



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101065470 B

(45) 授权公告日 2011.01.19

(21) 申请号 200580040097.8

C10N 30/04(2006.01)

(22) 申请日 2005.10.03

C10N 40/25(2006.01)

(30) 优先权数据

60/616,446 2004.10.06 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.05.23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/035600 2005.10.03

(87) PCT申请的公布数据

W02006/041810 EN 2006.04.20

(73) 专利权人 卢布里佐尔公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 S·库克 A·梅修

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(56) 对比文件

US 6339051 B1, 2002.01.15, 全文.

WO 03018728 A1, 2003.03.06, 全文.

CN 1314459 A, 2001.09.26, 全文.

US 20040102335 A1, 2004.05.27, 全文.

审查员 李健

(51) Int. Cl.

C10M 163/00(2006.01)

C10M 159/20(2006.01)

C10N 30/06(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 15 页

(54) 发明名称

含磺酸盐的润滑组合物

(57) 摘要

一种润滑组合物,包含:(a)包含以下物质的洗涤剂包:(i)以下物质的低聚反应产物,和该反应产物的盐:(1)烃基取代的苯酚;(2)醛;和(3)羧基取代的苯酚和羧基取代的苯胺;(ii)磺酸盐;和(iii)任选地,苯酚盐;(b)分散剂;和(c)具有润滑粘度的油,其中该磺酸盐洗涤剂是高碱性的,具有大约12.5:1-大约40:1的金属比值。该组合物适用于内燃机,尤其是船用柴油机应用以提供改进的清洁性能、抗磨损性能或沉积控制。

1. 一种润滑组合物, 包含:

(a) 洗涤剂包, 包含:

(i) 以下物质的低聚反应产物或该反应产物的盐: (1) 烃基取代的苯酚; (2) 醛; 和 (3) 羧基取代的苯酚或羧基取代的苯胺;

(ii) 磺酸盐洗涤剂; 和

(iii) 任选地, 苯酚盐;

(b) 任选地, 分散剂; 和

(c) 具有润滑粘度的油,

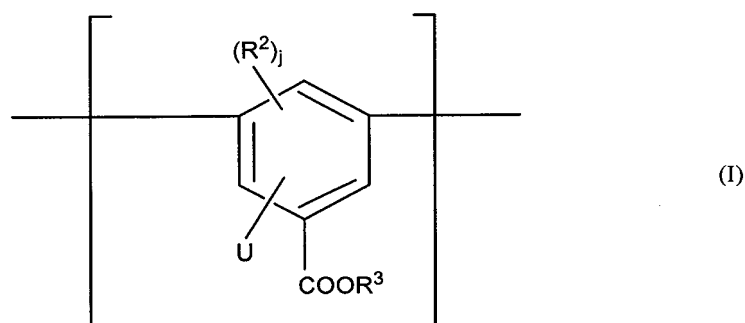
其中该磺酸盐洗涤剂是高碱性的, 具有 12.5 : 1-40 : 1 的金属比值, 并且其中该润滑组合物具有 30 或更高的总碱值。

2. 权利要求 1 的润滑组合物, 其中该润滑组合物具有 50 或更高的总碱值。

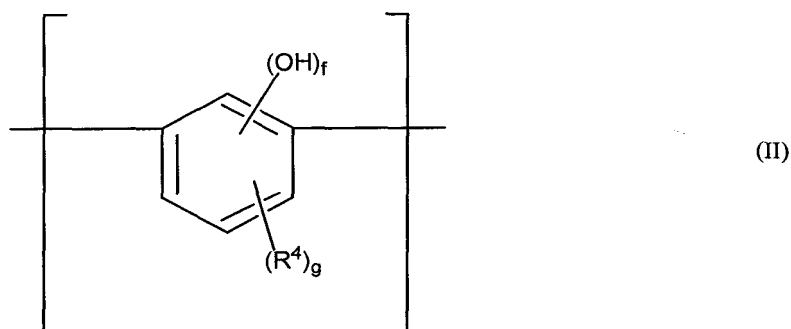
3. 权利要求 1 的润滑组合物, 其中该磺酸盐洗涤剂金属比值是 15 : 1-40 : 1。

4. 权利要求 1 的润滑组合物, 其中该磺酸盐洗涤剂具有至少 350 的总碱值。

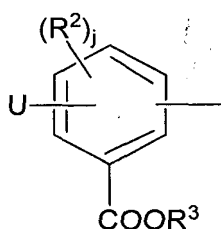
5. 权利要求 1 的润滑组合物, 其中该低聚反应产物是包含至少一个通式 (I) 或 (II) 的单元的基本上线性的化合物:



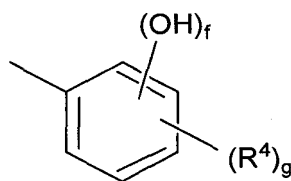
或



该化合物的每一端都具有通式 (III) 或 (IV) 的端基:



(III)



(IV)

这些基团通过二价桥联基团连接,对于每个链接来说该桥联基团可以相同或不同;其中在通式(I)-(IV)中, $f$ 是1、2或3; $U$ 是 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^1$ 、 $-N(R^1)_2$ 或它们的混合物, $R^1$ 是包含1-5个碳原子的烃基; $R^2$ 是羟基或烃基, $j$ 是0、1、或2; $R^3$ 是氢或烃基; $R^4$ 是烃基或取代的烃基; $g$ 是1、2或3,只要至少一个 $R^4$ 基团包含8个或更多个碳原子;其中分子平均包含单元(I)或(III)中的至少一个和单元(II)或(IV)中的至少一个,并且在该组合物中单元(I)和(III)的总数与单元(II)和(IV)的总数的比值是0.1 : 1-2 : 1。

6. 权利要求5的润滑组合物,其中该低聚反应产物是金属盐。

7. 一种润滑组合物,包含:

(a) 洗涤剂包,包含:

(i) 0.1-8wt%的以下物质的低聚反应产物,和该反应产物的盐:(1) 烃基取代的苯酚;(2) 醛;和(3) 羧基取代的苯酚或羧基取代的苯胺;

(ii) 5-25wt%的磺酸盐洗涤剂;和

(iii) 0-10wt%的苯酚盐;

(b) 0.1-5wt%的分散剂;和

(c) 46-94.8wt%的具有润滑粘度的油,

其中该磺酸盐洗涤剂是高碱性的,具有12.5 : 1-40 : 1的金属比值。

8. 制备润滑组合物的方法,包括将以下物质混合:

(a) 洗涤剂包,包含:

(i) 以下物质的低聚反应产物和该反应产物的盐:(1) 烃基取代的苯酚;(2) 醛;和(3) 羧基取代的苯酚或羧基取代的苯胺;

(ii) 磺酸盐洗涤剂;和

(iii) 任选地,苯酚盐;

(b) 分散剂;和

(c) 具有润滑粘度的油,

其中该磺酸盐洗涤剂是高碱性的,具有12.5 : 1-40 : 1的金属比值,并且其中该润滑组合物具有30或更高的总碱值。

9. 润滑内燃机的方法,其包括向其中供应包含权利要求1的润滑组合物的润滑剂。

10. 权利要求9的润滑内燃机的方法,其中该内燃机是船用柴油机。

11. 润滑2冲程柴油内燃机的方法,其包括向其中供应包含权利要求1或7润滑组合物的润滑剂,其中该润滑组合物润滑气缸套或活塞环。

## 含磺酸盐的润滑组合物

### 发明领域

[0001] 本发明涉及包含洗涤剂包、分散剂和具有润滑粘度的油的润滑组合物。本发明进一步涉及该润滑组合物在船用柴油机汽缸润滑剂中的用途。

### [0002] 发明背景

[0003] 将各种添加剂添加到用于柴油或汽油发动机的具有润滑粘度的油中以降低磨损和改进清洁度是已知的。在柴油发动机中,具有润滑粘度的油尤其被用于降低气缸套和活塞环的磨损。通常,发动机的工作温度和压力足以将气缸内壁上的具有润滑粘度的油的薄膜破坏。因此,由于沉积物,气缸遭遇磨损增加和发动机清洁性降低。在活塞环周围高水平沉积物的形成还会导致过度磨损。

