



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101671596 B

(45) 授权公告日 2014.07.02

(21) 申请号 200910173138.0

C10N 30/04 (2006.01)

(22) 申请日 2009.09.11

审查员 余俊彦

(30) 优先权数据

08105318.3 2008.09.11 EP

(73) 专利权人 英菲诺姆国际有限公司

地址 英国牛津郡

(72) 发明人 R·D·波特莱姆 P·J·道丁
P·瓦斯

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C10M 159/22 (2006.01)

C10M 129/44 (2006.01)

C07C 51/41 (2006.01)

C07C 65/05 (2006.01)

C07C 51/15 (2006.01)

权利要求书3页 说明书23页

(54) 发明名称

清净剂

(57) 摘要

本发明涉及一种清净剂，其包含一种或多种中性或过碱性 C₁₀—C₄₀ 烷基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐，其中：(i) 所述一种或多种中性或过碱性 C₁₀—C₄₀ 烷基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐包含一种或多种 C₁₀—C₄₀ 烷-1-基取代的羟基苯甲酸盐；或 (ii) 所述一种或多种中性或过碱性 C₁₀—C₄₀ 烷基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐大于 50 摩尔% 包含一种或多种 C₁₀—C₄₀ 烷-2-基取代的羟基苯甲酸盐，基于所述 C₁₀—C₄₀ 烷基取代的羟基苯甲酸盐的总摩尔数。

1. 包含一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐的清净剂，其中：

(i) 所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐的大于 10 摩尔% 包含一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -1- 基取代的羟基苯甲酸盐，基于所述中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐的总摩尔数；或

(ii) 所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐的大于 50 摩尔% 包含一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -2- 基取代的羟基苯甲酸盐，基于所述中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐的总摩尔数。

2. 根据权利要求 1 的清净剂，其中所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸盐的大于或等于 55 摩尔% 包含一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -2- 基取代的羟基苯甲酸盐。

3. 根据权利要求 2 的清净剂，其中所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸盐的大于或等于 60 摩尔% 包含一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -2- 基取代的羟基苯甲酸盐。

4. 根据权利要求 2 的清净剂，其中所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸盐的大于或等于 65 摩尔% 包含一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -2- 基取代的羟基苯甲酸盐。

5. 根据权利要求 1 的清净剂，其中所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸盐的大于或等于 20 摩尔% 包含一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -1- 基取代的羟基苯甲酸盐。

6. 根据权利要求 5 的清净剂，其中所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸盐的大于或等于 40 摩尔% 包含一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -1- 基取代的羟基苯甲酸盐。

7. 根据权利要求 5 的清净剂，其中所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸盐的大于或等于 50 摩尔% 包含一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -1- 基取代的羟基苯甲酸盐。

8. 根据权利要求 1 或 5-7 中任一项的清净剂，其中所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸盐的小于或等于 99 摩尔% 包含一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -1- 基取代的羟基苯甲酸盐。

9. 根据权利要求 8 的清净剂，其中所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸盐的小于或等于 95 摩尔% 包含一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -1- 基取代的羟基苯甲酸盐。

10. 根据权利要求 8 的清净剂，其中所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸盐的小于或等于 90 摩尔% 包含一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -1- 基取代的羟基苯甲酸盐。

11. 根据权利要求 8 的清净剂，其中所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸盐的小于或等于 85 摩尔% 包含一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -1- 基取代的羟基苯甲酸盐。

12. 根据上述权利要求 1-7 中任一项的清净剂，其中所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐的所述 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代基包含直链烃基取代基。

13. 根据权利要求 12 的清净剂，其中所述直链烃基为直链烷基。

14. 根据上述权利要求 1-7 中任一项的清净剂，其中所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -2- 基取代的羟基苯甲酸盐的所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -2- 基取代基包含一种或多种仲直链 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代基。

15. 根据权利要求 14 的清净剂，其中所述仲直链 $C_{10}-C_{40}$ 烃基为仲直链 $C_{10}-C_{40}$ 烷基。

16. 权利要求 1-7 中任一项的清净剂，其中所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -1- 基取代的羟基苯甲酸盐的所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -1- 基取代基包含一种或多种伯直链 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代基。

17. 权利要求 8 的清净剂, 其中所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -1- 基取代的羟基苯甲酸盐的所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -1- 基取代基包含一种或多种伯 直链 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代基。
18. 权利要求 16 的清净剂, 其中所述伯直链 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代基为伯直链 $C_{10}-C_{40}$ 烷基。
19. 权利要求 17 的清净剂, 其中所述伯直链 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代基为伯直链 $C_{10}-C_{40}$ 烷基。
20. 根据上述权利要求 1-7 中任一项的清净剂, 其中所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐包含一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{20}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐。
21. 根据上述权利要求 20 的清净剂, 其中所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐包含一种或多种中性或过碱性 $C_{14}-C_{18}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐。
22. 根据上述权利要求 1-7 中任一项的清净剂, 其中所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐包含一种或多种中性或过碱性 $C_{20}-C_{30}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐。
23. 根据上述权利要求 22 的清净剂, 其中所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐包含一种或多种中性或过碱性 $C_{20}-C_{24}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐。
24. 根据上述权利要求 1-7 中任一项的清净剂, 其中所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐包含一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基单取代的羟基苯甲酸碱土金属盐。
25. 根据权利要求 24 的清净剂, 其中所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基单取代的羟基苯甲酸碱土金属盐包含一种或多种 3- 单取代的 $C_{10}-C_{40}$ 烃基水杨酸盐、一种或多种 5- 单取代的 $C_{10}-C_{40}$ 烃基水杨酸盐或它们的混合物。
26. 根据上述权利要求 1-7 中任一项的清净剂, 其中所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐包含一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的水杨酸碱土金属盐。
27. 根据上述权利要求 1-7 中任一项的清净剂, 其中所述碱土金属是 钙。
28. 制造根据上述权利要求 1-27 中任一项的清净剂的方法, 该方法包括使一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸与金属碱和任选地与二氧化碳反应, 其中 :
 - i) 所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸包含一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -1- 基取代的羟基苯甲酸 ; 或
 - ii) 所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸的大于 50 摩尔 % 包含一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -2- 基取代的羟基苯甲酸, 基于所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸的总摩尔数。
29. 包含如权利要求 28 中所述的一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸的化合物。
30. 制造根据权利要求 29 的化合物的方法, 该方法包括将一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的苯酚羧化, 其中 :
 - i) 所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的苯酚包含一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -1- 基取代的苯酚 ; 或
 - ii) 所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的苯酚的大于 50 摩尔 % 包含一种或多种 $C_{10}-C_{40}$

烃 -2- 基取代的苯酚, 基于所述一种或多种 C₁₀-C₄₀ 烃基取代的苯酚的总摩尔数。

31. 润滑油组合物, 包含以下组分, 或通过混合以下组分制备 :

(A) 润滑粘度的油 ; 和

(B) 根据权利要求 1-27 中任一项的清净剂。

32. 根据权利要求 31 的润滑油组合物, 其中所述润滑粘度的油以浓缩物形成量存在。

33. 根据权利要求 31 的润滑油组合物, 其中所述润滑粘度的油以主要量存在。

34. 根据权利要求 31-33 中任一项的润滑油组合物, 其中所述润滑粘度的油包含第 II 组基础油料。

35. 根据权利要求 31-33 中任一项的润滑油组合物, 其中所述清净剂 (B) 是存在于所述润滑油组合物内的唯一清净剂。

36. 根据权利要求 31-33 中任一项的润滑油组合物, 其中所述润滑油组合物是筒状活塞式发动机油。

37. 根据权利要求 31-33 中任一项的润滑油组合物, 还包含, 除所述清净剂 (B) 以外的一种或多种共添加剂, 选自摩擦改进剂、抗磨剂、分散剂、氧化抑制剂、粘度改进剂、倾点下降剂、防锈剂、缓蚀剂、破乳剂和泡沫控制剂。

38. 减少发动机中沥青质沉淀或“黑漆”的方法, 该方法包括以下步骤 : 用根据权利要求 31-37 中任一项的润滑油组合物润滑该发动机。

39. 根据权利要求 1-27 中任一项的清净剂在包含润滑粘度的油的润滑油组合物中用来减少发动机中沥青质沉淀或“黑漆”的用途。

40. 根据权利要求 39 的用途, 其中所述润滑粘度的油包含第 II 组基础油料。

清净剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种清净剂，尤其是烃基取代的羟基苯甲酸盐清净剂，特别是烃基取代的水杨酸盐清净剂。本发明还涉及含此种清净剂的润滑油组合物和此种清净剂在润滑油组合物中用于减少沥青质沉淀的用途，所述沥青质沉淀可能导致发动机，尤其是船用柴油发动机中“黑漆”或“黑色淤渣”的形成。

[0002] 发明背景

[0003] 在船用筒状活塞式发动机中，重质燃料油（“HFO”）通常用于海上航行。重质燃料油是石油馏出物中最重的级分，并且包含复杂的分子混合物，包括高达 15% 沥青质，所述沥青质定义为这样的石油馏出物级分，其不溶于过量的脂族烃（例如，庚烷）中，但是在芳族溶剂（例如，甲苯）中显示溶解性。沥青质可以经由气缸或燃料泵和注射器作为杂质进入发动机润滑剂中，并且沥青质可发生沉淀，在发动机中表现为“黑漆”或“黑色淤渣”。该种碳质沉积物在活塞表面上的存在可以起到绝缘层的作用，该绝缘层可能导致裂纹形成，然后该裂纹经过活塞传播。如果裂纹就此传播，则热的燃烧气体可以进入曲轴箱，这可能导致曲轴箱爆炸。

[0004] 筒状活塞式发动机油（“TPEO”）的关键设计特征在于防止沥青质沉淀，但是在目前使用具有较低芳族物含量的第 II 组基础油的情况下，所述发动机油在这方面的有效性已被降低。

[0005] WO 96/26995 公开了使用烃基取代的苯酚减少柴油发动机中的“黑漆”。WO 96/26996 公开了使用油包水乳液的破乳剂，例如，使用聚氧化烯多元醇来减少柴油发动机中的“黑漆”。

[0006] 本发明的目标是减少发动机，尤其是船用柴油发动机中的沥青质沉淀或“黑漆”。本发明的目标还是使用包含第 II 组基础油料的润滑油组合物减少发动机中的沥青质沉淀或“黑漆”。

发明内容

[0007] 本发明基于以下发现：烃基取代的羟基苯甲酸盐清净剂显示在降低沥青质沉淀方面的优异性，尤其是当用于包含第 II 组基础油料的润滑油组合物时，当该羟基苯甲酸盐清净剂的烃基取代基的大部分经由在烃基取代基的 C-2 位的碳原子与羟基苯甲酸盐环连接时或当该烃基取代的羟基苯甲酸盐清净剂包括经由烃基取代基的 C-1 位的碳原子与羟基苯甲酸盐环连接的烃基取代基时。

[0008] 根据第一个方面，本发明提供包含一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸盐金属盐的清净剂，其中：

[0009] (i) 所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸盐金属盐包含一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -1- 基取代的羟基苯甲酸盐；或

[0010] (ii) 所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸盐大于 50 摩尔 % 包含一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -2- 基取代的羟基苯甲酸盐，基于所述 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸盐的

