



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101437925 B

(45) 授权公告日 2012.04.25

(21) 申请号 200580052271.0

(22) 申请日 2005.12.29

(30) 优先权数据

3335/DEL/2005 2005.12.09 IN

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.06.10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IN2005/000450 2005.12.29

(87) PCT申请的公布数据

W02007/066348 EN 2007.06.14

(73) 专利权人 科学与工业研究委员会

地址 印度新德里

(72) 发明人 A·K·辛格 N·K·潘戴伊

A·K·格普塔

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平

(51) Int. Cl.

C10M 109/02 (2006.01)

C10M 169/04 (2006.01)

权利要求书 4 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

两冲程汽油机的润滑油组合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种用于两冲程汽油机的润滑油组合物及其制备方法。除了烷基苯之外，该组合物还包含抗氧化剂、防泡剂、倾点分散剂、腐蚀抑制剂和洗涤分散剂添加剂、极压添加剂和润滑添加剂。本发明进一步提供一种包括以下步骤的方法：(I) 从基料中去除不溶性物质，(II) 通过真空蒸馏进行裁制，(III) 混合不同的烷基化物，(IV) 通过吸附去除氧化物质，(V) 添加性能添加剂并使该混合物均匀化。本发明的产品具有在水冷和气冷双循环汽油发动机中作为两冲程汽油机的润滑油的用途，产生更少烟尘。

1. 一种两冲程汽油机的润滑油组合物,包含

(i) 80 ~ 90wt% 范围内的经调整的重烷基苯基料,所述重烷基苯为具有一个苯芳环和 21~25 个碳原子的直链或支链链烷基链的单取代、二取代或多取代的烷基芳香烃,

(ii) 0.006 ~ 0.05wt% 范围内的抗氧化剂,

(iii) 0.01 ~ 0.05wt% 范围内的极压添加剂,

(iv) 0.05 ~ 0.15wt% 范围内的洗涤分散剂,

(v) 0.01 ~ 1.0wt% 范围内的防泡剂,

(vi) 0.01 ~ 1.0wt% 范围内的倾点抑制剂,

(vii) 0.03 ~ 0.10wt% 范围内的腐蚀抑制剂,

(viii) 9.0 ~ 19.0wt% 范围内的消烟剂,

(ix) 任选的 0.01 ~ 0.05wt% 范围内的润滑添加剂,

其中所使用的消烟剂选自印度楝树油、玛华油、米糠油、乙酰化蓖麻油、亚麻油、卡拉尼亚油、印度楝树油脂肪酸的乙基己基酯、卡拉尼亚油脂肪酸的乙基己基酯、印度楝树油脂肪酸的乙基己基酯、植物油的甲苯衍生物 / 植物油的单酯、及其混合物。

2. 如权利要求 1 所述的润滑油组合物,具有如下特性 :

(i) 40°C 时动力粘度在 40 ~ 60cst 的范围内,

(ii) 100°C 时动力粘度为 6.5 ~ 8.5cst,

(iii) 粘度系数 95 ~ 110,

(iv) 氧化稳定性 : 合格,

(v) 95°C 时旋转氧弹氧化试验为 250 ~ 350 分钟,

(vi) 闪点 145 ~ 165°C,

(vii) 倾点 -20°C 至 -37°C,

(viii) 硫酸化灰分 < 0.05,

(ix) 性能 - 烟尘系数 150 ~ 250,

(x) 润滑 - 摩擦系数为 0.101,

(xi) 磨痕直径为 0.533,

(xii) 去污力系数 200 ~ 250,

(xiii) 铜片腐蚀试验 1A,

(xiv) 泡沫试验 ASTM D130 : 合格,

(xv) 生物可降解性 40 ~ 60%。

3. 如权利要求 2 所述的组合物,其中所述倾点为 -20°C 至 -30°C。

4. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所使用的重烷基苯部分由在洗涤剂工业中制备直链烷基苯的过程中产生的单烷基和二烷基苯、催化重整装置中产生的重烷基芳香烃和石脑油或气相蒸汽裂解液体产物或其混合物获得。

5. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所使用的抗氧化剂选自 2,4,6- 三 - 叔丁基苯酚、2,6- 二 - 叔丁基 -4- 正丁基苯酚、2,6- 二 - 叔丁基 -4- 甲基苯酚或 3-(3,5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基苯基)丙酸正十八烷酯、五赤藓醇四 [3-(3,5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基苯基)丙酸酯]、(3,5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基苯甲基) 脲酸二 - 正十八烷酯、2,4,6- 三 (3,5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基苯甲基) 均三甲基苯、三 (3,5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基苯甲基) 异氰脲酸酯或位

阻哌啶羧酸、2,6-二羟基-9-氮杂双环[3.3.1]壬烷的酰化衍生物或双环位阻胺或二苯基胺或二萘基胺、苯基萘基胺、N,N'-二苯基苯二胺或对辛基二苯基胺、对,对-二辛基二苯基胺、N-苯基-1-萘基胺、N-苯基-2-萘基胺、N-(对十二烷基)苯基-2-萘基胺、二-1-萘基胺、二-2-萘基胺、N-烷基吩噻嗪、亚氨基(二苯甲基)、6-(叔丁基)苯酚、2,6-二-(叔丁基)苯酚、4-甲基2,6-二-(叔丁基)苯酚、4,4'-亚甲基二(-2,6-二-(叔丁基)苯酚)、甲基羟基氢肉桂酰胺、吩噻嗪衍生物、烷基化5-氨基四唑、二叔丁基对氨基苯酚及其混合物。

6. 如权利要求1所述的组合物，其中所使用的极压添加剂选自硫化印度楝树油、硫化玛华油、二苯甲基二硫化物、硫化十五烷基苯酚、硫代膦酸基十二烷基油酸酯、硫代膦酸基十二烷基油酸酯的钼盐、二烷基二硫代磷酸锌、二苯甲基二硒酸酯、硒代膦酸基十二烷基油酸酯、硒代膦酸基十五烷基苯酚、硫代膦酸基十五烷基苯酚钼及其混合物。

