



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110785478 B

(45) 授权公告日 2022.08.09

(21) 申请号 201880041836.2
(22) 申请日 2018.06.28
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 110785478 A
(43) 申请公布日 2020.02.11
(30) 优先权数据
 62/527,152 2017.06.30 US
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2019.12.23
(86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/IB2018/054803 2018.06.28
(87) PCT国际申请的公布数据
 W02019/003176 EN 2019.01.03
(73) 专利权人 雪佛龙奥伦耐有限责任公司
 地址 美国加利福尼亚州
 专利权人 雪佛龙奥伦耐简易股份公司
(72) 发明人 A·B·鲍法 J·D·沃德
 C·P·勒德瑞 B·P·米勒
 C·B·卡姆普贝尔
(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
 有限公司 11038
 专利代理师 孙爱
(51) Int.Cl.
 C10M 129/54 (2006.01)
(56) 对比文件
 CN 102471717 A, 2012.05.23
 US 2009170737 A1, 2009.07.02
 CN 102471717 A, 2012.05.23
 CN 101283079 A, 2008.10.08
 CN 102105571 A, 2011.06.22
 CN 104449977 A, 2015.03.25
 审查员 朱慧
 权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称
 润滑油镁清净剂及其制造和使用方法
(57) 摘要
 公开了一种烷基羟基苯甲酸镁清净剂和包
 含所述清净剂的润滑油组合物。

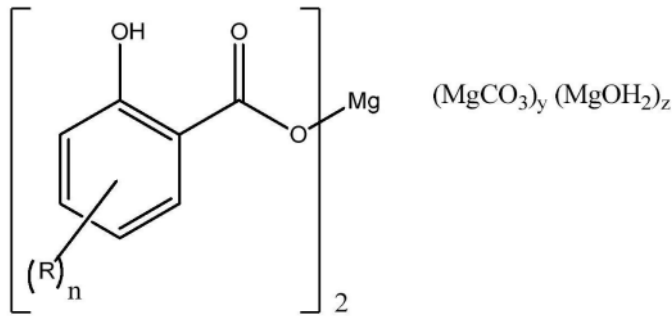
1. 一种烷基羟基苯甲酸镁清净剂,其中所述烷基衍生自每个分子具有10至40个碳原子的异构化的 α -烯烃,并且所述异构化的 α -烯烃具有0.1至0.4的正 α -烯烃异构化水平(I);

其中所述异构化水平(I)通过氢-1(1H) NMR测定,使用TopSpin 3.2光谱处理软件,在400MHz下在氯仿-d1中在Bruker Ultrashield Plus 400上获得NMR光谱,其中所述异构化水平(I)是:

$$I = m / (m+n)$$

其中m是化学位移在 0.30 ± 0.03 至 1.01 ± 0.03 ppm的甲基的NMR积分,并且n是化学位移在 1.01 ± 0.03 至 1.38 ± 0.10 ppm的亚甲基的NMR积分。

2. 根据权利要求1所述的烷基羟基苯甲酸镁清净剂,其具有以下结构(式1):



式 1

其中R是衍生自每个分子具有10至40个碳原子的异构化的 α -烯烃的烷基,并且所述异构化的 α -烯烃具有0.1至0.4的正 α -烯烃异构化水平(I),n是1到4的整数,y和z独立地是整数或分数数值。

3. 根据权利要求1所述的烷基羟基苯甲酸镁清净剂,其中根据ASTM D2896确定的TBN在无油基础上为10-450mgKOH/gm。

4. 一种润滑油组合物,所述润滑油组合物包含:

- (a) 主要量的润滑粘度的油,其中“主要量”是指超过组合物的50重量%;和
- (b) 根据权利要求1-3中任一项所述的烷基羟基苯甲酸镁清净剂。

5. 根据权利要求4所述的润滑油组合物,其进一步包含含钼化合物。

6. 根据权利要求4所述的润滑油组合物,其进一步包含清净剂,其中所述清净剂是水杨酸盐、酚盐、磺酸盐或它们的组合。

7. 根据权利要求4所述的润滑油组合物,其进一步包含非分散性烯烃共聚物VII。

8. 根据权利要求4所述的润滑油组合物,其进一步包含伯或仲二硫代磷酸锌化合物或其混合物。

9. 根据权利要求4所述的润滑油组合物,其进一步包含摩擦改进剂,其中所述摩擦改进剂是二硫代氨基甲酸钼。

10. 根据权利要求4所述的润滑油组合物,其进一步包含清净剂,其中所述清净剂是水杨酸镁。

11. 制备烷基羟基苯甲酸镁清净剂的方法,所述方法包括:

(a) 用至少一种每个分子具有10至40个碳原子的正 α -烯烃将羟基芳族化合物烷基化,从而产生烷基化羟基芳族化合物,其中所述正 α -烯烃已被异构化以获得具有0.1至0.4的正 α -烯烃异构化水平(I)的异构 α -烯烃;

其中所述异构化水平(I)通过氢-1(1H) NMR测定,使用TopSpin 3.2光谱处理软件,在

400MHz下在氯仿-d1中在Bruker Ultrashield Plus 400上获得NMR光谱,其中所述异构化水平(I)是:

$$I=m/(m+n)$$

其中m是化学位移在 0.30 ± 0.03 至 1.01 ± 0.03 ppm的甲基的NMR积分,并且n是化学位移在 1.01 ± 0.03 至 1.38 ± 0.10 ppm的亚甲基的NMR积分;

(b)用碱金属碱中和所得烷基化羟基芳族化合物以提供烷基化羟基芳族化合物的碱金属盐;

(c)用CO₂将来自步骤(b)的所述碱金属盐羧化从而产生烷基化羟基苯甲酸碱金属盐;

(d)用酸将步骤(c)中产生的所述盐进行酸化以产生烷基化的羟基苯甲酸;

(e)用氧化镁、氢氧化镁或碳酸镁中和所述烷基化的羟基苯甲酸;和

(f)在CO₂的存在下用镁化合物将步骤(e)中产生的烷基羟基苯甲酸镁过碱化,从而产生过碱性的烷基化羟基苯甲酸镁。

12.根据权利要求11所述的方法,其中根据ASTM D2896确定的所述烷基羟基苯甲酸镁清净剂的TBN在无油基础上为10-450mgKOH/gm。

13.根据权利要求11所述的方法,其中步骤(b)中的碱金属碱是KOH或NaOH,步骤(f)中的镁化合物是MgO、Mg(OH)₂或MgCO₃。

14.一种用于改善内燃机中的润滑油的燃料经济性能的方法,所述方法包括用润滑油组合物运行所述内燃机,所述润滑油组合物包含:

(a)主要量的润滑粘度的油,其中“主要量”是指超过组合物的50重量%;和

(b)烷基羟基苯甲酸镁清净剂,其中所述烷基衍生自每个分子具有10至40个碳原子的异构化的 α -烯烃,并且所述异构化的 α -烯烃具有0.1至0.4的正 α -烯烃异构化水平(I);

其中所述异构化水平(I)通过氢-1(1H)NMR测定,使用TopSpin 3.2光谱处理软件,在400MHz下在氯仿-d1中在Bruker Ultrashield Plus 400上获得NMR光谱,其中所述异构化水平(I)是:

$$I=m/(m+n)$$

其中m是化学位移在 0.30 ± 0.03 至 1.01 ± 0.03 ppm的甲基的NMR积分,并且n是化学位移在 1.01 ± 0.03 至 1.38 ± 0.10 ppm的亚甲基的NMR积分。

15.烷基羟基苯甲酸镁清净剂在用润滑油组合物运行内燃机期间改善内燃机中的润滑油的燃料经济性能中的用途,所述润滑油组合物包含:

(a)主要量的润滑粘度的油,其中“主要量”是指超过组合物的50重量%;和

(b)根据权利要求1-3中任一项所述的烷基羟基苯甲酸镁清净剂。

润滑油镁清净剂及其制造和使用方法

[0001] 此申请要求2017年6月30日提交的美国临时申请序列No. 62/527,152的利益和优先权。

[0002] 背景

[0003] 机油与各种添加剂共混以满足各种性能要求。在配制润滑剂时,最重要的是能够带来多种性能优势,同时最大程度地减少弊端的添加剂。例如,开发一种能够改善碱值(BN)保留、减少沉积物形成、控制氧化以及调节摩擦特性的清净剂添加剂可能会否定或限制对仅提供这些单一性能优势的其他添加剂的需求。

[0004] 发动机油配方中的主要挑战是开发同时实现上述益处的润滑油组合物。令人惊讶地,已经发现用衍生自异构化的正 α -烯烃的烷基羟基苯甲酸镁清净剂配制的润滑剂在氧化还原、控制沉积、BN保留和摩擦性能方面显示出改善。

发明概要

[0005] 公开了一种烷基羟基苯甲酸镁清净剂和包含所述清净剂的润滑油组合物。

[0006] 发明详述

[0007] 尽管本发明易于进行各种修改和替代形式,但是在此详细描述其特定实施方案。然而,应理解,本文对特定实施方案的描述并非旨在将本发明限制为所公开的特定形式,相反,其意图是涵盖落在如所附权利要求所定义的本发明的权利要求精神和范围内的所有修改、等同形式和替代形式。

