



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105683343 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 15

(21) 申请号 201480059587. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 06. 13

C10M 159/22(2006. 01)

(30) 优先权数据

C10M 159/24(2006. 01)

14/067, 121 2013. 10. 30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016. 04. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/042253 2014. 06. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/065536 EN 2015. 05. 07

(71) 申请人 雪佛龙奥伦耐技术有限责任公司

地址 荷兰鹿特丹

申请人 雪佛龙奥伦耐有限责任公司

(72) 发明人 R·T·F·朱克斯 E·E·什帕拉

(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 11038

代理人 李翼

权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

制备硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐的方法

(57) 摘要

本文中公开的是硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐,其通过包括以下步骤的方法制备:(a) 提供具有大于大约 250 的总碱值(TBN)的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐;和(b) 在大约 190℃至大约 250℃的温度下用空气鼓泡所述硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐。

1. 制备硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐的方法,包括:
 - (a) 提供具有大于大约250的总碱值(TBN)的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐;和
 - (b) 在大约190°C至大约250°C的温度下用空气鼓泡硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐。
2. 权利要求1的方法,其中硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的盐通过以下步骤制备:
 - (i) 用一种或多种正 α -烯烃烷基化羟基芳族化合物;和(ii)以任意次序硫化、中和和过碱化所述烷基取代的羟基芳族化合物。
3. 权利要求2的方法,其中所述羟基芳族化合物是酚,且所述烷基取代的羟基芳族化合物衍生自所述羟基芳族化合物用选自丙烯、丁烯或其混合物的单体的C₉至C₁₈低聚物的烷基化。
4. 权利要求1的方法,其中具有大于大约250的TBN的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐是具有大于大约250和最高至大约450的TBN的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐。
5. 权利要求1的方法,其中鼓泡的步骤在真空下进行。
6. 权利要求1的方法,其中鼓泡的步骤在压力下进行。
7. 权利要求1的方法,其中所得硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐基本上不含未硫化的烷基取代的羟基芳族化合物及其金属盐。
8. 权利要求1的方法,其中所得硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐含有小于大约1.5重量%的未硫化的烷基取代的羟基芳族化合物及其金属盐。
9. 权利要求1的方法,其中所得硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐含有小于大约0.3重量%的未硫化的烷基取代的羟基芳族化合物及其金属盐。
10. 改善内燃机中使用的润滑油组合物的氧化稳定性的方法,所述方法包括用包含以下组分的润滑油组合物运行所述内燃机:(a) 主要量的润滑粘度的油;和次要量的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐,其中硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐通过包括以下步骤的方法制备:
 - (i) 提供具有大于大约250的总碱值的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐;和
 - (ii) 在大约190°C至大约250°C的温度下用空气鼓泡硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐。
11. 权利要求10的方法,其中硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的盐通过以下步骤制备:(i) 用一种或多种正 α -烯烃烷基化羟基芳族化合物;和(ii)以任意次序硫化、中和和过碱化所述烷基取代的羟基芳族化合物。
12. 权利要求10的方法,其中所述羟基芳族化合物是酚,且所述烷基取代的羟基芳族化合物衍生自所述羟基芳族化合物用选自丙烯、丁烯或其混合物的单体的C₉至C₁₈低聚物的烷基化。
13. 权利要求10的方法,其中具有大于大约250的TBN的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐是具有大于大约250和最高至大约450的TBN的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐。

14. 权利要求10的方法,其中鼓泡的步骤在真空下或在压力下进行。

15. 权利要求10的方法,其中所述润滑油组合物是船用柴油发动机润滑油组合物,并且所述内燃机是船用柴油发动机。

制备硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐的方法

[0001] 发明背景

[0002] 1. 技术领域

[0003] 本发明通常涉及制备硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐的方法。

[0004] 2. 相关技术描述

[0005] 润滑剂添加剂行业通常使用烷基酚(例如四丙基酚, TPP)来制备包含硫化金属烷基酚盐的清净剂。硫化烷基酚的金属盐是有用的润滑油添加剂,其向用于船舶、汽车、铁路和风冷式发动机的润滑油组合物提供清净性和分散性以及油中提供碱度储备。碱度储备是必需的,以便中和发动机运行过程中生成的酸。在没有碱度储备的情况下,由此生成的酸将导致有害的发动机腐蚀。

[0006] 在不那么遥远的过去,快速攀升的能源成本,特别是在蒸馏原油和液体石油中发生的那些,成为运输燃料使用者,如海船的拥有者和运营商的沉重负担。作为回应,这些使用者已经引导他们的运营远离蒸汽轮机推进装置,被更节约燃料的大型船用柴油发动机取代。柴油发动机通常可以分为低速、中速或高速发动机,低速种类用于最大的深立井海洋船舶和某些其它工业应用。

[0007] 低速柴油发动机在尺寸和操作方法方面是独特的。该发动机本身是庞大的,较大的装置的重量可接近200吨,长度为10英尺以上,高度为45英尺以上。这些发动机的输出可以高达100,000制动马力,发动机转数为60至大约200转/分钟。它们通常具有十字头设计,并以两冲程循环运行。

[0008] 另一方面,中速发动机通常以大约250至大约1100rpm运行,并可以以四冲程或两冲程循环运行。这些发动机可以具有筒式活塞设计或偶尔具有十字头设计。它们通常基于残油运行,如同低速柴油发动机那样,但是一部分也可以基于几乎不含或不含残油的馏出燃料运行。这些发动机还可用于深海船只上的推进器和/或附属应用。

[0009] 低速和中速柴油发动机也广泛应用于发电厂运行。以2冲程循环运行的低速或中速柴油发动机通常是十字头构造的直接联结式和直接逆转式发动机,隔板和一个或多个填料函将动力缸与曲轴箱分隔以防止燃烧产物进入曲轴箱并与曲轴箱油混合。曲轴箱与燃烧区的显著完全分离已经导致本领域技术人员用不同的润滑油润滑燃烧室和曲轴箱。

[0010] 因此,在船舶和重型固定应用中使用的十字头类型的大型柴油发动机中,气缸与其它发动机组件分开进行润滑。该气缸基于总损失来润滑,气缸油通过定位在气缸套附近的润滑器单独注入到各气缸上的套管中。油借助泵分配到润滑器,在现代发动机设计中,启动所述泵以便将油直接供应至环以减少油的消耗。

[0011] 在这些发动机中遭遇的高应力和使用残油需要具有高清净性和中和能力的润滑油,即使该油仅短时间暴露于热和其它应力。常用于这些柴油发动机的残油通常含有显著量的硫,硫在燃烧过程中与水结合形成硫酸,硫酸的存在导致腐蚀性磨损。特别地,在船用两冲程发动机中,在气缸套与活塞环附近的区域会被该酸腐蚀和磨损。因此,对于柴油发动机润滑油来说重要的是能够耐受此类腐蚀和磨损。

[0012] 因此,船用气缸润滑剂的一个主要功能是中和在低速二冲程十字头柴油发动机中

燃烧的高硫燃料油的硫基酸性组分。通过在船用气缸润滑剂中包含碱性物类如金属清净剂,例如硫化金属烷基酚盐来实现这种中和。不幸的是,船用气缸润滑剂的碱度可能因船用气缸润滑剂的氧化(由润滑剂在发动机中遭受的热和氧化应力所导致)而降低,由此降低了该润滑剂的中和能力。如果所述船用气缸润滑剂含有氧化催化剂,如通常已知在发动机运行过程中存在于润滑剂中的磨损金属,该氧化可被加快。

[0013] 中速筒式活塞发动机通常使用各种类型和品质的柴油燃料和重质燃料油来运行。这些发动机用筒式活塞发动机油润滑,所述油必须具有在移动表面之间形成保护层、中和酸以及保持污染物悬浮在油中的能力。不幸的是,这些性质会受到油的氧化的不利影响,导致粘度升高、中和能力损失和清净性损失。因此,需要改进的清净剂如硫化金属烷基酚盐,其向润滑油组合物如船用柴油发动机润滑油组合物,例如船用气缸润滑剂和筒式活塞发动机油,提供更好的氧化稳定性。

