



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101802155 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 04

(21) 申请号 200880021958. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 06. 27

C10M 177/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

11/770, 570 2007. 06. 28 US

(56) 对比文件

EP 0992570 A2, 2000. 04. 12,

JP 特开 2000-109877 A, 2000. 04. 18,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 12. 25

审查员 李真

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/068488 2008. 06. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/006259 EN 2009. 01. 08

(73) 专利权人 雪佛龙美国公司

地址 美国加利福尼亚

(72) 发明人 C·R·斯瓦特勒 J·M·罗森鲍姆

M·J·德维尔特 T·普拉廷克

S·J·米勒 M·L·斯滕德罗维茨

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 孙爱

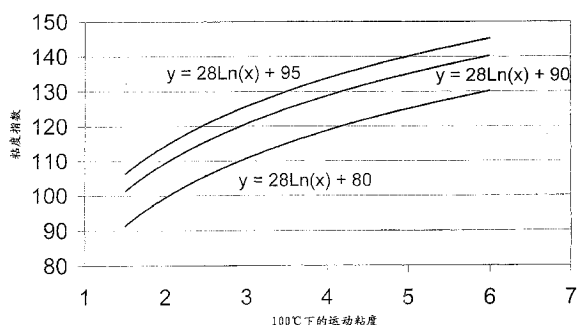
权利要求书2页 说明书25页 附图3页

(54) 发明名称

制备减震液的方法

(57) 摘要

制备减震液的方法,所述减震液具有改进的性能性质,所述性质包括:通过 DIN51381 测得的小于 0.8 体积%的 1 分钟后的空气释放,在 100°C 下小于 5mm²/s 的运动粘度,和大于或等于 95°C 的苯胺点,或满足 Kayaba 0304-050-0002 和 VW TL 731 A 类的规格。通过将具有小于 10wt% 的环烷属碳和高粘度指数的基础油与低含量的(或零含量的)粘度指数改进剂和倾点下降剂调和而制备所述减震液。



1. 制备减震液的方法,包括:
 - a. 选择基础油馏分,该基础油馏分具有:连续的碳原子数,在 100℃下在 1.5 和 3.5mm²/S 之间的运动粘度,小于 -35℃的倾点,从大于 5wt%到 30wt%的具有环烷属官能团的分子和小于 10wt%的环烷属碳;和
 - b. 将所述基础油馏分与添加剂和基于全部减震液,小于 3.0wt%的合并的粘度指数改进剂和倾点下降剂调和,以生产具有通过 DIN51381 测得的小于 0.8 体积%的 1 分钟后空气释放的所述减震液,所述添加剂选自倾点下降剂、清净剂、分散剂、流化剂、摩擦改进剂、腐蚀抑制剂、防锈剂、抗氧剂、密封膨胀剂、抗磨剂、极压剂、增稠剂、着色剂、颜色稳定剂、消泡剂、金属减活剂、除味剂、破乳剂和它们的混合物。
2. 权利要求 1 的方法,还包括在步骤 (a) 之前,加氢异构化含蜡原料以制备具有增加的支持和更低倾点的加氢异构化产物,然后从所述加氢异构化产物中选择步骤 (a) 中的所述基础油馏分。
3. 权利要求 2 的方法,还包括加氢精制所述产物以将烯烃含量降至低于 10wt%且将芳族化合物含量降至低于 0.1wt%。
4. 权利要求 3 的方法,还包括分馏加氢精制的产物以生产所述基础油馏分。
5. 权利要求 1 的方法,其中所述基础油馏分具有在 1 和 5wt%之间的环烷属碳。
6. 权利要求 1 的方法,其中所述基础油馏分是费托衍生的。
7. 权利要求 1 的方法,其中所述减震液具有通过 DIN51381 测得的小于 0.5 体积%的 1 分钟后空气释放。
8. 权利要求 1 的方法,其中所述减震液还具有大于或等于 129 的粘度指数和在 -30℃下小于 1,000mPa. s 的布氏粘度。
9. 权利要求 1 的方法,其中所述基础油馏分包含降低倾点用的调和组分。
10. 制备减震液的方法,包括:将具有在 100℃下小于 3.0mm²/s 的运动粘度,从大于 5wt%到 30wt%的具有环烷属官能团的分子和大于 121 的粘度指数的费托衍生的基础油与有效量的至少一种添加剂和基于全部减震液,小于 3.0wt%的合并的粘度指数改进剂和倾点下降剂调和,其中所述减震液具有在 100℃下小于 5mm²/s 的运动粘度,通过 DIN51381 测得的小于 0.8 体积%的 1 分钟后空气释放和大于或等于 95℃的苯胺点,所述添加剂选自倾点下降剂、清净剂、分散剂、流化剂、摩擦改进剂、腐蚀抑制剂、防锈剂、抗氧剂、密封膨胀剂、抗磨剂、极压剂、增稠剂、着色剂、颜色稳定剂、消泡剂、金属减活剂、除味剂、破乳剂和它们的混合物。
11. 权利要求 10 的方法,还包括将所述费托衍生的基础油与降低倾点用的调和组分调和的步骤。
12. 权利要求 10 的方法,其中所述费托基础油还具有在 1 和 10wt%之间的环烷属碳。
13. 权利要求 12 的方法,其中所述费托基础油具有在 1 和 5wt%之间的环烷属碳。
14. 权利要求 10 的方法,其中所述费托基础油具有的 VI 使得公式 $VI = 28 \times \ln(100^\circ\text{C 下的运动粘度}) + X$ 中的 X 大于 90。
15. 权利要求 10 的方法,其中所述减震液具有大于 195℃的闪点。
16. 权利要求 10 的方法,其中所述费托衍生的基础油具有:
 - a. 在 100℃下在 1.5 和 4.0mm²/s 之间的运动粘度;和

b. 小于由公式 $NVF = 160 - 40 \times (100^\circ\text{C 下的运动粘度})$ 所规定的其 Noack 挥发度因子的 Noack 挥发度。

17. 权利要求 16 的方法,其中所述费托衍生的基础油具有:

a. 在 100°C 下在 2.4 和 $3.8\text{mm}^2/\text{s}$ 之间的运动粘度;和

b. 小于由公式 $900 \times (100^\circ\text{C 下的运动粘度})^{-2.8} - 15$ 所规定的量的 Noack 挥发度。

18. 权利要求 1 的方法,还包括将所述基础油馏分与 $0.0\text{wt}\%$ 的倾点下降剂调和。

19. 权利要求 10 的方法,还包括将所述费托衍生的基础油与 $0.0\text{wt}\%$ 的倾点下降剂调和。

20. 权利要求 1 的方法,其中所述基础油馏分具有大于 $20\text{wt}\%$ 的具有环烷属官能团的分子。

21. 权利要求 10 的方法,其中所述费托衍生的基础油具有大于 $20\text{wt}\%$ 的具有环烷属官能团的分子。

22. 权利要求 10 的方法,其中所述费托衍生的基础油的倾点小于 -35°C 。

23. 制备减震液的方法,包括:

a. 选择基础油馏分,所述基础油馏分具有:连续的碳原子数,小于 -35°C 的倾点,大于 $5\text{wt}\%$ 的具有环烷属官能团的全分子和在 $2\text{wt}\%$ 和小于 $5\text{wt}\%$ 之间的环烷属碳;和

b. 将量大于全部减震液 $95\text{wt}\%$ 的所述基础油馏分与添加剂调和,所述添加剂选自粘度指数改进剂、倾点下降剂、清净剂、分散剂、流化剂、摩擦改进剂、腐蚀抑制剂、防锈剂、抗氧剂、密封膨胀剂、抗磨剂、极压剂、增稠剂、着色剂、颜色稳定剂、消泡剂、金属减活剂、除味剂、破乳剂和它们的混合物;

所述基础油是在 100°C 下运动粘度在 2.3 和 $3.5\text{mm}^2/\text{s}$ 之间的 XLN 等级、在 100°C 下运动粘度在 1.8 和 $2.3\text{mm}^2/\text{s}$ 之间的 XXLN 等级或所述 XLN 等级和所述 XXLN 等级的混合物;和所述减震液具有大于 195°C 的闪点和在 100°C 下小于 $5\text{mm}^2/\text{s}$ 的运动粘度。

24. 权利要求 1 的方法,其中所述减震液具有大于 195°C 的闪点。

制备减震液的方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请涉及两个与本申请同时提交的其它申请。这些申请是“功能流体组合物”(由 Mark Sztenderowicz, John Rosenbaum, Marc DeWeerd, Thomas Plaetinck, Chantal Swartele 和 Stephen Miller 提交)和“液压转向液”(由 John Rosenbaum, Marc De Weerd, 和 Kurt Schuermans 提交)。

发明领域

[0003] 本发明涉及具有改进的性能性质的减震液的制备方法。

[0004] 发明背景

[0005] 功能流体是在封闭系统中用来传递动力的润滑剂。其中使用功能流体的系统的实例包括减震器、液压系统、液压转向系统和变速箱。减震液是必须在宽温度范围内尤其是在高温下操作的低粘度油。当前的油通常由于高温而失效,并甚至可能变得如此之热以致于它们融化减震器上的油漆。当前的减震液是使用石油衍生的基础油制成的(该石油衍生的基础油是浅黄色轻质润滑油锭子油),且该减震液具有小于 130 的粘度指数,在 -30°C 下为 1000mPa. s 的布氏粘度,通过 DIN51831 测得的大于 1.0 体积%的 1 分钟后的空气释放和小于 95°C 的苯胺点。

[0006] 需要对功能流体且特别是减震液进行改进,而不是不得不使用高度昂贵的合成基础油。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明提供了制备减震液的方法,包括:

[0009] a. 选择基础油馏分,该基础油馏分具有:连续的碳原子数,在 100°C 下在 1.5 和 3.5 之间的运动粘度和小于 10wt% 的环烷属碳;和

[0010] b. 将所述基础油馏分与小于 4.0wt% 的合并的粘度指数改进剂和倾点下降剂调和, wt% 基于全部减震液,以生产具有通过 DIN51381 测得的小于 0.8 体积%的 1 分钟后的空气释放的所述减震液。

[0011] 在另一个实施方案中,本发明提供了制备减震液的方法,包括:将具有在 100°C 下小于 $3.0\text{mm}^2/\text{s}$ 的运动粘度和大于 121 的粘度指数的费托衍生的基础油与有效量的至少一种添加剂调和;其中所述减震液具有在 100°C 下小于 $5\text{mm}^2/\text{s}$ 的运动粘度和大于或等于 95°C 的苯胺点。

[0012] 在第三实施方案中,本发明提供了制备减震液的方法,包括:

[0013] a. 选择费托衍生的基础油,该费托衍生的基础油是 XLN 等级、XXLN 等级或 XLN 等级和 XXLN 等级的混合物;

[0014] b. 将所述费托衍生的基础油与有效量的至少一种添加剂调和;

[0015] 其中所述减震液满足 Kayaba 0304-050-0002 或 VW TL 731 A 类规格。

[0016] 附图简述

[0017] 图 1 图示了以 mm^2/s 计的 100°C 下的运动粘度对粘度指数的图,提供了用于计算粘

度指数下限的公式：

[0018] $28 \times \ln(100^\circ\text{C 下的运动粘度}) + 80$ ，

[0019] $28 \times \ln(100^\circ\text{C 下的运动粘度}) + 90$ ，和

[0020] $28 \times \ln(100^\circ\text{C 下的运动粘度}) + 95$ ，

[0021] 其中 $\ln(100^\circ\text{C 下的运动粘度})$ 是以 mm^2/s 计的 100°C 下的运动粘度的以 e 为底的自然对数。

[0022] 图 2 图示了以 mm^2/s 计的 100°C 下的运动粘度对粘度指数的图，提供了用于计算粘度指数下限的公式：

[0023] $22 \times \ln(100^\circ\text{C 下的运动粘度}) + 132$ ，

[0024] 其中 $\ln(100^\circ\text{C 下的运动粘度})$ 是以 mm^2/s 计的 100°C 下的运动粘度的以 e 为底的自然对数。

[0025] 图 3 图示了 100°C 下的运动粘度对以重量百分比计的 Noack 挥发度的图，提供了用于 $\text{wt}\%$ Noack 挥发度的上限的公式：

[0026] $160 - 40(100^\circ\text{C 下的运动粘度})$ ，和

[0027] $900 \times (100^\circ\text{C 下的运动粘度})^{-2.8} - 15$ ，其中在该第二个公式中所述 100°C 下的运动粘度以 -2.8 的幂指数升高。

[0028] 发明详述

[0029] 某些功能流体，例如减震液，必须满足严格的 OEM 规格。对于减震液的两种这样的规格的实例是 Kayaba 0304-050-0002 和 VW TL 731 A 类。从这两个规格中所选出的要求概括于表 I 中。

[0030] 表 I

[0031]

性质	测试方法	Kayaba 0304-050-0002	VW TL 731A 类
KV100, mm^2/s	ASTM D 445	-	> 2.5
KV40, mm^2/s	ASTM D 445	-	报告
-18°C 下的布氏粘度, mPa. s	ASTM D 2983	< 390	-
-30°C 下的布氏粘度, mPa. s	ASTM D 2983	< 1200	-
苯胺点, °C	ASTM D 611	> 88	-
闪点, °C	ASTM D 92	> 160	-
倾点, °C	ASTM D97 或等价方法	< -45	-
蒸发损失 (1 小时 /200°C)	修改的 CEC-L43-A-93	< 20	-
铜腐蚀	ASTM D 130	1b max	-