[0004] 国际公开文本 W003/018728A1 (Moreton 等人) 公开了一种包含线性化合物的金属盐的润滑组合物,该线性化合物包含苯酚和水杨酸单元或其衍生物。该润滑组合物还可包含无灰分散剂和二硫代磷酸锌。

[0005] 发明人为 Dunn 的美国专利 6,277,794 公开了船用柴油机润滑剂组合物的用途,该润滑剂组合物包含 (a) 总碱值 TBN 至少为 300 的高碱性金属洗涤剂和 / 或 (b) 除了组分 (a) 之外的金属洗涤剂,条件是如果存在洗涤剂 b) 则该组合物不包含小量极压添加剂 ;和 (c) 无灰抗磨添加剂 ;和 (d) 具有润滑粘度的油。

[0006] 发明人为 Carey 等人的美国专利 6,339,051 公开了通过使用包含至少一种洗涤剂、抗氧化剂、抗磨剂和分散剂的添加剂包获得具有改进的清洁度和负荷能力的柴油机气缸油。该洗涤剂组分包含高碱性苯酚盐、苯 醚、水杨酸盐或磺酸盐中的至少一种。

[0007] 发明人为 Katafuchi 的美国专利 6,376,434,公开了用于柴油发动机的润滑油组合物,包含 (a) 高碱性磺酸盐、高碱性苯酚盐和高碱性水杨酸盐 ;和 (b) 双型琥珀酰亚胺化合物中的至少一种。

[0008] 发明人为 Nagamatsu 的美国专利 6,551,965 公开了一种船用柴油机润滑油组合物,其包含高碱性烷基磺酸盐洗涤剂和含高碱性硫化烷基苯酚盐洗涤剂。该高碱性硫化烷基苯酚盐具有 110 或更高的 TBN。

[0009] 英国专利申请 GB2,328,217A 公开了包含用于改进抗磨损性的聚亚烷基琥珀酰亚胺化合物的船用柴油机润滑油组合物。该润滑油组合物还可以包括高达 6% 的选自烷基或链烯基苯酚盐、烷基或链烯基苯酚盐 - 羧酸盐、烷基或链烯基芳族磺酸盐 ;和它们的混合物中的至少一种的高度高碱性洗涤剂。

[0010] 欧洲专利申请 EP 1,086,960 公开了一种润滑油组合物,其包含新型琥珀酰亚胺化合物和至少一种选自碱土金属的高碱性磺酸盐、苯酚盐和水杨酸盐的洗涤剂。

[0011] 使润滑组合物具有清洁性能、抗磨损性能和沉积控制中的至少一种性能将是有利的。本发明提供具有清洁性能、抗磨损性能和沉积控制中的至少一种性能的润滑组合物。

### [0012] 发明概述

[0013] 本发明提供一种润滑组合物,包含 :

[0014] (a) 洗涤剂包,包含 :

[0015] (i) 以下物质的低聚反应产物或该反应产物的盐 : (1) 烃基取代的苯酚 ; (2) 醛 ; 和 (3) 羧基取代的苯酚或羧基取代的苯胺 ;

[0016] (ii) 磺酸盐 ; 和

[0017] (iii) 任选地, 苯酚盐 ;

[0018] (b) 任选地, 分散剂 ; 和

[0019] (c) 具有润滑粘度的油,

[0020] 其中该磺酸盐洗涤剂是高碱性的, 具有大约 12.5 : 1- 大约 40 : 1 的金属比值。

[0021] 本发明进一步提供制备润滑组合物的方法, 包括将以下物质混合 :

[0022] (a) 洗涤剂包, 包含 :

[0023] (i) 以下物质的低聚反应产物或该反应产物的盐 : (1) 烃基取代的苯酚 ; (2) 醛 ; 和 (3) 羧基取代的苯酚或羧基取代的苯胺 ;

[0024] (ii) 磺酸盐 ; 和

[0025] (iii) 任选地, 苯酚盐 ;

[0026] (b) 任选地, 分散剂 ; 和

[0027] (c) 具有润滑粘度的油,

[0028] 其中该磺酸盐洗涤剂是高碱性的, 具有大约 12.5 : 1- 大约 40 : 1 的金属比值。

[0029] 本发明进一步提供润滑内燃机的方法, 包括向其中供应包含本文描述的组合物  
的润滑剂。

[0030] 发明详述

[0031] 本发明提供一种润滑组合物, 包含 :

[0032] (a) 洗涤剂包, 包含 :

[0033] (i) 以下物质的低聚反应产物或该反应产物的盐 : (1) 烃基取代的苯酚 ; (2) 醛 ; 和 (3) 羧基取代的苯酚或羧基取代的苯胺 ;

[0034] (ii) 磺酸盐 ; 和

[0035] (iii) 任选地, 苯酚盐 ;

[0036] (b) 任选地, 分散剂 ; 和

[0037] (c) 具有润滑粘度的油,

[0038] 其中该磺酸盐洗涤剂是高碱性的, 具有大约 12.5 : 1- 大约 40 : 1 的金属比值。

[0039] 在一个实施方案中该润滑组合物的总碱值 (TBN) 为 30 或更高, 在另一个实施方案  
中为 40 或更高, 在又一个实施方案中为 50 或更高, 在另一个实施方案中为 60 或更高。该  
润滑组合物的 TBN 的实例包括 65、70、75 或 80。

[0040] 本发明进一步提供一种润滑组合物, 包含 :

[0041] (a) 洗涤剂包, 包含 :

[0042] (i) 0.1-8wt% 的以下物质的低聚反应产物, 和该反应产物的盐 : (1) 烃基取代的  
苯酚 ; (2) 醛 ; 和 (3) 羧基取代的苯酚或羧基取代的苯胺 ;

[0043] (ii) 5-25wt% 的磺酸盐洗涤剂 ; 和

[0044] (iii) 0-10wt% 的苯酚盐 ;

[0045] (b) 0.1-5wt% 的分散剂 ; 和

[0046] (c) 46-94.8wt% 的具有润滑粘度的油,

[0047] 其中该磺酸盐洗涤剂是高碱性的,具有 12.5 : 1-40 : 1 的金属比值。

[0048] 低聚反应产物

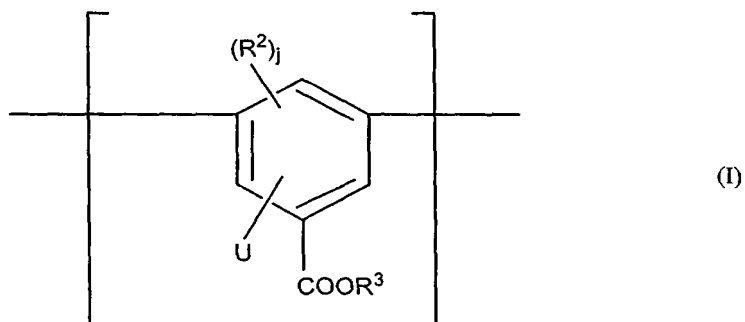
[0049] 本发明包括以下物质的低聚反应产物或该反应产物的盐:(1) 烷基取代的苯酚;(2) 醛;和(3) 羧基取代的苯酚或羧基取代的苯胺。该低聚反应产物是洗涤剂。在一个实施方案中,该低聚反应产物是金属盐,在另一个实施方案中该低聚产物不含金属。该低聚反应产物可从 Lubrizol Corporation 商购。

