



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 113728080 B

(45) 授权公告日 2022.10.28

(21) 申请号 202080030717.4

(22) 申请日 2020.04.15

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113728080 A

(43) 申请公布日 2021.11.30

(30) 优先权数据
19305537.3 2019.04.26 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.10.22

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2020/060537 2020.04.15

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/216655 EN 2020.10.29

(73) 专利权人 道达尔销售服务公司
地址 法国皮托

(72) 发明人 莫代斯蒂诺·德菲欧

托马斯·舒伯特 博扬·伊雷夫

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事
务所(普通合伙) 11413
专利代理师 回振海 王庆艳

(51) Int.Cl.

C10M 133/22 (2006.01)

C10M 163/00 (2006.01)

C10M 169/04 (2006.01)

C10N 20/00 (2006.01)

C10N 30/02 (2006.01)

C10N 30/04 (2006.01)

C10N 30/08 (2006.01)

C10N 30/00 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

审查员 朱慧

权利要求书4页 说明书18页

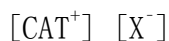
(54) 发明名称

润滑剂组合物和胍鎓基离子液体用作润滑
剂添加剂的用途

(57) 摘要

胍鎓基离子液体在润滑剂组合物,尤其是用
于润滑船用发动机的润滑剂组合物中用作洗涤
剂的用途。润滑剂组合物包含胍鎓基离子液体。

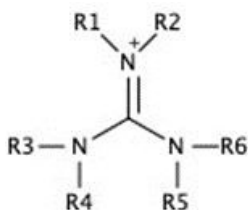
1. 胍鎓基离子液体在用于船用发动机的润滑剂组合中用作洗涤剂的用途，其中胍鎓基离子液体对应于式 (I)：



(I)

其中

$[\text{X}^-]$ 表示一种或多于一种阴离子物种； $[\text{CAT}^+]$ 选自式 (II) 的阳离子：



(II)

其中：

R1、R2各自独立地选自H、 C_1 - C_{30} 直链或支链烷基基团、 C_3 - C_8 环烷基基团、 C_6 - C_{12} 芳基基团和 C_7 - C_{12} 芳烷基基团，其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团取代，

R3、R4、R5、R6各自独立地选自 C_1 - C_{30} 直链或支链烷基基团、 C_3 - C_8 环烷基基团、 C_6 - C_{12} 芳基基团和 C_7 - C_{12} 芳烷基基团，其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团取代，

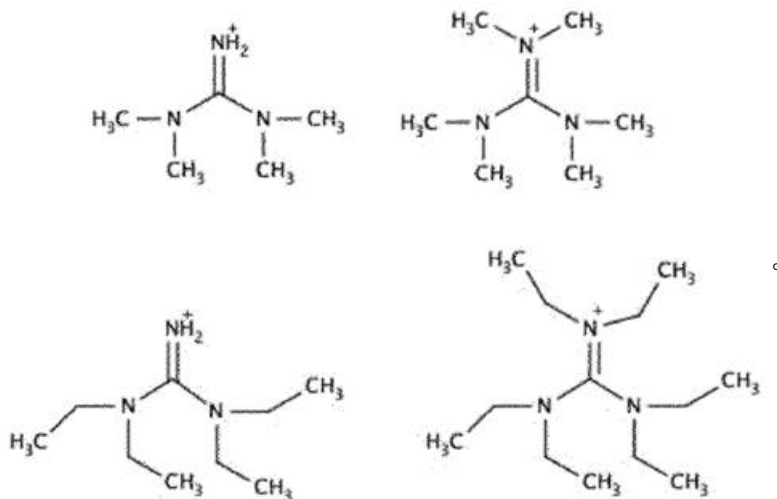
或者，R3、R4两个或R5、R6两个一起形成亚甲基链- $(\text{CH}_2)_p$ ，其中p为2至5的整数。

2. 根据权利要求1所述的用途，其中在式 (II) 中：

R1、R2各自独立地选自H和 C_1 - C_6 直链或支链烷基基团，

R3、R4、R5、R6各自独立地选自 C_1 - C_6 直链或支链烷基基团。

3. 根据权利要求2所述的用途，其中 $[\text{CAT}^+]$ 选自：



4. 根据权利要求1所述的用途，其中 $[\text{X}^-]$ 选自：

a) 羧酸根 Ra-COO^- ，其中Ra选自包含1至30个碳原子的烷基和烯基基团、包含6至30个碳原子的芳基基团、包含7至30个碳原子的芳烷基基团，其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团取代；

b) 醇/酚根 RaRbHCO^- ，其中Ra选自包含1至30个碳原子的烷基和烯基基团、包含6至30个

碳原子的芳基基团、包含7至30个碳原子的芳烷基基团, Rb选自H、包含1至30个碳原子的烷基和烯基基团、包含6至30个碳原子的芳基基团、包含7至30个碳原子的芳烷基基团, 其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团取代;

c) 羟基羧酸根 $\text{HO}-\text{Rc}-\text{COO}^-$, 其中Rc选自包含1至30个碳原子的亚烷基和亚烯基基团、包含6至30个碳原子的亚芳基基团、包含7至30个碳原子的亚芳烷基基团, 其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团取代。

5. 根据权利要求4所述的用途, 其中 $[\text{X}^-]$ 选自: 2-乙基己酸根、2-羟基丙酸根、叔戊基苯酚根、异辛基苯酚根和二辛基氨基苯酚根。

6. 一种用于船用发动机的润滑剂组合物, 其包含:

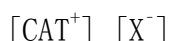
30.0%至94%的至少一种基础油,

0.05%至15.0%的至少一种胍鎓基离子液体,

1%至35%的至少一种洗涤剂, 其选自根据ASTM D2896具有20 mg KOH/g至450 mg KOH/g的总碱值的中性和高碱性洗涤剂,

百分数定义为组分的重量相对于组合物的总重量的百分数,

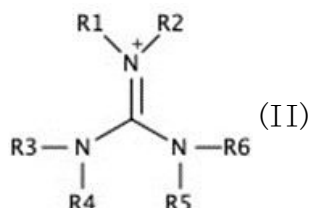
其中胍鎓基离子液体对应于式 (I):



(I)

其中

$[\text{X}^-]$ 表示一种或多于一种阴离子物种, $[\text{CAT}^+]$ 选自式 (II) 的阳离子:



其中:

R1、R2各自独立地选自H、 C_1-C_{30} 直链或支链烷基基团、 C_3-C_8 环烷基基团、 C_6-C_{12} 芳基基团和 C_7-C_{12} 芳烷基基团, 其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团取代,

R3、R4、R5、R6各自独立地选自 C_1-C_{30} 直链或支链烷基基团、 C_3-C_8 环烷基基团、 C_6-C_{12} 芳基基团和 C_7-C_{12} 芳烷基基团, 其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团取代,

或者, R3、R4两个或R5、R6两个一起形成亚甲基链 $-(\text{CH}_2)_p-$, 其中p为2至5的整数。

7. 根据权利要求6所述的润滑剂组合物, 其中胍鎓基离子液体相对于润滑剂组合物的总重量的重量百分数被选择为使得由油溶性胍鎓基离子液体提供的替代BN为润滑剂组合物的BN的至少3%。

8. 根据权利要求6所述的润滑剂组合物, 所述润滑剂组合物根据ASTM D2896具有高于5 mg KOH/g的总碱值。

9. 根据权利要求6所述的润滑剂组合物, 所述润滑剂组合物在100℃的运动黏度高于或等于5.6 mm^2/s 并低于或等于21.9 mm^2/s 。

10. 根据权利要求6所述的润滑剂组合物, 其中 $[\text{X}^-]$ 选自:

a) 羧酸根 $\text{Ra}-\text{COO}^-$, 其中Ra选自包含1至30个碳原子的烷基和烯基基团、包含6至30个碳

原子的芳基基团、包含7至30个碳原子的芳烷基基团,其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团取代;

b) 醇/酚根 RaRbHCO^- ,其中Ra选自包含1至30个碳原子的烷基和烯基基团、包含6至30个碳原子的芳基基团、包含7至30个碳原子的芳烷基基团,Rb选自H、包含1至30个碳原子的烷基和烯基基团、包含6至30个碳原子的芳基基团、包含7至30个碳原子的芳烷基基团,其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团取代;

c) 羟基羧酸根 HO-Rc-COO^- ,其中Rc选自包含1至30个碳原子的亚烷基和亚烯基基团、包含6至30个碳原子的亚芳基基团、包含7至30个碳原子的亚芳烷基基团,其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团取代。

11. 一种润滑二冲程船用发动机和四冲程船用发动机的方法,所述方法包括向船用发动机施用根据权利要求6所述的润滑剂组合物。

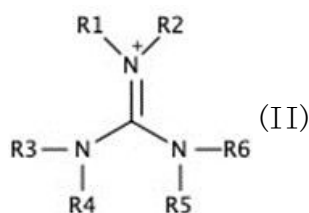
12. 一种减少和/或限制和/或防止和/或延缓船用发动机的内部部件中沉积物的形成,或者减少船用发动机的内部部件中已经存在的沉积物的方法,所述方法包括施用胍鎓基离子液体,