酸值, mgKOH/g	ASTM D 664	< 2.2	-
泡沫, ml 序列 I 序列 II 序列 III	ASTM D 893	- - -	≤ 100/0 ≤ 100/0 ≤ 100/0
空气释放, 体积% 30 秒后 1 分钟后 1 分钟 30 秒后 2 分钟后	DIN 51381	- - - -	≤ 2.0 ≤ 1.0 ≤ 0.5 ≤ 0.2
160°C, 96 小时下的氧化稳定性 ΔKV100, % ΔKV40, % ΔTAN, mgKOH/g 吸墨纸斑点	修改的 CECL-48-A-00 方法 B(VW 定义的条件)	- - - -	≤ 10 ≤ 10 报告 a
剪切稳定性 KRL20 小时 剪切后的 KV100, mm ² /s 剪切损失, %	CEC L-45-A-99	- -	≥ 2.5 ≤ 15
老化后的条件, 140°C, 24 小时 序列 I 泡沫, ml 序列 II 泡沫, ml 30 秒后的空气释放, 体积% 1 分钟后的空气释放, 体积% 1 分钟 30 秒后的空气释放, 体积% 2 分钟后的空气释放, 体积%	修改的 CECL-48-A-00 方法 B ASTM D 892 ASTM D 892 DIN 51381 DIN 51381 DIN 51381 DIN 51381	- - - - - -	≤ 100/0 ≤ 100/0 ≤ 2.0 ≤ 1.0 ≤ 0.5 ≤ 0.2

[0032] ^a 无固体或粘性残余物

[0033] 具有改进的空气释放性质的减震液是高度期望的。油中的分散的残存空气会增加可压缩能力并因此导致减震器失效。DIN51381 是用来测量空气释放的测试方法。为了确定空气释放性质, 将样品加热到规定的测试温度 50°C, 并用压缩空气吹扫。在空气流动停止后, 夹带在油中的空气在体积上减至 0.2% 所需的时间是空气气泡分离时间。在我们的空气释放测试的情况下, 我们测量了在 30 秒、1 分钟、1 分钟 30 秒和 2 分钟的不同时间段下夹带的空气的体积百分比。

[0034] 所述减震液包含少量的粘度指数改进剂和倾点下降剂, 降低所述功能流体的配制成本。在一个实施方案中, 所述功能流体包含小于 4.0wt% 的合并的粘度指数改进剂和倾点下降剂, wt% 基于全部组合物。在其它实施方案中所述减震液包含小于 3.0wt% 或小于 2.0wt% 的合并的粘度指数改进剂和倾点下降剂。在一个实施方案中所述功能流体包含基本上为零的合并的粘度指数改进剂和倾点下降剂。

[0035] 在一个实施方案中, 所述减震液具有在 100°C 下小于 5mm²/s 的运动粘度。在其它实施方案中, 所述减震液具有在 100°C 下在 2.0 和 4.0mm²/s 之间、在 2.4 和 3.4mm²/s 之间或大于 2.5mm²/s 的运动粘度。

[0036] 所述减震液具有高粘度指数。在一个实施方案中所述减震液的粘度指数大于或等于 129。在其它实施方案中所述粘度指数大于 150 或 175。

[0037] 所述减震液具有在 -30°C 下低的布氏粘度。在一个实施方案中,所述在 -30°C 下的布氏粘度小于 $1,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。在其它实施方案中所述在 -30°C 下的布氏粘度小于 $750\text{mPa}\cdot\text{s}$, 小于 $500\text{mPa}\cdot\text{s}$, 或小于 $250\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0038] 在一个实施方案中,所述减震液还包含由含蜡原料制成的基础油。因为它由含蜡原料制成,该基础油具有连续的碳原子数。“连续的碳原子数”是指该基础油具有一定碳数范围内的烃分子的分布,具有其中的碳数的每个数。例如,所述基础油可具有从 C22 至 C36 或从 C30 至 C60 中的每一个碳数的烃分子。作为也具有连续的碳原子数的含蜡原料的结果,所述基础油的烃分子通过连续的碳原子数而彼此不同。例如,在费托烃合成反应中,碳原子的来源是 CO 和每次增加一个碳原子而构成烃分子。石油衍生的含蜡原料也具有连续的碳原子数。与基于 PAO 的油相比,所述基础油的分子具有更线性的结构,包含具有短支链的相对长的主链。PAO 的经典教科书描述是星形分子,并特别是十三烷,它被图示为连接在一个中心点上的三个癸烷分子。尽管星形分子是理论上的,无论如何 PAO 分子具有比构成该公开内容中使用的基础油的烃分子更少且更长的支链。在另一个实施方案中,该具有连续的碳原子数的基础油也具有小于 10wt% 的通过 n-d-M 测得的环烷属碳。在又一个实施方案中,所述由含蜡原料制成的基础油具有在 1.5 和 $3.5\text{mm}^2/\text{s}$ 之间的 100°C 下的运动粘度。

[0039] 在一个实施方案中,所述减震液包含 XLN 等级或 XXLN 等级的基础油。在另一个实施方案中所述减震液包含 XLN 等级和 XXLN 等级的基础油的混合物。当在本公开内容中提到时,XXLN 等级的基础油是在 100°C 下的运动粘度在约 $1.5\text{mm}^2/\text{s}$ 和约 $3.0\text{mm}^2/\text{s}$ 之间,或在约 $1.8\text{mm}^2/\text{s}$ 和约 $2.3\text{mm}^2/\text{s}$ 之间的基础油。XLN 等级的基础油是在 100°C 下的运动粘度在约 $1.8\text{mm}^2/\text{s}$ 和约 $3.5\text{mm}^2/\text{s}$ 之间或在约 $2.3\text{mm}^2/\text{s}$ 和约 $3.5\text{mm}^2/\text{s}$ 之间的基础油。LN 等级的基础油是在 100°C 下的运动粘度在约 $3.0\text{mm}^2/\text{s}$ 和约 $6.0\text{mm}^2/\text{s}$ 之间或在约 $3.5\text{mm}^2/\text{s}$ 和约 $5.5\text{mm}^2/\text{s}$ 之间的基础油。MN 等级的基础油是在 100°C 下的运动粘度在约 $5.0\text{mm}^2/\text{s}$ 和约 $15.0\text{mm}^2/\text{s}$ 之间或在约 $5.5\text{mm}^2/\text{s}$ 和约 $10.0\text{mm}^2/\text{s}$ 之间的基础油。HN 等级的基础油是在 100°C 下的运动粘度高于 $10\text{mm}^2/\text{s}$ 的基础油。通常,HN 等级的基础油在 100°C 下的运动粘度将在约 $10.0\text{mm}^2/\text{s}$ 和约 $30.0\text{mm}^2/\text{s}$ 之间或在约 $15.0\text{mm}^2/\text{s}$ 和约 $30.0\text{mm}^2/\text{s}$ 之间。

[0040] 在一个实施方案中所述减震液具有大于 88°C 的苯胺点。在另一个实施方案中所述减震液包含基础油,该基础油具有在 100°C 下小于 $3.0\text{mm}^2/\text{s}$ 的运动粘度,连续的碳原子数,小于 10wt% 的环烷属碳和大于 121 的粘度指数。所述减震液具有在 100°C 下小于 $5\text{mm}^2/\text{s}$ 的运动粘度和大于或等于 95°C 的苯胺点。在其它实施方案中,所述减震液具有大于 100 、 105 或 110°C 的苯胺点。在又一个实施方案中,所述减震液具有通过 DIN51381 测得的小于 0.8 体积%或小于 0.5 体积%的 1 分钟后的空气释放。

[0041] 本公开内容中所用的术语“含蜡原料”是指具有高含量的正构链烷烃(正链烷烃)的原料。含蜡原料通常将包含至少 40wt% 的正链烷烃,大于 50wt% 的正链烷烃,大于 75wt% 的正链烷烃或大于 85wt% 的正链烷烃。在一个实施方案中,所述含蜡原料具有低水平的氮和硫,通常小于 25ppm 的氮和硫的总量,或小于 20ppm 的氮和硫的总量。可用来制备在减震液中使用的含蜡原料的实例包括疏松石蜡、脱油的疏松石蜡、提炼的脚油、含蜡的润滑剂残油、正链烷烃蜡、NAO 蜡、化工厂工艺中产生的蜡、脱油的石油衍生的蜡、微

晶蜡、费托蜡和它们的混合物。所述含蜡原料的倾点通常大于约 50°C 和在某些实施方案中大于约 60°C。

[0042] 费托蜡可由公知方法得到,例如商业的SASOL®浆相费托工艺、商业的SHELL®中间蒸馏物合成(SMDS)工艺,或通过非商业的EXXON®先进气体转化(AGC-21)工艺。这些工艺的细节和其它内容在以下专利中有述,例如,EP-A-776959、EP-A-668342、美国专利号 4,943,672、5,059,299、5,733,839 和 RE39073;和美国公布申请号 2005/0227866、WO-A-9934917、WO-A-9920720 和 WO-A-05107935。所述费托合成产物通常包含具有 1-100 或甚至多于 100 个碳原子的烃,且通常包括链烷烃、烯烃和含氧产物。费托是生成包括费托蜡在内的清洁的替代烃产物的可行方法。

[0043] 疏松石蜡可以通过所述润滑油馏分的加氢裂化或溶剂精炼从常规的石油衍生的原料中获得。一般地,由对这些方法之一制备的原料进行溶剂脱蜡来回收疏松石蜡。通常优选加氢裂化,因为加氢裂化也会将氮含量降至低值。就衍生自溶剂精炼油的疏松石蜡而言,也可用脱油来降低氮含量。疏松石蜡的加氢处理可用来降低氮和硫含量。疏松石蜡具有非常高的粘度指数,取决于油含量和制备疏松石蜡的原料,通常为约 140-200。因此,疏松石蜡适用于由含蜡原料制备用在减震液中的基础油。

[0044] 在一个实施方案中所述含蜡原料具有小于 25ppm 的氮和硫的总量。通过熔融所述含蜡原料然后按照 ASTM D 4629-02 进行氧化燃烧和化学发光检测来测定氮。在并入本文的美国专利 6503956 中进一步描述了该测试方法。通过熔融所述含蜡原料然后按照 ASTM D5453-00 进行紫外荧光来测定硫。在并入本文的美国专利 6503956 中进一步描述了该测试方法。

[0045] 含蜡样品中的正构链烷烃(正链烷烃)的测定使用能够测定单独的 C7-C110 正链烷烃含量的检测限为 0.1wt% 的方法来进行。所使用的方法是气相色谱法,在本公开内容下文中有述。

[0046] 在不远的将来,随着大规模费托合成工艺投入生产,含蜡原料预期是大量的和相对有成本竞争力的。费托工艺的原料可来自多种烃质资源,包括生物质、天然气、煤、页岩油、石油、市政废物、这些的衍生物和它们的组合。由基本上链烷属的含蜡原料制成的费托衍生的基础油,和因此包含它们的所述减震液,将比用其它合成油例如聚 α 烯烃或酯类制成的润滑剂便宜。术语“费托衍生的”是指所述产物、馏分或原料源自于费托工艺的某一阶段或者在某一阶段通过费托工艺生产。由费托工艺制备的合成原油包含多种固态、液态和气态烃的混合物。在润滑基础油范围内沸腾的那些费托产物含有高比例的基本上链烷属的蜡,这使得它们成为加工成基础油的理想候选者。因此,费托蜡代表了用于制备高品质基础油的优异原料。在室温下费托蜡通常为固体,并因此展现出差的低温性质,例如倾点和浊点。然而,该蜡经过加氢异构化后,可制备具有优异的低温性质的费托衍生的基础油。对含蜡原料进行加氢异构化产生了具有增加支化和更低倾点的产物。适宜的加氢异构化脱蜡方法的一般描述可见引入本文的美国专利号 5,135,638 和 5,282,958 和美国专利申请 20050133409。

[0047] 通过使所述含蜡原料与加氢异构化催化剂在处于加氢异构化条件下的异构化区域中接触来实施加氢异构化。在某些实施方案中加氢异构化催化剂包含择形中等孔尺寸分子筛、贵金属加氢组分和耐高温氧化物载体。该择形中等孔尺寸分子筛可选自 SAPO-11、

SAPO-31、SAPO-41、SM-3、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、ZSM-57、SSZ-32、菱钾沸石、镁碱沸石和它们的组合。在一个实施方案中使用 SAPO-11、SM-3、SSZ-32、ZSM-23、ZSM-48 和它们的组合。在一个实施方案中所述贵金属加氢组分是铂、钨或它们的组合。

[0048] 加氢异构化条件取决于所使用的含蜡原料、所使用的加氢异构化催化剂、该催化剂是否被硫化、所希望的收率和所希望的基础油的性质。在一个实施方案中,所述加氢异构化条件包括:温度为 260-约 413°C (500-约 775° F),总压为 15-3000psig,氢气与原料的比例为约 2-30MSCF/bbl,约 4-20MSCF/bbl (约 712.4-约 3562 升 H₂/升油),约 4.5 或 5 至约 10MSCF/bbl,或约 5-约 8MSCF/bbl。通常,氢气可与产物分开并再循环到该异构化区域中。注意到 10MSCF/bbl 的原料比等价于 1781 升 H₂/升原料。通常,氢气将与产物分开并再循环到该异构化区域中。