7. 如权利要求1所述的组合物，其中所使用的润滑添加剂选自磷酸辛酯、甲基羟基氢肉桂酰胺及其混合物。

8. 如权利要求1所述的组合物，其中所使用的洗涤分散剂选自烷基苯磺酸钙、烷基苯磺酸钠、五乙烯六胺的丙烯四聚物琥珀酰亚胺、辛基膦酸酯及其混合物。

9. 如权利要求1所述的组合物，其中所使用的防泡剂选自聚硅氧烷油、聚乙烯醇、聚醚及其混合物。

10. 如权利要求1所述的组合物，其中所使用的倾点抑制剂选自己二酸二乙基己基酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯丙烯酸酯及其混合物。

11. 如权利要求1所述的组合物，其中所使用的腐蚀抑制剂选自辛基1H-苯并三唑、二叔丁基化的1H-苯并三唑、没食子酸丙酯、聚氧化烯多元醇、十八烷基胺、壬基苯酚乙氧基化物、氢化十五烷基苯酚的苯酚钙、烷基苯磺酸镁及其混合物。

12. 一种制备两冲程汽油机的润滑油组合物的方法，包括在350～550℃的温度范围内在真空蒸馏条件下分馏直链烷基苯或裂解物的重烷基化馏分以获得所需的具有100℃时6～8cst范围内的粘度的重烷基苯馏分，所述重烷基苯为具有一个苯芳环和21-25个碳原子的直链或支链链烷基链的单取代、二取代或多取代的烷基芳香烃，通过已知的方法从上述烷基馏分去除氧化产物以获得基料，在50～90℃的温度范围内在搅拌条件下混合80～90wt%的上述基料、0.006～0.05wt%范围内的至少一种抗氧化剂、0.01～0.05wt%范围内的至少一种极压添加剂、0.05～0.15wt%范围内的至少一种洗涤分散剂、0.01～1.0wt%范围内的至少一种防泡剂、0.01～1.0wt%范围内的至少一种倾点抑制剂、0.03～0.10wt%范围内的至少一种腐蚀抑制剂、9.0～19.0wt%范围内的至少一种消烟剂和任选的0.01～0.05wt%范围内的至少一种润滑添加剂，获得所需的润滑油组合物，其中所使用的消烟剂选自印度楝树油、玛华油、米糠油、乙酰化蓖麻油、亚麻油、卡拉尼亚油、印度楝树油脂肪酸的乙基己基酯、卡拉尼亚油脂肪酸的乙基己基酯、印度楝树油脂肪酸的乙基己基酯、植物油的甲苯衍生物/植物油的单酯、及其混合物。

13. 如权利要求12所述的方法，其中所使用的重烷基苯部分由在洗涤剂工业中制备直链烷基苯的过程中产生的单烷基和二烷基苯、催化重整装置中产生的重烷基芳香烃和石脑油或气相蒸汽裂解液体产物或其混合物获得。

14. 如权利要求12所述的方法，其中所使用的抗氧化剂选自2,4,6-三-叔丁基苯

酚、2,6-二-叔丁基-4-正丁基苯酚、2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚或3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八烷酯、五赤藓醇四[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲基)膦酸二-正十八烷酯、2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲基)均三甲基苯、三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲基)异氰脲酸酯或位阻哌啶羧酸、2,6-二羟基-9-氮杂双环[3.3.1]壬烷的酰化衍生物或双环位阻胺或二苯基胺或二萘基胺、苯基萘基胺、N,N'-二苯基苯二胺或对辛基二苯基胺、对,对-二辛基二苯基胺、N-苯基-1-萘基胺、N-苯基-2-萘基胺、N-(对十二烷基)苯基-2-萘基胺、二-1-萘基胺、二-2-萘基胺、N-烷基吩噻嗪、亚氨基(二苯甲基)、6-(叔丁基)苯酚、2,6-二-(叔丁基)苯酚、4-甲基-2,6-二-(叔丁基)苯酚、4,4'-亚甲基二(-2,6-二-(叔丁基)苯酚)、甲基羟基氢肉桂酰胺、吩噻嗪衍生物、烷基化5-氨基四唑、二叔丁基对氨基苯酚及其混合物。

15. 如权利要求12所述的方法，其中所使用的极压添加剂选自硫化印度楝树油、硫化玛华油、二苯甲基二硫化物、硫化十五烷基苯酚、硫代膦酸基十二烷基油酸酯、硫代膦酸基十二烷基油酸酯的钼盐、二烷基二硫代磷酸锌、二苯甲基二硒酸酯、硒代膦酸基十二烷基油酸酯、硒代膦酸基十五烷基苯酚、硫代膦酸基十五烷基苯酚钼及其混合物。

16. 如权利要求12所述的方法，其中所使用的润滑添加剂选自磷酸辛酯、甲基羟基氢肉桂酰胺及其混合物。

17. 如权利要求12所述的方法，其中所使用的洗涤分散剂选自烷基苯磺酸钙、烷基苯磺酸钠、五乙烯六胺的丙烯四聚物琥珀酰亚胺、辛基膦酸酯及其混合物。

18. 如权利要求12所述的方法，其中所使用的防泡剂选自聚硅氧烷油、聚乙烯醇、聚醚及其混合物。

19. 如权利要求12所述的方法，其中所使用的倾点分散剂选自己二酸二乙基己基酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯丙烯酸酯及其混合物。

20. 如权利要求12所述的方法，其中所使用的腐蚀抑制剂选自辛基1H-苯并三唑、二叔丁基化的1H-苯并三唑、没食子酸丙酯、聚氧化烯多元醇、十八烷基胺、壬基苯酚乙氧基化物、氢化十五烷基苯酚的苯酚钙、烷基苯磺酸镁及其混合物。