[0014] 润滑剂添加剂行业通常使用烷基酚(例如四丙烯基酚,TPP)来制备包含硫化金属烷基酚盐的清净剂。硫化烷基酚的金属盐是有用的润滑油添加剂,其向用于船舶、汽车、铁路和风冷式发动机的润滑油组合物提供清净性和分散性以及油中提供碱度储备。碱度储备是必需的,以便中和发动机运行过程中生成的酸。在没有碱度储备的情况下,由此生成的酸将导致有害的发动机腐蚀。但是,可能存在一些未反应的烷基酚,如存在于硫化金属烷基酚盐中以及存在于含有一种或多种硫化金属烷基酚盐的润滑油中的四丙烯基酚。

[0015] 最近由美国化学理事会的Petroleum Additives Panel发起的老鼠的生殖毒性研究显示,游离或未反应的TPP可导致对男性和女性生殖器官的不利影响。此外,据信TPP可对皮肤具有腐蚀性或刺激性。

[0016] 美国专利申请号20080070818(“818公开”)公开了一种润滑油组合物,其包含至少一种由C₉-C₁₅烷基酚、至少一种硫化剂、至少一种金属和至少一种过碱化剂制备的硫化过碱性金属酚盐清净剂;该清净剂包含按合并质量计小于6.0%的未硫化的C₉-C₁₅烷基酚及其未硫化的金属盐。

[0017] 美国专利申请号20090143264(“264公开”)公开了具有低烷基酚含量的硫化金属烷基酚盐组合物。‘264公开的硫化金属烷基酚盐组合物可以通过使酚化合物如四丙烯基酚与醛反应以形成酚醛树脂并随后使酚醛树脂同时与金属碱和第一硫化剂反应来制备。

[0018] 美国专利号4,328,111(“111专利”)公开了通常在乙二醇的存在下制造过碱性酚盐,包括硫化酚盐,所述乙二醇难以从产物中除去,因而浪费原材料并有时由最终产品中的乙二醇导致不合意的副作用。该’111专利进一步公开了为了除去乙二醇,使酸性化合物与包含过碱性金属磺酸盐、酚盐或其混合物的碱性化合物反应,随后将反应产物氮汽提(nitrogen stripp)以去除该乙二醇。

[0019] 因此,仍然需要改进的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐,其在润滑油组合物如船用柴油发动机润滑油组合物中具有氧化稳定性。此外,为了减少对消费者的任何潜在健康风险和避免潜在的监管问题,需要以简单的方式、成本有效的方式减少硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的盐中游离的未硫化的烷基取代的羟基芳族化合物及其金属盐的量。因此,同样合意的是提供制备硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的盐的改进的方法,所述硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的盐具有相对低水平的未硫化的烷基取代的羟基芳族化合物及其金属盐。

[0020] 发明概述

[0021] 按照本发明的一个实施方案,提供了制备硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐的方法,包括:

[0022] (a)提供具有大于大约250的总碱值的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐;和

[0023] (b)在大约190°C至大约250°C的温度下用空气鼓泡所述硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐。

[0024] 按照本发明的第二实施方案,提供了通过包括以下步骤的方法制备的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐:

[0025] (a)提供具有大于大约250的总碱值的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐;和

[0026] (b)在大约190°C至大约250°C的温度下用空气鼓泡所述硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐。

[0027] 按照本发明的第三实施方案,提供了一种润滑油组合物,其包含:

[0028] (a)主要量的润滑粘度的油;和

[0029] (b)次要量的通过包括以下步骤的方法制备的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐:

[0030] (i)提供具有大于大约250的总碱值的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐;和

[0031] (ii)在大约190°C至大约250°C的温度下用空气鼓泡所述硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐。

[0032] 按照本发明的第四实施方案,提供了一种改善用于内燃机的润滑油组合物的氧化稳定性的方法,该方法包括用包含以下组分的润滑油组合物运行所述内燃机:(a)主要量的润滑粘度的油;和(b)次要量的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐,其中所述硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐通过包括以下步骤的方法制备:

[0033] (i)提供具有大于大约250的总碱值的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐;和

[0034] (ii)在大约190°C至大约250°C的温度下用空气鼓泡所述硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐。

[0035] 按照本发明的第五实施方案,提供了硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐用于改善内燃机中使用的润滑油组合物的氧化稳定性的用途,所述硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐通过包括以下步骤的方法制备:

[0036] (a)提供具有大于大约250的总碱值的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐;和

[0037] (b)在大约190°C至大约250°C的温度下用空气鼓泡所述硫化烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐。

[0038] 除其它因素外,本发明尤其基于以下令人惊讶的发现:通过本文中描述的方法制备的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐有利地和预料不到地提供所得组合物:(1)其基本不含未硫化的烷基取代的羟基芳族化合物以及烷基取代的羟基芳族化合物的未

硫化的金属盐,以及(2)与具有大于大约250的总碱值并且未施以在大约190°C至大约250°C的温度下用空气鼓泡所述硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐的步骤的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐相比,在内燃发动机中具有改善的氧化稳定性。通过具有改善的氧化稳定性的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐,可以提高油的寿命,同时减少在发动机中的沉积物形成。

[0039] 优选实施方案详述

[0040] 在更详细地讨论本发明之前,将定义下列术语:

[0041] 定义

[0042] 除非明确地相反地说明,本文中所用的下列术语具有以下含义:

[0043] 本文中所用的术语“总碱值”或“TBN”是指1克样品中相当于KOH毫克数的碱的量。因此,TBN值越高,产品碱性越强,因此具有越大的碱度储备。通过2011年5月15日颁布的ASTM Test No.D2896-11或任何其它等效程序来测定样品的TBN。

[0044] 术语“酚盐”指的是酚的金属盐。

[0045] 术语“烷基酚盐”指的是烷基酚的金属盐。

[0046] 术语“烷基酚”指的是具有一个或多个烷基取代基的酚,其中至少一个烷基取代基具有足以赋予该酚以油溶性的碳原子数。

[0047] 术语“石灰”指的是氢氧化钙,也称为熟石灰或消石灰。

[0048] 术语“金属”指的是碱金属、碱土金属或其混合物。

[0049] 术语“碱土金属”指的是钙、钡、镁和锶。

[0050] 术语“碱金属”指的是锂、钠、钾、铷和铯。

[0051] 术语“金属碱”指的是金属氢氧化物、金属氧化物、金属醇盐等等及其混合物,其中所述金属是碱土金属或碱金属。

[0052] 术语“过碱性”指的是一类金属盐或络合物。这些材料也被称为“碱性的”、“超碱性的”、“极碱性的”、“络合物”、“金属络合物”、“高含金属盐”等等。过碱性产物是由超过根据金属和与该金属反应的特定酸性有机化合物(例如羧酸)的化学计量应存在的含量的金属含量所表征的金属盐或络合物。合适的过碱性金属包括碱土金属如镁、钙、钡和锶。合适的过碱性金属可以由相应的金属氢氧化物来提供,例如氢氧化钙和氢氧化镁分别提供碱土金属钙和镁的来源。额外的过碱性可以通过添加酸性过碱性化合物,例如二氧化碳和硼酸来实现。

[0053] 术语“硫酸化灰分含量”指的是润滑油组合中含金属(例如钙、镁、钼、锌等等)的添加剂的量,并通常按照ASTM D874-07来测量,其经此引用并入本文。

[0054] 本发明涉及通过包括以下步骤的方法制备的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐:(a)提供具有大于大约250的总碱值的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐;和(b)在大约190°C至大约250°C的温度下用空气鼓泡所述硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐。

[0055] 硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的盐

[0056] 通常,具有大于大约250的总碱值的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐通过以下方法获得:(i)用烷基化剂如一种或多种烯烃,其包括选自丙烯、丁烯或其混合物的单体的C₉至C₁₈低聚物,烷基化羟基芳族化合物以提供烷基取代的羟基芳族化合物;和

(ii)以任意次序硫化、中和和过碱化所述烷基取代的羟基芳族化合物以提供具有大于大约250的总碱值的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐。

[0057] 本发明中使用的烷基取代的羟基芳族化合物通过本领域公知的方法来制备。可以被烷基化的可用羟基芳族化合物包括具有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括苯酚、邻苯二酚、间苯二酚、氢醌、连苯三酚、甲酚等等及其混合物。在一个实施方案中,该羟基芳族化合物是苯酚。