[0008] 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。

[0009] 定义:

[0010] 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。

[0011] “主要量”是指超过组合物的50重量%。

[0012] “次要量”是指少于组合物50质量%,就所述的添加剂和组合物中存在的所有添加剂的总质量而言表示,以添加剂的活性成分计算。

[0013] “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。

[0014] 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)。

[0015] 缩写“ppm”是指基于润滑油组合物的总重量,按重量计百万分之几。

[0016] 总碱值(TBN)根据ASTM D2896确定。

[0017] 术语“过碱性”通常用于描述金属清净剂,其中金属部分的当量数与酸部分的当量数之比大于1。

[0018] 术语“非碳酸化”当用于描述清净剂时,是指在清净剂制备中进行中和步骤之后,没有用过碱性剂进一步处理的清净剂(没有经历碳酸化步骤)。合适的过碱性剂的实例是二氧化碳,硼源(即硼酸),二氧化硫,硫化氢和氨。最优的过碱性剂是二氧化碳,因此,用过

碱性剂处理清净剂也可以称为“碳酸化”。

[0019] 150℃下高温高剪切 (HTHS) 粘度根据ASTM D4683测定。

[0020] 100℃下的运动粘度 (KV₁₀₀) 根据ASTM D445测定。

[0021] -35℃下的冷启动模拟 (CCS) 粘度根据ASTM D5293测定。

[0022] Noack挥发性根据ASTM D5800测定。

[0023] 金属-术语“金属”是指碱金属、碱土金属或它们的混合物。

[0024] 烯烃-术语“烯烃”是指通过多种方法获得的具有一个或多个碳-碳双键的一类不饱和脂族烃。具有一个双键的那些被称为单烯烃，具有两个双键的那些被称为二烯、烷基二烯或二烯烃。因为双键在第一和第二个碳之间， α -烯烃具有特别的反应性。实例是1-辛烯和1-十八烯，它们用作中等生物可降解表面活性剂的起点物质。直链和支链烯烃也包括在烯烃的定义中。

[0025] 正 α -烯烃-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。

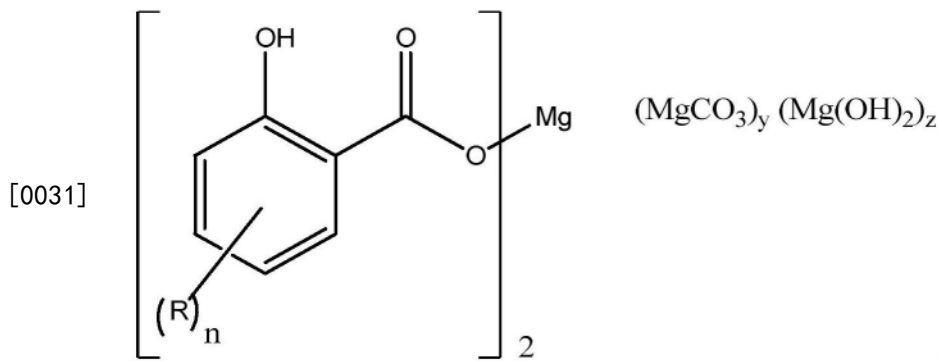
[0026] 异构化的正 α -烯烃。如本文所用，术语“异构化的正 α -烯烃”是指已经历异构化条件的 α -烯烃，其导致存在的烯烃种类的分布改变和/或沿烷基链引入支化。异构化的烯烃产物可通过使包含约10至约40个碳原子，优选约20至约28个碳原子，优选约20至约24个碳原子的线性 α -烯烃异构化而获得。

[0027] C₁₀₋₄₀正 α -烯烃-该术语定义了其中低于10的碳数已通过蒸馏或其他分馏方法除去

[0028] 本文所指的所有ASTM标准均为截至本申请的提交日期的最新版本。

[0029] 一方面，本发明涉及烷基取代的烷基羟基苯甲酸镁清净剂，其中所述烷基衍生自每个分子具有约10至约40个碳原子的异构化的 α -烯烃，并且所述异构化的 α -烯烃具有约0.1至约0.4的正 α -烯烃异构化水平(I)。

[0030] 一方面，烷基羟基苯甲酸镁清净剂具有以下结构(式1)：

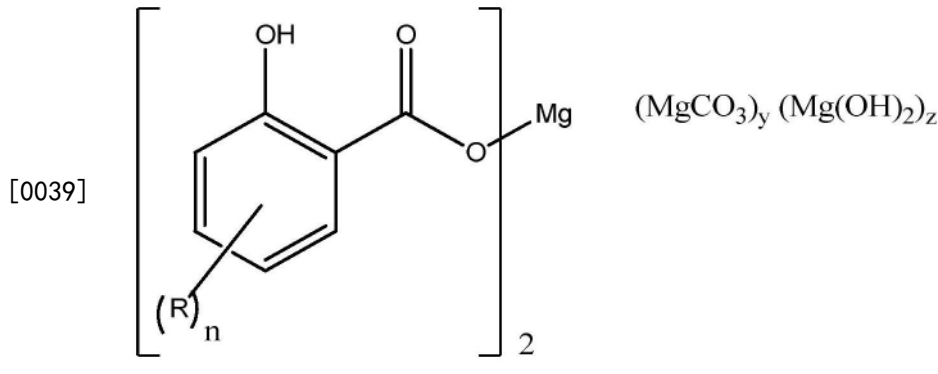


[0032] 其中R是衍生自每个分子具有约10至约40个碳原子的异构化的 α -烯烃的烷基，并且所述异构化的 α -烯烃具有约0.1至约0.4的异构化水平(I)，n是1到4的整数，y和z独立地是整数或分数数值。

[0033] 在本公开的一个实施方案中，R为衍生自每个分子具有约14至约28、约20至约28、约14至约18、或约20至约24个碳原子的异构化的 α -烯烃的烷基。

[0034] 在一个实施方案中， α -烯烃的异构化水平(I)为约0.1至约0.4、优选约0.1至约0.3、更优选约0.12至约0.3。

- [0035] 在一个实施方案中， α -烯烃的异构化水平为约0.16，并具有约20至约24个碳原子。
- [0036] 一方面，本发明涉及一种润滑油组合物，其包含：
- [0037] a) 主要量的润滑粘度的油；和
- [0038] b) 具有以下结构(式1)的烷基羟基苯甲酸镁清净剂：



[0040] 其中R是衍生自每个分子具有约10至约40个碳原子的异构化的 α -烯烃的烷基，并且所述异构化的 α -烯烃具有约0.1至约0.4的异构化水平(I)，n是1到4的整数，y和z独立地是整数或分数数值。

[0041] 一方面，本发明涉及通过包括以下步骤的方法制备的烷基羟基苯甲酸镁清净剂：

[0042] (a) 用至少一种具有约10至约40个碳原子的正 α -烯烃将羟基芳族化合物烷基化，从而产生烷基化羟基芳族化合物，其中所述正 α -烯烃已被异构化以获得具有约0.1至约0.4的正 α -烯烃异构化水平(I)的异构 α -烯烃；

[0043] (b) 用碱金属碱例如KOH或NaOH中和所得烷基化羟基芳族化合物以提供烷基化羟基芳族化合物的碱金属盐；

[0044] (c) 用CO₂将来自步骤(b)的所述碱金属盐羧化从而产生烷基化羟基苯甲酸碱金属盐；

[0045] (d) 用酸将步骤(c)中产生的所述盐进行酸化以产生烷基化的羟基苯甲酸；

[0046] (e) 用氧化镁、氢氧化镁或碳酸镁中和所述烷基化的羟基苯甲酸；和

[0047] (f) 任选地，在CO₂的存在下用镁化合物如MgO、Mg(OH)₂、MgCO₃将步骤(e)中产生的烷基羟基苯甲酸镁过碱化，从而产生过碱性的烷基羟基苯甲酸镁。

[0048] 在一个实施方案中，烷基羟基苯甲酸镁清净剂可以是非碳酸化的清净剂。

[0049] 在一个实施方案中，烷基羟基苯甲酸镁清净剂可以是过碱性清净剂。

[0050] 在一个实施方案中，烷基羟基苯甲酸镁清净剂可以是水杨酸盐清净剂。

[0051] 在一个实施方案中，烷基羟基苯甲酸镁清净剂可以是羧酸盐清净剂。

[0052] 在一个实施方案中，烷基羟基苯甲酸镁清净剂的TBN为10-450，优选50-450、100-450、100-400、150-350、200-350、250-350mgKOH/克(基于活性物质)

[0053] 在一个实施方案中，在无油基础上，烷基羟基苯甲酸镁清净剂的镁含量为1-15重量%，优选为1-10、1-8、2-8、4-8重量%。

[0054] 芳族化合物

[0055] 至少一种羟基芳族化合物或羟基芳族化合物的混合物可以用于本发明中的烷基化反应。优选地，至少一种羟基芳族化合物或羟基芳族化合物混合物包含单环羟基芳族化合物中的至少一种，例如苯酚、甲酚或它们的混合物。至少一种羟基芳族化合物或羟基芳族