[0049] 任选地,可加氢精制通过加氢异构化脱蜡生产的基础油。该加氢精制可发生在一个或多个步骤,可在将该基础油分馏为一种或多种馏分之前或之后进行。加氢精制意图通过除去芳族化合物、烯烃、有色体和溶剂来改进产品的氧化稳定性、UV 稳定性和外观。对加氢精制的概述可参见引入本文的美国专利 No. 3,852,207 和 4,673,487。可能需要加氢精制步骤来将基础油中的烯烃的重量百分比减少至小于 10wt%,或甚至低至小于 0.01%。也可使用加氢精制步骤来将芳族化合物的重量百分比减少至小于 0.3wt%、小于 0.1wt% 或甚至低至小于 0.01wt%。

[0050] 任选地,由加氢异构化脱蜡所产生基础油可以用吸附剂例如铝土矿或粘土来处理以除去杂质并改进颜色和生物降解能力。

[0051] 所述润滑基础油通常被分离成馏分。在一个实施方案中所述馏分的一种或多种具有的倾点小于 0°C,小于 -9°C,小于 -15°C,小于 -20°C,小于 -30°C,或小于 -35°C。通过 ASTM D5950-02 测量倾点。在一个实施方案中,所述一种或多种馏分具有的具有环烷属官能团的分子的总重量百分比大于 5、10、20 或大于或等于 30。在一个实施方案中,所述一种或多种馏分具有的具有单环烷属官能团的分子的重量百分比与具有多环烷属官能团的分子的重量百分比之比大于 3,大于 5,大于 10,大于 15,大于 20,或甚至大于 100。所述润滑基础油被任选地分馏成不同粘度等级的基础油。所述分馏可以在不同的制造阶段进行,例如包括在加氢异构化脱蜡之前,在加氢异构化脱蜡之后,在加氢精制之前或在加氢精制之后。在本公开内容的上下文中“不同粘度等级的基础油”被定义为在 100°C 下的运动粘度彼此相差至少 0.5mm²/s 的两种或更多种基础油。运动粘度使用 ASTM D445-06 来测量。使用减压蒸馏单元来进行分馏以得到具有预选沸程的馏分。馏分之一可以是蒸馏底部产物。

[0052] 所述基础油馏分具有通过 FIMS 测量的可测量的不饱和分子。在一些实施方案中,对所述加氢异构化脱蜡和分馏条件进行定制以产生一种或多种选定的基础油馏分,该选定的基础油馏分的具有环烷属官能团的全部分子大于 10wt%、例如大于 20wt%、大于 35wt% 或大于 40wt%;且粘度指数大于 150。所述一种或多种选定的基础油馏分通常将具有小于 70wt% 的具有环烷属官能团的全部分子。通常,所述一种或多种选定的基础油馏分将还具有大于 2.1 的具有单环烷属官能团的分子与具有多环烷属官能团的分子之比。在一些实施方案中,可以没有具有多环烷属官能团的分子,以使得具有单环烷属官能团的分子与具有多环烷属官能团的分子之比大于 100。

[0053] 另一种测量基础油馏分的具有环烷属官能团的分子的含量的方法是使用 n-d-M

测试方法。在一个实施方案中,所述基础油馏分具有小于 10wt% 或小于 5wt% 的环烷属碳。在另一个实施方案中所述基础油馏分具有在约 1 或 2wt% 和约 5 或 10wt% 之间的环烷属碳。在一个实施方案中,所述基础油馏分具有在 100°C 下为 1.5mm²/s- 约 3.0mm²/s 的运动粘度和 2-3% 的环烷属碳。在另一个实施方案中,在 100°C 下的运动粘度为 1.8mm²/s- 约 3.5mm²/s 和环烷属碳为 2.5-4%。在第三种实施方案中,在 100°C 下的运动粘度为 3mm²/s- 约 6mm²/s 和环烷属碳为 2.7-5%。

[0054] 所述基础油馏分具有低 Noack 挥发度。Noack 挥发度通常根据 ASTM D5800-05 程序 B 测定。另一种计算 Noack 挥发度的方法和与 ASTM D5800-05 良好关联的方法是通过 ASTM D6375-05 使用热重分析仪 (TGA) 测试。在一个实施方案中,所述基础油馏分具有小于 100wt% 的 Noack 挥发度。衍生自高度链烷属蜡的基础油的“Noack 挥发度因子”是由所述基础油馏分的运动粘度导出的经验数值。在一个实施方案中,所述基础油馏分的 Noack 挥发度在 0 和 100 之间,并且小于由以下公式所计算的量:Noack 挥发度因子 = 160-40(100°C 下的运动粘度)。在该实施方案中,所述基础油馏分具有的 100°C 下的运动粘度在 1.5 和 4.0mm²/s 之间。所述 Noack 挥发度因子的曲线示于图 3 中。

[0055] 在另一个实施方案中所述基础油馏分在 100 下的运动粘度在 2.4 和 3.8mm²/s 之间,和所述基础油馏分的 Noack 挥发度小于由以下公式计算的量:900 × (100°C 下的运动粘度)^{-2.8}-15。Noack 挥发度的该备选上限的曲线示于图 3 中。

[0056] 所述减震液的润滑基础油馏分的粘度指数高。在一个实施方案中,所述基础油馏分的粘度指数大于 28 × Ln(100°C 下的运动粘度) + 80。在另一个实施方案中所述基础油具有的粘度指数使得公式:粘度指数 = 28 × Ln(100°C 下的运动粘度) + X 中的 X 大于 90 或 95。例如,在 100°C 下运动粘度为 2.5mm²/s 的油将具有大于 105、115 或 120 的粘度指数;和 5mm²/s 的油将具有大于 125、135 或 140 的粘度指数。这三个备选的粘度指数下限的曲线示于图 1 中。

[0057] 在另一个实施方案中,所述润滑基础油馏分具有小于 -8°C 的倾点;至少 1.5mm²/s 的在 100°C 下的运动粘度;和大于由公式 22 × Ln(100°C 下的运动粘度) + 132 所计算的量的粘度指数。在该实施方案中,例如,在 100°C 下运动粘度为 2.5mm²/s 的油将具有大于 152 的粘度指数。具有这些性质的基础油描述于美国专利公布 US20050077208 中。粘度指数下限的该实施方案的曲线示于图 2 中。

[0058] 用来测量粘度指数的测试方法是 ASTM D2270-04。本公开内容的公式中,术语“Ln”是指 e 为底的自然对数。

[0059] 在一个实施方案中,在基础油馏分中存在占绝对优势的具有单环烷属官能团的环烷属分子提供了极好的氧化稳定性、低 Noack 挥发度,以及合意的添加剂溶解度和弹性体相容性。所述基础油馏分具有的烯烃的 wt% 小于 10, 小于 5, 小于 1, 和在其它实施方案中小于 0.5, 小于 0.05, 或小于 0.01。在一些实施方案中,所述基础油馏分具有的芳族化合物的 wt% 小于 0.1, 小于 0.05 或小于 0.02。

[0060] 在一些实施方案中,当在 15mm²/s 的运动粘度和 40% 的滑动与滚动之比下测量时,所述基础油馏分具有小于 0.023、小于或等于 0.021 或小于或等于 0.019 的牵引系数。它们具有小于由以下公式所定义的量的牵引系数:牵引系数 = 0.009 × Ln(运动粘度) - 0.001, 其中所述运动粘度在牵引系数测量过程中在 2 和 50mm²/s 之间;和其中所述牵引系数在平

均 3m/s 的滚动速度、滑动与滚动的比例为 40% 和 20 牛顿的负载下测量。在一个实施方案中,当在 15mm²/s 的运动粘度和 40% 的滑动与滚动之比下测量时,所述基础油馏分具有小于 0.015 或 0.011 的牵引系数。具有低牵引系数的这些基础油馏分的实例在 2006 年 4 月 7 日提交的美国专利号 7,045,055 和美国专利申请 11/400570 中有教导。由具有低牵引系数的基础油馏分制成的减震液给出低磨损和延长的使用寿命。

[0061] 在一些实施方案中,当所述润滑油的润滑剂基础油馏分中烯烃和芳族化合物含量显著低时,所选择的基础油馏分的氧化器 BN 将大于 25 小时,例如大于 35 小时或甚至大于 40 小时。所选择的基础油馏分的氧化器 BN 一般小于 70 小时。氧化器 BN 是测定基础油的氧化稳定性的简便方法。Stangeland 等人在美国专利 3852207 中描述了所述氧化器 BN 测试。所述氧化器 BN 测试用 Dornte 型氧吸附装置测定氧化耐受性。参见 R. W. Dornte“白油的氧化”Industrial and Engineering Chemistry, 第 28 卷, 26 页, 1936 年。通常,所述条件是在 340° F 下 1 大气压的纯氧气。结果以 100g 油吸收 1000ml O₂ 的小时数来报告。在所述氧化器 BN 测试中,每 100 克油使用 0.8ml 催化剂并且所述油中包括了添加剂包。所述催化剂是可溶的金属环烷酸盐在煤油中的混合物。所述可溶的金属环烷酸盐混合物模拟用过的曲轴箱油的平均金属分析。所述催化剂中的金属含量如下:铜=6927ppm;铁=4083ppm;铅=80208ppm;锰=350ppm;锡=3565ppm。所述添加剂包是 80 毫摩尔双聚丙烯苯基二硫代磷酸锌/100 克油,或大约 1.1 克 OLOA260。所述氧化器 BN 测试测定了模拟应用中的润滑基础油的响应。高值或吸收 1 升氧气的时间长表明氧化稳定性良好。包含具有良好氧化稳定性的基础油馏分的减震液将也具有改进的氧化稳定性。

[0062] OLOA™ 是 Oronite 润滑油 Additive 的缩写,它是 Chevron Oronite 的注册商标。

[0063] 在一些实施方案中,所述一种或多种润滑基础油馏分将具有极好的可生物降解性。采用适当的加氢处理和/或吸附剂处理,它们易于通过 OECD 301B 振荡烧杯测试(修改的 Sturm 测试)生物降解。当易生物降解的基础油馏分与合适的可生物降解的添加剂(例如选择的低灰或无灰添加剂)调和时,该润滑剂将提供泄漏物在敏感区域内的快速生物降解,具有最少的不可生物降解的残余物,并将防止耗资的环境清理。

[0064] 苯胺点:

[0065] 润滑基础油的苯胺点是苯胺和油的混合物分离时的温度。ASTM D611-01b 是用来测量苯胺点的方法。它提供了油对于与油接触的物质(例如添加剂和弹性体)的溶解能力的粗略表示。苯胺点越低,油的溶解能力越大。

[0066] 在一个实施方案中,所述润滑基础油的苯胺点往往取决于该润滑基础油在 100°C 下的运动粘度(以 mm²/s 计)而变化。在一个实施方案中,所述润滑基础油的苯胺点小于在 100°C 下的运动粘度的函数。在一个实施方案中,对于苯胺点的该函数表示如下:苯胺点, ° F ≤ 36 × Ln(100°C 下的运动粘度) + 200。

[0067] 在另一个实施方案中,所述减震液的苯胺点大于 88°C,或大于或等于 95°C。

[0068] 起泡趋势和稳定性

[0069] 起泡趋势和稳定性通过 ASTM D892-03 来测量。ASTM D892-03 测量了润滑基础油或成品润滑剂在 24°C 和 93.5°C 下的起泡特性。它提供了经验性地评价起泡趋势和泡沫稳定性的方法。维持在 24°C 的温度下的测试油用恒定速率下的空气吹 5 分钟,然后允许静置 10 分钟。在两个期间的结束时测量以 ml 计的泡沫体积(序列 I)。通过第一个测量提供起

泡趋势,通过第二个测量提供泡沫稳定性。使用新的测试油在 93.5°C 下重复该测试(序列 II);然而将静置时间减少至 1 分钟。在泡沫破裂并冷却至 24°C 后,对于 ASTM D892-03 序列 III,使用来自序列 II 的同一样品。测试油用干燥空气吹 5 分钟,然后静置 10 分钟。再次测量起泡趋势和稳定性,并以 ml 报告。对于序列 I、II 和 III 的每一种,良好品质的减震液通常将具有小于 100ml 的起泡趋势和对于序列 I、II、III 的每一种为零 ml 的泡沫稳定性;起泡趋势越低,润滑基础油或减震液就越好。在一个实施方案中,所述减震液具有比一般减震液低得多的起泡趋势。在某些实施方案中,它们具有小于 50ml 的序列 I 起泡趋势;它们具有小于 50ml、或小于 30ml 的序列 II 起泡趋势;和在某些实施方案中,它们具有小于 50ml 的序列 III 起泡趋势。

[0070] 在不同的基础油中起泡将改变,但可以通过加入消泡剂来控制。在一个实施方案中,所述减震液将与少至没有的、通常小于 0.2wt% 的消泡剂调和。然而,更高粘度或额外包含其它基础油的减震液可能呈现起泡性。消泡剂的实例是硅油、聚丙烯酸酯、丙烯酸类聚合物和氟硅氧烷。

[0071] 添加剂:

[0072] 在基础油中使用的用来提供功能流体(例如液压转向液、减震液和传动液)的添加剂包括选自以下物质的添加剂:粘度指数改进剂、倾点下降剂、清净剂、分散剂、流化剂、摩擦改进剂、腐蚀抑制剂、防锈剂、抗氧剂、清净剂、密封膨胀剂、抗磨剂、极压(EP)剂、增稠剂、摩擦改进剂、着色剂、颜色稳定剂、消泡剂、腐蚀抑制剂、防锈剂、密封膨胀剂、金属减活剂、除味剂、破乳剂和它们的混合物。在一个实施方案中,将有效量的至少一种添加剂与基础油调和来制备所述功能流体。“有效量”是实现所期望的效果所需要的量。

