(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 112334566 A
(43)申请公布日 2021.02.05

(21)申请号 201980041516.1
(22)申请日 2019.06.24
(30)优先权数据
62/690,577 2018.06.27 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.12.21
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2019/055302 2019.06.24
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/003097 EN 2020.01.02
(71)申请人 雪佛龙奥伦耐有限责任公司
地址 美国加利福尼亚州
(72)发明人 J·D·帕拉佐托 S·李
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
代理人 孙爱
(51)Int.Cl.
C10M 141/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

润滑油组合物

(57)摘要

公开了一种天然气发动机润滑油组合物,包括:(a)主要量的润滑粘度的油,(b)以天然气发动机润滑油组合物的总重量为基准,大于约2重量%但小于约4重量%的一种或多种酚类抗氧化剂,(c)以天然气发动机润滑油组合物的总重量为基准,约0.1重量%至约1重量%的一种或多种胺类抗氧化剂,(d)一种或多种二硫代磷酸金属盐,以及(e)一种或多种具有基于无油的约150至约250TBN的碱金属或碱土金属酚盐清净剂,其中所述一种或多种碱金属或碱土金属酚盐清净剂给所述天然气发动机润滑油组合物提供至少约0.10重量%的碱金属或碱土金属。

CN 112334566 A

1.一种天然气发动机润滑油组合物,包含:

(a)主要量的润滑粘度的油,

(b)以天然气发动机润滑油组合物的总重量为基准,大于约2重量%但小于约4重量%的一种或多种酚类抗氧化剂,

(c)以天然气发动机润滑油组合物的总重量为基准,约0.1重量%至约1重量%的一种或多种胺类抗氧化剂,

(d)一种或多种二硫代磷酸金属盐,

(e)一种或多种具有基于无油的约150至约250总碱值(TBN)的碱金属或碱土金属酚盐清净剂,其中所述一种或多种碱金属或碱土金属酚盐清净剂给所述天然气发动机润滑油组合物提供至少约0.10重量%的碱金属或碱土金属。

2.根据权利要求1所述的天然气发动机润滑油组合物,其具有通过ASTM D 2896测定的约5至约8的TBN。

3.根据权利要求1所述的天然气发动机润滑油组合物,其具有通过ASTM D 2896测定的约6至约7的TBN。

4.根据权利要求1所述的天然气发动机润滑油组合物,其具有通过ASTM D 874测定的约0.65至约0.8重量%的硫酸盐灰分含量。

5.根据权利要求1所述的天然气发动机润滑油组合物,其中基于所述润滑油组合物的总重量,所述润滑粘度的油的主要量是大于50重量%。

6.根据权利要求1所述的天然气发动机润滑油组合物,其中所述一种或多种酚类抗氧化剂是一种或多种空间位阻酚抗氧化剂。

7.根据权利要求1所述的天然气发动机润滑油组合物,其中所述一种或多种胺类抗氧化剂是一种或多种二苯胺抗氧化剂。

8.根据权利要求1所述的天然气发动机润滑油组合物,其中所述一种或多种二硫代磷酸金属盐是一种或多种二硫代磷酸锌。

9.根据权利要求1所述的天然气发动机润滑油组合物,其中所述一种或多种二硫代磷酸金属盐是一种或多种衍生自伯醇的二烷基二硫代磷酸锌化合物。

10.根据权利要求1所述的天然气发动机润滑油组合物,基于所述润滑油组合物的总重量,其包含来自所述一种或多种二硫代磷酸金属盐的约0.01重量%至约0.3重量%的磷。

11.根据权利要求1所述的天然气发动机润滑油组合物,其中所述一种或多种碱金属或碱土金属酚盐清净剂给所述天然气发动机润滑油组合物提供至少约0.12重量%的碱金属或碱土金属。

12.根据权利要求1所述的天然气发动机润滑油组合物,其中所述一种或多种碱金属或碱土金属酚盐清净剂是一种或多种酚钙清净剂。

13.根据权利要求1所述的天然气发动机润滑油组合物,其中所述一种或多种碱金属或碱土金属酚盐清净剂是一种或多种硫化酚钙清净剂。

14.根据权利要求1所述的天然气发动机润滑油组合物,进一步包含至少一种选自抗氧化剂、防锈剂、除雾剂、金属清净剂、破乳剂、金属减活剂、摩擦改进剂、倾点下降剂、消泡剂、助溶剂、腐蚀抑制剂、无灰分散剂、多功能剂、染料、极压剂及其混合物的添加剂。

15.一种用于在含有一个或多个钢活塞的天然气发动机中防止或抑制沉积物形成的方

法,所述方法包括用天然气发动机润滑油组合物操作所述天然气发动机的步骤,所述天然气发动机润滑油组合物包含:

(a)主要量的润滑粘度的油,

(b)以天然气发动机润滑油组合物的总重量为基准,大于约2重量%但小于约4重量%的一种或多种酚类抗氧化剂,

(c)以天然气发动机润滑油组合物的总重量为基准,约0.1重量%至约1重量%的一种或多种胺类抗氧化剂,

(d)一种或多种二硫代磷酸金属盐,

(e)一种或多种具有基于无油的约150至约250总碱值(TBN)的碱金属或碱土金属酚盐清净剂,其中所述一种或多种碱金属或碱土金属酚盐清净剂给所述天然气发动机润滑油组合物提供至少约0.10重量%的碱金属或碱土金属。

16.根据权利要求15所述的方法,其中所述天然气发动机润滑油组合物具有约5至约8的TBN以及通过ASTM D 874测定的约0.65至约0.8重量%的硫酸盐灰分含量。

17.根据权利要求15所述的方法,其中所述一种或多种酚类抗氧化剂是一种或多种空间位阻酚抗氧化剂,所述一种或多种胺类抗氧化剂是一种或多种二苯胺抗氧化剂,并且所述一种或多种二硫代磷酸金属盐是一种或多种二硫代磷酸锌。

18.根据权利要求15所述的方法,其中天然气发动机润滑油组合物包含基于所述润滑油组合物的总重量的来自所述一种或多种二硫代磷酸金属盐的约0.01重量%至约0.3重量%的磷。

19.根据权利要求15所述的方法,其中所述一种或多种碱金属或碱土金属酚盐清净剂是一种或多种硫化酚钙清净剂。

20.根据权利要求15所述的方法,其中所述天然气发动机润滑油组合物进一步包含至少一种选自抗氧化剂、防锈剂、除雾剂、破乳剂、金属减活剂、摩擦改进剂、倾点下降剂、消泡剂、助溶剂、腐蚀抑制剂、无灰分散剂、多功能剂、染料、极压剂及其混合物的添加剂。