化合物的混合物还可包含双环和多环羟基芳族化合物,例如2-萘酚。更优选地,至少一种羟基芳族化合物或羟基芳族化合物的混合物是苯酚。

[0056] 芳族化合物的来源

[0057] 本发明中使用的至少一种羟基芳族化合物或羟基芳族化合物的混合物通过本领域众所周知的方法制备。

[0058] 烯烃

[0059] 烯烃来源

[0060] 本发明中使用的烯烃可以为直链烯烃、异构化直链烯烃、支化或部分支化的直链烯烃。该烯烃可以为直链烯烃的混合物、异构化直链烯烃的混合物、支化烯烃的混合物,部分支化的直链烯烃的混合物或任意前述物质的混合物。

[0061] 正 α -烯烃

[0062] 优选地,可用于烷基化反应的直链烯烃的混合物是选自每个分子具有约8-约40个碳原子的烯烃中的正 α -烯烃的混合物。更优选地,正 α -烯烃混合物选自每个分子具有约14-约28个碳原子的烯烃,例如约20至约28或约14至18。更优选地,正 α -烯烃混合物选自每个分子具有约20-约24个碳原子的烯烃。

[0063] 本发明的一个实施方案中,使用固体或液体催化剂中的至少一种将正 α -烯烃(NAO)异构化。NAO异构化过程可以是间歇、半间歇、连续固定床或这些过程的组合,使用均相或非均相催化剂。固体催化剂优选具有至少一种金属氧化物和小于5.5埃的平均孔径。更优选地,所述固体催化剂是具有一维孔隙体系的分子筛,如SM-3、MAPO-11、SAPO-11、SSZ-32、ZSM-23、MAPO-39、SAPO-39、ZSM-22或SSZ-20。用于异构化的其他可能的固体催化剂包括ZSM-35、SUZ-4、NU-23、NU-87和天然或合成的镁碱沸石。这些分子筛是本领域所熟知的并且在Rosemarie Szostak的分子筛手册(纽约, Van Nostrand Reinhold, 1992)中讨论到,为了所有目的,其在本文中通过参考引入。能够使用的液体类型的异构化催化剂是五羰基铁($\text{Fe}(\text{CO})_5$)。

[0064] 可以以间歇或连续模式实施正 α -烯烃的异构化方法。工艺温度范围可以为约50 $^{\circ}\text{C}$ -约250 $^{\circ}\text{C}$ 。在间歇方式下,所用的典型方法是可被加热到所需反应温度的搅拌高压釜或玻璃烧瓶。连续方法在固定床方法中最有效地实施。固定床方法中空速范围可以为0.1-10或以上的重时空速。

[0065] 在固定床方法中,将异构化催化剂充入反应器并且在约150 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下在真空或流动的惰性干燥气体下活化或干燥。活化之后,将异构化催化剂的温度调整到所需的反应温度,并将烯烃流引入反应器中。收集含有部分支化的、异构化烯烃的反应器流出物。所得部分支化的、异构化的烯烃含有不同的烯烃分布(即, α -烯烃、 β -烯烃、内烯烃、三取代烯烃和亚乙烯基烯烃),其异构化程度要高于未异构化烯烃,选择条件以得到所需的烯烃分布和异构化程度。

[0066] 酸性催化剂

[0067] 通常,烷基化的芳族化合物可以在烷基化催化剂的存在下制备。有用的烷基化催化剂包括路易斯酸催化剂、固体酸催化剂、三氟甲磺酸催化剂和酸性分子筛催化剂。合适的路易斯酸催化剂包括三氯化铝、三溴化铝、三碘化铝、三氟化硼、三溴化硼、三碘化硼等。

[0068] 合适的固体酸性催化剂包括沸石、酸性粘土和/或二氧化硅-氧化铝。所述催化剂

可以是分子筛。合格的分子筛是硅铝磷酸盐分子筛或金属硅铝磷酸盐分子筛,其中所述金属可以是,例如,铁、钴或镍。在一个实施方案中,固体催化剂是以其酸形式的阳离子交换树脂,例如,交联的磺酸催化剂。合适的磺化酸性离子交换树脂型催化剂包括Amberlyst 36®从罗门哈斯(费城,宾夕法尼亚州)得到。当用在间歇过程或连续过程中时,所述酸催化剂可以再循环或再生。

[0069] 用于所述烷基化的反应条件取决于使用的催化剂类型,且可以使用导致对所述烷基芳族产物的高转化率的任何合适的一组反应条件。通常,所述烷基化反应的反应温度将在约25°C至约200°C且优选约85°C至约135°C的范围内。通常,反应压力将为大气压,尽管可以使用更高或更低的压力。所述烷基化过程可以间歇、连续或半连续方式实施。通常,所述羟基芳族化合物与一种或多种烯烃的摩尔比在约10:1至约0.5:1的范围内,且优选将在约5:1至约3:1的范围内。

[0070] 所述烷基化反应可纯净地实施或在溶剂的存在下实施,所述溶剂对于所述羟基芳族化合物和所述烯烃混合物的反应是惰性的。当使用时,通常的溶剂是己烷。

[0071] 制备烷基化芳族化合物的方法

[0072] 在本发明的一个实施方案中,烷基化过程通过以下进行:在维持搅拌的反应器中,在酸催化剂例如Amberlyst 36®存在下,将第一量的至少一种羟基芳族化合物或羟基芳族化合物的混合物与异构化的烯烃化合物的混合物进行反应,由此制备反应产物。对该反应产物进一步处理以从所需的烷基化物产物除去过量的未反应的羟基芳族化合物和任选的烯属化合物。还可以将过量的羟基芳族化合物再循环至反应器。

[0073] 氢氟酸与烯烃化合物的混合物的总装料摩尔比为约1.0:1。

[0074] 所述芳族化合物与烯烃化合物的混合物的总装料摩尔比为约7.5:1。

[0075] 许多类型的反应器构造可用于反应器区。这些包括但不限于间歇和连续搅拌釜反应器、反应器提升管构造、沸腾床反应器和本领域中众所周知的其他反应器构造。多这样的反应器是本领域技术人员已知的并且适合于烷基化反应。搅拌对于烷基化反应是至关重要的,并且可以通过带有或不带挡板的旋转叶轮、静态混合器、提升管中的动态混合或本领域中众所周知的任何其他搅拌装置来提供。

[0076] 烷基化过程可以在约0°C至约150°C的温度下进行。该过程在足够的时间下进行以使原料转化率为95-99%。

[0077] 在反应器中的停留时间是足以将大部分烯烃转化为烷基化物产物的时间。所需时间为约30秒至约30分钟。本领域技术人员可以使用间歇搅拌釜反应器来测定烷基化过程的动力学,从而确定更精确的停留时间。

[0078] 可以将至少一种羟基芳族化合物或羟基芳族化合物的混合物与烯烃的混合物分别注入反应区中,或者可以在注入前进行混合。单个和多个反应区均可用于将芳族化合物和异构化烯烃的混合物注入一个、几个或所有反应区中。反应区不必保持在相同的工艺条件下。

[0079] 烷基化过程的烃进料可以包含羟基芳族化合物的混合物与异构化烯烃的混合物,其中所述羟基芳族化合物与异构化烯烃的摩尔比为约0.5:1-约50:1或更大。在羟基芳族化合物与异构化烯烃的摩尔比 $>1.0:1$ 的情形中,存在过量的羟基芳族化合物。优选地,使用

过量的羟基芳族化合物来加快反应速率并提高产物选择性。当使用过量的羟基芳族化合物时,可例如通过蒸馏对反应器流出物中过量的未反应的羟基芳族化合物进行分离并再循环至反应器。

[0080] 如本文所公开的,异构化的羟基芳族化合物可以通过使羟基芳族化合物与每个分子具有约12至约40个碳原子的异构化的正 α -烯烃反应来获得。通常,烷基化羟基芳族化合物包括单取代的异构体的混合物,绝大多数的取代基在对位,很少的在邻位,几乎没有在间位。这使得它们对碱土金属碱具有相对的反应性,因为苯酚实际上没有空间位阻作用。

[0081] 中和步骤

[0082] 如上所述,使用包括但不限于锂、钠或钾的氧化物或氢氧化物的碱金属碱中和烷基化羟基芳族化合物。在优选的实施方案中,优选氢氧化钾。在另一个优选的实施方案中,优选氢氧化钠。烷基化羟基芳族化合物的中和优选在轻溶剂例如甲苯、二甲苯异构体、轻烷基苯等存在下进行,从而形成烷基化羟基芳族化合物的碱金属盐。在一个实施方案中,所述溶剂与水形成共沸物。在另一个实施方案中,所述溶剂还可以是一元醇例如2-乙基己醇。在该情形中,在羧化之前通过蒸馏消除2-乙基己醇。用溶剂的目的是促进水的消除。