[0073] 所述添加剂可以为润滑剂添加剂包的形式,该添加剂包包含数种添加剂以提供具有合意性质的减震液。在基础油中使用的用于提供减震液的润滑剂添加剂包包括选自粘度指数改进剂、倾点下降剂、清净剂-抑制剂(DI)包和它们的混合物的润滑剂添加剂包。

[0074] 粘度指数改进剂

[0075] 粘度指数改进剂通过降低随温度增加变稀的速率和随低温而变稠的速率来改变润滑剂的粘性特征。因此粘度指数改进剂提供了在低温和高温下的增强的性能。在许多应用中,粘度指数改进剂与清净剂-抑制剂添加剂包组合使用以提供减震液。

[0076] 所述粘度指数改进剂可选自烯烃共聚物;乙烯与丙烯的共聚物;聚丙烯酸烷基酯;聚甲基丙烯酸烷基酯;苯乙烯酯类;聚异丁烯;加氢的苯乙烯-异戊二烯共聚物;星形聚合物,包括具有加氢的聚异戊二烯-聚丁二烯-聚异戊二烯与苯乙烯的嵌段的四嵌段共聚物臂的那些,或加氢的不对称星形聚合物,其具有这样的分子,该分子具有由四价硅偶联剂的残余物组成的核、多个包含聚合的二烯单元的橡胶臂和具有至少一个聚合的二烯嵌段和聚合的单乙烯基芳族化合物嵌段的嵌段共聚物臂;加氢的苯乙烯-丁二烯和它们的混合物。在一个实施方案中,所述粘度指数改进剂是如 W02006102146 所述的乙烯/ α -烯烃互聚物,其中所述乙烯/ α -烯烃互聚物是具有至少一个硬链段和至少一个软链段的嵌段共聚物。所述软链段包含比所述硬链段更高量的共聚单体。在另一个实施方案中,所述粘度指数改进剂是丙烯酸酯聚合物,其包含衍生自 1-4C 丙烯酸酯单体、12-14C 丙烯酸酯单体和 16-20C 丙烯酸酯单体的共聚物,如 US20060252660 中所述,其中所述共聚物具有 20,000-100,000 道尔顿的重均分子量,并含有 1wt% 或更少的未反应的单体。

[0077] 倾点下降剂

[0078] 减震液中使用的倾点下降剂改变了蜡晶体的形貌以降低蜡晶体与随后的粘度增加或凝胶化的联系。倾点下降剂的实例是烷基化的萘和含酚醛树脂的聚合物、聚甲基丙烯酸酯、烷基化的双环芳族化合物、马来酸酯 / 富马酸酯共聚物酯类、甲基丙烯酸酯 - 乙烯基吡咯烷酮共聚物、苯乙烯酯类、聚富马酸酯、乙酸乙烯酯 - 富马酸酯共聚物、邻苯二甲酸的二烷基酯、乙烯乙酸乙烯酯共聚物,和可从添加剂的商业供应者例如 LUBRIZOL、ETHYL 公司或 Degussa 的分部 ROHMAX 得到的其它混合烃聚合物。

[0079] 降低倾点用的调和组分

[0080] 在一些实施方案中,可以使用降低基础油倾点用的调和组分。本文使用的“降低倾点用的调和组分”是指异构化的含蜡产物,其具有相对高的分子量且在分子中具有规定的烷基支化度,以使得它降低含有它的润滑基础油调和物的倾点。降低倾点用的调和组分的实例公开于美国专利号 6,150,577 和 7,053,254 和专利公布号 US2005-0247600A1 中。降低倾点用的调和组分可以是:1) 异构化的费托衍生的底部产物;2) 由异构化的高度蜡质的矿物油制备的底部产物,或 3) 由聚乙烯塑料制备的在 100°C 下的运动粘度至少为约 8mm²/s 的异构化的油。

[0081] 在一个实施方案中,所述降低倾点用的调和组分是平均分子量在 600 和 1100 之间且分子中的平均支化度在 6.5 和 10 个烷基支链每 100 个碳原子之间的异构化的费托衍生的减压蒸馏底部产物。通常,更高分子量的烃比更低分子量的烃更有效地用作降低倾点用的调和组分,在一个实施方案中,使用导致较高沸点的底部物料的减压蒸馏单元中较高的切割点来制备所述降低倾点用的调和组分。较高的切割点也具有得到高收率的蒸馏物基础油馏分的优点。在一个实施方案中,所述降低倾点用的调和组分是异构化的费托衍生的减压蒸馏底部产物,其具有比它要去调和的蒸馏物基础油的倾点高出至少 3°C 的倾点。

[0082] 在一个实施方案中,为减压蒸馏底部产物的所述降低倾点用的调和组分的沸程的 10% 点在约 850° F-1050° F(454-565°C) 之间。在另一个实施方案中,所述降低倾点用的调和组分衍生自沸程高于 950° F(510°C) 的费托产物或石油产物并含有至少 50wt% 的链烷烃。在又一个实施方案中,所述降低倾点用的调和组分的沸程高于 1050° F(565°C)。

[0083] 在另一个实施方案中,所述降低倾点用的调和组分是异构化的石油衍生的基础油,其含有沸程高于约 1050° F 的物质。在一个实施方案中,所述异构化的底部物质在用作降低倾点用的调和组分之前被溶剂脱蜡。与溶剂脱蜡后回收的油状产物相比,发现进一步在溶剂脱蜡过程中与所述降低倾点用的调和组分分开的该含蜡产物展现了极好的改进的抑制倾点的性质。

[0084] 在另一个实施方案中,所述降低倾点用的调和组分是在 100°C 下的运动粘度至少约 8mm²/s 的由聚乙烯塑料制成的异构化的油。在一个实施方案中所述降低倾点用的调和组分由废塑料制成。在另一个实施方案中所述降低倾点用的调和组分由以下步骤制成,所述步骤包括:高温热解聚乙烯塑料、分离出重馏分、加氢处理该重馏分、催化异构化该加氢处理过的重馏分和收集在 100°C 下的运动粘度至少约 8mm²/s 的所述降低倾点用的调和组分。在第三实施方案中,所述降低倾点用的调和组分衍生自聚乙烯塑料并且沸程高于 1050° F(565°C),或甚至沸程高于 1200° F(649°C)。

[0085] 在一个实施方案中,所述降低倾点用的调和组分在分子内具有 6.5-10 个烷基支

链每 100 个碳原子的平均支化度。在另一个实施方案中,所述降低倾点用的调和组分具有的平均分子量在 600-1100 之间。在第三实施方案中,它具有的平均分子量在 700-1000 之间。在一个实施方案中,所述降低倾点用的调和组分具有在 100°C 下为 8-30mm²/s 的运动粘度,和落在在约 850-1050° F 之间的底部产物的沸程的 10% 点。在又一个实施方案中,所述降低倾点用的调和组分具有在 100°C 下为 15-20mm²/s 的运动粘度和 -8 至 -12°C 的倾点。

[0086] 在一个实施方案中,所述降低倾点用的调和组分是在 100°C 下的运动粘度至少为约 8mm²/s 的由聚乙烯塑料制成的异构化的油。在一个实施方案中所述降低倾点用的调和组分由废塑料制成。在另一个实施方案中所述降低倾点用的调和组分由以下步骤制成,所述步骤包括:高温热解聚乙烯塑料、分离出重馏分、加氢处理该重馏分、催化异构化该加氢处理过的重馏分和收集在 100°C 下的运动粘度至少为约 8mm²/s 的所述降低倾点用的调和组分。在第三实施方案中,衍生自聚乙烯塑料的所述降低倾点用的调和组分的沸程高于 1050° F (565°C),或甚至沸程高于 1200° F (649°C)。

[0087] 清净剂-抑制剂包

[0088] 清净剂-抑制剂包用于悬浮油污染物,以及用于防止减震液氧化生成漆膜和油泥沉积物。用于减震液中的清净剂-抑制剂 (DI) 包含有选自分散剂、流化剂、摩擦改进剂、腐蚀抑制剂、防锈剂、抗氧剂、清净剂、密封膨胀剂、极压添加剂、抗磨剂、除味剂、消泡剂、破乳剂、着色剂和颜色稳定剂的一种或多种常规的添加剂。所述清净剂-抑制剂包以基于所述减震液组合物总重量 2-25wt% 的量存在。清净剂-抑制剂包容易从添加剂供应商例如 LUBRIZOL、ETHYL、Oronite 和 INFINEUM 处得到。EP0978555A1 中描述了许多清净剂-抑制剂添加剂。

[0089] 分散剂

[0090] 在减震液中使用分散剂来在被润滑的设备内、例如在液压转向设备或减震器内分散磨损碎屑和润滑剂降解产物。

[0091] 通常使用的无灰分散剂含有亲脂性的烃基团和极性的亲水性官能团。该极性官能团可以是羧酸根、酯、胺、酰胺、亚胺、酰亚胺、羟基、醚、环氧化物、磷、酯羧基、酞或腈的类型。该亲脂性基团在性质上可以是低聚的或聚合的,通常有 70-200 个碳原子以确保良好的油溶解度。为引入极性官能团而用各种试剂处理过的烃聚合物包括用马来酸酐或硫化磷或氯化磷或通过热处理来处理聚烯烃例如聚异丁烯然后用例如多胺、胺、环氧乙烷等试剂处理聚烯烃例如聚异丁烯而制备的产物。

[0092] 在这些无灰分散剂中,通常用于减震液中的那些包括:N-取代的聚异丁烯基琥珀酰亚胺和琥珀酸盐、甲基丙烯酸烷基酯-乙烯基吡咯烷酮 (pyrrolidinone) 共聚物、甲基丙烯酸烷基酯-甲基丙烯酸二烷基氨基乙酯共聚物、甲基丙烯酸烷基酯-甲基丙烯酸聚乙二醇酯共聚物和聚硬脂酰胺。在减震液中使用的一些油基分散剂包括来自烷基琥珀酰亚胺、琥珀酸酯、高分子量胺和曼尼希碱和磷酸衍生物的化学类型的分散剂。一些具体实例是聚异丁烯基琥珀酰亚胺-多乙烯多胺 (polyethylencopolyamine)、聚琥珀酸异丁烯基酯、聚异丁烯基羟基苄基-多乙烯多胺、磷酸双-羟基丙基酯。适合于减震液的商业分散剂是,例如, LUBRIZOL 890 (无灰 PIB 琥珀酰亚胺), LUBRIZOL 6420 (高分子量 PIB 琥珀酰亚胺) 和 ETHYL HITEC 646 (未硼酸化的 PIB 琥珀酰亚胺)。所述分散剂可以与润滑剂工业中使用的其它添加剂组合以形成用于减震液的分散剂-清净剂 (DI) 添加剂包,例如 LUBRIZOL 9677MX,且整

个 DI 包可以用作分散剂。

[0093] 或者,具有低 HLB 值(通常小于或等于 8)的表面活性剂或表面活性剂的混合物,优选非离子型的,或非离子型的和离子型的混合物,可以用作所述减震液中的分散剂。

[0094] 所选择的分散剂应该能溶于或分散于液体介质或添加剂稀释油中。所述分散剂可以作为活性成分在减震液中占 0.01-30%和其间的的所有子范围,例如在 0.5%-20%之间,在 1-15%之间,或在 2-13%之间。

[0095] 流化剂

[0096] 有时在减震液中使用流化剂。合适的流化剂包括油溶性的二酯。二酯的实例包括 C8-C13 链烷醇的己二酸酯、壬二酸酯和癸二酸酯(或它们的混合物)和 C4-C13 链烷醇的邻苯二甲酸酯(或它们的混合物)。也可以使用两种或更多种不同类型的二酯(例如,己二酸二烷基酯和壬二酸二烷基酯等)的混合物。这些物质的实例包括己二酸、壬二酸和癸二酸的正辛基、2-乙基己基、异癸基和十三烷基的二酯,和邻苯二甲酸的正丁基、异丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基和十三烷基的二酯。在减震液中用作流化剂的其它酯是多元醇酯,例如来自 Henkel 公司的 EMERY 类的 EMERY 2918、2939 和 2995 酯和 HATCOL 2926、2970 和 2999。

[0097] 增稠剂

[0098] 除了粘度指数改进剂以外,还可以用在所述减震液中的其它增稠剂包括:丙烯酸类聚合物例如聚丙烯酸和聚丙烯酸钠、环氧乙烷的高分子量聚合物例如来自 Union Carbide 的 Polyox WSR、纤维素化合物例如羧甲基纤维素、聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、黄原胶和瓜尔胶、多糖、链烷醇酰胺、聚酰胺的胺盐例如来自 KingIndustries 的 DISPARLON AQ 系列、疏水改性的环氧乙烷聚氨酯(例如,来自 Rohmax 的 ACRYCOL 系列)、硅酸酯和填料例如云母、硅石、纤维素、木屑、粘土(包括有机粘土)和粘土,和树脂聚合物例如聚乙烯基丁基树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸树脂和环氧树脂。增稠剂的其它实例是聚异丁烯、高分子量络合物酯、丁基橡胶、烯烃共聚物、苯乙烯-二烯聚合物、聚甲基丙烯酸酯、苯乙烯-酯和超高粘度 PAO。高分子量络合物酯的实例是 Priolube® 3986。为了实现增稠并也赋予低牵引系数性质,在配方中也可使用超高粘度 PAO。本公开内容中使用的“超高粘度 PAO”在 100°C 下的运动粘度在约 150 和 1000mm²/s 之间或更高。