其中胍鎓基离子液体具有式(I):



其中

[X⁻]表示一种或多于一种阴离子物种;[CAT⁺]选自式(II)的阳离子:



其中:

R1、R2各自独立地选自H、C₁-C₃₀直链或支链烷基基团、C₃-C₈环烷基基团、C₆-C₁₂芳基基团和C₇-C₁₂芳烷基基团,其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团取代,

R3、R4、R5、R6各自独立地选自C₁-C₃₀直链或支链烷基基团、C₃-C₈环烷基基团、C₆-C₁₂芳基基团和C₇-C₁₂芳烷基基团,其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团取代,

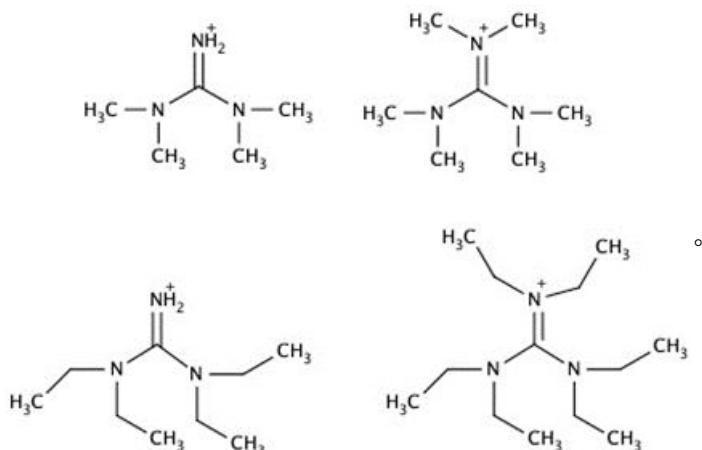
或者,R3、R4两个或R5、R6两个一起形成亚甲基链-(CH₂)_p-,其中p为2至5的整数。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中在式(II)中:

R1、R2各自独立地选自H和C₁-C₆直链或支链烷基基团,并且

R3、R4、R5、R6各自独立地选自C₁-C₆直链或支链烷基基团。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中[CAT⁺]选自:



15. 根据权利要求12所述的方法, 其中 $[X^-]$ 选自:

a) 羧酸根 $Ra-COO^-$, 其中Ra选自包含1至30个碳原子的烷基和烯基基团、包含6至30个碳原子的芳基基团、包含7至30个碳原子的芳烷基基团, 其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团取代;

b) 醇/酚根 $RaRbHCO^-$, 其中Ra选自包含1至30个碳原子的烷基和烯基基团、包含6至30个碳原子的芳基基团、包含7至30个碳原子的芳烷基基团, Rb选自H、包含1至30个碳原子的烷基和烯基基团、包含6至30个碳原子的芳基基团、包含7至30个碳原子的芳烷基基团, 其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团取代;

c) 羟基羧酸根 $HO-Rc-COO^-$, 其中Rc选自包含1至30个碳原子的亚烷基和亚烯基基团、包含6至30个碳原子的亚芳基基团、包含7至30个碳原子的亚芳烷基基团, 其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团取代。

16. 根据权利要求15所述的方法, 其中 $[X^-]$ 选自: 2-乙基己酸根、2-羟基丙酸根、叔戊基苯酚根、异辛基苯酚根和二辛基氨基苯酚根。

润滑剂组合物和胍鎓基离子液体用作润滑剂添加剂的用途

[0001] 本发明涉及胍鎓基离子液体在用于船用发动机的润滑剂组合物中用作洗涤剂的用途。本发明还涉及一种使内燃发动机,特别是船用发动机的至少一个内部部件保持清洁(保持清洁)和/或清洁(清理)内燃发动机,特别是船用发动机的至少一个内部部件的方法。本发明还涉及一种包含胍鎓基离子液体的用于船用发动机的润滑剂组合物。

背景技术

[0002] 润滑剂的主要功能之一是减小摩擦。然而,通常,润滑油需要额外的特性才能有效地使用。例如,大型柴油发动机例如船用柴油发动机中使用的润滑剂常常处于需要特殊考虑的运行条件下。

[0003] 低速二冲程十字头式发动机中使用的船用油有两种类型。一方面,气缸油确保气缸-活塞组件的润滑,另一方面,系统油确保除了气缸-活塞组件之外的所有活动部件的润滑。在气缸-活塞组件内,含有酸性气体的燃烧残余物与润滑油接触。

[0004] 酸性气体由燃料油的燃烧形成;这些酸性气体特别是硫氧化物(SO_2 、 SO_3),其随后在与燃烧气体中和/或油中存在的水分接触时水解。该水解生成亚硫酸(HSO_3)或硫酸(H_2SO_4)。

[0005] 为了保护活塞衬套的表面并避免过度的腐蚀磨损,必须中和这些酸,这通常通过与润滑剂中包括的碱性位点反应来实现。

[0006] 油的中和能力通过其BN或碱值来衡量,其特征在于其碱度。其根据标准ASTM D-2896测量并表示为每克油的钾碱毫克当量(也称为“mg KOH/g”或“BN点”)。BN是一个标准规范,使得可以根据所用燃料油的硫含量来调节气缸油的碱度,以便能够中和燃料中所含的所有硫并能够通过燃烧和水解转化为硫酸。

[0007] 因此,燃料油的硫含量越高,船用油的BN就需要越高。这就是为什么市场上可见到BN从5mg KOH/g到140mg KOH/g不等的船用油的原因。

[0008] 该碱度通常由中性和/或因不溶性金属盐,特别是金属碳酸盐而高碱性的洗涤剂提供。主要为阴离子型的洗涤剂有例如水杨酸盐类、酚盐类、磺酸盐类、羧酸盐类等的金属皂,它们形成胶束,其中不溶性金属盐的颗粒保持悬浮。常见的中性洗涤剂固有地具有通常小于150mg KOH每克洗涤剂的BN,而常见的高碱性洗涤剂固有地具有在150mg KOH至700mg KOH每克洗涤剂之间的标准方式的BN。它们在润滑剂中的质量百分数随着期望的BN水平而确定。

[0009] 在某些地区,特别是沿海地区,出于环境方面的考虑,已提出有关限制船舶所用燃料油中的硫水平的要求。因此,IMO(国际海事组织)发布的MARPOL附则6(防止船舶造成空气污染规则)于2005年5月生效。其对重质燃料油的硫含量设定了4.5%w/w的全球上限并建立了称为SECA(硫排放控制区)的硫氧化物排放控制区。进入这些区域的船舶必须使用最大硫含量为1.5%w/w的燃料油或旨在限制 SO_x 排放以符合规定值的任何其他替代处理方法。符号w/w表示化合物相对于包含该化合物的燃料油或润滑剂组合物的总重量的重量百分数。

[0010] 此后,MEPC(海上环境保护委员会)于2008年4月召开了会议并批准了对规则

MARPOL附则6的拟议修正案。从2012年起,对最大硫含量的限制变得更加严格,全球最大含量从4.5%w/w降低到3.5%w/w。从2010年起,SECA(硫排放控制区)变成ECA(排放控制区),最大允许硫含量从1.5%w/w进一步降低到1.0%w/w并增加了有关NO_x和颗粒物的含量的新限制。2020年,最大硫含量将进一步降低,详见下表。

对 MARPOL 附则 6 的修正 (MEPC 第 57 次会议 - 2008 年 4 月)		
	一般限制	ECA 的限制
[0011] 最大硫含量	对于燃料, 3.5% w/w, 2012 年 1 月 1 日	对于燃料, 1% w/w, 2010 年 7 月 1 日
	对于燃料, 0.5% w/w, 2020 年 1 月 1 日	对于燃料, 0.1% w/w, 2015 年 1 月 1 日

[0012] 目前,在存在具有高硫含量(3.5%w/w以下)的燃料油时,使用BN为100或低于100的级别的船用润滑剂。在存在具有低硫含量(0.1%w/w)的燃料油时,使用BN为40或低于40的级别的船用润滑剂。在这两种情况下,由于达到了船用润滑剂的中性和/或高碱性洗涤剂所提供的碱性位点的必要浓度,故实现足够的中和能力。

[0013] 此外,由于以下观察结果,这些润滑剂各自具有使用限制:在存在具有低硫含量(0.1w/w)的燃料油时并在固定的润滑水平下使用高BN气缸润滑剂会产生显著过量的碱性位点(高BN)和未使用的高碱性洗涤剂的含有不溶性金属盐的胶束失稳的风险。这种失稳会导致不溶性金属盐(例如,碳酸钙)的沉积物的形成,主要是在活塞顶上,并可最终导致衬套抛光类型过度磨损的风险。为此,在使用低硫燃料时,润滑剂的TBN应相对低,这也会导致洗涤剂浓度的降低。很明显,润滑剂配方设计师需要无灰分或灰分含量降低的其他种类洗涤剂。此外,在存在具有高硫含量的燃料油时,使用低BN气缸润滑剂的总中和能力是不够的并会因此引起严重的腐蚀风险。