[0050] 在一个实施方案中,该烷基取代的苯酚包含含有 1-60 个碳原子,在另一个实施方案中,含有 4-50 个碳原子,在另一个实施方案中含有 6-40 个碳原子,在又一个实施方案中含有 7-30 个碳原子,例如 10、12、14 或 16 个的烷基。该烷基取代基通常衍生自聚烯烃,该聚烯烃可以是一种烯烃单体的均聚物或两种或多种烯烃单体混合物的共聚物。在一个实施方案中该均聚物和 / 或共聚物的分子量  $M_w$  是 250-5000,在另一个实施方案中是 350-3000,在又一个实施方案中是 450-2000,例如 550、1000 或 1600。该烯烃单体可以是  $\alpha$ -烯烃、内烯烃、或多烯,包括乙烯、丙烯、丁烯异构体、戊烯异构体、癸烯异构体,和二烯烃。有用的聚烯烃是聚丙烯和聚异丁烯。通过用烯烃或聚烯烃将苯酚烷基化制备聚烯烃和烷基酚的方法是人熟知的。

[0051] 在一个实施方案中,该醛含 1-6 个碳原子,在另一个实施方案中含 1-3 个碳原子。该醛可以是甲醛,甲醛呈其反应性形式中的一种,如福尔马林或多聚甲醛。

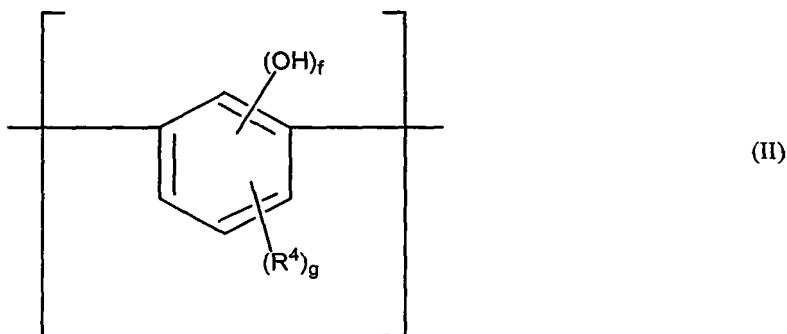
[0052] 在一个实施方案中该低聚反应产物由包含至少一个通式 (I) 或 (II) 的单元的基本上线性的化合物表示:

[0053]



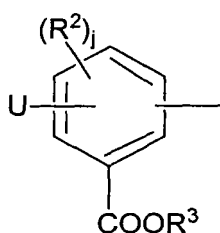
[0054] 或

[0055]

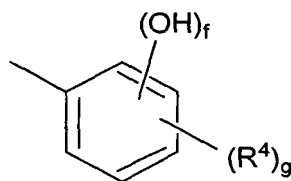


[0056] 该化合物的每一端都具有通式 (III) 或 (IV) 的端基:

[0057]



(III)



(IV)

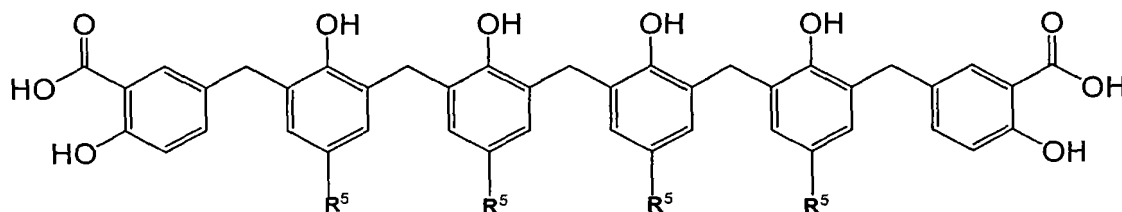
[0058] 这些基团通过二价桥联基团连接,对于每个键接来说这些桥联基团可以相同或不同;其中通式(I)-(IV)中 $f$ 是1、2或3,在一个实施方案中为1或2;U是 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^1$ 、 $-\text{N}(\text{R}^1)_2$ 或它们的混合物, $\text{R}^1$ 是包含1-5个碳原子的烃基; $\text{R}^2$ 是羟基或烷基, $j$ 是0、1、或2; $\text{R}^3$ 是氢或烷基; $\text{R}^4$ 是烷基或取代的烷基; $g$ 是1、2或3,只要至少一个 $\text{R}^4$ 基团包含8个或更多个碳原子;并且其中分子平均包含单元(I)或(III)中的至少一个和单元(II)或(IV)中的至少一个,并且在该组合中单元(I)和(III)的总数与单元(II)和(IV)的总数的比值是大约0.1:1-大约2:1。

[0059] 通式(i)和(iii)中的U基团可以位于 $-\text{COOR}^3$ 基团的邻、间或对位中的一种或多种位置上。在一个实施方案中,该U基团位于 $-\text{COOR}^3$ 基团的邻位。当U基团是 $-\text{OH}$ 基团时,通式(i)和(iii)衍生自2-羟基苯甲酸(通常称作水杨酸)、3-羟基苯甲酸、4-羟基苯甲酸或它们的混合物。当U是 $-\text{NH}_2$ 基团时,通式(i)和(iii)衍生自2-氨基苯甲酸(通常称作邻氨基苯甲酸)、3-氨基苯甲酸、4-氨基苯甲酸或它们的混合物。

[0060] 该二价桥联基团(其在每次出现时可以相同或不同)包括 $-\text{CH}_2-$ (亚甲桥)和 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ (醚桥),它们中的每一个可以衍生自醛,如甲醛或甲醛等同物(例如多聚甲醛、福尔马林)、乙醛或丙醛。在一个实施方案中,该低聚反应产物是金属盐,并且该金属通常是一价、二价或它们的混合。在一个实施方案中,该金属是碱金属或碱土金属,如镁、钙、钾或钠。在一个实施方案中,该金属是镁,在另一个实施方案中是钙,在又一个实施方案中是钾。当该低聚反应产物是金属盐时,该产物通常称为水杨酸盐(salixarate)或金属水杨酸盐。在一个实施方案中,该低聚反应产物包含金属,并且其量足以中和该产物。在一个实施方案中,该低聚反应产物包含金属,该金属以足以使该产物具有高碱性的量存在。在一个实施方案中,该低聚反应产物包含由以上定义的通式(I)或(II)表示的有机化合物。

[0061] 认为大部分的低聚反应产物分子(在中和之前)可以平均由以下通式表示:

[0062]



(V)

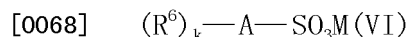
[0063] 其中每个 $\text{R}^5$ 可以相同或不同,并且是氢或烷基,只要至少一个 $\text{R}^5$ 是烷基。在一个实施方案中, $\text{R}^5$ 是聚异丁烯基团(尤其是具有200-1,000,或550的分子量)。也可存在大量的包含通式(III)的一个水杨酸端基的二或三核物质。

[0064] 该低聚反应产物和其衍生物在美国专利号 6,200,936 以及 PCT 公开文本 W001/56968 和 W003/18728 中进行了更详细的描述。在一个实施方案中,该低聚反应产物还提供抗磨损性能。

