30mg KOH/g。

[0156] 项目2.根据项目1所述的润滑油组合物,其中所述低硫船用馏分燃料包含小于0.1重量%的硫。

[0157] 项目3.根据前述项目中任一项所述的润滑油组合物,其中所述基础油包含主要量的I类基础油。

[0158] 项目4.根据项目1或2所述的润滑油组合物,其中所述基础油包含主要量的II类基础油。

[0159] 项目5.根据项目1所述的润滑油组合物,其中所述烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的所述烷基为至少90摩尔%的C₂₀或更大的烷基。

[0160] 项目6.根据项目1所述的润滑油组合物,其中所述烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的所述烷基是C₂₀至C₂₈。

[0161] 项目7.根据项目1所述的润滑油组合物,其中烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的TBN为按活性物质计大于150mg KOH/g。

[0162] 项目8.根据项目1所述的润滑油组合物,其中包含至少一种烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的所述至少一种或多种清净剂为清净剂组合物,包含(i)包含烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的中过碱性清净剂和(ii)包含烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的

高过碱性清净剂。

[0163] 项目9.根据项目1所述的润滑油组合物,其中所述低硫船用馏份燃料柱塞柴油发动机润滑油组合物的TBN为5至25mg KOH/g。

[0164] 项目10.根据项目1所述的润滑油组合物,其中所述琥珀酰亚胺分散剂是碳酸亚乙酯后处理的双-琥珀酰亚胺分散剂。

[0165] 项目11.一种低硫船用馏分燃料柱塞柴油发动机润滑油组合物,包含:

[0166] (a) 主要量的I类基础油;

[0167] (b) 清净剂组合物,包含:

[0168] (i) 中过碱性清净剂,包含直链烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐,其中至少90摩尔%的所述烷基基团为C₂₀或更大的烷基,并且其中所述中过碱性清净剂的TBN按活性物质计为大约100至300mgKOH/g;和

[0169] (ii) 高过碱性清净剂,包含直链烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐,其中至少90摩尔%的所述烷基基团为C₂₀或更大的烷基,并且其中所述高过碱性清净剂的TBN按活性物质计为大于大约300mgKOH/g;和

[0170] (c) 碳酸亚乙酯后处理的衍生自数均分子量 (Mn) 为1400-3000的聚异丁烯的双-琥珀酰亚胺分散剂;

[0171] 其中所述琥珀酰亚胺分散剂以按活性物质计大于1.20重量%的量存在;并且所述组合物的TBN小于30mg KOH/g。

[0172] 项目12.一种运行柱塞发动机的方法,包括:

[0173] (a) 用低硫船用馏分燃料为所述发动机加燃料,和(b) 用润滑油组合物润滑所述发动机,所述润滑油组合物包含:(i) 主要量的I类基础油或II类基础油或它们的混合物;(ii) 至少一种或多种清净剂,包含至少一种烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐;和(iii) 衍生自数均分子量 (Mn) 为1400-3000的聚烯烃的琥珀酰亚胺分散剂;其中所述琥珀酰亚胺分散剂以按活性物质计大于1.20重量%的量存在;并且所述组合物的TBN小于30mg KOH/g。

[0174] 项目13.根据项目12所述的方法,其中所述基础油包含主要量的II类基础油。

[0175] 项目14.根据项目12所述的方法,其中所述烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的所述烷基是至少90摩尔%的C₂₀或更大的烷基。

[0176] 项目15.根据项目12所述的方法,其中所述烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的所述烷基是C₂₀至C₂₈。

[0177] 项目16.根据项目12所述的方法,其中所述烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的TBN为按活性物质计大于150mg KOH/g。

[0178] 项目17.根据项目12所述的方法,其中所述包含至少一种烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的清净剂为清净剂组合物,包含(i) 包含烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的中过碱性清净剂;和(ii) 包含烷基取代的羟基苯甲酸的过碱性盐的高过碱性清净剂。

[0179] 项目18.根据项目12所述的方法,其中所述低硫船用馏分燃料柱塞柴油发动机润滑油组合物的TBN为5至25mg KOH/g。

[0180] 项目19.根据项目12所述的方法,其中所述琥珀酰亚胺分散剂主要是双-琥珀酰亚胺分散剂。

[0181] 项目20.根据项目12所述的方法,其中所述琥珀酰亚胺分散剂是碳酸亚乙酯后处

理的琥珀酰亚胺分散剂。