(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106232784 A
(43)申请公布日 2016.12.14

(21)申请号 201580022352.X

(22)申请日 2015.05.08

(30)优先权数据
61/990,762 2014.05.09 US
14/706,161 2015.05.07 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.10.26

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/029820 2015.05.08

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/171978 EN 2015.11.12

(71)申请人 埃克森美孚研究工程公司
地址 美国新泽西州

(72)发明人 凯文·J·凯利
思姆如提·A·丹斯
雷蒙德·G·伯恩斯
道格拉斯·E·戴克曼
姆鲁盖施·N·帕特尔
查尔斯·E·戈德曼

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
代理人 杨青 穆德骏

(51)Int.Cl.
C10M 137/02(2006.01)
C10M 129/56(2006.01)
C10M 131/12(2006.01)
C10M 133/16(2006.01)
C10M 137/06(2006.01)
C10M 129/10(2006.01)
C10M 129/54(2006.01)
C10M 135/10(2006.01)
C10M 163/00(2006.01)
C10N 40/25(2006.01)

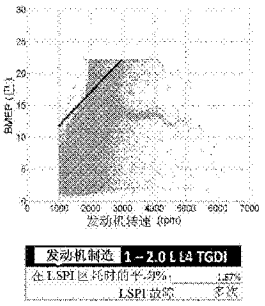
权利要求书2页 说明书28页 附图40页

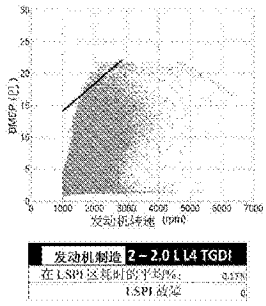
(54)发明名称

防止或减少低速早燃的方法

(57)摘要

本发明提供了在用润滑油润滑的发动机中通过使用调配油作为润滑油防止或减少低速早燃的方法。所述调配油具有包含润滑油基础油料作为主要组分、和至少一种清净剂作为次要组分的组成。所述清净剂包括至少一种有机酸的碱土金属盐，并且所述至少一种有机酸的碱土金属盐包含至少一种有机酸的镁盐。具有包含润滑油基础油料作为主要组分、和至少一种清净剂作为次要组分的组成的发动机润滑油。本公开的润滑油作为客车发动机油(PVEO)产品特别有利。





CN 106232784 A

1.在用润滑油润滑的发动机中通过使用调配油作为润滑油防止或减少低速早燃的方法，所述调配油具有包含润滑油基础油料作为主要组分、和至少一种清净剂作为次要组分的组成；其中所述清净剂包含至少一种有机酸的碱土金属盐，并且所述至少一种有机酸的碱土金属盐包含至少一种有机酸的镁盐；并且其中在发动机以2000转/分钟(RPM)运转和18巴的制动平均有效压力(BMEP)的基础上，基于标准化低速早燃(LSPI)计数/25,000个发动机循环，所述发动机与使用不包含至少一种有机酸的镁盐的润滑油的发动机中达到的低速早燃性能相比，表现出低速早燃减少大于50％。

2.权利要求1的方法，其中所述次要组分还包含至少一种含锌化合物或至少一种抗磨剂，其中所述至少一种抗磨剂包含至少一种衍生自仲醇的二烷基二硫代磷酸锌化合物。

3.权利要求1的方法，其中所述次要组分还包含至少一种含锌化合物或至少一种抗磨剂、和至少一种含硼化合物，其中所述至少一种抗磨剂包含至少一种衍生自仲醇的二烷基二硫代磷酸锌化合物，并且所述含硼化合物包含至少一种硼酸化分散剂、或含硼化合物和非硼酸化分散剂的混合物。

4.权利要求1-3的方法，其中所述润滑油基础油料包含I类、II类、III类、IV类或V类基础油；其中所述V类基础油包含浓度为2％至20％并且100℃时运动粘度为2cSt至8cSt的酯基础油，并且所述III类基础油包含GTL基础油。

5.权利要求1-4的方法，其中所述有机酸的碱土金属盐选自碱土金属磺酸盐、碱土金属羧酸盐、碱土金属酚盐、碱土金属磷酸盐、及其混合物。

6.权利要求1-5的方法，其中所述清净剂包含(i)磺酸镁、酚镁、水杨酸镁及其混合物中的至少一种，和任选地，磺酸钙、酚钙、水杨酸钙及其混合物中的至少一种；(ii)至少一种有机酸的镁盐，其选自磺酸镁、水杨酸镁、羧酸镁、酚镁、磷酸镁、及其混合物；或(iii)磺酸镁、磺酸镁和水杨酸镁的混合物、磺酸镁和酚镁的混合物、或磺酸镁和羧酸镁的混合物。

7.权利要求1-6的方法，其中(i)由所述清净剂贡献的镁和碱土金属在所述润滑油中以500ppm至5000ppm的量存在；(ii)由所述清净剂贡献的总碱值(TBN)，按ASTM D2896测量，范围从2mg KOH/g至17mgKOH/g；或(iii)由所述清净剂贡献的硫酸盐灰分范围从0.4至1.7重量％。

8.权利要求2-7的方法，其中所述含锌化合物选自羧酸锌、磺酸锌、乙酸锌、环烷酸锌、烯基琥珀酸锌、酸式磷酸锌盐、酚锌、和水杨酸锌。

9.权利要求2-8的方法，其中所述二烷基二硫代磷酸锌化合物由下式表示

$Zn[SP(S)(OR^1)(OR^2)]_2$

其中R^1和R^2独立地是伯或仲C_1至C_8烷基基团，条件是R^1和R^2的至少一个是仲C_1至C_8烷基基团。

10.权利要求2-9的方法，其中所述二烷基二硫代磷酸锌化合物衍生自(i)C_3至C_8仲醇，或其混合物；或(ii)C_1至C_8伯醇和C_1至C_8仲醇的混合物。

11.权利要求3-10的方法，其中所述含硼化合物或硼酸化分散剂选自硼酸化琥珀酰亚胺、硼酸化琥珀酸酯、硼酸化琥珀酸酯酰胺、硼酸化曼尼希碱、及其混合物；并且所述非硼酸化分散剂包含带有偶联剂的琥珀酸酐衍生的琥珀酰亚胺或琥珀酸酯，其中所述偶联剂包含含硼化合物。

12.权利要求3-11的方法，其中在所述润滑油中，来自所述含锌化合物和抗磨剂的总锌

加上来自所述清净剂的总碱土金属除以来自所述含硼化合物和硼酸化分散剂的总硼的比率是9.2至45。

13.发动机润滑油，其具有包含润滑油基础油料作为主要组分、和至少一种清净剂作为次要组分的组成；其中所述清净剂包含至少一种有机酸的碱土金属盐，并且所述至少一种有机酸的碱土金属盐包含至少一种有机酸的镁盐；并且其中在发动机以2000转/分钟(RPM)运转和18巴的制动平均有效压力(BMEP)的基础上，基于标准化低速早燃(LSPI)计数/25,000个发动机循环，所述发动机与使用不包含至少一种有机酸的镁盐的润滑油的发动机中达到的低速早燃性能相比，表现出低速早燃减少大于50％。

14.权利要求13的发动机润滑油，其中所述次要组分还包含至少一种含锌化合物或至少一种抗磨剂，其中所述至少一种抗磨剂包含至少一种衍生自仲醇的二烷基二硫代磷酸锌化合物。

15.权利要求13的发动机润滑油，其中所述次要组分还包含至少一种含锌化合物或至少一种抗磨剂、和至少一种含硼化合物，其中所述至少一种抗磨剂包含至少一种衍生自仲醇的二烷基二硫代磷酸锌化合物，并且所述含硼化合物包含至少一种硼酸化分散剂、或含硼化合物和非硼酸化分散剂的混合物。

16.在用润滑油润滑的发动机中通过使用发动机调配油作为润滑油来防止或减少低速早燃的方法，所述发动机调配油具有的组成包含70至85重量％的至少一种润滑油基础油料和其负载量对所述发动机调配油贡献300至3200ppm金属镁的至少一种清净剂；其中所述至少一种清净剂包含至少一种有机酸的碱土金属盐，并且所述至少一种有机酸的碱土金属盐包含至少一种磺酸镁，其中在发动机以2000转/分钟(RPM)运转和18巴的制动平均有效压力(BMEP)的基础上，基于标准化低速早燃(LSPI)计数/25,000个发动机循环，所述发动机与使用不包含所述至少一种磺酸镁并且包含至少一种有机酸的钙盐的润滑油的发动机中达到的低速早燃性能相比，表现出低速早燃减少大于50％。

防止或减少低速早燃的方法

技术领域

[0001] 本公开涉及在用所述润滑油润滑的发动机中通过使用具有清净剂的调配油作为润滑油来防止或减少低速早燃(LSPI)的方法，所述清净剂包含至少一种有机酸的碱土金属盐、优选至少一种有机酸的镁盐并以特定的量存在于所述调配油中。本公开的润滑油可用作客车发动机油(PVEO)产品。

背景技术

[0002] 在火焰传播(或“火花点火”)发动机中的早燃描述了在火花塞点火之前汽缸中的空气/燃料混合物点燃的事件。早燃是由火花以外的点火源引发的，所述点火源例如燃烧室中的热点、在应用中运行过热的火花塞、或燃烧室中被之前的发动机燃烧事件加热到炽热的积碳。

[0003] 许多客车制造商在他们生产的涡轮增压汽油发动机中已经观察到间歇性早燃，特别在低速和中高负荷下。在这些升高的负荷下，早燃常导致严重的发动机爆震，其能损坏发动机。早燃的原因没有完全了解，并且可能事实上归因于多种现象，例如燃烧室内滚烫的沉积物、从PCV系统进入的润滑剂蒸气的水平升高、油渗漏过涡轮增压器压缩机密封或者油和/或燃料液滴在压缩冲程期间自动点燃。

[0004] 早燃能急速增加燃烧室温度并导致发动机运转不稳或性能丧失。消除早燃的传统方法包括，例如，恰当的火花塞选择、恰当的燃料/空气混合物调节、和定期清洁燃烧室。机件解决方法例如冷却废气再循环(EGR)是已知的，但这些可能实行成本高并存在包装问题。

[0005] 低速早燃(LSPI)是在制动平均有效压力(BMEP)高和发动机转速(RPM)低时影响发动机运转的异常燃烧类型。这包括使用各种各样的燃料包括天然气、汽油、柴油、生物燃料等的内燃发动机。小型化的、低转速的涡轮增压发动机最容易受到在这些发动机状态下运转的影响，因此更容易受到LSPI的影响。因为汽车工业一直在走向进一步小型化、低转速化、和提高涡轮增压以提高汽车燃料经济和减少二氧化碳排放，所以在LSPI上的隐患在持续增长。

[0006] 低转速的涡轮增压汽油发动机的进一步发展正受到LSPI的阻碍。解决这个问题或即使减轻它的发生将会为原始设备制造商(OEM)清除技术和效率改进的障碍。润滑剂配方解决方案将能够使产品在LSPI方面细分。

[0007] 虽然早燃问题可以并正在通过优化内部发动机部件和通过使用新部件技术例如电子控制来解决，但修改用于润滑这样的发动机的润滑油组合物是可取的。例如，开发在内燃发动机中特别有用并且当用于内燃发动机时将防止或最小化早燃问题的新润滑油配方，将是可取的。希望所述润滑油组合物可用于润滑以汽油为燃料的火花点火发动机。

[0008] 尽管有润滑油配方技术的进步，但对于有效防止或减少低速早燃、尤其是用于小型化、低转速的涡轮增压发动机的发动机润滑剂油，仍存在着需求。

发明内容

[0009] 本公开部分涉及新润滑油配方，其在内燃发动机中特别有用，并且当用于内燃发动机时将防止或最小化早燃问题。本公开的润滑油组合物可用于润滑以汽油为燃料的火花点火发动机。本公开的润滑剂配方化学可用于在业已设计或在市场上销售的发动机以及将来的发动机技术中防止或控制LSPI的有害效应。本公开的润滑剂配方化学清除了OEM技术和效率改进中的障碍，并使得目前受LSPI阻碍的低转速涡轮增压汽油发动机能够进一步发展。由本公开提供的用于防止或减少LSPI的润滑剂配方解决方案使得产品能够在LSPI方面细分。

[0010] 本公开还部分涉及在用润滑油润滑的发动机中通过使用调配油作为润滑油来防止或减少低速早燃的方法。所述调配油具有包含润滑油基础油料作为主要组分、和至少一种清净剂作为次要组分的组成。所述清净剂包含至少一种有机酸的碱土金属盐，并且所述至少一种有机酸的碱土金属盐包含至少一种有机酸的镁盐。在发动机以2000转/分钟(RPM)运转和18巴的制动平均有效压力(BMEP)的基础上，基于标准化低速早燃(LSPI)计数/25,000个发动机循环，所述发动机与使用不包含至少一种有机酸的镁盐的润滑油的发动机中达到的低速早燃性能相比较，表现出低速早燃减少大于50％。

[0011] 本公开还部分涉及在用润滑油润滑的发动机中通过使用如上所述的调配油作为润滑油来防止或减少低速早燃的方法，其中所述次要组分还包含至少一种含锌化合物或至少一种抗磨剂。所述至少一种抗磨剂包含至少一种衍生自仲醇或部分衍生自仲醇的二烷基二硫代磷酸锌化合物。

[0012] 本公开还部分涉及在用润滑油润滑的发动机中通过使用如上所述的调配油作为润滑油来防止或减少低速早燃的方法，其中所述次要组分还包含至少一种含锌化合物或至少一种抗磨剂、和至少一种含硼化合物。所述至少一种抗磨剂包含至少一种衍生自仲醇的二烷基二硫代磷酸锌化合物。所述含硼化合物包含至少一种硼酸化分散剂，或含硼化合物和非硼酸化分散剂的混合物。

[0013] 本公开还部分涉及发动机润滑油，其具有包含润滑油基础油料作为主要组分和至少一种清净剂作为次要组分的组成。所述清净剂包含至少一种有机酸的碱土金属盐，并且所述至少一种有机酸的碱土金属盐包含至少一种有机酸的镁盐。在发动机以2000转/分钟(RPM)运转和18巴的制动平均有效压力(BMEP)的基础上，基于标准化低速早燃(LSPI)计数/25,000个发动机循环，所述发动机与使用不包含至少一种有机酸的镁盐的润滑油的发动机中达到的低速早燃性能相比较，表现出低速早燃减少大于50％。

[0014] 本公开还部分涉及如上所述的发动机润滑油，其中所述次要组分还包含至少一种含锌化合物或至少一种抗磨剂。所述至少一种抗磨剂包含至少一种衍生自仲醇的二烷基二硫代磷酸锌化合物。

[0015] 本公开还部分涉及如上所述的发动机润滑油，其中所述次要组分还包含至少一种含锌化合物或至少一种抗磨剂、和至少一种含硼化合物。所述至少一种抗磨剂包含至少一种衍生自仲醇的二烷基二硫代磷酸锌化合物。所述含硼化合物包含至少一种硼酸化分散剂，和/或含硼化合物和非硼酸化分散剂的混合物。

[0016] 本公开还涉及在用润滑油润滑的发动机中通过使用发动机调配油作为润滑油，防止或减少低速早燃的方法，所述发动机调配油具有的组成包含70至85重量％的至少一种润滑油基础油料和其负载量对所述发动机调配油贡献300至3200ppm金属镁的至少一种清净

剂;其中所述至少一种清净剂包含至少一种有机酸的碱土金属盐,并且所述至少一种有机酸的碱土金属盐包含至少一种磺酸镁,其中在发动机以2000转/分钟(RPM)运转和18巴的制动平均有效压力(BMEP)的基础上,基于标准化低速早燃(LSPI)计数/25,000个发动机循环,所述发动机与使用不包含所述至少一种磺酸镁并且包含至少一种有机酸的钙盐的润滑油的发动机中达到的低速早燃性能相比较,表现出低速早燃减少大于50%。

[0017] 已经意外地发现,根据本公开,在用润滑油润滑的发动机中通过使用包含如下所述的清净剂的调配油作为润滑油,能实现防止或减少LSPI,所述清净剂包含至少一种有机酸的碱土金属盐,优选至少一种有机酸的镁盐(例如,磺酸镁),基于所述润滑油的总重量,所述清净剂在所述润滑油中以特定的量(例如从1.0至6.0重量%)存在。特别是,对于含有所述清净剂的润滑油配方而言,已经意外地发现,在发动机以2000转/分钟(RPM)运转和18巴的制动平均有效压力(BMEP)的基础上,基于标准化低速早燃(LSPI)计数/25,000个发动机循环,所述发动机与使用的润滑油含有不同于所述至少一种清净剂的次要组分并且其在润滑油中的量不同于所述至少一种清净剂的量的发动机中达到的低速早燃性能相比较,表现出低速早燃减少大于约50%。另外,已经意外地发现,根据本公开,通过使用具有特定的基础油料(例如,天然气制油(gas-to-liquids)基础油料或酯基础油料)的调配油作为润滑油,在用所述润滑油润滑的发动机中能实现减少LSPI。

[0018] 本公开的其他目的和优点将从后面的详细描述中变得显而易见。

附图说明

[0019] 在图中指出的所有浓度都基于“交付状态”引用。

[0020] 图1显示了各种润滑油配方基于所述配方的总重量百分比按重量百分比计的配方明细,如实施例A中详述。

[0021] 图2显示了图1中阐述的各种润滑油配方的试验结果,如实施例A中详述。

[0022] 图3显示了各种润滑油配方基于所述配方的总重量百分比按重量百分比计的配方明细,以及所述各种润滑油配方的试验结果,如实施例B中详述。

[0023] 图4显示了各种润滑油配方基于所述配方的总重量百分比按重量百分比计的配方明细,以及所述各种润滑油配方的试验结果,如实施例C中详述。

[0024] 图5显示了各种润滑油配方基于所述配方的总重量百分比按重量百分比计的配方明细,如实施例D中详述。

[0025] 图6显示了图5中阐述的各种润滑油配方的试验结果,如实施例D中详述。

[0026] 图7显示了各种润滑油配方基于所述配方的总重量百分比按重量百分比计的配方明细,如实施例E中详述。

[0027] 图8显示了图7中阐述的各种润滑油配方的试验结果,如实施例E中详述。

[0028] 图9显示了各种润滑油配方基于所述配方的总重量百分比按重量百分比计的配方明细,以及所述各种润滑油配方的试验结果,如实施例F中详述。

[0029] 图10显示了本公开的配方实施方式基于所述配方的总重量百分比按重量百分比计的配方明细,如实施例G中详述。

[0030] 图11显示了图10的各种润滑油配方的预期试验结果,如实施例G中详述。

[0031] 图12显示了本公开的配方实施方式基于所述配方的总重量百分比按重量百分比

计的配方明细，如实施例H中详述。

[0032] 图13显示了图12的各种润滑油配方的预期试验结果，如实施例H中详述。

[0033] 图14显示了本公开的配方实施方式基于所述配方的总重量百分比按重量百分比计的配方明细，如实施例I中详述。

[0034] 图15显示了图14的各种润滑油配方的预期试验结果，如实施例I中详述。

[0035] 图16显示了如实施例A中详述的发动机性能映射结果。

具体实施方式

[0036] 在本文的详细描述和权利要求书内的所有数值由“约”或“大约”修饰所述指示值，并考虑试验误差和变异，这将是本领域普通技术人员预料得到的。

[0037] 现在已经发现，在用润滑油润滑的发动机中，通过使用包含如下所述的清净剂的调配油作为润滑油，能实现防止或减少LSPI，所述清净剂包含至少一种有机酸的碱土金属盐，优选至少一种有机酸的镁盐(例如，磺酸镁)，基于所述润滑油的总重量，所述清净剂在所述润滑油中以特定的量(例如从约1.0至约6.0重量％)存在。另外，已经发现，在用润滑油润滑的发动机中，通过使用具有特定的基础油料的调配油作为润滑油，能实现减少LSPI。所述调配油优选具有包含润滑油基础油料作为主要组分、和至少一种清净剂作为次要组分的组成。所述清净剂包含至少一种有机酸的碱土金属盐，并且所述至少一种有机酸的碱土金属盐包含至少一种有机酸的镁盐。本公开的润滑油作为PVEO产品特别有利。