[0014] 需要一种船用洗涤剂,其能够在高硫燃料以及低硫燃料的存在下使用并具有良好的硫酸中和能力,同时保持良好的耐热性和因此较低的在发动机的热端部件中形成沉积物的风险。

[0015] 还需要一种具有BN,尤其是具有低于或等于BN 70的船用润滑剂,其能够在高硫燃料以及低硫燃料的存在下使用并具有良好的硫酸中和能力,同时保持良好的耐热性和因此较低的在发动机的热端部件中形成沉积物的风险。

[0016] 还需要一种具有改善的洗涤性能的船用润滑剂,所述改善的洗涤性能为:通过限制燃烧发动机的内部部件中的沉积物(“保持清洁”(“keep-clean”)效应)或通过减少燃烧发动机的内部部件中已经存在的沉积物(“清理”(“clean-up”)效应)而保持发动机清洁的能力。

[0017] 本发明的一个目的是提供一种克服全部或部分上述缺点的润滑剂添加剂。本发明的另一个目的是提供一种润滑剂添加剂,其在润滑剂组合物内的配制易于实施。

[0018] 本发明的另一个目的是提供一种润滑船用发动机的方法,特别是润滑低硫燃料和高硫燃料均可使用的二冲程船用发动机的方法。

[0019] 本发明的另一个目的是提供一种润滑船用发动机的方法,特别是用于使用极低硫燃料的二冲程船用发动机的方法。

[0020] 本发明的另一个目的是提供一种减少船用发动机,尤其是二冲程船用发动机的热端部件中沉积物的形成的方法。

[0021] 出人意料的是,申请人已发现,在气缸润滑剂的常规配方中引入某些类型的离子液体作为洗涤剂会导致所述常规润滑剂对二冲程船用发动机中硫含量低于4.5%的任何类型燃料油的燃烧过程中形成的硫酸的中和的有效性的显著增加。特别地,性能的改善与对所形成的硫酸的明显增加的中和速率或动力学有关。传统参考润滑剂与添加了洗涤剂的相同润滑剂之间的这种性能差异由使用下文的实施例中描述的焓测试测量的中和有效性指数表征。

[0022] 现有技术中已述及一些离子液体在润滑剂中用作添加剂的用途,然而,不知道胍鎓基离子液体可用作船用发动机的润滑剂组合物中的洗涤剂添加剂。

[0023] US2012/178658公开了在润滑剂组合物中使用离子液体以减少航空涡轮机中的焦化和油泥的积聚。离子液体可由式 C^+A^- 表示,其中 C^+ 为阳离子, A^- 为阴离子。优选的阳离子为季铵阳离子和鎓阳离子。优选的阴离子为氟化阴离子。

[0024] EP2022840公开了胍鎓基离子液体用于润滑风力涡轮机中的活动部件,特别是用于齿轮润滑的用途。

[0025] US2011/077177公开了一种用于船用发动机的润滑剂组合物,其包含:

[0026] - 润滑基础油,

[0027] - 至少一种基于碱金属或碱土金属的高碱性洗涤剂,和

[0028] - 0.01%至10%的一种或多于一种表面活性剂化合物。

[0029] 申请人已发现胍鎓基离子液体作为船用发动机,特别是作为二冲程船用发动机的润滑剂组合物中的洗涤剂添加剂具有显著的特性。这些润滑剂组合物中根据本发明使用的离子液体可保持发动机清洁,特别是通过限制或防止燃烧发动机的内部部件中沉积物的形成(“保持清洁”效应)或通过减少燃烧发动机的内部部件中已经存在的沉积物(“清理”效应)。

发明内容

[0030] 本发明涉及胍鎓基离子液体在润滑剂组合物中用作洗涤剂的用途。

[0031] 根据优选的实施方案,用途为用于润滑船用发动机。

[0032] 根据优选的实施方案,本发明涉及胍鎓基离子液体在用于润滑二冲程船用发动机和四冲程船用发动机,更优选二冲程船用发动机的润滑剂组合物中用作洗涤剂的用途。

[0033] 本发明的另一个目的是一种润滑剂组合物,其包含:

[0034] • 至少一种基础油,

[0035] • 至少一种胍鎓基离子液体,

[0036] • 至少一种洗涤剂(Det),其选自根据ASTM D2896具有20mg KOH/g至450mg KOH/g的总碱值的中性和高碱性洗涤剂。

[0037] 本发明的另一个目的是一种润滑剂组合物,其包含:

[0038] • 30.0%至99.95%的至少一种基础油,

[0039] • 0.05%至15.0%的至少一种胍鎓基离子液体，

[0040] 所述百分数定义为组分的重量相对于组合物的总重量的百分数。

[0041] 本发明还涉及一种润滑二冲程船用发动机和四冲程船用发动机，更优选二冲程船用发动机的方法，所述方法包括向所述船用发动机施加如上公开的润滑剂组合物。

[0042] 本发明的另一个目的是一种减少和/或限制和/或防止和/或延缓燃烧发动机，特别是船用发动机的内部部件中沉积物的形成，或者减少燃烧发动机，特别是船用发动机的内部部件中已经存在的沉积物的方法，其包括施用胍鎓基离子液体或如上定义的润滑剂组合物。

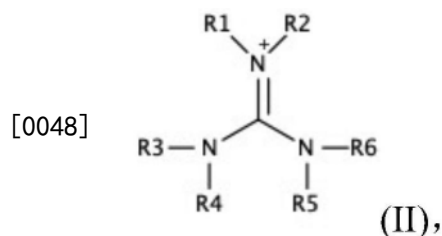
[0043] 根据优选的实施方案，胍鎓基离子液体对应于式 (I)：

[0044] $[\text{CAT}^+][\text{X}^-]$

[0045] (I)

[0046] 其中

[0047] $[\text{X}^-]$ 表示一种或多于一种阴离子物种； $[\text{CAT}^+]$ 是选自式 (II) 的阳离子：



[0049] 其中：

[0050] R1、R2各自独立地选自H、 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 直链或支链烷基基团、 $\text{C}_3\text{-C}_8$ 环烷基基团、 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 芳基基团或 $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ 芳烷基基团，其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团所取代，

[0051] R3、R4、R5、R6各自独立地选自 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 直链或支链烷基基团、 $\text{C}_3\text{-C}_8$ 环烷基基团、 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 芳基基团或 $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ 芳烷基基团，其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团所取代，

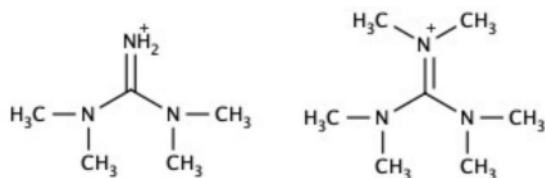
[0052] 或者 (R3, R4) 或 (R5, R6) 中的任何两个一起形成亚甲基链 $-(\text{CH}_2)_p-$ ，其中p为2至5的整数。

[0053] 根据更优选的实施方案，在式 (II) 中：

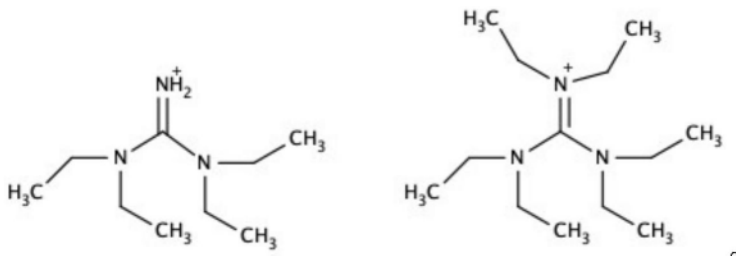
[0054] R1、R2各自独立地选自H、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 直链或支链烷基基团，

[0055] R3、R4、R5、R6各自独立地选自 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 直链或支链烷基基团。

[0056] 根据最优选的实施方案， $[\text{CAT}^+]$ 选自：



[0057]

[0058] 根据优选的实施方案, $[X^-]$ 选自:

[0059] a) 羧酸根 $Ra-COO^-$, 其中 Ra 选自包含 1 至 30 个碳原子的烷基和烯基基团、包含 6 至 30 个碳原子的芳基基团、包含 7 至 30 个碳原子的芳烷基基团, 其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团所取代;

[0060] b) 醇/酚根 $RaRbHCO^-$, 其中 Ra 选自包含 1 至 30 个碳原子的烷基和烯基基团、包含 6 至 30 个碳原子的芳基基团、包含 7 至 30 个碳原子的芳烷基基团, Rb 选自 H、包含 1 至 30 个碳原子的烷基和烯基基团、包含 6 至 30 个碳原子的芳基基团、包含 7 至 30 个碳原子的芳烷基基团, 其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团所取代;

[0061] c) 羟基羧酸根 $H0-Rc-COO^-$, 其中 Rc 选自包含 1 至 30 个碳原子的亚烷基和亚烯基基团、包含 6 至 30 个碳原子的亚芳基基团、包含 7 至 30 个碳原子的亚芳烷基基团, 其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团所取代。