[0099] 摩擦改进剂

[0100] 任选地在减震液中使用摩擦改进剂。合适的摩擦改进剂包括诸如脂族胺或乙氧基化的脂族胺、脂族脂肪酸酰胺、脂族羧酸、脂族羧酸酯、脂族羧酸酯-酰胺、脂族磷酸酯、脂族磷酸酯、脂族硫代磷酸酯、脂族硫代磷酸酯之类的化合物或它们的混合物。脂族基团通常含有至少约 8 个碳原子,以使得该化合物适当地可溶于油。还合适的是由一种或多种脂族琥珀酸或酐与氨反应而生成的脂族的取代的琥珀酰亚胺。

[0101] 一类摩擦改进剂由 N-脂族烷基取代的二乙醇胺组成,其中该 N-脂族烷基取代基是至少一种无炔属不饱和并具有约 14-约 20 个碳原子的直链脂族烷基。另一类摩擦改进剂由脂肪酸的酯组成,例如 CENWAX™TGA-185 和所选择的脂肪酸的甘油酯例如 UNIFLEX™1803,二者都由 Arizona Chemical 制造。用作摩擦改进剂的其它脂肪酸是单油酸酯,例如甘油单油酸酯、季戊四醇单油酸酯,和由 OLEON 以商品名 RADIASURF™ 出售的脱水山梨醇单油酸酯。

[0102] 摩擦改进剂有时将包括至少一种 N-脂族烷基取代的二乙醇胺和至少一种 N-脂族

烃基取代的 1,3- 丙二胺的组合,其中 N- 脂族烃基取代基是至少一种无炔属不饱和并具有约 14- 约 20 个碳原子的直链脂族烃基。涉及此摩擦改进剂组合的其它细节陈述于美国专利号 5,372,735 和 5,441,656 中。

[0103] 摩擦改进剂的混合物的另一实例基于以下的组合:(i) 至少一种二(羟基烷基)脂族叔胺,其中所述羟基烷基基团相同或不同,各自含有 2- 约 4 个碳原子,和其中所述脂族基团是含有约 10- 约 25 个碳原子的非环状烃基,和(ii) 至少一种羟基烷基脂族咪唑啉,其中所述羟基烷基基团含有 2- 约 4 个碳原子,和其中所述脂族基团是含有约 10- 约 25 个碳原子的非环状烃基。涉及此摩擦改进剂体系的进一步细节见美国专利号 5,344,579。

[0104] 有时在减震液中使用的另一类摩擦改进剂包括下式的化合物:其中 Z 是基团 R1R2CH-,其中 R1 和 R2 各自独立地是含有 1-34 个碳原子的直链或支链烃基且基团 R1 和 R2 中的碳原子总数为 11-35。基团 Z 是,例如,1- 甲基十五烷基、1- 丙基十三碳烯基、1- 戊基十三碳烯基、1- 十三碳烯基十五碳烯基或 1- 十四烷基二十碳烯基。这些化合物是可商购得到的或可通过应用或采用已知技术来制备(参见,例如,EP0020037 和美国专利号 5,021,176、5,190,680 和 RE-34,459)。

[0105] 摩擦改进剂的使用是任选的。然而,在使用摩擦改进剂的应用中,所述减震液将含有至多约 1.25wt%、例如约 0.05- 约 1wt% 的一种或多种摩擦改进剂。

[0106] 腐蚀抑制剂

[0107] 腐蚀抑制剂是另一类适合包括在减震液中的添加剂。此类化合物包括噻唑类、三唑类和噻二唑类。此类化合物的实例包括苯并三唑、甲苯三唑、辛基三唑、癸基三唑、十二烷基三唑、2- 巯基苯并噻唑、2,5- 二巯基 -1,3,4- 噻二唑、2- 巯基 -5- 烷基硫代 -1,3,4- 噻二唑、2- 巯基 -5- 烷基二硫代 -1,3,4- 噻二唑、2,5- 双(烷基硫代)-1,3,4- 噻二唑和 2,5- 双(烷基二硫代)-1,3,4- 噻二唑。可从公开市场上得到的这些类型的腐蚀抑制剂包括 Cobratec TT-100 和HITEC® 314 添加剂和HITEC® 4313 添加剂(ETHYL 石油添加剂公司)。

[0108] 防锈剂

[0109] 防锈剂构成在本发明中使用的另一种类型的抑制剂添加剂。一些防锈剂也是腐蚀抑制剂。用于减震液中的防锈剂的实例是单羧酸和多羧酸。合适的单羧酸的实例是辛酸、癸酸和十二烷酸。合适的多羧酸包括二聚体酸和三聚体酸,例如由诸如妥尔油脂肪酸、油酸、亚油酸等之类的酸生产的。这种类型的产物当前可从各种商业来源得到,例如由 Witco 化学品公司的 Humko 化学品分公司以 HYSTRENE 商标和由 Henkel 公司以 EMPOL 商标出售的二聚体酸和三聚体酸。用于减震液中的另一种有用的防锈剂类型由烯基琥珀酸和烯基琥珀酸酐腐蚀抑制剂组成,例如四丙烯基琥珀酸、四丙烯基琥珀酸酐、十四碳烯基琥珀酸、十四碳烯基琥珀酸酐、十六碳烯基琥珀酸、十六碳烯基琥珀酸酐等等。还有用的是烯基中具有 8-24 个碳原子的烯基琥珀酸与醇例如聚乙二醇的半酯。另一种合适的防锈剂是包含苯胺点小于 100°C 的溶解度改进剂、磷酸胺的混合物和烯基琥珀酸化合物的防锈剂,所述烯基琥珀酸化合物选自酸半酯、酐、酸和它们的混合物,如 2005 年 10 月 25 日提交的美国专利申请号 11/257900 中所教导的。其它合适的防锈剂或腐蚀抑制剂包括醚胺;酸式磷酸盐;胺;聚乙氧基化的化合物例如乙氧基化的胺、乙氧基化的酚和乙氧基化的醇;咪唑啉;氨基琥珀酸或其衍生物等。这些类型的物质可作为商业制品得到。可使用防锈剂的混合物。

[0110] 抗氧化剂

[0111] 合适的抗氧化剂包括酚类抗氧化剂、芳族胺抗氧化剂、硫化的酚类抗氧化剂、受阻酚类抗氧化剂、含钼化合物、二烷基二硫代磷酸锌和有机亚磷酸盐等。常可使用不同类型的抗氧化剂的混合物。酚类抗氧化剂的实例包括亚诺抗氧化剂衍生的受阻酚；2,6-二叔丁基苯酚；叔丁基化的苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)的液体混合物；混合的亚甲基桥连的多烷基苯酚；4,4'-硫代双(2-甲基-6-叔丁基苯酚)和空间受阻的叔丁基化的酚。N,N'-二仲丁基-对-亚苯基二胺、4-异丙基氨基二苯基胺、苯基-萘基胺、苯基-萘基胺、苯乙烯化的二苯基胺和环烷基化的二苯基胺充作芳族胺抗氧化剂的实例。在一个实施方案中，所述抗氧化剂是催化抗氧化剂，其包含一种或多种油溶性的有机金属化合物和/或有机金属配位络合物，例如金属或在基态之上具有多于一种氧化态的金属阳离子，该金属或金属阳离子与两个或更多个阴离子、一个或多个二齿配体或三齿配体和/或两个或更多个阴离子和配体络合、键合或结合，如 US20060258549 中所述。

[0112] 清净剂

[0113] 可在减震液中使用的清净剂的实例是高碱性的金属清净剂，例如在 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第三版, 第 14 卷, 第 477-526 页中所述的膦酸盐、磺酸盐、苯酚盐或水杨酸盐类型。

[0114] 密封膨胀剂

[0115] 在美国专利公布 US20030119682A1 和 US20070057226A1 中描述了用在减震液中的许多密封膨胀剂。密封膨胀剂的实例是芳基酯、长链烷基醚、烷基酯、植物基酯、癸二酸酯、环丁砜、取代的环丁砜、其它环丁砜衍生物、酚盐、己二酸酯、三(乙酰氧基硬脂酸)甘油酯、环氧化的大豆油、环氧化的亚麻籽油、N,正丁基苯磺酰胺、脂族聚氨酯、聚酯戊二酸酯、癸酸/辛酸三甘醇酯、戊二酸二烷基二酯、单体的、聚合物和环氧增塑剂、邻苯二甲酸酯增塑剂例如邻苯二甲酸二辛基酯、邻苯二甲酸二壬基酯或邻苯二甲酸二己基酯、或含氧、含硫或含氮的多官能的腈、酚盐和它们的组合。可替代以上增塑剂或与以上增塑剂一起使用的其它增塑剂包括甘油、聚乙二醇、邻苯二甲酸二丁基酯和 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯和邻苯二甲酸二异壬基酯，所有这些都溶于溶剂载体。也可使用其它密封膨胀剂例如 LUBRIZOL730。

[0116] 抗磨剂和/或极压添加剂

[0117] 在减震液中可以使用多种类型的含硫抗磨剂和/或极压添加剂。实例包括二烷基多硫化物；硫化的烯烃；天然和合成来源的硫化的脂肪酸酯；三硫磷(trithiones)；硫化的噻吩基衍生物；硫化的萜烯；硫化的 C2-C8 单烯烃的低聚物；和硫化的 Diels-Alder 加成物，例如美国再颁专利 Re 27,331 中所公开的那些。具体实例包括硫化的聚异丁烯、硫化的异丁烯、硫化的二异丁烯、硫化的三异丁烯、二环己基多硫化物、二苯基多硫化物、二苄基多硫化物、二壬基多硫化物和二叔丁基多硫化物的混合物，例如二叔丁基三硫化物、二叔丁基四硫化物和二叔丁基五硫化物等的混合物。也可以使用这些种类的含硫抗磨剂和/或极压剂的组合，例如硫化的异丁烯和二叔丁基三硫化物的组合、硫化的异丁烯和二壬基三硫化物的组合、硫化的妥尔油和二苄基多硫化物的组合。

[0118] 在本公开内容的上下文中，在其化学结构中既含磷又含硫的组分被认为是含磷的

抗磨剂和 / 或极压剂,而不被认为是含硫的抗磨剂和 / 或极压剂。

[0119] 可以使用多种含磷的油溶性的抗磨剂和 / 或极压添加剂例如油溶性的有机磷酸盐、有机亚磷酸盐、有机膦酸盐、有机亚膦酸盐等和它们的硫同型物。也可在减震液中用作含磷的抗磨剂和 / 或极压添加剂的包括既含磷又含氮的那些化合物。用在减震液中的含磷的油溶性抗磨剂和 / 或极压添加剂包括在美国专利号 5, 464, 549、5, 500, 140 和 5, 573, 696 中教导的那些化合物。

[0120] 可在减震液中使用的一种这种类型的含磷且含氮的抗磨剂和 / 或极压添加剂是在 G. B. 1, 009, 913、G. B. 1, 009, 914、U. S. 3, 197, 405 和 / 或 U. S. 3, 197, 496 中描述的那种类型的含磷且含氮的组合物。通常,通过使羟基取代的硫醇代磷酸 (phosphorothioic acid) 的三酯与无机磷酸、氧化磷或卤化磷的反应来生成酸性中间体,并用胺或羟基取代的胺中和大部分所述酸性中间体,来生成这些组合物。可在减震液中使用的其它类型的含磷且含氮的抗磨剂和 / 或极压添加剂包括羟基取代的磷杂环丁烷的胺盐或羟基-取代的硫代磷杂环丁烷的胺盐和磷酸和硫代磷酸的偏酯的胺盐。

[0121] 消泡剂

[0122] 消泡剂通过使包围所夹带的气泡的液体膜失稳而起作用。为了有效,它们必须在空气 / 液体界面处有效地展布。根据理论,若展布系数 S 的值为正时,消泡剂将会展布。S 由以下公式定义: $S = P_1 - P_2 - P_{12}$, 其中 P_1 是泡沫状液体的表面张力, P_2 是消泡剂的表面张力,和 $P_{1,2}$ 是它们之间的界面张力。使用环型张力计通过 ASTM D1331-89 (2001 年重新核准) “Surface and Interfacial Tension of Solutions of Surface-Active Agents” 来测定表面张力和界面张力。就本发明而言, p_1 是加入消泡剂之前的减震液的面。

[0123] 消泡剂的实例是当调和入减震液中时会在 24°C 和 93.5°C 下都呈现至少 2mN/m 的展布系数的消泡剂。US6, 090, 758 教导了各种类型的消泡剂。当使用时,消泡剂应该不显著增加减震液的空气释放时间。合适的消泡剂的实例是高分子量聚二甲基硅氧烷 (一种类型的硅氧烷消泡剂)、丙烯酸酯消泡剂 (因为它们与更低分子量的硅氧烷消泡剂相比,不那么可能对空气释放性质有不利影响)、聚二甲基硅氧烷类和聚乙二醇醚和酯。

[0124] 着色剂或染料

[0125] 着色剂或染料用来赋予颜色或用来使在特定类型的光下发荧光。荧光染料便于泄露检测。有色的油帮助区分不同的润滑剂产品。这些着色剂或染料的实例是蒽醌、偶氮化合物、三苯基甲烷、二萘嵌苯染料、萘二甲酰亚胺染料和它们的混合物。在美国专利号 6, 165, 384 中教导了特定类型的荧光染料。