[0038] 本公开的润滑油在内燃发动机中特别有用，并且当用于内燃发动机时将防止或最小化早燃问题。本公开的润滑油组合物可用于润滑以汽油为燃料的火花点火发动机。

[0039] 如本文中所述，本公开的润滑剂配方化学可以用于在业已设计或在市场上销售的发动机以及将来的发动机技术中防止或控制LSPI的有害效应。本公开的润滑剂配方化学清除了OEM技术和效率改进中的障碍，并使得目前受LSPI阻碍的低转速涡轮增压汽油发动机能够进一步发展。由本公开提供的用于防止或减少LSPI的润滑剂配方解决方案使得产品能够在LSPI方面细分。

[0040] 润滑油基础油料

[0041] 范围广泛的润滑基础油是本领域中已知的。可用于本公开中的润滑基础油是天然油和合成油二者，并且可以使用未精制的、精制的或再精制的(后者亦称再生或再加工油)的非常规油(或其混合物)。未精制油是从天然或合成来源直接得到并且不加以提纯就使用的那些油。这些包括从干馏操作直接得到的页岩油、从初级蒸馏直接得到的石油、和从酯化过程直接得到的酯油。精制油类似于对未精制油所论述的油，只是精制油经历了一个或多个提纯步骤以改善至少一种润滑油性质。本领域技术人员熟悉许多提纯方法。这些方法包括溶剂提取、二次蒸馏、酸提取、碱提取、过滤和渗滤。再精制油通过类似于精制油的方法得到，但使用以前已经作为原料使用过的油。

[0042] I、II、III、IV和V类是由美国石油学会(American Petroleum Institute)(API Publication 1509;www.API.org)发展和规定的基础油料大类，以建立对润滑剂基础油的指南。I类基础油料具有约80至120之间的粘度指数并含有大于约0.03％硫和/或小于约90％饱和烃。II类基础油料具有约80至120之间的粘度指数并含有小于或等于约0.03％硫和大于或等于约90％饱和烃。III类油料具有大于约120的粘度指数并含有小于或等于约

0.03%硫和大于约90%饱和烃。IV类包括聚α烯烃(PAO)。V类基础油料包括未包括在I-IV类内的基础油料。下表总结了这五类各自的性质。

[0043]

	基础油性质		
	饱和烃	硫	粘度指数
I类	<90 和/或	>0.03%和	≥80 和 <120
II类	≥90 和	≤0.03%和	≥80 和 <120
III类	≥90 和	≤0.03%和	≥120
IV类	包括聚α烯烃 (PAO)		
V类	未包括在I、II、III或IV类内的所有其他基础油料		

[0044] 天然油包括动物油、植物油(例如蓖麻油和猪油)、和矿物油。可以使用具有有利的热氧化稳定性的动物和植物油。在天然油中,矿物油是优选的。矿物油按它们的天然来源是变化广泛的,例如,按它们是石蜡的、环烷的、还是混合石蜡-环烷的。衍生自煤或页岩的油也是可用的。天然油也按用于它们的生产和提纯的方法而异,例如它们的馏程和它们是直馏的还是裂化的、加氢精制的还是溶剂提取的。

[0045] II类和/或III类加氢处理或加氢裂化的基础油料,包括合成油例如聚α烯烃、烷基芳烃和合成酯,也是公知的基础原料油。

[0046] 合成油包括烃油。烃油包括例如聚合和互聚烯烃这样的油(例如,聚丁烯、聚丙烯、丙烯异丁烯共聚物、乙烯-烯烃共聚物、和乙烯-α烯烃共聚物)。聚α烯烃(PAO)油基础油料是常用的合成烃油。例如,可以利用衍生自C_6、C_8、C_{10}、C_{12}、C_{14}烯烃或其混合物的PAO。参见美国专利No.4,956,122;4,827,064;和4,827,073。

[0047] PAO,是已知的材料并且在大的商业规模上一般可得自供应商例如ExxonMobil Chemical Company、Chevron Phillips Chemical Company、BP和其他供应商,其数均分子量通常从约250至约3,000不等,然而PAO可以被制成粘度高达约150cSt(100℃)。所述PAO通常包含α烯烃的分子量比较低的氢化聚合物或低聚物,所述α烯烃包括但不限于,C_2至约C_{32}α烯烃,并且C_6至约C_{16}α烯烃例如1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯等是优选的。优选的聚α烯烃是聚-1-己烯、聚-1-辛烯、聚-1-癸烯和聚-1-十二烯及其混合物,和混合烯烃衍生的聚烯烃。然而,在C_{14}至C_{18}范围内的较高级烯烃的二聚体可以用来提供挥发性低得可接受的低粘度基础油料。取决于粘度等级和起始低聚物,所述PAO主要可以是所述起始烯烃的三聚体和四聚体,带有少量的更高级低聚物,具有在1.5至12cSt的粘度范围。具体应用的PAO流体可以包括3.0cSt、3.4cSt和/或3.6cSt及其组合。如果需要,可以使用具有1.5至150cSt粘度范围的PAO流体的双峰混合物。

[0048] 所述PAO流体可以通过在聚合催化剂例如Friedel-Crafts催化剂存在下聚合α烯烃而方便地制造,所述Friedel-Crafts催化剂包括,例如,三氯化铝、三氟化硼、或三氟化硼与水、醇例如乙醇、丙醇或丁醇、羧酸或酯例如乙酸乙酯或丙酸乙酯的复合物。例如由美国专利No.4,149,178或3,382,291公开的方法在此可以方便地使用。PAO合成的其他描述见于

下面的美国专利No.3,742,082;3,769,363;3,876,720;4,239,930;4,367,352;4,413,156;4,434,408;4,910,355;4,956,122;和5,068,487。C_{14}至C_{18}烯烃的二聚体在美国专利No.4,218,330中描述。

[0049] 其他可用的润滑油基础油料包括蜡异构化油基础油料和基础油，包括加氢异构化的含蜡油料(例如含蜡油料如瓦斯油、疏松石蜡、燃料加氢裂化底部残留物等)、加氢异构化的费-托(Fischer-Tropsch)蜡、天然气制油(GTL)基础油料和基础油、和其他蜡异构化油加氢异构化的基础油料和基础油、或其混合物。费-托蜡，费-托合成的高沸点渣油，是硫含量非常低的高级石蜡烃。用于生产这样的基础油料的加氢处理可以使用非晶加氢裂化/加氢异构化催化剂，例如专用润滑油加氢裂化(LHDC)催化剂或结晶加氢裂化/加氢异构化催化剂之一，优选沸石催化剂。例如，一种可用的催化剂是如美国专利No.5,075,269中所述的ZSM-48，其公开内容通过引用以其整体结合在本文中。制造加氢裂化/加氢异构化馏分油和加氢裂化/加氢异构化蜡的方法在例如，美国专利No.2,817,693;4,975,177;4,921,594和4,897,178以及英国专利No.1,429,494;1,350,257;1,440,230和1,390,359中描述。前述专利的每一个以它们的整体结合在本文中。特别有利的方法在欧洲专利申请No.464546和464547中描述，所述专利申请也通过引用结合在本文中。美国专利No.4,594,172和4,943,672中描述了利用费-托蜡进料的方法，其公开内容通过引用以它们的整体结合在本文中。

[0050] 天然气制油(GTL)基础油、费-托蜡衍生的基础油、和其他蜡衍生的加氢异构化(蜡异构化油)基础油在本公开中有利地使用，并且可以具有约3cSt至约50cSt的100℃时有效运动粘度，优选约3cSt至约30cSt，更优选约3.5cSt至约25cSt，以100℃时运动粘度约4.0cSt和粘度指数约141的GTL4为例。这些天然气制油(GTL)基础油、费-托蜡衍生的基础油、和其他蜡衍生的加氢异构化基础油可以具有约-20℃或更低的有效倾点，并且在一些条件下可以具有约-25℃或更低的有利倾点，并且有效倾点约-30℃至约-40℃或更低。可用的天然气制油(GTL)基础油、费-托蜡衍生的基础油和蜡衍生的加氢异构化基础油组合物在例如美国专利No.6,080,301;6,090,989和6,165,949中列举，所述专利通过引用以它们的整体结合在本文中。

[0051] 所述烃基芳烃可以用作基础油或基础油组分并可以是含有其重量的至少约5%衍生自芳族部分例如苯型部分或环烷型部分的任何烃基分子，或它们的衍生物。这些烃基芳烃包括烷基苯、烷基萘、烷基二苯醚、烷基萘酚、烷基二苯硫、烷基化双酚A、烷基化硫代二酚等。所述芳烃可以是单烷基化的、二烷基化的、多烷基化的，等等。所述芳烃可以是单或多官能化的。所述烃基基团也可以由烷基基团、烯基基团、炔基基团、环烷基基团、环烯基基团和其他相关烃基基团的混合物构成。所述烃基基团可以范围从约C_6直至约C_{60}，其中约C_8至约C_{20}的范围经常是优选的。烃基基团的混合物经常是优选的，并且可以存在最多约三个这样的取代基。所述烃基基团可以任选含有含硫、氧和/或氮的取代基。所述芳族基团也可以衍生自天然(石油)来源，条件是所述分子的至少约5%由上述类型的芳族部分构成。对于所述烃基芳烃组分而言，优选100℃时的粘度大约3cSt至约50cSt，经常更优选粘度大约3.4cSt至约20cSt。在一种实施方式中，使用其中烷基基团主要由1-十六烯构成的烷基萘。芳烃的其他烷基化物也可以有利地使用。例如，萘或甲基萘可以被烯烃例如辛烯、癸烯、十二烯、十四烯或更高级烯、类似烯烃的混合物等烷基化。润滑油组合物中烃基芳烃的可用浓度，取决于应用，可以是约2%至约25%，优选约4%至约20%，并更优选约4%至约15%。

[0052] 烷基化芳烃例如本公开的烃基芳烃可以通过公知的芳族化合物的Friedel-Crafts烷基化来产生。参见《Friedel-Crafts和相关的反应》(Friedel-Crafts and Related Reactions),Olah,G.A.(编著),Inter-science Publishers,New York,1963。例如,芳族化合物,例如苯或萘,在Friedel-Crafts催化剂存在下由烯烃、烷基卤或醇烷基化。参见《Friedel-Crafts和相关的反应》,第2卷,第1部分,第14、17和18章,参见Olah,G.A.(编著),Inter-science Publishers,New York,1964。许多均相或多相的固体催化剂是本领域技术人员已知的。催化剂的选择取决于起始材料的反应性和产品质量要求。例如,可以使用强酸例如$AlCl_3$、BF_3或HF。在一些情况下,较温和的催化剂例如$FeCl_3$或$SnCl_4$是优选的。最新的烷基化技术使用沸石或固体超强酸。

[0053] 酯构成可用的基础油料。通过使用酯,例如二元酸与单烷醇的酯和单羧酸的多元醇酯,可以确保添加剂溶解力和密封相容特性。前一种类型的酯包括,例如,二羧酸例如邻苯二甲酸、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、亚油酸二聚体、丙二酸、烷基丙二酸、烯基丙二酸等与各种醇例如丁醇、己醇、十二醇、2-乙基己醇等的酯。这些类型的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、癸二酸双二十烷基酯等等。

[0054] 特别有用的合成酯是通过一种或多种多元醇、优选受阻多元醇(例如新戊基多元醇例如新戊二醇、三羟甲基乙烷、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇和二季戊四醇)与含有至少约4个碳原子的链烷酸反应而得到的那些酯,所述链烷酸优选C_5至C_{30}酸,例如饱和直链脂肪酸包括辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸和山嵛酸,或相应的支链脂肪酸或不饱和脂肪酸例如油酸,或任何这些材料的混合物。

[0055] 合适的合成酯组分包括三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇和/或二季戊四醇与一种或多种含有约5至约10或更多个碳原子的单羧酸的酯。这些酯是可广泛商购的,例如,ExxonMobil Chemical Company的Mobil P-41和P-51酯。

[0056] 可用于本公开中的优选的合成酯具有约3cSt至约50cSt的100℃时运动粘度,优选约3cSt至约30cSt,更优选约3.5cSt至约25cSt,并更加优选约2cSt至约8cSt。可用于本公开中的V族基础油优选包含浓度约2%至约20%、优选约5%至约15%的酯。

[0057] 衍生自可再生材料例如椰子、棕榈、油菜籽、大豆、向日葵等的酯也是可用的。这些酯可以是单酯、二酯、多元醇酯、复酯、或其混合物。这些酯是可广泛商购的,例如,ExxonMobil Chemical Company的Mobil P-51酯。

[0058] 含有可再生酯的发动机油配方包括在本公开之内。对于这样的配方,所述酯的可再生含量通常大于约70重量%,优选大于约80重量%并最优选大于约90重量%。

[0059] 润滑粘度的其他可用的流体包括非常规或非传统的基础油料,其已被加工,优选催化加工,或合成,以提供高性能润滑特性。

[0060] 非常规或非传统的基础油料/基础油包括以下一种或多种:衍生自一种或多种天然气制油(GTL)材料的基础油料的混合物,以及衍生自天然蜡或含蜡进料的异构化油/异构脱蜡化油基础油料,矿物和或非矿物油含蜡原料例如疏松蜡、天然蜡和含蜡油料例如瓦斯油、含蜡燃料加氢裂化底部残留物、含蜡残油液、加氢裂化油、热裂化油、或其他矿物、矿物油乃至非石油衍生的含蜡材料例如从煤炭液化或页岩油得到的含蜡材料,和这样的基础油

料的混合物。

[0061] GTL材料是经由一种或多种合成、组合、转化、重排和/或降解/解构过程从作为原料的气态含碳化合物、含氢化合物和/或元素例如氢、二氧化碳、一氧化碳、水、甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丙烯、丙炔、丁烷、丁烯和丁炔衍生的材料。GTL基础油料和/或基础油是通常衍生自烃、例如含蜡合成烃的润滑粘度的GTL材料，所述烃本身衍生自作为原料的较简单气态的含碳化合物、含氢化合物和/或元素。GTL基础油料和/或基础油包括沸点在润滑油沸程内的油，所述油(1)从合成的GTL材料例如通过蒸馏和随后经历最终的蜡加工步骤而分离/分馏，所述蜡加工步骤包括催化脱蜡过程或溶剂脱蜡过程之一或二者，以产生倾点降低/低倾点的润滑油；(2)合成的蜡异构化油，包含，例如，加氢脱蜡或加氢异构化催化剂和/或溶剂脱蜡合成的蜡或含蜡烃；(3)加氢脱蜡或加氢异构化催化剂和/或溶剂脱蜡的费-托(Fischer-Tropsch，F-T)材料(即，烃、含蜡烃、蜡和可能相似的氧合物)；优选加氢脱蜡或加氢异构化/继之以催化剂和/或溶剂脱蜡而脱蜡的F-T含蜡烃、或加氢脱蜡或加氢异构化/继之以催化剂(或溶剂)脱蜡而脱蜡的F-T蜡、或其混合物。

[0062] 衍生自GTL材料、尤其是加氢脱蜡或加氢异构化继之以催化剂和/或溶剂脱蜡的蜡或含蜡进料的GTL基础油料和/或基础油，优选F-T材料衍生的基础油料和/或基础油，通常以具有约2mm^2/s至约50mm^2/s的100℃时运动粘度(ASTM D445)为特征。它们另外通常以具有-5℃至约-40℃或更低的倾点(ASTM D97)为特征。它们还通常以具有约80至约140或更大的粘度指数(ASTM D2270)为特征。

[0063] 术语GTL基础油料和/或基础油和/或蜡异构化油基础油料和/或基础油应理解为包括在生产过程中回收的宽粘度范围内的这样的材料的各个馏分、两种或更多种这样的馏分的混合物、以及一种或两种或更多种低粘度馏分与一种、两种或更多种较高粘度馏分的混合物以产生掺合物，其中所述掺合物表现出目标运动粘度。

[0064] 衍生出所述GTL基础油料和/或基础油的所述GTL材料优选是F-T材料(即，烃、含蜡烃、蜡)。

[0065] 另外，所述GTL基础油料和/或基础油通常是高石蜡烃的(>90％饱和烃)，并且可以含有单环石蜡烃和多环石蜡烃与非环状异石蜡烃组合的混合物。这样的组合中环烷(即环石蜡烃)含量的比率随所使用的催化剂和温度而变化。另外，GTL基础油料和/或基础油和加氢脱蜡或加氢异构化的/催化剂(和/或溶剂)脱蜡的基础油料和/或基础油通常具有非常低的硫和氮含量，一般含有这些元素每一种小于约10ppm、并更通常小于约5ppm。从F-T材料、尤其是F-T蜡得到的GTL基础油料和/或基础油的硫和氮含量基本为零。另外，不存在磷和芳烃使得这种材料尤其适合于调配低硫、硫酸盐灰分和磷(低SAP)的产品。

[0066] 可用于本公开中的调配润滑油所用的基础油是对应于API I类、II类、III类、IV类和V类油的各种油的任一种及其混合物，优选API II类、III类、IV类和V类油及其混合物，更优选III类至V类基础油及其混合物，因为它们优异的挥发性、稳定性、粘度测定和清洁性特征。上述基础油料当结合本公开中所公开的添加剂组分使用时，可用于调配具有优异的LSPI性能的SAE 0W-8、SAE 0W-12、SAE 0W-16、SAE 0W-20、SAE 0W-30、SAE 0W-40、SAE 5W-12、SAE 5W-16、SAE 5W-20、SAE 5W-30和SAE 10W-40产品。这些基础油料当结合本公开中所公开的添加剂组分使用时，在调配具有优异的LSPI性能的SAE 0W-8、SAE 0W-12、SAE 0W-16、SAE 0W-20、SAE 0W-30、SAE 0W-40和SAE 5W-30油中特别有效。

[0067] 所述基础油构成本公开的发动机油润滑油组合物的主要组分，并且基于所述组合物的总重量，通常以从约50至约99重量%、优选从约70至约95重量%、并更优选从约85至约95重量%的量存在。所述基础油可以选自通常用作火花点火和压缩点火发动机的曲轴箱润滑油的任何合成或天然油。所述基础油根据ASTM标准，适宜具有在100℃时约2.5cSt至约12cSt(或mm^2/s)的运动粘度并优选在100℃时约2.5cSt至约9cSt(或mm^2/s)，并更优选在100℃时约3.5cSt至约7cSt(或mm^2/s)并且在一些应用中更加优选在100℃时约3.5cSt至约5cSt(或mm^2/s)。如果需要，可以使用合成和天然基础油的混合物。如果需要，可以优选使用III、IV和V类的混合物。

[0068] 清净剂

[0069] 可用于本公开中的说明性的清净剂包括，例如，碱土金属清净剂、或碱土金属清净剂的混合物。典型的碱土金属清净剂是阴离子材料，其含有所述分子的长链疏水性部分和所述分子的较小的阴离子或疏油的亲水性部分。所述清净剂的阴离子部分衍生自有机酸，例如含硫酸、羧酸、亚磷酸、苯酚、或其混合物。反离子是碱土金属。优选地，所述清净剂包含至少一种有机酸的碱土金属盐，并且所述至少一种有机酸的碱土金属盐包含至少一种有机酸的镁盐。

[0070] 可用于本公开的润滑油中的优选清净剂选自碱土金属磺酸盐、碱土金属羧酸盐(例如水杨酸盐)、碱土金属酚盐、碱土金属磷酸盐、及其混合物。与所使用的润滑油含有的清净剂不同于所述碱土金属磺酸盐、碱土金属羧酸盐、碱土金属酚盐、碱土金属磷酸盐及其混合物并且其量不同于所述碱土金属磺酸盐、碱土金属羧酸盐、碱土金属酚盐、碱土金属磷酸盐及其混合物在润滑油中的量的发动机中达到的低速早燃性能相比较，所述碱土金属磺酸盐、碱土金属羧酸盐、碱土金属酚盐、碱土金属磷酸盐及其混合物，以及所述碱土金属磺酸盐、碱土金属羧酸盐、碱土金属酚盐、碱土金属磷酸盐及其混合物在所述润滑油中的量足以使所述发动机表现出低速早燃减少。

[0071] 可用于本公开中的碱土金属清净剂可通过本领域已知的常规方法制备。

[0072] 碱土金属磺酸盐是优选的清净剂类别。可用于制备所述碱土金属磺酸盐的含硫酸包括磺酸、硫代磺酸、亚磺酸、次磺酸、偏酯硫酸、亚硫酸和硫代硫酸。磺酸是优选的。