21. 如权利要求12所述的方法，其中所获得的润滑油组合物具有如下特性：

- (i) 40℃时动力粘度在40～60cst的范围内，
- (ii) 100℃时动力粘度为6.5～8.5cst，
- (iii) 粘度系数95～110，
- (iv) 氧化稳定性：合格，
- (v) 95℃时旋转氧弹氧化试验为250～350分钟，
- (vi) 闪点145～165℃，
- (vii) 倾点-20℃至-37℃，
- (viii) 硫酸化灰分<0.05，
- (ix) 性能-烟尘系数150～250，
- (x) 润滑-摩擦系数为0.101，
- (xi) 磨痕直径为0.533，
- (xii) 去污力系数200～250，

- (xiii) 铜片腐蚀试验 1A,
- (xiv) 泡沫试验 ASTM D130 :合格,
- (xv) 生物可降解性 40 ~ 60%。

22. 如权利要求 21 所述的方法,其中所述倾点为 -20℃至 -30℃。

两冲程汽油机的润滑油组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种两冲程汽油机的润滑油组合物及其制备方法。本发明特别涉及一种主要包含烷基苯的两冲程汽油机润滑油组合物。除了烷基苯之外，该组合物还包含抗氧化剂、极压添加剂、防泡剂、倾点抑制剂、腐蚀抑制剂和洗涤分散剂添加剂、润滑添加剂、消烟剂，其在两冲程汽油机燃烧后的废气排放中产生较少量的可观察到的烟尘。

背景技术

[0002] 两冲程汽油机是公知的艇外马达、摩托雪橇、摩托艇、摩托车、小型摩托车、机动脚踏两用车、发电机组和各种园林设备 – 如割草机、链锯、修剪机和鼓风机 – 的动力源。两冲程汽油机的广泛应用主要是由于它的设计简单，重量轻，能够在低温下快速启动以提供高的动力输出，且成本相对较低。两冲程汽油机采用预定比例的汽油和润滑剂的混合物运行。因为燃料包含汽油润滑剂混合物，尾气中产生并释放大量的烟尘。润滑剂必须提供严格条件下的令人满意的性能特性。用于两冲程汽油机的润滑剂传统上由矿物油或合成的基液、性能添加剂和溶剂组成，溶剂一般为相对低沸点的石油馏分，以增强汽油 / 润滑剂混溶性。

[0003] 当前开发的用于降低四冲程小汽车和卡车汽油机废气排放的技术不能很好地适用于两冲程汽油机。因此，公众越来越关注由这些小汽油机释放的高水平碳氢化合物，因为这些碳氢化合物不容易降解。矿物碳氢化合物释放是汽油机基本设计的结果。具体地说，在典型的两冲程汽油机的动力冲程中，随着总进料被压缩于活塞上方的空间中，空气、油和燃料被抽出曲轴箱。在排气冲程中，燃烧后的气体通过排气口排出，且新鲜的可燃混合物的装料从曲轴箱转移到活塞上方的空间。由于排气口在新鲜的可燃混合物的装料发生转移之前打开并在之后关闭，多达 18% 的新鲜装料未经燃烧随废气排出。因而，碳氢化合物释放远超同等级的四冲程发动机的释放水平。

[0004] 水冷艇外发动机直接排放到水中，增加了水污染，而上面提到的配备有气冷两冲程汽油机的其它设备产生引起严重空气污染的释放。例如，许多两冲程汽油机每马力小时产生高达卡车发动机的污染五十倍的污染。两冲程汽油机废气中可见烟尘的释放最近也已受到越来越多的关注和控制。另外，两冲程汽油机的烟尘释放从美学观点来看也正变成一个问题。

[0005] 石油基的润滑油为由环烷烃、链烷烃、芳香烃、多核芳香烃和不饱和化合物组成的碳氢化合物。各种添加剂，主要是具有确定组成或结构的化合物，被加入润滑油中以改善理化性质的性能。

[0006] 石油基润滑油通常具有许多缺点，如对环境的高毒性、不良生物降解性和随着原油组成的变化其性质发生变化。其它类型的已知为合成润滑剂的润滑剂被设计为在极端的温度、压力、辐射或化学条件下使用并具有极好的润滑性和热稳定性。合成润滑剂相对较昂贵，对环境也是有毒的，且可能不是环境友好的。各种不同应用中通常采用的合成润滑剂有，

[0007] a) 聚乙二醇，

- [0008] b) 聚丁烯,
- [0009] c) 二元酸酯,
- [0010] d) 含氟聚合物,
- [0011] e) 多元醇酯,
- [0012] f) 磷酸酯,
- [0013] g) 聚硅氧烷,
- [0014] h) 聚 α 烯烃
- [0015] i) 其它类似液体。

[0016] 上述污染和烟尘问题由于润滑剂中挥发性有机溶剂的存在而加剧。另外,某些用作混溶性增强剂的溶剂具有相对低的闪点,因此造成潜在的着火危险,这在这些产品的储存和运输方面特别需要注意。

[0017] 在用于制造两冲程汽油机润滑油的现有技术中,通常矿物油或带有合成流体的矿物油或脂肪酸的复合酯被用于增强性能。烟尘和环境友好性不是主要的指标。

[0018] 来自非食用植物油的一些类型的单酯对于两冲程汽油机在燃烧产生较少量的可见烟尘是有用的,能够以低浓度使用且与烷基苯是相容的。

[0019] 可以参考美国专利 6197731(Zehler 等人,2001 年 3 月 6 日, Henkel Corporation(Gulph Mills,PA)) 无烟两冲程发动机润滑剂,公开了两冲程汽油机润滑剂组合物的酯基料,其在两冲程汽油机燃烧后释放的废气中产生较少量的可见烟尘,不需要混溶性增强溶剂,在 100°C 具有 3.0cst-20.0cst 的粘度且具有至少 75 的烟指数。某些酯是可生物降解的(这里,采用多元醇的合成酯)。