[0058] 通常,用于烷基化羟基芳族化合物的烷基化剂包括具有大约10至大约80个碳原子的 α -烯烃。所用烯烃可以是直链的、异构化的直链的、支化的或部分支化的直链的。该烯烃可以是直链烯烃的混合物、异构化的直链烯烃的混合物、支化烯烃的混合物、部分支化的直链烯烃的混合物或前述任意的混合物。

[0059] 在一个实施方案中,可以使用的直链烯烃的混合物是选自具有每分子大约12至大约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,该正 α -烯烃使用至少一种固体或液体催化剂异构化。

[0060] 在另一实施方案中,该烯烃是具有大约20至大约80个碳原子的支化烯属丙烯低聚物或其混合物,即衍生自丙烯聚合的支化链烯烃。该烯烃还可以用其它官能团如羟基、羧基团、杂原子等等取代。在一个实施方案中,该支化烯属丙烯低聚物或其混合物具有大约20至大约60个碳原子。在一个实施方案中,该支化烯属丙烯低聚物或其混合物具有大约20至大约40个碳原子。

[0061] 在另一实施方案中,用于烷基化羟基芳族化合物的烷基化剂包括一种或多种烯烃,其包括选自丙烯、丁烯或其混合物的单体的 C_9 至 C_{18} 低聚物。通常,所述一种或多种烯烃将含有主要量的选自丙烯、丁烯或其混合物的单体的 C_9 至 C_{18} 低聚物。此类烯烃的实例包括丙烯四聚物、丁烯三聚物等等。如本领域技术人员将认识到的那样,可以存在其它烯烃。例如,除所述 C_9 至 C_{18} 低聚物之外可以使用的其它烯烃包括丙烯低聚物之外的直链烯烃、环状烯烃、支化烯烃,如丁烯或异丁烯低聚物、芳基烯烃等等及其混合物。合适的直链烯烃包括1-己烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十二烯等等及其混合物。尤其合适的直链烯烃是高分子量正 α -烯烃,如 C_{16} 至 C_{30} 正 α -烯烃,其可以获自如乙烯低聚或蜡裂化的工艺。合适的环状烯烃包括环己烯、环戊烯、环辛烯等等及其混合物。合适的支化烯烃包括丁烯二聚物或三聚物或更高分子量的异丁烯低聚物等等及其混合物。合适的芳基烯烃包括苯乙烯、甲基苯乙烯、3-苯基丙烯、2-苯基-2-丁烯等等及其混合物。

[0062] 用烷基化剂烷基化该羟基芳族化合物通常在烷基化催化剂的存在下进行。可用的烷基化催化剂包括路易斯酸催化剂、固体酸催化剂、三氟甲磺酸和酸性分子筛催化剂。合适的路易斯酸催化剂包括三氯化铝、三溴化铝、三碘化铝、三氟化硼、三溴化硼、三碘化硼等等。

[0063] 合适的固体酸性催化剂包括沸石、酸性粘土和/或二氧化硅-氧化铝。该催化剂可以是分子筛。合格的分子筛是硅铝磷酸盐分子筛或金属硅铝磷酸盐分子筛,其中金属可以是例如铁、钴或镍。在一个实施方案中,固体催化剂是酸形式的阳离子交换树脂,例如交联的磺酸催化剂。合适的磺化酸性离子交换树脂型催化剂包括可获自Dow Chemical Co的Amberlyst36[®]。当用于批量法或连续法时,酸催化剂可以再循环或再生。

[0064] 烷基化的反应条件取决于所用催化剂的类型,可以使用导致向烷基羟基芳族产物

的高转化率的任意合适的反应条件组。通常,烷基化反应的反应温度为大约25℃至大约200℃,优选大约40℃至大约135℃。反应压力通常是大气压,尽管可以使用更高或更低的压力。该烷基化过程可以以间歇、连续或半连续的方式实施。羟基芳族化合物对一种或多种烯烃的摩尔比通常为大约0.5:1至大约10:1,优选为大约3:1至大约5:1。

[0065] 该烷基化反应可以净(neat)进行或在对该羟基芳族化合物与该烯烃混合物的反应惰性的溶剂的存在下进行。当使用时,典型溶剂是己烷。

[0066] 一旦反应完成,所需烷基羟基芳族化合物可以使用常规技术分离。通常,从反应产物中蒸馏过量的羟基芳族化合物。

[0067] 烷基羟基芳族化合物的烷基通常主要在相对于羟基基团的邻位和对位处连接到该羟基芳族化合物上。

[0068] 随后以任意次序硫化、中和和过碱化该烷基取代的羟基芳族化合物以提供硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐。该硫化、中和和过碱化步骤可以以任意次序实施以便提供该硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐。或者,该硫化和中和可以同时进行,随后进行过碱化步骤。

[0069] 通常,通过使所述烷基取代的羟基芳族化合物与在烷基取代的羟基芳族化合物之间引入 S_x 桥连基团(其中 x 为1至7)的硫源在碱的存在下接触来进行硫化。可以使用任何合适的硫源,如元素硫或其卤化物如单氯化硫或二氯化硫、硫化氢、二氧化硫和水合硫化钠。该硫可以以熔融硫形式、或以固体形式(例如粉末或颗粒)、或以在相容的烃液体中的固体悬浮体形式使用。

[0070] 碱催化该反应以便将硫结合到该烷基羟基芳族化合物上。合适的碱包括但不限于NaOH、KOH、 $Ca(OH)_2$ 等等及其混合物。

[0071] 该碱通常在反应体系中以对该烷基取代的羟基芳族化合物大约0.01至大约1摩尔%的量使用。在一个实施方案中,碱在该反应体系中以对该烷基取代的羟基芳族化合物大约0.01至大约0.1摩尔%的量使用。碱可以以固体或液体形式添加到反应混合物中。在一个优选实施方案中,该碱以水溶液形式加入。

[0072] 硫通常在该反应体系中以每摩尔烷基取代的羟基芳族化合物大约0.5至大约4摩尔的量使用。在一个实施方案中,硫以每摩尔烷基取代的羟基芳族化合物大约0.8至2摩尔的量使用。在一个实施方案中,硫以每摩尔烷基取代的羟基芳族化合物大约1至1.5摩尔的量使用。

[0073] 进行硫化反应的温度范围通常为大约130℃至大约200℃。在一个实施方案中,该温度范围为大约150℃至大约180℃。该反应可以在大气压(或略低于大气压)下或在提高的压力下进行。在硫化过程中,释放出显著量的副产物硫化氢。在一个实施方案中,该反应在真空下进行以促进 H_2S 消除。在反应过程中形成的确切压力取决于诸如系统的设计和运行、反应温度、反应物与产物的蒸汽压的因素,并且可以在反应过程中发生变化。在一个实施方案中,过程压力在大气压至大约20毫米汞柱下。

[0074] 硫化的或未硫化的烷基取代的羟基芳族化合物的中和可以通过本领域技术人员已知的任何方法以连续或批量法进行。在本领域中已知大量方法以中和该硫化的或未硫化的烷基取代的羟基芳族化合物并通过掺入碱源来制造碱性酚盐。通常,中和可以通过使所述硫化的或未硫化的烷基取代的羟基芳族化合物与金属碱在反应条件下,优选在惰性相容

性液体烃稀释剂中接触来进行。如果需要的话,该反应可以在惰性气体下进行,所述惰性气体通常为氮气。该金属碱可以单次添加,或在反应过程中的中间点处多次添加。

[0075] 合适的金属碱性化合物包括该金属的氢氧化物、氧化物或醇盐,如(1)衍生自选自碱金属氢氧化物、碱金属氧化物或碱金属醇盐的金属碱的碱金属盐,或(2)衍生自选自碱土金属氢氧化物、碱土金属氧化物或碱土金属醇盐的金属碱的碱土金属盐。具有氢氧化物官能的金属碱性化合物的代表性实例包括氢氧化锂、氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钡、氢氧化铝等等。具有氧化物官能的金属碱性化合物的代表性实例包括氧化锂、氧化镁、氧化钙、氧化钡等等。在一个实施方案中,该碱土金属碱是熟石灰(氢氧化钙),由于其与例如氧化钙相比处理方便且成本低廉。