[0083] 该步骤在高至足以消除水的温度下实施。在一个实施方案中,使该产物处于轻微(slight)真空下以便需要较低的反应温度。

[0084] 在一个实施方案中,使用二甲苯作为溶剂并且在130°C-155°C的温度于800毫巴(8×10^4 Pa)的绝对压力下实施该反应。

[0085] 在另一个实施方案中,使用2-乙基己醇作为溶剂。因为2-乙基己醇的沸点(184°C)显著高于二甲苯(140°C),所以在至少150°C的温度下进行该反应。

[0086] 将压力逐渐降低到低于大气压力以便完成水蒸馏反应。优选地,将压力降低至不大于70毫巴(7×10^3 Pa)。

[0087] 若在足够高的温度下并且使反应器内的压力逐渐降低到低于大气压力下进行,则在不需要加入溶剂且与该反应期间形成的水形成共沸物的情况下进行中和反应。在该情形中,将温度一直加热到200°C并然后使压力逐渐降低到低于大气压力。优选地将压力降低至不大于70毫巴(7×10^3 Pa)。

[0088] 水的消除进行至少1小时,优选至少3小时的时段。

[0089] 所使用的试剂的量应该对应于以下摩尔比:碱金属碱:烷基化羟基芳族化合物为约0.5:1-1.2:1,优选约0.9:1-1.05:1,溶剂:烷基化羟基芳族化合物(体积:体积)为约0.1:1-5:1,优选约0.3:1-3:1。

[0090] 羧化

[0091] 羧化步骤通过以下进行:将二氧化碳(CO_2)简单地鼓泡进入源于前述中和步骤的反应介质中,并持续直到起始烷基化羟基芳族化合物的至少50%转化成烷基羟基苯甲酸盐(通过电位测定法测得)。

[0092] 在约110°C-200°C的温度于大约大气压至15bar(15×10^5 Pa),优选1bar(1×10^5 Pa)-5bar(5×10^5 Pa)的压力下,使用 CO_2 约1-8小时的时段,将起始烷基化羟基芳族化合物的至少50摩尔%、优选75摩尔%、更优选85摩尔%转化成烷基羟基苯甲酸盐。

[0093] 在使用钾盐的一个变型中,温度优选为约125°C-165°C,更优选130°C-155°C,以及压力为大约大气压至15bar(15×10^5 Pa),优选大约大气压至4bar(4×10^5 Pa)。

[0094] 在使用钠盐的另一个变型中,温度趋向性地(directionally)较低,优选为约110℃-155℃,更优选约120℃-140℃,以及压力为约1bar-20bar(1×10^5 - 20×10^5 Pa),优选3bar-15bar(3×10^5 - 15×10^5 Pa)。

[0095] 羧化通常在溶剂例如烃或烷基化物如苯、甲苯、二甲苯等中稀释下进行。在该情形中,溶剂:羟基苯甲酸盐(即烷基化羟基芳族化合物的碱金属盐)的重量比为约0.1:1-5:1,优选约0.3:1-3:1。

[0096] 在另一个变型中,不使用溶剂。在该情形中,在稀释油存在下进行羧化以便避免过于粘性的物质。

[0097] 稀释油:烷基羟基苯甲酸盐的重量比为约0.1:1-2:1,优选约0.2:1-1:1,更优选约0.2:1-0.5:1。

[0098] 酸化

[0099] 然后使上述产生的烷基化羟基苯甲酸碱金属盐与至少一种能够将该碱金属盐转化为烷基化羟基苯甲酸的酸接触。这类酸是本领域公知的以将上述碱金属盐酸化。

[0100] 中和

[0101] 用氧化镁、氢氧化镁或碳酸镁中和烷基化羟基苯甲酸;形成非碳酸烷基羟基苯甲酸镁清净剂。

[0102] 过碱化

[0103] 烷基羟基苯甲酸镁清净剂的过碱化可以通过本领域技术人员已知的任何方法进行以产生过碱性烷基羟基苯甲酸镁清净剂。

[0104] 在本发明的一个实施方案,在反应器中通过 CO_2 存在下、在芳族溶剂(即二甲苯)存在下和在羟基醇例如甲醇存在下使烷基化羟基苯甲酸与氧化镁、氢氧化镁和碳酸镁反应来进行过碱化反应。

[0105] 过碱化程度可以由加入到反应混合物中的氧化镁、 CO_2 和反应物的量以及在碳酸化过程期间所用的反应条件来控制。

[0106] 所用试剂(甲醇、二甲苯、 MgO 、 CO_2 和水)的重量比可对应于以下重量比:二甲苯: MgO 为约1.5:1-7:1,优选约2:1-4:1。甲醇: MgO 为约0.25:1-4:1,优选约0.4:1-1.2:1。 CO_2 : MgO 的摩尔比为约0.5:1-1.3:1,优选约0.7:1-1.0:1。水: MgO 的摩尔比为约0.2:1至5:1,优选为1:1至3:1。 MgO 以浆料形式添加(即,作为 MgO 、甲醇、二甲苯的预混物),并且在约20℃至65℃的温度下在1小时至4小时的时间内引入 CO_2 。

[0107] 过碱性步骤可以在促进剂存在下进行。例如,促进剂可以是低级羧酸。

[0108] 低级羧酸化合物或酸由下式表示: XC00Y ,

[0109] 其中X为—H、— CH_2OH 、— CH_2Cl 、— CH_2Br 、— CH_2COCH_3 或R,Y为H、R或Mn,其中R为1-4个碳原子的烷基,R基团的所有碳原子和不超过5,并且Mn是碱金属或碱土金属原子,其中n是1或2的整数。

[0110] 本发明优选的低级羧酸化合物基本上是油不溶性化合物,例如乙酸、丙酸、丁酸、甘氨酸、氯乙酸、溴乙酸、乙醇酸、乙酰乙酸乙酯、乙酸钠、乙酸钙和乙酸镁。这些化合物可以单独使用或彼此结合使用,其中所述促进剂的量为每当量油溶性羟基苯甲酸的0.5至5当量。优选地,该量为0.7至1.3当量。

[0111] 琥珀酸酐(助促进剂)

[0112] 琥珀酸酐促进剂公开于美国专利No.4,647,387。

[0113] 有用的琥珀酸酐包括烷基和链烯基琥珀酸酐,以及琥珀酸酐衍生物。优选的实施方案是链烯基琥珀酸酐,包括十二碳烯基琥珀酸酐(DDSA)、十四碳烯基琥珀酸酐、正辛烯基琥珀酸酐、壬烯基琥珀酸酐、聚异丁烯基琥珀酸酐(PIBSA)等。合适的琥珀酸酐衍生物包括酸、酯、半酯、双酯和其他可水解的衍生物。尽管具有高达约 C_{70} 的有机基团的琥珀酸酐是有用的,但优选的琥珀酸酐或其衍生物的有机基团为 C_6-C_{20} ,最优选为 C_8-C_{18} 。最优选的烯基琥珀酸酐是DDSA和PIBSA。

[0114] 已经发现,碳酸化混合物中作为促进剂或助促进剂所需的琥珀酸酐或琥珀酸酐衍生物的总量为0.5-5.0重量%,优选为1.5~3.0重量%。

[0115] 任选地,对于上述各个过程,可以利用预蒸馏、离心分离和蒸馏除去溶剂和粗沉积物。水、甲醇和部分二甲苯可以通过在 110°C - 134°C 进行加热而消除。接着可以进行离心分离以除去未反应的 MgO 。最后,二甲苯可以通过在真空下加热以达到至少约 160°C 的闪点来去除,所述闪点用Pensky-Martens Closed Cup (PMCC) 试验仪按ASTM D93中所描述进行测定。

[0116] 润滑油组合物

[0117] 润滑粘度的油

[0118] 润滑粘度的油(有时被称作“基础油料”或“基础油”)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。

[0119] 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。

[0120] 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)、聚(1-癸烯));烷基苯(例如十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯、二(2-乙基己基)苯);多酚(例如联苯、三联苯、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。

[0121] 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、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、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。

[0122] 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、二季戊四醇和第三季戊四醇制备的那些。

[0123] 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。

[0124] 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。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。

[0125] 因此，可用于制备本发明的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：

[0126] 表1

		基础油性能		
类 ^(a)		饱和烃 ^(b) , 重量%	硫含量 ^(c) , 重量%	粘度指数 ^(d)
[0127]	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)		
[0128]	第 V 类	第 I, II、III、IV 类未包括的所有其他基础油		

[0129] ^(a) 第I-III类是矿物油基础油

[0130] ^(b) 根据ASTM D2007测量。

[0131] ^(c) 根据ASTM D2622、ASTM D3120、ASTM D4294或ASTM D4927测量。

[0132] ^(d) 根据ASTM D2270测量。

[0133] 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。

[0134] 用于本公开的润滑油组合物中的具有润滑粘度的油，也称为基础油，通常以大量存在，例如大于50重量%的量存在，优选大于约70重量%，更优选约80至约99.5重量%，最优选约85-约98重量%，基于组合物的总重量。如本文所用，词语“基础油”应理解为是指基础油料或基础油料的混合物，其是由单一制造商按照相同规格生产（不依赖于进料来源或制造商的地点）的润滑剂组分；满足相同制造商的规格；并且由唯一配方、产品识别码或这两者加以识别。用于本文的基础油可以是在配制用于任何和所有此类应用的润滑油组合物中使用的任何当前已知或后来发现的具有润滑粘度的油，例如，发动机油、船用气缸油、诸如液压油的功能流体、齿轮油、传动流体等。另外，本文所用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；等及其混合物。