[0020] 可以参照美国专利 5498353(Lin 等人,1996 年 3 月 12 日, Chinese Petroleum Corp. (TW)) 半合成的两冲程发动机油配方。半合成的两冲程发动机油配方包含由高粘度矿物油、中等粘度矿物油、溶剂和三种具有不同分子量的聚异丁烯的混合物组成的基油,以及合适的洗涤剂和分散剂。该合成的两冲程发动机油同时具有高润滑力和高去污力,且也满足低烟尘和低排放系统的要求(这里,采用矿物油和合成油的混合物)。

[0021] 可以参照美国专利 5475171(McMahon 等人,1995 年 12 月 12 日, BP Chemicals Limited(London,GB2) 两冲程发动机油。该发明涉及一种两冲程发动机油,其包含聚合物骨架中正丁烯非常低或者基本没有的聚丁烯基油。聚丁烯中不存在正丁烯显著降低了使用该发动机油产生的废气中的烟尘释放。特别优选的是如 ULTRAVIS. RTM 的聚丁烯,其基本没有氯且具有高程度的端基不饱和性(这里,采用矿物油和合成油的混合物)。

[0022] 可以参照美国专利 5378249(Morrison,1995 年 1 月 3 日, Pennzoil Products Company(Houston, TX)) 可生物降解润滑剂。可生物降解的两冲程发动机油组合物包含大约(a) 20 ~ 85wt% 的特征为 100°C 时具有至少约 7.0cst 的动力粘度的重酯或重酯油混合物,(b) 10-85wt% 的特征为 100°C 时具有低于约 6.0cst 的动力粘度的轻酯油或轻酯油混合物,和任选的添加剂,其中该组合物按照 CEC L-33-T-82 方法测量具有至少约 66% 的生物可降解度(这里,采用矿物油和合成油的混合物)。

[0023] 可以参照美国专利 6281172(Tanaka 等人,2001 年 8 月 28 日, Castrol Limited(Wiltshire, GB)) 两冲程摩托车润滑剂,其描述了一种两冲程摩托车润滑剂,包含低于 8cst 的 100°C 粘度和低于 -30°C - 优选低于 -39°C - 的倾点的基油。该两冲程摩托车

润滑剂还包含基于无灰的油溶性胺的洗涤剂系统。该两冲程摩托车润滑剂表现出高水平的清洁性和低水平的废气烟尘，同时保持了载荷能力。该两冲程摩托车润滑剂可以着色（这里，采用矿物油基料）。

[0024] 可以参照美国专利 6573224 (McNeil 等人, 2003 年 6 月 3 日, Bardahl Manufacturing Corporation (Seatte, WA)) 包含酯共聚物和二酯的两冲程发动机润滑剂组合物。两冲程和四冲程发动机的性能改善通过向发动机的油或燃料中加入包含 α -烯烃与二烷基反丁烯二酸酯或顺丁烯二酸酯的共聚物和 / 或具有大约 30 个碳原子的合成二酯化合物而获得。对于两冲程发动机，除辛烷增强剂如甲基环戊二烯基三羰基锰外，该组合物优选同时包含两种化合物。对于四冲程发动机，除钼或铋盐、二巯基 1,3,4 噻二唑和硫 - 磷型 EP 和 / 或氯化石蜡外，该组合物包含所述共聚物和二酯中的至少一种。该组合物还可以用于改善齿轮和润滑脂的润滑性并提供对燃料的更好润滑性（这里，采用合成油）。

[0025] 考虑到对环境和石油储备的关注的增加，现在需要一种环境友好的两冲程汽油机的润滑油，其源自替代来源，不需要稀释剂和消烟剂，性能更好或者至少与矿物润滑油相当，且更经济。

[0026] 由本发明的发明人申请的一个专利公开了重烷基苯碱土金属磺酸盐在各种类型的润滑剂中用作洗涤分散剂 - 抗锈添加剂的用途（专利申请 IPA 号 1306/DEL/1998 & 1307/DEL/1998，由 A. K. Singh 等人转让给 CSIR）。该烷基苯为具有一个苯或甲苯芳香环和直链或支链烷烃链的单取代、二取代和多取代烷基芳香化合物，优选单烷基和二烷基苯。烷基苯化合物是作为下列制备过程中的副产物产生的：(1) 洗涤剂工业中的直链烷基苯 (LAB)，(2) 催化重整装置中产生的重芳香烃和 (3) 石脑油或气相蒸汽裂解液体产物。烷基苯由取代苯化合物组成，且在该烷基苯化合物中不存在聚芳烃 / 稠环或烯烃化合物。它可以被用作润滑剂的矿物基料的替代物。它将降低润滑剂的危害潜能。它将提供所需的性能，如良好的两冲程汽油机的润滑油的性能、润滑性、载荷、稳定性、抗腐蚀性能和更高的环境友好性。

发明内容

[0027] 发明目的

[0028] 本发明的主要目的是提供一种消除了上述缺陷的两冲程汽油机的润滑油组合物及其制备方法。

[0029] 本发明的另一目的是提供一种由基于从各种石化或炼油废液 - 如来自 LAB 设备的重烷基化物、来自催化重整装置或蒸汽裂解设备的高级芳烃 - 获得的烷基苯的替代来源得到的两冲程汽油机润滑油组合物及其制备方法。