总摩尔数。

[0011] 优选地,所述一种或多种中性或过碱性 C₁₀-C₄₀ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐包含,更优选基本组成自,一种或多种中性或过碱性 C₁₀-C₄₀ 烃基取代的水杨酸碱土金属盐。

[0012] 根据第二个方面,本发明提供制造根据本发明第一个方面的清净剂的方法,该方法包括使一种或多种 C₁₀-C₄₀ 烃基取代的羟基苯甲酸与金属碱和任选地与二氧化碳反应,其中:

[0013] (i) 所述一种或多种 C₁₀-C₄₀ 烃基取代的羟基苯甲酸包含一种或多种 C₁₀-C₄₀ 烃 -1- 基取代的羟基苯甲酸;或

[0014] (ii) 所述一种或多种 C₁₀-C₄₀ 烃基取代的羟基苯甲酸的大于 50 摩尔% 包含一种或多种 C₁₀-C₄₀ 烃 -2- 基取代的羟基苯甲酸,基于所述一种或多种 C₁₀-C₄₀ 烃基取代的羟基苯甲酸的总摩尔数。

[0015] 根据第三个方面,本发明提供包含一种或多种根据本发明的第二个方面所限定的 C₁₀-C₄₀ 烃基取代的羟基苯甲酸的化合物。

[0016] 根据第四个方面,本发明提供制造根据本发明第三个方面的一种或多种 C₁₀-C₄₀ 烃基取代的羟基苯甲酸的方法,该方法包括将一种或多种 C₁₀-C₄₀ 烃基取代的苯酚羧化,其中:

[0017] (i) 所述一种或多种 C₁₀-C₄₀ 烃基取代的苯酚包含一种或多种 C₁₀-C₄₀ 烃 -1- 基取代的苯酚;或

[0018] (ii) 所述一种或多种 C₁₀-C₄₀ 烃基取代的苯酚的大于 50 摩尔% 包含一种或多种 C₁₀-C₄₀ 烃 -2- 基取代的苯酚,基于所述一种或多种 C₁₀-C₄₀ 烃基取代的苯酚的总摩尔数。

[0019] 根据第五个方面,本发明提供包含一种或多种根据本发明第四个方面所限定的 C₁₀-C₄₀ 烃基取代的苯酚的化合物。

[0020] 根据第六个方面,本发明提供制造根据本发明第五个方面的一种或多种 C₁₀-C₄₀ 烃基取代的苯酚的方法,该方法包括使包括受保护的苯酚碳负离子的有机金属化合物与一种或多种 C₁₀-C₄₀ 卤 - 烃基化合物反应以形成一种或多种 C₁₀-C₄₀ 烃基取代的受保护苯酚,然后从所述一种或多种 C₁₀-C₄₀ 烃基取代的受保护苯酚上除去保护基,其中所述一种或多种 C₁₀-C₄₀ 卤 - 烃基化合物包含一种或多种 C₁₀-C₄₀ 1- 卤 - 烃基化合物或所述一种或多种 C₁₀-C₄₀ 卤取代的烃基化合物的大于 50 摩尔% 包含一种或多种 C₁₀-C₄₀ 2- 卤 - 烃基化合物,基于 C₁₀-C₄₀ 卤取代的烃基化合物的总数。

[0021] 根据第七个方面,本发明提供包含以下组分或通过混合以下组分制备的润滑油组合物:

[0022] (A) 润滑粘度的油;和

[0023] (B) 根据本发明第一个方面的清净剂。

[0024] 这种润滑油组合物优选是筒状活塞式发动机油(“TPEO”)。所述润滑粘度的油优选包含第 II 组基础油料。

[0025] 根据第八个方面,本发明提供减少发动机中的沥青质沉淀或“黑漆”的方法,该方法包括用根据本发明第七个方面的润滑油组合物润滑发动机的步骤。

[0026] 根据第九个方面,本发明提供根据本发明第一个方面的清净剂在润滑粘度的油中用来减少发动机中的沥青质沉淀或“黑漆”的用途。

[0027] 发动机优选是船用柴油发动机。

- [0028] 在本说明书中,以下词语(如果使用和当使用时)应该具有下面给出的意义:
- [0029] “活性成分”或“(a. i.)”是指不是稀释剂或溶剂的添加剂材料;
- [0030] “包含”或任何同类语言说明存在给定的特征、步骤或整体或组分,但是不排除存在或添加一种或多种其它的特征、步骤、整体、组分或它们的组合;表达式“由...构成”或“基本组成自...”或同类表达式可以包括在“包含”或同类表述内,其中“基本组成自...”允许包括不显著影响其所应用的组合物的特性的物质;
- [0031] “主要量”是指超过组合物的 50 质量%;
- [0032] “次要量”是指少于组合物的 50 质量%;
- [0033] “TBN”是指由 ASTM D2896 测量的总碱值;
- [0034] 本文所使用的术语“油溶性的”或者“油可分散的”或同类术语并不一定表明该化合物或添加剂可按所有比例可溶、可溶解、可溶混,或者能够悬浮在油中。然而,这些术语实际上是指它们,例如按足以在该油应用的环境中发挥它们的预期效果的程度可溶或可稳定地分散在油中,即该程度。此外,如果需要的话,其它添加剂的附加引入也可以允许引入更高水平的特定添加剂;
- [0035] “烃基”是指化合物的这样的化学基团,它含氢和碳原子并且直接地经由碳原子与该化合物的其余部分键接。这种基团可以含有一个或多个除碳和氢以外的原子(“杂原子”),只要它们不影响这种基团主要是烃基的性质;
- [0036] “烃-1-基”是指直接地经由烃基的 C-1 位的碳原子与化合物的其余部分键接的烃基;
- [0037] “烃-2-基”是指直接地经由烃基的 C-2 位的碳原子与化合物的其余部分键接的烃基;
- [0038] 本文中对所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐提及的“ $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代基的数%”同样地适用于根据本发明第三个和第五个方面的所述一种或多种苯甲酸和苯酚的 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代基;
- [0039] 本文中对所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃-2-基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐或一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃-1-基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐提及的“摩尔%”同样地适用于以下物质的摩尔%:根据本发明第三个方面的所述 $C_{10}-C_{40}$ 烃-1-基取代的羟基苯甲酸和所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃-2-基取代的羟基苯甲酸;根据本发明第五个方面的所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃-1-基取代的苯酚和所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃-2-基取代的苯酚;和用于本发明第六个方面的所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 1-卤-烃基化合物和所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 2-卤-烃基化合物。
- [0040] 此外,应当理解,所使用的各种组分(必要的以及最佳的和常用的组分)可能在配制、储存或使用条件下反应,本发明还提供由任何此类反应可获得或获得的产物。
- [0041] 另外,应该理解的是,本文给出的任何上限和下限数量、范围和比例可以独立地组合。

具体实施方式

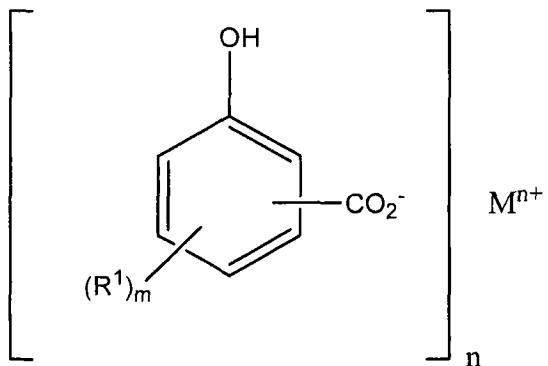
- [0042] 现将如下更详细地描述涉及本发明每一个和所有方面的本发明的特征:
- [0043] 羟基苯甲酸盐清净剂

[0044] 清净剂是减少发动机中的活塞沉积物,例如高温清漆和漆沉积物形成的添加剂;它通常具有酸中和性,且能够将细碎的固体保持为悬浮状态。多数清净剂基于金属“皂”;也就是酸性有机化合物的金属盐,有时候称为表面活性剂。

[0045] 清净剂通常包含具有长疏水尾的极性头,该极性头包含酸性有机化合物的金属盐。可以通过将过量金属碱,如氧化物或氢氧化物与酸性气体,如二氧化碳进行反应而含有大量金属碱,以得到过碱性清净剂,该过碱性清净剂包含中和的清净剂作为金属碱(例如碳酸盐)胶束的外层。

[0046] 本发明的表面活性剂是羟基取代的羟基苯甲酸,优选羟基取代的水杨酸。所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐通常包含一种或多种式 I 的化合物:

[0047]



I

[0048] 其中 R^1 表示具有 10-40 个碳原子的性质上主要是脂族的烃基, M 是碱土金属, n 是 1 或 2 的整数,这取决于金属的化合价, m 是 1-3 的整数,并且其中:

[0049] 所述一种或多种式 I 的中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐的大于 50 摩尔% 包含一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -2- 基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐,基于所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐的总摩尔数;或

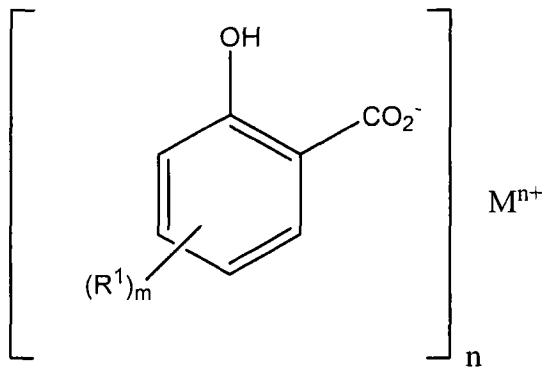
[0050] 所述一种或多种式 I 的中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐包含一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -1- 基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐。

[0051] 适合地,所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -1- 基取代的羟基苯甲酸盐或一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -2- 基取代的羟基苯甲酸盐占所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐总量的摩尔百分比可以通过标准技术,例如气相色谱和核磁共振(NMR) 谱,特别是质子 NMR 测定。

[0052] 所述一种或多种式 I 的中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐的碱土金属 M 是碱土金属例如钙、镁、钡或锶。优选地,所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐的碱土金属 M 是钙或镁;钙是特别优选的。

[0053] 适合地,当该表面活性剂包含优选的羟基取代的水杨酸时,所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的水杨酸碱土金属盐通常包含一种或多种式 II 的化合物:

[0054]



II

[0055] 其中 R¹、M、n 和 m 如对式 I 的化合物所限定并且其中：

[0056] 所述一种或多种式 II 的中性或过碱性 C₁₀–C₄₀ 烃基取代的水杨酸碱土金属盐的大于 50 摩尔% 包含一种或多种中性或过碱性 C₁₀–C₄₀ 烃 –2– 基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐，基于所述一种或多种中性或过碱性 C₁₀–C₄₀ 烃基取代的水杨酸碱土金属盐的总摩尔数；或

[0057] 所述一种或多种式 II 的中性或过碱性 C₁₀–C₄₀ 烃基取代的水杨酸碱土金属盐包含一种或多种中性或过碱性 C₁₀–C₄₀ 烃 –1– 基取代的水杨酸碱土金属盐。