[0135] 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

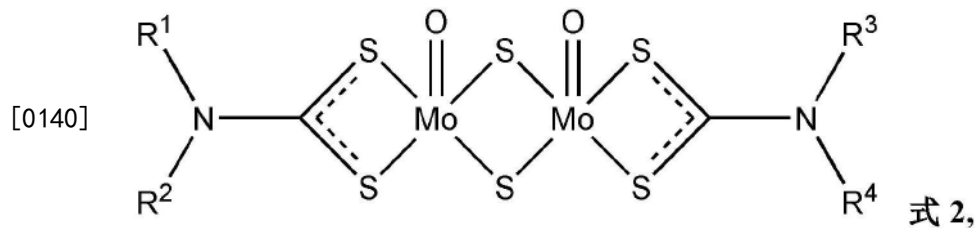
础油的粘度在100℃(C)下通常将在约2至约2000厘沲(cSt)的范围内。通常,用作发动机油的基础油在100℃下的运动粘度范围将分别为约2cSt至约30cSt,优选为约3cSt至约16cSt,最优选为约4cSt至约12cSt。将根据所需的最终用途和成品油中的添加剂选择或掺混以提供所需等级的机油,例如SAE粘度等级为0W、0W-8、0W-12、0W-16、0W-20、0W-26、0W-30、0W-40、0W-50、0W-60、5W,5W-20、5W-30、5W-40、5W-50、5W-60、10W,10W-20、10W-30、10W-40、10W-50、15W,15W-20、15W-30、15W-40、30、40、50、60等的润滑油组合物。

[0136] 在一个实施方案中,包含本文所述的烷基羟基苯甲酸镁清净剂的润滑油组合物还包含含钼化合物。

[0137] 有机钼化合物

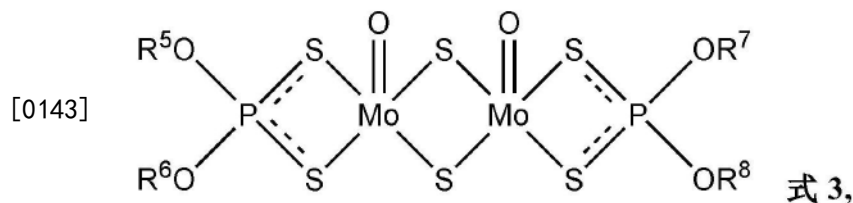
[0138] 有机钼化合物至少包含钼、碳和氢原子,但也可以包含硫、磷、氮和/或氧原子。合适的有机钼化合物包括二硫代氨基甲酸钼、二硫代磷酸钼、以及各种有机钼配合物,例如羧酸钼、钼酯、钼胺、酰胺钼,它们可以通过使氧化钼或钼酸铵与脂肪、脂肪酸甘油酯或脂肪酸衍生物(例如酯、胺、酰胺)反应而制得。术语“脂肪”是指具有10至22个碳原子的碳链,通常为直碳链。

[0139] 二硫代氨基甲酸钼(MoDTC)是一种有机钼化合物,由以下结构表示(式1):



[0141] 其中R¹、R²、R³和R⁴是彼此独立地具有4至18个碳原子(例如8至13个碳原子)的直链或支链烷基。

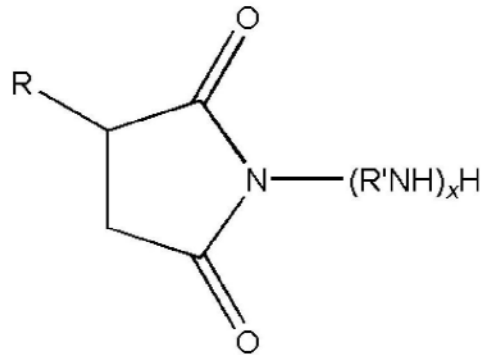
[0142] 二硫代磷酸钼(MoDTP)是一种有机钼化合物,由以下结构表示(式2):



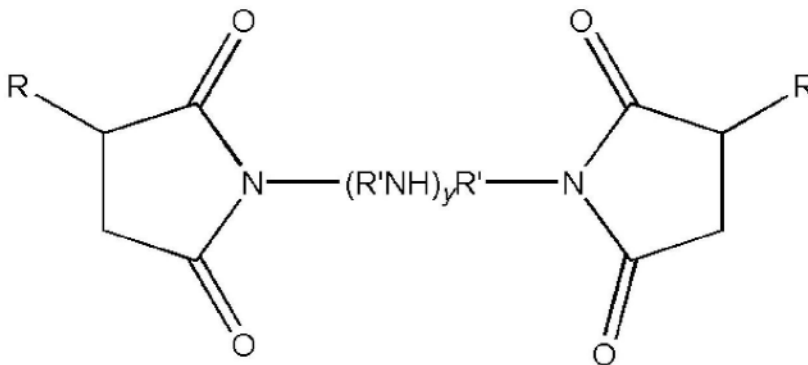
[0144] 其中R⁵、R⁶、R⁷和R⁸是彼此独立地具有4至18个碳原子(例如8至13个碳原子)的直链或支链烷基。

[0145] 在一个实施方案中,钼胺是钼-琥珀酰亚胺配合物。合适的钼-琥珀酰亚胺配合物描述于例如美国专利No.8,076,275中。这些配合物是通过以下方法制备的:使酸性钼化合物与结构(式3)或(式4)的多胺的烷基或链烯基琥珀酰亚胺或它们的混合物反应:

[0146] 式4



[0147]



[0148] 式5,

[0149] 其中R是 C_{24} 至 C_{350} (例如 C_{70} 至 C_{128}) 烷基或链烯基;R' 是具有2-3个碳原子的直链或支链亚烷基;x是1到11;y为1到10。

[0150] 用于制备钼-琥珀酰亚胺配合物的钼化合物是酸性钼化合物或酸性钼化合物的盐。“酸性”是指将与ASTM D664或D2896测定的碱性氮化合物反应的钼化合物。通常,酸性钼化合物是六价的。合适的钼化合物的代表性实例包括三氧化钼、钼酸、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钾和其他碱金属钼酸盐和其他钼盐,例如氢盐(例如,钼酸氢钠)、 $MoOCl_4$ 、 MoO_2Br_2 、 $Mo_2O_3Cl_6$ 等。

[0151] 可用于制备钼-琥珀酰亚胺络合物的琥珀酰亚胺在许多参考文献中公开并且在本领域中是众所周知的。美国专利Nos. 3,172,892;3,219,666;和3,272,746中教导的本领域术语“琥珀酰亚胺”涵盖了某些基本类型的琥珀酰亚胺和相关物质。术语“琥珀酰亚胺”在本领域中被理解为包括也可以形成的许多酰胺、酰亚胺和脒物质。然而,主要产物是琥珀酰亚胺,该术语通常被认为是烷基或链烯基取代的琥珀酸或酸酐与含氮化合物反应的产物。优选的琥珀酰亚胺是通过使约70-128个碳原子的聚异丁烯基琥珀酸酐与选自三亚乙基四胺、四亚乙基五胺及其混合物的聚亚烷基多胺反应而制备的那些。

[0152] 钼-琥珀酰亚胺配合物可以用硫源在合适的压力和不超过 $120^{\circ}C$ 的温度下进行后处理,以提供硫化的钼-琥珀酰亚胺配合物。硫化步骤可进行约0.5至5小时(例如0.5至2小时)的时间。合适的硫源包括元素硫、硫化氢、五硫化二磷,式 R_2S_x 的有机多硫化物,其中R为烃基(例如 C_1 至 C_{10} 烷基)且x为至少3、 C_1 至 C_{10} 硫醇、无机硫化物和多硫化物、硫代乙酰胺和硫脲。

[0153] 在一个实施方案中,包含本文所述的烷基羟基苯甲酸镁清净剂的润滑油组合物还

包含二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP) 化合物。

[0154] 抗磨剂

[0155] 抗磨剂可减少金属零件的磨损。合适的抗磨剂包括二烷基二硫代磷酸金属盐, 例如式(式6)的二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP):

[0156] $Zn[S-P(=S)(OR^1)(OR^2)]_2$ 式6,

[0157] 其中 R^1 和 R^2 可以是具有1至18个(例如2至12个)碳原子的相同或不同烷基, 并且包括诸如烷基、烯基、芳基、芳基烷基、烷芳基和脂环族基团的基团。特别优选作为 R^1 和 R^2 基团的是具有2至8个碳原子的烷基(例如, 烷基可以是乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正戊基、异戊基、正己基、异己基、2-乙基己基)。为了获得油的溶解性, 碳原子总数(即 R^1+R^2)将至少为5。二烷基二硫代磷酸锌可因此包含二烷基二硫代磷酸锌。二烷基二硫代磷酸锌为伯、仲二烷基二硫代磷酸锌或其组合。