[0030] 本发明的再另一目的是避免使用多核芳香烃、矿物油成分因而降低两冲程汽油机润滑油配方的污染能力。

[0031] 本发明的再另一目的是提供配制的两冲程汽油机润滑油与矿物、植物和合成油以各种比例的优良混溶性。

[0032] 因此，本发明提供一种两冲程汽油机的润滑油组合物，包含

[0033] (i) 80 ~ 90wt% 范围内的经调整的主要具有 C21-C25 碳原子的重烷基苯的基料，

[0034] (ii) 0.006 ~ 0.05wt% 范围内的抗氧化剂，

- [0035] (iii) 0.01 ~ 0.05wt% 范围内的极压添加剂,
- [0036] (iv) 0.05 ~ 0.15wt% 范围内的洗涤分散剂,
- [0037] (v) 0.01 ~ 1.0wt% 范围内的防泡剂,
- [0038] (vi) 0.01 ~ 1.0wt% 范围内的倾点分散剂,
- [0039] (vii) 0.10 ~ 0.03wt% 范围内的腐蚀抑制剂,
- [0040] (viii) 9.0 ~ 19.0wt% 范围内的消烟剂,
- [0041] (ix) 任选的 0.01 ~ 0.05wt% 范围内的润滑添加剂。

[0042] 在本发明的一种实施方式中,所述润滑油组合物具有如下特性:

- [0043] (i) 40°C 时动力粘度在 40 ~ 60cst 的范围内,
- [0044] (ii) 100°C 时动力粘度为 6.5 ~ 8.5cst,
- [0045] (iii) 粘度系数 95 ~ 110,
- [0046] (iv) 氧化稳定性合格 (IP 48/97),
- [0047] (v) 95°C 时旋转氧弹氧化试验 (ROBOT) 为 250 ~ 350 分钟,
- [0048] (vi) 闪点 145 ~ 165°C,
- [0049] (vii) 倾点 -20°C ~ -30°C,
- [0050] (viii) 硫酸化灰分 < 0.05,
- [0051] (ix) 性能 - 烟尘系数 150 ~ 250,
- [0052] (x) 润滑 - 摩擦系数约 0.101,
- [0053] (xi) 磨痕直径 (Wear Scar Dia, WSD) 约 0.533,
- [0054] (xii) 去污力系数 200 ~ 250,
- [0055] (xiii) 铜片腐蚀试验 1A,
- [0056] (xiv) 泡沫试验 ASTM D130 : 合格,
- [0057] (xv) 生物可降解性 40 ~ 60%。

[0058] 在再另一实施方式中,所使用的重烷基苯为具有一个苯芳环和 21-25 个碳原子的直链或支链链烷基链的单取代、二取代和多取代的烷基芳香烃。

[0059] 在再另一实施方式中,所使用的重烷基苯部分 (C21-25) 由在洗涤剂工业中制备直链烷基苯 (LAB) 的过程中产生的单烷基和二烷基苯、催化重整装置中产生的重烷基芳香烃和石脑油或气相蒸汽裂解液体产物或其混合物获得。

[0060] 根据本发明的组合物,其中所使用的抗氧化剂选自 2,4,6- 三 - 叔丁基苯酚、2,6- 二 - 叔丁基 -4- 正丁基苯酚、2,6- 二 - 叔丁基 -4- 甲基苯酚或 3-(3,5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基苯基) 丙酸正十八烷酯、五赤藓醇四 [3-(3,5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基苯基) 丙酸酯]、(3,5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基苯甲基) 脲酸二 - 正十八烷酯、2,4,6- 三 (3,5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基苯甲基) 均三甲基苯、三 (3,5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基苯甲基) 异氰脲酸酯或位阻哌啶羧酸、2,6- 二羟基 -9- 氮杂双环 [3.3.1] 壬烷的酰化衍生物或双环位阻胺或二苯基胺或二萘基胺、苯基萘基胺、N, N' 二苯基苯二胺或对辛基二苯基胺、对, 对 - 二辛基二苯基胺、N- 苯基 -1- 萍基胺、N- 苯基 -2- 萍基胺、N- (对十二烷基) 苯基 -2- 萍基胺、二 -1- 萍基胺、二 -2- 萍基胺、N- 烷基吩噻嗪、亚氨基 (二苯甲基)、6-(叔丁基) 苯酚、2,6- 二 -(叔丁基) 苯酚、4- 甲基 2,6- 二 -(叔丁基) 苯酚、4,4' - 亚甲基二 (-2,6- 二 -(叔丁基) 苯酚)、甲基羟基氢肉桂酰胺、吩噻嗪衍生物、烷基化 5- 氨基四唑、二叔丁基对氨基苯酚及其混合物。

[0061] 在再另一实施方式中,所使用的极压添加剂选自硫化印度棟树油、硫化玛华(mahua)油、二苯甲基二硫化物、硫化十五烷基苯酚、硫代膦酸基(thiophosphoro)十二烷基油酸酯、硫代膦酸基十二烷基油酸酯的钼盐、二烷基二硫代磷酸锌、二苯甲基二硒酸酯、硒代膦酸基(selenophosphoro)十二烷基油酸酯、硒代膦酸基十五烷基苯酚、硫代膦酸基十五烷基苯酚钼及其混合物。

[0062] 在再另一实施方式中,所使用的所使用的润滑添加剂选自磷酸辛酯、甲基四聚体氢肉桂酰胺及其混合物。

[0063] 根据本发明的组合物,其中所使用的洗涤分散剂选自烷基苯磺酸钙、烷基苯磺酸钠、五乙烯六胺的丙烯四聚体琥珀酰亚胺、辛基膦酸酯及其混合物。

[0064] 在再另一实施方式中,所使用的防泡剂选自聚硅氧烷油、聚乙烯醇、聚醚及其混合物。

[0065] 根据本发明的组合物,其中所使用的倾点分散剂选自己二酸二乙基己基酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯丙烯酸酯及其混合物。