[0065] 在一个实施方案中,该低聚反应产物以该润滑组合物的 0.01-15wt%,在又一实施方案以 0.05-10wt%,在又一个实施方案中以 0.1-8wt%,在又一个实施方案中以 0.2-5wt% 存在。

[0066] 高碱性磺酸盐洗涤剂

[0067] 本发明还包括磺酸盐洗涤剂。该组合物的磺酸盐洗涤剂包括由以下通式表示的化合物:



[0069] 其中每个  $R^6$  在一个实施方案中是含 6-40 个碳原子,在另一个实施方案含 8-25 个碳原子,在又一个实施方案中含 9-20 个碳原子的烷基;A 可以独立地是环状或非环状烷基;M 是氢、价金属离子、铵离子或其混合物;k 是 0-5 的整数,例如 0、1、2、3、4、5。在一个实施方案中,k 是 1、2 或 3,在另一个实施方案中是 1 或 2,在另一个实施方案中是 1。在该磺酸盐洗涤剂的非高碱性前体中,M 可以是氢,并且例如以占可利用的 M 实体的不到 30% 存在,在另一个实施方案中以不到 20% 存在,在又一个实施方案中以不到 10% 存在,在又一个实施方案中以不到 5% 存在。当该磺酸盐洗涤剂是高碱性时,大部分或基本上所有 M 实体将表示金属离子。

[0070] 在一个实施方案中,k 是 1, $R^6$  是含 6-40 个碳原子的支化烷基。在一个实施方案中,k 是 1, $R^6$  是含 6-40 个碳原子的线性烷基。

[0071] 能够形成高碱性磺酸盐洗涤剂的适合的磺酸的实例包括聚丙烯苯磺酸、十一烷基苯磺酸、十二烷基苯磺酸、十三烷基苯磺酸、十四烷基苯磺酸、十五烷基苯磺酸、十六烷基苯磺酸和它们的混合物。在一个实施方案中,该磺酸包括十一烷基苯磺酸、十二烷基苯磺酸、十三烷基苯磺酸、十四烷基苯磺酸、十八烷基苯磺酸、二十四烷基(tetraeicosyl)苯磺酸或它们的混合物。在本发明一个实施方案中,该磺酸是聚丙烯苯磺酸,其中该聚丙烯通常包含 18-30 个碳原子。

[0072] 在本发明的一个实施方案中,该磺酸盐组分是聚丙烯苯磺酸钙和单烷基和二烷基苯磺酸钙,其中该烷基包含至少 10 个碳,例如 11、12、13、14、或 15 个碳原子。

[0073] 当 M 是价金属离子时,该金属可以是一价、二价、三价或这些金属的混合物。当是一价时,金属 M 包括碱金属如锂、钠或钾,当是二价时,金属 M 包括碱土金属如镁、钙或钡。当是三价时,金属 M 可以是铝。在一个实施方案中,该金属是碱土金属。在一个实施方案中,该金属是钙。

[0074] 当 A 是环烷基时,适合的基团包括苯基或稠合的二环基如萘、茛基、2,3-二氢化茛基、二环戊二烯基或它们的混合物。在一个实施方案中 A 是苯环。

[0075] 当 A 是非环状烷基时,该碳链可以是线性或支化的。在一个实施方案中,A 是非环状线性烷基。适合的基团包括含 7-30 个碳原子的羧酸衍生物,在另一个实施方案中含 7-20 个碳原子,在另一个实施方案中含 8-20 个碳原子,在又一个实施方案中含 8-15 个碳原子。另外,该链可以是饱和或不饱和的。

[0076] 在一个实施方案中,该高碱性磺酸盐洗涤剂具有至少 350 的 TBN(总碱值),在另

一个实施方案中为至少 400, 在另一个实施方案中为至少 425, 在另一个实施方案中为至少 450, 在又一个实施方案中为至少 475。在一个实施方案中, 该高碱性磺酸盐洗涤剂具有 400 或 500 的 TBN。

[0077] 在一个实施方案中, 该磺酸盐洗涤剂以该润滑组合物的 0.1-35wt% 存在, 在另一个实施方案中为 2-30wt%, 在另一个实施方案中为 5-25wt%, 在又一个实施方案中为 10-25wt%。

#### [0078] 使洗涤剂呈高碱性

[0079] 在一个实施方案中, (i) 或 (ii) 的洗涤剂是高碱性的或它们二者都是高碱性的。高碱性物质, 另外称为高碱性或超碱性盐, 通常是单相的均匀牛顿体系, 其特征不在于, 金属含量超过根据金属和与该金属反应的特定的酸性有机化合物的化学计量用于中和而存在的量。该高碱性物质通过使酸性物质 (通常为无机酸或低级羧酸, 通常为二氧化碳) 与包含酸性有机化合物、含至少一种有机溶剂的反应介质和促进剂如苯酚或醇的混合物的混合物反应来制备。醇的混合物通常包含甲醇和至少一种含 2-7 个碳原子的醇, 并且可以包含 50-60 摩尔% 甲醇。该酸性物质将通常具有足够数目的碳原子以提供在油中的溶解度。过量金属的量通常以术语基质与金属的比值表示。术语“基质与金属的比值”是金属的总当量与基质的当量的比值。在一个实施方案中, 高碱性磺酸盐洗涤剂具有 12.5:1-40:1 的金属比值, 在另一个实施方案中为 13.5:1-40:1, 在另一个实施方案中为 14.5:1-40:1, 在另一个实施方案中为 15:1-40:1; 在另一个实施方案中为 15.5:1-40:1, 在又一个实施方案中为 16.5:1-40:1。另外, 该高碱性磺酸盐洗涤剂通常具有低的处理过程 (in-process) 粘度和低的最终粘度。

[0080] 具有 500TBN 的磺酸盐洗涤剂与其制备在美国专利 5,792,732 中进行了公开。在其中的实施例 2 中, 500TBN 的全线性烷基苯磺酸盐通过使得自 Witco Corp. (现在称为 Crompton) 的烷基苯磺酸盐与  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{CaO}$  在正庚烷和甲醇中反应并且用  $\text{CO}_2$  鼓泡来制备。在上述专利 (第 5 栏) 中也报道了包含高度支化的烷基苯磺酸盐的 500TBN 的高碱性磺酸盐可从 Witco Corp. (现在称为 Crompton) 以 **Petronate<sup>®</sup> C-500** 获得。另一种用于制备具有高金属比值的高碱性磺酸盐洗涤剂的方法在美国专利 6,444,625 (参见, 例如, 第 3 栏, 底部) 中进行了公开。后一种方法包括向反应器提供磺酸, 添加石灰反应剂用于中和以及提供高碱性, 添加低级脂族  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  醇和烃溶剂, 以及用二氧化碳将加工混合物碳酸化, 在此过程中反应的放热量维持在  $27^\circ\text{C}$  -  $57^\circ\text{C}$  之间。或者, 高金属比值的洗涤剂可以如下制备: 在有或者没有烃溶剂的情况下, 使用短链醇的混合物, 以多次步骤添加石灰反应剂和二氧化碳, 并且如果需要的话, 可以重复添加石灰和二氧化碳以及除去挥发性物质的过程。在本发明中, 该高碱性磺酸盐洗涤剂可以单独使用或与其它高碱性磺酸盐一起使用。在一个实施方案中, 该磺酸盐洗涤剂是在与其它磺酸盐洗涤剂的混合物中。或者, 可以通过制备实施例 S-1 中示出的方法制备 500TBN 的磺酸盐洗涤剂。