[0058] 为了避免疑问，所述 C₁₀–C₄₀ 烃基取代的羟基苯甲酸盐的优选特征还代表所述 C₁₀–C₄₀ 烃基取代的水杨酸盐的优选特征，反之亦然。

[0059] 优选地，烃基仅由碳和氢原子构成。烃基性质上主要是脂族的并且优选是完全脂族的。完全脂族烃基包括线性或支化脂族基，例如线性或支化烷基或烯基。最优先地，烃基代表线性（即直链）或支化烷基，尤其是未取代的线性或支化烷基，特别是未取代的线性烷基。

[0060] C₁₀–C₄₀ 烷基（它们可以是线性或支化的）的实例包括癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基、二十九烷基和三十烷基。C₁₀–C₄₀ 烯基（它们可以是线性或支化的，双键的位置是任意的）的实例包括癸烯基、十一碳烯基、十二碳烯基、十三碳烯基、十四碳烯基、十五碳烯基、十六碳烯基、十七碳烯基、十八碳烯基、十九碳烯基、二十碳烯基、二十一碳烯基、二十二碳烯基、二十三碳烯基、二十四碳烯基、二十五碳烯基、二十六碳烯基、二十七碳烯基、二十八碳烯基、二十九碳烯基和三十碳烯基。

[0061] 依照本发明的一个优选实施方案，所述一种或多种中性或过碱性 C₁₀–C₄₀ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐的总摩尔数的大于 50，优选大于或等于 55，更优选大于或等于 60，甚至更优选大于或等于 65，甚至更优选大于或等于 70 摩尔% 包含一种或多种中性或过碱性 C₁₀–C₄₀ 烃 –2– 基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐。优选地，所述 C₁₀–C₄₀ 烃基取代基包含一种或多种本文所限定的线性或支化 C₁₀–C₄₀ 烷基或烯基。更优选，所述 C₁₀–C₄₀ 烃基取代基的大于 50，甚至更优选大于 60，甚至更优选大于 70，甚至更优选大于 80，特别是大于 85 数目% 包含一种或多种线性或支化 C₁₀–C₄₀ 烷基或烯基，优选线性（即直链）或支化烷基，更优选未取代的线性或支化烷基，特别是未取代的线性烷基，基于 C₁₀–C₄₀ 烃基取代基的总数。适合地，当 C₁₀–C₄₀ 烃基取代基代表在 C–2 碳原子处与羟基苯甲酸盐环键接的线性烷基时，则烷基是仲烷基。换言之，在所述烷基的 C–2 位置的碳原子包括氢原子、甲基和与其键接的线性

烷基。

[0062] 适合地，所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐的所述 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代基的大于或等于 50 数目%，优选大于或等于 55 数目%，更优选大于或等于 60 数目%，更优选大于或等于 65 数目%，甚至更优选大于或等于 70 数目% 经由在烃基取代基的 C-2 位的碳原子与所述一个或多个羟基苯甲酸盐环连接，基于所有所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐的 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代基的总数。

[0063] 根据本发明的一个备选的优选实施方案，所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐的总摩尔数的大于 10，优选大于或等于 20，更优选大于或等于 30，甚至更优选大于或等于 40，甚至更优选大于或等于 50，甚至更优选大于或等于 60，甚至更优选大于或等于 65，甚至更优选大于或等于 70 摩尔% 包含一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃-1-基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐。优选地，所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐的总摩尔数的小于或等于 99，更优选小于或等于 95，甚至更优选小于或等于 90，最优选小于或等于 85 摩尔% 包含一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃-1-基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐。优选地，所述 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代基包含一种或多种本文所限定的线性或支化 $C_{10}-C_{40}$ 烷基或烯基。更优选，所述 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代基的大于 50，甚至更优选大于 60，甚至更优选大于 70，甚至更优选大于 80 数目% 包含一种或多种线性或支化 $C_{10}-C_{40}$ 烷基或烯基，优选线性（即直链）或支化烷基，更优选未取代的线性或支化烷基，特别是未取代的线性烷基，基于 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代基的总数。优选地，所述 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代基包含一种或多种本文所限定的线性或支化 $C_{10}-C_{40}$ 烷基或烯基。适合地，当 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代基代表在 C-1 碳原子处与羟基苯甲酸盐环键接的烷基时，则烷基是伯烷基。换言之，在所述烷基的 C-1 位置的碳原子包括两个氢原子和与其键接的单个线性烷基。

[0064] 适合地，所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐的所述 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代基的大于或等于 10 数目%，优选大于或等于 20 数目%，更优选大于或等于 30 数目%，甚至更优选大于或等于 40 数目%，甚至更优选大于或等于 50 数目%，甚至更优选大于或等于 55 数目%，甚至更优选大于或等于 60 数目%，甚至更优选大于或等于 65 数目%，甚至更优选大于或等于 70 数目% 经由烃基取代基的 C-1 位的碳原子与所述一个或多个羟基苯甲酸盐环连接，基于所有所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐的 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代基的总数。

[0065] 适合地，所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐的所述 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代基的小于或等于 99 数目%，更优选小于或等于 95 数目%，甚至更优选小于或等于 90 数目%，最优选小于或等于 85 数目% 经由烃基取代基的 C-1 位的碳原子与所述一个或多个羟基苯甲酸盐环连接，基于所有所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐的 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代基的总数。

[0066] 适合地，术语“ $C_{10}-C_{40}$ 烃-2-基取代的羟基苯甲酸盐”和“ $C_{10}-C_{40}$ 烃-1-基取代的羟基苯甲酸盐”分别是指， $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代基经由烃基取代基的 C-2 位或 C-1 位的碳原子与相应羟基苯甲酸盐环连接。

[0067] 适合地，所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐中每一种的 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代基的大于 50 数目%，更优选大于或等于 55 数目%，甚至更优

选大于或等于 60 数目 %,甚至更优选大于或等于 65 数目 %,甚至更优选大于或等于 70 数目 % 经由烃基取代基的 C-2 位或 C-1 位或其组合的碳原子与羟基苯甲酸盐环连接,基于所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐中每一种的 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代基的总数。

[0068] 根据本发明的一个优选的实施方案, $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代基包含 $C_{10}-C_{20}$ 烃基, 优选 $C_{14}-C_{18}$ 烃基, 特别是 C_{14} 、 C_{16} 和 C_{18} 烃基或它们的混合物。优选地, 所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐的大于 50, 更优选大于 60, 甚至更优选大于 70, 甚至更优选大于 80, 甚至更优选大于 90 摩尔 %, 最优选基本上所有所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐包含一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{20}$ 烃基, 优选 $C_{14}-C_{18}$ 烃基, 特别是 C_{14} 、 C_{16} 和 C_{18} 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐, 基于所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐的总摩尔数。

[0069] 根据本发明的一个备选的优选实施方案, $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代基包含 $C_{20}-C_{30}$ 烃基, 优选 $C_{20}-C_{24}$ 烃基, 特别是 C_{20} 、 C_{22} 和 C_{24} 烃基或它们的混合物。优选地, 所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐的大于 50, 更优选大于 60, 甚至更优选大于 70, 甚至更优选大于 80, 甚至更优选大于 90 摩尔 %, 最优选基本上所有所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐包含一种或多种中性或过碱性 $C_{20}-C_{30}$ 烃基, 优选 $C_{20}-C_{24}$ 烃基, 特别是 C_{20} 、 C_{22} 和 C_{24} 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐, 基于所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐的总摩尔数。

[0070] 优选地, 所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐包括少于 5 摩尔 %, 更优选不包括, 具有小于或等于 9 个碳原子和 / 或具有大于或等于 41 个碳原子的烃基取代基。

[0071] R^1 在式 I 和式 II 的化合物中代表的 $C_{10}-C_{40}$ 烃基可以在相对于羟基的邻位、间位和 / 或对位。优选地, 在式 I 和式 II 的化合物中的 $C_{10}-C_{40}$ 烃基在相对于羟基的邻位和 / 或对位。当 $C_{10}-C_{40}$ 烃基在式 II 的化合物中在相对于羟基的邻位时, 该化合物代表中性或过碱性 3- 取代的 $C_{10}-C_{40}$ 烃基水杨酸碱土金属盐; 当 $C_{10}-C_{40}$ 烃基在式 II 的化合物中在相对于羟基的对位时, 该化合物代表中性或过碱性 5- 取代的 $C_{10}-C_{40}$ 烃基水杨酸碱土金属盐。

[0072] 优选地, 所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐包含一种或多种中性或过碱性单取代的 $C_{10}-C_{40}$ 烃基羟基苯甲酸碱土金属盐, 即在式 I 和式 II 的化合物中, m 代表 1。更优选, 所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐包含一种或多种 3- 单取代的 $C_{10}-C_{40}$ 烃基水杨酸盐、一种或多种 5- 单取代的 $C_{10}-C_{40}$ 烃基水杨酸盐或它们的混合物。

[0073] 适合地, 所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -1- 基取代的羟基苯甲酸盐包含一种或多种单取代的 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -1- 基羟基苯甲酸盐, 特别是一种或多种 3- 单取代 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -1- 基水杨酸盐, 一种或多种 5- 单取代的 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -1- 基水杨酸盐或它们的混合物。

[0074] 适合地, 所述一种或多种 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -2- 基取代的羟基苯甲酸盐包含一种或多种单取代的 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -2- 基羟基苯甲酸盐, 特别是一种或多种 3- 单取代的 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -2- 基水杨酸盐, 一种或多种 5- 单取代的 $C_{10}-C_{40}$ 烃 -2- 基水杨酸盐或它们的混合物。

[0075] 优选地, 所述一种或多种中性或过碱性 $C_{10}-C_{40}$ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐包含大于 65, 更优选大于 70, 甚至更优选大于 80, 甚至更优选大于 85, 最优选大于 90 摩

尔%一种或多种中性或过碱性单取代的C₁₀-C₄₀烃基羟基苯甲酸碱土金属盐,优选一种或多种中性或过碱性单取代的C₁₀-C₄₀烃基水杨酸碱土金属盐,更优选这样的一种或多种中性或过碱性单取代的C₁₀-C₄₀烃基水杨酸碱土金属盐,其包含一种或多种3-单取代的C₁₀-C₄₀烃基水杨酸盐和一种或多种5-单取代的C₁₀-C₄₀烃基水杨酸盐的混合物,基于所述一种或多种中性或过碱性C₁₀-C₄₀烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐的总摩尔数。

[0076] 适合地,所述一种或多种C₁₀-C₄₀烃-1-基取代的羟基苯甲酸盐包含大于65,更优选大于70,甚至更优选大于80,甚至更优选大于85,最优选大于90摩尔%一种或多种单取代的C₁₀-C₄₀烃-1-基羟基苯甲酸盐,优选一种或多种单取代的C₁₀-C₄₀烃-1-基水杨酸盐,更优选这样的一种或多种单取代的C₁₀-C₄₀烃-1-基水杨酸盐,其包含一种或多种3-单取代的C₁₀-C₄₀烃-1-基水杨酸盐和一种或多种5-单取代的C₁₀-C₄₀烃-1-基水杨酸盐的混合物,基于所述一种或多种C₁₀-C₄₀烃-1-基取代的羟基苯甲酸盐的总摩尔数。