[0076] 中和通常在合适的溶剂或稀释剂油(如甲苯、二甲苯)中进行并通常采用促进剂如醇,例如C₁至C₁₆醇如甲醇、癸醇或2-乙基己醇;二醇,例如C₂至C₄亚烷基二醇如乙二醇;和/或羧酸。合适的稀释剂油包括环烷油和混合油,例如石蜡油,如100中性油。所用的溶剂或稀释剂油的量使得最终产品中溶剂或油的量占最终产品的大约25重量%至大约65重量%,优选大约30重量%至大约50重量%。例如,以浆液形式(即以碱土金属源石灰、溶剂或稀释剂油的预混物形式)过量加入碱土金属源并随后与硫化的或未硫化的烷基取代的羟基芳族化合物反应。

[0077] 金属碱与硫化的或未硫化的烷基取代的羟基芳族化合物之间的中和反应通常在高于室温(20℃)的温度下进行。通常,中和可以在大约100℃至大约150℃的温度下进行。中和反应本身应当进行大约5至大约60分钟的时间。如果需要的话,在促进剂如乙二醇、甲酸、乙酸等等及其混合物的存在下进行该中和反应。

[0078] 过碱化可以在硫化和/或中和步骤之一期间或之后并通过本领域技术人员已知的任何方法进行。供选择地,硫化、中和和过碱化可以同时进行。通常,通过与酸性过碱化化合物如二氧化碳或硼酸的反应来进行过碱化。在一个实施方案中,过碱化过程经由碳化,即与二氧化碳的反应。可以通过加入溶剂如芳族溶剂、醇或多元醇,通常为亚烷基二醇,例如乙二醇来方便地影响此类碳化。方便地,该反应通过简单方便地将气态二氧化碳鼓泡通过该反应混合物来进行。过量的溶剂和过碱化反应过程中形成的任何水可以通过蒸馏在该反应期间或之后方便地除去。

[0079] 在一个实施方案中,过碱化反应在反应器中通过使硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的盐与碱土金属源如石灰(即碱土金属氢氧化物)在二氧化碳的存在下和在芳族溶剂(例如二甲苯)与羟基醇如甲醇的存在下反应来进行。方便地,该反应通过简单方便地使气态二氧化碳鼓泡通过该反应混合物来进行。二氧化碳经大约1小时至大约3小时的时间在大约150℃至大约200℃的温度下引入。过碱化程度可以通过碱土金属源、二氧化碳和添加到反应混合物中的反应物的量以及碳化过程中采用的反应条件来控制。

[0080] 在本发明的另一实施方案中,过碱化反应可以在140℃至180℃之间在多元醇(通常为亚烷基二醇,例如乙二醇)和/或烷醇(例如C₆至C₁₆烷醇,如癸醇、2-乙基己醇)的存在下进行。过量的溶剂和过碱化反应过程中形成的任何水可以通过蒸馏在该反应期间或之后方便地除去。

[0081] 硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐具有大于大约250的TBN。在一个实施方案中,硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐具有大约250至最高大约400的

TBN。

[0082] 通常,所得硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐按总质量计含有一定量的未硫化的烷基取代的羟基芳族化合物及其未硫化的金属盐。如本领域技术人员将理解的那样,除了未硫化的烷基取代的羟基芳族化合物及其未硫化的金属盐之外,硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐可以含有其它组分。

[0083] 该方法的步骤(b)包括用空气在大约190°C至大约250°C的温度下鼓泡(即鼓入)硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐。如本领域技术人员将理解的那样,各种技术和装置可以有利地用于将空气鼓入硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐中,并且不限于任何特定技术或装置。例如,空气可以通过使用配备有多孔烧结元件的鼓泡管引入到硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐中以使得空气与液体有效接触。空气/液体接触还可以通过使用气体分散叶轮来促进。空气鼓泡可以在真空条件下进行,优选在大气压至提高的压力的任意情况下。

[0084] 通常,在大约190°C至大约250°C的温度下用空气鼓泡该硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐涉及从该组合中除去基本上所有未硫化的烷基取代的羟基芳族化合物以及该烷基取代的羟基芳族化合物的未硫化金属盐以提供基本不含未硫化的烷基取代的羟基芳族化合物与该烷基取代的羟基芳族化合物的未硫化金属盐的组合物。本文中所用的术语“基本不含”指的是在步骤(b)后残留的相对低水平(如果有的话)的未硫化的烷基取代的羟基芳族化合物和该烷基取代的羟基芳族化合物的未硫化金属盐,例如小于大约1.5重量%,或小于大约0.3重量%。在一个实施方案中,术语“基本上不含”的范围为大约0.1至小于大约1.5重量%。在另一实施方案中,术语“基本上不含”的范围为大约0.1至小于大约1重量%。在另一实施方案中,术语“基本上不含”的范围为大约0.1至大约0.3重量%。在另一实施方案中,术语“基本上不含”为小于大约0.3重量%。

[0085] 润滑油组合物

[0086] 本发明的另一实施方案涉及一种润滑油组合物,其含有至少(a)主要量的润滑粘度的油;和(b)次要量的通过包括以下步骤的方法制备的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐:(i)提供具有大于大约250的总碱值的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐;和(ii)在大约190°C至大约250°C的温度下用空气鼓泡该硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐。

[0087] 通常,本发明的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐将以润滑油组合物总重量的大约0.001重量%至大约40重量%的量存在于该润滑油组合物中。

[0088] 用于本发明的润滑油组合物的润滑粘度的油,也称为基础油,通常以主要量,例如该组合物总重量的大于50重量%、或大于大约70重量%、或大约80至大约99.5重量%、或大约85至大约98重量%的量存在。本文中所用的表述“基础油”应理解为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)生产的润滑剂组分;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(例如发动机油、船用气缸油等等)的润滑油组合物中使用的润滑粘度的油。此外,在本文中使用的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;烯属共聚物,例如乙烯-丙烯共聚物或苯乙烯-丁二烯共聚物;等等,及其混合物。

[0089] 如本领域技术人员容易理解的那样,基础油的粘度取决于应用。因此,本文中使用的的基础油的粘度在100摄氏度(°C)下通常为大约2至大约2000厘斯(cSt)。在一个实施方案中,该基础油是具有在100°C下大约30cSt至大约35cSt的粘度的船用油(光亮油)。在另一实施方案中,基础油是具有大约4至大约12cSt范围的粘度的船用油。在另一实施方案中,基础油是单级基础油,例如具有20、30、40或50的SAE粘度等级的基础油。

[0090] 在另一实施方案中,基础油是具有在100°C下大约2cSt至大约30cSt、或大约3cSt至大约16cSt、或大约4cSt至大约12cSt的运动粘度的发动机油,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,例如具有0W、0W-20、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或15W-40的SAE粘度等级的润滑油组合物。用作齿轮油的油可以具有在100°C下大约2cSt至大约2000cSt的粘度。基础油或本文中公开的润滑油组合物的运动粘度可以根据ASTM D 445测得,其经此引用并入本文。

[0091] 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制造、污染或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天然或合成的润滑基础油。合适的烃合成油包括但不限于由以下方法制备的油类:乙烯的聚合或由1-烯烃的聚合以提供聚合物如聚 α 烯烃或PAO油,或使用一氧化碳和氢气体的烃合成方法,如费托法。例如,合适的基础油是包含极少(即使有的话)重馏分,例如极少(即使有的话)的在100°C下的粘度为20cSt或更高的润滑油馏分的油。

[0092] 该基础油可以衍生自天然润滑油、合成润滑油或其混合物。合适的基础油包括通过合成蜡和疏松石蜡的异构化获得的基础油料,以及通过使原油的芳族和极性组分加氢裂化(而非溶剂提取)而制成的加氢裂化基础油料。合适的基础油包括如API Publication 1509,第14版,Addendum I,1998年12月中定义的所有API类别I、II、III、IV和V中的那些。第IV类基础油是聚 α 烯烃(PAO)。第V类基础油包括在第I、II、III或IV类中不包含的所有其它基础油。

[0093] 可用的天然油包括矿物润滑油,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。

[0094] 可用的合成润滑油包括但不限于烃油和卤代烃油,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)等等,及其混合物;烷基苯,如十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯、二(2-乙基己基)苯等等;聚苯,如二联苯、三联苯、烷基化聚苯等等;烷基化二苯醚和烷基化二苯硫醚及其衍生物、类似物和同系物等等。