#### [0081] 制备实施例 S-1

[0082] 使用带有凸缘和夹子的凸缘容器, 带有搅料桨和聚四氟乙烯 (PTFE) 搅拌器密封垫的塔顶搅拌器, Dean Star 分离器和双表面冷凝器, 罩盖/热电偶温度控制器体系来制备 500TBN 的磺酸盐洗涤剂的样品, 其中刚好从罩盖以上到冷凝器以下的设备用玻璃棉覆盖。向该容器中装入 35.1 重量份  $\text{C}_{16}$ - $\text{C}_{24}$  烷基苯磺酸和 31.8 重量份矿物油 (SN150) 并且加热到

30℃。通过一个入口向该反应器中装入 11.6 重量份的包含甲醇和异丁醇 / 戊醇混合物的醇。甲醇与异丁醇 / 戊醇混合物的重量比是 1.31。向该反应器装入 14.9 重量份氢氧化钙并将该混合物加热到 54℃, 其中添加二氧化碳以形成碳酸化产物。用类似 (或相等) 份额的氢氧化钙和二氧化碳将该碳酸化产物再进一步处理三次。在重复添加醇、氢氧化钙和二氧化碳 2 次之前, 通过汽提除去水。汽提并过滤产物。

#### [0083] 苯酚盐洗涤剂

[0084] 任选地该洗涤剂包进一步包括苯酚盐。苯酚盐洗涤剂是已知的并且包括含硫苯酚盐、非硫化苯酚盐或它们的混合物的中性和高碱性金属盐。适合的金属盐与磺酸盐洗涤剂中描述的那些相同。

[0085] 在一个实施方案中, 该苯酚盐洗涤剂具有 30-290 的 TBN, 在另一个实施方案中为 40-265, 在另一个实施方案中为 50-190, 在又一个实施方案中为 70-175。在一个实施方案中, 该含硫苯酚盐洗涤剂具有 150 的 TBN, 在另一个实施方案中为 225 的 TBN。

[0086] 在一个实施方案中, 该含硫苯酚盐洗涤剂具有不超过 4 的金属比值, 在另一个实施方案中不超过 3, 在另一个实施方案中不超过 2.7, 在另一个实施方案中不超过 2.5, 在另一个实施方案中不超过 2.3, 在又一个实施方案中不超过 2.1。

[0087] 在一个实施方案中, 该苯酚盐洗涤剂以该润滑组合物的 0-15wt% 存在, 在另一个实施方案中以 0-10wt% 存在, 在另一个实施方案中以 0-5wt% 存在, 在又一个实施方案中以 0.5-3wt% 存在。

#### [0088] 分散剂

[0089] 本发明任选地包括分散剂。该分散剂是已知的并且包括含灰分分散剂或无灰型分散剂。该分散剂可以单独使用或与其它分散剂结合使用。在一个实施方案中, 该无灰分散剂不包含形成灰分的金属。无灰型分散剂的特征在于极性基团连接在较高分子量的烃链上。典型的无灰分散剂包括 N- 取代的长链链烯基琥珀酰亚胺。在一个实施方案中 N- 取代的长链链烯基琥珀酰亚胺的实例包括聚异丁烯取代基的数均分子量为 350-5000 的聚异丁烯琥珀酰亚胺, 在另一个实施方案中为 500-3000。琥珀酰亚胺分散剂及其制备例如在美国专利 4,234,435 中进行了公开。琥珀酰亚胺分散剂通常是由多胺, 通常是聚乙烯胺形成的酰亚胺。

[0090] 在一个实施方案中本发明还包含分散剂。在一个实施方案中, 该分散剂衍生自聚异丁烯、胺和氧化锌, 以形成含锌的聚异丁烯琥珀酰亚胺配合物。

[0091] 另一类无灰分散剂是曼尼希 (Mannich) 碱。Mannich 分散剂是烷基酚与醛 (尤其是甲醛) 和胺 (尤其是聚亚烷基多胺) 的反应产物。该烷基通常包含至少 30 个碳原子。

[0092] 也可以通过常规的方法通过与任何种类的试剂反应将该分散剂进行后处理。这些包括: 脲、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃取代的琥珀酸酐、马来酸酐、腈、环氧化物、硼化合物和磷化合物。

[0093] 在本发明的一个实施方案中, 使用各种选自以下物质的试剂将分散剂硼酸化: 各种形式的硼酸 (包括偏硼酸  $\text{HBO}_2$ 、原硼酸  $\text{H}_3\text{BO}_3$  和四硼酸  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )、氧化硼、三氧化二硼和硼酸烷基酯。

[0094] 该硼酸化分散剂可以如下制备: 将硼化合物和 N- 取代的长链链烯基琥珀酰亚胺共混, 并且在适合的温度下将它们加热, 直到已经发生所需的反应, 该适合的温度在一

个实施方案中为 80℃ -250℃, 在另一个实施方案中为 90℃ -230℃, 在又一个实施方案中为 100℃ -210℃。该硼化合物与该 N- 取代的长链链烯基琥珀酰亚胺的摩尔比通常为 10:1-1:4, 在另一个实施方案中为 4:1-1:3, 在又一个实施方案中为 1:2。在进行该反应时可以使用惰性液体。该液体可以包括甲苯、二甲苯、氯苯、二甲基甲酰胺 和它们的混合物。

[0095] 在一个实施方案中分散剂以该润滑组合物的 0-10wt% 或 0.01-10wt% 存在, 在另一个实施方案中以 0.05-7wt% 存在, 在另一个实施方案中以 0.1-5wt% 存在, 在又一个实施方案中以 0.2-3wt% 存在。

#### [0096] 润滑粘度的油

[0097] 本发明还包括具有润滑粘度的油。这些油包括天然的和合成的油, 衍生自加氢裂解、氢化和加氢精制的油, 未精炼的、精炼的和再精炼的油以及它们的混合物。

[0098] 未精炼的油是由天然源或合成源直接获得而通常没有 (或几乎没有) 进一步纯化处理的那些。

[0099] 精炼油与未精炼油类似, 不同之处在于它们在一个或多个纯化步骤中进行了进一步处理以改进一种或多种性能。纯化技术在本领域中是已知的, 包括溶剂萃取、二次蒸馏、酸或碱萃取、过滤、渗滤等。

[0100] 再精炼油亦称回收油或再加工油, 通过与获得精炼油使用的那些方法相似的方法得到, 通常还通过旨在除去已用添加剂和油分解产物的技术另外进行处理。

[0101] 制造本发明润滑剂有用的天然油包括动物油、植物油 (例如, 蓖麻油、猪油)、无机润滑油如液体石油和石蜡、萘或混合石蜡 - 萘型的溶剂处理的或酸处理的无机润滑油和衍生自煤炭或页岩的油或它们的混合物。

[0102] 合成的润滑油是有用的, 并且包括烃油如聚合和互聚合的烯烃 (例如, 聚丁烯、聚丙烯、丙烯异丁烯共聚物); 聚 (1- 己烯)、聚 (1- 辛烯)、聚 (1- 癸烯)、和它们的混合物; 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); 多苯 (例如, 联苯、三联苯、烷基化的多苯); 烷基化的二苯醚和烷基化的二苯基硫醚和它们的衍生物、类似物 and 同系物或混合物。

[0103] 其它的合成润滑油包括, 但不限于, 含磷酸的液体酯 (例如, 磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯、以及癸烷磷酸的二乙酯), 和聚合四氢呋喃。合成油可以通过费 - 托 (Fischer-Tropsch) 反应制备, 并且通常可以是加氢异构化的费 - 托法合成烃或蜡。