[0077] 适合地,所述一种或多种C₁₀-C₄₀烃-2-基取代的羟基苯甲酸盐包含大于65,更优选大于70,甚至更优选大于80,甚至更优选大于85,最优选大于90摩尔%一种或多种单取代的C₁₀-C₄₀烃-2-基羟基苯甲酸盐,优选一种或多种单取代的C₁₀-C₄₀烃-2-基水杨酸盐,更优选这样的一种或多种单取代的C₁₀-C₄₀烃-2-基水杨酸盐,其包含一种或多种3-单取代的C₁₀-C₄₀烃-2-基水杨酸盐和一种或多种5-单取代的C₁₀-C₄₀烃-2-基水杨酸盐的混合物,基于所述一种或多种C₁₀-C₄₀烃-2-基取代的羟基苯甲酸盐的总摩尔数。

[0078] 优选地,存在于所述一种或多种中性或过碱性C₁₀-C₄₀烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐中的所述一种或多种3-单取代的C₁₀-C₄₀烃基水杨酸盐与所述一种或多种5-单取代的C₁₀-C₄₀烃基水杨酸盐的摩尔比大于或等于1.2,更优选大于或等于1.5,甚至更优选大于或等于1.8,甚至更优选大于或等于2.0。

[0079] 优选地,所述一种或多种中性或过碱性C₁₀-C₄₀烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐(即一种或多种中性或过碱性C₁₀-C₄₀烃基取代的水杨酸碱土金属盐)包含,优选基本组成自,一种或多种中性或低碱性C₁₀-C₄₀烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐(即一种或多种中性或过碱性C₁₀-C₄₀烃基取代的水杨酸碱土金属盐)。术语“过碱性”通常用来描述其中金属结构部分的当量数与酸结构部分的当量数之比大于1的金属清净剂。适合地,术语“中性”通常用来描述其中金属结构部分的当量数与酸结构部分的当量数之比等于1的金属清净剂。术语“低碱性”通常用来描述其中金属结构部分与酸结构部分的当量比大于1且最高至大约2的金属清净剂。优选地,一种或多种中性或过碱性C₁₀-C₄₀取代的羟基苯甲酸碱土金属盐(即一种或多种中性或过碱性C₁₀-C₄₀取代的水杨酸碱土金属盐)是中性的。

[0080] 适合地,术语“一种或多种中性或过碱性C₁₀-C₄₀取代的羟基苯甲酸钙”是指其中油不溶性碱土金属盐的碱土金属阳离子基本上是钙阳离子的中性或过碱性清净剂。少量其它阳离子可以存在于所述油不溶性碱土金属盐中,但是所述油不溶性碱土金属盐中阳离子的通常至少80,更通常至少90,例如至少95摩尔%是钙离子。除了钙离子之外的阳离子可源自,例如,制造过碱性清净剂中对其中阳离子是除了钙之外的碱土金属的表面活性剂盐的使用。

[0081] 碳酸化的过碱性碱土金属清净剂通常包含无定形纳米颗粒。此外,还有资料公开了包含结晶的方解石和球文石(vaterite)形式的碳酸盐的纳米粒状材料。

[0082] 清净剂的碱性优选表示为总碱值(TBN)。总碱值是中和材料的全部碱性所需要的

酸的量。可以用 ASTM 标准 D2896 或等效的程序测量 TBN。所述一种或多种中性或过碱性 C₁₀-C₄₀ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐可以具有低 TBN(即, TBN 小于 50), 中 TBN(即, TBN 为 50-150) 或高 TBN(即, TBN 大于 150, 如 150-500)。优选地, 所述一种或多种中性或过碱性 C₁₀-C₄₀ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐具有最高至 150, 优选 50-150 的 TBN。适合地, 所述 C₁₀-C₄₀ 烃基取代的羟基苯甲酸盐清净剂包含低碱性或中性清净剂体系。

[0083] 所述一种或多种中性或过碱性 C₁₀-C₄₀ 烃基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐的碱度指数优选大于 1.0, 优选小于 1.5。

[0084] 所述“碱度指数”指的是该中性或过碱性清净剂中总的碱与总的皂的摩尔比。中性清净剂具有 1.0 的碱度指数, 而低碱性清净剂具有大于 1, 优选小于 1.5 的碱度指数。

[0085] 虽然润滑组合物可以包括除了本发明羟基苯甲酸盐清净剂之外的其它金属清净剂, 例如金属酚盐清净剂, 但是优选所述羟基苯甲酸盐清净剂是润滑油组合物中的主要的清净剂。换言之, 所述羟基苯甲酸盐清净剂为润滑油组合物贡献大于 50%, 优选大于 60%, 更优选大于 70%, 甚至更优选大于 80%, 最优选 90% 的总 TBN。在一个优选的实施方案中, 羟基苯甲酸盐清净剂基本上是润滑油组合物的唯一的金属清净剂体系。

[0086] 羟基苯甲酸, 尤其是水杨酸一般通过用 Kolbe-Schmitt 方法将酚盐羧酸化来制备, 在此情况下, 通常以与未羧酸化的酚的混合物形式得到 (通常在稀释剂中)。水杨酸可以是未硫化的或硫化的, 以及可以是化学改性的和 / 或含有另外的取代基。用于硫化烃基取代的水杨酸的方法是本领域技术人员公知的, 例如描述于 US 2007/0027057 中。

[0087] 适合地, 所述一种或多种 C₁₀-C₄₀ 烃基取代的羟基苯甲酸可以通过羧化相应的一种或多种 C₁₀-C₄₀ 烃基取代的苯酚来形成。通常, 这种方法可以如下进行: 用碱处理一种或多种 C₁₀-C₄₀ 烃基取代的苯酚以形成相应的酚盐, 然后用二氧化碳在升高的压力和温度下处理这种酚盐。

[0088] 适合地, 所述一种或多种 C₁₀-C₄₀ 烃基取代的苯酚可以如下形成: 使含受保护的苯酚碳负离子的有机金属化合物, 例如格式试剂或有机锂试剂 (例如 (4- 甲氧基苯基) 溴化镁) 分别与大于 50 摩尔% 一种或多种 C₁₀-C₄₀ 2- 卤 - 烃基化合物或与合适摩尔% 的一种或多种 C₁₀-C₄₀ 1- 卤 - 烃基化合物 (例如 1- 卤 - 或 2- 卤烷烃) 反应, 接着将所得的受保护的烃基取代的酚化合物脱保护。

[0089] 通常, 中性的烃基取代的水杨酸碱土金属盐可以通过用等当量的金属碱中和烃基 - 取代的水杨酸来制备。然而, 优选的制备中性水杨酸钙盐的方法是通过在烃基 - 取代的水杨酸存在下使氯化钙和氢氧化钠的甲醇溶液复分解, 接着除去固体和加工溶剂。

[0090] 可以通过现有技术中使用的任何技术制备过碱性烃基取代的水杨酸碱土金属盐。通常的方法如下:

[0091] 1. 在由挥发性烃、醇和水构成的溶剂混合物中, 用摩尔过量的金属碱中和烃基取代的水杨酸以产生稍微过碱性的烃基取代的水杨酸碱土金属盐复合物;

[0092] 2. 任选地, 进行碳酸化以产生胶体状分散的碳酸碱土金属盐, 接着进行后反应阶段;

[0093] 3. 除去没有胶体状分散的残余固体; 和

[0094] 4. 进行气提以除去加工溶剂。

[0095] 过碱性的烃基取代的水杨酸碱土金属盐可以通过间歇的或连续的过碱化处理而

制得。

[0096] 为了获得碱度指数小于 2 的中性或过碱性烃基取代的水杨酸碱土金属盐清净剂，金属碱的量限制为不大于 2 当量 / 当量酸，和 / 或，如果需要的话，二氧化碳的量限制为不大于 0.5 当量 / 当量酸。优选地，金属碱的量限制为不大于 1.5 当量 / 当量酸，和 / 或，如果需要的话，二氧化碳的量被限制为不大于 0.2 当量 / 当量酸。更优选地，金属碱的量限制为不大于 1.4 当量 / 当量酸。

[0097] 或者，金属碱和二氧化碳都可以过量使用，条件是在碳酸化步骤之前除去未反应的固体。在此情况下，碱度指数将不超过大约 1.5。如果需要碱度指数小于 1.5 的过碱性烃基取代的水杨酸碱土金属盐清净剂，则并不是必须使用任何二氧化碳，但是这是优选的。然而，最优选的是所述烃基取代的水杨酸碱土金属盐清净剂具有小于或等于 1.5 的碱度指数。

[0098] 随着碳酸化进行，溶解的氢氧化物被转化为分散在挥发性烃溶剂与非挥发性烃油的混合物中的胶体状碳酸盐颗粒。

[0099] 碳酸化可以在最高到醇促进剂的回流温度的温度范围内进行。

[0100] 反应混合物的挥发性烃溶剂优选是通常沸点不大于大约 150°C 的液体芳族烃。已经发现芳族烃提供了一定的益处，例如改善的过滤速率，适合的溶剂的实例是甲苯、二甲苯和乙苯。

[0101] 所述烷醇优选是甲醇，但也可使用其它醇如乙醇。正确地选择烷醇与烃溶剂的比例以及起始反应混合物中的水含量对于获得所需产物是重要的。

[0102] 可以向反应混合物中添加油；如果那样的话，适合的油包括烃油，尤其是矿物来源的那些。在 38°C 下具有 15–30 cSt 粘度的油是非常适合的。

[0103] 在和金属碱反应之后，通常将反应混合物加热到高温，例如，130°C 以上，以除去挥发性材料（水和任何残留的烷醇与烃溶剂）。当合成完成时，由于存在悬浮的沉积物，粗产物是混浊的。通过，例如过滤或离心分离使其变透明。这些措施可以在碳酸化和除去溶剂之前，之中，或之后使用。

[0104] 产物通常作为油溶液使用。如果反应混合物中没有存在足够的油以在除去挥发性物质之后保持油溶液，则应另外添加油。这可以在除去溶剂之前、之中或之后进行。适合地，清净剂包括本文所限定的润滑粘度的油。

[0105] 另外的材料可以形成过碱性金属清净剂的整体的一部分。它们可以，例如，包括长链脂族一元 - 或二元羧酸。适合的羧酸包括硬脂酸和油酸，以及聚异丁烯 (PIB) 琥珀酸。

[0106] 润滑粘度的油

[0107] 润滑粘度的油（有时称为基础油或基础油料）是本发明润滑油组合物的主要液体成分，羟基苯甲酸盐清净剂和任选的其它共添加剂和可能的其它油共混于其中。

[0108] 润滑油的粘度范围可由轻质馏分矿物油到重质润滑油如汽油发动机油、矿物润滑油和重型柴油机油。通常，油的粘度在 100°C 下测量为大约 $2\text{mm}^2/\text{sec}$ (厘沱) 至大约 $40\text{mm}^2/\text{sec}$ ，特别是大约 $4\text{mm}^2/\text{sec}$ 至大约 $20\text{mm}^2/\text{sec}$ 。

[0109] 优选地，润滑粘度的油包含第 II 组基础油料。

[0110] 适合地，润滑粘度的油包含大于或等于 10 质量%，更优选大于或等于 20 质量%，甚至更优选大于或等于 25 质量%，甚至更优选大于或等于 30 质量%，甚至更优选大于或等