21.根据权利要求15所述的方法,其中在所述天然气发动机中形成的沉积物小于12mg。

润滑油组合物

[0001] 该申请要求2018年6月30日提交的美国临时申请No.62/690577号的权益和优先权。

技术领域

[0002] 本发明的技术涉及用于具有钢活塞的天然气发动机的润滑剂。

[0003] 发明背景

[0004] 以天然气为燃料的发动机是使用天然气作为燃料源的发动机。对用于天然气发动机的润滑油，由于这种类型发动机所涉及的条件而通常优选具有高抗氧化、硝化性和粘度增加的润滑油。

[0005] 天然气比液体烃类燃料有更高的比热焓，所以在典型的条件下它将比液体烃类燃料燃烧得更热。此外，因为天然气已为气体，它与烃类燃料液滴相比不会通过蒸发使吸入的空气冷却。而且，许多以天然气为燃料的发动机都在处于或接近化学计量条件下运转，此时较少过量的空气可用来稀释和冷却燃烧气体。其结果是，以天然气为燃料的发动机比燃烧液体烃类燃料的发动机产生更高的燃烧气体温度。在大多数情况下，以固定天然气为燃料的发动机在70-100％负荷下连续使用，而以车辆所用运转的发动机仅仅在其25％的时间是处于全负荷。

[0006] 最近，天然气发动机制造商正在开发具有更高功率密度或每单位排量产生更高功率的发动机。这导致发动机气缸中的压力增加。原始发动机制造商(OEMs)也已将活塞的第一环移至靠近活塞顶部的位置，以减小活塞的冠状区域下的死角，并减少了发动机产生的排放物。压力和温度方面的严重性日益提高，导致OEMs厂商用钢活塞代替了铝活塞。钢被用来增加承受高压和高温的活塞的强度，并且必须能够承受有限的爆炸(即不受控制的燃料点火/冲击波碰撞)。用于天然气发动机的润滑剂可润滑发动机的运动，包括气缸内活塞的运动。由于靠近燃烧区域，这些润滑剂在活塞的上部暴露于极高的温度下。活塞顶部的燃烧区域的温度范围约为1200℃至2000℃，这取决于例如天然气的英国热力单位(BTU)量、贫燃或富燃策略以及负荷。随着制造商转向具有增加的输出功率或功率密度的发动机，润滑剂暴露于越来越严酷的条件下。在制动平均有效压力(BMEP)大于20bar的钢制活塞发动机中，已观察到更多的沉积物和较短的润滑剂寿命周期。

[0007] 因此，尽管润滑油配制技术取得了进步，但是仍然需要防止或抑制在具有钢活塞的天然气发动机中形成沉积物。

发明概要

[0008] 根据一个示例性实施方案，提供了一种天然气发动机润滑油组合物，其包含：

[0009] (a)主要量的润滑粘度的油，

[0010] (b)以天然气发动机润滑油组合物的总重量为基准，大于约2重量％但小于约4重量％的一种或多种酚类抗氧化剂，

[0011] (c)以天然气发动机润滑油组合物的总重量为基准，约0.1重量％至约1重量％的

一种或多种胺类抗氧化剂，

[0012] (d)一种或多种二硫代磷酸金属盐，和

[0013] (e)一种或多种具有基于无油的约150至约250总碱值(TBN)的碱金属或碱土金属酚盐清净剂，其中所述一种或多种碱金属或碱土金属酚盐清净剂给所述天然气发动机润滑油组合物提供至少约0.10重量％的碱金属或碱土金属。

[0014] 根据另一个示例性实施方案，提供了一种用于在含有一个或多个钢活塞的天然气发动机中防止或抑制沉积物形成的方法，所述方法包括用天然气发动机润滑油组合物操作所述天然气发动机的步骤，所述天然气发动机润滑油组合物包含：

[0015] (a)主要量的润滑粘度的油，

[0016] (b)以天然气发动机润滑油组合物的总重量为基准，大于约2重量％但小于约4重量％的一种或多种酚类抗氧化剂，

[0017] (c)以天然气发动机润滑油组合物的总重量为基准，约0.1重量％至约1重量％的一种或多种胺类抗氧化剂，

[0018] (d)一种或多种二硫代磷酸金属盐，和

[0019] (e)一种或多种具有基于无油的约150至约250总碱值(TBN)的碱金属或碱土金属酚盐清净剂，其中所述一种或多种碱金属或碱土金属酚盐清净剂给所述天然气发动机润滑油组合物提供至少约0.10重量％的碱金属或碱土金属。

[0020] 根据另一个示例性实施方案，提供了一种天然气发动机润滑油组合物在含有一个或多个钢活塞的天然气发动机中用于防止或抑制沉积物形成的用途，其中所述天然气发动机润滑油组合物包含：

[0021] (a)主要量的润滑粘度的油，

[0022] (b)以天然气发动机润滑油组合物的总重量为基准，大于约2重量％但小于约4重量％的一种或多种酚类抗氧化剂，

[0023] (c)以天然气发动机润滑油组合物的总重量为基准，约0.1重量％至约1重量％的一种或多种胺类抗氧化剂，

[0024] (d)一种或多种二硫代磷酸金属盐，和

[0025] (e)一种或多种具有基于无油的约150至约250总碱值(TBN)的碱金属或碱土金属酚盐清净剂，其中所述一种或多种碱金属或碱土金属酚盐清净剂给所述天然气发动机润滑油组合物提供至少约0.10重量％的碱金属或碱土金属。

[0026] 本发明的天然气发动机润滑油组合物在含有一个或多个钢活塞的天然气发动机中有利地防止或抑制了沉积物的形成。

[0027] 发明详述

[0028] 为了促进对本文公开主题的理解，下文定义了本文使用的许多术语、缩写或其他速记。未定义的任何术语、缩写或速记应理解为具有与本申请的提交同时的技术人员所使用的普通含义。

[0029] 定义：

[0030] 在本说明书中，以下词语和表述(如果使用)具有以下给出的含义。

[0031] “主要量”是指超过组合物的50重量％。

[0032] “活性成分”或“活性物质”是指不是稀释剂或溶剂的添加剂物质。

[0033] 除非另有说明，否则报道的所有百分比均为基于活性物质的重量％(即不考虑载体油或稀释油)。

[0034] 术语“ppm”是指基于润滑油组合物的总重量，按重量计百万分之几。

[0035] 100℃下的运动粘度(KV_{100})根据ASTM D445测定。

[0036] 术语“金属”是指碱金属、碱土金属或它们的混合物。

[0037] 术语“碱金属”是指锂、钠、钾、铷和铯。

[0038] 过碱性清净剂可以是低过碱性(LOB)，例如，基于活性物质的TBN低于100mgKOH/g过碱性盐。LOB清净剂的TBN可以为约30至约100mgKOH/g。