[0104] 具有润滑粘度的油也可以按 American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guidelines (美国石油协会 (API) 基础油可交换性指南) 中规定的进行定义。五个基础油组如下: 组 I (硫含量 >0.03wt%, 和 / 或 <90wt% 饱和物, 粘度指数 80-120); 组 II (硫含量 ≤ 0.03wt%, 和 ≥ 90wt% 饱和物, 粘度指数 80-120); 组 III (硫含量 ≤ 0.03wt%, 和 ≥ 90wt% 饱和物, 粘度指数 ≥ 120); 组 IV (全部聚 α 烯烃 (PAO)); 和组 V (所有未包括在组 I、II、III 或 IV 中的其它物质)。具有润滑粘度的油包含 API 组 I、组 II、组 III、组 IV、组 V 油以及它们的混合物。在一个实施方案中, 具有润滑粘度的油是通常具有 SAE-50 或更高级别的单级粘度油。

[0105] 该具有润滑粘度的油在一个实施方案中以该润滑组合物的 10-99.8wt% 存在, 在另一个实施方案中以 30-97.9wt% 存在, 在另一个实施方案中以 46-94.8wt% 存在, 在又一个实施方案中以 57-89wt% 存在。

[0106] 性能添加剂

[0107] 任选地,除组分(a)-(c)以外,润滑组合物可以包括至少一种选自以下物质的性能添加剂:金属钝化剂、分散剂、抗氧化剂、抗磨剂、防腐剂、抗擦伤剂、极压试剂、抑泡剂、破乳剂、摩擦改进剂、粘度调节剂、倾点下降剂以及它们的混合物。通常,完全配制的润滑油将包含一种或多种这些性能添加剂。

[0108] 存在的其它性能添加剂的总量在一个实施方案中为该润滑组合物的0-15wt%,在另一个实施方案中为0-13wt%,在另一个实施方案中为0.01-11wt%,在另一个实施方案中为0.05-7wt%。

[0109] 抗磨剂

[0110] 在本发明一个实施方案中,该组合物还包含抗磨剂如烷基二硫代磷酸金属盐。烷基二硫代磷酸金属盐的实例包括二烷基二硫代磷酸锌(通常称为ZDDP、ZDP或ZDTP)。在一个实施方案中,该润滑组合物不含烷基二硫代磷酸金属盐。

[0111] 在备选实施方案中,抗磨剂是无灰的,即该抗磨剂是不含金属的。在一个实施方案中,不含金属的抗磨剂是胺盐。无灰抗磨剂通常包含包括硫、磷、硼或它们的混合物的原子。在一个实施方案中,该润滑组合物不含无灰抗磨剂。

[0112] 胺通常是伯胺、仲胺、叔胺或它们的混合物。通常伯胺和/或仲胺包含至少一个烷基基团,在一个实施方案中该烷基基团存在的碳原子数目为2-30,在另一个实施方案中为8-26,在另一个实施方案中为10-20,在另一个实施方案中为11-18,如11-14。

[0113] 可用于本发明的伯胺的实例包括乙胺、丙胺、丁胺、2-乙基己胺、辛胺和十二烷基胺。同样适合的伯脂肪胺包括正辛胺、正癸胺、正十二烷基胺、正十四烷基胺、正十六烷基胺、正十八烷基胺和油胺。其它有用的脂肪胺包括可商购的脂肪胺,如“**Armeen®**”胺(可从Akzo Chemicals, Chicago, Illinois获得的产品),如Armeen C、Armeen O、Armeen OL、Armeen T、Armeen HT、Armeen S和Armeen SD,其中字母标识和脂肪基,如椰油、油烯基、牛油或硬脂酰基有关。

[0114] 适合的仲胺的实例包括二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、二戊胺、二己胺、二庚胺、甲基乙胺、乙基丁胺和乙基戊胺。仲胺可以是环胺例如哌啶、哌嗪和吗啉。

[0115] 胺还可以是叔-脂族伯胺。通常该脂族基是烷基,该烷基在一个实施方案中含2-30个碳原子,在另一个实施方案中为6-26个,在另一个实施方案中为8-24个。通常该叔烷基伯胺是一元胺,例如叔丁胺、叔己胺、1-甲基-1-氨基-环己烷、叔辛胺、叔癸胺、叔十二烷基胺、叔十四烷基胺、叔十六烷基胺、叔十八烷基胺、叔二十四烷基胺和叔二十八烷基胺。

[0116] 胺的混合物也可以用于本发明。尤其有用的胺的混合物是“Primene81R”和“Primene JMT”。Primene81R和Primene JMT(两者都是由Rohm&Haas生产和销售的)分别是C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub>叔烷基伯胺和C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub>叔烷基伯胺的混合物。

[0117] 无灰抗磨剂也可以包括磷酸酯或其盐;二烷基二硫代磷酸酯或其盐;亚磷酸盐;和含磷的羧酸酯、醚、和酰胺或它们的混合物。

[0118] 其它无灰抗磨剂化合物包括含硫无灰抗磨损添加剂,所述添加剂包括含硫代氨基甲酸酯的化合物,例如硫代氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯酰胺、硫代氨基甲酸醚(thiocarbamic ether)、亚烷基偶合的硫代氨基甲酸酯、和双(S-烷基二硫代氨基甲酸酯)二硫化物。在一个实施方案中,该润滑组合物不含含硫代氨基甲酸酯的化合物。

[0119] 该含二硫代氨基甲酸酯的化合物可以通过使二硫代氨基甲酸酯酸或盐与不饱和化合物反应来制备。该含二硫代氨基甲酸酯的化合物也可以通过使胺、二硫化碳和不饱和化合物同时反应来制备。通常,该反应在 25°C -125°C 的温度下发生。美国专利 4,758,362 和 4,997,969 描述了二硫代氨基甲酸酯化合物和其制备方法。

[0120] 用的脂肪胺包括可商购的脂肪胺,例如“**Armeen<sup>®</sup>**”胺(可从 AkzoChemicals, Chicago, Illinois 获得的产品),如 **Armeen<sup>®</sup> C**、**Armeen<sup>®</sup> O**、**Armeen<sup>®</sup> OL**、**Armeen<sup>®</sup> T**、**Armeen<sup>®</sup> HT**、**Armeen<sup>®</sup> S** 和 **Armeen<sup>®</sup> SD**,其中字母标识和脂肪基例如椰油、油烯基、牛油或硬脂酰基有关。

[0121] 在本发明的一个备选实施方案中,该无灰抗磨剂可以是多元醇和脂族羧酸(通常是含 12-24 个碳原子的酸)的单酯。通常该多元醇和脂族羧酸的单酯是呈与向日葵油等的混合物的形式,在一个实施方案中所述向日葵油等在该摩擦改进剂混合物中以该混合物的 5-95wt% 存在,在另一个实施方案中为 10-90wt%,在另一个实施方案中为 20-85wt%,在另一个实施方案中为 20-80wt%。形成酯的脂族羧酸(包括一元羧酸)在一个实施方案中是那些含 12-24 个碳原子的酸,在另一个实施方案中为 14-20 个碳原子的酸。在一个实施方案中,该组合物不含多元醇和脂族羧酸的单酯。

[0122] 多元醇包括二醇、三醇、和含更多数目的醇 OH 基团的醇。多元醇包括乙二醇,包括二甘醇、三甘醇和四甘醇;丙二醇,包括二、三和四 丙二醇;甘油;丁二醇;己二醇;山梨糖醇;阿拉伯糖醇;甘露糖醇;蔗糖;果糖;葡萄糖;环己二醇;赤丁四醇;和季戊四醇,包括二和季戊四醇。通常该多元醇是二甘醇、三甘醇、甘油、山梨糖醇、季戊四醇或二季戊四醇。