[0066] 在再另一实施方式中,所使用的腐蚀抑制剂选自辛基1H-苯并三唑、二叔丁基化的1H-苯并三唑、没食子酸丙酯、聚氧化烯多元醇、十八烷基胺、壬基苯酚乙氧基化物、氯化十五烷基苯酚的苯酚钙、烷基苯磺酸镁及其混合物。

[0067] 在再另一实施方式中,所使用的消烟剂选自由印度棟树油、玛华油(mahua oil)、米糠油、乙酰化蓖麻油、亚麻油、卡拉尼亚(karanja)油、印度棟树油脂肪酸的乙基己基酯、卡拉尼亚油脂肪酸的乙基己基酯、印度棟树油脂肪酸的乙基己基酯、植物油的甲苯衍生物/其单酯、及其混合物。

[0068] 本发明进一步提供一种制备两冲程汽油机的润滑油组合物的方法,其包括在350~550°C的温度范围内在真空蒸馏条件下分馏直链烷基苯(LAB)或裂解物的重烷基化馏分以获得所需的具有C21-C25碳原子和约100°C时6~8cst范围内的粘度的烷基苯馏分,通过已知的方法从上述烷基馏分去除氧化产物以获得基料,在50~90°C的温度范围内在搅拌条件下混合80~90wt%的上述基料、0.006~0.05wt%范围内的至少一种抗氧化剂、0.01~0.05wt%范围内的至少一种极压添加剂、0.05~0.15wt%范围内的至少一种洗涤分散剂、0.01~1.0wt%范围内的至少一种防泡剂、0.01~1.0wt%范围内的至少一种倾点分散剂、0.10~0.03wt%范围内的至少一种腐蚀抑制剂、9.0~19.0wt%范围内的至少一种消烟剂和任选的0.01~0.05wt%范围内的至少一种润滑添加剂以获得所需的润滑油组合物。

[0069] 在再另一实施方式中,所使用的重烷基苯为具有一个苯芳环和21-25个碳原子的直链或支链的链烷基链的单取代、二取代和多取代的烷基芳香烃。

[0070] 在再另一实施方式中,所使用的重烷基苯部分(C21-25)由在洗涤剂工业中制备直链烷基苯(LAB)的过程中产生的单烷基和二烷基苯、催化重整装置中产生的重烷基芳香烃和石脑油或气相蒸汽裂解液体产物或其混合物获得。

[0071] 在再另一实施方式中,所使用的抗氧化剂选自2,4,6-三-叔丁基苯酚、2,6-二-叔丁基-4-正丁基苯酚、2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚或3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八烷酯、五赤藓醇四[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲基)膦酸二-正十八烷酯、2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟

基苯甲基)均三甲基苯、三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲基)异氰脲酸酯或位阻哌啶羧酸、2,6-二羟基-9-氮杂双环[3.3.1]壬烷的酰化衍生物或双环位阻胺或二苯基胺或二萘基胺、苯基萘基胺、N,N'-二苯基苯二胺或对辛基二苯基胺、对,对-二辛基二苯基胺、N-苯基-1-萘基胺、N-苯基-2-萘基胺、N-(对十二烷基)苯基-2-萘基胺、二-1-萘基胺、二-2-萘基胺、N-烷基吩噻嗪、亚氨基(二苯甲基)、6-(叔丁基)苯酚、2,6-二-(叔丁基)苯酚、4-甲基2,6-二-(叔丁基)苯酚、4,4' -亚甲基二(-2,6-二-(叔丁基)苯酚)、甲基四聚体氢肉桂酰胺、吩噻嗪衍生物、烷基化5-氨基四唑、二叔丁基对氨基苯酚及其混合物组成的组。

[0072] 在再另一实施方式中,所使用的极压添加剂选自硫化印度楝树油、硫化玛华(mahua)油、二苯甲基二硫化物、硫化十五烷基苯酚、硫代膦酸基十二烷基油酸酯、硫代膦酸基十二烷基油酸酯的钼盐、二烷基二硫代磷酸锌、二苯甲基二硒酸酯、硒代膦酸基十二烷基油酸酯、硒代膦酸基十五烷基苯酚、硫代膦酸基十五烷基苯酚钼及其混合物。

[0073] 在再另一实施方式中,所使用的润滑添加剂选自由磷酸辛酯、甲基四聚体氢肉桂酰胺及其混合物。

[0074] 根据本发明的方法,其中所使用的洗涤分散剂选自烷基苯磺酸钙、烷基苯磺酸钠、五乙烯六胺的丙烯四聚物琥珀酰亚胺、辛基膦酸酯及其混合物。

[0075] 在再另一实施方式中,所使用的防泡剂选自聚硅氧烷油、聚乙烯醇、聚醚及其混合物组成的组。

[0076] 在再另一实施方式中,所使用的倾点分散剂选自己二酸二乙基己基酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯丙烯酸酯及其混合物。

[0077] 在再另一实施方式中,所使用的腐蚀抑制剂选自辛基1H-苯并三唑、二叔丁基化的1H-苯并三唑、没食子酸丙酯、聚氧化烯多元醇、十八烷基胺、壬基苯酚乙氧基化物、氢化十五烷基苯酚的苯酚钙、烷基苯磺酸镁及其混合物。

[0078] 在再另一实施方式中,所使用的消烟剂选自由印度楝树油、玛华油、米糠油、乙酰化蓖麻油、亚麻油、卡拉尼亚(karanja)油、印度楝树油脂肪酸的乙基己基酯、卡拉尼亚油脂肪酸的乙基己基酯、印度楝树油脂肪酸的乙基己基酯、植物油的甲苯衍生物/其单酯、及其混合物。

[0079] 在再另一实施方式中,所获得的润滑油组合物具有如下特性:

[0080] (i) 40℃时动力粘度在40~60cst的范围内,

[0081] (ii) 100℃时动力粘度为6.5~8.5cst,

[0082] (iii) 粘度系数95~110,

[0083] (iv) 氧化稳定性:合格(IP 48/97),

[0084] (v) 95℃时旋转氧弹氧化试验(ROBOT)为250~350分钟,

[0085] (vi) 闪点145~165℃,

[0086] (vii) 倾点-20℃~-30℃,

[0087] (viii) 硫酸化灰分<0.05,

[0088] (ix) 性能-烟尘系数150~250,

[0089] (x) 润滑-摩擦系数约0.101,

[0090] (xi) 磨痕直径(WSD)约0.533,

- [0091] (xii) 去污力系数 200 ~ 250,
- [0092] (xiii) 铜片腐蚀试验 1A,
- [0093] (xiv) 泡沫试验 ASTM D130 合格,
- [0094] (xv) 生物可降解性 40 ~ 60%。
- [0095] 2T 油性质的比较
- [0096]

序号	性质	美国专利 5475171	美国专利 6197731	本发明	备注
		矿物	合成	烷基化物	
1	理化性质	合格	合格	合格	
2	性能试验	合格	合格	合格	
3	烟指数	95-99	75	200	较好
4	生物降解度 %	20-40	20-40	45-55	较好
5	多核芳香烃的 存在	是	否	否	较好

[0097] 该组合物产生 100–300 烟指数范围的可见烟尘, 不需要混溶性增强溶剂, 只需要低浓度, 如燃料-润滑油比例 100 : 0.2 至 100 : 2, 不具有多核芳香烃而明显无毒, 在 35 ~ 60% 的范围内是生物可降解的, 闪点 130 ~ 160°C, 倾点小于 -10°C, 100°C 时动力粘度 2 ~ 10 cst, 且能够替代传统的矿物润滑油。该润滑油组合物特别适用于气冷的和水冷的两冲程汽油机。主要优势在于, 它减少了石油的使用, 提供更好的石化废物的用途, 比合成油便宜, 减少了温室气体和排放, 具有更高的烟指数, 产品比石油润滑油更具生物降解性和环境友好性。

具体实施方式

- [0098] 下面的实施例以举例的方式给出, 因此不构成对本发明的范围的限制。
- [0099] 实施例 1
- [0100] 烷基化物的调整: 商购的重烷基化物、洗涤剂类直链烷基苯 (LAB) 的重废弃部分通过真空蒸馏进行分馏, 具有总烷基化物的 40wt% 的较重馏分被取出用于基料制备。该烷基化物的典型性质为
- [0101]

15°C 时的密度, gm/ml	0.8809
40°C 时的动力粘度, cst	54.73

粘度系数	100
20°C时的折射率	1.49026
倾点	-37°C
分子量	443±5
蒸馏范围	415~517°C
多环芳香烃或烯烃化合物	可忽略

[0102] 实施例 2

[0103] 烷基化物的调整：商购的烷基化物、来自裂解装置的废烷基苯通过真空蒸馏进行分馏，具有总烷基化物的 50wt% 的较重馏分被取出用于基料制备。该烷基化物的典型性质为

[0104]

15°C时的密度, gm/ml	0.8806
40°C时的动力粘度, cst	50.11
粘度系数	105
20°C时的折射率	1.49106
倾点	-32°C
分子量	428±5
蒸馏范围	400~497°C
多环芳香烃或烯烃化合物	可忽略

[0105] 实施例 3

[0106] 基料的制备

[0107] 经调整的重烷基化物通过硅胶柱以去除氧化产物，或者通过在 80°C 混合和充分搅拌 50 分钟用吸附粘土如漂白土处理并通过 G-4 烧结玻璃漏斗过滤。该重烷基化物的典型理化性质为：

[0108]

100°C时的动力粘度, cst	7.33
40°C时的动力粘度, cst	55
粘度系数	103

氧化稳定性, IP 48/97	合格 - 粘度增加 0.9%
倾点	-23°C
95°C 时的 RoBOT 测试	350 分钟
闪点	158°C
酸值, mg KOH	0.005
多环芳香烃或烯烃化合物	可忽略

[0109] 实施例 4

[0110] 基料的制备

[0111] 来自裂解装置的经调整的烷基化物通过硅胶柱以去除氧化产物, 或者通过在 80°C 混合和充分搅拌 50 分钟而用吸附粘土如漂白土处理并通过 G-4 烧结玻璃漏斗过滤。该基油的典型理化性质为 :

[0112]

100°C 时的动力粘度, cst	7.0
40°C 时的动力粘度, cst	52
粘度系数	100
氧化稳定性, IP 48/97	合格 - 粘度增加 0.78%
倾点	-28°C
95°C 时的 RoBOT 测试	310 分钟
闪点	155°C
酸值, mg KOH	0.005
多环芳香烃或烯烃化合物	可忽略

[0113] 实施例 5

[0114] 基料的制备

[0115] 来自裂解装置和 LAB 设备的经调整的烷基化物通过硅胶柱以去除氧化产物, 50wt% 的重烷基化物或者 50wt% 的来自裂解装置的烷基化物在 60°C 混合并充分搅拌 50 分钟。该混合基油的典型理化性质为 :

[0116]

100°C时的动力粘度, cst	7.2
40°C时的动力粘度, cst	53
粘度系数	101
氧化稳定性, IP 48/97	合格 – 粘度增加 0.9%
倾点	-25°C
95°C时的 RoBOT 测试	320 分钟
闪点	156°C
酸值, mg KOH	0.005
多环芳香烃或烯烃化合物	可忽略