[0095] 其它可用的合成润滑油包括但不限于,通过使少于5个碳原子的烯烃,如乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、戊烯及其混合物聚合而制成的油。制备此类聚合物油的方法是本领域技术人员公知的。

[0096] 其它可用的合成烃油包括具有适当粘度的 α 烯烃的液体聚合物。尤其可用的合成烃油是C₆至C₁₂ α -烯烃的氢化液体低聚物,例如1-癸烯三聚物。

[0097] 另一类可用的合成润滑油包括但不限于,环氧烷聚合物,即其均聚物、互聚物和衍

生物,其中末端羟基已经通过例如酯化或醚化改性。这些油例如是通过环氧乙烷或环氧丙烷的聚合制备的油、这些聚氧化烯聚合物的烷基和苯基醚(例如平均分子量为1,000的甲基聚丙二醇醚、分子量为500至1000的聚乙二醇的二苯醚、分子量为1,000至1,500的聚丙二醇的二乙醚,等)或其单-和聚羧酸酯,例如四乙二醇的乙酸酯、混合C₃-C₈脂肪酸酯或C₁₃含氧酸二酯。

[0098] 再另一类可用的合成润滑油包括但不限于二羧酸(例如苯二甲酸、琥珀酸、烷基琥珀酸、烯基琥珀酸、马来酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、富马酸、己二酸、亚油酸二聚物、丙二酸、烷基丙二酸、烯基丙二酸等等)与各种醇(例如丁醇、己醇、十二醇、2-乙基己醇、乙二醇、二乙二醇单醚、丙二醇等等)的酯。这些酯的具体实例包括己二酸二丁酯、癸二酸二(2-乙基己酯)、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、癸二酸二-二十烷基酯、亚油酸二聚物的2-乙基己基二酯,通过一摩尔癸二酸与两摩尔四乙二醇和两摩尔2-乙基己酸反应形成的复合酯,等等。

[0099] 可以用作合成油的酯包括但不限于由具有大约5至大约12个碳原子的羧酸与醇(例如甲醇、乙醇等等)、多元醇和多元醇醚(如新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三聚季戊四醇等等)制成的那些。

[0100] 硅基油,例如聚烷基-、聚芳基-、聚烷氧基-或聚芳氧基-硅氧烷油和硅酸酯油,构成另一可用类型的合成润滑油。这些的具体实例包括但不限于硅酸四乙酯、硅酸四异丙酯、硅酸四(2-乙基己酯)、硅酸四(4-甲基己酯)、硅酸四(对叔丁基苯酯)、己基-(4-甲基-2-戊氧基)二硅氧烷、聚(甲基)硅氧烷、聚(甲基苯基)硅氧烷等等。其它可用的合成润滑油包括,但不限于,含磷的酸的液态酯,例如磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯、癸烷膦酸二乙酯等,聚合四氢呋喃等等。

[0101] 润滑油可以衍生自天然或合成的未精制的、精制的和再精制的油,或上文公开的这些类型的任何两种或更多种的混合物。未精制油是不经进一步提纯或处理而直接获自天然或合成来源(例如煤、页岩或柏油砂沥青)的那些。未精制油的实例包括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法的酯油,它们各自随后不经进一步处理即使用。精制油与未精制油类似,只是它们已经在一个或多个纯化步骤中进一步处理以改进一种或多种性质。这些纯化技术是本领域技术人员已知的,并包括例如溶剂萃取、二次蒸馏、酸或碱萃取、过滤、渗滤、加氢处理、脱蜡等。再精制油通过在与用于获得精制油的方法类似的方法中处理用过的油来获得。这类再精制油也被称作再生或再加工油,并通常通过旨在除去废添加剂和油分解产物的技术另外加工。

[0102] 衍生自蜡的加氢异构化的润滑油基础油料也可以单独或与前述天然和/或合成基础油料结合使用。这类蜡异构产物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制得。

[0103] 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得的蜡。

[0104] 本发明的润滑油组合物还可以含有可以赋予或改善这些添加剂分散或溶解于其中的润滑油组合物的任何所需性质的其它常规添加剂。本领域普通技术人员已知的任何添加剂可用于本文中公开的润滑油组合物。一些合适的添加剂已经描述在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), 其均经此引用并入本文。例如, 润滑油组合物可以与抗氧化剂、抗磨剂、清净剂如金属清净剂、防锈剂、去雾剂、破乳剂、金属钝化剂、摩擦改性剂、倾点降低剂、消泡剂、助溶剂、包装相容剂、腐蚀抑制剂、无灰分散剂、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。

[0105] 通常, 润滑油组合物中各添加剂(当使用时)的浓度可以为该润滑油组合物总重量的大约0.001重量%至大约20重量%、大约0.01重量%至大约15重量%、或大约0.1重量%至大约10重量%。

[0106] 本文中公开的润滑油组合物可以含有一种或多种能够减少或防止基础油氧化的抗氧化剂。本领域普通技术人员已知的任何抗氧化剂可用于该润滑油组合物。合适的抗氧化剂的非限制性实例包括基于胺的抗氧化剂(例如烷基二苯基胺如双-壬基化二苯胺、双辛基化二苯胺和辛基化/丁基化二苯胺, 苯基- α -萘基胺, 烷基或芳基烷基取代的苯基- α -萘基胺, 烷基化的对苯二胺, 四甲基-二氨基二苯胺等等), 酚类抗氧化剂(例如2-叔丁基酚、4-甲基-2,6-二叔丁基酚、2,4,6-三叔丁基酚、2,6-二叔丁基对甲酚、2,6-二叔丁基酚、4,4'-亚甲基双-(2,6-二叔丁基酚)、4,4'-硫代双(6-二叔丁基邻甲酚)等等), 基于硫的抗氧化剂(例如二月桂基-3,3'-硫代二丙酸酯/盐、硫化酚类抗氧化剂等等), 基于磷的抗氧化剂(例如亚磷酸盐/酯等等), 二硫代磷酸锌, 油溶性铜化合物以及其组合。该抗氧化剂的量可以为该润滑油组合物的总重量的大约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%不等。某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)中, 其经此引用并入本文。

[0107] 本文中公开的润滑油组合物可以含有一种或多种无灰分散剂化合物以便在使用过程中将来自于氧化的不溶性材料保持悬浮, 由此防止油泥絮凝和沉淀或沉积在金属部件上。分散剂还可以通过防止大的污染物粒子在润滑剂中的生长以用于减少润滑油粘度的变化。本领域普通技术人员已知的任何分散剂可用于该润滑油组合物。无灰分散剂通常包含具有能够与待分散粒子结合的官能团的油溶性聚合烃骨架。

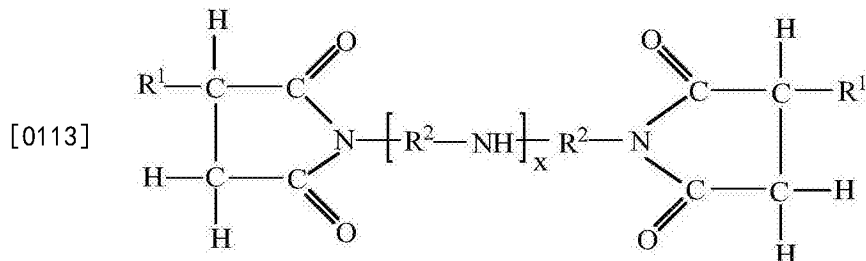
[0108] 在一个实施方案中, 无灰分散剂是一种或多种碱性含氮无灰分散剂。含氮碱性无灰(无金属)分散剂有助于添加其的润滑油组合物的碱值或BN(如通过ASTM D 2896测得)而不会引入附加的硫酸化灰分。可用于本发明的碱性含氮无灰分散剂包括烃基琥珀酰亚胺; 烃基琥珀酰胺; 通过烃基取代琥珀酸酰化剂逐步或与醇和胺的混合物和/或与氨基醇反应形成的烃基取代琥珀酸的混合酯/酰胺; 烃基取代酚、甲醛和多胺的曼尼希缩合产物; 以及通过高分子量脂族或脂环族卤化物与胺, 如聚亚烷基多胺反应形成的胺分散剂。此类分散剂的混合物也可使用。

[0109] 无灰分散剂的代表性实例包括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。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聚亚烷基多胺的缩合形成的曼尼希缩合产物。