[0123] 羧酸的实例包括十二烷酸、硬脂酸、月桂酸、山~~茶~~酸和油酸。可商购的单酯认为是包括 60±5wt% 的化学物质系列“甘油单油酸酯”,以及 35±5wt% 的甘油二油酸酯和小于 5wt% 的三油酸酯和油酸。上述单酯的量基于任何这种混合物中存在的多元醇单酯实际的校正量来计算。

[0124] 在本发明的一个实施方案中,抗磨剂是硼酸酯。该硼酸酯可以通过使硼化合物和至少一种选自环氧化合物、卤代醇化合物、表卤代醇化合物、醇和它们的混合物的化合物进行反应来制备。通常,该醇包括一元醇、二元醇、三元醇或更多元的醇。

[0125] 适合于制备硼酸酯的硼化合物包括硼酸(包括偏硼酸  $\text{HBO}_2$ 、原硼酸  $\text{H}_3\text{BO}_3$  和四硼酸  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )、氧化硼、三氧化二硼和硼酸烷基酯。该硼酸酯也可以由卤化硼制备。硼酸化的酯还包含至少一个通常含大约 8- 大约 30 个碳原子的烃基。在一个实施方案中,润滑组合物不含硼酸化的酯。

[0126] 该抗磨剂在一个实施方案中以该润滑组合物的 0-8wt% 存在,在另一个实施方案中为 0-6wt% 存在,在另一个实施方案中为 0.01-4wt% 存在,在又一个实施方案中为 0.01-2wt% 存在。该抗磨剂可以单独使用或与其它抗磨剂结合使用。在一个实施方案中,该润滑组合物不含抗磨剂。

[0127] 其它的性能添加剂,例如抗氧化剂,包括二苯胺、受阻酚、二硫代氨基甲酸铈、硫化烯烃和它们的混合物,在一个实施方案中,该润滑组合物不含抗氧化剂;防腐剂,包括辛酸辛酸酯、十二烯基琥珀酸或酸酐和脂肪酸例如油酸与多胺的缩合产物;金属钝化剂,包括苯并三唑、1,2,4- 三唑、苯并咪唑、2- 烷基二硫代苯并咪唑或 2- 烷基二硫代苯并噻唑的衍生

物；抑泡剂，包括丙烯酸乙酯和丙烯酸 2-乙基己基酯和，任选地，乙酸乙烯酯的共聚物；破乳剂，包括磷酸三烷基酯、聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷以及（环氧乙烷-环氧丙烷）聚合物；倾点下降剂，包括马来酸酐-苯乙烯的酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯或聚丙烯酰胺；粘度改进剂，包括丁苯橡胶、乙烯-丙烯共聚物、氢化苯乙烯-异戊二烯聚合物、氢化自由基异戊二烯聚合物、聚（甲基）丙烯酸酯、聚烷基苯乙烯、聚烯烃、聚甲基丙烯酸烷基酯和马来酸酐-苯乙烯共聚物的酯；和摩擦改进剂，包括脂肪酸衍生物例如胺、酯、环氧化物、脂肪咪唑啉、羧酸和聚亚烷基-多胺的缩合产物和烷基磷酸的胺盐也可以用于本发明的组合物。

[0128] 方法

[0129] 本发明还包括制备本发明润滑组合物的方法，包括将以下物质混合：

[0130] (a) 洗涤剂包，包含：

[0131] (i) 以下物质的低聚反应产物或该反应产物的盐：(1) 烃基取代的苯酚；(2) 醛；和 (3) 羧基取代的苯酚或羧基取代的苯胺；

[0132] (ii) 磺酸盐；和

[0133] (iii) 任选地，苯酚盐；

[0134] (b) 任选地，分散剂；和

[0135] (c) 具有润滑粘度的油，

[0136] 其中该磺酸盐洗涤剂是高碱性的，具有大约 12.5:1- 大约 40:1 的金属比值。

[0137] 混合条件包括在一个实施方案中为 15-130°C，在另一个实施方案中为 20-120°C，在另一个实施方案中为 25-110°C 的温度；和在一个实施方案中 30 秒-48 个小时，另一个实施方案中为 2 分钟-24 个小时，在另一个实施方案中为 5 分钟-16 个小时或 1-4 个小时的时间；以及在一个实施方案中为 86.4-266kPa (650-2000mm Hg)，在另一个实施方案中为 91.8-200kPa (690-1500mm Hg)，在另一个实施方案中为 95.1-133kPa (715-1000mm Hg) 的压力。

[0138] 该方法任选地包括混入上述的其它性能添加剂。该任选的性能添加剂可以顺序地、单独地或作为浓缩液添加。

[0139] 如果本发明是以浓缩液（其可以与另外的油结合以完全或部分地形成成品润滑剂）的形式，每种上述洗涤剂和 / 或分散剂，以及其它的组分与稀释油的比值通常为 80:20-10:90 重量%。

[0140] 工业应用

[0141] 本发明的润滑组合物可用于内燃机，例如柴油燃料发动机、气油燃料发动机、天然气燃料发动机或混合的气油 / 乙醇燃料发动机。在一个实施方案中，该内燃机是 4 冲程发动机，在另一个实施方案中是 2 冲程发动机。在一个实施方案中，该柴油燃料发动机是船用柴油机。

[0142] 在本发明的一个实施方案中提供用于润滑内燃机的方法，包括向其供应包含本文描述的组合物的润滑剂。使用该组合物可以赋予清洁性能、抗磨损性能和沉积控制中的一种或多种性能。

[0143] 以下实施例提供了本发明的示例性说明。这些实施例不是穷尽的，并且没有限制本发明范围的意图。

[0144] 实施例

[0145] 实施例 1-10 和参考实施例 1

[0146] 通过混合表 1 中限定的添加剂来制备润滑组合物；并且所有添加剂包含常规量的稀释油。所制备的组合物是：

[0147] 表 1：本发明组合物

[0148]

|         | 磺酸盐  |      | 低聚反应产物 |    |    | 分散剂 | 油   |
|---------|------|------|--------|----|----|-----|-----|
| 实施例     | a*   | b*   | c*     | d* | e* | f*  | g*  |
| 实施例 1   | 17.2 |      |        | 1  |    | 1.5 | 剩余量 |
| 实施例 2   | 17.2 |      |        | 2  |    | 1.5 | 剩余量 |
| 实施例 3   | 17.2 |      |        | 4  |    | 1.5 | 剩余量 |
| 实施例 4   | 17.2 |      |        |    | 1  | 1.5 | 剩余量 |
| 实施例 5   | 17.2 |      |        |    | 2  | 1.5 | 剩余量 |
| 实施例 6   | 17.2 |      |        |    | 4  | 1.5 | 剩余量 |
| 实施例 7   | 17.2 |      |        | 1  | 1  | 1.5 | 剩余量 |
| 实施例 8   | 17.2 |      | 2      |    |    | 1.5 | 剩余量 |
| 实施例 9   |      | 13.8 | 2      |    |    | 1.5 | 剩余量 |
| 实施例 10  |      | 13.8 |        |    | 2  | 1.5 | 剩余量 |
| 参考实施例 1 | 17.2 |      |        |    |    | 1.5 | 剩余量 |

[0149] 表 1 的脚注：

[0150] (a\*) 是 400TBN 的磺酸盐洗涤剂；

[0151] (b\*) 是 500TBN 的磺酸盐；

[0152] (c\*) 是金属水杨酸盐洗涤剂；

[0153] (d\*) 是以下物质的不含金属的低聚反应产物：(1) 分子量为 550 的烷基取代的苯酚；(2) 醛；和 (3) 羧基取代的苯酚；

[0154] (e\*) 是组分 (d\*) 的十二烷基取代酚等同物；

[0155] (f\*) 是分散剂；和

[0156] (g\*) 是具有润滑粘度的油。

[0157] 测试 1：成漆板焦化器 (Panel Coker)