[0062] 根据更优选的实施方案, $[X^-]$ 选自: 2-乙基己酸根、2-羟基丙酸根、叔戊基苯酚根、异辛基苯酚根和二辛基氨基苯酚根。

[0063] 根据优选的实施方案, 润滑剂组合物包含至少一种洗涤剂 (Det), 其选自根据 ASTM D2896 具有 20mg KOH/g 至 450mg KOH/g 的总碱值的中性和高碱性洗涤剂。

[0064] 根据优选的实施方案, 润滑剂组合物包含占润滑剂组合物的总重量的 1 重量% 至 35 重量% 的中性和高碱性洗涤剂。

[0065] 根据优选的实施方案, 胍鎓基离子液体相对于润滑剂组合物的总重量的重量百分数被选择为使得由油溶性胍鎓基离子液体提供的替代 BN 为所述润滑剂组合物的 BN 的至少 3%。

[0066] 根据优选的实施方案, 润滑剂组合物根据 ASTM D2896 具有高于 5mg KOH/g 的总碱值 (TBN)。

[0067] 根据优选的实施方案, 润滑剂组合物在 100°C 下的运动黏度高于或等于 $5.6\text{mm}^2/\text{s}$ 并低于或等于 $21.9\text{mm}^2/\text{s}$ 。

[0068] 上文和下文定义的式 (I) 的化合物大大改善润滑剂组合物的洗涤性能。

[0069] 上文和下文定义的式 (I) 的化合物允许以非常高效的方式保持发动机内部部件的清洁和清洁发动机的内部部件。

具体实施方式

[0070] 术语“基本上由……组成”后跟一个或多个特征指的是除了明确列出的组分或步骤之外,本发明的方法或材料中还可能包含不会实质性地影响本发明的性质和特征的组分或步骤。

[0071] 除非另有明确说明,否则表述“包括X至Y”包括边界。该表述意思是目标范围包括X和Y值以及从X到Y的所有值。

[0072] “离子液体”为具有有机或无机阳离子和阴离子的呈液态的盐。通常离子液体的熔点低于100℃。

[0073] “烷基”是指可以是直链、支链或环状的饱和烃基链。

[0074] “烯基”是指可以是直链、支链或环状的并包含至少一个不饱和度,优选碳-碳双键的烃基链。

[0075] “芳基”是指芳香烃基官能团。该官能团可以是单环或多环的。作为芳基基团的实例,可提及:苯基、萘基、蒽基、菲基和并四苯基。

[0076] “芳烷基”是指包含连接到烷基链的芳烃官能团(优选单环)的烃基原子团,芳烷基基团可通过该原子团的芳基或烷基部分连接到分子的其余部分。

[0077] “烃基”是指选自以下的化合物或化合物片段:烷基、烯基、芳基、芳烷基。在指出时,一些烃基基团包含杂原子。

[0078] 胍鎓基离子液体

[0079] 胍鎓基离子液体为胍鎓阳离子与有机或无机阴离子的盐。优选地,胍鎓基离子液体为胍鎓阳离子与有机阴离子的盐。

[0080] 胍鎓基离子液体有利地选自式(I)的化合物:

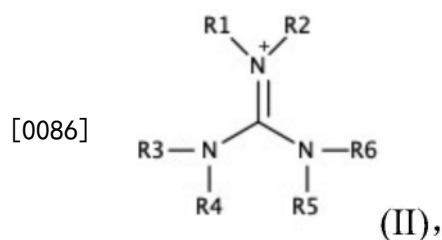
[0081] $[CAT^+][X^-]$

[0082] (I)

[0083] 其中

[0084] $[CAT^+]$ 表示胍鎓离子; $[X^-]$ 表示一种或多种阴离子物种。

[0085] 更优选地, $[CAT^+]$ 选自式(II)的阳离子:



[0087] 其中:

[0088] R1、R2各自独立地选自H、C₁-C₃₀直链或支链烷基基团、C₃-C₈环烷基基团、C₆-C₁₂芳基基团或C₇-C₁₂芳烷基基团,其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团所取代,

[0089] R3、R4、R5、R6各自独立地选自C₁-C₃₀直链或支链烷基基团、C₃-C₈环烷基基团、C₆-C₁₂芳基基团或C₇-C₁₂芳烷基基团,其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团所取代,

[0090] 或者(R3,R4)或(R5,R6)中的任何两个一起形成亚甲基链-(CH₂)_p-,其中p为2至5的整数。

[0091] 根据优选的实施方案,R1=R2。

[0092] 有利地,在式(II)中,R1、R2各自独立地选自H或C₁-C₆直链或支链烷基基团。更有利地,R1、R2各自独立地选自H或C₁-C₃直链或支链烷基基团。甚至更有利地,R1、R2各自独立地选自H、甲基、乙基。

[0093] 优选地,(R1,R2)选自:(-H,-H)、(-CH₃,-CH₃)、(-CH₂CH₃,-CH₂CH₃)。

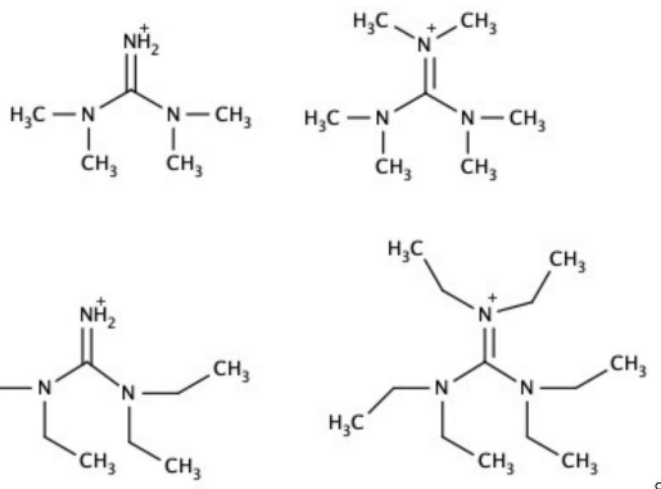
[0094] 根据优选的实施方案,R3=R4=R5=R6。

[0095] 根据一个优选的实施方案,R3、R4、R5、R6各自独立地选自C₁-C₆直链或支链烷基基团。更有利地,R3、R4、R5、R6各自独立地选自C₁-C₃直链或支链烷基基团。甚至更有利地,R3、R4、R5、R6各自独立地选自甲基、乙基。优选地,满足以下条件中之一:

[0096] • R3=R4=R5=R6=-CH₃

[0097] • R3=R4=R5=R6=-CH₂-CH₃。

[0098] 例如,胍鎓阳离子可选自:



[0100] [X⁻]表示与申请相容的任何反荷离子。

[0101] 根据本发明,[X⁻]可包含一种或多种选自以下的阴离子:卤化物根、全卤化物根、类卤化物根、硫酸根、亚硫酸根、磺酸根、磺酰亚胺根、磷酸根、亚磷酸根、膦酸根、甲基化物根、羧酸根、羟基羧酸根、醇/酚根、唑根、碳酸根、氨基甲酸根、硫代磷酸根、硫代羧酸根、硫代氨基甲酸根、硫代碳酸根、黄原酸根、硫代磺酸根、硫代硫酸根、硝酸根、亚硝酸根、高氯酸根、卤代金属酸根、氨基酸根和硼酸根。

[0102] 根据优选的实施方案,[X⁻]表示选自以下的反荷离子:

[0103] a) 羧酸根Ra-COO⁻;

[0104] b) 醇/酚根RaRbHCO⁻;

[0105] c) 羟基羧酸根HO-Rc-COO⁻;

[0106] d) 选自[HSO₄]⁻、[SO₄]²⁻、[RaOSO₂O]⁻的硫酸根阴离子;

[0107] e) 选自[HSO₃]⁻、[SO₃]²⁻、[RaOSO₂]⁻的亚硫酸根阴离子;

[0108] f) 选自[RaSO₂O]⁻的磺酸根阴离子;

[0109] g) 选自[(RaSO₂)₂N]⁻的磺酰亚胺根阴离子;

[0110] h) 选自[H₂PO₄]⁻、[HPO₄]²⁻、[PO₄]³⁻、[RaOP₃]²⁻、[(RaO)₂PO₂]⁻的磷酸根阴离子;

[0111] i) 选自[H₂PO₃]⁻、[HPO₃]²⁻、[RaOP₂]²⁻、[(RaO)₂PO]⁻的亚磷酸根阴离子;

[0112] j) 选自[RaPO₃]²⁻、[RaP(O)(ORa)O]⁻的膦酸根阴离子;

[0113] k) 选自 $[(\text{RaSO}_2)_3]^-$ 的甲基化物根阴离子;

[0114] l) 选自双草酸硼酸根、双丙二酸硼酸根的硼酸根阴离子;

[0115] m) 选自 3,5-二硝基-1,2,4-三唑根、4-硝基-1,2,3-三唑根、2,4-二硝基咪唑根、4,5-二硝基咪唑根、4,5-二氰基咪唑根、4-硝基咪唑根、四唑根的唑根阴离子;