[0110] 羧酸分散剂是包含至少大约34个和优选至少大约54个碳原子的羧酸酰基化剂(酸、酸酐、酯等等)与含氮化合物(如胺)、有机羟基化合物(如包括一元醇和多元醇的脂族化合物,或包括苯酚和萘酚的芳族化合物)和/或碱性无机材料的反应产物。这些反应产物包括酰亚胺、酰胺、和酯。

[0111] 琥珀酰亚胺分散剂是羧酸分散剂类型。它们通过烃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、或与该羟基化合物和胺的混合物反应来制造。术语“琥珀酸酰化剂”是指烃取代的琥珀酸或产琥珀酸的化合物,后者涵盖酸本身。此类材料通常包括烃基取代的琥珀酸、酸酐、酯(包括半酯)和卤化物。

[0112] 琥珀酸基分散剂具有多种化学结构。一类琥珀酸基分散剂可以由下式表示:



[0114] 其中各 R^1 独立地为烃基,如聚烯烃衍生基团。该烃基通常是烷基,如聚异丁基。可替代地表示,该 R^1 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^2 是亚烷基基团,通常是亚乙基(C_2H_4)基团。琥珀酰亚胺分散剂的实例包括描述在例如美国专利号3,172,892、4,234,435和6,165,235中的那些。

[0115] 由其衍生取代基的聚烯烃通常是2至大约16个碳原子、通常为2至6个碳原子的可聚合烯烃单体的均聚物和互聚物。与琥珀酸酰化剂反应以形成羧酸分散剂组合物的胺可以是单胺或多胺。

[0116] 如此称呼琥珀酰亚胺分散剂,因为它们通常含有大量为酰亚胺官能的形式氮,尽管该氮官能可以是胺盐、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括在例如美国专利号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。

[0117] 合适的无灰分散剂还可以包括胺分散剂,其是相对高分子量脂族卤化物和胺,优选聚亚烷基多胺的反应产物。此类胺分散剂的实例包括在例如美国专利号3,275,554、3,438,757、3,454,555和3,565,804中描述的那些。

[0118] 合适的无灰分散剂可以进一步包括“曼尼希分散剂”,其是烷基酚(其中烷基基团含有至少大约30个碳原子)与醛类(尤其是甲醛)和胺类(尤其是聚亚烷基多胺)的反应产物。此类分散剂的实例包括在例如美国专利号3,036,003、3,586,629、3,591,598和3,980,569中描述的那些。

[0119] 合适的无灰分散剂还可以是后处理过的无灰分散剂,如后处理过的琥珀酰亚胺,例如在美国专利号4,612,132和4,746,446中公开的涉及硼酸酯或碳酸亚乙酯的后处理方法;等等,以及其它后处理方法。碳酸酯处理过的烯基琥珀酰亚胺是衍生自具有大约450至

大约3000、优选大约900至大约2500、更优选大约1300至大约2400和最优选大约2000至大约2400的分子量以及这些分子量的混合的聚丁烯的聚丁烯琥珀酰亚胺。优选地,其通过在反应性条件下令聚丁烯琥珀酸衍生物、不饱和酸性试剂与烯烃的不饱和酸性试剂共聚物、和多胺的混合物反应来制备,如公开在美国专利号5,716,912中,其内容经此引用并入本文。

[0120] 合适的无灰分散剂还可以是聚合的,其为油溶性单体如甲基丙烯酸癸酯、乙烯基癸基醚和高分子量烯烃与含有极性取代基的单体的互聚物。聚合分散剂的实例包括在例如美国专利号3,329,658;3,449,250和3,666,730中描述的那些。

[0121] 在本发明的一个优选实施方案中,用于该润滑油组合物的无灰分散剂是衍生自聚异丁烯基的双琥珀酰亚胺,所述聚异丁烯基具有大约700至大约2300的数均分子量。

[0122] 本文中公开的润滑油组合物可以含有除本发明的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐之外的附加清净剂。可以减少或延缓发动机沉积物积聚的任何化合物或化合物的混合物可以用作清净剂。合适的金属清净剂的非限制性实例包括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、烷酸的金属盐、烷基或烯基多酸的金属盐,以及其化学和物理混合物。合适的金属清净剂的其它非限制性实例包括金属磺酸盐、水杨酸盐、膦酸盐、硫代膦酸盐以及其组合。该金属可以是适于制造磺酸盐、水杨酸盐或膦酸盐清净剂的任何金属。合适的金属的非限制性实例包括碱金属、碱性金属和过渡金属。在一些实施方案中,该金属是Ca、Mg、Ba、K、Na、Li等等。

[0123] 通常,该附加清净剂的量是该润滑油组合物的总重量的大约0.001重量%至大约25重量%、大约0.05重量%至大约20重量%、或大约0.1重量%至大约15重量%。一些合适的清净剂已经描述在Mortier等人,“Chemistry and Technology of Lubricants”,第2版, London, Springer, 第3章, 第75-85页(1996);和Leslie R. Rudnick, “Lubricant Additives: Chemistry and Applications”, New York, Marcel Dekker, 第4章, 第113-136页(2003)中,其内容均经此引用并入本文。

[0124] 本文中公开的润滑油组合物可以含有能够减少活动部件之间的摩擦的摩擦改进剂。本领域普通技术人员已知的任何摩擦改进剂可用于该润滑油组合物。合适的摩擦改进剂的非限制性实例包括脂肪酸;脂肪酸的衍生物(例如醇、酯、硼酸化酯、酰胺、金属盐等等);单-、二-或三-烷基取代的磷酸或膦酸;单-、二-或三-烷基取代的磷酸或膦酸的衍生物(例如酯、酰胺、金属盐等等);单-、二-或三-烷基取代的胺;单-或二-烷基取代的酰胺以及其组合。在一些实施方案中,摩擦改进剂的实例包括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,其内容经此引用并入本文;获自C₄至C₇₅、或C₆至C₂₄、或C₆至C₂₀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。摩擦改性剂的量可以为该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%不等。一些合适的摩擦改进剂已经描述在Mortier等人, “Chemistry and Technology of Lubricants”, 第2版, London, Springer, 第6章, 第183-187页(1996);和Leslie R. Rudnick, “Lubricant Additives: Chemistry and Applications”, New York, Marcel Dekker, 第6和7章, 第171-222页(2003)中,其均经此引

用并入本文。

[0125] 本文中公开的润滑油组合物可以含有一种或多种能降低摩擦和过度磨损的抗磨剂。本领域普通技术人员已知的任何抗磨剂可用于该润滑油组合物。合适的抗磨剂的非限制性实例包括二硫代磷酸锌、二硫代磷酸的金属(例如Pb、Sb、Mo等等)盐、二硫代氨基甲酸的金属(例如Zn、Pb、Sb、Mo等等)盐、脂肪酸的金属(例如Zn、Pb、Sb等等)盐、硼化合物、磷酸酯、亚磷酸酯、磷酸酯或硫代磷酸酯的胺盐、二环戊二烯与硫代磷酸的反应产物及其组合。抗磨剂的量可以为该润滑油组合物总重量的大约0.01重量%至大约5重量%、大约0.05重量%至大约3重量%、或大约0.1重量%至大约1重量%不等。一些合适的抗磨剂已经描述在Leslie R. Rudnick, "Lubricant Additives: Chemistry and Applications", New York, Marcel Dekker, 第8章, 第223-258页(2003)中, 其经此引用并入本文。

[0126] 在某些实施方案中, 抗磨剂是或包含二烷基二硫代磷酸金属盐, 如二烷基二硫代磷酸锌化合物。所述二烷基二硫代磷酸金属盐的金属可以是碱金属或碱土金属, 或铝、铅、锡、钼、锰、镍或铜。在一些实施方案中, 该金属是锌。在其它实施方案中, 所述二烷基二硫代磷酸金属盐的烷基具有大约3至大约22个碳原子、大约3至大约18个碳原子、大约3至大约12个碳原子、或大约3至大约8个碳原子。在进一步的实施方案中, 该烷基基团是直链或支化的。

[0127] 在本文中公开的润滑油组合物中, 包括二烷基二硫代磷酸锌盐的二烷基二硫代磷酸金属盐的量通过其磷含量来测量。在一些实施方案中, 本文中公开的润滑油组合物的磷含量为该润滑油组合物总重量的大约0.01重量%至大约0.14重量%。