[0158] 将大约 233g 样品放入 250ml 的成漆板焦化器装置中并加热到 325℃。将样品泼洒到金属板上 15 秒然后烘烤 45 秒。泼洒和烘烤循环持续大约 3 小时。将样品冷却到室温并称量留在该金属板上的沉积物的量。通过测试所述实施例的润滑剂获得的结果如下所示：

[0159] 实施例                      沉积物 (mg)

|        |         |        |
|--------|---------|--------|
| [0160] | 实施例     | 1220.3 |
| [0161] | 实施例 2   | 132.5  |
| [0162] | 实施例 3   | 92.1   |
| [0163] | 实施例 4   | 105.9  |
| [0164] | 实施例 5   | 60.4   |
| [0165] | 实施例 6   | 47.2   |
| [0166] | 实施例     | 7107.1 |
| [0167] | 实施例 8   | 60.9   |
| [0168] | 实施例 9   | 125.8  |
| [0169] | 实施例 10  | 122.3  |
| [0170] | 参考实施例 1 | 346.2  |

[0171] 数据分析表明本发明的润滑组合物与参考实施例相比较已降低了沉积物的形成。因此本发明为润滑组合物提供了清洁性能、抗磨损性能和沉积控制中的一种或多种性能。

[0172] 实施例 11-16 和参考实施例 2

[0173] 通过混合表 1 中限定的添加剂来制备润滑组合物；并且所有的添加剂包含常规量的稀释油。所制备的组合物是：

[0174] 表 2：本发明组合物

[0175]

|            | 磺酸盐  | 苯酚盐 | 低聚<br>反应产物 |    | 分散剂 | 抗磨损添加剂 |      |      | 油   |
|------------|------|-----|------------|----|-----|--------|------|------|-----|
| 实施<br>例    | a*   | b*  | c*         | d* | e*  | f*     | g*   | h*   | i*  |
| 实施<br>例 11 | 17.2 |     | 2          |    | 1.5 |        |      |      | 剩余量 |
| 实施<br>例 12 | 17.2 |     |            | 2  | 1.5 |        |      |      | 剩余量 |
| 实施<br>例 13 | 17.2 |     |            | 2  | 1.5 | 0.75   | 0.25 | 0.25 | 剩余量 |
| 实施         | 17.2 |     |            | 2  | 1.5 |        | 0.75 |      | 剩余量 |

[0176]

|                         |             |          |            |  |            |  |  |  |            |
|-------------------------|-------------|----------|------------|--|------------|--|--|--|------------|
| <b>例14</b>              |             |          |            |  |            |  |  |  |            |
| <b>实施<br/>例15</b>       | <b>17.2</b> | <b>1</b> | <b>2</b>   |  | <b>1.5</b> |  |  |  | <b>剩余量</b> |
| <b>实施<br/>例16</b>       | <b>17.2</b> |          | <b>2.5</b> |  |            |  |  |  | <b>剩余量</b> |
| <b>参考<br/>实施<br/>例2</b> | <b>17.2</b> |          |            |  | <b>1.5</b> |  |  |  | <b>剩余量</b> |

[0177] 表 1 的脚注：

[0178] (a<sup>\*</sup>)-(e<sup>\*</sup>) 如以上限定；

[0179] (e<sup>\*</sup>) 是分散剂；

[0180] (f<sup>\*</sup>) 是硼酸化分散剂；

[0181] (g<sup>\*</sup>) 是二烷基二硫代磷酸锌；

[0182] (h<sup>\*</sup>) 是硫化烯烃；

[0183] (i<sup>\*</sup>) 是具有润滑粘度的油。

[0184] 测试 1 :Cameron Plint 磨损试验

[0185] Cameron Plint TE-77™ 是往复式磨损试验机。在这一测试中,试样上部的钢珠靠着试样下部的钢板往复移动。然后将该 Cameron Plint 装上 10ml 样品,加热到 50℃ 保持 20 分钟。然后使样品(实施例 12-16)经受 150N 的载荷两分钟,同时在 10Hz 下在 15mm 的冲程内开始往复移动。使实施例 11 和参考实施例 1 的样品经受 240N 的载荷。然后以 2℃ / 分钟将样品加热到 350℃,然后保持温度 3 小时。在测试结束时测量薄膜破坏的发生。薄膜破坏的发生通过用接触电势测量时油膜首次降到其起始值的 80% 时的温度来测定。通过测试所述实施例的润滑剂获得的结果如表所示：

[0186]

| 实施例 | 薄膜破坏 (240N 载荷) | 薄膜破坏 (150N 载荷) |
|-----|----------------|----------------|
|-----|----------------|----------------|

[0187]

|         | 的发生温度 (°C) | 的发生温度 (°C) |
|---------|------------|------------|
| 参考实施例 2 | 230        | —          |
| 实施例 11  | 340        | —          |
| 实施例 12  | —          | 290        |
| 实施例 13  | —          | 270        |
| 实施例 14  | —          | 200        |
| 实施例 15  | —          | 260        |
| 实施例 16  | —          | 300        |

[0188] 数据的分析表明本发明的润滑组合物具有提高的发生薄膜破坏的温度。

[0189] 总之,本发明的润滑组合物具有清洁性能、抗磨损性能和沉积控制中的一种或多种性能。

[0190] 以上参考的每个文献在此引入以供参考。除了在实施例 中,或当另外明确表明时,本说明书中规定材料用量、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数值应该理解为由单词“大约”修饰。除非另有说明,本文涉及的每种化学物质或组合物应该解释为是商品等级材料,其可包含异构体、副产物、衍生物,和通常理解为存在于商品等级材料中的其它该类材料。然而,除非另有说明,给出的每种化学组分的量不包括通常可存在于工业材料中的任何溶剂或稀释油。应该理解的是,本文给出的任何数量、范围和比值的上限和下限可以独立地结合。类似地,本发明每种成分的范围和数量可以与任何其它成分的范围或数量一起使用。本文所使用的表述“主要由... 构成”允许包括实质上不影响所研究的组合物的基础和新颖特性的物质。各种材料在本文是指“无灰的”,因为它们,至少最初时,不包含形成灰分的金属。当配制在润滑剂中时,认为这些材料可与形成灰分的金属缔合;然而,仍然认为它们是“无灰的”。

[0191] 本文所使用的术语“烃基取代基”或“烃基”以其普通意义使用,这是本领域技术人员熟知的。具体来说,它是指具有碳原子直接连接到 分子其余部分上且具有主要的烃特征的基团。烃基的实例包括:

[0192] 烃取代基,即,脂族(例如烷基或链烯基)、脂环族(例如环烷基、环链烯基)取代基,和芳族-、脂族-、以及脂环族-取代的芳族取代基,以及环状取代基,其中该环经由该分子的另一部份来完成(例如两个取代基一起形成环);

[0193] 取代的烃取代基,即,在本发明中为含有不改变取代基主要的烃性质的非烃基团的取代基(例如卤素(尤其是氯和氟)、羟基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基、和亚硫酰基);

[0194] 杂取代基,即,在本发明中为虽然具有突出的烃特征但是在由碳原子组成的环或链中另外含有碳之外的其它元素的取代基。杂原子包括硫、氧、氮,并包括诸如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基的取代基。总的来说,烃基中每十个碳原子存在至多两个,在一个实施方案中至多一个非烃取代基;通常,烃基中不存在非烃取代基。