[0116] n) 选自硫代碳酸根(例如, $[\text{RaOCS}_2]^-$)、硫代氨基甲酸根(例如, $[\text{Ra}_2\text{NCS}_2]^-$)、硫代羧酸根(例如, $[\text{RaCS}_2]^-$)、硫代磷酸根(例如, $[(\text{RaO})_2\text{PS}_2]^-$)、硫代磺酸根(例如, $[\text{RaS}(\text{O})_2\text{S}]^-$)和硫代硫酸根(例如, $[\text{RaOS}(\text{O})_2\text{S}]^-$)的含硫阴离子;和

[0117] o) 硝酸根 $[\text{NO}_3]^-$ 或亚硝酸根 $[\text{NO}_2]^-$ 阴离子;

[0118] 其中,

[0119] Ra 选自包含 1 至 30 个碳原子的烷基和烯基基团、包含 6 至 30 个碳原子的芳基基团、包含 7 至 30 个碳原子的芳烷基基团,其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团所取代,

[0120] Rb 选自 H、包含 1 至 30 个碳原子的烷基和烯基基团、包含 6 至 30 个碳原子的芳基基团、包含 7 至 30 个碳原子的芳烷基基团,其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团所取代,

[0121] Rc 选自包含 1 至 30 个碳原子的亚烷基和亚烯基基团、包含 6 至 30 个碳原子的亚芳基基团、包含 7 至 30 个碳原子的亚芳烷基基团,其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团所取代。

[0122] 根据一个实施方案, $[\text{X}^-]$ 包含一种或多于一种选自以下的阴离子:硫酸根、亚硫酸根、磺酸根、磺酰亚胺、磷酸根、亚磷酸根、膦酸根、甲基化物根、羧酸根、羟基羧酸根、醇/酚根、唑根、碳酸根、氨基甲酸根、硫代磷酸根、硫代羧酸根、硫代氨基甲酸根、硫代碳酸根、黄原酸根、硝酸根、亚硝酸根、氨基酸根和硼酸根。

[0123] 有利地, $[\text{X}^-]$ 包含选自羧酸根、羟基羧酸根、醇/酚根的一种或多于一种阴离子。

[0124] 根据甚至更优选的实施方案, $[\text{X}^-]$ 表示选自以下的反荷离子:

[0125] a) 羧酸根 $\text{Ra}-\text{COO}^-$, 其中 Ra 选自包含 1 至 30 个碳原子的烷基和烯基基团、包含 6 至 30 个碳原子的芳基基团、包含 7 至 30 个碳原子的芳烷基基团,其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团所取代;

[0126] b) 醇/酚根 RaRbHCO^- , 其中 Ra 选自包含 1 至 30 个碳原子的烷基和烯基基团、包含 6 至 30 个碳原子的芳基基团、包含 7 至 30 个碳原子的芳烷基基团, Rb 选自 H、包含 1 至 30 个碳原子的烷基和烯基基团、包含 6 至 30 个碳原子的芳基基团、包含 7 至 30 个碳原子的芳烷基基团,其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团所取代;

[0127] c) 羟基羧酸根 $\text{HO}-\text{Rc}-\text{COO}^-$, 其中 Rc 选自包含 1 至 30 个碳原子的亚烷基和亚烯基基团、包含 6 至 30 个碳原子的亚芳基基团、包含 7 至 30 个碳原子的亚芳烷基基团,其任选地被包含氧和/或氮原子的官能团所取代。

[0128] 当 $[\text{X}^-]$ 表示羧酸根 $\text{Ra}-\text{COO}^-$ 时,有利地 Ra 选自包含 6 至 15 个碳原子的烷基和烯基基团、包含 6 至 15 个碳原子的芳基基团、包含 7 至 20 个碳原子的芳烷基基团。例如, $[\text{X}^-]$ 可表示 2-乙基己酸根。

[0129] 当 $[\text{X}^-]$ 表示羟基羧酸根 $\text{HO}-\text{Rc}-\text{COO}^-$ 时,有利地 $[\text{X}^-]$ 选自 α -羟基酸、 β -羟基酸、 γ -羟基酸,其中 Rc 选自包含 1 至 15 个碳原子的亚烷基和亚烯基基团、包含 6 至 15 个碳原子的亚芳基基团、包含 7 至 20 个碳原子的亚芳烷基基团。例如, $[\text{X}^-]$ 可表示乳酸根,其也称为 2-羟基丙酸。

[0130] 当 $[X^-]$ 表示醇/酚根 $RaRbHCO^-$ 时,有利地 $[X^-]$ 选自烷基酚根、氨基酚根及其混合物。更有利地, $[X^-]$ 选自包含7至20个碳原子的烷基酚根,和其中胺基团被至少一个包含1至18个碳原子,优选2至12个碳原子的烷基基团所取代的氨基酚根。例如, $[X^-]$ 可表示叔戊基苯酚根、异辛基苯酚根和二辛基氨基苯酚根。

[0131] 式(I)的分子可通过技术人员已知的任何方法制备,如例如M.G.Bogdanov等人,Z.Naturforsch.2010,65b,37-48;Y.Gao等人,Inorg.Chem.2005,44,1704-1712中所列举的。实验部分中公开了一种示例性的合成。

[0132] 为了在润滑剂组合物中使用,胍鎓基离子液体必须优选可溶于基础油中,基础油是润滑剂组合物的主要部分。当化合物在室温下可以以相对于基础油的重量的至少0.01重量%的浓度溶解时,该化合物是油溶性的。

[0133] 为了验证胍鎓基离子液体是否是油溶性的,在实验部分中公开了一项测试。

[0134] 有利地,胍鎓基离子液体相对于润滑剂组合物的总重量的重量百分数被选择为使得由这些化合物提供的BN向所述润滑剂组合物的总BN贡献每克润滑剂至少0.5毫克的钾碱,优选每克润滑剂至少2毫克的钾碱,更优选每克润滑剂至少3毫克的钾碱,还更优选每克润滑剂3毫克至40毫克的钾碱。

[0135] 有利地,胍鎓基离子液体相对于润滑剂组合物的总重量的重量百分数被选择为使得由油溶性胍鎓基离子液体提供的替代BN为所述润滑剂组合物的BN的至少3%,优选至少5%,优选10%至50%。

[0136] 在本发明的优选的实施方案中,胍鎓基离子液体相对于润滑剂组合物的总重量的重量百分数为0.05%至15%,优选0.1%至12%,有利地0.5%至10%,甚至更优选1%至8%。

[0137] 润滑剂组合物

[0138] 本发明还涉及上文公开的胍鎓基离子液体在润滑油(或润滑剂)组合物中用作添加剂的用途。

[0139] 本发明还涉及包含所述添加剂的用于二冲程和四冲程船用发动机的部分润滑剂组合物。

[0140] 有利地,润滑剂组合物包括,优选基本上组成为:

[0141] • 30.0%至99.95%的至少一种基础油,

[0142] • 0.05%至15.0%的至少一种如上定义的胍鎓基离子液体,

[0143] 所述百分数定义为组分的重量相对于组合物的总重量的百分数。

[0144] 甚至更有利地,润滑剂组合物包含,优选基本上组成为:

[0145] • 50.0%至99.0%的至少一种基础油,

[0146] • 1.0%至10.0%的至少一种如上定义的胍鎓基离子液体,

[0147] 所述百分数定义为组分的重量相对于组合物的总重量的百分数。

[0148] 根据另一个优选的实施方案,本发明涉及一种润滑剂组合物,其包含,优选基本上组成为:

[0149] • 至少一种基础油,

[0150] • 至少一种如上定义的胍鎓基离子液体化合物,

[0151] • 至少一种洗涤剂,其选自根据ASTM D2896具有20mg KOH/g至450mg KOH/g的总

碱值的中性和高碱性洗涤剂。

[0152] 有利地,根据该实施方案,润滑剂组合物包含,优选基本上组成为:

[0153] • 30.0%至94.0%的至少一种基础油,

[0154] • 0.05%至15%的至少一种如上定义的胍鎓基离子液体,

[0155] • 1%至35%的至少一种洗涤剂,其选自根据ASTM D2896具有20mg KOH/g至450mg KOH/g的总碱值的中性和高碱性洗涤剂,

[0156] 所述百分数定义为组分的重量相对于组合物的总重量的百分数。

[0157] 有利地,润滑剂组合物包含,优选基本上组成为:

[0158] • 50%至90%的至少一种基础油,

[0159] • 1%至10%的至少一种如上定义的胍鎓基离子液体,

[0160] • 5%至35%的至少一种洗涤剂,其选自根据ASTM D2896具有20至450的总碱值的中性和高碱性洗涤剂,

[0161] 所述百分数定义为组分的重量相对于组合物的总重量的百分数。

[0162] 基础油

[0163] 通常,根据本发明的润滑油组合物包含有润滑黏度的油作为第一组分,也称为“基础油”。用于本文的基础油可以是任何目前已知或以后发现的在配制用于任何以下应用的润滑油组合物中使用的有润滑黏度的油,例如发动机油、船用气缸油、功能流体如液压油、齿轮油、传动液例如自动传动液、涡轮润滑剂、筒状活塞发动机油、压缩机润滑剂、金属加工润滑剂和其他润滑油和润滑脂组合物。