[0128] 本文中公开的润滑油组合物可包含能够打破油中的泡沫的泡沫抑制剂或消泡剂。本领域普通技术人员已知的任何泡沫抑制剂或消泡剂可用于该润滑油组合物。合适的泡沫抑制剂或消泡剂的非限制性实例包括硅油或聚二甲基硅氧烷、氟硅酮、烷氧基化脂族酸、聚醚(例如聚乙二醇)、支化聚乙烯基醚、丙烯酸烷基酯聚合物、甲基丙烯酸烷基酯聚合物、聚烷氧基胺以及其组合。在一些实施方案中, 该泡沫抑制剂或消泡剂包含单硬脂酸甘油酯、聚乙二醇棕榈酸酯、三烷基单硫代磷酸酯、磺化蓖麻油酸的酯、苯甲酰丙酮、水杨酸甲酯、甘油单油酸酯或甘油二油酸酯。该泡沫抑制剂或消泡剂的量可以为该润滑油组合物总重量的大约0.001重量%至大约5重量%、大约0.05重量%至大约3重量%、或大约0.1重量%至大约1重量%不等。一些合适的泡沫抑制剂或消泡剂已经描述在Mortier等人, "Chemistry and Technology of Lubricants", 第2版, London, Springer, 第6章, 第190-193页(1996)中, 其经此引用并入本文。

[0129] 本文中公开的润滑油组合物可以含有一种或多种能降低该润滑油组合物的倾点的倾点下降剂。本领域普通技术人员已知的任何倾点下降剂可用于该润滑油组合物。合适的倾点下降剂的非限制性实例包括聚甲基丙烯酸酯/盐、丙烯酸烷基酯聚合物、甲基丙烯酸烷基酯聚合物、二(四链烷酚)邻苯二甲酸酯、四-链烷酚的缩合物、氯化链烷烃与萘的缩合物以及其组合。在一些实施方案中, 该倾点下降剂包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯代链烷和酚的缩合物、聚烷基苯乙烯等等。该倾点下降剂的量可以为该润滑油组合物的总重量的大约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%不等。一些合适的倾点下降剂已经描述在Mortier等人, "Chemistry and Technology of Lubricants", 第2版, London, Springer, 第6章, 第187-189页(1996); 和

Leslie R.Rudnick, "Lubricant Additives: Chemistry and Applications", New York, Marcel Dekker, 第11章, 第329-354页(2003)中, 其均经此引用并入本文。

[0130] 在一个实施方案中, 本文中公开的润滑油组合物不含有一种或多种破乳剂。在另一实施方案中, 本文中公开的润滑油组合物可以含有一种或多种能促进暴露于水或水蒸气的润滑油组合物中的油-水分离的破乳剂。本领域普通技术人员已知的任何破乳剂可用于该润滑油组合物。合适的破乳剂的非限制性实例包括阴离子表面活性剂(例如烷基-萘磺酸盐、烷基苯磺酸盐等等), 非离子烷氧基化烷基酚树脂, 烯化氧的聚合物(例如聚环氧乙烷, 聚环氧丙烷, 环氧乙烷、环氧丙烷等等的嵌段共聚物), 油溶性酸的酯, 聚氧乙烯脱水山梨醇酯及其组合。该破乳剂的量可以为该润滑油组合物的总重量的大约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%不等。一些合适的破乳剂已经描述在Mortier等人, "Chemistry and Technology of Lubricants", 第2版, London, Springer, 第6章, 第190-193页中, 其经此引用并入本文。

[0131] 本文中公开的润滑油组合物可以含有一种或多种能减少腐蚀的腐蚀抑制剂。本领域普通技术人员已知的任何腐蚀抑制剂可用于该润滑油组合物。合适的腐蚀抑制剂的非限制性实例包括十二烷基琥珀酸的半酯或酰胺、磷酸酯、硫代磷酸酯、烷基咪唑啉、肌氨酸及其组合。该腐蚀抑制剂的量可以为该润滑油组合物的总重量的大约0.01重量%至大约5重量%、大约0.05重量%至大约3重量%、或大约0.1重量%至大约1重量%不等。一些合适的腐蚀抑制剂已经描述在Mortier等人, "Chemistry and Technology of Lubricants", 第2版, London, Springer, 第6章, 第193-196页(1996)中, 其经此引用并入本文。

[0132] 本文中公开的润滑油组合物可以含有一种或多种能防止滑动金属表面在极压条件下夹持的极压(EP)剂。本领域普通技术人员已知的任何极压剂可用于该润滑油组合物。通常, 该极压剂是能够与金属化学结合以形成表面膜的化合物, 所述表面膜防止在相对金属表面中的微刺在高负荷下烧接。合适的极压剂的非限制性实例包括硫化的动物或植物脂肪或油、硫化的动物或植物脂肪酸酯、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、硫化或共硫化的脂肪酸酯与单不饱和烯烃的混合物、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、含硫乙缩醛衍生物、萘烯和无环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及其组合。该极压剂的量可以为该润滑油组合物的总重量的大约0.01重量%至大约5重量%、大约0.05重量%至大约3重量%、或大约0.1重量%至大约1重量%不等。一些合适的极压剂已经描述在Leslie R.Rudnick, "Lubricant Additives: Chemistry and Applications", New York, Marcel Dekker, 第8章, 第223-258页(2003)中, 其经此引用并入本文。

[0133] 本文中公开的润滑油组合物可以含有一种或多种能抑制含铁金属表面的腐蚀的防锈剂。本领域普通技术人员已知的任何防锈剂可用于该润滑油组合物。合适的防锈剂的非限制性实例包括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、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨糖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、脂肪酸胺盐、重质磺酸的金属盐、多元醇的偏羧酸酯; 磷酸酯; (短链)烷基琥珀酸; 其偏酯及其含氮衍生物; 合成烷芳基磺酸盐/酯, 例如金属二壬基萘磺

酸盐;等等,及其混合物。该防锈剂的量可以为该润滑油组合物的总重量的大约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%不等。

[0134] 本文中公开的润滑油组合物可以含有一种或多种多功能添加剂。合适的多功能添加剂的非限制性实例包括硫化二硫代氨基甲酸氧钼、硫化有机二硫代磷酸氧钼、单甘油酯氧钼(oxymolybdenum monoglyceride)、酰胺二乙醇氧钼(oxymolybdenum diethylate amide)、胺-钼络合物化合物和含硫钼络合物化合物。

[0135] 本文中公开的润滑油组合物可以含有一种或多种粘度指数改进剂。合适的粘度指数改进剂的非限制性实例包括聚甲基丙烯酸酯/盐类聚合物、乙烯-丙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、水合苯乙烯-异戊二烯共聚物、聚异丁烯、和分散剂类型粘度指数改进剂。

[0136] 本文中公开的润滑油组合物可以含有一种或多种金属钝化剂。合适的金属钝化剂的一些非限制性实例包括二亚水杨基丙二胺、三唑衍生物、噻二唑衍生物和巯基苯并咪唑。

[0137] 如果需要的话,本发明的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐可以以添加剂包或浓缩物形式提供,其中本发明的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐任选与前述润滑剂添加剂一起掺入基本惰性的、通常液体的有机稀释剂如矿物油、石脑油、苯、甲苯或二甲苯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、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,尽管也可以使用与添加剂和成品润滑油相容的合成油以及其它有机液体。该添加剂包通常将以促进与所需量的润滑粘度的油直接结合的所需量和比例含有上文提到的各种添加剂的一种或多种。

[0138] 本文中公开的润滑油组合物适于用作机油(或发动机油或曲轴箱油)、船用柴油发动机润滑油组合物等等。

[0139] 在一个实施方案中,本文中公开的润滑油组合物是机油或发动机油。此类机油组合物可用于润滑具有曲轴箱设计的蒸汽机、任何往复式内燃发动机、往复式压缩机中的所有主要移动部件。在汽车应用中,该机油组合物还可用于冷却热的发动机部件,保持发动机没有锈迹和沉积物,并密封活塞环与阀以防燃烧气体泄漏。该机油组合物可以包含基础油、本发明的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐、以及一种或多种任选添加剂。