[0073] 所述磺酸一般是石油磺酸或合成制备的烷芳基磺酸。在石油磺酸之中，最有用的产品是通过磺化合适的石油馏分并随后除去酸渣、并且提纯而制备的那些。合成的烷芳基磺酸通常从烷基化苯例如苯和聚合物例如四丙烯的Friedel-Crafts反应产物来制备。以下是在制备可用于本公开中的碱土金属磺酸盐清净剂中可用的磺酸的具体实例。应理解，这样的实例也起到说明这样的磺酸的碱土金属盐的作用。换句话说，对所列举的每种磺酸，也理解为意欲说明其相应的碱性碱土金属盐。

[0074] 这样的磺酸包括石油磺酸、光亮油料磺酸、矿脂磺酸、单和多蜡取代的萘磺酸、鲸蜡基氯苯磺酸、鲸蜡基酚磺酸、鲸蜡基酚二硫磺酸、鲸蜡氧基辛酰基苯磺酸、二鲸蜡基噻蒽磺酸、二月桂基β-萘酚磺酸、二辛酰基硝基萘磺酸、饱和石蜡磺酸、不饱和石蜡磺酸、羟基取代的石蜡磺酸、四异丁烯磺酸、四戊烯磺酸、氯取代的石蜡磺酸、亚硝基取代的石蜡磺酸、石油环烷磺酸、鲸蜡基环戊基磺酸、月桂基环己基磺酸、单和多蜡取代的环己基磺酸、十二烷基苯磺酸、“二聚体烷基化”磺酸等等。

[0075] 其中烷基基团含有至少8个碳原子的烷基取代苯磺酸，包括十二烷基苯“底部残留

物”磺酸，可用于本公开。后者是从被丙烯四聚体或异丁烯三聚体烷基化而在苯环上引入1、2、3或更多个支链C_{12}取代基的苯所衍生的酸。十二烷基苯底部残留物，主要是单-和双-十二烷基苯的混合物，可作为家用洗涤剂制造中的副产物得到。

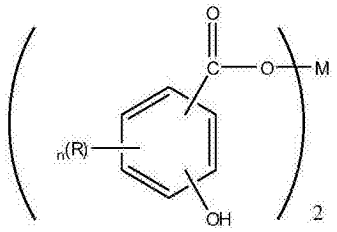
[0076] 优选的碱土金属磺酸盐包括磺酸镁、磺酸钙及其混合物。

[0077] 碱土酚盐是可用的清净剂类别。这些清净剂可以通过碱土金属氢氧化物或氧化物(例如，CaO，$Ca(OH)_2$，BaO，$Ba(OH)_2$，MgO，$Mg(OH)_2$)与烷基酚或硫化烷基酚反应而制成。可用的烷基基团包括直链或支链C_1-C_{30}烷基基团，优选地，C_4-C_{20}或其混合。合适的酚的实例包括异丁基酚、2-乙基己基酚、壬基酚、十二烷基酚等等。应该注意，起始烷基酚可以含有多于一个各自独立地是直链或支链的烷基取代基并且可从0.5至6重量%使用。当使用非硫化烷基酚时，所述硫化产物可以通过本领域中公知的方法得到。这些方法包括加热烷基酚和硫化剂(包括元素硫、卤化硫例如二氯化硫等等)的混合物，然后所述硫化酚与碱土金属碱反应。

[0078] 优选的酚盐化合物包括，例如，酚镁、酚钙、高碱性酚盐化合物、硫化/碳酸化的酚钙化合物、及其混合物。

[0079] 羧酸的碱土金属盐也可用作清净剂。这些羧酸清净剂可以通过碱性碱土金属化合物与至少一种羧酸反应并从反应产物中除去游离水而制备。这些化合物可以是高碱性的，以产生想要的TBN水平。

[0080] 由水杨酸制作的清净剂是一种优选的衍生自羧酸的清净剂类别。可用的水杨酸盐包括长链烷基水杨酸盐。一种可用的组成成分家族是下式的

[0081] 

[0082] 其中R是具有1至约30个碳原子的烷基基团，n是1至4的整数，和M是碱土金属。优选的R基团是至少C_{11}、优选C_{13}或更大的烷基链。R可以任选被不干扰所述清净剂的功能的取代基取代。M优选是钙、镁或钡。更优选M是钙或镁。

[0083] 烃基取代的水杨酸可以通过Kolbe反应(参见美国专利No.3,595,791)从酚类制备。所述烃基取代的水杨酸的碱土金属盐可以通过碱土金属盐在极性溶剂例如水或醇中复分解来制备。

[0084] 优选的羧酸盐化合物包括非碳酸化的水杨酸镁(羧酸盐)；碳酸化的水杨酸镁(羧酸盐)；非碳酸化的水杨酸钙(羧酸盐)；碳酸化的水杨酸钙(羧酸盐)；及其混合物。

[0085] 含有基本上化学计算量的碱土金属的盐被称作中性盐并具有0至100的总碱值(TBN，按ASTM D2896测量)。许多组成成分是高碱性的，含有大量通过过量的碱土金属化合物与酸性气体(例如二氧化碳)反应而获得的金属碱。可用的清净剂可以是中性、轻度高碱性、或高度高碱性的。这些清净剂可以中性、高碱性、高度高碱性的镁水杨酸盐、磺酸盐、酚盐和/或钙水杨酸盐、磺酸盐和酚盐的混合物使用。所述TBN范围可以从约0至100的低TBN、约100至200的中TBN、和约200至高达600的高TBN变动。低、中、高TBN的混合物可以与钙和镁金属基清净剂的混合物一起使用，并包括磺酸盐、酚盐、水杨酸盐和羧酸盐。混合TBN清净剂的其他实例可见于美国专利No.7,704,930中所述，所述专利通过引用结合在本文中。金属

比为1的清净剂混合物可以与金属比为2的清净剂和金属比高达5或10或15的清净剂一起使用。也可以使用硼酸化的清净剂。

[0086] 碱土金属磷酸盐也可以用作清净剂并且是本领域中已知的。

[0087] 清净剂可以是简单清净剂或所谓的混杂或复杂清净剂。后者的清净剂可以提供两种清净剂的性质，而不需要掺合分开的材料。参见美国专利No.6,034,039。

[0088] 合适的清净剂包括镁磺酸盐、钙磺酸盐、钙酚盐、镁酚盐、钙水杨酸盐、镁水杨酸盐和其他相关组分(包括硼酸化清净剂)、及其混合物。优选的清净剂包括磺酸镁、磺酸钙、酚镁、酚钙、水杨酸镁、水杨酸钙、及其混合物。

[0089] 可以与所述碱土金属清净剂组合使用的其他说明性的清净剂包括，例如，碱金属清净剂、或碱金属清净剂的混合物。

[0090] 在包含有机酸镁盐和有机酸钙盐的混合物的清净剂中，金属镁与金属钙的清净剂比率范围从约1:0至约1:10，优选从约1:0至约1:4。

[0091] 由所述清净剂贡献的镁和碱土金属在所述润滑油中存在的量从约500ppm至约5000ppm、优选从约1000ppm至约2500ppm。由所述清净剂贡献的镁在所述润滑油中存在的量从约100ppm至约3000ppm、优选从约300ppm至约2500ppm、更优选从约750ppm至约2000ppm。

[0092] 由所述清净剂贡献的总碱值(TBN)，按ASTM D2896测量，范围从约2mg KOH/g至约17mg KOH/g，优选从约4mg KOH/g至约14mg KOH/g，更优选从约6mg KOH/g至约12mg KOH/g。由所述镁清净剂贡献的TBN范围从约2mg KOH/g至约17mg KOH/g，优选从约3mg KOH/g至约14mg KOH/g，更优选从约5mg KOH/g至约10mg KOH/g。

[0093] 由所述清净剂贡献的硫酸盐灰分范围从约0.4至约1.7重量%、优选从约0.5至约1.6重量%，并更优选从约0.6至约1.0重量%。由所述镁清净剂贡献的硫酸盐灰分范围从约0.3至约1.8重量%、优选从约0.4至约1.6重量%，并更优选从约0.6至约1.0重量%。本公开的发动机润滑油优选含有小于约1.6重量%的硫酸盐灰分，和/或更优选含有小于约4000ppm的镁。在等于或超过1.2%灰分的较高发动机油硫酸盐灰分(并使用镁清净剂)时，达到了大于95%的LSPI计数减少。在硫酸盐灰分水平<1.2%并使用镁清净剂时，可以完全消除LSPI。

[0094] 根据本公开，在发动机以2000转/分钟(RPM)运转和18巴的制动平均有效压力(BMEP)的基础上，基于标准化低速早燃(LSPI)计数/25,000个发动机循环，所述发动机与使用的润滑油含有不同于所述至少一种清净剂的次要组分、优选含镁清净剂并且其在所述润滑油中的量不同于所述至少一种清净剂的量的发动机中达到的低速早燃性能相比较，表现出低速早燃减少大于约50%，优选大于约75%，并更优选大于约95%。相似或甚至更高的低速早燃减少可以利用所述至少一种清净剂与如本文中所述的至少一种含硼化合物和/或与至少一种含锌化合物或至少一种抗磨剂的混合物得到。

[0095] 本公开的润滑油中的清净剂浓度，基于所述润滑油的总重量，可以范围从约1.0至约6.0重量%，优选约2.0至5.0重量%，并更优选从约2.0重量%至约4.0重量%。在本公开的润滑油中，基于所述润滑油的总重量，所述碱土金属磺酸盐的量优选可以范围从约0.5至约2.5重量%，优选从约0.5至约2.0重量%，并更优选从约0.5至约1.5重量%。在本公开的润滑油中，基于所述润滑油的总重量，所述碱土金属酚盐的量优选可以范围从约0.5至约2.5重量%，优选从约0.5至约2.0重量%，并更优选从约0.5至约1.5重量%。在本公开的润

滑油中，基于所述润滑油的总重量，所述碱土金属羧酸盐的量可以范围从约1.0至约4.0重量%，优选从约1.0至约3.0重量%，并更优选从约1.5至约2.5重量%。在本公开的润滑油中，基于所述润滑油的总重量，所述碱土金属磷酸盐的量可以范围从约1.0至约4.0重量%，优选从约1.0至约3.0重量%，并更优选从约1.5至约2.5重量%。

[0096] 用在本文中时，所述清净剂浓度基于“交付状态”给出。通常，所述活性清净剂与加工油一起交付。所述“交付状态”清净剂通常在所述“交付状态”清净剂产品中含有从约20重量%至约80重量%、或从约40重量%至约60重量%的活性清净剂。

[0097] 分散剂

[0098] 在发动机运转期间，产生不溶于油的氧化副产物。分散剂帮助将这些副产物保持在溶液中，从而减少它们在金属表面上的沉积。在所述润滑油配方中使用的分散剂可以本质上是无灰的或成灰的。优选所述分散剂是无灰的。所谓的无灰分散剂是在燃烧后基本上不形成灰分或灰分很少的有机材料。例如，不含金属或无硼酸化金属的分散剂被认为是无灰的。相反，上文论述的含金属清净剂在燃烧后形成灰分。

[0099] 至少一种含硼化合物可用于本公开中。所述含硼化合物包含至少一种硼酸化分散剂，或含硼化合物和非硼酸化分散剂的混合物。在所述配方中来自所述硼酸化分散剂或其他含硼添加剂的硼的有效范围从30ppm至1500ppm，或60ppm至1000ppm，或120ppm至600ppm。

[0100] 优选地，所述含硼化合物包括，例如，硼酸化琥珀酰亚胺、硼酸化琥珀酸酯、硼酸化琥珀酸酯酰胺、硼酸化曼尼希(Mannich)碱、及其混合物。

[0101] 所述非硼酸化分散剂包括，例如，带有偶联剂的烃基琥珀酸酐衍生的琥珀酰亚胺或琥珀酸酯，其中所述偶联剂包含含硼化合物。

[0102] 优选地，硼由有机或无机含硼化合物和硼酸化琥珀酰亚胺的混合物和/或含硼化合物和烃基琥珀酰亚胺和/或硼酸化琥珀酰亚胺、硼酸化琥珀酸酯、硼酸化琥珀酸酯酰胺、曼尼希碱、或其混合物提供给所述润滑油。所述硼酸化琥珀酰亚胺优选是单琥珀酰亚胺、双琥珀酰亚胺、或其混合物。有效的含硼化合物包括硼酸化烃基琥珀酰亚胺，包括数均分子量(M_n)在50和5000道尔顿之间的烃基源衍生的那些，硼酸化烃基琥珀酸酯，硼酸化烃基取代的曼尼希碱，硼酸化醇，硼酸化烷氧基化醇，硼酸化烃基二醇，硼酸化烃基胺，硼酸化烃基二胺，硼酸化烃基三胺，硼酸化烷氧基化烃基胺，硼酸化烷氧基化烃基酰胺，含硼酸化烃基的羟基酯，硼酸化烃基取代的噁唑啉，硼酸化烃基取代的咪唑啉酮，等等，和有机硼酸酯的混合物。也可以使用 N-H和/或 OH衍生部分的硼酸酯。这些硼酸酯可以是无机或有机部分衍生的硼酸酯。硼酸酯可以利用硼酸、硼酸化醇等制备。这些硼酸酯可以根据需要以在发动机油配方中提供60-1200ppm硼、60-240ppm硼、240-1200ppm硼、240-500ppm硼、或60-120ppm硼的浓度使用，以产生想不到的LSPI性能的惊人改善。

[0103] 在所述润滑油中，来自所述含锌化合物和抗磨剂的总锌加上来自所述清净剂的总碱土金属除以来自所述含硼化合物和硼酸化分散剂的总硼的比率是从约9.2至45，优选从约11至15。

[0104] 分散剂的([Mg]+[Ca]+[Zn]+[P])/([B]+[N])总浓度比率是约2.5至7，更优选约3.8至5。

[0105] 合适的分散剂通常含有连在分子量相对较高的烃链上的极性基团。所述极性基团通常含有至少一种氮、氧或磷元素。典型的烃链含有50至400个碳原子。在一些范例中，所述

烃链可以范围从6至50个碳原子。

[0106] 化学上，许多分散剂可以表征为酚盐、磺酸盐、硫化酚盐、水杨酸盐、环烷酸盐、硬脂酸盐、氨基甲酸盐、硫代氨基甲酸盐、磷衍生物。特别有用的分散剂类别是烯基琥珀酸衍生物，通常通过长链烃基取代的琥珀酸化合物、通常是烃基取代的琥珀酸酐与多羟基或多氨基化合物反应而产生。构成赋予油溶解性的所述分子的亲油性部分的长链烃基基团，常规是聚异丁烯基团。这种类型的分散剂的许多实例是商业上和文献中公知的。描述这样的分散剂的示例性美国专利是美国专利No.3,172,892;3,2145,707;3,219,666;3,316,177;3,341,542;3,444,170;3,454,607;3,541,012;3,630,904;3,632,511;3,787,374和4,234,435。其他类型的分散剂在美国专利No.3,036,003;3,200,107;3,254,025;3,275,554;3,438,757;3,454,555;3,565,804;3,413,347;3,697,574;3,725,277;3,725,480;3,726,882;4,454,059;3,329,658;3,449,250;3,519,565;3,666,730;3,687,849;3,702,300;4,100,082;5,705,458中描述。分散剂的进一步描述可以见于，例如，欧洲专利申请No.471071，为了这种目的对其进行参考。

[0107] 烃基取代的琥珀酸和烃基取代的琥珀酸酐衍生物是有用的分散剂。特别是，通过烃取代的琥珀酸化合物、优选所述烃取代基中具有至少50个碳原子的烃取代琥珀酸化合物与至少一个当量的亚烷基胺反应而制备的琥珀酰亚胺、琥珀酸酯或琥珀酸酯酰胺是特别有用的，然而有时，具有20-50个碳原子之间的烃取代基可能是可用的。

[0108] 琥珀酰亚胺是通过烃基取代的琥珀酸酐和胺之间的缩合反应形成的。摩尔比可以取决于多胺而变化。例如，烃基取代的琥珀酸酐与亚乙基胺(例如，二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、六亚乙基七胺、七亚乙基八胺等)的摩尔比。含有四亚乙基五胺(TEPA)的多亚乙基胺经常是优选的。也可以使用包含六亚乙基七胺和七亚乙基八胺的高分子量多亚乙基胺底部残留物。烃基取代的琥珀酸酐与多亚乙基胺的比率可以从约1:1至约5:1变化。代表性的实例在美国专利No.3,087,936;3,172,892;3,219,666;3,272,746;3,322,670;和3,652,616,3,948,800;和加拿大专利No.1,094,044中显示。

[0109] 琥珀酸酯通过烃基取代的琥珀酸酐和醇或多元醇之间的缩合反应形成。摩尔比可以取决于所使用的醇或多元醇而变化。例如，烃基取代的琥珀酸酐和季戊四醇的缩合产物是有用的分散剂。

[0110] 琥珀酸酯酰胺通过烃基取代的琥珀酸酐和烷醇胺之间的缩合反应形成。例如，合适的烷醇胺包括乙氧基化多烷基多胺、丙氧基化多烷基多胺和多烯基多胺例如多乙烯多胺。一个实例是丙氧基化已二胺。代表性的实例在美国专利No.4,426,305中显示。

[0111] 前面的段落中使用的所述烃基取代琥珀酸酐的分子量通常范围将在800和2,500道尔顿之间或更高。上述产物可以与各种试剂例如硫、氧、甲醛、羧酸例如油酸后反应。上述产物也可以与硼化合物例如硼酸、硼酸酯或高度硼酸化的分散剂后反应，以形成每摩尔分散剂反应产物一般具有从约0.1至约5摩尔硼的硼酸化分散剂。

[0112] 曼尼希碱分散剂由烷基酚、甲醛和胺的反应制成。参见美国专利No.4,767,551，其通过引用结合在本文中。加工助剂和催化剂，例如油酸和磺酸，也可以是所述反应混合物的部分。所述烷基酚的分子量范围从800至2,500。代表性实例在美国专利No.3,697,574;3,703,536;3,704,308;3,751,365;3,756,953;3,798,165;和3,803,039中显示。

[0113] 可用于本公开中的典型的高分子量脂族酸改性的曼尼希缩合产物可以从高分子

量烷基取代的羟基芳烃或含$HN®_2$基团的反应物制备。

[0114] 烃基取代胺无灰分散剂添加剂是本领域技术人员公知的;参见,例如,美国专利No.3,275,554;3,438,757;3,565,804;3,755,433,3,822,209,和5,084,197。

[0115] 优选的分散剂包括硼酸化琥珀酰亚胺,包括来自单琥珀酰亚胺、双琥珀酰亚胺和/或单和双琥珀酰亚胺的混合物的那些衍生物,其中所述烃基琥珀酰亚胺衍生自烃烯基(hydrocarbylene)基团例如M_n从约500至约5000道尔顿、或从约1000至约3000道尔顿、或约1000至约2000道尔顿的聚异丁烯,或这样的烃烯基基团的混合,所述烃烯基基团经常带有高级末端乙烯基团。可用于本公开中的优选的分散剂特征为低分子量的M_n为约800至1700道尔顿,和高分子量的Mn为约1700至约5000道尔顿或更高。其他优选的分散剂包括琥珀酸-酯和酰胺、烷基酚-多胺-偶联的曼尼希加合物、它们的封端衍生物、和其他相关组分。这样的添加剂的使用量可以是约0.1至20重量%,优选约0.5至8重量%,或更优选0.5至4重量%。所述分散剂原子的烃部分可以范围从C_{60}至C_{400},或从C_{70}至C_{300},或从C_{70}至C_{200}。这些分散剂可以含有中性和碱性氮二者,和二者的混合。所述分散剂中碱性与非碱性氮的比率可以范围从1比5至5比1或更优选从1比2至2比1。分散剂可以由硼酸酯和/或环状碳酸酯和或任何羧酸例如烃基羧酸或烃基羧酸酐封端。

[0116] 对于本公开的含有至少一种清净剂和至少一种含硼化合物的润滑油配方而言,在发动机以2000转/分钟(RPM)运转和18巴的制动平均有效压力(BMEP)的基础上,基于标准化低速早燃(LSPI)计数/25,000个发动机循环,发动机与使用的润滑油含有不同于所述至少一种清净剂和所述至少一种含硼化合物的次要组分并且其在所述润滑油中的量不同于所述至少一种清净剂和所述至少一种含硼化合物的量的发动机中达到的低速早燃性能相比较,表现出低速早燃减少大于约50%,优选大于约75%,并更优选大于约95%。