[0126] 稀释油

[0127] 通常在不同类型的添加剂包中使用稀释油以有效地将添加剂悬浮或分散在液体介质中。通常,稀释油在用来制备减震液的所有添加剂包中的最大量应该为 0-40 体积%。在一个实施方案中,稀释油是 US20060201852A 中所述的衍生自高度链烷属蜡的超轻烃液体,其中所述稀释油具有在 100°C 下在约 1.0 和 3.5mm²/s 之间的粘度和小于 50wt% 的 Noack 挥发度,并也具有大于 3wt% 的具有环烷属官能团的分子和小于 0.30wt% 的芳族化合物。

[0128] 可在减震液中使用的其它基础油是常规的 II 类基础油、常规的 III 类基础油、GTL 基础油、异构化的石油蜡、聚 α 烯烃、聚内烯烃、来自费托衍生的原料的低聚烯烃、酯、二酯、多元醇酯、磷酸酯、烷基化的芳族化合物、烷基化的环烷烃和它们的混合物。已经显示具

有特别好的空气释放性质的合适的酯的实例是 :a) 如美国专利公布 US20040242919A1 中所述的包含已经用至少一种羧酸酯化了的糖醇 D- 山梨糖醇和 D- 甘露糖醇的开链和环状分子的混合物的那些, 和 b) 美国专利公布 US20050032653A1 中所述的糖类多羧酸酯。

[0129] 我们已经发明了一种使用减震液的方法, 包括选择自燃温度大于 329°C (625° F) 且粘度指数大于 $28 \times \ln(100^\circ\text{C 下的运动粘度}) + 80$ 的减震液, 其中所述减震液包含由含蜡原料制成的基础油, 将所述减震液供应至机械系统, 并将该机械系统中的热量从热源传递给冷源。

[0130] 具体的分析测试方法:

[0131] wt% 沸点通过 ASTM D6352-04 来测定。

[0132] 通过 n-d-M 测量的 Wt% 环烷属碳:

[0133] ASTM D3238-95 (2005 年重新核准) 用来测定通过 n-d-M 测量的 wt% 的环烷属碳, % C_N 。

[0134] 含蜡样品中的正构链烷烃的 wt%:

[0135] 含蜡样品中的正构链烷烃的定量分析通过气相色谱 (GC) 来确定。GC (具有毛细管分流 / 非分流入口和火焰离子化检测器的 Agilent6890 或 5890) 配有对烃高度灵敏的火焰离子化检测器。本方法使用常规用来通过沸点分离烃混合物的甲基硅氧烷毛细柱。该柱是熔凝的二氧化硅, 100% 甲基硅氧烷, 30 米长, 内径 0.25mm, 0.1 微米膜厚, 由 Agilent 提供。载气是氦气 (2ml / 分钟) 并使用氢气和空气作为火焰燃料。

[0136] 将所述蜡质原料熔融以得到 0.1g 均匀样品。将该样品立即溶解在二硫化碳中以给出 2wt% 的溶液。如果需要, 加热该溶液直至看起来清澈并不含固体, 然后注入 GC 中。使用以下温度程序来加热所述甲基硅氧烷柱:

[0137] ● 初温: 150°C (如果存在 C7-C15 烃, 初温为 50°C)

[0138] ● 斜率: 6°C / 分钟

[0139] ● 终温: 400°C

[0140] ● 最终保持: 5 分钟或直至峰不再洗脱

[0141] 该柱然后按照碳数增加的顺序有效地将正构链烷烃与非正构链烷烃分开。以同样的方式分析已知的对照标准物以建立具体的正构链烷烃峰的洗脱时间。该标准物是 ASTM D2887 正链烷烃标准物, 购于销售商 (Agilent 或 Supelco), 掺入 5wt% 的 Polywax500 聚乙烯 (购自 Oklahoma 的 Petrolite 公司)。在注入前融化该标准物。从所述对照标准物的分析而收集的历史数据也确保了该毛细柱的分辨效率。

[0142] 如果在样品中存在, 正构链烷烃峰是良好分开的并易于从样品中存在的其它烃类型中识别出来的。在正构链烷烃的保留时间以外洗脱的那些峰被称作非正构链烷烃。使用从运行开始到结束持续的基线来积分整个样品。正链烷烃从总面积中略掉, 并从谷到谷进行积分。将所有检测到的峰归一化至 100%。使用 EZChrom 来识别峰并计算结果。

[0143] 烯烃 wt%:

[0144] 根据以下步骤 A-D 由质子 -NMR 来测定基础油中的烯烃 wt%:

[0145] A. 制备测试烃在氘代氯仿中的 5-10% 的溶液。

[0146] B. 获取至少 12ppm 谱宽的正常质子谱并精确地参照化学位移 (ppm) 轴。该仪器必须具有足够的增益范围以获得信号而无接收器 /ADC 的过载。当施加 30 度的脉冲时, 该仪

器必须具有 65000 的最小信号数字化动态范围。优选地,该动态范围将是 260000 或更多。

[0147] C. 测量以下范围之间的积分强度:

[0148] 6. 0-4. 5ppm(烯烃)

[0149] 2. 2-1. 9ppm(烯丙基型)

[0150] 1. 9-0. 5ppm(饱和的)

[0151] D. 使用由 ASTM D2503 确定的测试物质的分子量来计算:

[0152] 1. 饱和烃的平均分子式

[0153] 2. 烯烃的平均分子式

[0154] 3. 总积分强度 (=所有积分强度的和)

[0155] 4. 每个样品氢的积分强度 (=总积分 / 分子式中的氢的数目)

[0156] 5. 烯烃氢的数目 (=烯烃积分 / 每个氢的积分)

[0157] 6. 双键的数目 (=烯烃氢 \times 烯烃分子式中的氢 /2)

[0158] 7. 由质子 NMR 得到的烯烃 wt% = $100 \times$ 双键的数目 \times 典型的烯烃分子中的氢的数目 / 典型的测试物质分子中的氢的数目。

[0159] 通过质子 NMR 计算程序 D 所得到的烯烃 wt% 在烯烃 % 结果低 (小于约 15wt%) 时工作得最好。所述烯烃必须是“常规的”烯烃,即氢与双键碳相连的那些烯烃类型的分布式的混合物,例如: α 、亚乙烯基、顺式、反式和三取代的。这些烯烃类型一般具有在 1 和约 2. 5 之间的可检测的烯丙基与烯烃积分比例。当该比例超过约 3 时,它表明存在更高百分比的三或四取代的烯烃,且必须做出不同的假设以计算样品中的双键数目。

[0160] 通过 HPLC-UV 测量芳族化合物:

[0161] 用来测量润滑剂基础油中的低含量的具有至少一个芳族官能团的分子的方法使用 HewlettPackard1050 系列四梯度高效液相色谱 (HPLC) 系统,该系统与 HP1050 二极管阵列紫外 - 可见光检测器相连,界面为 HP 化学工作站。基于它们的 UV 光谱图案和它们的洗脱时间,来鉴别高度饱和的基础油中的各芳族种类。用于本分析的氨基柱主要基于芳族分子的环的数目 (或更准确地,双键数目) 来区分芳族分子。因此,含有单环芳族化合物的分子将首先被洗脱,然后是多环的芳族化合物按照每分子的双键数目渐增的顺序被洗脱。对于具有相似的双键特征的芳族化合物,环上仅具有烷基取代的那些将比具有环烷基取代的那些洗脱得更快。

[0162] 从各种基础油芳烃的 UV 吸收谱明确地鉴别它们是通过辨认它们的峰电子跃迁相对于纯模型化合物类似物的全部红移程度来实现的,该红移程度取决于环体系上的烷基和环烷基取代的量。众所周知这些红移是芳环中的 π - 电子的烷基离域化引起的。由于很少有未取代的芳族化合物在润滑剂范围内沸腾,对于被鉴定的所有主要的芳基,一定程度的红移是预料之中的且观察到的。

[0163] 通过积分色谱图来对洗脱的芳族化合物进行定量,其中该色谱图由对每个大类的化合物优化过的波长在恰当的保留时间窗口内制成,通过人工评价洗脱的化合物在不同时间的各自的吸收谱并基于它们与模型化合物吸收谱的定性相似处将它们归属为恰当的芳族类,由此来确定对于每个芳族类的保留时间窗口界限。极少例外,在高度饱和的 APIII 类和 III 类润滑剂基础油中仅观察到 5 类芳族化合物。

[0164] HPLC-UV 校正:

[0165] HPLC-UV 被用来鉴定甚至非常低含量的这些类的芳族化合物。多环芳族化合物的吸收一般比单环芳族化合物的吸收强 10-200 倍。烷基取代也影响吸收约 20%。因此,使用 HPLC 来分离和鉴定各种芳族化合物并且知道它们如何有效地吸收是重要的。

[0166] 鉴定了 5 类芳族化合物。除了在最高度保留的烷基-1-环芳族环烷烃和次高度保留的烷基萘类之间有小的重叠以外,所有的芳族化合物种类是基线分辨的。通过垂线下落方法在 272nm 处确定对于共洗脱的 1-环和 2-环芳族化合物的积分界限。通过从纯模型化合物混合物建立 Beer 定律图,基于与所述取代的芳族类似物最相近的光谱峰值吸光度,首先确定每个芳族化合物大类的依赖于波长的响应因子。

[0167] 例如,基础油中的烷基-环己基苯分子在 272nm 处显示出清楚的峰值吸光度,这对应于未取代的 1,2,3,4-四氢化萘模型化合物在 268nm 处发生的相同的(受禁)跃迁。通过假设烷基-1-环芳族环烷烃在 272nm 处的摩尔吸光度响应因子与从 Beer 定律图计算的 1,2,3,4-四氢化萘在 268nm 处的摩尔吸光度近似相等,计算基础油样品中烷基-1-环芳族环烷烃的浓度。通过假设每一芳族化合物类的平均分子量近似等于整个基础油样品的平均分子量,来计算芳族化合物的重量百分比浓度。

[0168] 通过经由耗尽性的 HPLC 色谱直接从润滑剂基础油中分离所述 1-环芳族化合物来进一步改进所述校正方法。直接用这些芳族化合物进行校正消除了与模型化合物有关的假设和不确定性。如所预期的,分离的芳族样品具有比模型化合物更低的响应因子,因为它是更高度取代的。

[0169] 更具体地,为了精确地校正该 HPLC-UV 方法,使用 Waters 半制备 HPLC 装置从所述润滑剂基础油本体中分离出取代的苯芳族化合物。将 10g 样品在正己烷中 1:1 稀释,并注射到氨基键合的二氧化硅柱(5cm×22.4mm 内径保护柱)中,然后通过两个 8-12 微米的氨基键合的二氧化硅颗粒的 25cm×22.4mm 内径的柱(由 Rainin Instruments, Emeryville, California 制造),采用流量为 18ml/分钟的正己烷作为流动相。基于来自设定在 265nm 和 295nm 的双波长 UV 检测器的检测器响应,将柱洗脱液分级。收集饱和物级份直到 265nm 吸光度显示 0.01 吸光度单位的变化,这是单环芳族化合物开始洗脱的信号。收集单环芳族化合物级份直到 265nm 和 295nm 之间的吸光度比例降到 2.0,这表明双环芳族化合物开始洗脱。通过将所述单环芳族化合物级份重新进行色谱处理消除由于 HPLC 柱过载而导致的“拖尾的”饱和物级份,来进行所述单环芳族化合物级份的提纯和分离。

[0170] 这种提纯的芳族“标准物”显示,相对于未取代的 1,2,3,4-四氢化萘,烷基取代使摩尔吸光度响应因子降低约 20%。

[0171] 通过 NMR 确认芳族化合物:

[0172] 所述提纯的单芳族标准物中的具有至少一个芳族官能团的所有分子的重量百分比通过长持续时间的 C^{13} NMR 分析来确认。NMR 比 HPLC-UV 更容易校正,因为它简单地测量芳族碳,所以其响应不依赖于被分析的芳族化合物的种类。通过已知高度饱和的润滑剂基础油中的 95-99% 的芳族化合物是单环芳族化合物,将 NMR 结果从芳族碳%换算成芳族分子%(为了与 HPLC-UV 和 D2007 一致)。

[0173] 需要高功率、长持续时间和好的基线分析,以精确地测量低至 0.2% 芳族分子的芳族化合物。

[0174] 更具体地,为了通过 NMR 精确地测量低含量的具有至少一个芳族官能团的所有分

子,修改标准的D5292-99方法以给出500:1的最小碳灵敏度(通过ASTM标准实践E386)。采用在具有10-12mm Nalorac探针的400-500MHz NMR上的15小时持续时间运行。使用Acorn PC积分软件来定义基线的形状并一致地积分。在运行中改变一次载波频率,以避免由脂族峰在芳族区域成像所造成的非自然信号。通过在所述载波谱的两侧进行摄谱,分辨率得以显著改善。

[0175] 通过FIMS测分子组成:

[0176] 通过场离子化质谱(FIMS)来将本发明的润滑剂基础油表征为烷烃和具有不同不饱和数的分子。通过FIMS确定该油馏分中的分子的分布。经由固体探针,优选通过将少量的(约0.1mg)待测试的基础油放在玻璃毛细管内,将样品导入。该毛细管放在质谱仪的固体探针的尖端,并在操作在约 10^{-6} 托下的质谱仪中以在50°C/分钟和100°C/分钟之间的速率将该探针从约40-50°C加热到500或600°C。该质谱仪以5秒/十个的速率从m/z为40扫描到m/z为1000。