[0140] 在一个实施方案中,本文中公开的润滑油组合物是船用发动机油。此类船用发动机油组合物可用于润滑以重质燃料运行的船用发动机,如两冲程十字头船用(船用气缸润滑剂)发动机或所谓的筒式活塞发动机油(TPEO)发动机,即半快速四冲程发动机。该船用发动机油组合物可以包含基础油、本文中公开的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的过碱性盐、以及一种或多种任选添加剂。

[0141] 下面的非限制性实施例是说明本发明的。

[0142] 如本文中公开并在下文例示的硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的盐中、以及含有硫化的烷基取代的羟基芳族组合物的盐的润滑剂和油添加剂中的总游离未硫化烷基羟基芳族化合物及其未硫化金属盐(即“总TPP”或“总残余TPP”)的浓度通过反相高效液相色谱法(HPLC)来测定。在HPLC法中,通过以下方法制备用于分析的样品:将80至120毫克样品准确称量到10毫升容量瓶中,用二氯甲烷稀释至水平标记,并混合直到样品完全溶解。

[0143] 该HPLC法中使用的HPLC系统包括HPLC泵、恒温的HPLC柱隔室、HPLC荧光检测器和基于PC的色谱数据采集系统。描述的特定系统基于Agilent 1200HPLC,使用ChemStation软

件。该HPLC柱是Phenomenex Luna C8(2)150×4.6mm 5 μ m100Å, P/N 00F4249E0。

[0144] 如下系统设置用于实施分析:

[0145] 泵流量=1.0毫升/分钟

[0146] 最大压力=200巴

[0147] 荧光波长:225激发313发射:增益=9

[0148] 柱恒温温度=25℃

[0149] 注入量=1微升稀释样品

[0150] 洗脱类型:梯度,反相

[0151] 梯度:0-7分钟85/15甲醇/水切换至100%甲醇线性梯度

[0152] 运行时间:17分钟

[0153] 所得色谱通常含有多个峰。归因于游离未硫化烷基羟基芳族化合物的峰通常在早期保留时间处一起洗脱;而归因于烷基羟基芳族化合物的硫化盐的峰通常在较长的保留时间处洗脱。为了量化的目的,测量游离的未硫化烷基羟基芳族化合物及其未硫化金属盐的单一最大峰的面积,随后该面积用于测定总游离未硫化烷基羟基芳族化合物及其未硫化金属盐物类的浓度。假定烷基羟基芳族化合物的物类不变;如果烷基羟基芳族化合物的物类确实发生了某些改变,那么需要进行再校准。

[0154] 将所选峰的面积与校准曲线比较以得到游离烷基酚和烷基酚的游离未硫化盐的重量%。使用对用于制造酚盐产品的游离未硫化烷基羟基芳族化合物所获得的色谱中的相同峰来形成所述校准曲线。

[0155] 改进的石油学会48(MIP-48)测试

[0156] 可以使用改进的石油学会48(MIP-48)试验MIP-48评估船用润滑剂耐受氧化(其会导致例如使用过程中总碱值的降低)的倾向性。

[0157] 该测试测量润滑剂对抗氧化造成的粘度提高的稳定性程度。该测试由热和氧化部分组成。在试验的两个部分过程中,将该测试样品加热一段时间。在该测试的热部分,令氮气穿过加热的油样品24小时,并且平行地在该测试的氧化部分过程中,令空气穿过加热的油样品24小时。随后将两个样品冷却并测定样品的粘度。测定氧化导致的受试油的BN损耗和粘度升高,并对热效应进行修正。通过从鼓空气样品在100℃下的运动粘度中减去鼓氮气样品在100℃下的运动粘度,并将减法结果除以鼓氮气样品在100℃下的运动粘度,由此计算对各船用系统油组合物的基于氧化的粘度升高。

[0158] 对比例A

[0159] 在没有鼓泡的情况下制备碱性硫化碳酸化烷基酚钙

[0160] 将其中烷基衍生自平均具有12个碳原子的聚丙烯的烷基酚、基础油、含氟硅泡沫抑制剂和石灰的浆液加入到反应器中。将该浆液加热至120℃并加入磺酸。在大约130℃下向反应器中缓慢加入硫,并在大约150℃下向反应器中缓慢加入癸醇和乙二醇,所述反应器在整个添加过程中保持在大约150-155℃下。随后将反应混合物加热至大约175℃,并加入另一等分乙二醇,同时鼓入CO₂。在碳酸化后,将该混合物加热至大约230℃并施加真空以除去水、乙二醇和癸醇。该酚盐具有通过HPLC法测定的5.7重量%的残余总TPP。共混入附加润滑油以获得如下表1中所表征的稀释的清净剂添加剂。

[0161] 表1

[0162]	TBN, 毫克 KOH/克	263
	100℃下的粘度 (cSt)	308
	Ca (重量%)	9.63
	S (重量%)	3.21

[0163]	S/Ca	0.33
--------	------	------

[0164] 对比例B

[0165] 通过空气鼓泡制备碱性硫化碳酸化烷基酚钙

[0166] 将大约3000克对比例A的碱性硫化碳酸化烷基酚钙加入到具有外部加热套和鼓泡管的4升反应器中。随后尽可能快地将该酚盐加热至160℃。在达到160℃后,经由鼓泡管以0.5克/分钟的速率将空气加入该反应器。空气鼓入该酚盐24小时。所得酚盐具有通过HPLC法测定的4.2重量%的残余总TPP。

[0167] 实施例1

[0168] 通过空气鼓泡制备碱性硫化碳酸化烷基酚钙

[0169] 将大约3000克对比例A的碱性硫化碳酸化烷基酚钙加入到具有外部加热套和鼓泡管的4升反应器中。随后尽可能快地将该酚盐加热至202℃。在达到202℃后,经由鼓泡管以0.5克/分钟的速率将空气加入该反应器。空气鼓入该酚盐24小时。所得酚盐具有通过HPLC法测定的1.1重量%的残余总TPP。

[0170] 对比例C和实施例2

[0171] 使用如下表2中示出的组分和量制备下列润滑油组合物。添加剂组分和量对各个实施例相同。使用MIP-48测试评估润滑油组合物。

[0172] 表2

组分	单位	对比例 C	实施例 2
对比例 A	[m%]	9.30	-
实施例 1	[m%]	-	9.10
[0173] 其它添加剂			
清净剂	[m%]	10.70	10.70
分散剂	[m%]	1.50	1.50
泡沫抑制剂	[m%]	0.04	0.04
ExxonMobil CORE [®] 600N	[m%]	54.48	54.41

组分	单位	对比例 C	实施例 2
ExxonMobil CORE [®] 2500BS	[m%]	23.98	24.25
总量	[m%]	100.00	100.00
TBN	[mgKOH/g]	68.6	68.5
粘度(在 100℃下)	[cSt]	20.03	20.47
MIP-48 测试结果, 粘度提高	[%]	26.5	18.9

[0174] 对比例D和实施例3

[0175] 使用如下表3中示出的组分和量制备下列润滑油组合物。添加剂组分和量对各个实施例相同。使用MIP-48测试评估润滑油组合物。

[0176] 表3

[0177]

组分	单位	对比例 D	实施例 3
对比例 A	[m%]	1.70	-
实施例 1	[m%]	-	1.70
其它添加剂			
清净剂	[m%]	1.69	1.69
分散剂	[m%]	0.87	0.87
抗磨剂	[m%]	0.44	0.44
泡沫抑制剂	[m%]	0.03	0.03
ExxonMobil CORE [®] 600N	[m%]	84.66	84.66
ExxonMobil CORE [®] 2500BS	[m%]	10.61	10.61
总量	[m%]	100.00	100.00
TBN	[mgKOH/g]	9.0	9.2
粘度(在 100℃下)	[cSt]	14.08	14.17
MIP-48 测试结果, 粘度提高	[%]	58.9	41.0

[0178] 应当理解,可以对本文中公开的实施方案进行各种修改。因此上述说明不应解释为限制,而是仅解释为优选实施方案的范例。例如,上文描述并作为操作本发明的最佳方式实施的功能仅用作说明目的。可以由本领域技术人员在不离开本发明的范围和精神的情况下实施其它布置和方法。此外,本领域技术人员将预想到在所附权利要求的范围和精神中

的其它修改。