[0039] 过碱性清净剂可以是中过碱性(MOB)。基于活性物质的MOB清净剂的TBN可以为约100至约200mgKOH/g。

[0040] 过碱性清净剂可以是高过碱性(HOB)。基于活性物质的HOB清净剂的TBN可以为约250至约800mgKOH/g。

[0041] 术语“碱土金属”是指钙、钡、镁和锶。

[0042] 在整个说明书和权利要求中，使用了油溶性或分散性表述。所谓的油溶性或分散性是指可以通过溶解、分散或悬浮于润滑粘度油中的方法来引入提供所期望活性或性能水平所必须的量。通常，这是指有至少约0.001wt％的所述材料可被引入润滑油组合物。有关术语油溶性和油分散性、特别是“稳定分散性”的更多论述参见美国专利4320019，将此专利引入本文作为参考。

[0043] 术语“总碱值”或“TBN”是指相当于每克样品中毫克KOH的碱量。因此，更高的TBN值反映出更多的碱性产物，因此具有更大的碱度。TBN使用ASTM D 2896测试确定。

[0044] 钙、磷和硫的含量根据ASTM D5185测定。

[0045] 术语“正α-烯烃”是指在烃链的α或伯位置上具有碳-碳双键的直链、非支链烃。

[0046] 术语“异构化的正α-烯烃”是指已经历异构化条件的α-烯烃，其导致存在的烯烃种类的分布改变和/或沿烷基链引入支化。异构化的烯烃产物可通过使包含约10至约40个碳原子，或约20至约28个碳原子，或约20至约24个碳原子的线性α-烯烃异构化而获得。

[0047] 本公开涉及用于在含有一个或多个钢活塞的天然气发动机中抑制或防止沉积物形成的天然气发动机润滑油组合物。天然气发动机可以是二冲程发动机、三冲程发动机、四冲程发动机、五冲程发动机或六冲程发动机。发动机还可包括任何数量的燃烧室、钢活塞和相关的气缸(例如1至约24个)。例如，在某些实施方案中，发动机可以是具有2、3、4、5、6、7、8、9、10、12、16、18、20或24或更多个在气缸中往复运动的钢活塞的大型工业往复式发动机。在某些实施方案中，钢活塞可以是任何钢活塞，例如钢或多种钢合金中的任何一种，例如42CrMo4V或38MnVS6。

[0048] 适用于本发明的天然气发动机可以为以天然气为燃料为特征的天然气发动机，包括内燃机。天然气发动机可以是固定式天然气发动机、固定式沼气发动机、固定式垃圾填埋气发动机、固定式非常规天然气发动机或双燃料发动机。在一个实施方案中，内燃机是一种固定式发动机，用于例如井口集气、压缩和其他天然气管道服务；发电(包括热电联产)；和灌溉。

[0049] 本发明的天然气发动机润滑油组合物可用于在高持续负荷条件下操作的天然气发动机中防止或抑制沉积，所述负荷例如为制动平均有效压力(BMEP)为至少约20bar

(2.0MPa)、或大约至少22bar(2.2MPa)、或至少大约24bar(2.4MPa)、或至少大约26bar(2.6MPa)。在一个实施方案中,本公开的天然气发动机润滑油组合物可用于在例如约20至约30bar(约2.0至约3.0MPa)、或约22至约30bar(约2.2至约3.0MPa)、或约22至约28bar(约2.2至约2.8MPa)、或约24至约30bar(约2.4至约3.0MPa)的BMEP下运行的天然气发动机中预防或抑制沉积物。

[0050] 本发明的天然气发动机润滑油组合物可以在除了一个或多个钢制活塞之外发动机的许多机械部件中的任何一个中提供改善的沉积物控制性能。例如,机械部件可以是活塞环、汽缸套、汽缸、凸轮、挺杆、升降器、齿轮、气门、气门导管或包括轴颈、滚子、锥形、滚针的轴承,或滚珠轴承。在某些方面,机械部件包括钢。

[0051] 根据本发明的天然气发动机润滑油组合物可具有约10或更小的TBN。在一个实施方案中,根据本发明的天然气发动机润滑油组合物可以具有约5至约8的TBN。在一个实施方案中,根据本发明的天然气发动机润滑油组合物可以具有的约7到约8的TBN。

[0052] 通常,本发明的天然气润滑油组合物中的硫含量小于或等于约0.7重量%,以润滑油组合物的总重量为基准计,例如,约0.01重量%至约0.70重量%、或约0.01至约0.6重量%、或约0.01至约0.5重量%、或约0.01至约0.4重量%、或约0.01至约0.3重量%、或约0.01至约0.2重量%、或约0.01重量%至约0.10重量%的硫含量水平,基于润滑油组合物的总重量。在一个实施方案中,本发明的天然气润滑油组合物中的硫含量小于或等于约0.60重量%,或小于或等于约0.50重量%,或小于或等于约0.40重量%,或小于或等于约0.30重量%,或小于或等于约0.20重量%,或小于或等于约0.10重量%,基于润滑油组合物的总重量。

[0053] 在一个实施方案中,基于润滑油组合物的总重量,本发明的天然气发动机润滑油组合物中的磷含量小于或等于约0.3重量%。在一个实施方案中,基于润滑油组合物的总重量,本发明的天然气发动机润滑油组合物中的磷含量为约0.1重量%至约0.3%重量。在一个实施方案中,基于润滑油组合物的总重量,本发明的天然气发动机润滑油组合物中的磷含量为约0.01重量%至约0.1%重量。在一个实施方案中,基于润滑油组合物的总重量,本发明的天然气发动机润滑油组合物中的磷含量为约0.015重量%至约0.05%重量。

[0054] 在一个实施方案中,根据ASTM D 874测定,由本发明的天然气发动机润滑油组合物产生的硫酸盐灰分的含量小于或等于约1重量%,例如根据ASTM D 874测定硫酸盐灰分的含量为约0.10重量%至约1重量%。在一个实施方案中,根据ASTM D 874测定,由本发明的天然气发动机润滑油组合物产生的硫酸盐灰分的含量小于或等于约0.9重量%,例如根据ASTM D 874测定硫酸盐灰分的含量为约0.10重量%至约0.9重量%。在一个实施方案中,根据ASTM D 874测定,由本发明的天然气发动机润滑油组合物产生的硫酸盐灰分的含量小于或等于约0.8重量%,例如根据ASTM D 874测定硫酸盐灰分的含量为约0.10重量%至约0.8重量%、或据ASTM D 874测定约0.65重量%至约0.8重量%。

[0055] 通常,本发明的天然气发动机润滑油组合物含有至少:(a)主要量的润滑粘度的油,(b)以天然气发动机润滑油组合物的总重量为基准,大于约2重量%但小于约4重量%的一种或多种酚类抗氧化剂,(c)以天然气发动机润滑油组合物的总重量为基准,约0.1重量%至约1重量%的一种或多种胺类抗氧化剂,(d)一种或多种二硫代磷酸金属盐,和(e)一种或多种具有基于无油的约150至约250TBN的碱金属或碱土金属酚盐清净剂,其中所述一