[0177] 所用的质谱仪是Micromass Time-of-Flight。对于所有化合物类型的响应因子假定为1.0,以便从面积百分比确定重量百分比。加和所得到的质谱图以生成一个“平均化的”谱图。

[0178] 通过FIMS来将润滑剂基础油表征为烷烃和具有不同不饱和数的分子。所述具有不同不饱和数的分子可由环烷烃、烯烃和芳族化合物组成。如果芳族化合物以显著的量存在于该润滑剂基础油中,它们会在FIMS分析中被鉴别为4-不饱和。当烯烃以显著的量存在于该润滑剂基础油中,它们会在FIMS分析中被鉴别为1-不饱和。来自FIMS分析的1-不饱和、2-不饱和、3-不饱和、4-不饱和、5-不饱和和6-不饱和的总数,减去由质子NMR测得的烯烃的wt%,并减去由HPLC-UV测得的芳族化合物的wt%,是本发明的润滑剂基础油中具有环烷属官能团的分子的总重量百分比。注意,如果芳族化合物含量没有测量,假定其小于0.1wt%并且其不包括在对于具有环烷属官能团的分子的总重量百分比的计算中。

[0179] 具有环烷属官能团的分子是指是单环的或稠合多环的饱和烃基团的任何分子,或含有作为一个或多个取代基的单环的或稠合多环的饱和烃基团的任何分子。该环烷属基团可任选地被一个或多个取代基所取代。代表性实例包括但不限于:环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、十氢萘、八氢并环戊二烯、(6-十五烷基)环己烷、3,7,10-三环己基十五烷、1-(6-十五烷基)十氢萘等。

[0180] 具有单环烷属官能团的分子是指是具有3-7个环碳的单环饱和烃基的任何分子或被具有3-7个环碳的单个单环饱和烃基取代的任何分子。该环烷属基团可任选地被一个或多个取代基所取代。代表性实例包括但不限于:环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、(6-十五烷基)环己烷等。

[0181] 具有多环烷属官能团的分子是指是具有两个或更多个稠合环的稠合多环饱和和烃基的任何分子、被具有一个或多个2个或更多个稠合环的稠合多环饱和和烃基取代的任何分子、或被具有多于1个3-7个环碳的单环饱和烃基取代的任何分子。所述稠合多环饱和和烃基在一个实施方案中具有2个稠合环。所述环烷属基团可任选地被一个或多个取代基所取代。代表性实例包括但不限于:十氢萘、八氢并环戊二烯、3,7,10-三环己基十五烷、1-(6-十五烷基)十氢萘等。

[0182] 液压减震器:

[0183] 制成了改进的液压减震器并用本文公开的具有改进的性能的减震器进行操作。将该减震器安装在设备上,例如乘用车、运动型多用途车或卡车上。具有该改进的性能的该减震器也在赛车中使用,此时对减震器的要求可能是极端的。

[0184] 给出以下实施例作为本发明的各方面的非限制性说明。

实施例

[0185] 实施例 1:

[0186] 在 1000psi、0.5-1.5LHSV 和在 660-690°C 之间并在 Pt/SAP0-11 催化剂上对 Co 基费托蜡和 Fe 基费托蜡进行加氢异构化脱蜡来制备两种基础油。它们随后被加氢处理以减少芳族化合物和烯烃的含量,然后减压蒸馏成多种馏分。

[0187] 在 Micromass Time-of-Flight 分光光度计上进行 FIMS 分析。该 Micromass Time-of-Flight 上的发射器是设计用于 FI 操作的 Carbotec 5um 发射器。经由细毛细管将作为密闭物质 (lockmass) 的五氟氯苯的恒定流体输送到该质谱仪中。以 100°C/min 的速率将探针从约 50°C 加热到 600°C。这两种费托衍生的润滑剂基础油的测试数据示于下表 II 中。

[0188] 表 II

[0189]

样品性质	FT-XXL-1	FT-XL-1
由何制成	Co 基费托蜡	Fe 基费托蜡
100°C 下的粘度, mm ² /s	2.18	2.981
粘度指数	123	127
倾点, °C	-37	-27
芳族化合物 wt%	< 0.1	0.0128
烯烃 wt%	< 1.0	0.9
FIMS, Wt%		
烷烃	93.2	89.2
1- 不饱和物	6.8	10.8
2- 至 6- 不饱和物	0.0	0.0
总计	100.0	100.0
具有环烷属官能团的全部分子	> 5.8	9.9
单环烷烃与多环烷烃之比	> 100	> 100
公式 VI = 28 × Ln(VIS100) + X 中的 X	101.2	96

TGA Noack 挥发度, wt%	67.4	48.0
Noack 挥发度因子	72.8	40.76
通过 n-d-M 测定的环烷属碳%	2.87	< 5
平均分子量	324	357

[0190] 实施例 2 :

[0191] 使用实施例 1 的 FT-XXL-1 和 FT-XL-1 基础油制备三种不同的减震液调和物。这些调和物的配方和性质概括于表 III 中。

[0192] 表 III

[0193]

组分, Wt%	SAFA	SAFB	SAFC
基础油	FT-XXL-1 和 FT-XL-1 的调 和物	FT-XL-1	FT-XL-1
基础油 wt%	96.15	96.15	97.05
粘度指数改进剂 wt%	0.9	0.9	0.0
DI 添加剂包 wt%	2.55	2.55	2.55
倾点下降剂 wt%	0.4	0.4	0.4
VII 和 PPD 的 wt%	1.1	1.1	0.4
总计	100.00	100.00	100.00

[0194] 注意, SAFA、SAFB 和 SAFC 都具有小于 4wt% 的合并的粘度指数改进剂和倾点下降剂, SAFC 仅具有 0.4wt%。

[0195] 这三种不同的减震液的性质示于表 IV 中。

[0196] 表 IV

[0197]

性质	规格	SAFA	SAFB	SAFC
100°C 下的粘度, mm ² /s		2.56	3.23	3.11
粘度指数		153	157	135

苯胺点, °C	> 88	110.2	111.3	112.1
-18°C下的布氏粘度, MPa·s	< 390	100	190	160
-30°C下的布氏粘度, MPa·s	< 1200	270	500	510

[0198] 所有这三种油显示了异乎寻常的粘性性质和高苯胺点。即便没有任何粘度指数改进剂, SAFC 具有大于或等于 129 的粘度指数。

[0199] 实施例 3:

[0200] 由加氢处理过的 Co 基费托蜡制备两种费托衍生的基础油。这两种基础油的性质概括于表 V 中。

[0201] 表 V

[0202]

样品性质	FT-XXL-2	FT-XL-2
100°C下的粘度, mm ² /s	2.362	3.081
粘度指数	123	124
倾点, °C	-39	-43
芳族化合物 wt%	0.0205	0.0043
烯烃 wt%	< 0.1	< 0.1
FIMS, Wt%		
烷烃	75.3	72.5
1- 不饱和物	20.7	23.1
2- 至 6- 不饱和物	4.0	4.4
总计	100.0	100.0
具有环烷属官能团的全部分子	24.7	27.5
单环烷烃与多环烷烃之比	5.2	5.3
公式 VI = 28 × Ln(VIS100)+X 中的 X	98.9	92.5
TGA Noack 挥发度, wt%	63.1	31.1
Noack 挥发度因子	65.5	36.76
通过 n-d-M 测定的环烷属碳%	3.86	4.83
平均分子量	329	381

[0203] 实施例 4:

[0204] 使用上述 FT-XXL-2 和 FT-XL-2 基础油调和了三种减震液。制备了使用石油衍生的环烷属和链烷属基础油制成的对比商业配方的减震液 (COMP SAFD)。使用石油衍生的链

烷属基础油（深度脱蜡的矿物油）和与在其它减震液中使用的添加剂相似的添加剂来调和第二对比减震液调和物（COMP SAFE）。根据需要加入粘度指数改进剂以得到在 100℃下为约 2.4mm²/s 或更大的运动粘度。这些不同的减震液的配方和性质概括于下表 VI 中。

[0205] 表 VI

[0206]

组合物 / 性质	测试方法	COMP SAFD	COMP SAFE	SAFF	SAFG	SAFH
环烷属油 wt%		61.00	0	0	0	0
链烷属油 wt%		36.15	98.04	0	0	0
FT-XXL-2wt%		0	0	98.935	96.635	0
FT-XL-2wt%		0	0	0	0	98.935
DI 添加剂包 wt%		2.05	0.75	0.75	0.75	0.75
摩擦改进剂 wt%		0.5	0.3	0.3	0.3	0.3
粘度指数改进剂 wt%		0.3	0.9	0.0	2.3	0.0
倾点下降剂 wt%		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
VII 和 PPD 的 wt%		0.3	0.9	0.0	2.3	0.0
消泡剂 wt%		0	0.01	0.015	0.015	0.015
总计 wt%		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
100℃下的运动粘度, mm ² /s	ASTM D 445	2.73	3.26	2.44	3.35	3.16
粘度指数	ASTM D 2270	97	133	130	215	129
倾点, °C	ASTM D 5950	-54	-54	-45	-60	-51
-18℃下的布氏粘度, MPa·s	ASTM D 2983	252	240	102	126	200
-30℃下的布氏粘度, MPa·s	ASTM D 2983	930	860	240	270	510
苯胺点, °C	ASTM D 611	72.8	91.5	109.6	109.6	114.9
闪点, °C	ASTM D 92	144	192	196	192	214
蒸发损失 (1 小时 /200℃), wt%	CEC-L43-A-93	39.5	11.1	11.0	10.6	3.5
铜腐蚀	ASTM D 130	1a	1b	1a	1b	1b
4 球磨损, mm, 40kg	ASTM D 4172	振动	0.48	0.43	0.40	0.45
酸值, mgKOH/g	ASTM D 664	1.9	0.43	0.67	0.65	0.70

泡沫序列 I, ml 序列 II, ml 序列 III, ml	ASTM D 892	40/0 20/0 50/0	10/0 40/0 0/0	0/0 30/0 0/0	0/0 50/0 0/0	0/0 10/0 0/0
空气释放 30 秒后的体积% 1 分钟后的体积% 1 分钟 30 秒后的体积% 2 分钟后的体积%	DIN 51381	2.10 0.88 0.47 0.29	2.31 1.44 0.82 0.46	0.25 0.05 0.02 0.01	0.20 0.07 0.02 0.00	0.12 0.05 0.02 0.01
氧化稳定性, 160°C, 96 小时 Δ KV100, % Δ 酸值, mgKOH/g 峰面积增加	CEC L-48-A-00 方法 B(VW 条件)	3 1.4 104	-4 0.7 51	0 0 3	-8 0.1 4	0 -0.1 3
剪切稳定性, KRL20 小时, 剪切后的 KV100, mm ² /s %剪切损失	CEC L-45-A-99	2.41 11.1	2.88 9.7	2.42 0.8	2.81 16.1	3.16 0.0
老化后, 140°C, 24 小时			50/0	0/0	0/0	0/0
泡沫序列 I, ml 泡沫序列 II, ml 空气释放 40 秒后的体积% 1 分钟后的体积% 1 分钟 30 秒后的体积% 2 分钟后的体积%	D 892 D 892 DIN 51381	70/0 40/0 1.99 0.79 0.41 0.28	60/0 2.24 1.26 0.69 0.37	30/0 0.21 0.11 0.09 0.08	40/0 0.18 0.03 0.00 0.00	10/0 0.22 0.02 0.00 0.00

[0207] 再一次, 该实施例中的所有三种减震液 (SAFF、SAFG 和 SAFH) 显示了异乎寻常的粘性、高度合意的高苯胺点、极好的氧化稳定性、改进的 4 球磨损、好至极好的剪切稳定性、低蒸发损失、高闪点、异常快的空气释放、高闪点和非常低的起泡。它们比所述商业减震液 COMPSAFD 要求显著更低量的添加剂包和摩擦改进剂。考虑到它们仅包括平均分子量小于 475 且粘度指数小于 140 的基础油, 该实施例的所有三种减震液具有极好的低空气释放结果。样品 SAFG 满足 Kayaba0304-050-0002 的规格和 SAFH 同时满足 Kayaba 0304-050-0002 和 VWTL 731 A 类减震液的规格。尽管该实施例中的减震液具有非常高的苯胺点, 没有任何添加剂不溶性或弹性体不相容性的迹象。

[0208] 实施例 SAFF 和 SAFH 是这样的功能流体的实例, 该功能流体具有大于 195°C 的闪点和在 100°C 下小于 5mm²/s 的运动粘度, 包含大于 95wt% 的基础油, 所述基础油具有: 连续的碳原子数和和 2wt% 和小于 5wt% 之间的环烷属碳; 和其中所述基础油是 XLN 等级、XXLN 等级或 XLN 等级和 XLN 等级的调和物。

[0209] 实施例 5:

[0210] 实施例 4 中所述的相同调和物在减震器耐受性测试中测试两次。该减震器耐受性测试在 Servotest 测试成套器械中进行。配备该 Servotest 测试成套器械用于同时测试至多 6 个减震器并用于测试多个具有乘用车阻尼器直至火车阻尼器的减震器。用在该减震器耐受性测试中的减震器的类型是用于乘用车中的 KONI80-1350 双管、能用的、可调节的减震器。该减震器活塞阀决定了反弹阶段中的阻尼, 和该减震器底阀决定了压缩或弹回阶段中的阻尼。使阻尼器承受频率为 1.0Hz 和全程为 70mm 的振动运动 (正弦的)。全程定义为