[0164] 有利地,根据本发明的润滑剂组合物为船用发动机润滑油组合物;优选地,其为二冲程船用发动机润滑油组合物。

[0165] 通常,用于配制根据本发明的润滑剂组合物的也称为“基础油”的油可以是矿物油、合成油或植物来源的油以及它们的混合物。应用中通常使用的矿物油或合成油属于API分类中定义类别之一,总结如下:

	饱和物质含量 (重量百分数)	硫含量 (重量百分数)	黏度指数
1 类矿物油	<90%	>0.03%	$80 \leq VI < 120$
2 类加氢裂化油	$\geq 90\%$	$\leq 0.03\%$	$80 \leq VI < 120$
3 类加氢异构化油	$\geq 90\%$	$\leq 0.03\%$	≥ 120
4 类	PAO		
5 类	未包括在 1 类至 4 类基础油中的其他基础油		

[0167] 1类矿物油可通过蒸馏选定的环烷烃或链烷烃原油,然后通过例如溶剂萃取、溶剂脱蜡或催化脱蜡、加氢处理或氢化的方法来纯化这些蒸馏油而获得。

[0168] 2类油和3类油通过更严格的纯化方法获得,例如加氢处理、加氢裂化、氢化和催化

脱蜡的组合。4类和5类的合成基础油的实例包括聚 α -烯烃、聚丁烯、聚异丁烯、烷基苯。

[0169] 这些基础油可单独使用或以混合物使用。矿物油可与合成油组合。

[0170] 根据SAEJ300分类,本发明的润滑剂组合物具有SAE-20、SAE-30、SAE-40、SAE-50或SAE-60的黏度级别。

[0171] 20级别的油在100℃下的运动黏度在 $5.6\text{mm}^2/\text{s}$ 至 $9.3\text{mm}^2/\text{s}$ 之间。

[0172] 30级别的油在100℃下的运动黏度在 $9.3\text{mm}^2/\text{s}$ 至 $12.5\text{mm}^2/\text{s}$ 之间。

[0173] 40级别的油在100℃下的运动黏度在 $12.5\text{mm}^2/\text{s}$ 至 $16.3\text{mm}^2/\text{s}$ 之间。

[0174] 50级别的油在100℃下的运动黏度在 $16.3\text{mm}^2/\text{s}$ 至 $21.9\text{mm}^2/\text{s}$ 之间。

[0175] 60级别的油在100℃下的运动黏度在 $21.9\text{mm}^2/\text{s}$ 至 $26.1\text{mm}^2/\text{s}$ 之间。

[0176] 优选地,润滑剂组合物为气缸润滑剂。

[0177] 有利地,本发明的润滑剂组合物中基础油的量为润滑剂组合物的总重量的30重量%至99.95重量%,优选40%至99%,更优选50%至94%。

[0178] 洗涤剂

[0179] 上述离子液体在润滑剂组合物中起到洗涤剂的作用。它们具有允许使用较少量的金属洗涤剂的优点。因此,根据本发明使用的离子液体可取得具有中和低硫燃料组合物和高硫燃料组合物的能力的组合物,但在这两种情况下它们都避免了沉积物的形成。根据本发明,离子液体优选与至少一种不属于离子液体类别的洗涤剂,优选至少一种金属洗涤剂组合使用。

[0180] 非离子液体的洗涤剂通常为含有长亲脂烃链和亲水端头的阴离子化合物,其中缔合的阳离子通常为碱金属或碱土金属的金属阳离子。洗涤剂优选选自羧酸的碱金属盐或碱土金属(特别优选钙、镁、钠或钡)盐、磺酸盐、水杨酸盐、环烷酸盐以及酚盐。这些金属盐可含有与洗涤剂的阴离子基团近似的化学计量的量的金属。在这种情况下,其称为非高碱性或“中性”洗涤剂,尽管它们也贡献一定的碱度。这些“中性”洗涤剂通常具有根据ASTM D2896测得小于150mg KOH/g洗涤剂,或小于100mg KOH/g洗涤剂,或小于80mg KOH/g洗涤剂的BN。这种类型的所谓中性洗涤剂可能部分地贡献润滑剂组合物的BN。例如,使用如碱金属和碱土金属例如钙、钠、镁、钡的羧酸盐、磺酸盐、水杨酸盐、酚盐、环烷酸盐的中性洗涤剂。当金属过量(大于相对于洗涤剂的阴离子基团的化学计量的量)时,这些就是所谓的高碱性洗涤剂。它们的BN高,高于150mg KOH/g洗涤剂,通常为200mg KOH/g洗涤剂至700mg KOH/g洗涤剂,优选250mg KOH/g洗涤剂至450mg KOH/g洗涤剂。提供高碱性洗涤剂特性的过量金属在油中呈不溶性金属盐的形式,例如碳酸盐、氢氧化物、草酸盐、乙酸盐、谷氨酸盐,优选碳酸盐。在高碱性洗涤剂中,这些不溶性盐的金属可与油溶性洗涤剂的金属相同或不同。它们优选选自钙、镁、钠或钡。高碱性洗涤剂因此呈由不溶性金属盐组成的胶束的形式,这些胶束通过在油中呈可溶性金属盐的形式的洗涤剂而保持悬浮于润滑剂组合物中。这些胶束可含有一种或多于一种类型的不溶性金属盐,由一种或多于一种类型的洗涤剂稳定。包含单一类型洗涤剂-可溶性金属盐的高碱性洗涤剂通常根据前一洗涤剂的疏水链的性质命名。因此,当洗涤剂分别是酚盐、水杨酸盐、磺酸盐或环烷酸盐时,它们将被称为酚盐、水杨酸盐、磺酸盐、环烷酸盐类型。如果胶束包含几种类型的洗涤剂,这些洗涤剂因其疏水链的性质而彼此不同,则将这样的高碱性洗涤剂称为混合型。高碱性洗涤剂和中性洗涤剂可选自羧酸盐、磺酸盐、水杨酸盐、环烷酸盐、酚盐和组合这些类型洗涤剂中的至少两种的混合

洗涤剂。高碱性洗涤剂和中性洗涤剂包括基于选自钙、镁、钠或钡,优选钙或镁的金属的化合物。高碱性洗涤剂可因选自碱金属和碱土金属的碳酸盐,优选碳酸钙的金属不溶性盐而呈高碱性。润滑剂组合物可包含如上文所定义的至少一种高碱性洗涤剂和至少一种中性洗涤剂。

[0181] 有利地,根据本发明的组合物包含1重量%至35重量%的洗涤剂,更有利地5%至35%,优选8%至35%,甚至更优选10%至35%,这些百分数为非离子液体的洗涤剂的重量相对于润滑剂组合物的总重量的百分数。

[0182] 优选地,根据本发明的组合物包含1重量%至35重量%的洗涤剂,更有利地5%至35%,优选8%至35%,甚至更优选10%至35%,这些百分数为中性和高碱性洗涤剂的重量相对于润滑剂组合物的总重量的百分数,其优选选自根据ASTM D2896具有20mg KOH/g至450mg KOH/g的总碱值的中性和高碱性洗涤剂。

[0183] 有利地,中性和高碱性洗涤剂相对于润滑剂的总重量的重量百分数被选择,使得相对于所述润滑剂的总BN,由这些中性和高碱性洗涤剂提供的BN贡献每克润滑剂至多40毫克的钾碱,优选每克润滑剂5毫克至40毫克的钾碱,更优选每克润滑剂20毫克至40毫克的钾碱。

[0184] 添加剂:

[0185] 任选地可以用一种或多种增稠添加剂来完全或部分地替代上述基础油,其作用是同时增加组合物的热黏度和冷黏度,或者用改善黏度指数(VI)的添加剂来完全或部分地替代上述基础油。

[0186] 本发明的润滑剂组合物可包含至少一种任选的添加剂,特别地其选自本领域技术人员经常使用的添加剂。

[0187] 在一个实施方案中,润滑剂组合物还包含选自抗磨损添加剂、油溶性脂肪胺、聚合物、分散添加剂、消泡添加剂或其混合物的任选的添加剂。

[0188] 聚合物通常为具有2000道尔顿至50000道尔顿(M_n)的低分子量的聚合物。聚合物选自PIB(2000道尔顿起)、聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯(30000道尔顿起)、烯烃共聚物、烯烃和 α -烯烃共聚物、EPDM、聚丁烯、具有高分子量的聚 α -烯烃(100°C下黏度>150)、氢化或非氢化的苯乙烯-烯烃共聚物。