种或多种碱金属或碱土金属酚盐清净剂给所述天然气发动机润滑油组合物提供至少约0.10重量%的碱金属或碱土金属。

[0056] 根据本发明的天然气发动机润滑油组合物包括具有润滑粘度的油(有时称为“基础油料”或“基础油”)。如本文所用,表述“基础油”应理解为是指基础油料或基础油的混合物,其是由单个制造商生产的具有相同规格(与进料来源或制造商的位置无关)的润滑剂组分;符合同一制造商的规格;并由唯一的公式、产品标识号或两者。润滑粘度的油是润滑剂的主要液体成分,将添加剂和可能的其它油掺入其中以例如制造最终润滑剂(或润滑剂组合物)。基础油可用于制造浓缩物以及用于由其制造润滑油组合物,并可选自天然和合成润滑油及其组合。

[0057] 天然油包括动物油和植物油、液体石油以及链烷烃、环烷烃和混合链烷烃-环烷烃型的加氢精制的、溶剂处理的矿物润滑油。衍生自煤或页岩的润滑粘度的油也是有用的基油。

[0058] 合成润滑油包括烃油,例如聚合和共聚烯烃(例如聚丁烯、聚丙烯、丙烯-异丁烯共聚物、氯化聚丁烯、聚(1-己烯)、聚(1-辛烯)、和聚(1-癸烯));烷基苯(例如十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯、和二(2-乙基己基)苯);烷基萘;多酚(例如联苯、三联苯、和烷基化多酚);以及烷基化二苯醚和烷基化二苯硫醚及其衍生物、类似物和同系物。

[0059] 另一类合适的合成润滑油包括二元羧酸(例如丙二酸、烷基丙二酸、烯基丙二酸、琥珀酸、烷基琥珀酸和烯基琥珀酸、马来酸、富马酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、己二酸、亚油酸二聚体、和邻苯二甲酸)与各种醇(例如丁醇、己醇、十二醇、2-乙基己醇、乙二醇、二甘醇单醚、和丙二醇)的酯。这些酯的具体实例包括己二酸二丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、富马酸二正己酯、癸二酸二辛酯、壬二酸二异辛酯、壬二酸二异癸酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二癸酯、癸二酸二(二十烷基)酯、亚油酸二聚物的2-乙基己基二酯,和通过使1摩尔癸二酸与2摩尔四甘醇和2摩尔2-乙基己酸反应而形成的复合酯。

[0060] 可用作合成油的酯还包括由C_5-C_{12}单羧酸和多元醇和多元醇醚如新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和三季戊四醇制备的那些。

[0061] 基础油可以衍生自费-托合成烃。费-托合成的烃是使用费-托催化剂由含有H_2和CO的合成气制得的。此类烃通常需要进一步加工以用作基础油。例如,烃可以被加氢异构化;加氢裂化和加氢异构化;脱蜡或加氢异构化和脱蜡;使用本领域技术人员已知的方法。

[0062] 未精制、精制和再精制油可用于本发明的润滑油组合物中。未精制油为直接由天然或合成来源得到、未经进一步提纯处理的那些。例如,直接由干馏操作得到的页岩油、直接由蒸馏得到的石油或者直接由酯化方法得到且不经进一步处理而使用的酯油为未精制油。精制油类似于未精制油,不同的是它们已在一个或多个提纯步骤中经进一步处理以改进一种或多种性能。许多这类提纯技术,例如蒸馏、溶剂萃取、酸或碱萃取、过滤和渗滤是本领域技术人员已知的。

[0063] 再精制油通过以类似于用于得到精制油的那些方法应用于已经在服务中使用过的精制油而得到。这类再精制油也称为再生或再加工油,并通常另外通过用于除去废添加剂和油分解产物的技术加工。

[0064] 因此,可用于制备本发明的天然气润滑油组合物的基础油可以选自如美国石油学会(API)Base Oil Interchangeability Guidelines(API出版1509)中所指定的第I-V类中

的任何基础油。下表1总结了这些基础油类：

[0065] 表1

[0066]

	基础油性能		
类[a]	饱和烃[b]，重量%	硫含量[c]，重量%[a]	粘度指数[d]
第 I 类	<90 和/或	>0.03	80 至 <120
第 II 类	≥90	≤0.03	80 至 <120
第 III 类	≥90	≤0.03	≥120
第 IV 类	聚α-烯烃(PAOs)		
第 V 类	第 I，II、III、IV 类未包括的所有其他基础油		

[0067] [a]第I-III类是矿物油基础油

[0068] [b]根据ASTM D2007测量。

[0069] [c]根据ASTM D2622、ASTM D3120、ASTM D4294或ASTM D4927测量。

[0070] [d]根据ASTM D2270测量。

[0071] 适用于本发明的基础油是与API第II类、第III类、第IV类和第V类油及其组合相对应的任何品种，由于其卓越的挥发性、稳定性、粘度和清洁度特性，因此优选第III至V类油。

[0072] 用于本发明的润滑油组合物中的具有润滑粘度的油，也称为基础油，通常以主要量存在，例如大于50重量％的量存在，或大于约70重量％，或大于约80重量％，基于润滑油组合物的总重量。在一个实施方案中，具有润滑粘度的油可以以小于约90重量％的量或小于85重量％存在于本发明的润滑油组合物中，基于润滑油组合物的总重量。本文所用的基础油可以是在配制用于天然气发动机油用的润滑油组合物中使用的任何目前已知或后来发现的具有润滑粘度的油。另外，用于本文的基础油可任选地包含粘度指数改进剂，例如，聚合的甲基丙烯酸烷基酯；烯烃共聚物，例如乙烯-丙烯共聚物或苯乙烯-丁二烯共聚物；和类似物及其混合物。粘度调节剂的拓扑可包括但不限于线性、支化、超支化、星形或梳形拓扑。

[0073] 如本领域技术人员将容易理解的，基础油的粘度取决于应用。因此，用于本文的基础油的粘度在100℃(C)下通常将在约2至约2000厘泊(cSt)的范围内。通常，用作发动机油的基础油在100℃下的运动粘度范围将分别为约2cSt至约30cSt，或约3cSt至约16cSt，或约4cSt至约12cSt。将根据所需的最终用途和成品油中的添加剂选择或掺混以提供所需等级的机油，例如SAE粘度等级为0W、0W-8、0W-12、0W-16、0W-20、0W-30、0W-40、0W-50、0W-60、5W，5W-20、5W-30、5W-40、5W-50、5W-60、10W，10W-20、10W-30、10W-40、10W-50、15W，15W-20、15W-30、15W-40、30、40等的润滑油组合物。