于 40 质量 %,甚至更优选大于或等于 45 质量 % 第 II 组基础油料,基于润滑粘度的油的总质量。最优先地,润滑粘度的油基本由第 II 组基础油料构成,即润滑粘度的油包含大于 50 质量 %,优选大于或等于 60 质量 %,更优选大于或等于 70 质量 %,甚至更优选大于或等于 80 质量 %,甚至更优选大于或等于 90 质量 % 第 II 组基础油料,基于润滑粘度的油的总质量。第 II 组基础油料可以是润滑油组合物中的唯一的润滑粘度的油。

[0111] 本发明中的基础油料和基础油的定义可参见美国石油协会 (API) 出版物“Engine Oil Licensing and Certification System”,工业服务部,第 14 版,1996 年 12 月,Addendum 1,1998 年 12 月。所述出版物将基础油料分类如下:

[0112] a) 第 I 组基础油料含有小于 90% 饱和物和 / 或大于 0.03% 硫并且具有大于或等于 80 且小于 120 的粘度指数,使用表 E-1 中规定的试验方法测定。

[0113] b) 第 II 组基础油料含有大于或等于 90% 饱和物和小于或等于 0.03% 硫并且具有大于或等于 80 且小于 120 的粘度指数,使用表 E-1 中规定的试验方法测定。

[0114] c) 第 III 组基础油料含有大于或等于 90% 饱和物和小于或等于 0.03% 硫并且具有大于或等于 120 的粘度指数,使用表 E-1 中规定的试验方法测定。

[0115] d) 第 IV 组基础油料是聚 α - 烯烃 (PAO)。

[0116] e) 第 V 组基础油料包括不在 I、II、III 或 IV 组中包含的所有其它基础油料。

[0117] 表 E-1 :基础油料的分析方法

[0118]

性能	试验方法
饱和物	ASTM D 2007
粘度指数	ASTM D 2270
硫	ASTM D 2622
	ASTM D 4294
	ASTM D 4927
	ASTM D 3120

[0119] 可以包括在润滑油组合物中的其它润滑粘度的油详细描述如下:

[0120] 天然油,包括动物油和植物油(例如蓖麻油、猪油);液体石油和链烷、环烷和混合链烷 - 环烷类型的加氢精炼、溶剂处理或酸处理过的矿物油。衍生自煤炭或页岩的润滑粘度的油也是有用的基础油。

[0121] 合成润滑油,包括烃油和卤代烃油,例如聚合和互聚合烯烃(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);聚苯(例如联苯,三联苯,烷基化聚酚);和烷基化二苯基醚和烷基化二苯硫醚以及它们的衍生物、类似物和同系物。

[0122] 其中末端羟基已经通过酯化、醚化等改性的氧化烯聚合物和它们的互聚物和衍生

物构成已知的合成润滑油的另一类别。它们例如是，通过氧化乙烯或氧化丙烯的聚合制备的聚氧化烯聚合物，和聚氧化烯聚合物的烷基和芳基醚（例如，分子量 1000 的甲基聚异丙二醇醚或分子量 1000–1500 的聚乙二醇的二苯醚）；和它们的一元和多元羧酸酯，例如，四乙二醇的乙酸酯、混合 C₃–C₈ 脂肪酸酯和 C₁₃ 含氧酸二酯。

[0123] 另一类适合的合成润滑油包括二元羧酸（例如邻苯二甲酸、琥珀酸、烷基琥珀酸和烯基琥珀酸、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）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）的酯。这些酯的具体实例包括己二酸二丁酯、癸二酸二（2-乙基己基）酯、富马酸二正己基酯、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-乙基己基二酯以及一摩尔癸二酸与二摩尔四乙二醇和二摩尔 2-乙基己酸反应形成的复合酯。

[0124] 作为合成油有用的酯还包括由 C₅ 到 C₁₂ 一元羧酸和多元醇和多元醇酯制成的那些，多元醇例如为新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和三季戊四醇。

[0125] 硅基油，例如聚烷基-，聚芳基-，聚烷氧基- 或聚芳氧基- 硅酮油和硅酸酯油，构成了另一类有用的合成润滑油；这些油包括，硅酸四乙酯，硅酸四异丙酯，硅酸四（2-乙基己基）酯，硅酸四（4-甲基-2-乙基己基）酯，硅酸四（对叔丁基苯基）酯，六（4-甲基-2-乙基己基）二硅氧烷和聚（甲基）硅氧烷，聚（甲基苯基）硅氧烷。其它合成润滑油包括含磷酸的液体酯（例如，磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯、癸基膦酸的二乙酯）和聚合四氢呋喃。

[0126] 未精炼的、精炼的和再精炼的油可用于本发明的润滑剂中。未精炼的油是由天然或合成源直接获得而没有进一步纯化处理的那些。例如，由干馏操作直接获得的页岩油、由蒸馏直接获得的石油或由酯化方法直接获得未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类似，不同在于它们在一个或多个纯化步骤中受到了进一步处理以改进一种或多种性能。许多此类纯化技术，如蒸馏、溶剂萃取、酸或碱萃取、过滤和渗滤是为本领域技术人员已知的。再精炼油通过与用来提供精炼油的那些方法类似的方法获得，只是该方法以已使用过的精炼油开始。此类再精炼油亦称回收或再加工油油并经常通过用于除去废添加剂和油分解产物的技术进行另外地加工。

[0127] 润滑粘度的油还可以包含第 I 组、第 III 组、第 IV 组或第 V 组基础油料或上述基础油料的基础油共混物。优选地，润滑粘度的油除了第 II 组基础油料之外还包括第 III 组、第 IV 组或第 V 组基础油料，或它们的混合物。优选地，润滑粘度的油或油共混物由 NOACK 试验 (ASTM D5880) 测量的挥发度小于或等于 13.5%，优选小于或等于 12%，更优选小于或等于 10%，最优选小于或等于 8%。适合地，当润滑粘度的油除了第 II 组基础油料之外还包括第 III 组、第 IV 组或第 V 组基础油料或它们的混合物时，润滑粘度的油的粘度指数 (VI) 是至少 120，优选至少 125，最优选大约 130–140。

[0128] 基础油可用于制造浓缩物以及制造润滑油组合物。当润滑粘度的油用来制造浓缩物时，它以浓缩物形成量（例如，30–70 质量%，例如 40–60 质量%）存在以获得含有例如 1–90 质量%，例如 10–80 质量%，优选 20–80 质量%，更优选 20–70 质量% 添加剂活性成分（任选地与一种或多种共添加剂一起），所述添加剂是根据本发明第一个方面的羟基苯甲酸盐清净剂。用于浓缩物的润滑粘度的油是适合的油质（通常是烃）载液，例如矿物润滑油，或其它适合的溶剂。润滑粘度的油，例如本文描述的那些，以及脂族烃、环烷烃和芳族烃

是用于浓缩物的适合的载液的实例。

[0129] 适合地,当润滑粘度的油用来制造浓缩物时,所述一种或多种中性或过碱性 C₁₀-C₄₀ 烷基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐以 5-50 质量%,优选 5-40 质量%的量存在,基于浓缩物的总质量。

[0130] 浓缩物构成在添加剂使用之前处理添加剂的适宜手段,以及促进添加剂溶解或分散在润滑油组合物中。当制备含多于一种类型的添加剂(有时称为“添加剂组分”)的润滑油组合物时,每种添加剂可以单独地,各自以浓缩物形式引入。然而,在许多情况下,提供在单一浓缩物中包含一种或多种共添加剂(例如下文所述的那些)的所谓的添加剂“包”(也称为“adpack”)是适宜的。

[0131] 在本发明中,可以按主要量提供润滑粘度的油,它们与次要量的根据本发明第一个方面的羟基苯甲酸盐清净剂和,如果有必要的话,一种或多种以下描述的那些共添加剂结合起来构成润滑油组合物。该制备可以如下进行:将羟基苯甲酸盐清净剂直接地添加到所述油中或者将它以其浓缩物形式添加以分散或溶解添加剂。可以通过本领域技术人员已知的任何方法在添加其它添加剂之前、同时或者之后将添加剂添加到所述油中。

[0132] 适合地,当润滑粘度的油以主要量存在时,所述一种或多种中性或过碱性 C₁₀-C₄₀ 烷基取代的羟基苯甲酸碱土金属盐以 0.5-10 质量%活性成分的量存在。

[0133] 适合地,当润滑粘度的油以主要量存在时,它以大于 55 质量%,更优选大于 60 质量%,甚至更优选大于 65 质量%的量存在,基于润滑油组合物的总质量。优选地,润滑粘度的油以少于 98 质量%,更优选少于 95 质量%,甚至更优选少于 90 质量%的量存在,基于润滑油组合物的总质量。

[0134] 润滑油组合物可用来润滑机械发动机部件,尤其是船用气缸和筒状活塞式发动机。

[0135] 本发明的润滑油组合物(以及浓缩物)包含在与油质载体混合前后可以保持或可以不保持化学上相同的所限定组分。本发明涵盖在混合之前,或在混合之后或在混合前后包含所限定组分的组合物。

[0136] 当浓缩物用来制造润滑油组合物时,它们可以对于每质量份浓缩物例如用 3-100,例如 5-40 质量份润滑粘度的油来稀释。

[0137] 共添加剂

[0138] 润滑油组合物除了所述水杨酸盐清净剂体系(b)之外还可以包括至少一种其它共添加剂,所述共添加剂选自摩擦改进剂、抗磨剂、分散剂、氧化抑制剂、粘度改进剂、倾点下降剂、防锈剂、缓蚀剂、破乳组分和泡沫控制剂。适合地,此类一种或多种共添加剂以次要量存在于润滑油组合物中。优选地,所述一种或多种共添加剂以 5-25,更优选 5-18,通常 7-15 质量%活性成分的量存在于润滑油组合物中。

[0139] 摩擦改进剂

[0140] 摩擦改进剂包括高级脂肪酸的甘油单酯,例如,甘油单油酸酯;长链多元羧酸与二醇的酯,例如,二聚不饱和脂肪酸的丁二醇酯;噁唑啉化合物;以及烷氧基化的烷基取代的单胺、二胺和烷基醚胺,例如,乙氧基化的牛油脂肪胺和乙氧基化的牛油醚胺。

[0141] 其它已知的摩擦改进剂包括油溶性的有机钼化合物。该类有机钼摩擦改进剂还为润滑油组合物提供抗氧化剂和抗磨剂的作用。适合的油溶性有机钼化合物具有钼-硫核。

作为实例,可以提及二硫代氨基甲酸盐、二硫代磷酸盐、二硫代次膦酸盐、黄原酸盐、硫代黄原酸盐、硫化物,以及它们的混合物。尤其优选的是钼的二硫代氨基甲酸盐、二烷基二硫代磷酸盐、烷基黄原酸盐和烷基硫代黄原酸盐。所述钼化合物是双核或三核的。

[0142] 一类可用于本发明所有方面的优选的有机钼化合物是式 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ 的三核钼化合物以及它们的混合物,其中 L 是独立地选择的配体,该配体具有含足够碳原子数的有机基团以使得该化合物可溶于或可分散于油中, n 为 1-4, k 为 4-7, Q 选自中性给电子化合物如水、胺、醇、膦和醚组成的组,z 为 0-5 且包括非化学计量的值。在所有的配体有机基团中应当存在至少总计 21 个碳原子,如至少 25 个,至少 30 个,或至少 35 个碳原子。