[0117] 用在本文中时,所述分散剂浓度基于“交付状态”给出。通常,所述活性分散剂与加工油一起交付。所述“交付状态”分散剂通常在所述“交付状态”分散剂产品中含有从约20重量%至约80重量%、或从约40重量%至约60重量%的活性分散剂。

[0118] 抗磨剂

[0119] 金属烷基硫代磷酸盐并更特别是其中所述金属成分是锌的金属二烷基二硫代磷酸盐、或二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)是本公开的润滑油的有用组分。ZDDP可以衍生自伯醇、仲醇或其混合物。优选的ZDDP化合物一般由下式表示

[0120] $Zn[SP(S)(OR^1)(OR^2)]_2$

[0121] 其中R^1和R^2独立地是伯和/或仲C_1至C_8烷基基团。可以使用伯醇(1°)衍生的ZDDP和仲醇(2°)衍生的ZDDP的混合物。所述R^1和R^2取代基可以独立地是C_1-C_{18}烷基基团,优选C_2-C_{12}烷基基团。优选地,R^1和R^2独立地是伯和/或仲C_1至C_8烷基基团,条件是R^1和R^2的至少一个是仲C_1至C_8烷基基团。可以使用伯醇衍生的ZDDP和仲醇衍生的ZDDP的混合物,其中R^1和R^2是C_1至C_8烷基基团。这些烷基基团可以是直链或支链的。也可以使用烷基芳基基团。

[0122] 优选的可商购的二硫代磷酸锌包括仲二硫代磷酸锌,比如,可得自例如The Lubrizol Corporation以商品名“LZ 677A”、“LZ 1095”、“LZ 1389”和“LZ 1371”,例如Chevron Oronite以商品名“OLOA 262、例如Afton Chemical以商品名“HITEC 7169”和例如Infineum以商品名Infineum C9417和Infineum C9414的那些。

[0123] 优选地,所述二烷基二硫代磷酸锌化合物的伯或仲C_1至C_8烷基基团部分衍生自选

自下列的醇：2-丙醇，1-丁醇，1-异丁醇，2-丁醇，1-戊醇(伯C-5)，3-甲基-1-丁醇(伯C-5)，2-戊醇，3-戊醇，3-甲基-2-丁醇，1-己醇(伯C6)，4-甲基-1-戊醇(伯C6)，4-甲基-2-戊醇，和2-乙基-1-己醇(伯C8)，及其混合物。在一些情况下，衍生自平均碳数为5和更少的醇的ZDDP是可取的。在一些情况下，衍生自平均碳数大于5的醇的ZDDP是可取的。下面的表1显示了用于制造能有利地用于本发明中的ZDDP的醇混合物。

[0124] 表1.可用于制备ZDDP的醇混合物(重量%)

[0125]

i-C3，仲	2-C4，-仲	1-i-C4，伯	n-C4，-伯	i-C5仲	n-C5伯	i-C6仲	C6伯	C8伯
20.2%	4.0%					75.7%		
8.4%	3.2%	11.7%						76.6%
45.2%	6.2%	19.4%	1.4%	8.8%	19.1%			
42.3%	2.4%					55.3%		
23.2%	13.3%							63.6%
5.7%	2.3%					92.1%		
4.6%	63.1%					32.3%		
4.1%	2.4%	52.6%						40.9%
7.7%	1.8%							90.6%
9.1%		0.4%				89.3%	0.4%	0.8%
42.0%		0.5%				56.5%	0.2%	0.9%
33.9%						66.1%		
0.3%		0.2%				99.6%		
	85.6%							14.4%

[0126] 所述二烷基二硫代磷酸锌化合物的R^1和R^2伯或仲烷基基团，和具有所述R^1和R^2伯或仲烷基基团的二烷基二硫代磷酸锌化合物在所述润滑油中的量，足以使发动机与使用的润滑油含有不同于所述特定二烷基二硫代磷酸锌化合物的次要组分并且其在所述润滑油中的量不同于所述特定的二烷基二硫代磷酸锌化合物的量的发动机中达到的低速早燃性能相比较，表现出低速早燃减少。

[0127] 一般而言，基于所述润滑油的总重量，所述ZDDP的使用量可以从约0.4重量%至约1.2重量%，优选从约0.5重量%至约1.0重量%，并更优选从约0.6重量%至约0.8重量%，虽然更多或更少的量也经常可以有利地使用。优选地，所述ZDDP是伯醇衍生的ZDDP和仲醇衍生的ZDDP的混合物，或衍生自伯醇和仲醇的混合物的ZDDP，并以所述润滑油总重量的约0.6至1.0重量%的量存在。

[0128] 优选地，所述具有R^1和R^2伯或仲烷基基团的二烷基二硫代磷酸锌化合物，其中R^1和R^2伯或仲烷基基团衍生自2-乙基-1-己醇(伯C8)，以基于所述润滑油的总重量从约0.1重量%至约5.0重量%、优选从约0.1至约1.2重量%、并更优选从约0.2至约0.8重量%的量存在。

[0129] 优选地，所述具有R^1和R^2伯或仲烷基基团的二烷基二硫代磷酸锌化合物，其中R^1和R^2伯或仲烷基基团衍生自4-甲基-2-戊醇，以基于所述润滑油的总重量从约0.1重量%至约

5.0重量%、优选从约0.1至约1.2重量%、并更优选从约0.2至约0.8重量%的量存在。

[0130] 优选地，所述二烷基二硫代磷酸锌化合物衍生自C_3至C_8仲醇、或其混合物。还有，优选地，所述二烷基二硫代磷酸锌化合物衍生自C_1至C_8伯醇和C_1至C_8仲醇的混合物。

[0131] 由所述润滑油中的所述含锌化合物或抗磨剂贡献的锌含量范围从约500ppm至约2000ppm，优选从约600ppm至约900ppm。

[0132] 由所述润滑油中的所述含锌化合物或抗磨剂贡献的磷含量范围从约400ppm至约2000ppm，优选从约500ppm至约900ppm。衍生自所述仲ZDDP的磷优选从0至900ppm并更优选从400至900ppm。

[0133] 所述润滑油中锌与磷比率范围从约1.0至约2.0，优选从约1.05至约1.9。

[0134] 由所述清净剂提供的总金属与由所述含锌化合物和抗磨剂提供的总金属的比率从约0.8至4.8，优选从约1.4至4.0，并更优选从约1.5至3.7。

[0135] 说明性的可用于本公开中的含锌化合物包括，例如，磺酸锌、羧酸锌、乙酸锌、环烷酸锌、烯基琥珀酸锌、酸式磷酸锌盐、酚锌、水杨酸锌等等。

[0136] 对于本公开的含有至少一种清净剂和至少一种含锌化合物或抗磨剂的润滑油配方而言，在发动机以2000转/分钟(RPM)运转和18巴的制动平均有效压力(BMEP)的基础上，基于标准化低速早燃(LSPI)计数/25,000个发动机循环，发动机与使用的润滑油含有不同于所述至少一种清净剂和所述至少一种含锌化合物或抗磨剂的次要组分并且其在所述润滑油中的量不同于所述至少一种清净剂和所述至少一种含锌化合物或抗磨剂的量的发动机中达到的低速早燃性能相比较，表现出低速早燃减少大于约50%，优选大于约75%，并更优选大于约95%。

[0137] 还有，对于本公开的含有至少一种清净剂、至少一种含锌化合物或抗磨剂和至少一种含硼化合物的润滑油配方而言，发动机以2000转/分钟(RPM)运转和18巴的制动平均有效压力(BMEP)的基础上，基于标准化低速早燃(LSPI)计数/25,000个发动机循环，发动机与使用的润滑油含有不同于所述至少一种清净剂、所述至少一种含锌化合物或抗磨剂和所述至少一种含硼化合物的次要组分并且其在所述润滑油中的量不同于所述至少一种清净剂、所述至少一种含锌化合物或抗磨剂和所述至少一种含硼化合物的量的发动机中达到的低速早燃性能相比较，表现出低速早燃减少大于约50%，优选大于约75%，并更优选大于约95%。

[0138] 优选地，具有所述R^1和R^2伯或仲烷基基团的二烷基二硫代磷酸锌化合物，其中R^1和R^2伯或仲烷基基团衍生自2-丙醇、2-丁醇(2-C4)、1-异丁醇或正戊醇，以基于所述润滑油的总重量从约0.1重量%至约5.0重量%、优选从约0.1至约1.2重量%、并更优选从约0.2至约0.8重量%的量存在。

[0139] 本公开的润滑油中的所述含锌化合物或抗磨剂浓度，基于所述润滑油的总重量，可以范围从约0.1至约5.0重量%，优选约0.2至2.0重量%，并更优选从约0.2重量%至约1.0重量%。

[0140] 在镁清净剂和含硼添加剂存在下，只需要少量的ZDDP就产生异常低的LSPI计数。在含镁和硼化合物这样的存在下，少至0.1%至1.0%ZDDP(100ppm P至1000ppm P-发动机调配油中的磷)就会提供意想不到的LSPI性能改善。在较高的灰分水平和较高的TBN水平下，1.1至4.0%的ZDDP水平就可以提供意想不到的LSPI性能改善。对于SAE xW-40和xW-50

油(x＝0,5,10,15)而言,1.1至4.0％的ZDDP水平对于提供意想不到的LSPI性能改善尤为有用。

[0141] 其他添加剂

[0142] 可用于本公开中的调配润滑油可以另外含有一种或多种其他常用的润滑油性能添加剂,包括但不限于其他抗磨剂、其他分散剂、其他清净剂、腐蚀抑制剂、防锈剂、金属钝化剂、极压添加剂、防卡咬剂、蜡改性剂、粘度指数改进剂、粘度调节剂、降滤失添加剂、密封相容剂、摩擦改性剂、润滑性剂、抗污剂、发色剂、消泡剂、破乳剂、乳化剂、增稠剂、润湿剂、胶凝剂、胶粘剂、着色剂、及其他。对于许多常用添加剂的综述,参见Klamann,《润滑剂和相关产品》(Lubricants and Related Products),Verlag Chemie,Deerfield Beach,FL;ISBN 0-89573-177-0。也参考M.W.Ranney的“《润滑剂添加剂》(Lubricant Additives)”,由Noyes Data Corporation of Parkridge,NJ出版(1973);还参见美国专利No.7,704,930,其公开内容以其整体结合在本文中。这些添加剂通常带有不同量的稀释油交付,所述量可以范围从5重量％至50重量％。

[0143] 在润滑油组合物中结合本公开使用的性能添加剂的类型和定量不受在本文中作为说明而显示的实例的限制。

[0144] 粘度指数改进剂

[0145] 本公开的润滑油组合物中可以包括粘度指数改进剂(亦称作VI改进剂、粘度调节剂和粘度改进剂)。

[0146] 粘度指数改进剂提供给润滑剂高和低温可操作性。这些添加剂赋予在升高的温度下的剪切稳定性和在低温下合格的粘度。

[0147] 合适的粘度指数改进剂包括高分子量烃、聚酯和兼具粘度指数改进剂和分散剂两种作用的粘度指数改进剂分散剂。这些聚合物的典型分子量在约10,000至1,500,000之间,更通常约20,000至1,200,000,并更加通常在约50,000和1,000,000之间。

[0148] 合适的粘度指数改进剂的实例是甲基丙烯酸酯、丁二烯、烯烃或烷基化苯乙烯的线性或星形聚合物和共聚物。聚异丁烯是常用的粘度指数改进剂。另一种合适的粘度指数改进剂是聚甲基丙烯酸酯(例如,各种链长的甲基丙烯酸烷基酯的共聚物),它的一些制剂还充当倾点下降剂。其他合适的粘度指数改进剂包括乙烯和丙烯的共聚物、苯乙烯和异戊二烯的氢化嵌段共聚物、和聚丙烯酸酯(例如,各种链长的丙烯酸酯的共聚物)。具体实例包括50,000至200,000分子量的基于苯乙烯-异戊二烯或苯乙烯-丁二烯的聚合物。

[0149] 烯烃共聚物,可从Chevron Oronite Company LLC以商品名“PARATONE®”(例如“PARATONE®8921”和“PARATONE®8941”);从Afton Chemical Corporation以商品名“HiTEC®”(例如“HiTEC®5850B”;和从The Lubrizol Corporation以商品名“Lubrizol®7067C”商购。聚异戊二烯聚合物可从Infineum International Limited例如以商品名“SV 200”商购;二烯-苯乙烯共聚物可从Infineum International Limited例如以商品名“SV 260”商购。

[0150] 在本公开的一种实施方式中,基于所述调配油或发动机润滑油的总重量,所述粘度指数改进剂的使用量可以小于约2.0重量％,优选小于约1.0重量％,并更优选小于约0.5重量％。粘度改进剂通常作为在大量稀释油中的浓缩物添加。

[0151] 在本公开的另一种实施方式中,基于所述调配油或发动机润滑油的总重量,所述

粘度指数改进剂的使用量可以从0.25至约2.0重量%，优选0.15至约1.0重量%，并更优选0.05至约0.5重量%。

[0152] 抗氧化剂

[0153] 抗氧化剂阻碍基础油在服务期间的氧化降解。这样的降解可能导致在金属表面上的沉积物、油泥的存在、或润滑剂的粘度增加。本领域技术人员知道多种多样可用于润滑油组合物中的氧化抑制剂。参见，例如，前面引用的Klamann，《润滑剂和相关产品》，以及美国专利No.4,798,684和5,084,197。

[0154] 可用的抗氧化剂包括受阻酚。这些酚类抗氧化剂可以是无灰的(无金属)酚类化合物或者某些酚类化合物的中性或碱性金属盐。典型的酚类抗氧化剂化合物是受阻酚，其是含有空间位阻的羟基基团的酚，这些包括其中羟基基团在彼此的邻或对位的二羟基芳基化合物的那些衍生物。典型的酚类抗氧化剂包括被C_6+烷基基团取代的受阻酚和这些受阻酚的亚烷基偶联的衍生物。这种类型的酚类材料的实例2-叔丁基-4-庚基酚；2-叔丁基-4-辛基酚；2-叔丁基-4-十二烷基酚；2,6-二叔丁基-4-庚基酚；2,6-二叔丁基-4-十二烷基酚；2-甲基-6-叔丁基-4-庚基酚；和2-甲基-6-叔丁基-4-十二烷基酚。其他可用的受阻单酚类抗氧化剂可以包括例如受阻的2,6-二烷基酚类丙酸酯衍生物。双酚类抗氧化剂也可以有利地结合本公开使用。邻位偶联的酚的实例包括：2,2'-双(4-庚基-6-叔丁基酚)；2,2'-双(4-辛基-6-叔丁基酚)；和2,2'-双(4-十二烷基-6-叔丁基酚)。对位偶联的双酚包括例如4,4'-双(2,6-二叔丁基酚)和4,4'-亚甲基-双(2,6-二叔丁基酚)。

[0155] 也可以使用有效量的一种或多种催化性抗氧化剂。所述催化性抗氧化剂包含有效量的a)一种或多种油溶性的多金属有机化合物；和，有效量的b)一种或多种取代的N,N'-二芳基邻苯二胺化合物或c)一种或多种受阻酚化合物；或b)和c)二者的组合。催化性抗氧化剂在美国专利No.8,048,833中更充分描述，所述专利通过引用以其整体在本文中结合。

[0156] 可以使用的非酚类氧化抑制剂包括芳族胺抗氧化剂，并且这些可以就此或与酚类组合使用。非酚类抗氧化剂的典型实例包括：烷基化和非烷基化芳族胺，例如下式的芳族单胺：$R^8R^9R^{10}N$，其中R^8是脂族、芳族或取代芳族基团，R^9是芳族或取代芳族基团，和R^{10}是H、烷基、芳基；或$R^{11}S(O)_xR^{12}$，其中R^{11}是亚烷基、亚烯基、或亚芳烷基基团，R^{12}是较高级烷基基团、或者烯基、芳基或烷芳基基团，并且x是0、1或2。所述脂族基团R^8可以含有从1至20个碳原子，并优选含有从6至12个碳原子。所述脂族基团是饱和脂族基团。优选地，R^8和R^9二者都是芳族或取代芳族基团，并且所述芳族基团可以是稠环芳族基团，例如萘基。芳族基团R^8和R^9可以与其他基团例如S连在一起。

[0157] 典型的芳族胺抗氧化剂具有至少6个碳原子的烷基取代基基团。脂族基团的实例包括己基、庚基、辛基、壬基和癸基。一般地，所述脂族基团不会含有多于14个碳原子。可用于本组合物中的胺抗氧化剂的一般类型包括二苯胺、苯基萘胺、吩噻嗪、亚氨基二苄和二苯基苯二胺。两种或更多种芳族胺的混合物也是可用的。也可以使用聚合胺抗氧化剂。可用于本公开中的芳族胺抗氧化剂的具体实例包括：p,p'-二辛基二苯胺；叔辛基苯基-α萘胺；苯基-α萘胺；和对辛基苯基-α萘胺。

[0158] 硫化烷基酚及其碱金属或碱土金属盐也是可用的抗氧化剂。

[0159] 优选的抗氧化剂包括受阻酚、芳基胺。这些抗氧化剂可以按类型单独地或彼此组合使用。这样的添加剂的使用量可以是0.01至5重量%，优选0.01至约2重量%，更优选零至

约1.5重量%，更优选零至小于1重量%。

[0160] 倾点下降剂(PPD)

[0161] 如果需要，可以向本公开的组合物添加常规的倾点下降剂(亦称润滑油流动改进剂)。这些倾点下降剂可以添加到本公开的润滑组合物中以降低所述流体会流动或能倾倒的最低温度。合适的倾点下降剂的实例包括聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚芳基酰胺、卤代石蜡和芳族化合物的缩合产物、羧酸乙烯酯聚合物、以及二烷基富马酸酯、脂肪酸的乙烯基酯和烯丙基乙烯基醚的三元共聚物。美国专利No.1,815,022;2,015,748;2,191,498;2,387,501;2,655,479;2,666,746;2,721,877;2,721,878;和3,250,715描述了可用的倾点下降剂和/或其制备。这样的添加剂的使用量可以是约0.01至5重量%，优选约0.01至1.5重量%。

[0162] 密封相容剂

[0163] 密封相容剂通过在弹性体中引起流体或物理改变的化学反应，有助于膨胀弹性体密封件。润滑油合适的密封相容剂包括有机磷酸酯、烷氧基环丁砜、芳酯、芳烃、酯(例如，邻苯二甲酸丁基苄酯)和聚丁烯基琥珀酸酐。这样的添加剂的使用量可以是约0.01至3重量%，优选约0.01至2重量%。

[0164] 消泡剂

[0165] 消泡剂可以有利地添加给润滑剂组合物。这些试剂阻碍形成稳定的泡沫。有机硅和有机聚合物是典型的消泡剂。例如，聚硅氧烷，如硅油或聚二甲基硅氧烷，提供消泡性质。消泡剂是可商购的，并可以与其他添加剂例如破乳剂一起以常规的少量使用；通常这些添加剂的合并量小于1重量%并经常小于0.1重量%。

[0166] 抑制剂和防锈添加剂

[0167] 防锈添加剂(或腐蚀抑制剂)是保护被润滑的金属表面抵御水或其他污染物的化学侵蚀的添加剂。多种多样的这些添加剂是可商购的。

[0168] 一种类型的防锈添加剂是优先润湿金属表面、用油膜保护它的极性化合物。另一种类型的防锈添加剂通过在油包水乳液中结合水来吸收水，使得只有油接触金属表面。又一种类型的防锈添加剂化学粘附于金属，产生非反应性表面。合适的添加剂的实例包括二硫代磷酸锌、金属酚盐、碱性金属磺酸盐、脂肪酸和胺。这样的添加剂的使用量可以是约0.01至5重量%，优选约0.01至1.5重量%。

[0169] 摩擦改进剂

[0170] 摩擦改进剂是能改变被任何润滑剂或含有这类材料的流体润滑的表面的摩擦系数的任何材料。摩擦改进剂，亦称减摩剂，或润滑性剂或油性剂，和改变基础油、调配润滑剂组合物或功能流体的性能以改进被润滑的表面的摩擦系数的其他这样的作用剂，如果需要的话，可以有效地结合本公开的基础油或润滑剂组合物使用。降低摩擦系数的摩擦改进剂与本公开的基础油和润滑油组合物相结合是特别有利的。