[0074] 根据本发明的润滑油组合物，还包含大于基于天然气发动机润滑油组合物的总重量约2重量％但小于约4重量％的一种或多种酚类抗氧化剂。在一个实施方案中，基于天然气发动机润滑油组合物的总重量，根据本发明的润滑油组合物将包含大于约2.5重量％但小于约3.5重量％的一种或多种酚类抗氧化剂。

[0075] 在一个实施方案中，一种或多种酚类抗氧化剂包括例如位阻酚类抗氧化剂。合适的一种或多种位阻酚类抗氧化剂包括，例如，2,6-二叔丁基苯酚(可从BASF获得，商品名为IRGANOX™ L 140)、二叔丁基羟基甲苯(“BHT”)、亚甲基-4,4’-双-(2,6-叔丁基苯酚)、2,2’-亚甲基双-(4,6-二叔丁基苯酚)、1,6-六亚甲基-双-(3,5-二叔丁基-羟基氢肉桂酸酯)(可

从BASF获得，商品名为IRGANOX™ L109)、((3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基)甲基)硫代)乙酸、C_{10}至C_{14}异烷基酯(可从BASF获得，商品名为IRGANOX™ L118)、3,5-二叔丁基-4-羟基氢肉桂酸、C_7至C_9烷基酯(可从BASF获得，商品名为IRGANOXTM L135)、四-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酰氧基甲基)甲烷(可从BASF获得，商品名IRGANOX™1010)、硫代二乙撑双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢肉桂酸酯)(可从BASF获得，商品名为IRGANOX™ 1035)、3,5-二叔丁基-4-羟基氢肉桂酸十八烷基酯(可从BASF获得，商品名为IRGANOX™ 1076)和2,5-二叔丁基氢醌。

[0076] 根据本公开的润滑油组合物还包含基于天然气发动机润滑油组合物的总重量约0.1至约1重量％的一种或多种胺类抗氧化剂。合适的一种或多种胺类抗氧化剂包括例如芳族胺，例如油溶性芳族仲胺、芳族仲多胺及其组合。合适的芳族仲单胺包括例如二苯胺，含有1个或2个各自具有至多约16个碳原子的烷基取代基的烷基二苯胺、苯基-α-萘胺、苯基-β-萘胺、含有1个或2个各自具有至多约16个碳原子的烷基或烷芳基取代基的烷基-或芳烷基取代的苯基-α-萘胺，含有1个或2个各自具有至多约16个碳原子的烷基或烷芳基取代基的烷基或芳烷基取代的苯基-β-萘胺。

[0077] 在一个实施方案中，合适的芳族胺抗氧化剂是通式R^1-C_6H_4-NH-C_6H_4-R^2的烷基化二苯胺，其中R^1是具有约6至约12个碳原子的直链或支链烷基；R^2是氢原子或具有约6至约12个碳原子的直链或支链烷基。在一个实施方案中，R^1和R^2相同。在一个实施方案中，合适的芳族胺抗氧化剂是可商购的Naugalube 438L(Lanxess)的化合物，该物质被理解为主要是4,4'-二壬基二苯胺(即双(4-壬基苯基)(胺)，其中壬基是支链的。

[0078] 根据本发明的润滑油组合物还包含二硫代磷酸金属盐。合适的一种或多种二硫代磷酸金属盐包括，例如，二烷基二硫代磷酸锌、二芳基二硫代磷酸锌及其组合。在一个实施方案中，一种或多种金属二硫代磷酸酯包括一种或多种衍生自伯醇的二烷基二硫代磷酸锌化合物。合适的伯醇包括那些含有1至18个碳原子的醇，例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十二烷醇、十八烷醇、丙烯醇、丁烯醇和2-乙基己醇。在一个实施方案中，衍生自伯醇的二烷基二硫代磷酸锌(ZnDTP)可以由式(I)的结构表示：

[0079] $Zn[S\text{-}P(=S)(OR^1)(OR^2)]_2$ (I)

[0080] 其中R^1和R^2可以是具有1至18个碳原子或2至12个碳原子或2至8个碳原子的相同或不同的烷基。二烷基二硫代磷酸锌的R^1和R^2基团衍生自如上所述的伯醇。为了获得油溶性，碳原子总数(即，R^1+R^2)将至少为5。

[0081] 在一个实施方案中，一种或多种二硫代磷酸金属盐包括一种或多种衍生自仲醇的二烷基二硫代磷酸锌化合物。合适的仲醇包括那些含有3至18个碳原子的醇，例如异丙醇、仲丁醇、异丁醇、3-甲基丁-2-醇、2-戊醇、4-甲基-2-戊醇、2-己醇、3-己醇和戊醇。在一个实施方案中，衍生自仲醇的二烷基二硫代磷酸锌可以由式(I I)的结构表示：

[0082] $Zn[S\text{-}P(=S)(OR^1)(OR^2)]_2$ (II)

[0083] 其中R^1和R^2可以是具有3至18个碳原子或3至12个碳原子或3至8个碳原子的相同或不同的烷基。二烷基二硫代磷酸锌的R^1和R^2基团衍生自如上所述的仲醇。为了获得油溶性，碳原子总数(即，R^1+R^2)将至少为5。

[0084] 在一个实施方案中，一种或多种二硫代磷酸金属盐包括衍生自伯醇的前述二烷基二硫代磷酸锌和衍生自仲醇的二烷基二硫代磷酸锌的混合物。一般来说，一种或多种衍生

自伯醇的二烷基二硫代磷酸锌和一种或多种衍生自仲醇的二烷基二烷基二硫代磷酸锌的混合物中的伯醇与仲醇的摩尔比可以在约20:80至约80:20。在一个实施方案中，一种或多种衍生自伯醇的二烷基二硫代磷酸锌和一种或多种衍生自仲醇的二烷基二烷基二硫代磷酸锌的混合物中的伯醇与仲醇的摩尔比可以在约30:70至约70:30。在一个实施方案中，一种或多种衍生自伯醇的二烷基二硫代磷酸锌和一种或多种衍生自仲醇的二烷基二烷基二硫代磷酸锌的混合物中的伯醇与仲醇的摩尔比可以在约40:60至约60:40。

[0085] 通常，基于润滑油组合物的总重量，一种或多种二硫代磷酸金属盐可以约1.5重量％或更少的量存在于本发明的润滑油组合物中，例如，约0.08重量％至约1.0重量％。在一个实施方案中，基于润滑油组合物的总重量，一种或多种二硫代磷酸金属盐可以约0.05至约0.8重量％的量存在于本发明的润滑油组合物中。在一个实施方案中，基于润滑油组合物的总重量，一种或多种二硫代磷酸金属盐可以约0.1至约0.7重量％的量存在于本发明的润滑油组合物中。

[0086] 根据本公开的润滑油组合物还包含一种或多种基于无油的总碱值(TBN)为约150至约250的碱金属或碱土金属酚盐清净剂，其中所述一种或多种碱金属或碱土金属酚盐清净剂给所述天然气发动机润滑油组合物提供至少约0.10重量％的碱金属或碱土金属。