[0158] ZDDP可以润滑油组合物的3重量%存在(例如0.1-1.5重量%或0.5-1.0重量%)。

[0159] 在一个实施方案中, 包含本文所述的烷基羟基苯甲酸镁清净剂的润滑油组合物还包含抗氧化剂化合物。在一个实施方案中, 抗氧化剂是二苯胺抗氧化剂。在另一个实施方案中, 抗氧化剂是受阻酚抗氧化剂。在另一个实施方案中, 抗氧化剂是二苯胺抗氧化剂和受阻酚抗氧化剂的组合。

[0160] 抗氧化剂

[0161] 抗氧化剂降低了矿物油在使用过程中变质的趋势。氧化变质可以通过润滑剂中的油泥、金属表面上的漆状沉积物以及粘度增加来证明。合适的抗氧化剂包括受阻酚、芳族胺和硫化烷基酚及其碱金属和碱土金属盐。

[0162] 受阻酚抗氧化剂通常含有仲丁基和/或叔丁基作为空间位阻基团。酚基可以进一步被烷基(通常为直链或支链的烷基)和/或与第二芳族基团连接的桥连基团取代。合适的受阻酚抗氧化剂的例子包括2,6-二叔丁基苯酚;4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚;4-乙基-2,6-二叔丁基苯酚;4-丙基-2,6-二叔丁基苯酚;4-丁基-2,6-二叔丁基苯酚;和4-十二烷基-2,6-二叔丁基苯酚。其他有用的受阻酚抗氧化剂包括2,6-二烷基苯酚丙酸酯衍生物例如Ciba的IRGANOX®L-135和双酚抗氧化剂例如4,4'-双(2,6-二叔丁基苯酚)和4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)。

[0163] 典型的芳族胺抗氧化剂具有至少两个直接与一个胺氮相连的芳族基团。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。可用于本文的芳族胺抗氧化剂的具体实例包括4,4'-二辛基二苯胺、4,4'-二壬基二苯胺、N-苯基-1-萘胺、N-(4-叔辛基苯基)-1-萘胺和N-(4-辛基苯基)-1-萘胺。

[0164] 抗氧化剂可以以润滑油组合物的0.01至5重量%存在(例如0.1至2重量%)。

[0165] 在一个实施方案中, 包含本文所述的烷基羟基苯甲酸镁清净剂的润滑油组合物还包含分散剂。合适的分散剂在本文中描述。

[0166] 分散剂

[0167] 分散剂将在发动机运行过程中由于氧化而产生的悬浮物质保持在油中, 该悬浮物质不溶于油, 从而防止了油泥的絮凝和沉淀或沉积在金属零件上。可用于本发明的分散剂包括已知在汽油和柴油发动机中使用时可有效减少沉积物形成的含氮无灰(无金属)分散剂。

[0168] 合适的分散剂包括烃基琥珀酰亚胺、烃基琥珀酰胺、烃基取代的琥珀酸的混合酯/酰胺、烃基取代的琥珀酸的羟基酯和烃基取代的酚、甲醛和多胺的曼尼希缩合产物。多胺与烃基取代的苯酸的缩合产物也是合适的。也可以使用这些分散剂的混合物。

[0169] 碱性含氮无灰分散剂是众所周知的润滑油添加剂,其制备方法在专利文献中有广泛描述。优选的分散剂是链烯基琥珀酰亚胺和琥珀酰胺,其中链烯基取代基是优选大于40个碳原子的长链。通过使烃基取代的二羧酸材料与包含胺官能团的分子反应,可以容易地制备这些物质。合适的胺的实例是多胺,例如聚亚烷基多胺、羟基取代的多胺和聚氧化烯多胺。

[0170] 特别优选的无灰分散剂是由聚异丁烯基琥珀酸酐和聚亚烷基多胺例如下式的聚乙烯多胺形成的聚异丁烯基琥珀酰亚胺:

[0171] $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_z\text{H}$ 式7

[0172] 其中 z 为1至11。聚异丁烯基衍生自聚异丁烯,并且优选具有在700至3000道尔顿(例如900至2500道尔顿)范围内的数均分子量(Mn)。例如,聚异丁烯基琥珀酰亚胺可以是衍生自Mn为900至2500道尔顿的聚异丁烯基的双琥珀酰亚胺。

[0173] 如本领域中已知的,可以对分散剂进行后处理(例如,用硼化剂或环状碳酸酯)。

[0174] 含氮的无灰(无金属)分散剂是碱性的,并且在不引入额外的硫酸盐灰分的情况下有助于添加了它们的润滑油组合物的TBN。

[0175] 分散剂可以润滑油组合物的0.1至10重量%(例如2至5重量%)。

[0176] 在一个实施方案中,包含本文所述的烷基羟基苯甲酸镁清净剂的润滑油组合还包含其他清净剂。合适的清净剂在本文中描述。

[0177] 其他清净剂

[0178] 本发明的润滑油组合物可以进一步包含一种或多种基于活性物质的TBN为10-800、10-700、30-690、100-600、150-600、150-500、200-450mg KOH/g的过碱性清净剂。

[0179] 可以使用的清净剂包括油溶性过碱性磺酸盐、不含硫的酚盐、硫化的酚盐、salixarate、水杨酸盐、羧酸盐、水杨苷、复合清净剂和环烷酸盐清净剂以及其他油溶性的金属的烷基羟基苯甲酸盐,尤其是碱土金属或碱土金属,例如钡、钠、钾、锂、钙和镁。最常用的金属是钙和镁,它们可以都存在于润滑剂用的清净剂中,以及钙和/或镁与钠的混合物。

[0180] 过碱性金属清净剂通常是通过将烃类、清净剂酸(例如:磺酸、烷基羟基苯甲酸盐等)、金属氧化物或氢氧化物(例如氧化钙或氢氧化钙)和促进剂(例如二甲苯、甲醇和水)的混合物碳酸化而制得的。例如,为了制备高碱性的磺酸钙,在碳酸化中,氧化钙或氢氧化钙与气态二氧化碳反应形成碳酸钙。用过量的CaO或Ca(OH)₂中和磺酸,以形成磺酸盐。

[0181] 过碱性清净剂可以是低过碱性的,例如,基于活性物质的TBN低于100的过碱性盐。在一个实施方案中,低过碱性盐的TBN可以为约30至约100。在另一实施方案中,低过碱性盐的TBN可以为约30至约80。过碱性清净剂可以是中过碱性的,例如,TBN为约100至约300的过碱性盐。在一个实施方案中,中过碱性盐的TBN可以为约100至约250。在另一实施方案中,中过碱性盐的TBN可以为约125至约225。过碱性清净剂可以是高过碱性的,例如TBN高于300的过碱性盐。在一个实施方案中,过碱性的盐的基于活性物质TBN可以为约300至约800。

[0182] 在一个实施方案中,清净剂可以是一种或多种烷基取代的羟基芳族羧酸的碱金属或碱土金属盐。合适的羟基芳族化合物包括具有1-4个、优选1-3个羟基的单核单羟基和多

羟基芳族烃。合适的羟基芳族化合物包括苯酚、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、连苯三酚、甲酚等。优选的羟基芳族化合物是苯酚。

[0183] 烷基取代的羟基芳族羧酸的碱金属或碱土金属盐的烷基取代的部分衍生自具有约10至约80个碳原子的 α -烯烃。所述烯烃可以是可以为直链烯烃、异构化直链烯烃、支化或部分支化的直链烯烃。该烯烃可以为直链烯烃的混合物、异构化直链烯烃的混合物、支化烯烃的混合物，部分支化的直链烯烃的混合物或前述任何一种的混合物。

[0184] 在一个实施方案中，可以使用的直链烯烃的混合物是选自每个分子具有约10至约40个碳原子的烯烃的正 α -烯烃的混合物。在一个实施方案中，使用固体或液体催化剂中的至少一种使正 α -烯烃异构化。

[0185] 在一个实施方案中，在烷基取代的羟基芳族羧酸的碱金属或碱土金属盐中含有的烷基中，例如烷基取代的羟基苯甲酸清净剂的碱土金属盐中含有的烷基中，至少约50摩尔%、至少约75摩尔%、至少约80摩尔%、至少约85摩尔%、至少约90摩尔%，至少约95摩尔%的烷基为 C_{20} 或更高。在另一个实施方案中，烷基取代的羟基芳族羧酸的碱金属或碱土金属盐是衍生自烷基为 C_{20} 至约 C_{28} 正 α -烯烃的烷基取代的羟基苯甲酸的烷基取代的羟基苯甲酸的碱金属或碱土金属的盐。在另一个实施方案中，烷基衍生自至少两种烷基化的酚。至少两种烷基酚中的至少一种上的烷基衍生自异构化的 α -烯烃。第二烷基苯酚上的烷基可以衍生自支化或部分支化的烯烃，高度异构化的烯烃或其混合物。

[0186] 在另一个实施方案中，烷基取代的羟基芳族羧酸的碱金属或碱土金属盐是衍生自具有20-40个碳原子，优选20-28个碳原子，更优选异构化的20-24NAO的烷基的水杨酸盐。