[0171] 说明性的摩擦改进剂可以包括，例如，有机金属化合物或材料，或其混合物。说明性的可用于本公开的发动机润滑油配方中的有机金属摩擦改进剂包括，例如，钼胺、钼二胺、有机钨酸盐、二硫代氨基甲酸钼、二硫代磷酸钼、钼胺络合物、羧酸钼等，及其混合物。类似的钨基化合物可以是优选的。

[0172] 其他说明性的可用于本公开的发动机润滑油配方中的摩擦改进剂包括，例如，烷

氧基化脂肪酸酯、烷醇酰胺、多元醇脂肪酸酯、硼酸化甘油脂肪酸酯、脂肪醇醚、及其混合物。

[0173] 说明性的烷氧基化脂肪酸酯包括，例如，聚氧乙烯硬脂酸酯、脂肪酸聚乙二醇酯等。这些可以包括聚氧丙烯硬脂酸酯、聚氧丁烯硬脂酸酯、聚氧乙烯异硬脂酸酯、聚氧丙烯异硬脂酸酯、聚氧乙烯棕榈酸酯等。

[0174] 说明性的烷醇酰胺包括，例如，月桂酸二乙基烷醇酰胺、棕榈酸二乙基烷醇酰胺等。这些可以包括油酸二乙基烷醇酰胺、硬脂酸二乙基烷醇酰胺、油酸二乙基烷醇酰胺、聚乙氧基化烃基酰胺、聚丙氧基化烃基酰胺等。

[0175] 说明性的多元醇脂肪酸酯包括，例如，甘油单油酸酯、饱和单、二和三甘油酯、甘油单硬脂酸酯等。这些可以包括多元醇酯、含羟基多元醇酯等。

[0176] 说明性的硼酸化甘油脂肪酸酯包括，例如，硼酸化甘油单油酸酯、硼酸化饱和单、二和三甘油酯、硼酸化甘油单硬脂酸酯等。除甘油多元醇之外，这些还可以包括三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨聚糖等。这些酯可以是多元醇单羧酸酯、多元醇二羧酸酯、和有时多元醇三羧酸酯。可以优选甘油单油酸酯、甘油二油酸酯、甘油三油酸酯、甘油单硬脂酸酯、甘油二硬脂酸酯、和甘油三硬脂酸酯和相应的甘油单棕榈酸酯、甘油二棕榈酸酯和甘油三棕榈酸酯，以及各自的异硬脂酸酯、亚油酸酯等等。有时，可以优选所述甘油酯以及含有任何这些的混合物。可以优选多元醇的乙氧基化、丙氧基化、丁氧基化脂肪酸酯，尤其是使用甘油作为基础多元醇的。

[0177] 说明性的脂肪醇醚包括，例如，硬脂基醚、肉豆蔻基醚等。醇，包括碳数从C_3至C_{50}的那些，可以被乙氧基化、丙氧基化或丁氧基化，以形成相应的脂肪烷基醚。所述基础醇部分可以优选是硬脂基、肉豆蔻基、C_{1r} C_{13}烃、油烯基、异硬脂基等。

[0178] 摩擦改进剂的可用浓度可以范围从0.01重量％至5重量％，或约0.1重量％至约2.5重量％，或约0.1重量％至约1.5重量％，或约0.1重量％至约1重量％。含钼材料的浓度经常按照Mo金属浓度描述。有利的Mo浓度可以范围从25ppm至700ppm或更多，并且优选范围经常是50-200ppm。所有类型的摩擦改进剂可以单独或以与本公开的材料的混合物使用。经常，两种或更多种摩擦改进剂的混合物，或摩擦改性剂与别的表面活性材料的混合物，也是可取的。

[0179] 当润滑油组合物含有一种或多种上述添加剂时，所述添加剂以足以使其执行它的预定功能的量掺合到所述组合物中。可用于本公开中的这样的添加剂的典型量在下面表1中显示。

[0180] 要注意，许多添加剂是作为带有一定量基础油稀释剂的含有一种或多种添加剂在一起的浓缩物从添加剂制造商那里运来的。因此下面表中的重量计量，以及在其中提到的其他量，是指活性成分的量(亦即所述成分的非稀释剂部分)。下面指出的重量百分比(重量％)是基于润滑油组合物的总重量。

[0181] 表2.其他润滑油组分的典型量

化合物	大致 重量%(可用)	大致 重量%(优选)
分散剂	0.1-20	0.1-8
清净剂	0.1-20	0.1-8
摩擦改进剂	0.01-5	0.01-1.5
抗氧化剂	0.1-5	0.1-1.5
倾点下降剂(PPD)	0.0-5	0.01-1.5
消泡剂	0.001-3	0.001-0.15
粘度指数改进剂(基于固体聚合物)	0.1-2	0.1-1
抗磨剂	0.1-2	0.5-1
抑制剂和防锈剂	0.01-5	0.01-1.5

[0182]

[0183] 前述添加剂全部是可商购的材料。这些添加剂可以独立添加，但通常在可以从润滑油添加剂供应商得到的包装中预先组合。已有具有各种成分、比例和特性的添加剂包装，选择适当的包装要考虑必需使用的最终组成。

[0184] 本公开的发动机调配油表现出LSPI基本消除。LSPI基本消除意味着，在发动机以2000转/分钟(RPM)运转和18巴的制动平均有效压力(BMEP)的基础上，基于标准化低速早燃(LSPI)计数/25,000个发动机循环，低速早燃减少大于约95％，或大于约97％，或大于约99％。

[0185] 具有1.2至1.6％或更高的较高灰分水平的发动机调配油结合本公开中公开的其他组分能将LSPI事件数量明显减少96％或更高。具有0.2至1.2％的较低灰分水平的发动机调配油结合本公开中公开的其他组分能完全减掉LSPI事件数量。

[0186] 高度易受低速早燃(LSPI)影响的发动机是在高制动平均有效压力(BMEP)和低发动机转速(RPM)下运转的那些发动机。这包括使用各种燃料包括天然气、汽油、柴油、生物燃料等的内燃发动机。小型化、低转速、被迫感应(例如涡轮增压)的发动机是对在这些发动机状态下运转最易感的，并因此更易受LSPI影响。拥有这些特性的发动机的非限制性实例包括GM Ecotec和Ford EcoBoost发动机系列以及排量从约1L至约6L的其他高BMEP(能够>10巴)发动机以及以包括直列、水平对置(Boxer)和“V”(例如“V8”、“直列3”、“直列4”、“水平对置4”等)的几何构型拥有2-10个之间的燃烧汽缸的发动机。此外，所述发动机的标定和运转设定点可以明显影响LSPI事件的频率和严重性二者。

[0187] 提供以下非限制性实施例来说明本公开。

[0188] 实施例

[0189] 实施例A

[0190] 配方如图1中所述制备。在此使用的所有成分都是可商购的。所述配方中使用I、

II、III、IV和V类基础油料。

[0191] 所述配方中使用的其余成分是粘度指数改进剂、抗氧化剂、分散剂、抗磨剂、倾点下降剂、腐蚀抑制剂、金属钝化剂、密封相容添加剂、消泡剂、抑制剂、防锈添加剂和摩擦改进剂中的一种或多种。

[0192] 对图1中描述的配方进行试验。结果在图2中阐述。硫酸盐灰分试验根据ASTM D874测定。100℃时的运动粘度(mm^2/s)根据ASTM D445测定。诺亚克(Noack)挥发性通过ASTM D5800测定。具体而言，本公开的化合物能在特定温度下(例如，247-249℃，诺亚克条件)在发动机中发挥功能而不挥发。粘度指数根据ASTM D2270测定。

[0193] 不同的发动机机件和控制方案能明显影响LSPI的发生。参见，例如，美国专利申请公布No.2012/1866225和2003/0908070，还有SAE 2012-02-1148、SAE 2011-01-0340和SAE 2011-01-0343，它们全部通过引用结合在本文中。此外，图16显示了从出租车现场试验得到的行驶循环数据。来自不同的原始设备制造商的两种不同的2.0L L4TGDI发动机类型以典型的出租车城市行驶循环行驶2周。利用车辆的OBD-II数据端口收集发动机性能数据并将所述发动机性能数据映射在相应发动机的已发表的发动机扭矩图上。如SAE 2011-01-0339中公布，发动机当它们在超过10巴BMEP和低于3000rpm发动机转速的区域中运转时特别易于LSPI。因此，这些发动机的扭矩图中被这些运转条件界定的任何区域都可能易于LSPI。根据OBD-II数据记录仪的测量数据，可以显示具有不同标定的发动机基于它们如何调谐可以表现出不同的LSPI行为。图16显示了大约1.2百万个数据点，汇总了在2周时期中，两种不同的发动机类型以典型的出租车城市行驶循环的运转。以这种方式观察使用每种发动机类型的几辆出租车。在典型的出租车城市行驶循环中，发动机制造1在LSPI“危险区”平均耗去它运转时间的1.67％，而发动机制造2只平均耗去0.17％，虽然这两种发动机都是2.0L直列4-汽缸TGDI发动机。此外，发动机制造2表现出零LSPI相关的现场故障，而发动机制造1表现出多次LSPI相关的故障。这进一步说明了不同的发动机平台对LSPI的不同响应性。

[0194] 为了本公开的目的，2.0L，4-汽缸TGDI GM Ecotec发动机用于LSPI试验。利用六段试验程序来测定在两种不同规定的发动机负荷和速度条件下发生的LSPI事件数量。每段试验程序包括25,000个发动机循环，其中一个循环对应于曲轴旋转720度。第一组条件是2000RPM和18巴BMEP，以下称为“高负荷”。第二组条件是1500RPM和12.5巴BMEP，以下称为“低负荷”。试验程序包括两段高负荷，继之以两段低负载，继之以两段高负荷。在试验程序开始之前，还进行在2000RPM和4巴BMEP下的30分钟预热。每种被测润滑剂重复这种试验程序四次。LSPI事件只在高负荷段期间计数，利用放置在4个汽缸每一个中的压力传感器来监测峰值汽缸压力。汽缸中的峰值压力超过平均峰值汽缸压力大于4.7个标准偏差、或低于所述平均峰值汽缸压力多于4.7个标准偏差，就被计数为LSPI事件。这样的LSPI试验的结果在图2中阐述。

[0195] 所述试验评价了各种基础油料包括I、II、III、IV和V类基础油料及其混合物对LSPI的影响。图2中的实施例1，其使用III类1，4cSt、IV类1，4cSt、和V类1，4cSt油的组合，代表了图2内所有其他比较所用的基线配方。比较例1显示了只有II类1 4.5cSt基础油的配方，带有<3ppm硫、0.5mmol/kg芳烃和14.2诺亚克，表现了LSPI性能大约等于基线例1。比较例2显示了只有II类2 4.5cSt基础油的配方，具有比II类A高的硫和芳烃含量，意想不到地表现了只有18个计数/25,000个发动机循环的较低LSPI频率。II类2基础油具有比II类1基

础油高的芳烃含量。比较例3，具有99粘度指数、2300ppm硫、605mmol/kg芳烃和29重量％诺亚克，和比较例4，具有97粘度指数、4300ppm硫、514mmol/kg芳烃和26重量％诺亚克，分别使用所有I类1，4cSt和所有I类2，4cSt基础油，并显示LSPI计数减少。比较例5，具有145粘度指数、<3ppm硫、0.2mmol/kg芳烃和6.7重量％诺亚克，和实施例2掺合物，二者都在配方内使用III类基础油料的组合。比较例5使用III类1，4cSt与III类2，6cSt的组合，并达到与基线类似的结果。比较例6掺合物，具有113粘度指数、6ppm硫含量、69mmol/kg芳烃，使用II类3，4cSt油和II类4，5cSt油的组合，并达到了方向性降低的LSPI计数。比较例7掺合物，具有132粘度指数、实际上的0硫、实际上的0芳烃和8重量％诺亚克，使用4cSt和6cSt IV类基础油的组合并显示比基线例1低的LSPI计数。比较例8掺合物，具有126粘度指数、<3ppm硫、1mmol/kg芳烃和14.6重量％诺亚克，使用II类5，4cSt和III类3，4cSt油的组合，得到LSPI计数低于所述基线的配方。实施例2在所述配方内使用两种粘度的III+类基础油并具有意想不到的LSPI减少。比较例9，具有143粘度指数、实际上的0硫、实际上的0芳烃和2重量％诺亚克，和比较例10，具有132粘度指数、实际上的0硫、实际上的0芳烃和12.5重量％诺亚克，所述掺合物分别使用IV类2，6cSt和II类6，6cSt基础油。这两种配方显示与所述基线掺合物类似的LSPI性能。比较例11，具有111粘度指数、4ppm硫、38mmol/kg芳烃和8.7重量％诺亚克，使用III类1，4cSt、V类1，4cSt和V类2，5cSt基础油的组合并显示较高的LSPI计数。实施例3使用III类1，4cSt、IV类1，4cSt和V类1，4cSt，与所述基线相比减少了LSPI计数。在图1和2中公开的所有配方在所述配方的其余部分中共有相同处理率的相同添加剂。

[0196] 实施例B

[0197] 配方如图1中所述制备。在此使用的所有成分都是可商购的。所述配方中使用III、IV和V类基础油料。

[0198] 所述配方中使用的清净剂是中TBN水杨酸钙(水杨酸钙1)和低TBN水杨酸钙(水杨酸钙2)。

[0199] 所述配方中使用的其余成分是粘度指数改进剂、抗氧化剂、分散剂、抗磨剂、倾点下降剂、腐蚀抑制剂、金属钝化剂、密封相容添加剂、消泡剂、抑制剂、防锈添加剂和摩擦改进剂中的一种或多种。

[0200] 对图3中描述的配方进行试验。结果在图3中阐述。硫酸盐灰分试验根据ASTM D874测定。钙和锌含量根据ASTM D6443测定。利用2.0L，4-汽缸TGDI GM Ecotec发动机，根据实施例1中描述的程序，对配方进行LSPI试验。

[0201] 所述试验评价硫酸盐灰分对LSPI的影响。如图3所示，随着以重量百分比计的计算的硫酸盐灰分含量从0.8增加到1.6，LSPI计数从7增加到44。图3呈现了在这些研究内用于对所有其他掺合物进行比较的基线配方。所有与所述基线的比较回头参考图3中适当灰分水平的掺合物。为了证明发明构思，在恒定的硫酸盐灰分水平下进行比较，以比较各基础油料或添加剂的效应。可变的灰分水平还用于显示发明构思的效用。

[0202] 实施例C

[0203] 配方如图4中所述制备。在此使用的所有成分都是可商购的。所述配方中使用III、IV和V类基础油料。

[0204] 所述配方中使用的清净剂是中TBN烷基水杨酸钙(水杨酸钙1，其含有7.3％Ca并具有约200的TBN)、低TBN烷基水杨酸钙(水杨酸钙2，其含有2.3％Ca和约65TBN)、高TBN烷基磺

酸钙(磺酸钙1,其含有11.6%Ca和约300TBN)、低TBN烷基磺酸钙(磺酸钙2,其含有2.0%Ca和约8TBN)、中TBN烷基酚钙(酚钙1,其含有5.5%Ca和约150TBN)、和高TBN烷基磺酸镁(磺酸镁1,其含有9.1%Mg和约400TBN)。所述TBN范围规定为:低TBN约0至100,中TBN约100至200、和高TBN约200至高达600。

[0205] 所述配方中使用的其余成分是粘度指数改进剂、抗氧化剂、分散剂、抗磨剂、倾点下降剂、腐蚀抑制剂、金属钝化剂、密封相容添加剂、消泡剂、抑制剂、防锈添加剂和摩擦改进剂中的一种或多种。

[0206] 对图4中描述的配方进行试验。结果在图4中阐述。硫酸盐灰分试验根据ASTM D874测定。钙和锌含量根据ASTM D6443测定。清净剂TBN根据ASTM D2896测定。利用2.0L,4-汽缸TGDI GM Ecotec发动机,根据实施例1中描述的程序,对配方进行LSPI试验。

[0207] 所述试验评价清净剂化学对LSPI的影响。如图4所示,磺酸钙制剂意想不到地表现出比水杨酸钙低的LSPI计数,酚钙清净剂显示与水杨酸钙相等的LSPI计数,和磺酸镁清净剂令人惊讶地显示极低至无的LSPI计数。图4中的前三列代表图3的制剂并包括在内充当给定的硫酸盐灰分水平的基线。实施例4用磺酸钙1和磺酸钙2代替实施例1中的水杨酸钙1和水杨酸钙2,灰分水平1.2重量%。实施例4的结果显示LSPI计数从混合水杨酸钙清净剂体系到混合磺酸钙清净剂体系的意想不到的减少;从实施例1中的27个LSPI计数至实施例4中的只有21个LSPI计数,降低超过20%。比较例15用酚钙清净剂代替实施例1中的水杨酸钙1和水杨酸钙2。调节所述酚钙清净剂的处理率,使得所有制剂在相等的硫酸盐灰分水平下比较。比较例15的结果没有显示出酚钙和水杨酸钙清净剂体系之间LSPI计数的显著差异。实施例6和实施例5二者用磺酸镁清净剂代替比较例12和比较例13中的水杨酸钙清净剂体系。实施例6具有0.8重量%的硫酸盐灰分,与比较例12相同。所述结果显示明确并且令人惊讶的的LSPI消除。在比较例12有7个LSPI计数时,实施例6表现出0个LSPI事件,LSPI计数减少100%。实施例5具有非常相似并且令人惊讶的结果。当与硫酸盐灰分含量与实施例5相同的比较例13相比时,LSPI计数从44个减少到只有2个事件,或超过95%,在实施例5中实际上消除了LSPI。磺酸镁清净剂体系的意外效益在本评价中测试的所有其他体系上都清楚看到。最后,实施例11和实施例12还说明了利用磺酸镁清净剂当与含钙清净剂相结合时的LSPI减轻效果。实施例12与实施例1和比较例15比较显示,当掺合到恒定的硫酸盐灰分时,使用有些磺酸镁清净剂降低了只使用水杨酸钙或酚钙清净剂的掺合物的最高LSPI事件频率。这些实例显示,磺酸镁清净剂意想不到地将LSPI事件从27个事件(如实施例1和比较例15)减少到只有1个事件(实施例11)。此外,实施例12与比较例13比较还证明,磺酸镁清净剂可以与水杨酸钙清净剂组合使用,在高水平硫酸盐灰分下,与只含水杨酸钙清净剂的掺合物相比较,减少了LSPI频率。在此,LSPI事件的数量从44个事件(比较例13)减少到13个事件(实施例12),同时总硫酸盐灰分保持恒定。意想不到地,使用磺酸镁与磺酸钙比使用磺酸镁与酚钙和/或水杨酸钙清净剂在改善LSPI性能上更优选。

[0208] 实施例D

[0209] 配方如图5中所述制备。在此使用的所有成分都是可商购的。所述配方中使用III、IV和V类基础油料。

[0210] 所述配方中使用的清净剂是中TBN水杨酸钙(水杨酸钙1)、低TBN水杨酸钙(水杨酸钙2)、高TBN磺酸钙(磺酸钙1)、低TBN磺酸钙(磺酸钙2)和高TBN磺酸镁。

[0211] 所述配方中使用的抗磨剂是衍生自仲醇的ZDDP(其含有10重量%磷并从混合C3和C6仲醇制备)和衍生自伯醇的ZDDP(其含有7重量%磷并从C8伯醇制备)。另外,所述配方中使用只有锌和只有磷的抗磨添加剂。

[0212] 所述配方中使用的其余成分是粘度指数改进剂、抗氧化剂、分散剂、抗磨剂、倾点下降剂、腐蚀抑制剂、金属钝化剂、密封相容添加剂、消泡剂、抑制剂、防锈添加剂和摩擦改进剂中的一种或多种。

[0213] 对图5中描述的配方进行试验。结果在图6中阐述。硫酸盐灰分试验根据ASTM D874测定。钙、镁、锌和磷含量根据ASTM D6443测定。利用2.0L,4-汽缸TGDI GM Ecotec发动机,根据实施例1中描述的程序,对配方进行LSPI试验。