[0087] 碱金属或碱土金属酚盐清净剂可以通过本领域已知的方法制备。例如，碱金属或碱土金属的酚盐清净剂可以通过任意顺序的中和、过碱化和任选地硫化烷基酚来制备。合适的烷基包括，例如，直链或支链C_1-C_{30}(例如，C_4-C_{24})烷基，或其混合物。在一个实施方案中，烷基酚的合适的烷基包括衍生自一种或多种烯烃的那些，所述烯烃包含选自丙烯、丁烯或它们的混合物的单体的C_9至C_{18}低聚物的。通常，一种或多种烯烃将包含主要量的选自丙烯、丁烯或它们的混合物的单体的C_9至C_{18}低聚物。这种烯烃的例子包括丙烯四聚体、丁烯三聚体等。如本领域技术人员将容易理解的，可以存在其他烯烃。例如，除了C_9至C_{18}低聚物之外，可以使用的其他烯烃包括直链烯烃、环状烯烃、除丙烯低聚物以外的支链烯烃，例如丁烯或异丁烯低聚物，芳基亚烷基等及其混合物。合适的直链烯烃包括1-己烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十二碳烯等及其混合物。在另一个实施方案中，合适的烷基酚烷基包括衍生自异构化的正α-烯烃的那些，例如异构化的C_{20}至C_{24}的正α-烯烃。应该注意的是，起始烷基酚可以含有一个以上的烷基取代基，它们各自独立地为直链或支链。

[0088] 碱金属或碱土金属酚盐可以是过碱性硫化烷基酚盐清净剂，其基本上不含多元醇促进剂氧化产物。通常，基本不含多元醇促进剂氧化产物的过碱性硫化烷基酚盐清净剂是通过包括下述步骤的方法制备的：(i)将具有至少一个6-36个碳原子烷基取代基的烷基酚与硫在选自1-3个碳原子链烷酸、链烷酸混合物、链烷酸碱土金属盐及其混合物的促进剂酸和至少一种足以中和所述烷基酚和所述促进剂的化学计量钙碱存在下接触，于约130℃-250℃温度和不存在多元醇促进剂或1-5个碳原子链烷醇的反应条件下反应足够长的时间以使硫基本上全部反应，由此得到基本上不含元素硫的硫化烷基酚钙盐；和(ii)将步骤(i)的反应产物与二氧化碳和若需要另外的钙碱进行接触以提供所期望的TBN，反应是在有2至6个碳原子亚烷基二醇存在下于约150-260℃温度条件下进行，例如参见美国专利No.5529705，其内容并入本发明作为参考。

[0089] 制备硫化烷基酚钙清净剂的方法可通过在低级链烷酸和钙碱存在下将所需烷基酚与硫在反应条件下接触来方便地实施。如果需要，烷基酚可与硫在惰性相容液体烃稀释

剂中进行接触。反应可在惰性气体如氮气中进行。理论上中和反应可作为一个独立步骤在硫化前进行，通常更方便的是硫化和中和反应在单一工艺步骤一起进行。也可使用链烷酸的盐或所述链烷酸和盐的混合物来代替低级链烷酸。当使用盐或盐和酸混合物时，所述盐优选是碱土金属盐如钙盐。通常，优选是酸且本方法在下文中将用低级链烷酸进行相关描述；然而应该理解的是教导内容也应用于使用盐和盐混合物代替全部或部分酸。

[0090] 合并的中和和硫化反应通常是在约115-250℃或约135-230℃范围的温度下进行，取决于所使用的具体链烷酸。当使用甲酸时可采用约150-200℃范围的温度。当使用乙酸或丙酸时，采用更高的反应温度较为有利，例如约为180-250℃或约200-235℃范围的温度。

[0091] 若需要，也可使用两种或所有三种低级链烷酸的混合物。例如当期望是低或中过碱性产物时，可使用含约5-25wt％甲酸和约75-95wt％乙酸的混合物。基于1摩尔烷基酚计，一般使用约0.8-3.5、或约1.2-2摩尔的硫和约0.025-2、或约0.1-0.8摩尔的低级链烷酸。一般地，每摩尔烷基酚使用约0.3-1摩尔、或约0.5-0.8摩尔的钙碱。

[0092] 此外，也可使用足以中和低级链烷酸量的钙碱。因此，每摩尔烷基酚使用约0.31-2摩尔的钙碱，包括中和低级链烷酸所需要的碱。如果优选，采用低级链烷酸与烷基酚之比和钙碱与烷基酚之比，总的钙碱与烷基酚的比率范围将为每摩尔烷基酚约0.55-1.2摩尔钙碱。如本领域技术人员容易理解的，当使用链烷酸盐来代替酸时将不再需要额外的钙碱。

[0093] 反应可在相容的液体稀释剂如低粘度矿物油或合成油中实施。反应进行足够长的时间以确保硫完全反应，例如当期望是高TBN产品时，因这类产品的合成中通常需要二氧化碳与多元醇促进剂一起使用。因此在过碱化步骤中任何留在反应混合物中的未反应硫将催化多元醇促进剂形成有害的氧化产物。

[0094] 当中和反应是作为一个独立步骤实施时，中和反应和随后的硫化反应都是在上述相同条件下实施。在这两种情况下，最好是除去由烷基酚中和反应产生的水。这是常规操作且通常是通过在中和过程中连续蒸馏操作完成的。方便地，可将8-16个碳原子的高分子量链烷醇加入到中和-硫化步骤和/或过碱化步骤中作为溶剂且还可通过形成水共沸物协助在随后的蒸馏过程中除水。

[0095] 可以在中和-硫化反应中与低级链烷酸一起任选使用如美国专利No.4744921所述的专用硫化催化剂，其内容通过引用并入本文。然而，通过硫化催化剂得到的任何好处例如减少反应时间会被催化剂所带来的成本增加和/或在卤化物催化剂或碱金属硫化物情况下存在不希望的残留物所抵消，特别地，优异的反应速率可仅通过使用乙酸和/或丙酸和提高反应温度就能获得。

[0096] 碱金属或碱土金属的酚盐清净剂可以是具有降低的未硫化的四丙烯基苯酚含量(TPP)酚盐清净剂。减少TPP的方法在文献中有充分的文献记载，包括例如萃取、蒸馏、汽提、曼尼希后处理以及其他制造和后处理过程。在一个实施方案中，碱金属或碱土金属酚盐清净剂可以是蒸馏的酚盐清净剂，其中蒸馏发生在中和之后但在硫化步骤之前。在另一个实施方案中，碱金属或碱土金属的酚盐清净剂可以是蒸馏的酚盐清净剂，其中蒸馏在硫化和中和以及任选的过碱化步骤之后进行。在另一个实施方案中，碱金属或碱土金属酚盐清净剂可以是溶剂提取的酚盐清净剂。在一个实施方案中，碱金属或碱土金属酚盐清净剂的降低的TPP含量为3.4重量％或更少。