[0143] 钼化合物可以按 0.1-2 质量 % 范围内的浓度,或提供按质量至少 10, 如 50-2,000ppm 钼原子的浓度存在于润滑油组合物中。

[0144] 优选地,钼化合物的钼以 10-1500,例如 20-1000,更优选 30-750ppm 的量存在,基于润滑油组合物的总重量。对于一些应用,钼以大于 500ppm 的量存在。

[0145] 清净剂

[0146] 可以提供在润滑油组合物中的除了水杨酸盐清净剂体系之外的其它清净剂包括金属,尤其是碱金属或碱土金属,例如钠、钾、锂、钙和镁的油溶性磺酸盐、酚盐、硫化酚盐、硫代膦酸盐、环烷酸盐及其它油溶性羧酸盐的中性和过碱性金属盐。最常用的金属是钙和镁(它们可以都存在于润滑剂用清净剂中),以及钙和 / 或镁与钠的混合物。

[0147] 二烃基二硫代磷酸金属盐

[0148] 二烃基二硫代磷酸金属盐常用作抗磨剂和抗氧化剂。所述金属可以是碱金属或碱土金属,或铝、铅、锡、钼、锰、镍或铜。锌盐最常用于润滑油中,其用量基于润滑油组合物的总重量为 0.1-10wt%,优选 0.2-2wt%。它们可以按照已知的技术如下制备:首先通常通过一种或多种醇或酚与 P_2S_5 的反应形成二烃基二硫代磷酸(DDPA),然后用锌化合物中和所形成的 DDPA。例如,可以通过伯醇和仲醇混合物的反应来制造二硫代磷酸。或者,可以制备多种二硫代磷酸,其中一种二硫代磷酸上的烃基在性质上完全是仲烃基,其它二硫代磷酸上的烃基在性质上完全是伯烃基。为了制造锌盐,可以使用任何碱性或中性锌化合物,但是最常使用氧化物、氢氧化物和碳酸盐。市售添加剂通常包含过量的锌,这归因于在中和反应中使用过量的碱性锌化合物。

[0149] 无灰抗磨剂的实例包括 1,2,3- 三唑、苯并三唑、噻二唑、硫化脂肪酸酯和二硫代氨基甲酸酯衍生物。

[0150] 无灰分散剂

[0151] 无灰分散剂将由磨损或燃烧过程中的油氧化产生的油不溶物质保持为悬浮状态。它们对于防止淤渣沉淀和清漆形成是尤其有利的,尤其是在汽油发动机中。无灰分散剂包含油溶性聚合烃主链,该主链带有一个或多个能够与待分散的颗粒缔合的官能团。通常,所述聚合物主链常常经由桥连基团被胺、醇、酰胺、或酯极性结构部分官能化。所述无灰分散剂可以,例如,选自油溶性盐、酯、氨基酯、酰胺、酰亚胺和长链烃取代的一元羧酸和二元羧酸或它们的酸酐的噁唑啉;长链烃的硫代羧酸酯衍生物;具有直接连接于其上的多胺的长链脂族烃;以及通过将长链取代的酚与甲醛和聚亚烷基多胺缩合形成的 Mannich 缩合产物。

[0152] 这些分散剂的油溶性聚合烃主链通常衍生自烯烃聚合物或多烯,特别是包含主要

摩尔量的(即,大于50mol%) 的C₂-C₁₈ 烯烃(例如,乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、戊烯、辛烯-1、苯乙烯),通常是C₂-C₅ 烯烃的聚合物。所述油溶性的聚合烃主链可以是均聚物(例如,聚丙烯或聚异丁烯)或两种或更多种该类烯烃的共聚物(例如,乙烯和α-烯烃如丙烯或丁烯的共聚物,或两种不同的α-烯烃的共聚物)。其它共聚物包括如下的那些,其中次要摩尔量的共聚物单体,例如,1-10mol%,是非共轭二烯,如C₃-C₂₂ 非共轭二烯(例如,异丁烯和丁二烯的共聚物,或乙烯、丙烯和1,4-己二烯或5-乙叉基-降冰片烯的共聚物)。优选的是聚异丁烯基(Mn400-2500,优选为950-2200)琥珀酰亚胺分散剂。优选地,本发明的重载柴油(HDD)发动机润滑油组合物含有将大约0.08-大约0.25质量%,优选大约0.09-大约0.18质量%,更优选大约0.10-大约0.15质量%的氮引入该组合物的一定量的含氮分散剂。

[0153] 氧化抑制剂

[0154] 氧化抑制剂或抗氧化剂提高组合物的抗氧化性并且可以通过与过氧化物结合并改性过氧化物来工作,从而通过分解过氧化物,或通过使氧化催化剂变得惰性而使它们变得无害。氧化变质可以通过润滑剂中的淤渣、金属表面的清漆状沉积物以及通过粘度增加表现出来。

[0155] 它们可以分类为自由基清除剂(例如空间受阻酚、仲芳族胺并有机铜盐);氢过氧化物分解剂(例如,有机硫和有机磷添加剂);和多官能化物(例如二烃基二硫代磷酸锌,它们还可以用作抗磨添加剂,和有机钼化合物,它们还可以用作摩擦改进剂和抗磨添加剂)。

[0156] 适合的抗氧化剂的实例选自含铜抗氧化剂、含硫抗氧化剂、含芳族胺的抗氧化剂、受阻酚抗氧化剂、二硫代磷酸盐衍生物、硫代氨基甲酸金属盐和含钼化合物。任何这样的油溶性含芳族胺的抗氧化剂的量优选应该不超过0.4wt%活性成分。

[0157] 粘度改进剂

[0158] 粘度改进剂(VM)或粘度指数改进剂赋予润滑油高和低温可操作性。还用作分散剂的粘度改进剂也是已知的并且可以如上对无灰分散剂所述制备。一般而言,这些分散剂粘度改进剂是官能化聚合物(例如活性单体例如马来酸酐后接枝的乙烯-丙烯的互聚物),它们然后用例如,醇或胺衍生。

[0159] 润滑剂可以配制得含或不含常规粘度改进剂和含或不含分散剂粘度改进剂。适合用作粘度改进剂的化合物一般是高分子量烃聚合物,包括聚酯。油溶性粘度调节聚合物一般具有10,000-1,000,000,优选20,000-500,000的重均分子量,该重均分子量可以通过凝胶渗透色谱或通过光散射测定。

[0160] 倾点下降剂

[0161] 倾点下降剂,也称作润滑油流动改进剂(LOFI),降低流体将流动或可以被倾倒时的最低温度。此类添加剂是众所周知的。改进流体低温流动性的那些典型添加剂是富马酸C₈-C₁₈二烷基酯/乙酸乙烯酯共聚物,和聚甲基丙烯酸酯。

[0162] 防锈和缓蚀剂

[0163] 防锈和缓蚀剂用来保护表面不生锈和/或腐蚀。作为防锈剂,可以提及非离子聚氧化烯多元醇及其酯、聚氧化烯酚类和阴离子烷基磺酸。

[0164] 破乳组分

[0165] 可以使用少量破乳组分。优选的破乳组分在 EP 0,330,522 中进行了描述。它是通过使氧化烯与通过双环氧化物与多元醇反应获得的加合物反应而获得。所述破乳剂应该以不超过 0.1 质量% 活性成分的水平使用。0.001–0.05 质量% 活性成分的处理比率是适宜的。

[0166] 泡沫控制

[0167] 泡沫控制可以由许多化合物提供,包括聚硅氧烷类消泡剂,例如,硅油或聚二甲基硅氧烷。

[0168] 可有必要包括保持共混物粘度稳定性的添加剂。因此,尽管含极性基团的添加剂在预共混阶段实现了适当低的粘度,但是观察到当长期储存时某些组合物粘度增加。有效控制此粘度增加的添加剂包括通过与如前面所述的无灰分散剂制备中使用的一元或二元羧酸或酸酐反应而官能化的长链烃。

[0169] 常见的是,向润滑油添加添加剂或在稀释剂中的添加剂浓缩物,使得仅一部分所添加的重量代表活性成分 (A. I.)。例如,分散剂可以与相等重量的稀释剂一起添加,在这种情况下,“添加剂”为 50% A. I. 分散剂。另一方面,清净剂通常在稀释剂中形成以提供特定的 TBN,并且常常不是指基于 A. I. 基础的。本文所使用的术语质量百分数 (质量%),当用于清净剂时,除非另有说明,是指清净剂和稀释剂的总量,当用于所有其它添加剂时,除非另有说明,是指活性成分的重量。

[0170] 各种单独的添加剂可以用任何方便的方式引入到基础油料中。因此,可以如下将每一种组分直接地添加到基础油料或基础油共混物中:以所需的浓度水平将它分散或溶解在基础油料或基础油共混物中。此种共混可以在环境温度或升高的温度下进行。当润滑组合物含有一种或多种上述添加剂时,通常将每种添加剂以使得该添加剂能够提供其所需功能的量混到基础油中。在以主要量包含润滑粘度的油的润滑油组合物中使用的这些添加剂的代表性量列于下表中。所有列出的值均以质量百分比活性成分给出。

[0171]

添加剂	质量% (宽范围)	质量% (优选范围)
无灰分散剂	0.1–20	1–8
金属清净剂	0.1–6	0.2–4
缓蚀剂	0–5	0–1.5
二烃基二硫代磷酸 金属盐	0.1–6	0.1–4
抗氧化剂	0–5	0.01–1.5
倾点下降剂	0.01–5	0.01–1.5
消泡剂	0–5	0.001–0.15

补充抗磨剂	0-0.5	0-0.2
摩擦改进剂	0-5	0-1.5
粘度改进剂	0-6	0.01-4
基础油料	余量	余量

[0172] 优选地,将除了粘度改进剂和倾点下降剂之外的所有添加剂共混到在本文中描述为添加剂包的浓缩物或添加剂包中,随后将其共混到基础油料中以制备最终润滑剂。所述浓缩物通常配制以适当的量包含添加剂,从而当所述浓缩与预定量的基础润滑剂组合时提供在最终制剂中的所需浓度。

[0173] 优选根据美国专利号 4,938,880 中描述的方法制备所述浓缩物。该专利描述了在至少大约 100°C 的温度下预共混制备无灰分散剂和金属清净剂的预混合物。之后,将该预混合物冷却到至少 85°C 并加入另外的组分。

[0174] 船用气缸润滑油剂

[0175] 船用气缸润滑油配方可以使用 10-35 质量 %, 优选 13-30 质量 %, 最优选大约 16-24 质量 % 的浓缩物或添加剂包, 其中余量是基础油料。优选地, 船用气缸润滑油组合物具有的组成 TBN(使用 ASTM D2896) 为大约 40-100, 如 50-90。

[0176] 筒状活塞式发动机机油

[0177] 筒状活塞式发动机机油可以使用 7-35 质量 %, 优选 10-28 质量 %, 最优选大约 12-24 质量 % 的浓缩物或添加剂包装料, 其中余量是基础油料。优选地, 筒状活塞式发动机机油具有的组成 TBN(使用 ASTM D2896) 为大约 20-60, 如 25-55。