[0214] 所述试验评价镁和衍生自仲醇的ZDDP对LSPI的影响。如图6所示,使用仲醇衍生的ZDDP抗磨剂意想不到地比使用伯醇衍生的ZDDP更有益。更具体而言,实施例1和比较例16在相同的硫酸盐灰分和氮含量下,比较了使用仲醇衍生的ZDDP对比伯醇衍生的ZDDP。结果令人惊讶地显示,与有34个LSPI事件的比较例16相比,实施例1只有27个LSPI事件。因此,在相同的硫酸盐灰分水平下,从伯醇衍生的ZDDP体系(比较例16)转换到仲醇ZDDP体系(实施例1),意想不到地得到LSPI计数减少20%。比较例17和比较例18进一步评价了ZDDP对LSPI计数的影响。比较例17只使用锌源,没有磷酸盐组分,而比较例18只使用磷酸盐源,没有锌组分。这些掺合物的结果显示,来自只有锌源的LSPI明显减少,而只有磷酸盐源的LSPI性能减弱。实施例6和实施例5对此更进一步,显示使用仲醇衍生的ZDDP和磺酸镁清净剂体系二者对LSPI性能的效益。如结果指出,使用磺酸镁清净剂体系和仲醇衍生的ZDDP抗磨剂的组合,可以减少、几乎消除LSPI计数。实施例7显示了将ZDDP处理提升到3.75重量%的高水平防磨处理率的影响。结果指出,增加防磨处理率明显降低LSPI性能,但有这样高水平的ZDDP的润滑剂配方在某些应用中可能是潜在不太可取的。因此,特定的清净剂和抗磨剂的组合是图6内最独特的。可取的([Mg]+[Ca])/([Zn]+[P])的总浓度比率是约0.4至3.7,更优选约1.5至3.7。

[0215] 实施例E

[0216] 配方如图7中所述制备。在此使用的所有成分都是可商购的。所述配方中使用III、IV和V类基础油料。

[0217] 所述配方中使用的清净剂是中TBN水杨酸钙(水杨酸钙1)、低TBN水杨酸钙(水杨酸钙2)、高TBN磺酸钙(磺酸钙1)、低TBN磺酸钙(磺酸钙2)和高TBN磺酸镁。所述TBN范围规定为:低TBN约0至100,中TBN约100至200,和高TBN约200至高达600。

[0218] 所述配方中使用的分散剂是硼酸化琥珀酰亚胺和高分子量琥珀酰亚胺。

[0219] 所述配方中使用的抗磨剂是衍生自仲醇的ZDDP和衍生自伯醇的ZDDP。

[0220] 所述配方中使用的其余成分是粘度指数改进剂、抗氧化剂、分散剂、抗磨剂、倾点下降剂、腐蚀抑制剂、金属钝化剂、密封相容添加剂、消泡剂、抑制剂、防锈添加剂和摩擦改进剂中的一种或多种。

[0221] 对图7中描述的配方进行试验。结果在图8中阐述。硫酸盐灰分试验根据ASTM D874测定。钙、镁、硼、锌和磷含量根据ASTM D6443测定。氮含量根据ASTM D3228测定。利用2.0L,4-汽缸TGDI GM Ecotec发动机,根据实施例1中描述的程序,对配方进行LSPI试验。

[0222] 所述试验评价三种添加剂体系(即清净剂、分散剂和抗磨剂)对LSPI的影响。如图8

所示，在对含有非硼酸化分散剂的配方和对含有非硼酸化分散剂和硼酸化分散剂的混合物的配方测量LSPI的情况下，使用硼酸化琥珀酰亚胺分散剂具有超过高分子量琥珀酰亚胺分散剂的独特的LSPI效益。比较例19、实施例1和实施例8显示增加硼含量对LSPI性能的影响。随着硼含量从0增加到240、到507ppm，LSPI计数从46降至27、至24。这是以只有约240ppm硼降低了40％和以约507ppm硼降低了48％。硼在降低LSPI频率中的效益表示了在图7和8中呈现的显著的和意想不到的发现结果。实施例6和实施例5展现了磺酸镁清净剂与双分散剂体系和仲醇衍生的ZDDP的独特组合。所述双分散剂体系含有硼源。通过与实施例4比较，显示了这种组合的独特性，实施例4使用了不同的磺酸钙基清净剂体系并具有最坏的LSPI计数。比较例16证明了使用伯醇衍生的ZDDP对LSPI性能的有害效应，并因此强化了仲醇衍生的ZDDP的效益。显示出使用磺酸镁清净剂与仲醇衍生的ZDDP和硼酸化分散剂即使不是消除也显著减少LSPI。可取的([Mg]+[Ca]+[Zn]+[P])/([B]+[N]$_{分散剂}$)的总浓度比率是约2.5至7，更优选约3.3至5。实施例1与实施例11比较还证明了纳入硼酸化分散剂与仲醇衍生的ZDDP和磺酸镁清净剂与水杨酸钙清净剂的组合这种途径的效用。实施例11显示了与比较例19相比LSPI减少98％。

[0223] 实施例F

[0224] 配方如图9中所述制备。在此使用的所有成分都是可商购的。所述配方中使用II、III和IV类基础油料。

[0225] 所述配方中使用的清净剂是中TBN水杨酸钙(水杨酸钙1)、低TBN水杨酸钙(水杨酸钙2)、高TBN水杨酸钙(水杨酸钙3)和高TBN磺酸镁。

[0226] 所述配方中使用的分散剂是硼酸化琥珀酰亚胺(其包含硼酸化聚异丁烯琥珀酰亚胺，B/N比率等于约0.5)、高分子量琥珀酰亚胺(高MW琥珀酰亚胺分散剂1，其包含碳酸乙烯酯封端的双聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂，总氮约1％)和高分子量琥珀酰亚胺(高MW琥珀酰亚胺分散剂2，其包含双聚异丁烯琥珀酰亚胺，总氮约1.2％)。

[0227] 所述配方中使用的抗磨剂是衍生自仲醇的ZDDP，或伯和仲醇衍生的ZDDP并且主要由仲醇组成的混合物。

[0228] 所述配方中使用的其余成分是粘度指数改进剂、抗氧化剂、分散剂、抗磨剂、倾点下降剂、腐蚀抑制剂、金属钝化剂、密封相容添加剂、消泡剂、抑制剂、防锈添加剂和摩擦改进剂中的一种或多种。

[0229] 对图9中描述的配方进行试验。结果在图9中阐述。硫酸盐灰分试验根据ASTM D874测定。钙、镁、硼、锌和磷含量根据ASTM D6443测定。氮含量根据ASTM D3228测定。在生产车辆(production vehicles)中以现场试验方案对配方进行LSPI试验，以证明实际应用影响。所有油在具有2.0L现代涡轮增压的汽油直喷发动机的车辆中试验。所述车辆以15,000试验里程的换油期运行。所述车辆在城市类型的行驶环境中运行大部分时间，频繁的启动和止动增加了对发动机油的严格度。

[0230] 所述试验在出租车现场试验中评价三种添加剂体系(即清净剂、分散剂和抗磨剂)对LSPI的影响。如图9所示，在使用磺酸镁、具有硼源的双分散剂体系和仲醇衍生的ZDDP的组合的润滑剂配方，即实施例9和10中，发生了令人惊讶的通过LSPI的结果。失败的结果，其表示发动机未能按设计发挥功能并且经常导致发动机零部件损坏，使用了水杨酸钙清净剂体系，不存在硼源(比较例20、21和22)。所述失败结果严重影响了发动机正常发挥功能的能

力并且甚至在发动机中造成灾难性故障。使用磺酸镁清净剂、有硼源的双分散剂体系和仲醇衍生的ZDDP，令人惊讶地没有产生任何发动机故障。这些现场试验结果表明，所述润滑剂配方化学的独特组合不仅适用于发动机试验，而且适用于这些发动机和可能其他发动机的实际运转。

[0231] 实施例G

[0232] 图10和11中的发动机润滑油配方是添加剂和基础油料的组合并预期具有7.5-8.5cSt左右的100℃时运动粘度和2.5至2.9cP左右的150℃时高温高剪切($10^{-6}s^{-1}$)粘度。实施例P1、P2、P3的发动机润滑油配方预计硼与分散剂氮比率分别为0.05、0.15和0.51。这些配方中的总硼含量预计范围从50ppm至800ppm。([Mg]+[Ca])/([B]+[N]$_{分散剂}$)比率预计范围从实施例P3的1.28至实施例P1的2.91。类似地，([Zn]+[P])/([B]+[N]$_{分散剂}$)比率预计范围从实施例P3的0.71和实施例P1的1.62。最后，实施例P1、P2和P3的([Mg]+[Ca]+[Zn]+[P])/([B]+[N]$_{分散剂}$)比率，预计在1.99和4.53之间。实施例P4和P5的发动机润滑油配方预计具有300ppm至600ppm的镁含量。类似地，实施例P6、P7和P8的发动机润滑油配方预计具有约300ppm至900ppm的镁含量以及实施例P6的约0.12至实施例P8的1.21的镁钙比率。同时，这些实施例的TBN从实施例P8的6.8至实施例P6的P9变化。类似地，实施例P4、P5和P6中的硫酸盐灰分含量从0.3重量％至1.2重量％灰分变化。图10和11中鉴定的其他比率也如在其中所指出的那样改变。实施例P9和P10的发动机润滑油配方预计在恒定的TBN下分别具有约0.06和3的镁钙比率。实施例P11、P12和P13的发动机润滑油配方预计具有范围从实施例P13的约96ppm至实施例P11的约635ppm的锌含量。实施例P11、P12和P13的发动机润滑油配方预计具有范围从实施例P13的约87ppm至实施例P11的约570ppm的磷含量。([Mg]+[Ca])/([Zn]+[P])比率范围从实施例P11的约2.5至实施例P13的16.5。([Zn]+[P])/([B]+[N]$_{分散剂}$)比率范围从实施例P11的约1至实施例P13的0.15。([Mg]+[Ca]+[Zn]+[P])/([B]+[N]$_{分散剂}$)比率范围从c实施例P11的约3.4至c实施例P13的2.6。

[0233] 实施例H

[0234] 图12和13中的发动机润滑油配方是添加剂和基础油料的组合并预期具有5.5-7.5cSt左右的100℃时运动粘度和2至2.5cP左右的150℃时高温高剪切($10^{-6}s^{-1}$)粘度。实施例P14、P15、P16的发动机润滑油配方预计硼与分散剂氮比率分别为0.05、0.15和0.51。这些配方中的总硼含量预计范围从50ppm至800ppm。([Mg]+[Ca])/([B]+[N]$_{分散剂}$)比率预计范围从实施例P16的1.28至实施例P14的2.91。类似地，([Zn]+[P])/([B]+[N]$_{分散剂}$)比率预计范围从实施例P16的0.71和实施例P14的1.62。最后，实施例P14、P15和P16的([Mg]+[Ca]+[Zn]+[P])/([B]+[N]$_{分散剂}$)比率，预计在1.99和4.53之间。实施例P17和P18的发动机润滑油配方预计具有300ppm至600ppm的镁含量。类似地，实施例P19、P20和P21的发动机润滑油配方预计具有约300ppm至900ppm的镁含量以及实施例P19的约0.12至实施例P21的1.21的镁钙比率。同时，这些实施例的TBN从实施例P21的6.8至实施例P19的9变化。类似地，实施例P17、P18和P19中的硫酸盐灰分含量从0.3重量％至1.2重量％灰分变化。图12和13中鉴定的其他比率也如在其中所指出的那样改变。实施例P22和P23的发动机润滑油配方预计在恒定的TBN下分别具有约0.06和3的镁钙比率。实施例P24、P25和P26的发动机润滑油配方预计具有范围从实施例P26的约96ppm至实施例P24的约635ppm的锌含量。实施例P24、P25和P26的发动机润滑油配方预计具有范围从实施例P26的约87ppm至实施例P24的约570ppm的磷含量。([Mg]

+[Ca])/([Zn]+[P])比率范围从实施例P24的约2.5至实施例P26的16.5。([Zn]+[P])/([B]+[N]$_{分散剂}$)比率范围从实施例P24的约1至实施例P26的0.15。([Mg]+[Ca]+[Zn]+[P])/([B]+[N]$_{分散剂}$)比率范围从实施例P24的约3.4至实施例P26的2.6。

[0235] 实施例I

[0236] 图14和15中的发动机润滑油配方是添加剂和基础油料的组合并预期具有9-11cSt左右的100℃时运动粘度和2.9至3.4cP左右的150℃时高温高剪切($10^{-6}s^{-1}$)粘度。实施例P27、P28和P29的发动机润滑油配方预计硼与分散剂氮比率分别为0.05、0.15和0.51。这些配方中的总硼含量预计范围从50ppm至800ppm。([Mg]+[Ca])/([B]+[N]$_{分散剂}$)比率预计范围从实施例P29的1.28至实施例P27的2.91。类似地,([Zn]+[P])/([B]+[N]$_{分散剂}$)比率预计范围从实施例P29的0.71和实施例P27的1.62。最后,实施例P27、P28和P29的([Mg]+[Ca]+[Zn]+[P])/([B]+[N]$_{分散剂}$)比率,预计在1.99和4.53之间。实施例P30和P31的发动机润滑油配方预计具有300ppm至600ppm的镁含量。类似地,实施例P32、P33和P34的发动机润滑油配方预计具有约300ppm至900ppm的镁含量以及实施例P32的约0.12至实施例P34的1.21的镁钙比率。同时,这些实施例的TBN从实施例P34的6.8至实施例P32的9变化。类似地,实施例P30、P31、P32中的硫酸盐灰分含量从0.3重量%至1.2重量%灰分变化。图14和15中鉴定的其他比率也如在其中所指出的那样改变。实施例P35和P36的发动机润滑油配方预计在恒定的TBN下分别具有约0.06和3的镁钙比率。实施例P37、P38和P39的发动机润滑油配方预计具有范围从实施例P39的约96ppm至实施例P37的约635ppm的锌含量。实施例P37、P38和P39的发动机润滑油配方预计具有范围从实施例P39的约87ppm至实施例P37的约570ppm的磷含量。([Mg]+[Ca])/([Zn]+[P])比率范围从实施例P37的约2.5至实施例P39的16.5。([Zn]+[P])/([B]+[N]$_{分散剂}$)比率范围从实施例P37的约1至实施例P39的0.15。([Mg]+[Ca]+[Zn]+[P])/([B]+[N]$_{分散剂}$)比率范围从实施例P37的约3.4至实施例P39的2.6。前述实施例中使用的金属浓度在成品润滑剂中以总重量%的单位计。[N]$_{分散剂}$是指只由所述分散剂贡献给成品润滑剂的氮浓度。

[0237] 在本文中引用的所有专利和专利申请、试验程序(例如ASTM方法、UL方法等)和其他文献通过引用充分结合,达到这类公开不与本公开不一致并且这类结合是所有司法机构许可的程度。

[0238] 当在本文中列出数值下限和数值上限时,从任何下限到任何上限的范围是所预期的。虽然已经具体描述了本公开的说明性实施方式,但应理解,各种其他修改将是本领域技术人员在不背离本公开的精神和范围下显而易见的并且能轻易做出的。因此,没有打算将在此所附的权利要求的范围限于在本文中阐述的实施例和描述,而是所述权利要求应解释为包括存在于本公开中的所有可取得专利的新颖性的特征,包括将会由本公开所属领域的技术人员作为其等效特征对待的所有特征。

[0239] 以上已经参考了众多实施方式和具体实施例描述了本公开。受以上详细描述的启发,许多变化形式将浮现在本领域技术人员脑中。所有这样显而易见的变化在权利要求的完整预定范围之内。

	实施例 1	比较例 1	比较例 2	比较例 3
II 类 1，4.5 cSt		77.5		
II 类 2，4.5 cSt			77.5	
I 类 1，4 cSt				77.5
I 类 2，4 cSt				
III 类 1，4 cSt	48.8			
III 类 2，6 cSt				
II 类 3，4 cSt				
II 类 4，5 cSt				
IV 类 1，4 cSt	23.6			
IV 类 2，6 cSt				
II 类 5，4 cSt				
III 类 3，4 cSt				
III 类+ 1，4 cSt				
III 类+ 2，8 cSt				
II 类 6，6 cSt				
V 类 1，4cSt	5.0			
V 类 2，5 cSt				
配方的剩余部分，重量%	22.5	22.5	22.5	22.5

图1

	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7
II 类 1，4.5 cSt				
II 类 2，4.5 cSt				
I 类 1，4 cSt				
I 类 2，4 cSt	77.5			
III 类 1，4 cSt		57.5		
III 类 2，6 cSt		20.0		
II 类 3，4 cSt			45.0	
II 类 4，5 cSt			32.5	
IV 类 1，4 cSt				57.5
IV 类 2，6 cSt				20.0
II 类 5，4 cSt				
III 类 3，4 cSt				
III 类+ 1，4 cSt				
III 类+ 2，8 cSt				
II 类 6，6 cSt				
V 类 1，4cSt				
V 类 2，5 cSt				
配方的剩余部分，重量%	22.5	22.5	22.5	22.5

图1(续)

	比较例 8	实施例 2	比较例 9	比较例 10
II 类 1，4.5 cSt				
II 类 2，4.5 cSt				
I 类 1，4 cSt				
I 类 2，4 cSt				
III 类 1，4 cSt				
III 类 2，6 cSt				
II 类 3，4 cSt				
II 类 4，5 cSt				
IV 类 1，4 cSt				
IV 类 2，6 cSt			77.5	
II 类 5，4 cSt	30.0			
III 类 3，4 cSt	47.5			
III 类+ 1，4 cSt		65.0		
III 类+ 2，8 cSt		12.5		
II 类 6，6 cSt				77.5
V 类 1，4cSt				
V 类 2，5 cSt				
配方的剩余部分，重量%	22.5	22.5	22.5	22.5

图1(续)

	比较例 11	实施例 3
II 类 1，4.5 cSt		
II 类 2，4.5 cSt		
I 类 1，4 cSt		
I 类 2，4 cSt		
III 类 1，4 cSt	48.8	48.8
III 类 2，6 cSt		
II 类 3，4 cSt		
II 类 4，5 cSt		
IV 类 1，4 cSt		13.6
IV 类 2，6 cSt		
II 类 5，4 cSt		
III 类 3，4 cSt		
III 类+ 1，4 cSt		
III 类+ 2，8 cSt		
II 类 6，6 cSt		
V 类 1，4cSt	5.0	15.0
V 类 2，5 cSt	23.6	
配方的剩余部分，重量%	22.5	22.5

图1(续)

	实施例 1	比较例 1	比较例 2	比较例 3
硫酸盐灰分，重量%	1.2	1.2	1.2	1.2
基础油 KV100，mm^2/s	4.0	4.6	4.6	4.2
诺亚克，%	11.9	14.2	14.9	29.0
粘度等级	0W-20	5W-30	5W-30	5W-20
粘度指数	137	116	116	99
标准化 LSPI 计数/25,000 个发动机循环	**27**	**25**	**18**	**19**

图2

	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7
硫酸盐灰分，重量%	1.2	1.2	1.2	1.2
基础油 KV100，mm^2/s	4.0	4.5	4.5	4.5
诺亚克，%	27.1	12.0	17.5	11.3
粘度等级	5W-20	0W-20	5W-30	0W-20
粘度指数	95	145	112	133
标准化 LSPI 计数/25,000 个发动机循环	**18**	**27**	**23**	**17**

图2(续)

	比较例 8	实施例 2	比较例 9	比较例 10
硫酸盐灰分，重量%	1.2	1.2	1.2	1.2
基础油 KV100，mm^2/s	4.2	4.5	5.8	6.0
诺亚克，%	18.4	10.8	8.0	8.7
粘度等级	5W-20	0W-20	5W-30	15W-30
粘度指数	116	135	143	111
标准化 LSPI 计数/25,000 个发动机循环	**18**	**17**	**25**	**29**

图2(续)

	比较例 11	实施例 3
硫酸盐灰分，重量%	1.2	1.2
基础油 KV100，mm^2/s	4.2	4.1
诺亚克，%	11.2	10.8
粘度等级	5W-20	0W-20
粘度指数	121	139
标准化 LSPI 计数/25,000 个发动机循环	**31**	**24**

图2(续)

	比较例 12	实施例 1	比较例 13
III 类 1，重量%	48.8	48.8	48.8
IV 类 1，重量%	26.1	23.6	21.6
V 类 1，重量%	5.0	5.0	5.0
水杨酸钙 1，重量%	2.0	3.5	5.0
水杨酸钙 2，重量%	1.0	2.0	2.5
配方的剩余部分，重量%	17.0	17.0	17.0
硫酸盐灰分含量，重量%	0.8	1.2	1.6
钙，ppm	1690	3015	4225
锌，ppm	884	884	884
标准化 LSPI 计数/25,000 个发动机循环	**7**	**27**	**44**