[0097] 在本公开的一个方面，碱金属或碱土金属酚盐清净剂是具有基于无油的约150至

约250TBN的未硫化的酚钙清净剂，其中所述酚钙清净剂给所述天然气发动机润滑油组合物提供至少约0.10重量%的钙。

[0098] 在本公开的一个方面，碱金属或碱土金属酚盐清净剂是具有基于无油的约150至约250TBN的硫化的酚钙清净剂，其中所述酚钙清净剂给所述天然气发动机润滑油组合物提供至少约0.10重量%的钙。

[0099] 通常，碱金属或碱土金属酚盐清净剂的存在量为给所述天然气发动机润滑油组合物提供至少约0.10重量%的金属。在一个实施方案中，碱金属或碱土金属酚盐清净剂的存在量为给所述天然气发动机润滑油组合物提供约1000ppm至约2500ppm的金属。在一个实施方案中，碱金属或碱土金属酚盐清净剂的存在量为给所述天然气发动机润滑油组合物提供约1200ppm至约2500ppm的金属。

[0100] 在一个实施方案中，基于天然气发动机润滑油组合物的总重量，碱金属或碱土金属酚盐清净剂以约1重量%至约5重量%的量存在于润滑油组合物中。在一个实施方案中，基于天然气发动机润滑油组合物的总重量，碱金属或碱土金属酚盐清净剂以约1.5重量%至约4.5重量%的量存在于润滑油组合物中。

[0101] 本发明的润滑油组合物还可含有其它常规添加剂，其可赋予或改善分散或溶解这些添加剂的润滑油组合物的任何所需性质。本领域普通技术人员已知的任何添加剂可用于本文公开的润滑油组合物中。Mortier等人在“Chemistry and Technology of Lubricants”,2nd Edition,London,Springer,(1996);和Leslie R.Rudnick,“Lubricant Additives:Chemistry and Applications”,New York,Marcel Dekker(2003)中描述了一些合适的添加剂，两者都通过引用并入本文。例如，天然气发动机润滑油组合物可与抗氧化剂、清净剂、防锈剂、除雾剂、破乳剂、金属减活剂、摩擦改进剂、倾点下降剂、消泡剂、助溶剂、腐蚀抑制剂、无灰分散剂、多功能剂、染料、极压剂等及其混合物混合。各种添加剂是已知的并且可商购获得。这些添加剂或它们的类似化合物可用于通过常规的共混方法制备本发明的润滑油组合物。

[0102] 合适的碱金属或碱土金属清净剂包括，例如碱金属或碱土金属磺酸盐、碱金属或碱土金属水杨酸盐、碱金属或碱土金属的膦酸盐、碱金属或碱土金属的硫代磷酸盐及其组合。

[0103] 在一个实施方案中，碱金属或碱土金属清净剂可以是过碱性的碱金属或碱土金属清净剂。在一个实施方案中，碱金属或碱土金属清净剂的TBN(基于无油)为0至约60。在另一实施方案中，碱金属或碱土金属清净剂的TBN(基于无油)为大于60至约200。在另一个实施方案中，碱金属或碱土金属清净剂的TBN(基于无油)为大于约200至约800。

[0104] 分散剂是一种主要功能为将固体和液体污染物保持在悬浮液中从而使其钝化并减少发动机沉积物同时减少污泥沉积物的一种添加剂。例如，分散剂在悬浮液中保持在润滑剂的使用过程中氧化而产生的油不溶性物质因此可以防止油泥絮凝和沉淀或沉积在发动机的金属零件上。

[0105] 分散剂通常是“无灰的”非金属有机材料，与含金属的因此形成灰分的材料相反，在燃烧时基本上不形成灰分。它们包含具有极性头的长烃链，该极性源自包含至少一个氮、氧或磷原子。烃是赋予油溶性的亲油性基团，例如具有40～500个碳原子。因此，无灰分散剂可包含油溶性聚合物主链。

[0106] 一类烯烃聚合物由聚丁烯构成，特别是聚异丁烯(PIB)或聚正丁烯，例如可以通过C4精炼流的聚合制备。分散剂包括，例如，长链烃取代的羧酸的衍生物，实例是高分子量烃基取代的琥珀酸的衍生物。值得注意的分散剂基团是由烃取代的琥珀酰亚胺组成的，例如通过使上述酸(或衍生物)与含氮化合物(最好是聚亚烷基多胺，如聚乙烯多胺)反应制得的。典型的可商购的基于聚异丁烯的琥珀酰亚胺分散剂包含数均分子量为900至2500的、被马来酸酐官能化、并被分子量为100至350的多胺衍生的聚异丁烯聚合物。

[0107] 其他合适的分散剂包括琥珀酸酯和酯酰胺、曼尼希碱、聚异丁烯琥珀酸(PIBSA)和其他相关组分。

[0108] 琥珀酸酯是通过烃取代的琥珀酸酐与醇或多元醇之间的缩合反应形成的。例如，烃取代的琥珀酸酐和季戊四醇的缩合产物是有用的分散剂。

[0109] 琥珀酸酯-酰胺通过烃取代的琥珀酸酐与链烷醇胺之间的缩合反应形成。例如，合适的链烷醇胺包括乙氧基化的聚亚烷基多胺、丙氧基化的聚亚烷基多胺、聚烯基多胺，例如聚乙烯多胺。一个例子是丙氧基化的六亚甲基二胺。

[0110] 曼尼希碱由烷基酚、甲醛和聚亚烷基多胺的反应制得。烷基酚的分子量可以在800至2500的范围内。

[0111] 含氮分散剂可以通过常规方法进行后处理以通过与多种试剂中的任一种反应来改善其性能。其中有硼化合物(例如硼酸)和环状碳酸酯(例如碳酸亚乙酯)。

[0112] 摩擦改性剂是可以改变由包含这种物质的任何润滑剂或流体润滑的表面的摩擦系数的任何一种或多种物质。合适的摩擦改进剂包括例如烷氧基化脂肪胺、硼化的脂肪环氧化物、亚磷酸酯、脂肪环氧化物、脂肪胺、硼化的烷氧基化脂肪胺、脂肪酸的金属盐、脂肪酸酰胺、甘油酯、硼化的甘油酯和脂肪族咪唑啉。如本文所用，术语“脂肪”是指具有10至22个碳原子的烃链，通常为直链烃链。

[0113] 其他已知的摩擦改进剂包括油溶性有机钼化合物。这种有机-钼摩擦改进剂还为润滑油组合物提供抗氧化剂和抗磨作用。合适的油溶性有机钼化合物具有钼硫核。作为实例，可以提及二硫代氨基甲酸盐、二硫代磷酸盐、二硫代次膦酸盐、黄原酸盐、硫代黄原酸盐、硫化物及其混合物。钼化合物可以是双核或三核的。