[0117] 实施例 6

[0118] 由基料制备润滑油

[0119] 基料与附加的 200ppm 的作为高温抗氧化剂的辛基 5- 氨基四唑、200ppm 的作为极压添加剂的二苯甲基二硫化物、200ppm 的作为润滑添加剂的硫化印度楝树油、80ppm 的作为低温抗氧化剂 – 润滑添加剂的甲基羟基氢肉桂酰胺、100ppm 的作为洗涤分散剂的五乙烯六胺十二烷基琥珀酰亚胺、作为防泡剂 – 倾点抑制剂的聚硅氧烷聚合物油和 150ppm 浓度的具有 500 碱值的作为腐蚀抑制剂的 HAB 磷酸钙、及作为消烟剂的甲苯取代的米糠油脂肪酸的乙基己基酯和占基油 10% 的润滑增强剂混合。添加剂的添加在 60°C 通过搅拌 2 小时进行。

[0120] 实施例 7

[0121] 由基料制备润滑油

[0122] 基料与附加的 100ppm 的作为高温抗氧化剂的对, 对 - 二辛基二苯基胺、200ppm 的作为极压添加剂的二苯甲基二硒酸酯、200ppm 的作为润滑添加剂的硫化米糠油、50ppm 的作为低温抗氧化剂 – 润滑添加剂的二烷基二硫代磷酸锌、100ppm 的作为洗涤分散剂的辛基膦酸酯、作为防泡剂 – 倾点抑制剂的聚乙烯丙烯酸酯和 50ppm 浓度的具有 500 碱值的作为腐蚀抑制剂的烷基苯并三唑、以及作为消烟剂的甲苯取代的印度楝树油的氢化脂肪酸的乙基己基酯和占基油 10% 的润滑增强剂混合。添加剂的添加在 60°C 通过搅拌 2 小时进行。

[0123] 实施例 8

[0124] 由基料制备润滑油

[0125] 基料与附加的 100ppm 的作为高温抗氧化剂的二 - 叔丁基 -4- 甲基苯酚、200ppm 的作为极压添加剂的硫代膦酸基十五烷基苯酚钼、200ppm 的作为共极压添加剂的硫化的氢化卡拉尼亚油、150ppm 的作为低温抗氧化剂 – 润滑添加剂的甲基羟基氢肉桂酰胺、100ppm 的作为洗涤分散剂的五乙烯六胺丙烯四聚物琥珀酰亚胺、作为防泡剂 – 倾点抑制剂的聚甲基

丙烯酸酯和 150ppm 浓度的作为腐蚀抑制剂的辛基膦酸酯、以及作为消烟剂的甲苯取代的卡拉尼亚油脂肪酸的乙基己基酯和占基油 10% 的润滑增强剂混合。添加剂的添加在 60℃ 通过搅拌 2 小时进行。

[0126] 实施例 9

[0127] 由基料制备润滑油

[0128] 基料与附加的 200ppm 的作为高温抗氧化剂的 N- 萍基 2- 苯基胺、200ppm 的作为极压添加剂的硫代膦酸基十二烷基油酸酯、200ppm 的作为极压 - 润滑添加剂的二苯甲基二硒酸酯、250ppm 的作为低温抗氧化剂 - 润滑添加剂的二烷基二硫代磷酸锌、200ppm 的作为洗涤分散剂的五乙烯六胺丙烯四聚物琥珀酰亚胺、作为防泡剂 - 倾点抑制剂的聚硅氧烷聚合物油和 150ppm 浓度的作为腐蚀抑制剂的烷基 1H 苯并三唑、以及作为消烟剂的甲苯取代的玛华油脂肪酸的乙基己基酯和占基油 10% 的润滑增强剂混合。添加剂的添加在 60℃ 通过搅拌 2 小时进行。

[0129] 实施例 10

[0130] 润滑油的鉴定和测试 : 该制剂通过各 ASTM 或 BIS 方法进行分析和测试, 如 ASTM D445/BIS-14234, P25/56- 动力粘度 & 粘度系数, ASTM D92/-P21/69- 闪点, ASTM D1217/ BIS-P16- 相对密度 (rel. density), ASTM D130/BIS-P15- 铜腐蚀, ASTM D97/BIS-P10- 倾点, ASTM D874/BIS-P4- 硫酸化灰分, ASTM D664/BIS-P1-TAN, ASTM D4377/BIS-P40- 水, IP280, 306, 307- 氧化测试, ASTM D3711- 集堆测试 (cocking test), ASTM D4857, 4858, 4859, 4863- 双循环油机关于润滑性 - 烟尘 - 清洁性 - 漆状沉积物 (varnish) - 点火的测试, ASTM D5533- 漆状沉积物, ASTM D2157- 烟尘。测试的典型值为, 40℃ 时的动力粘度为 55cst, 100℃ 时的动力粘度为 7.5cst, 粘度系数为 104, 氧化稳定性合格 (IP 48/97- 润滑油的氧化特性 - 高稳定油的粘度和碳残留增加最多 1%。95℃ 时 RoBOT300 分钟)。闪点 158℃, 倾点 -25℃ 和硫酸化灰分 < 0.05, 性能 - 烟尘指数 200, 润滑, 摩擦系数 0.101, WSD0.533, 去污力系数 201, 漆状沉积物、启动、加速、动力测试合格, 铜片腐蚀试验 1A, 发泡试验 ASTM D130 合格, 生物降解度 50±5%, 漆板焦化实验 (panel cocking test) 合格, (合格意味着达到了 2T 油的 BIS 14234 的值的规范标准)。

[0131] 本发明的主要优势在于 :

[0132] a) 该润滑油特别适用于艇外马达、摩托雪橇、摩托艇、摩托车、小型摩托车、机动脚踏两用车、发电机组和各种园林设备, 如割草机、链锯、修剪机和鼓风机等。

[0133] b) 它减少了石油的使用, 提供更好的石化废物的用途。

[0134] c) 减少了温室气体和排放, 具有更高的烟指数 (150-250)。

[0135] d) 产品比石油润滑油更具生物降解性 (约 40-60%) 和环境友好性。

[0136] e) 减少了可见烟尘并且提供比矿物油基的两冲程汽油机润滑油更好或与其相当的性能。