[0178] 实施例

[0179] 现将通过以下实施例说明本发明, 但无论如何本发明不局限于这些实施例。

[0180] 实施例 1 1- 甲氧基 -4-(十六烷 -1- 基) 苯的制备

[0181] 将 1- 溴十六烷 (96.32g) 转移到完全干燥的 2 升三颈烧瓶中, 接着是 Li_2CuCl_4 (0.1M, 在 THF 中, 31.7ml)。将反应烧瓶放入冰 / 水浴中。经两天逐滴添加格式试剂 (4- 甲氧基苯基) 溴化镁 (0.5M, 在 THF 中, 948ml), 终止反应过夜。将反应烧瓶的内容物与甲苯 (300ml) 混合并倒入分液漏斗。然后添加 10% HCl 溶液以酸化混合物。添加水 (500ml) 并与甲苯震荡。用甲苯 (2×300mL) 洗涤水层。将有机萃取物合并并用水 (500ml) 和盐水 (50ml) 洗涤, 然后用 MgSO_4 干燥。真空除去溶剂而获得 108.86g 灰白色固体状标题化合物, 通过 NMR 表征该化合物。

[0182] 实施例 2 4-(十六烷 -1- 基) 苯酚的制备

[0183] 在氮气下将实施例 1 的烷基茴香醚 (40g) 转移至干燥的 1 升三颈瓶中。向其中添加三丁基十六烷基溴化鎓 (12.69g) 和 HBr (48% 水溶液, 71.4ml)。将所得的稠悬浮液加热到 135°C 并搅拌五小时。添加甲苯并将反应物转移至分液漏斗中。将用水震荡有机层, 然后用新鲜甲苯震荡水相萃取物。将有机萃取物合并并用 MgSO_4 干燥。真空除去溶剂, 获得棕色固体状标题化合物。

[0184] 实施例 3 2- 羟基 -5-(十六烷 -1- 基) 苯甲酸的制备

[0185] 3.1 酚化步骤

[0186] 将实施例 2 的烷基苯酚 (52.6g) 称入 3 升三颈长颈烧瓶中并使用测量漏斗添加二甲苯 (1000ml)。装配该烧瓶用于蒸馏并在混合物上以 $400\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 氮气覆盖。然后以大约 400rpm 启动搅拌并用设置到 120°C 的油浴加热该混合物并逐滴添加氢氧化钠水溶液 (50%, 9.53g)。将温度升高到 160°C 并使用迪安 - 斯塔克设备除去全部水。在 4 小时后, 将反应物冷却到室温并过夜。

[0187] 3.2 羧化步骤

[0188] 在冷却后, 将上面步骤 3.1 的烧瓶的内容物转移至 2 升高压釜。施加 1barg (巴表压) 氮气罩, 启动搅拌并提高到 550rpm 并将该高压釜加热到 138°C。当高压釜达到 138°C 时, 添加 CO₂, 将压力提高到大约 20barg 并在该温度和压力下保持 5.5 小时。此后, 停止加热和搅拌并允许高压釜在压力下冷却过夜。第二天, 将高压釜中的压力降低到 1barg 并收集混合物并转移至 5 升三颈反应容器中。通过滴定测量反应混合物的酸值以确定第二次酚化的 NaOH 进料。

[0189] 3.3 再酚化步骤

[0190] 将羧化步骤 3.2 所得的产物 (678.2g) 加入 5 升三颈长颈烧瓶中并添加二甲苯 (1000ml)。装配该烧瓶用于蒸馏并在混合物上以 $400\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 氮气覆盖。然后以大约 400rpm 启动搅拌并用设置到 100°C 的油浴加热混合物。一旦在该温度下, 就施加真空并提高直到二甲苯开始蒸馏。逐滴添加氢氧化钠溶液 (50%, 8.00g)。此后, 将真空提高以产生稳定蒸馏而除去大约 200ml 二甲苯和水。使该混合物在氮气下冷却过夜。第二天, 在氮气下将混合物加热到 100°C, 施加真空并通过蒸馏除去 20ml 二甲苯。使混合物冷却到 80°C, 然后转移至 2 升高压釜中。

[0191] 3.4 再酚化和酸化步骤

[0192] 将再酚化步骤 3.3 的烧瓶内容物转移至 2 升高压釜。施加 1barg 氮气罩, 启动搅拌并提高到 550rpm 并将该高压釜加热到 138°C。当高压釜达到 138°C 时, 添加 CO₂, 将压力提高到大约 20barg 并在该温度和压力下保持 5.5 小时。此后, 终止搅拌和加热并关掉高压釜, 并在压力下过夜。

[0193] 第二天, 将高压釜中的压力降低到大约 1barg 并将内容物转移至装配用于回流的 5 升三颈长颈烧瓶中。在混合物上以 $400\text{mL}/\text{min}$ 氮气覆盖, 在 300rpm 下搅拌该混合物并在 60°C 下的油浴中加热。从滴液漏斗将硫酸 (300ml, 14% (v/v)) 添加到该混合物中。在添加这种酸后, 搅拌该混合物 2 小时。然后关掉加热和搅拌并将混合物冷却并进行分离。在 30 分钟后, 将混合物转移到分液漏斗中并使酸层流掉和摈弃。将二甲苯层重新加入反应烧瓶中并添加 250ml 去离子水。在大约 450rpm 下搅拌混合物并在 60°C 下的油浴中加热。在该温度下搅拌混合物 1 小时, 冷却到室温并收集二甲苯层。使二甲苯层流回到反应容器中并以同样方式再用 250ml 去离子水洗涤, 再次收集二甲苯层并真空除去溶剂而得到标题化合物 (38.8g)。

[0194] 实施例 4 低碱性 5-(十六烷-1-基)水杨酸钙的制备

[0195] 将实施例 3 的 5-(十六烷-1-基)水杨酸 (3.16g) 与市售低级烷基 (即小于 C₂₀) 水杨酸 (Infineum M7103, 可从 Infineum UK Limited 获得, 3.89g) 和实施例 2 的 4-(十六烷-1-基) 苯酚 (0.34g) 混合。在室温下将该水杨酸混合物和二甲苯 (100g) 混合在一

起。添加氢氧化钙 (2.50g)、促进剂 (甲醇 : 水 (97% : 3%), 25.29ml) 和进一步的二甲苯 (120g), 让氮气通过该混合物 ($60\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$) 并在 40°C 下的油浴中加热所得的混合物 1 小时。

[0196] 然后将混合物转移至离心机中并在 1500rpm 下旋转 1 小时。用酸洗液清洗反应器以除去任何未反应的石灰并将上层清液转移至三颈烧瓶中并在 400rpm 的搅拌和加热到 55°C 的情况下让氮气以 $60\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 通过该混合物。然后让二氧化碳以 $50\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 通过该混合物 1 小时, 并用氮气如前所述鼓泡。在 55°C 下加热混合物 30 分钟, 然后如前所述在 1500rpm 下离心 60 分钟。将二甲苯 (上层) 相滗析到含 4.0 克第 I 组基础油 (XOMAPE150, 从 ExxonMobil 获得) 的 0.5 升梨形烧瓶中, 并在 125°C 下真空除去二甲苯和任何残留甲醇和水。组合物的碱度指数 (BI) 测得为 1.23。

[0197] 通过 ^1H NMR 表征该水杨酸盐, 显示水杨酸盐由 50 摩尔% 烃-1-基水杨酸盐、20 摩尔% 烃-2-基水杨酸盐和 30 摩尔% 含烃-3-基取代的和更高级烃基取代的水杨酸盐在内的水杨酸盐组成。

[0198] 实施例 5 2-十五烷醇的制备

[0199] 在氮气下将十五烷酮 (200g) 添加到 3 升三颈烧瓶中, 从滴液漏斗向其中慢慢地添加二乙醚 (1000ml)。然后慢慢地添加硼氢化钠 (63.54g) 并在室温下在氮气下搅拌该混合物两天。将甲苯添加到该反应容器中并将内容物转移至分液漏斗。用水洗涤有机层并收集水层。用甲苯洗涤水层, 将甲苯层与在前的有机层合并。用硫酸镁干燥产物并在真空下过滤。然后在旋转蒸发器上在 100°C 下除去溶剂而得到标题化合物。

[0200] 实施例 6 2-溴十五烷的制备

[0201] 将实施例 5 的 2-十五烷醇 (180g) 和二氯甲烷 (2500ml) 添加到 5 升三颈烧瓶中。将混合物冷却到 0°C, 并添加四溴化碳 (313.6g) 并搅拌直到它溶解。然后逐滴添加三苯基膦 (351.4g)。使所得混合物回暖到环境温度并搅拌两天。然后过滤反应混合物, 并在旋转蒸发器上在 56°C 下除去溶剂。将所得的固体再溶解在庚烷中并搅拌两天。然后在真空下让它滤过 celite (硅藻土), 并在旋转蒸发器上在 78°C 下除去庚烷而得到标题化合物。

[0202] 实施例 7 1-甲氧基-4-(十五烷基-2-基) 苯的制备

[0203] 将 FeCl_3 (0.84g) 迅速地倒入彻底干燥的 1L 三颈烧瓶中, 向其中添加 THF (26ml) 和 2-溴十五烷 (实施例 6, 30g)。然后将反应烧瓶浸于冰 / 水浴中。然后将 $\text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}'$ - 四甲基乙烷-1,2-二胺 (TMEDA, 17ml) 和 (4-甲氧基苯基) 溴化镁 (0.5M, 在 THF 中, 226.5ml) 的混合物逐滴添加到该反应混合物中。向反应混合物中慢慢地添加 10% HCl 以使任何温升最小化, 接着添加甲苯。将反应容器的内容物转移至分液漏斗。用甲苯洗涤水层, 然后合并甲苯萃取物, 用盐水洗涤两次, 用 MgSO_4 干燥并真空除去溶剂而获得为乳膏状固体标题化合物 (30.45g)。

[0204] 实施例 8 4-(十五烷-2-基) 苯酚的制备

[0205] 使用实施例 2 的程序由 1-甲氧基-4-(十五烷基-2-基) 苯 (实施例 7, 30.33g)、三丁基十六烷基溴化镁 (9.65g) 和 HBr (48% 水溶液, 53.9ml) 制备标题化合物。通过柱色谱 (SiO_2 , 甲苯) 纯化该标题化合物。

[0206] 实施例 9 2-羟基-5-(十五烷-2-基) 苯甲酸的制备

[0207] 使用实施例 3 的程序由 4-(十五烷-2-基) 苯酚 (实施例 8, 28.48g) 和 NaOH (50%

水溶液, 7. 6ml, 在酚化步骤中) 制备标题化合物 (24. 89g)。

[0208] 实施例 10 低碱性 5-(十五烷-2-基) 水杨酸钙的制备

[0209] 如实施例 4 中所述的那样通过使用 5-(十五烷-2-基) 水杨酸 (实施例 9, 3. 33g)、市售低级烷基 (即小于 C₂₀) 水杨酸 (Infineum M7103, 可从 InfineumUK Limited 获得, 3. 70g)、二甲苯 (203. 33g)、氢氧化钙 (1. 56g) 和促进剂 (甲醇 : 水 (97% : 3%), 23. 37ml) 制备在 4g 基础油 XOMAPE 150 (9. 12g, 碱度指数 1. 21) 中的标题化合物。