该阻尼器的振动运动的振幅的 2 倍。在该测试中,阻尼器也通过压缩空气活塞承受 100N 的恒定侧面载荷以能够使磨损始终如一。通过温度传感器监测各个阻尼器的温度。连续监测该温度并通过压缩空气流自动调节以维持温度在 95°C 和 105°C 之间。在测试前将该阻尼器调节至在反弹阶段在 0.22m/s 的速度下 1150N 的阻尼力,以确保一致性。在耐受性测试之前和之后测量阻尼曲线,并计算峰面积增加。测试结束时,评价油的品质,并检查阻尼器的硬件磨损。测试的持续时间为 280 小时和 1,008,000 次循环。

[0211] 两次减震器耐受性测试的平均结果概括于表 VII 中。

[0212] 表 VII

[0213]

性质	COMP SAFD	COMP SAFE	SAFF	SAFG	SAFH
油损失, %	21	10	4	6	1
活塞磨损, g	< 0.010	0.152	0.023	< 0.010	0.045
内衬磨损, g	0.041	0.055	0.056	0.051	0.046
底阀磨损, g	0.005	0.035	0.045	0.047	0.032
Δ KV100, %	-1	-8.5	1	-17	0
铁, ppm	374	330	221	254	220
峰面积增 加	8.5	1.5	< 1	2	< 1

[0214] 该实施例中的减震液提供了极好的减震器磨损保护。它们在减震器耐受性测试中给出了比对比样品低得多的铁含量和油损失%。它们也显示了非常低的峰面积增加。SAFF 和 SAFG,它们都不含粘度指数改进剂,显示了尤其好的剪切稳定性(低 Δ KV100,%)、低的油损失和没有可测的到的峰面积增加。

[0215] 本申请中引用的所有专利和专利申请,在此引用其全部内容作为参考,其引用程度好像每一个单独的出版物、专利申请或专利的公开内容被专门地和单独地指出,以引入它们的全部内容供参考。

[0216] 本领域技术人员很容易对上面公开的示例性的实施方案进行许多修改。因此,将本发明解释为包括落入所附权利要求范围之内内的所有结构和方法。

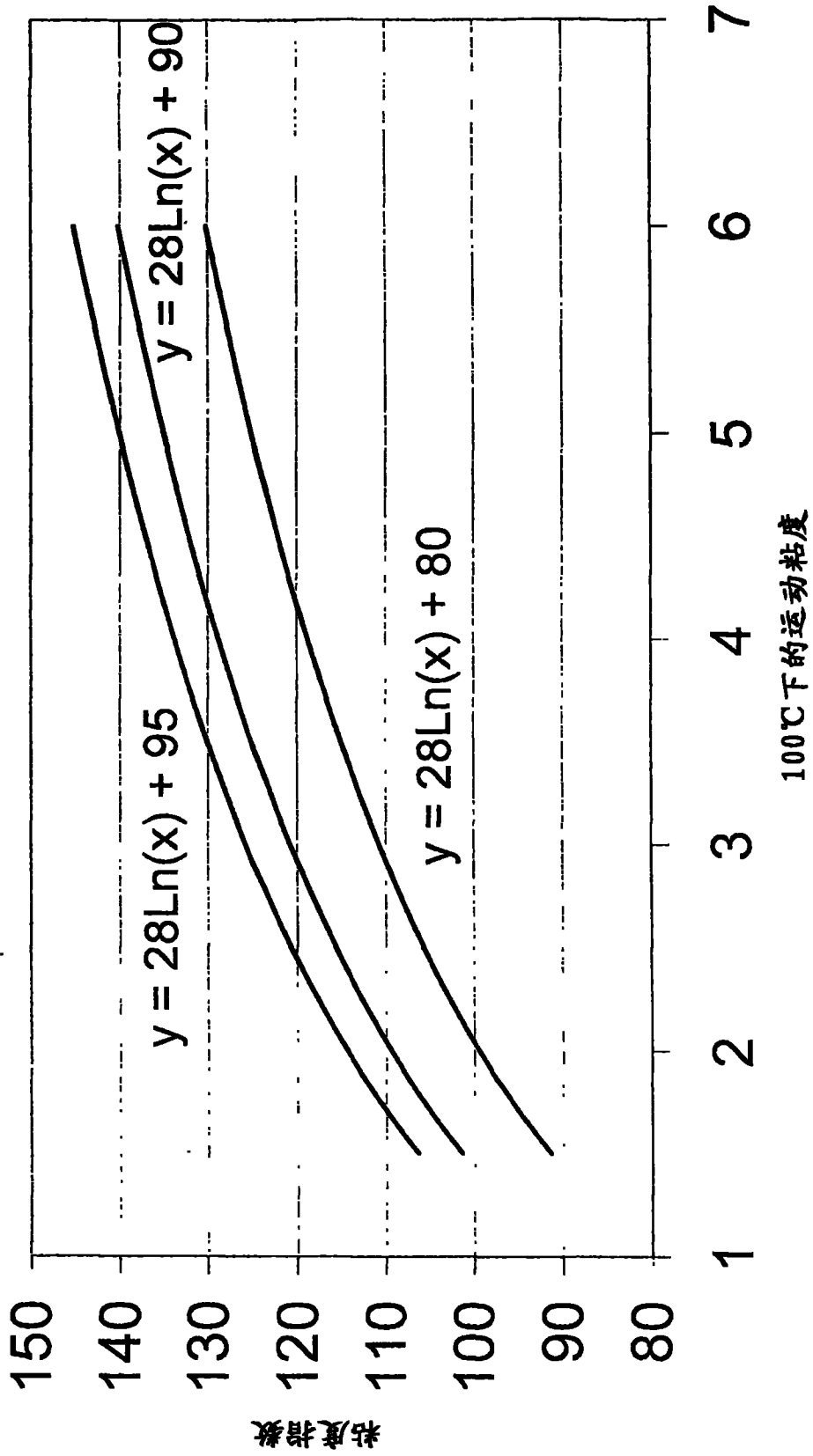


图 1

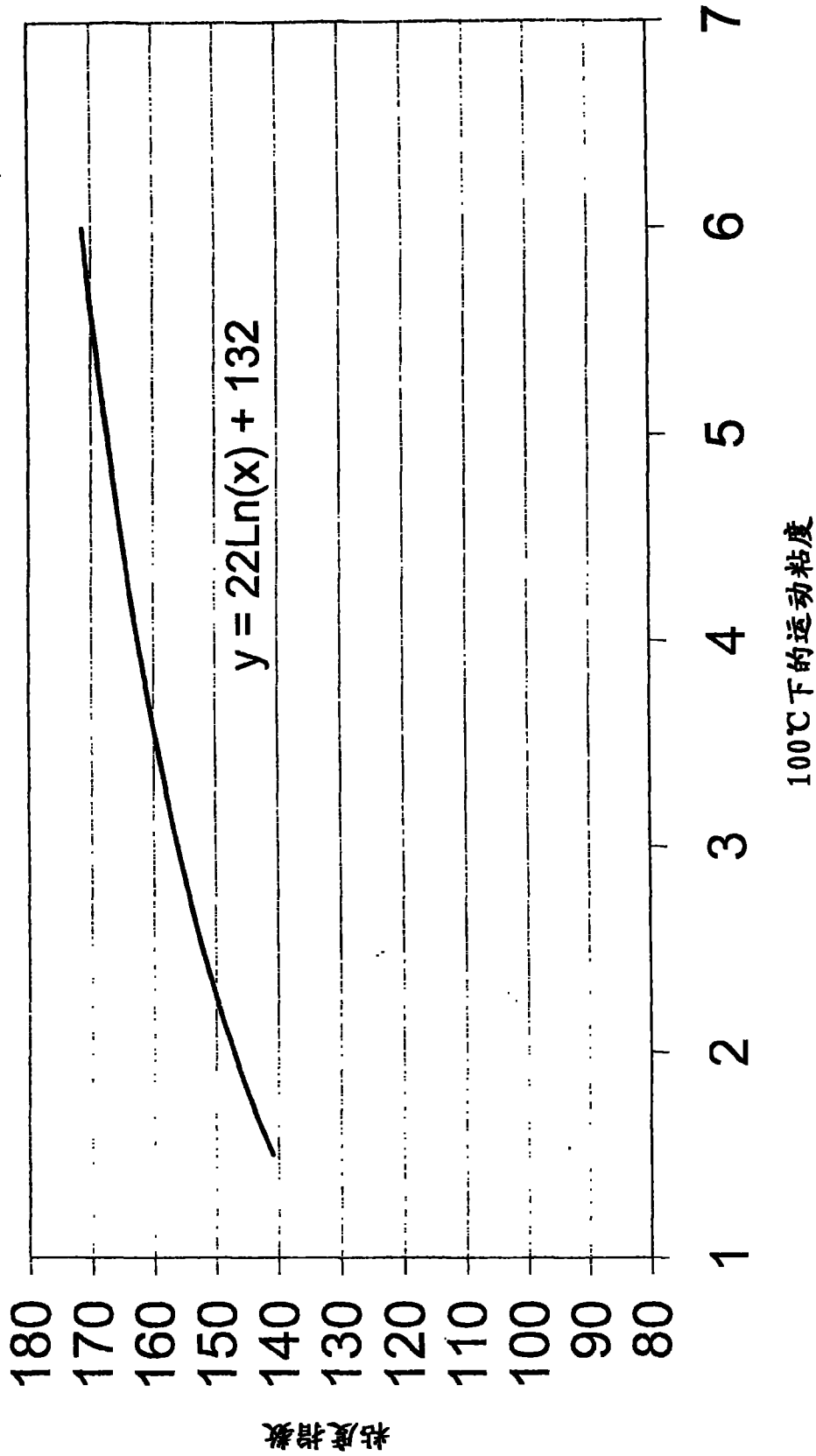


图 2

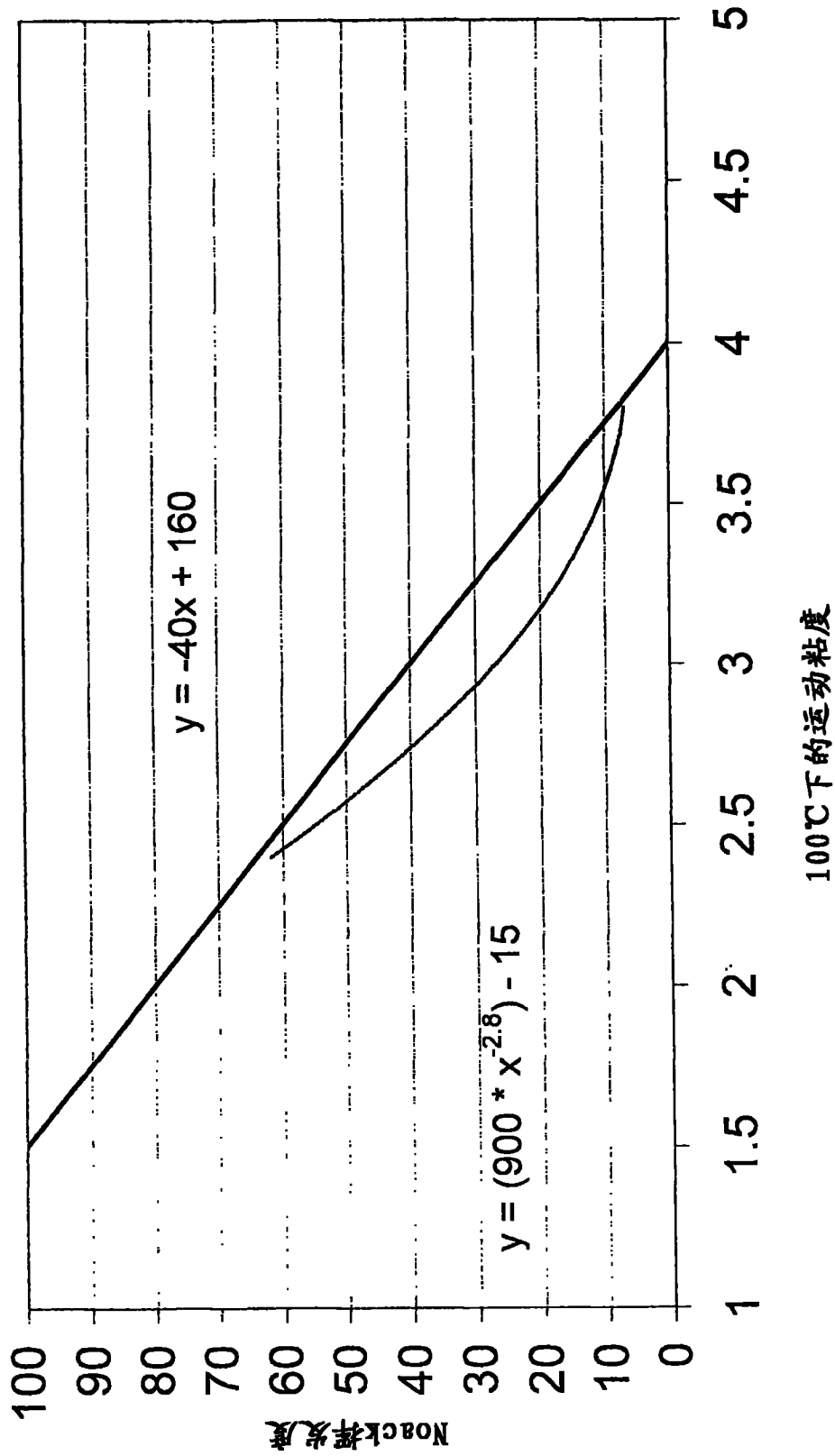


图 3