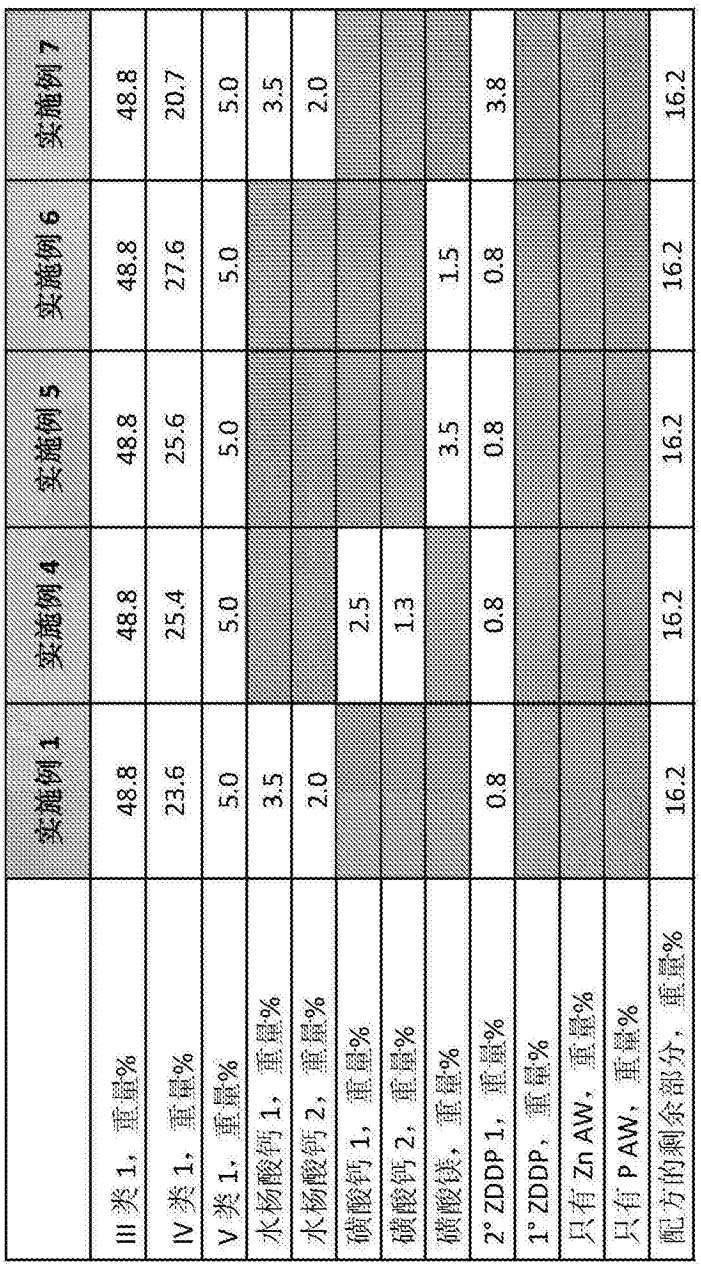
图3

	比较例 12	实施例 1	比较例 13	实施例 4	比较例 15
III 类 1，重量%	48.8	48.8	48.8	48.8	48.8
IV 类 1，重量%	26.1	23.6	21.6	25.4	23.3
V 类 1，重量%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
水杨酸钙 1，重量%	2.0	3.5	5.0		
水杨酸钙 2，重量%	1.0	2.0	2.5		
磺酸钙 1，重量%				2.5	
磺酸钙 2，重量%				1.3	
酚钙，重量%					5.8
磺酸镁，重量%					
配方的剩余部分，重量%	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0
硫酸盐灰分，重量%	0.8	1.2	1.6	1.2	1.2
钙，ppm	1690	3015	4225	3102	3190
镁，ppm					
清净剂 TBN，mg KOH/g	4.8	8.5	11.9	7.5	8.6
标准化 LSPI 计数/25,000 个发动机循环	**7**	**27**	**44**	**21**	**27**

图4

	实施例 5	实施例 6	实施例 11	实施例 12
III 类 1，重量%	48.8	48.8	48.8	48.8
IV 类 1，重量%	25.6	27.6	25.6	23.8
V 类 1，重量%	5.0	5.0	5.0	5.0
水杨酸钙 1，重量%			1.4	2.1
水杨酸钙 2，重量%			0.8	1.2
磺酸钙 1，重量%				
磺酸钙 2，重量%				
酚钙，重量%				
磺酸镁，重量%	3.5	1.5	1.4	2.0
配方的剩余部分，重量%	17.0	17.0	17.0	17.0
硫酸盐灰分，重量%	1.6	0.8	1.2	1.6
钙，ppm			1206	1809
镁，ppm	3185	1365	1229	1820
清净剂 TBN，mg KOH/g	14.2	6.1	9.1	13.2
标准化 LSPI 计数/25,000 个发动机循环	**2**	**0**	1	13

图4(续)



	实施例 1	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
III 类 1，重量%	48.8	48.8	48.8	48.8	48.8
IV 类 1，重量%	23.6	25.4	25.6	27.6	20.7
V 类 1，重量%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
水杨酸钙 1，重量%	3.5				3.5
水杨酸钙 2，重量%	2.0				2.0
磺酸钙 1，重量%		2.5			
磺酸钙 2，重量%		1.3			
磺酸镁，重量%			3.5	1.5	
2° ZDDP 1，重量%	0.8	0.8	0.8	0.8	3.8
1° ZDDP，重量%					
只有 Zn AW，重量%					
只有 P AW，重量%					
配方的剩余部分，重量%	16.2	16.2	16.2	16.2	16.2

图5

	比较例 16	比较例 17	比较例 18	[illegible]	[illegible]
III 类 1，重量%	48.8	48.8	48.8	48.8	48.8
IV 类 1，重量%	23.3	21.3	23.5	25.6	23.8
V 类 1，重量%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
水杨酸钙 1，重量%	3.5	3.5	3.5	1.4	2.1
水杨酸钙 2，重量%	2.0	2.0	2.0	0.8	1.2
磺酸钙 1，重量%					
磺酸钙 2，重量%					
磺酸镁，重量%				1.4	2.0
2° ZDDP 1，重量%				0.8	0.8
1° ZDDP，重量%	1.1				
只有 Zn AW，重量%		3.1			
只有 P AW，重量%			1.0		
配方的剩余部分，重量%	16.2	16.2	16.2	16.2	16.2

图5(续)

	实施例 1	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
硫酸盐灰分，重量%	1.2	1.2	1.6	0.8	1.6
钙，ppm	3015	3102			3015
镁，ppm			3185	1365	
锌，ppm	884	884	884	884	4150
磷，ppm	800	800	800	800	3750
[Mg] +[Ca] / [Zn] + [P]	1.8	1.8	1.9	0.8	0.4
标准化 LSPI 计数/25,000 个发动机循环	27	21	2	0	1

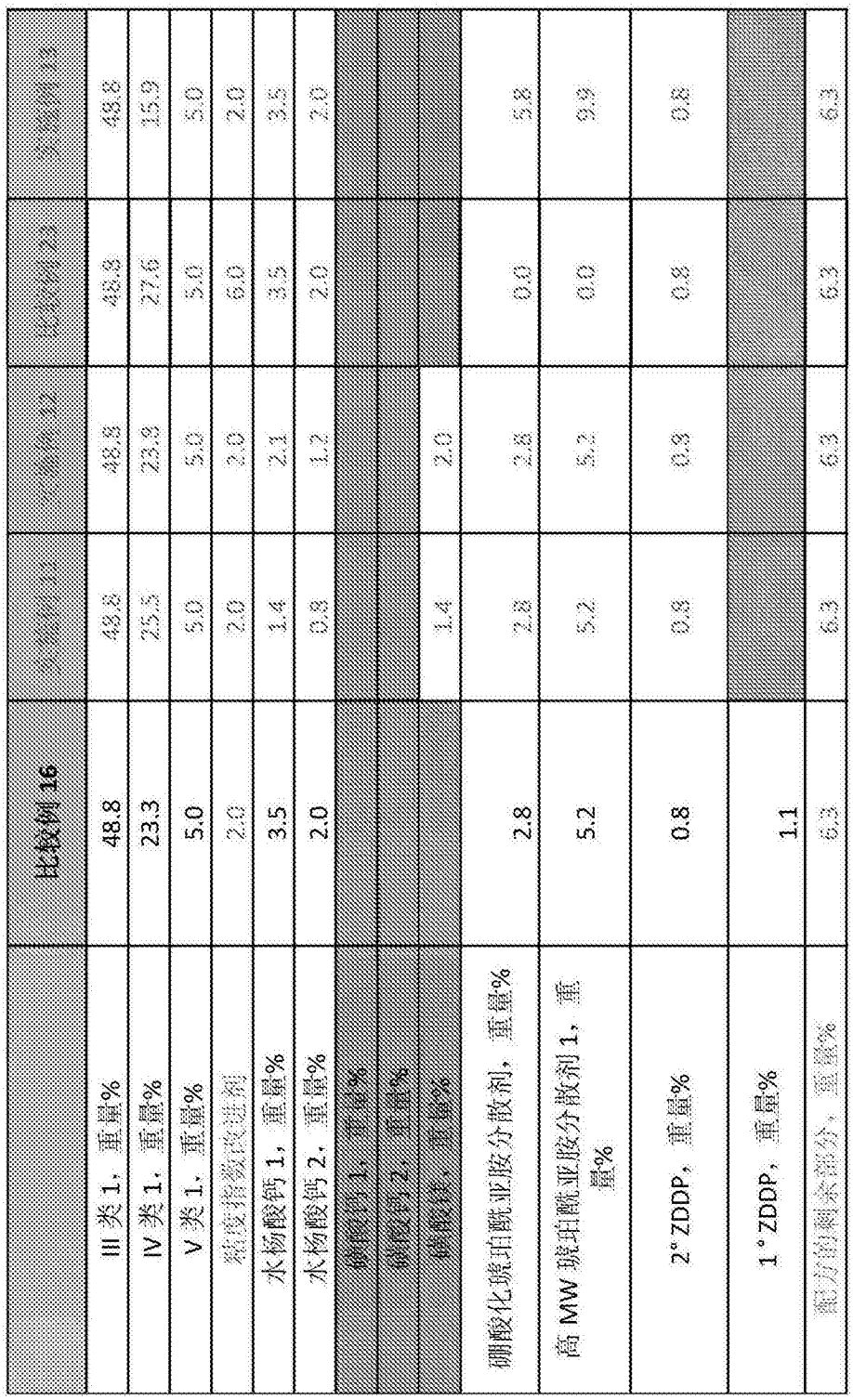
图6

	比较例 16	比较例 17	比较例 18	实施例 11	实施例 12
硫酸盐灰分，重量%	1.2	1.2	1.1	1.2	1.2
钙，ppm	3015	3015	3015	1206	1809
镁，ppm				1229	1820
锌，ppm	890	893		884	884
磷，ppm	798		805	800	800
[Mg] +[Ca] / [Zn] + [P]	1.8	3.4	3.7	1.4	2.2
标准化 **LSPI** 计数 /25,000 个发动机循环	**34**	**36**	**55**	1	13

图6(续)

	实施例 1	实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 19	实施例 8
III 类 1，重量%	48.8	48.8	48.8	48.8	48.8	48.8
IV 类 1，重量%	23.6	25.4	25.6	27.6	21.7	25.8
V 类 1，重量%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
粘度指数改进剂	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
水杨酸钙 1，重量%	3.5				3.5	3.5
水杨酸钙 2，重量%	2.0				2.0	2.0
磺酸钙 1，重量%		2.5				
磺酸钙 2，重量%		1.3				
磺酸镁，重量%			3.5	1.5		
硼酸化琥珀酰亚胺分散剂，重量%	2.8	2.8	2.8	2.8		5.8
高 MW 琥珀酰亚胺分散剂 1，重量%	5.2	5.2	5.2	5.2	9.9	
2° ZDDP，重量%	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
1° ZDDP，重量%						
配方的剩余部分，重量%	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3

图7



	比较例16					
III类1，重量%	48.8	43.8	48.8	43.8	43.8	48.8
IV类1，重量%	23.3	25.5	23.9	27.6	27.6	15.9
V类1，重量%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
粘度指数改进剂	2.0	2.0	2.0	6.0	6.0	2.0
水杨酸钙1，重量%	3.5	1.4	2.1	3.5	3.5	3.5
水杨酸钙2，重量%	2.0	0.8	1.2	2.0	2.0	2.0
磺酸钙1，重量%						
磺酸钙2，重量%						
磺酸镁，重量%		1.4	2.0			
硼酸化琥珀酰亚胺分散剂，重量%	2.8	2.8	2.8	0.0	0.0	5.8
高MW琥珀酰亚胺分散剂1，重量%	5.2	5.2	5.2	0.0	0.0	9.9
2°ZDDP，重量%	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
1°ZDDP，重量%	1.1					
配方的剩余部分，重量%	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3

图7(续)

	实施例 1	实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 19	实施例 8
硫酸盐灰分，重量%	1.2	1.2	1.6	0.8	1.2	1.2
分散剂氮，ppm	990	990	990	990	990	990
钙，ppm	3015	3102			3015	3015
镁，ppm			3185	1365		
硼，ppm	240	240	240	240		507
锌，ppm	884	884	884	884	884	884
磷，ppm	800	800	800	800	800	800
[Mg] +[Ca]+[Zn]+[P] / [B]+[N]$_{分散剂}$	3.8	3.9	4.0	2.5	4.7	3.1
标准化 LSPI 计数/25,000 个发动机循环	27	21	2	0	46	24

图8

	比较例 16	实施例 11	实施例 12	比较例 23	实施例 13
硫酸盐灰分，重量%	1.2	1.2	1.6	1.2	1.2
分散剂氮，ppm	990	990	990	0	1980
钙，ppm	3015	1205			3015
镁，ppm			1820		
硼，ppm	240	240	240	0	
锌，ppm	890	884	884	884	884
磷，ppm	798	800	800	800	800
[Mg] +[Ca]+[Zn]+[P] / [B]+[N]$_{分散剂}$	3.8	3.3	4.3		1.9
标准化 LSPI 计数/25,000 个发动机循环	34	1	13	22	36

图8(续)

样品 ID	比较例 20	比较例 21	比较例 22
II 类 2，重量%	33.1	31.6	34.6
III 类+ 1，重量%	0.0	0.0	0.0
IV 类 1，重量%	45.6	45.6	47.0
V 类 2，%	5.0	5.0	5.0
水杨酸钙 1，重量%			
水杨酸钙 2，重量%	1.5	1.5	1.5
水杨酸钙 3，重量%	1.8	1.8	1.8
磺酸镁，重量%			
高 MW 琥珀酰亚胺分散剂 1，重量%			
高 MW 琥珀酰亚胺分散剂 2，重量%	9.0	9.0	6.0
硼酸化琥珀酰亚胺分散剂，重量%			
2° ZDDP 2，重量%	0.9	0.9	0.9
配方的剩余部分，重量%	3.2	4.7	3.3
分散剂氮，ppm	900	900	600
硫酸盐灰分，重量%	1.0	1.0	1.0
硼，ppm			
锌，ppm	851	851	851
磷，ppm	779	779	779
钙，ppm	2595	2595	2595
镁，ppm			
[Mg] / [Ca]			
([Mg] +[Ca]+[Zn]+ [P]) / ([B]+[N]分散剂)	4.7	4.7	7.0
LSPI 性能	不合格	不合格	不合格

图9

样品 ID	实施例 9	实施例 10
II 类 2，重量%		50.0
III 类+ 1，重量%	74.1	0.0
IV 类 1，重量%	9.7	34.0
V 类 2，%	5.0	5.0
水杨酸钙 1，重量%	1.5	1.5
水杨酸钙 2，重量%		
水杨酸钙 3，重量%		
磺酸镁，重量%	0.8	0.8
高 MW 琥珀酰亚胺分散剂 1，重量%	3.3	3.3
高 MW 琥珀酰亚胺分散剂 2，重量%		
硼酸化琥珀酰亚胺分散剂，重量%	1.3	1.3
2° ZDDP 2，重量%	0.9	0.9
配方的剩余部分，重量%	3.5	3.2
分散剂氮，ppm	594	594
硫酸盐灰分，重量%	0.9	0.9
硼，ppm	100	100
锌，ppm	832	832
磷，ppm	761	761
钙，ppm	1095	1095
镁，ppm	755	755
[Mg] / [Ca]	0.69	0.69
([Mg] +[Ca]+[Zn]+ [P]) / ([B]+[N]分散剂)	5.0	5.0
LSPI 性能	合格	合格

图9(续)

组分描述	实施例 P1	实施例 P2	实施例 P3
IV 类基础油料	22.12	22.94	22.39
III 类基础油料	48.84	48.84	48.84
III 类+ 基础油料			
V 类基础油料	5	5	5
水杨酸镁和/或钙	5.50	5.50	5.50
磺酸镁和/或钙			
硼酸化和/或非硼酸化琥珀酰亚胺	9.47	8.65	9.2
二烷基二硫代磷酸锌(伯、仲和/或混合)	0.8	0.8	0.8
配方的剩余部分	8.27	8.27	8.27
总计	100	100	100

图10

组分描述	实施例 P4	实施例 P5	实施例 P6
IV 类基础油料	28.79	28.46	24.25
III 类基础油料	48.84	48.84	48.84
III 类+ 基础油料			
V 类基础油料	5	5	5
水杨酸镁和/或钙	0.00	0.00	4.54
磺酸镁和/或钙	0.33	0.66	0.33
硼酸化和/或非硼酸化琥珀酰亚胺	7.97	7.97	7.97
二烷基二硫代磷酸锌(伯、仲和/或混合)	0.8	0.8	0.8
配方的剩余部分	8.27	8.27	8.27
总计	100	100	100

图10(续)

组分描述	实施例 P7	实施例 P8	实施例 P9
IV 类基础油料	24.80	26.75	26.27
III 类基础油料	48.84	48.84	48.84
III 类+ 基础油料			
V 类基础油料	5	5	5
水杨酸镁和/或钙	3.66	1.38	2.75
磷酸镁和/或钙	0.66	1.00	0.10
硼酸化和/或非硼酸化琥珀酰亚胺	7.97	7.97	7.97
二烷基二硫代磷酸锌(伯、仲和/或混合)	0.8	0.8	0.8
配方的剩余部分	8.27	8.27	8.27
总计	100	100	100

图10(续)

组分描述	实施例 P10	实施例 P11	实施例 P12
IV 类基础油料	27.57	23.61	23.42
III 类基础油料	48.84	48.84	48.84
III 类+ 基础油料			
V 类基础油料	5	5	5
水杨酸镁和/或钙	0.55	5.50	5.50
磷酸镁和/或钙	1.00		
硼酸化和/或非硼酸化琥珀酰亚胺	7.97	7.97	7.97
二烷基二硫代磷酸锌(伯、仲和/或混合)	0.8	0.81	1
配方的剩余部分	8.27	8.27	8.27
总计	100	100	100

图10(续)

	实施例P13
组分描述	
IV类基础油料	24.33
III类基础油料	48.84
III类+基础油料	
V类基础油料	5
水杨酸镁和/或钙	5.50
磺酸镁和/或钙	
硼酸化和/或非硼酸化琥珀酰亚胺	7.97
二烷基二硫代磷酸锌(伯、仲和/或混合)	0.09
配方的剩余部分	8.27
总计	100

图10(续)

试验描述	实施例 P1	实施例 P2	实施例 P3
KV100	8.47	8.28	8.98
HTHS	2.86	2.76	2.66
灰分	1.2	1.2	1.3
Ca	3015	3015	3015
Mg	0	0	0
Zn	884	884	884
P	800	800	800
B	50	152	800
N 分散剂	987	988	1564
TBN	9.6	9.4	8.5
B/N 分散剂	0.05	0.15	0.51
2°/1°	-	-	-
Mg/Ca	0.00	0.00	0.00
(Mg+Ca) / (B + N 分散剂)	2.91	2.65	1.28
(Mg + Ca)/ (Zn + P)	1.79	1.79	1.79
(Zn + P) / (B + N 分散剂)	1.62	1.48	0.71
(Mg+Ca+Zn+P)/ (B + N 分散剂)	4.53	4.12	1.99