[0189] 抗磨损添加剂通过形成吸附在表面上的保护膜来保护表面免受摩擦。最常用的是二硫代磷酸锌或ZnDTP。同样在这一类别中,还有各种磷、硫、氮、氯和硼化合物。抗磨损添加剂种类繁多,但最广泛使用的类别是硫磷添加剂,如金属烷基硫代磷酸盐,特别是烷基硫代磷酸锌,更特别地是二烷基二硫代磷酸锌或ZnDTP。优选的化合物为式 $Zn((SP(S)(OR_1)(OR_2))_2)$ 的化合物,其中 R_1 和 R_2 为烷基基团,优选地具有1至18个碳原子。ZnDTP通常以相对于润滑剂组合物的总重量约0.1重量%至2重量%的水平存在。磷酸胺、多硫化物,包括硫化烯烃,也是广泛使用的抗磨损添加剂。氮和硫类型的抗磨损和极压添加剂也可任选地存在于润滑剂组合物中,例如金属二硫代氨基甲酸盐,特别是二硫代氨基甲酸钼。甘油酯也是抗磨损添加剂。可提及单油酸酯、二油酸酯和三油酸酯、单棕榈酸酯和单肉豆蔻酸酯。在一个实施方案中,抗磨损添加剂的含量是相对于润滑剂组合物的总重量的0.01重量%至6重量%,优选0.1重量%至4重量%。

[0190] 分散剂是公知的用于配制润滑剂组合物,特别是用于海洋领域中的应用的润滑剂

组合物中的添加剂。它们的主要作用是使得最初存在的或润滑剂在发动机使用过程中出现的颗粒保持悬浮。它们通过利用空间位阻来防止其团聚。它们还可以对中和具有协同作用。用作润滑剂添加剂的分散剂通常含有极性基团,其与通常含有50至400个碳原子的较长烃链缔合。极性基团通常含有至少一种氮、氧或磷元素。衍生自琥珀酸的化合物特别可用作润滑剂添加剂中的分散剂。特别地,也使用通过琥珀酸酐与胺的缩合获得的琥珀酰亚胺、通过琥珀酸酐与醇或多元醇的缩合获得的琥珀酸酯。然后可用包含硫、氧、甲醛、羧酸和含硼化合物或锌的各种化合物处理这些化合物以产生例如硼酸化的琥珀酰亚胺或锌封端的琥珀酰亚胺。通过由烷基基团取代的酚、甲醛和伯胺或仲胺的缩聚获得的曼尼希碱也是用作润滑剂中的分散剂的化合物。在本发明的一个实施方案中,相对于润滑剂组合物的总重量,分散剂含量可大于或等于0.1重量%,优选0.5重量%至2重量%,有利地1重量%至1.5重量%。可以使用来自PIB琥珀酰亚胺家族的分散剂,例如硼化的或锌封端的。

[0191] 其他任选的添加剂可选自消泡剂,例如极性聚合物如聚二甲基硅氧烷、聚丙烯酸酯。它们也可选自抗氧化剂和/或防锈添加剂,例如有机金属洗涤剂或噻二唑。这些添加剂是本领域技术人员已知的。这些添加剂通常基于润滑剂组合物的总重量以0.1%至5%的重量含量存在。

[0192] 在一个实施方案中,根据本发明的润滑剂组合物还可包含油溶性脂肪胺。

[0193] 本发明的润滑剂组合物中所含的如上文定义的任选的添加剂可作为单独的添加剂引入到润滑剂组合物中,特别是其在基础油中单独添加。然而,它们也可整合在用于船用润滑剂组合物的添加剂浓缩物中。

[0194] 制备润滑剂组合物,尤其是船用润滑剂组合物的方法

[0195] 本公开提供了一种制备如上公开的润滑剂组合物,尤其是船用润滑剂的方法,其包括将基础油与如上定义的胍鎓基离子液体组分和任选地添加剂混合的步骤。

[0196] 润滑剂组合物的特性

[0197] 配制上文公开的组分以提供有利地具有以下特征的组合物:

[0198] 有利地,组合物根据ASTM D2896具有高于5mg KOH/g的总碱值(TBN)。优选地,组合物具有5mg KOH/g至100mg KOH/g的总碱值(TBN)。更有利地,组合物根据ASTM D2896具有高于10mg KOH/g的总碱值(TBN)。优选地,组合物具有10mg KOH/g至100mg KOH/g,优选15mg KOH/g至75mg KOH/g,更优选20mg KOH/g至60mg KOH/g,甚至更优选25mg KOH/g至40mg KOH/g的总碱值(TBN)值。

[0199] 优选地,根据本发明的润滑剂组合物在100℃的运动黏度高于或等于5.6mm²/s并低于或等于21.9mm²/s,优选高于或等于12.5mm²/s并低于或等于21.9mm²/s,更优选高于或等于14.3mm²/s并低于或等于21.9mm²/s,有利地在16.3mm²/s至21.9mm²/s之间,其中100℃的运动黏度根据ASTM D 445评价。

[0200] 优选地,根据本发明的润滑剂组合物为气缸润滑剂。

[0201] 有利地,润滑剂组合物是用于二冲程柴油船用发动机的气缸润滑剂并具有黏度级别SAE-40至SAE-60,相当于运动黏度在100℃是16.3mm²/s至21.9mm²/s。

[0202] 甚至更有利地,润滑剂组合物为用于二冲程柴油船用发动机的气缸油并具有黏度级别SAE-50,相当于运动黏度在100℃是16.3mm²/s至21.9mm²/s。

[0203] 通常,用于二冲程船用柴油发动机的气缸润滑剂的常规制剂是SAE 40至SAE 60级

别的,优选SAE 50(根据SAE J300分类),并包含至少50重量%的适用于船用发动机中的矿物来源和/或合成来源的润滑基础油,其例如是API 1类类别的。

[0204] 这些黏度可通过混合添加剂和基础油获得,例如含有1类矿物基础油如Neutral Solvent(例如150NS、500NS或600NS)基础油和光亮油的基础油。可使用与添加剂的混合物具有与所选SAE级别相当的黏度的矿物基础油、合成基础油或植物来源的基础油的任何其他组合。

[0205] 申请人发现,可以配制其中相当部分的BN由油溶性胍鎓基离子液体提供,同时保持与具有等同的BN的标准制剂相当的性能水平的气缸润滑剂。

[0206] 这里讨论的性能特别地是中和硫酸的能力,使用下文实施例中描述的焓测试测量。

[0207] 由于由不会形成导致部件磨损的硬质沉积物的油溶性胍鎓基离子液体提供的替代BN,任选地与高碱性和中性洗涤剂组合,根据本发明的气缸润滑剂既适合用于高硫燃料油又适合用于低硫燃料油。

[0208] 用于润滑发动机的用途

[0209] 本申请还涉及如上定义的胍鎓基离子液体用于润滑发动机,优选船用发动机的用途。具体而言,本发明涉及如上定义的胍鎓基离子液体用于润滑二冲程船用发动机和四冲程船用发动机,更优选二冲程船用发动机的用途。

[0210] 特别地,如上定义的胍鎓基离子液体适合用于作为气缸油或系统油的润滑剂组合物中以润滑二冲程发动机和四冲程船用发动机,更优选二冲程发动机。

[0211] 本发明特别涉及如上定义的胍鎓基离子液体在润滑剂组合物,尤其是船用润滑剂中用作洗涤剂添加剂的用途。

[0212] 特别地,本发明的胍鎓基离子液体用于润滑剂组合物,尤其是船用润滑剂中以减少和/或限制和/或防止和/或延缓船用发动机的内部部件中沉积物的形成(保持清洁效应)和/或减少船用发动机的内部部件中已经存在的沉积物(清理效应)。

[0213] 本发明还涉及上述润滑剂组合物用于润滑二冲程发动机和四冲程船用发动机,更优选二冲程发动机的用途。

[0214] 本申请还涉及一种润滑二冲程船用发动机和四冲程船用发动机,更优选二冲程船用发动机的方法,所述方法包括向所述船用发动机施加如上公开的胍鎓基离子液体或润滑剂组合物。

[0215] 特别地,通常通过脉冲润滑系统将胍鎓基离子液体或润滑剂组合物施用到气缸壁,或者通过用喷射器将胍鎓基离子液体或润滑剂组合物喷射到活塞环组上来润滑二冲程发动机。已观察到,将根据本发明的胍鎓基离子液体或润滑剂组合物施用到气缸壁提供增加的防腐蚀保护和改善的发动机清洁度。

[0216] 本发明还涉及一种减少和/或限制和/或防止和/或延缓燃烧发动机,特别是船用发动机的内部部件中沉积物的形成或者减少燃烧发动机,特别是船用发动机的内部部件中已经存在的沉积物的方法,其包括施用胍鎓基离子液体,尤其是式(I)的胍鎓基离子液体或如上定义的润滑剂组合物。

[0217] 常规参考润滑剂和根据本发明的润滑剂之间的性能差异的测量:

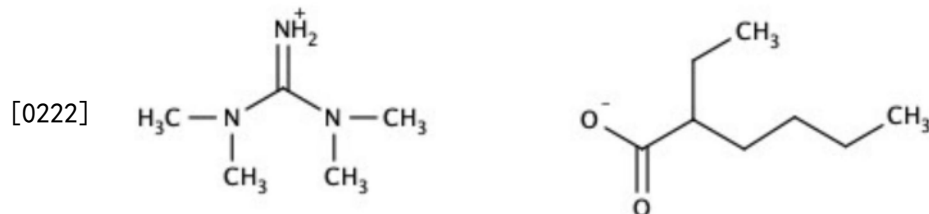
[0218] 该测量由根据实施例中精确描述的焓测试方法测得的中和有效性指数表征,其中