[0114] 腐蚀抑制剂保护被润滑的金属表面免受水或其他污染物的化学侵蚀。合适的腐蚀抑制剂包括例如聚氧化烯多元醇及其酯、聚氧化烯酚、噻二唑和阴离子烷基磺酸。

[0115] 粘度改进剂为润滑剂提供高温和低温操作性。这些添加剂在升高的温度下增加了油组合物的粘度，这增加了膜的厚度，同时在低温下对粘度的影响有限。

[0116] 合适的粘度改进剂包括例如高分子量烃、聚酯和同时用作粘度指数改进剂和分散剂的粘度指数改进分散剂。这些聚合物的典型分子量在约1000至约1,000,000的范围内(例如，约2000至约500,000或约25,000至约100,000)。

[0117] 合适的粘度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聚合物和共聚物。聚异丁烯是常用的粘度调节剂。另一种合适的粘度调节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)，其某些配方也可用作降凝剂。其他合适的粘度调节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、以及聚丙烯酸酯(例如，各种链长丙烯酸酯的共聚物)。具体实例包括分子量为50,000至200,000的基于苯乙烯-异戊二烯或苯乙烯-丁二烯的聚合物。

[0118] 降凝剂降低了流体流动或可以倾倒的最低温度。合适的降凝剂包括，例如，C_8-C_{18}富马酸二烷基酯/乙酸乙烯酯共聚物、聚甲基丙烯酸烷基酯等。

[0119] 泡沫抑制剂阻碍稳定泡沫的形成。合适的泡沫抑制剂包括例如聚硅氧烷、聚丙烯酸酯等。

[0120] 在润滑油配方的制备中，通常的做法是将添加剂以约10至约80重量％活性成分浓缩物形式引入到烃油中，例如，矿物润滑油或其他合适的溶剂。

[0121] 通常，在形成成品润滑剂，例如曲轴箱马达油中，可以用约3-约100，例如约5-约40重量份润滑油/重量份添加剂包装料稀释这些浓缩物。当然，浓缩物的目的是使得各种材料的处理不太困难和别扭以及促进在最终共混物中的溶解或分散。

[0122] 当使用每种前述添加剂时，以功能有效量使用以赋予润滑剂所需的性能。因此，例如，如果添加剂是摩擦改性剂，则该摩擦改性剂的功能有效量将是足以赋予润滑剂期望的摩擦改性特性的量。

[0123] 通常，当使用润滑油组合物中的每种添加剂时，其浓度可以为约0.001重量％至约20重量％、或约0.005重量％至约15重量％、或约0.01重量％至约10重量、或约0.1重量％至约5重量％、或约0.1重量％至约2.5重量％，基于润滑油组合物的总重量。此外，润滑油组合物中添加剂的总量可以为约0.001重量％至约20重量％、或约0.01重量％至约10重量％、或约0.1重量％至约5重量％，基于润滑油组合物的总重量。

[0124] 提供以下实施例以举例说明本发明的实施方式，但并不意图将本发明限制于所阐述的具体实施方案。每个实施例中描述的具体细节不应被解释为本发明的必要特征。以下实施例仅用于说明目的，而不以任何方式限制本发明的范围。所有的数值都是近似的。当给出数值范围时，应该理解，在所述范围之外的实施方案仍然可以落入本发明的范围内。

[0125] 为了确定添加剂对发动机中的沉积物控制的效果，制备了具有以下实施例中列出的配方的润滑油组合物。根据常规制备方法，通过将基础油与添加剂包混合来制备组合物。使用TEOST MHT-4在沉积棒温度为285℃下测量润滑油组合物的沉积性能。

实施例

[0126] 基线配方1

[0127] 通过添加琥珀酰亚胺分散剂、提供0.15重量％Ca(向润滑剂组合物)的200TBN(基于无油)的酚钙、提供0.26重量％P的ZnDTP、提供0.12％Ca的MOB羧酸钙、提供0.28％Ca的LOB磺酸钙、胺类抗氧化剂、破乳剂、泡沫抑制剂和II类基础油的混合物来制备基线配方。

[0128] 实施例1

[0129] 通过向基线配方中添加3.00重量％的受阻酚抗氧化剂来制备天然气发动机润滑油组合物。

[0130] 实施例2

[0131] 通过向基线配方中添加3.30重量％的受阻酚抗氧化剂来制备天然气发动机润滑油组合物。

[0132] 比较例1

[0133] 通过向基线配方中添加1.00重量％的受阻酚抗氧化剂来制备天然气发动机润滑油组合物。

[0134] 比较例2

[0135] 通过向基线配方中添加1.50重量%的受阻酚抗氧化剂来制备天然气发动机润滑油组合物。

[0136] 比较例3

[0137] 通过向基线配方中添加2.00重量%的受阻酚抗氧化剂来制备天然气发动机润滑油组合物。

[0138] TEOST MHT4测试

[0139] TEOST MHT4是性能类别GF-5的汽油发动机机油类别例如ILSAC GF-5和API SN资源保护级别中使用的台架试验要求。ASTM D7097旨在预测活塞环带和上活塞顶部区域中发动机油的沉积物形成趋势。在沉积物形成中，TEOST MHT程序和TU3MH Peugeot发动机试验之间已经显示出相关性。该测试确定在特殊构造的试验棒上形成的沉积物的质量，所述试验棒在285℃的氧化和催化条件下暴露于以薄膜重复通过该棒的8.5g发动机油。在氧化条件下发动机油的沉积物形成趋势通过循环包含少量样品(8.4g)油和非常少量(0.1g)量的有机金属催化剂的油-催化剂混合物来确定。将该混合物在TEOST MHT仪器中通过特殊的绕线沉积棒循环24小时，该棒通过电流加热至杆上最热位置为285℃的受控温度。在测试之前和之后对棒进行称重。从沉积杆上掉落到油中的沉积物被过滤并称重。总沉积物是沉积棒和过滤器上沉积物重量的总和。此处，小于12mg的沉积物重量被认为通过了通过/失败标准。

[0140] 表2

[0141]

	发明实施例1	发明实施例2	比较例1	比较例2	比较例3
总沉积物mg	8	6	19	15	13

[0142] TEOST数据显示发明实施例1和2的总沉积物小于12mg，而比较例1-3的总沉积物大于12mg。

[0143] 应该理解，可以对这里公开的实施例进行各种修改。因此，上面的描述不应被解释为限制，而仅仅是作为优选实施方案的示例。例如，上述描述的和执行的用于实施本公开的最佳模式的功能仅用于说明目的。在不脱离本公开的范围和精神的情况下，本领域技术人员可以实施其他配置和方法。而且，本领域技术人员将在所附权利要求的范围和精神内设想其他修改。