[0210] 通过 ¹H NMR 表征该水杨酸盐, 显示水杨酸盐由 0 摩尔% 烃-1-基水杨酸盐、70 摩尔% 烃-2-基水杨酸盐和 30 摩尔% 包含烃-3-基取代的和更高级烃基取代的水杨酸盐在内的水杨酸盐组成。

[0211] 实施例 11 十五烷-6-醇的制备

[0212] 彻底地干燥 500ml 三颈圆底烧瓶。用 suba 封条覆盖一个口, 将一个口与油鼓泡器连接并将一个口与氮气供给源连接。使用注射器经过该 suba 封条添加壬醛 (10g), 接着添加 THF (200ml)。让该混合物冷却并在它正在冷却的同时以 300rpm 搅拌。在冷却 1 小时后, 经过注射泵以 0. 5ml·min⁻¹ 添加己基溴化镁 (37ml)。使该混合物回暖到室温并在氮气下搅拌 4. 5 小时, 然后停止搅拌并使反应混合物过夜。将混合物转移至 1 升分液漏斗中并添加庚烷 (100ml) 和 20% v/v HCl (50ml)。分离层并用 3×50ml 去离子水洗涤有机层, 经硫酸镁干燥, 过滤并真空除去溶剂而得到标题化合物 (13. 08g)。

[0213] 实施例 12 6-溴-十五烷的制备

[0214] 使用实施例 6 的程序由十五烷-6-醇 (实施例 11, 12. 65g)、四溴化碳 (22g)、三苯基膦 (24. 82g) 和二氯甲烷 (200ml) 制备标题化合物 (13. 87g)。

[0215] 实施例 13 1-甲氧基-4-(十五烷-6-基) 苯的制备

[0216] 使用实施例 7 的程序由 6-溴-十五烷 (实施例 12, 34g)、N,N,N',N' - 四甲基乙烷-1,2-二胺 (14. 92g)、THF (35ml) 和 (4-甲氧基苯基) 溴化镁 (0. 5M, 在 THF 中, 226. 5ml) 制备标题化合物 (34. 8g)。

[0217] 实施例 14 4-(十五烷-6-基) 苯酚的制备

[0218] 使用实施例 2 的程序由 1-甲氧基-4-(十五烷-6-基) 苯 (实施例 13, 318g)、三丁基十五烷基溴化镁 (413g) 和 HBr (48% 水溶液, 83. 4g) 制备标题化合物 (36. 11g)。

[0219] 实施例 15 2-羟基-5-(十五烷-6-基) 苯甲酸的制备

[0220] 使用实施例 3 的程序由 4-(十五烷-6-基) 苯酚 (实施例 14, 10g) 和 NaOH (50% 水溶液, 3. 6ml, 在酚化步骤中) 制备标题化合物 (10. 8g)。

[0221] 实施例 16 低碱性 5-(十五烷-6-基) 水杨酸钙的制备

[0222] 如实施例 4 中所述的那样通过使用 5-(十五烷-6-基) 水杨酸 (实施例 15, 3. 3g)、市售低级烷基 (即小于 C₂₀) 水杨酸 (Infineum M7103, 可从 InfineumUK Limited 获得, 3. 70g)、二甲苯 (203g)、氢氧化钙 (4g) 和促进剂 (甲醇 : 水 (97% : 3%), 23. 4ml) 制备在 4g 基础油 XOMAPE 150 (13. 2g, 碱度指数 1. 48) 中的标题化合物。

[0223] 通过 ¹H NMR 表征该水杨酸盐, 显示水杨酸盐由 0 摩尔% 烃-1-基水杨酸盐、20 摩尔% 烃-2-基水杨酸盐和 80 摩尔% 包含烃-3-基取代的和更高级烃基取代水杨酸盐在内的水杨酸盐组成。

[0224] 实施例 17 2-(二十二烷-1-基) 苯酚的制备

[0225] 将 Fe(acac)₃(乙酰丙酮铁络合物, 0.228g) 称入 100mL 三颈烧瓶, 向其中添加 1-溴二十二烷(5.0g)、N-甲基吡咯烷酮(5.26ml), 然后 THF(6ml)。将所得的溶液冷却到 0℃, 然后使用注射泵经两小时逐滴添加格式试剂的溶液(2-甲氧基苯基溴化镁(18.64ml 在 THF 中的 1M 溶液))。反应物在冰浴中搅拌过夜, 然后逐渐地回暖室温。然后将反应烧瓶的内容物与甲苯混合并倒入分液漏斗。然后添加 HCl 溶液(10% (v/v)) 以酸化甲苯。然后用水洗涤上层甲苯层, 将甲苯过滤到圆底烧瓶中并使用旋转蒸发器除去溶剂。

[0226] 将 HBr(0.82mol, 54mL) 添加到含前一步骤中制造的茴香醚(30g) 和三丁基十六烷基溴化镁(9.65g) 的 1 升三颈烧瓶中。将所得的搅拌悬浮液加热到 135℃, 5 小时。用甲苯(2×100ml) 萃取水相, 用盐水(150ml) 洗涤合并的甲苯萃取物, 用 MgSO₄ 干燥并在真空下除去溶剂而提供棕色固体。通过柱色谱(SiO₂, 甲苯) 纯化所得的残余物而提供固体标题化合物。

[0227] 实施例 18 2-羟基-3-(二十二烷-1-基)苯甲酸的制备

[0228] 使用实施例 3 的程序由 2-(二十二烷-1-基)苯酚(实施例 17, 33.78g) 和 NaOH(50% 水溶液, 7.4ml, 在酚化步骤中) 制备标题化合物。

[0229] 实施例 19 低碱性 3-(二十二烷-1-基)水杨酸钙的制备

[0230] 如实施例 4 中所述的那样通过使用 3-(二十二烷-1-基)水杨酸(实施例 18, 8.5g)、市售低级烷基(即小于 C₂₀)水杨酸(Infineum M7103, 可从 Infineum UK Limited 获得, 1.9g)、二甲苯(176.3g)、氢氧化钙(2.87g) 和促进剂(甲醇:水(97%:3%), 20.4ml) 制备在 4g 基础油 XOMAPE 150(碱度指数 1.26) 中的标题化合物。

[0231] 通过¹H NMR 表征该水杨酸盐, 显示水杨酸盐由 80 摩尔% 烃-1-基水杨酸盐、12 摩尔% 烃-2-基水杨酸盐和 8 摩尔% 包含烃-3-基取代的和更高级烃基取代的水杨酸盐在内的水杨酸盐组成。

[0232] 聚焦光束反射法 (“FBRM”)

[0233] 根据聚焦光束反射法 (“FBRM”) 使用激光光散射测试水杨酸碱土金属盐清净剂的沥青质分散性, 这可预测沥青质的附聚以及因此的“黑色淤渣”形成。FBRM 试验方法在 2005 年 10 月 24-28 日在东京举行的 the 7th International Symposium on Marine Engineering 时公开, 在会议论文集中以 “The Benefits of Salicylate Detergents in TPEO Applications with a Variety of Base Stocks” 发表。进一步的详细情况在 2007 年 5 月 21-24 日在维也纳召开的 CIMAC 会议上进行了公开, 在会议论文集中以 “Meeting the Challenge of New Base Fluids for the Lubrication of Medium Speed Marine Engines-An Additive Approach” 发表。在后一篇论文中, 披露了通过使用 FBRM 法可以获得定量的沥青质分散性结果, 所述分散性结果可预测基于第 I 和第 II 组的基础油料的润滑剂体系的性能。由 FBRM 获得的相对性能的预测通过船用柴油发动机的发动机试验得以确定。

[0234] FBRM 探针包含纤维光缆, 激光通过该光缆到达探针头。在探针头处光学装置将激光聚焦成一个小点。旋转该光学装置, 使得聚焦的光束在探针窗口和样品之间沿圆形路径扫描。随着颗粒流过窗口, 它们截断扫描路径, 得到来自各个颗粒的背散射光。

[0235] 扫描激光束传播速度远远快于颗粒;这意味着颗粒是有效静止的。当聚焦光束到达颗粒的一边时, 背散射光的量增加;当聚焦光束到达颗粒的另一边时, 该量将降低。

[0236] 用仪器测量增加的背散射的时间。将一个颗粒的背散射时间乘以扫描速度，结果就是距离或弦长度。弦长度是颗粒边缘上两点之间的直线。这用弦长度分布表示，弦长度(颗粒)数目的曲线作为以微米计的弦长度尺寸的函数测定。由于测定是实时进行的，所以可以计算和追踪分布统计。FBRM一般每秒测量成千上万个弦，产生强的数-弦长度分布。该方法给出了沥青质颗粒尺寸分布的绝对量度。

[0237] 聚焦光束反射探针(FBRM)，Lasentec D600L型，由英国莱斯特的Mettler Toledo供应。该仪器以给出 $1\text{ }\mu\text{m}$ - 1 mm 的粒度分辨率的构造使用。来自FBRM的数据可以多种方式表示。研究表明可以使用每秒的平均计数作为沥青质分散性的定量测定。此值是附聚物的平均尺寸和水平两者的函数。在本申请中，使用每个样品一秒的测量时间监测平均计数速率(在整个尺寸范围内)。

[0238] 将各种水杨酸碱土金属盐清净剂(10% w/w)和Chevron 600 RLOP第II组基础油料一起共混十五分钟，同时加热到60°C并以400rpm搅拌；当温度达到60°C时，将FBRM探针插入到样品中并测量15分钟。将一等份重质燃料油(10% w/w)在使用四叶搅拌器(以400rpm)搅拌下导入到润滑油配方中。当计数速率达到平衡值时(一般1小时之后)，取每秒的计数平均值。

[0239] FBRM试验结果

[0240]

实施例	基础油料	C-1 连接物 (摩尔%)	C-2 连接物 (摩尔%)	C-3 和更高级 连接物 (摩尔%)	颗粒计 数， 每秒
对比 A(仅基础油料)	Chevron 600 RLOP				3345
实施例 4 的水杨酸盐	Chevron 600 RLOP	50	20	30	266
实施例 10 的水杨酸盐	Chevron 600 RLOP	0	70	30	297
实施例 19 的水杨酸盐	Chevron 600 RLOP	80	12	8	65
实施例 16 的对比水杨酸盐	Chevron 600 RLOP	0	20	80	2222
对比市售水杨酸盐	Chevron 600 RLOP	0	40	60	521

[0241] 如上表所示，本发明的水杨酸盐清净剂(实施例4、实施例10和实施例19)，其中水杨酸盐清净剂的大于50摩尔%包含烃-1-基取代的水杨酸盐或烃-2-基取代的水杨酸盐，显示比其中水杨酸盐清净剂的大于50摩尔%包含烃-3-基取代的，或更高级烃基取代

的水杨酸盐的实施例 16 的对比水杨酸盐和市售水杨酸盐低得多的计数。平均计数值是平均尺寸和附聚物水平两者的函数。适合地，本发明的水杨酸盐清净剂在分散沥青质方面比实施例 16 的对比水杨酸盐更有效大约至少 8 倍并且在分散沥青质方面比市售水杨酸盐更有效大约至少两倍。