[0187] 在一个实施方案中，包含本文所述的衍生自异构化的NAO的烷基羟基苯甲酸镁清净剂的润滑油组合物还包含衍生自未异构化的烯烃的烷基羟基苯甲酸镁清净剂。例如，该烷基羟基苯甲酸镁清净剂可以是 C_{14} - C_{18} 烷基羟基苯甲酸镁清净剂。一种这样的烷基羟基苯甲酸镁清净剂可从Infineum International Ltd以商品名“Infineum C9012”获得。

[0188] 磺酸盐可以由磺酸制备，所述磺酸通常通过烷基取代的芳族烃（例如从石油的分馏或通过芳族烃的烷基化获得的那些）的磺化获得。实例包括烷基化苯、甲苯、二甲苯、萘、联苯或其卤素衍生物而获得的那些。烷基化可以在催化剂的存在下用具有约3至超过70个碳原子的烷基化试剂进行。烷芳基磺酸盐通常每个烷基取代的芳族部分包含约9至约80个或更多个碳原子，优选约16至约60个碳原子，优选约16至30个碳原子，更优选20至24个碳原子。

[0189] 酚和硫化酚的金属盐为硫化的酚盐清净剂，是通过与适当的金属化合物如氧化物或氢氧化物反应制备的，并且中性或高碱性产物可以通过本领域众所周知的方法获得。可以通过使苯酚与硫或含硫化合物如硫化氢、一卤化硫或二卤化硫反应来制备，以形成通常为化合物的混合物的产物，其中2种或更多种酚被含硫的桥键桥接。

[0190] 关于硫化酚盐的一般制备的其他细节可以在例如美国专利Nos. 2,680,096; 3,178,368, 3,801,507和8,580,717中找到，其内容通过引用并入本文。

[0191] 现在详细考虑在本方法中使用的反应物和试剂，首先可以使用所有同素异形形式的硫。硫既可以以熔融硫的形式使用，也可以以固体（例如粉末或颗粒）或以在相容的烃液体的固体悬浮物的形式使用。

[0192] 期望使用氢氧化钙作为钙碱，因为与例如氧化钙相比其处理方便，并且还因为其

提供了优异的结果。也可以使用其他钙碱,例如,醇钙。

[0193] 可以使用的合适的烷基酚是其中烷基取代基含有足够数量的碳原子以使所得的高碱性硫化烷基酚钙组合物油溶的那些。可以通过单个长链烷基取代基或烷基取代基的组合来提供油性。通常,所用的烷基酚将是不同烷基酚的混合物,例如,C₂₀至C₂₄烷基酚。

[0194] 在一个实施方案中,合适的烷基酚化合物将衍生自每个分子具有约10至约40个碳原子的异构化的 α -烯炔烷基,所述 α -烯炔的异构化水平(I)为约0.1至约0.4。在一个实施方案中,合适的烷基酚化合物将衍生自为具有约9至约80个碳原子的支化烯炔丙烯低聚物或其混合物的烷基。在一个实施方案中,所述支化烯炔丙烯低聚物或其混合物具有约9至约40个碳原子。在一个实施方案中,所述支化烯炔丙烯低聚物或其混合物具有约9至约18个碳原子。在一个实施方案中,所述支化烯炔丙烯低聚物或其混合物具有约9至约12个碳原子。

[0195] 在一个实施方案中、合适的烷基酚类化合物包括蒸馏腰果壳液(CNSL)或氢化蒸馏腰果壳液。蒸馏的CNSL是可生物降解的间烷基取代的酚的混合物、其中烷基为直链和不饱和的、包括腰果酚。蒸馏的CNSL的催化氢化产生主要富含3-十五烷基苯酚的间-烷基取代的苯酚的混合物。

[0196] 烷基酚可以是对烷基酚、间烷基酚或邻烷基酚。由于人们认为对烷基酚有助于制备高过碱性的硫化烷基酚钙,而当过碱性产物是所希望的时,烷基酚优选主要是对烷基酚,其中烷基酚的邻烷基酚含量不超过约45%摩尔,并且更优选不超过约35摩尔%的烷基酚是邻烷基酚。也可以使用烷基-羟基甲苯或二甲苯,以及除至少一个长链烷基取代基外还具有一个或多个烷基取代基的其他烷基酚。在蒸馏腰果壳液的情况下,蒸馏的CNSL的催化氢化产生了间烷基取代的酚的混合物。

[0197] 在一个实施方案中,一种或多种过碱性清净剂可以是复合或混合清净剂,其在本领域中已知为包含衍生自至少两种上述表面活性剂的表面活性剂体系。

[0198] 通常,清净剂的量可以为约0.001重量%至约50重量%,或约0.05重量%至约25重量%,或约0.1重量%至约20重量%,或约0.01至15重量%,基于润滑油组合物的总重量。

[0199] 其他助添加剂

[0200] 本发明的润滑油组合物可另外包含一种或多种其他常用的润滑油性能助添加剂、包括摩擦改进剂、腐蚀抑制剂、泡沫抑制剂、粘度指数改进剂、降凝剂、防锈剂、除雾剂、破乳剂、金属减活剂、消泡剂、助溶剂、多功能剂、染料、极压剂等及其混合物。多种添加剂是已知的并且可商购。这些添加剂或它们的类似化合物可以通过常规的共混方法用于制备本发明的润滑油组合物。

[0201] 给出以下实施例以举例说明本发明的实施方案、但无意将本发明限制于所阐述的具体实施方案。除非有相反的说明、所有份数和百分数均以重量计。所有数值均为近似值。当给出数值范围时、应该理解、超出所述范围的实施例仍可能落入本发明的范围内。在每个示例中描述的具体细节不应被解释为本发明的必要特征。

实施例

[0202] 以下说明性示例旨在是非限制性的。

[0203] 异构化度通过NMR法测定。

[0204] 异构化水平(I)和NMR方法

[0205] 烯烃的异构化水平 (I) 通过氢-1 (1H) NMR测定。使用TopSpin3.2光谱处理软件,在400MHz下在氯仿-d1中在Bruker Ultrashield Plus 400上获得NMR光谱。

[0206] 异构化水平 (I) 表示连接到亚甲基主链基团 (-CH₂-) (化学位移1.01-1.38ppm) 的甲基 (-CH₃) (化学位移0.30-1.01ppm) 的相对量,并由如下所示等式 (1) 定义,

[0207] $I = m / (m+n)$ 式 (1),

[0208] 其中m是化学位移在0.30±0.03至1.01±0.03ppm的甲基的NMR积分,并且n是化学位移在1.01±0.03至1.38±0.10ppm的亚甲基的NMR积分。

[0209] 对于实施例A和对比例A-D,TBN和金属是以添加剂为基础而不是无油为基础。

[0210] 实施例A

[0211] 制备MgO (82克) 在MeOH (81.4克) 和二甲苯 (500克) 中的浆液,并将其引入反应器中。然后将由异构化的 α -烯烃 (C₂₀-24,异构化水平为0.16) 制得的羟基苯甲酸 (1774克,在二甲苯中的活性物为43%) 装入反应器中,并将温度保持在40°C下15分钟。然后在30分钟内将十二碳烯酐 (DDSA,7.6克),接着是AcOH (37.3克),然后H₂O (69克) 引入反应器中,同时使温度升至50°C。然后在强烈搅拌下将CO₂ (96克) 引入反应器。然后将由在二甲苯 (200克) 的MgO (28克) 组成的浆液引入反应器中,再向混合物中鼓入更多量的CO₂。在引入CO₂结束时,通过加热到132°C完成溶剂的蒸馏。然后将500克基础油引入反应器中。然后将混合物在实验室离心机中离心以除去未反应的氧化镁和其他固体。最后,将混合物在真空 (15mbar) 下于170°C加热,以除去二甲苯,并得到含有4.3%镁的最终产物,为C₂₀-C₂₄烷基羟基苯甲酸镁清净剂,由异构化水平为0.16的NAO制备。性质:在35重量%的稀释油中的TBN (mgKOH/g) = 199。

[0212] 实施例B

[0213] 类似于实施例A制备清净剂,不同之处在于异构化水平为0.11。

[0214] 实施例C

[0215] 类似于实施例A制备清净剂,不同之处在于异构化水平为0.27。

[0216] 比较例A

[0217] 比较例A是由 α -烯烃制成的C₁₄-C₁₈烷基羟基苯甲酸镁清净剂。性质:TBN (mgKOH/g) = 236;Mg (重量%) = 5.34。

[0218] 比较例B

[0219] 比较例B是C₁₄-C₁₈烷基羟基苯甲酸钙清净剂,可以从Infineum International Ltd.获得,商品名为“Infineum M7121”。性质:TBN (mgKOH/g) = 225;Ca (重量%) = 8.0%;Mg (重量%) = 0.24。

[0220] 比较例C

[0221] 比较例C是C₁₄-C₁₈烷基羟基苯甲酸镁清净剂,可以从Infineum International Ltd.获得,商品名为“Infineum C9012”。性质:TBN (mgKOH/g) = 345;Mg (重量%) = 7.45。