当含有碱性位点的润滑剂在硫酸的存在下布置时,放热中和反应的进程通过观察到的温度的升高来监测。

[0219] 实验部分

[0220] I-材料和方法:

[0221] 离子液体-1,1,3,3-四甲基胍2-乙基己酸盐 (IL1):



[0223] 该离子液体通过如下方法制备:

[0224] 在搅拌和冷却下,于0℃下将1151.8g (10mol, 1.00当量)的1,1,3,3-四甲基胍缓慢加入到1.5L甲醇中。当溶液冷却至室温(RT)时,在冷却下使用活塞泵在4小时内缓慢加入1442.1g (10mol, 1.00当量)的2-乙基己酸。反应混合物的温度始终保持在低于20℃。加入完成后,将反应混合物于室温下再搅拌24小时,然后通过添加1,1,3,3-四甲基胍或2-乙基己酸中的任一种来调节介质的pH至pH 9。为了纯化所得混合物,加入活性炭(50g)并在室温下进一步搅拌13小时。用玻璃滤芯过滤活性炭,在减压下于38℃蒸发溶剂,微黄色油在35℃和 1×10^{-2} 毫巴的真空下进一步干燥36小时,直至通过卡尔费休滴定法测量水含量低于0.1%。

[0225] 根据ASTM D2896, IL1的碱值为214mg KOH/g。

[0226] 为了验证该胍鎓基离子液体是油溶性的,进行了以下测试:

[0227] 向两个反应管中引入100mL包含胍鎓基离子液体和基础油的润滑剂组合物。

[0228] 一个管保持在室温(15至25℃之间),另一个反应管置于60℃的烘箱中。

[0229] 如果一个月后两个反应管的润滑剂组合物都是清澈的,则认为该胍鎓基离子液体可溶于油的。

[0230] 基础油:

[0231] 基础油1:称为600NS的I类矿物油,根据ASTM D7279测得在40℃下的黏度为120cSt

[0232] 洗涤剂:

[0233] Dtg1:根据ASTM D2896, TBN=250mg KOH/g的酚盐

[0234] Dtg2:根据ASTM D2896, TBN=250mg KOH/g的水杨酸盐

[0235] 添加剂:

[0236] 消泡剂(AF)

[0237] II-润滑剂组合物的制备:

[0238] 在60℃下将表1中列出的组分混合。表I中公开的百分数对应于占组合物的总重量的重量百分数。

[0239] 表1

[0240]	组合物	C ₁ (本发明)	Href (对比例)
	基础油 1	89.57	89.7
	IL1	1.4	-
	Dtg 1	5.0	5.7
	Dtg 2	4.0	4.6
	AF	0.03	0.03
	TBN (根据 ASTM D2896, 组合物以 mg KOH/g 为单位的总碱值)	25	25

[0241] 测试方法1-中和动力学:

[0242] 本实施例描述焓测试,其可以测量润滑剂对硫酸的中和有效性,通过对反应的动力学或速率的动态监测来量化。

[0243] 原理:酸碱中和反应通常是放热的并因此可以测量通过硫酸与待测试润滑剂反应所获得的热。该热生成通过DEWAR型绝热反应器中温度随时间的变化来监测。从这些测量可以计算量化具有根据本发明的添加剂的润滑剂与作为参考的润滑剂相比的有效性的指数。

[0244] 该指数相对于参考油计算,参考油的值给定为100。以下为参考样品 (Sref) 与测量样品 (Smes) 的中和反应时间之间的比率:

[0245] 中和有效性指数 = $S_{ref}/S_{mes} \times 100$

[0246] 这些中和反应时间的值从中和反应期间采集的温度升高随时间变化的曲线确定,其大约为数秒。时间段S等于反应结束温度下的时间与反应初始温度下的时间之间的差 $t_f - t_i$ 。反应初始温度下的时间 t_i 对应于开始搅拌后的第一次温度升高。反应最终温度下的时间 t_f 为自其开始温度信号保持稳定达到大于或等于反应时间的一半的时间段的时间。本发明的润滑剂因此甚至更有效,因为它导致短的中和时间和因此高的指数。

[0247] 使用的设备:选择反应器和搅拌器的几何形状以及操作条件使它们处于其中油相中的扩散约束的影响可忽略不计的化学状态。因此在所用设备的配置中,流体的高度必须等于反应器的内径,并且搅拌器螺杆必须位于流体高度的大约1/3处。装置由内径48mm、内高150mm的圆柱型250ml绝热反应器构成,带有装备有倾斜叶片的螺杆的搅拌棒,直径为22mm;叶片的直径是DEWAR的直径的0.3倍至0.5倍,即9.6mm至24mm。螺杆的位置固定在距反应器底部15mm的距离处。搅拌系统由具有10r.p.m.至5000r.p.m.的可变速度的马达和用于获取温度随时间的变化的系统驱动。

[0248] 该系统适于测量大约5秒至20秒的反应时间并适于测量从大约20℃至35℃,优选大约30℃的温度开始的数十度的温度升高。用于获取DEWAR中的温度的系统的位置是固定的。搅拌系统的设置使得反应在化学状态下进行:在本实验的配置中,旋转速度设置为2000r.p.m,并且系统的位置是固定的。此外,反应的化学状态还取决于引入到DEWAR中的油的高度,该高度必须等于后者的直径,并且其在本实验的框架内对应于被测试润滑剂的质量为70g。

[0249] 向反应器中引入3.5g 95%的硫酸浓缩物和70.0g待测试的润滑剂。在将搅拌系统置于反应器内使得酸和润滑剂以在两次测试中可重复的方式充分混合之后,采集系统然后开始搅拌以监测反应。向反应器中引入3.5g酸。然后引入70.0g润滑剂并加热至大约30℃的

温度。然后启动采集系统,并然后调节搅拌系统以使处于化学状态。

[0250] 焓测试的实施-校准:

[0251] 为了通过上述方法计算根据本发明的润滑剂的有效性指数,我们选择对二冲程船用发动机的BN 25的气缸油测得的中和反应时间作为参考(通过ASTM D-2896测量),该油不含任何根据本发明的洗涤剂添加剂。该油自矿物基础油获得,在15℃下的密度在880Kg/m³至900Kg/m³之间。将包含BN等于250mg KOH/g的水杨酸钙、消泡剂、BN等于250mg KOH/g的酚钙的浓缩物添加到此基础油中,其中浓缩物的用量是获得BN 25mg KOH/g的润滑剂所需的量。如此获得的润滑剂在100℃的黏度是12.5mm²/s至16.3mm²/s。该油的中和反应时间(称为Href)是100秒左右,并将其中和有效性指数指定为100。

[0252] 中和有效性测试的实施

[0253] 本实施例描述根据本发明的添加剂对25mg KOH/g的恒定BN的制剂的影响。参考为BN 25mg KOH/g,其中无根据本发明的IL1,并在前面的实施例中称为Href。

[0254] 待测试的具有添加剂的BN 25mg KOH/g的样品从在前面的实施例中称为Href的无添加剂的润滑剂开始制备。这些样品通过在烧杯中于60℃的温度下在足以使润滑剂混合物均质化的搅拌下混合获得。

[0255] 下表2示出了以这种方式制备的各种样品的有效性指数的值。

[0256] 表2

[0257]

	BN	中和有效性指数
Href	25	100
C1	25	704

[0258] 测试方法2-润滑剂组合物的耐热性和洗涤性能:

[0259] 根据本发明的润滑剂组合物的耐热性通过对老化油进行ECBT测试来评价。

[0260] 润滑剂组合物C₁的耐热性因此通过对老化油的ECBT测试来评价,经由该测试确定在给定条件下生成的沉积物的质量(单位mg)。该质量越小,耐热性就越好,并因此发动机的清洁度越好。

[0261] 该测试模拟将润滑剂组合物注射到发动机的热态工件上,尤其是注射到活塞顶上时润滑剂组合物的行为。

[0262] 测试在310℃的温度下进行。

[0263] 测试使用模拟活塞的形式的铝制烧杯。将这些烧杯置于玻璃容器中;润滑剂组合物保持在约60℃的控制温度下。将润滑剂置于这些容器中,这些容器本身配备有部分浸没在润滑剂中的金属刷。该刷以1000rpm的速度旋转运动,从而向烧杯的内表面上产生润滑剂的喷射。烧杯通过由热电偶调节的电阻加热的方式保持在310℃的温度。润滑剂的这种喷射在整个测试中持续12小时。

[0264] Jean-Philippe ROMAN在2000年3月29日至30日于阿姆斯特丹的船舶推进会议2000上发表的出版物“Research and Development of Marine Lubricants in ELF ANTAR France—The relevance of laboratory tests—in simulating field performance”中详细描述了该测试。

[0265] 该过程使得可以模拟活塞环组件中沉积物的形成。结果是烧杯上测量的沉积物重量,以mg为单位。

[0266] 根据本发明的润滑剂C₁提供190mg的沉积物,而对比润滑剂Href提供360mg的沉积物。

[0267] 因此,本发明中定义的离子液体具有洗涤作用,因为它们允许减少发动机部件中的沉积物。