图11

试验描述	实施例 P4	实施例 P5	实施例 P6
KV100	7.41	7.50	8.07
HTHS	2.47	2.49	2.66
灰分	0.3	0.5	1.2
Ca	0	0	2487
Mg	300	601	300
Zn	884	884	884
P	800	800	800
B	241	241	241
N 分散剂	991	991	991
TBN	2.0	3.3	9.0
B/N 分散剂	0.24	0.24	0.24
2°/1°	-	-	-
Mg/Ca	-	-	0.12
(Mg+Ca) / (B + N 分散剂)	0.24	0.49	2.26
(Mg + Ca)/ (Zn + P)	0.18	0.36	1.66
(Zn + P) / (B + N 分散剂)	1.37	1.37	1.37
(Mg+Ca+Zn+P)/ (B + N 分散剂)	1.61	1.85	3.63

图11(续)

试验描述	实施例 P7	实施例 P8	实施例 P9
KV100	8.03	7.78	7.74
HTHS	2.65	2.57	2.57
灰分	1.1	0.9	0.7
Ca	2005	754	1508
Mg	601	910	91
Zn	884	884	884
P	800	800	800
B	241	241	241
N 分散剂	991	991	991
TBN	9.0	6.8	5.3
B/N 分散剂	0.24	0.24	0.24
2°/1°	-	-	-
Mg/Ca	0.30	1.21	0.06
(Mg+Ca) / (B + N 分散剂)	2.12	1.35	1.30
(Mg + Ca)/ (Zn + P)	1.55	0.99	0.95
(Zn + P) / (B + N 分散剂)	1.37	1.37	1.37
(Mg+Ca+Zn+P)/ (B + N 分散剂)	3.48	2.72	2.66

图11(续)

试验描述	实施例 P10	实施例 P11	实施例 P12
KV100	7.66	8.13	8.14
HTHS	2.54	2.53	2.62
灰分	0.7	1.2	1.2
Ca	302	3015	3015
Mg	910	0	0
Zn	884	635	943
P	800	570	850
B	241	241	241
N 分散剂	991	991	991
TBN	5.6	9.1	9.1
B/N 分散剂	0.24	0.24	0.24
2°/1°	-	0.01	1.00
Mg/Ca	3.02	0.00	0.00
(Mg+Ca) / (B + N 分散剂)	0.98	2.45	2.45
(Mg + Ca)/ (Zn + P)	0.72	2.50	1.68
(Zn + P) / (B + N 分散剂)	1.37	0.98	1.46
(Mg+Ca+Zn+P)/ (B + N 分散剂)	2.35	3.43	3.90

图11(续)

	试验描述	实施例P13
	KV100	8.06
	HTHS	2.57
	灰分	1.1
	Ca	3015
	Mg	0
	Zn	96
	P	87
	B	241
	N 分散剂	991
	TBN	9.1
	B/N 分散剂	0.24
	2°/1°	8.00
	Mg/Ca	0.00
	(Mg+Ca)/(B + N 分散剂)	2.45
	(Mg + Ca)/(Zn + P)	16.46
	(Zn + P)/(B + N 分散剂)	0.15
	(Mg+Ca+Zn+P)/(B + N 分散剂)	2.60

图11(续)

组分描述	实施例P14	实施例P15	实施例P16
IV类基础油料	22.12	22.94	22.39
III类基础油料	48.84	48.84	48.84
III类+基础油料			
V类基础油料	5	5	5
水杨酸镁和/或钙	5.50	5.50	5.50
磺酸镁和/或钙			
硼酸化和/或非硼酸化琥珀酰亚胺	9.47	8.65	9.2
二烷基二硫代磷酸锌(伯、仲和/或混合)	0.8	0.8	0.8
配方的剩余部分	8.27	8.27	8.27
总计	100	100	100

图12

组分描述	实施例P17	实施例P18	实施例P19
IV类基础油料	28.79	28.46	24.25
III类基础油料	48.84	48.84	48.84
III类+基础油料			
V类基础油料	5	5	5
水杨酸镁和/或钙	0.00	0.00	4.54
磺酸镁和/或钙	0.33	0.66	0.33
硼酸化和/或非硼酸化琥珀酰亚胺	7.97	7.97	7.97
二烷基二硫代磷酸锌(伯、仲和/或混合)	0.8	0.8	0.8
配方的剩余部分	8.27	8.27	8.27
总计	100	100	100

图12(续)

组分描述	实施例P20	实施例P21	实施例P22
IV类基础油料	24.80	26.75	26.27
III类基础油料	48.84	48.84	48.84
III类+基础油料			
V类基础油料	5	5	5
水杨酸镁和/或钙	3.66	1.38	2.75
磺酸镁和/或钙	0.66	1.00	0.10
硼酸化和/或非硼酸化琥珀酰亚胺	7.97	7.97	7.97
二烷基二硫代磷酸锌(伯、仲和/或混合)	0.8	0.8	0.8
配方的剩余部分	8.27	8.27	8.27
总计	100	100	100

图12(续)

组分描述	实施例P23	实施例P24	实施例P25
IV类基础油料	27.57	23.61	23.42
III类基础油料	48.84	48.84	48.84
III类+基础油料			
V类基础油料	5	5	5
水杨酸镁和/或钙	0.55	5.50	5.50
磺酸镁和/或钙	1.00		
硼酸化和/或非硼酸化琥珀酰亚胺	7.97	7.97	7.97
二烷基二硫代磷酸锌(伯、仲和/或混合)	0.8	0.81	1
配方的剩余部分	8.27	8.27	8.27
总计	100	100	100

图12(续)

	实施例P26
组分描述	
IV类基础油料	24.33
III类基础油料	48.84
III类+基础油料	
V类基础油料	5
水杨酸镁和/或钙	5.50
磺酸镁和/或钙	
硼酸化和/或非硼酸化琥珀酰亚胺	7.97
二烷基二硫代磷酸锌(伯、仲和/或混合)	0.09
配方的剩余部分	8.27
总计	100

图12(续)

试验描述	实施例 P14	实施例 P15	实施例 P16
KV100	6.97	6.76	7.37
HTHS	2.43	2.33	2.26
灰分	1.2	1.2	1.3
Ca	3015	3015	3015
Mg	0	0	0
Zn	884	884	884
P	800	800	800
B	50	152	800
N 分散剂	987	988	1564
TBN	9.6	9.4	8.5
B/N 分散剂	0.05	0.15	0.51
2°/1°	-	-	-
Mg/Ca	0.00	0.00	0.00
(Mg+Ca) / (B + N 分散剂)	2.91	2.65	1.28
(Mg + Ca)/ (Zn + P)	1.79	1.79	1.79
(Zn + P) / (B + N 分散剂)	1.62	1.48	0.71
(Mg+Ca+Zn+P)/ (B + N 分散剂)	4.53	4.12	1.99

图13

试验描述	实施例 P17	实施例 P18	实施例 P19
KV100	5.75	5.83	6.52
HTHS	2.00	2.02	2.23
灰分	0.3	0.5	1.2
Ca	0	0	2487
Mg	300	601	300
Zn	884	884	884
P	800	800	800
B	241	241	241
N 分散剂	991	991	991
TBN	2.0	3.3	9.0
B/N 分散剂	0.24	0.24	0.24
2°/1°	-	-	-
Mg/Ca	-	-	0.12
(Mg+Ca) / (B + N 分散剂)	0.24	0.49	2.26
(Mg + Ca)/ (Zn + P)	0.18	0.36	1.66
(Zn + P) / (B + N 分散剂)	1.37	1.37	1.37
(Mg+Ca+Zn+P)/ (B + N 分散剂)	1.61	1.85	3.63

图13(续)

试验描述	实施例 P20	实施例 P21	实施例 P22
KV100	6.45	6.15	6.14
HTHS	2.21	2.11	2.12
灰分	1.1	0.9	0.7
Ca	2005	754	1508
Mg	601	910	91
Zn	884	884	884
P	800	800	800
B	241	241	241
N 分散剂	991	991	991
TBN	9.0	6.8	5.3
B/N 分散剂	0.24	0.24	0.24
2°/1°	-	-	-
Mg/Ca	0.30	1.21	0.06
(Mg+Ca) / (B + N 分散剂)	2.12	1.35	1.30
(Mg + Ca)/ (Zn + P)	1.55	0.99	0.95
(Zn + P) / (B + N 分散剂)	1.37	1.37	1.37
(Mg+Ca+Zn+P)/ (B + N 分散剂)	3.48	2.72	2.66

图13(续)

	实施例 P23	实施例 P24		实施例 P25
试验描述				
KV100	6.01	6.60		6.63
HTHS	2.07	2.13		2.20
灰分	0.7	1.2		1.2
Ca	302	3015		3015
Mg	910	0		0
Zn	884	635		943
P	800	570		850
B	241	241		241
N 分散剂	991	991		991
TBN	5.6	9.1		9.1
B/N 分散剂	0.24	0.24		0.24
2°/1°	-	0.01		1.00
Mg/Ca	3.02	0.00		0.00
(Mg+Ca) / (B + N 分散剂)	0.98	2.45		2.45
(Mg + Ca)/ (Zn + P)	0.72	2.50		1.68
(Zn + P) / (B + N 分散剂)	1.37	0.98		1.46
(Mg+Ca+Zn+P)/ (B + N 分散剂)	2.35	3.43		3.90

图13(续)

	实施例 P26
试验描述	
KV100	6.51
HTHS	2.15
灰分	1.1
Ca	3015
Mg	0
Zn	96
P	87
B	241
N 分析测	991
TBN	9.1
B/N 分析测	0.24
2°/1°	8.00
Mg/Ca	0.00
(Mg+Ca) / (B + N 分析测)	2.45
(Mg + Ca)/ (Zn + P)	16.46
(Zn + P) / (B + N 分析测)	0.15
(Mg+Ca+Zn+P)/ (B + N 分析测)	2.60

图13(续)

组分描述	实施例 P27	实施例 P28	实施例 P29
IV 类基础油料			
III 类基础油料	40.96	41.78	41.23
III 类+ 基础油料	30	30	30
V 类基础油料	5	5	5
水杨酸镁和/或钙	5.50	5.50	5.50
磺酸镁和/或钙			
硼酸化和/或非硼酸化琥珀酰亚胺	9.47	8.65	9.2
二烷基二硫代磷酸锌(伯、仲和/或混合)	0.8	0.8	0.8
配方的剩余部分	8.27	8.27	8.27
总计	100	100	100

图14

组分描述	实施例 P30	实施例 P31	实施例 P32
IV 类基础油料			
III 类基础油料	47.63	47.30	43.09
III 类+ 基础油料	30	30	30
V 类基础油料	5	5	5
水杨酸镁和/或钙	0.00	0.00	4.54
磺酸镁和/或钙	0.33	0.66	0.33
硼酸化和/或非硼酸化琥珀酰亚胺	7.97	7.97	7.97
二烷基二硫代磷酸锌(伯、仲和/或混合)	0.8	0.8	0.8
配方的剩余部分	8.27	8.27	8.27
总计	100	100	100

图14(续)

组分描述	实施例 P33	实施例 P34	实施例 P35
IV 类基础油料			
III 类基础油料	43.64	45.59	45.11
III 类+ 基础油料	30	30	30
V 类基础油料	5	5	5
水杨酸镁和/或钙	3.66	1.38	2.75
磺酸镁和/或钙	0.66	1.00	0.10
硼酸化和/或非硼酸化琥珀酰亚胺	7.97	7.97	7.97
二烷基二硫代磷酸锌(伯、仲和/或混合)	0.8	0.8	0.8
配方的剩余部分	8.27	8.27	8.27
总计	100	100	100

图14(续)

组分描述	实施例 P36	实施例 P37	实施例 P38
IV 类基础油料			
III 类基础油料	46.41	42.45	42.26
III 类+ 基础油料	30	30	30
V 类基础油料	5	5	5
水杨酸镁和/或钙	0.55	5.50	5.50
磺酸镁和/或钙	1.00		
硼酸化和/或非硼酸化琥珀酰亚胺	7.97	7.97	7.97
二烷基二硫代磷酸锌(伯、仲和/或混合)	0.8	0.81	1
配方的剩余部分	8.27	8.27	8.27
总计	100	100	100

图14(续)

	实施例P39
组分描述	
IV类基础油料	43.17
III类基础油料	30
III类+基础油料	5
V类基础油料	5.50
水杨酸镁和/或钙	
磺酸镁和/或钙	7.97
硼酸化和/或非硼酸化琥珀酰亚胺	0.09
二烷基二硫代磷酸锌(伯、仲和/或混合)	8.27
配方的剩余部分	100
总计	

图14(续)

试验描述	实施例 P27	实施例 P28	实施例 P29
KV100	10.23	9.99	10.85
HTHS	3.36	3.24	3.13
灰分	1.2	1.2	1.3
Ca	3015	3015	3015
Mg	0	0	0
Zn	884	884	884
P	800	800	800
B	50	152	800
N 分散剂	987	988	1564
TBN	9.6	9.4	8.5
B/N 分散剂	0.05	0.15	0.51
2°/1°	-	-	-
Mg/Ca	0.00	0.00	0.00
(Mg+Ca) / (B + N 分散剂)	2.91	2.65	1.28
(Mg + Ca)/ (Zn + P)	1.79	1.79	1.79
(Zn + P) / (B + N 分散剂)	1.62	1.48	0.71
(Mg+Ca+Zn+P)/ (B + N 分散剂)	4.53	4.12	1.99

图15

试验描述	实施例 P30	实施例 P31	实施例 P32
KV100	8.93	9.03	9.74
HTHS	2.90	2.93	3.13
灰分	0.3	0.5	1.2
Ca	0	0	2487
Mg	300	601	300
Zn	884	884	884
P	800	800	800
B	241	241	241
N 分散剂	991	991	991
TBN	2.0	3.3	9.0
B/N 分散剂	0.24	0.24	0.24
2°/1°	-	-	-
Mg/Ca	-	-	0.12
(Mg+Ca) / (B + N 分散剂)	0.24	0.49	2.26
(Mg + Ca)/ (Zn + P)	0.18	0.36	1.66
(Zn + P) / (B + N 分散剂)	1.37	1.37	1.37
(Mg+Ca+Zn+P)/ (B + N 分散剂)	1.61	1.85	3.63

图15(续)

	实施例 P33	实施例 P34	实施例 P35	
KV100	9.68	9.38	9.34	
HTHS	3.11	3.02	3.02	
灰分	1.1	0.9	0.7	
Ca	2005	754	1508	
Mg	601	910	91	
Zn	884	884	884	
P	800	800	800	
B	241	241	241	
N 分散剂	991	991	991	
TBN	9.0	6.8	5.3	
B/N 分散剂	0.24	0.24	0.24	
2°/1°	-	-	-	
Mg/Ca	0.30	1.21	0.06	
(Mg+Ca) / (B + N 分散剂)	2.12	1.35	1.30	
(Mg + Ca)/ (Zn + P)	1.55	0.99	0.95	
(Zn + P) / (B + N 分散剂)	1.37	1.37	1.37	
(Mg+Ca+Zn+P)/ (B + N 分散剂)	3.48	2.72	2.66	

图15(续)

试验描述	实施例 P36	实施例 P37	实施例 P38	
KV100	9.23	9.81	9.83	
HTHS	2.98	2.97	3.07	
灰分	0.7	1.2	1.2	
Ca	302	3015	3015	
Mg	910	0	0	
Zn	884	635	943	
P	800	570	850	
B	241	241	241	
N 分散剂	991	991	991	
TBN	5.6	9.1	9.1	
B/N 分散剂	0.24	0.24	0.24	
2°/1°	-	0.01	1.00	
Mg/Ca	3.02	0.00	0.00	
(Mg+Ca) / (B + N 分散剂)	0.98	2.45	2.45	
(Mg + Ca)/ (Zn + P)	0.72	2.50	1.68	
(Zn + P) / (B + N 分散剂)	1.37	0.98	1.46	
(Mg+Ca+Zn+P)/ (B + N 分散剂)	2.35	3.43	3.90	

图15(续)

	试验描述	实施例P39
	KV100	9.73
	HTHS	3.02
	灰分	1.1
	Ca	3015
	Mg	0
	Zn	96
	P	87
	B	241
	N 分散剂	991
	TBN	9.1
	B/N 分散剂	0.24
	2°/1°	8.00
	Mg/Ca	0.00
	(Mg+Ca) / (B + N 分散剂)	2.45
	(Mg + Ca)/ (Zn + P)	16.46
	(Zn + P) / (B + N 分散剂)	0.15
	(Mg+Ca+Zn+P)/ (B + N 分散剂)	2.60

图15(续)

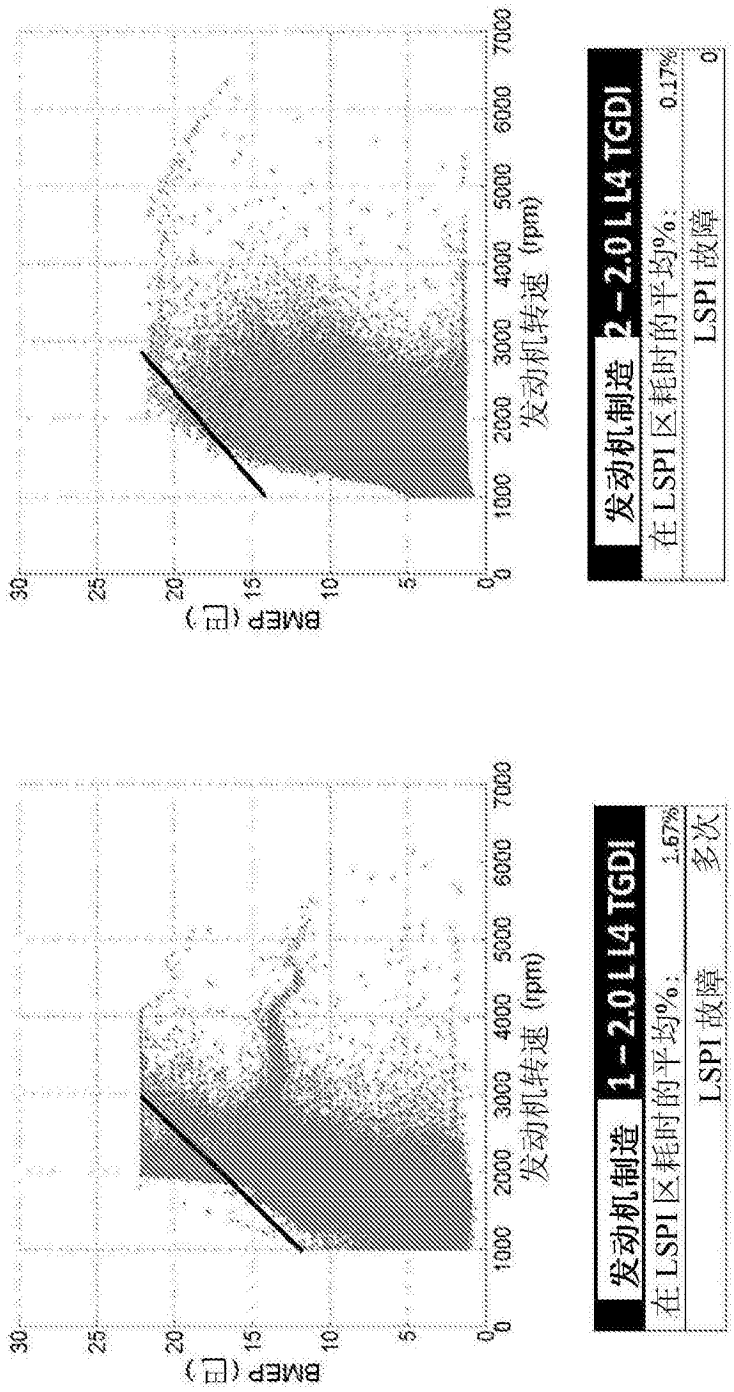

BMEP (巴)
发动机转速 (rpm)
发动机制造 2 – 2.0 L L4 TGDI
在 LSPI 区耗时的平均%: 0.17%
LSPI 故障 0
BMEP (巴)
发动机转速 (rpm)
发动机制造 1 – 2.0 L L4 TGDI
在 LSPI 区耗时的平均%: 1.67%
LSPI 故障 多次

图16