[0222] 比较例D

[0223] 比较例D是由 α -烯烃制成的C₁₄-C₁₈烷基羟基苯甲酸钙清净剂。性质:TBN (mgKOH/g) = 175;Ca (重量%) = 6.25。

[0224] 基线1

[0225] 制备了一种重型汽车润滑油组合物,所述润滑油组合物包含主要量的润滑粘度的

基础油和以下添加剂,以提供SAE 15W-40成品油:

- [0226] (1) 碳酸亚乙酯后处理的双琥珀酰亚胺;
- [0227] (2) 以磷含量计为990ppm的伯二烷基二硫代磷酸锌和仲二烷基二硫代磷酸锌的混合物;
- [0228] (3) 提供50ppm的钼的钼琥珀酰亚胺配合物,
- [0229] (4) 烷基化二苯胺抗氧化剂;
- [0230] (5) 以硅含量计5ppm的泡沫抑制剂;
- [0231] (6) 9.5重量%的非分散剂OCP VII (添加剂) 和0.3重量%PPD;和
- [0232] (7) 余量的第II类基础油 (Chevron 220R)。

[0233] 基线2

[0234] 制备了一种乘用车汽车润滑油组合物,所述润滑油组合物包含主要量的润滑粘度的基础油和以下添加剂,以提供SAE 5W-20成品油:

- [0235] (1) 碳酸亚乙酯后处理的双琥珀酰亚胺;
- [0236] (2) 硼化的双琥珀酰亚胺分散剂;
- [0237] (3) 以磷含量计为770ppm的伯二烷基二硫代磷酸锌和仲二烷基二硫代磷酸锌的混合物;
- [0238] (4) 提供800ppm的钼的MoDTC;
- [0239] (5) 烷基化二苯胺抗氧化剂;
- [0240] (6) 受阻酚抗氧化剂;
- [0241] (7) 以硅含量计5ppm的泡沫抑制剂;
- [0242] (8) 1.5重量%的非分散剂OCP VII (添加剂) 和0.4%重量PPD;和
- [0243] (9) 余量的第III类基础油 (**Yubase**[®] 4和6的混合物)。

[0244] 实施例1

[0245] 在基线配方1中添加以镁含量计为0.2100重量%的实施例A的烷基羟基苯甲酸镁清净剂。

[0246] 实施例2

[0247] 在基线配方1中添加以镁含量计为0.2100重量%的实施例A的烷基羟基苯甲酸镁清净剂和比较例C的烷基羟基苯甲酸镁清净剂的混合物。

[0248] 比较例1

[0249] 在基线配方1中添加以镁含量计为0.2100重量%的比较例A的烷基羟基苯甲酸镁清净剂。

[0250] 比较例2

[0251] 在基线配方1中添加以钙含量计为0.3500重量%的比较例B的烷基羟基苯甲酸钙清净剂。

[0252] 比较例3

[0253] 在基线配方1中添加以镁含量计为0.2100重量%的比较例C的烷基羟基苯甲酸镁清净剂。

[0254] 比较例4

[0255] 在基线配方1中添加以钙含量计为0.3500重量%的比较例D的烷基羟基苯甲酸钙

清净剂。

[0256] 比较例5

[0257] 在基线配方1中添加以镁含量计为0.2160重量%的比较例A的烷基羟基苯甲酸镁清净剂和比较例C的烷基羟基苯甲酸镁清净剂的混合物。

[0258] 实施例3

[0259] 在基线配方2中添加以镁含量计为0.1080重量%的实施例A的烷基羟基苯甲酸镁清净剂。

[0260] 实施例4

[0261] 在基线配方1中添加以镁含量计为0.2100重量%的实施例B的烷基羟基苯甲酸镁清净剂。

[0262] 实施例5

[0263] 在基线配方1中添加以镁含量计为0.2100重量%的实施例C的烷基羟基苯甲酸镁清净剂。

[0264] 比较例6

[0265] 在基线配方2中添加以镁含量计为0.1080重量%的比较例A的烷基羟基苯甲酸镁清净剂。

[0266] 测试

[0267] TEOST 33C-ASTM 6335

[0268] 进行了TEOST 33测试、以评估与500℃涡轮增压器组件接触的机油的沉积物形成趋势。本文使用的TEOST 33测试在D.W.Florkowski和T.W.Selby的“The Development of a Thermo-Oxidation Engine Oil Simulation Test (TEOST)”, SAE论文932837 (1993) 和 Stipanovic等人的“Base Oil and Additive Effects in the Thermo-Oxidation Engine Oil Simulation Test (TEOST)”, SAE论文962038 (1996) 中描述。

[0269] 该设备由氧化反应器和沉积区组成,所述沉积区由在外管内轴向对齐的空心沉积杆组成。反应器和沉积杆的温度是独立控制的。将所评估的润滑油组合物与作为环烷酸铁催化剂递送的100ppm的铁混合、然后添加至反应器中。然后将混合物加热到并保持在100℃。该样品暴露于空气、一氧化氮和水的 airflow 中。在整个TEOST 33测试中、将油泵过沉积杆和外壳之间的环面、同时将杆循环通过程序设定的温度曲线。除了初始温度从室温上升到200℃以外、温度循环重复12次。总测试持续时间为114分钟。

[0270] 在氧化循环完成时、收集油并过滤。用溶剂清洗设备、并过滤溶剂。将用于收集油的过滤器干燥并称重、以确定过滤器的沉积物。将沉积杆干燥并称重以确定沉积物的堆积。总沉积物是杆和过滤器沉积物的总和、以毫克为单位报告。测试的可重复性最初给出为 $\pm 2.3\text{mg}$ 、标准偏差为1.6mg。

[0271] 这些测试的结果在下面的表2中列出。

[0272] 表2

[0273]	实施例1	实施例4	实施例5	比较例2	比较例4
总沉积物	7.1	7.5	5.7	22.4	34.4

[0274] 氧化器Bx测试

[0275] 将25g样品称重放入特殊的玻璃氧化池中。添加催化剂、然后插入玻璃搅拌器。然

后将池密封、并置于保持在340°F下的油浴中、并与氧气源连接。在搅拌器搅动油样的同时、将一升氧气注入池中。进行测试、直到样品消耗了1升的氧气、并记录了样品运行的总时间(以小时为单位)。达到1升的小时数越高、氧化性能越好。结果在下表3中给出。

[0276] 表3

	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
[0277] 达到 1 升的小时数	50.71	50.6	49.63	38.08	37.38	31.88	47.1

[0278] Plint TE-77高频摩擦机

[0279] 使用Plint TE-77高频摩擦机(可从Phoenix Tribology商购)获得实施例和比较例的边界摩擦系数测量值。对于每次测试、将5mL测试油样品放入设备中。TE-77在100°C下运行、将56N的负载置于测试样品上。往复速度从10Hz扫到1Hz、并在整个测试过程中收集了摩擦系数数据。摩擦系数的测量值在表4中示出。

[0280] 表4

		实施例 3	比较例 6
[0281] 摩擦系数 (100 ° C)	1 Hz	0.060	0.065
	2 Hz	0.059	0.062
	3 Hz	0.054	0.056
	4 Hz	0.049	0.048

[0282] 在往复运动速度为1到2Hz的情况下,针对这些油收集的摩擦系数数据处于边界摩擦状态。

[0283] 边界摩擦状态是低粘度发动机油设计中的重要考虑因素。当分离两个表面的流体膜变得比表面上的凹凸不平高度薄时、就会发生边界摩擦。所产生的表面接触会在发动机中产生不希望的高摩擦力和不良的燃油经济性。发动机的边界摩擦可能在高负载、低发动机转速和低油粘度下发生。由于添加剂而不是基础油会影响边界条件下的摩擦系数、因此在边界条件下在TE-77中表现出较低摩擦系数的添加剂将在发动机的低粘度机油中提供出色的燃油经济性。

[0284] 基于实施例3的边界摩擦状态结果,证实了含有衍生自异构化正 α -烯烃的烷基羟基苯甲酸盐的配方优于不是衍生自异构化正 α -烯烃的那些。

[0285] MTM测试

[0286] 在小型牵引机(MTM)台架试验中测试了上述组合物的摩擦性能。所述MTM由PCS Instruments制造、并在将球(0.75英寸8620钢球)加载到旋转盘(52100钢)上的情况下运行。这些条件采用约10-30牛顿的负载、约10-2000mm/s的速度和约125-150°C的温度。在该台架试验中、通过低速牵引系数来测量配方在滚动/滑动接触下的边界摩擦性能。低速牵引系数是第二Stribeck的平均牵引系数、介于15和20mm/s之间。较低的低速牵引系数对应于油的较好边界摩擦性能。结果在下表5中给出。

[0287] 表5

	实施例3	比较例6
[0288] 低速牵引系数	0.0483	0.0588

[0289] 讨论

[0290] 实施例A和包含本发明实施例A的配方提供了一系列益处。镁金属和具有异构化的正 α 烯烃的 C_{20-24} 的组合在BN保留、氧化和摩擦方面具有优势。这些属性的组合对于提高设计成可在较高温度下运行的更高效发动机的燃油经济性非常有效。