



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112384600 A

(43) 申请公布日 2021.02.19

(21) 申请号 201980043066.X

(22) 申请日 2019.06.20

(30) 优先权数据

62/690,374 2018.06.27 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.12.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2019/055204 2019.06.20

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2020/003071 EN 2020.01.02

(71) 申请人 雪佛龙奥伦耐技术有限责任公司

地址 荷兰鹿特丹

申请人 雪佛龙奥伦耐有限责任公司

(72) 发明人 W·P·A·梵霍滕

R·T·F·朱克斯 T·布鲁克哈特

(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 129/54 (2006.01)

C10M 169/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书20页

(54) 发明名称

润滑油组合物

(57) 摘要

一种润滑油组合物,所述润滑油组合物包含
(a) 大于50重量%润滑粘度的基础油;和 (b) 0.1
至20重量%的烷基取代的羟基芳族羧酸,其中所
述烷基取代的羟基芳族羧酸的烷基取代基具有
12至40个碳原子;其中所述润滑油组合物是满足
2015年1月修订的SAE J300规范对SAE 20、30、
40、50或60单级发动机油要求的单级润滑油组
合物,并且所述润滑油组合物的通过ASTM D 2896
测定的TBN为5至200mg KOH/g。

1. 一种润滑油组合物,所述润滑油组合物包含 (a) 大于50重量%润滑粘度的基础油;和 (b) 0.1至20重量%的烷基取代的羟基芳族羧酸,其中所述烷基取代的羟基芳族羧酸的烷基取代基具有12至40个碳原子;

其中所述润滑油组合物是满足2015年1月修订的SAE J300规范对SAE 20、30、40、50或60单级发动机油要求的单级润滑油组合物,并且所述润滑油组合物的通过ASTM D 2896测定的TBN为5至200mg KOH/g。

2. 根据权利要求1所述的润滑油组合物,其中所述烷基取代的羟基芳族羧酸的烷基取代基是衍生自每分子具有14至28个碳原子的 α -烯烃的残基。

3. 根据权利要求1所述的润滑油组合物,其中所述烷基取代的羟基芳族羧酸的烷基取代基是衍生自每分子具有20至24个碳原子的 α -烯烃的残基。

4. 根据权利要求1所述的润滑油组合物,其中所述烷基取代的羟基芳族羧酸的烷基取代基是衍生自每分子具有20至28个碳原子的 α -烯烃的残基。

5. 根据权利要求2、3和4中任一项所述的润滑油组合物,其中所述 α -烯烃是正 α -烯烃、异构化的正 α -烯烃或其混合物。

6. 根据权利要求1所述的润滑油组合物,其中所述烷基取代的羟基苯甲酸的量为润滑油组合物的1.0至5.0重量%范围内。

7. 根据权利要求1所述的润滑油组合物,其中所述润滑油组合物的TBN为以下范围之一:5至10mgKOH/g、15至150mgKOH/g、20至80mgKOH/g、30至100mgKOH/g、30至80mgKOH/g、60至100mgKOH/g、60至150mgKOH/g。

8. 根据权利要求1所述的润滑油组合物,其进一步包含金属清净剂、分散剂、抗磨剂、抗氧化剂、摩擦改性剂、腐蚀抑制剂、防锈剂、破乳剂、泡沫抑制剂、粘度调节剂、降凝剂、非离子表面活性剂和增稠剂的一种或多种。

9. 一种润滑内燃机的方法,所述方法包括向所述内燃机供应权利要求1所述的润滑油组合物。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述内燃发动机是压燃式发动机。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述压燃式发动机是以250至1100rpm操作的四冲程发动机。

12. 根据权利要求10所述的方法,其中所述压燃式发动机是以200rpm或更低的速度操作的二冲程发动机。

13. 根据权利要求10所述的方法,其中用残渣燃料、船用残渣燃料、低硫船用残渣燃料、船用馏出燃料、低硫船用馏出燃料、高硫燃料或气体燃料为所述压燃式发动机提供燃料。

润滑油组合物

技术领域

[0001] 本公开涉及包含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸的润滑油组合物。

[0002] 背景

[0003] 润滑剂通常使用金属清净剂添加剂配制。然而，例如在船用柴油润滑剂中存在的过量的过碱性清净剂会造成显著过量的碱性位点和存在未使用的过碱性清净剂的胶束不稳定的风险，未使用的过碱性清净剂含有不溶性金属盐。这种不稳定作用导致形成灰分形式的不溶性金属盐沉积物，沉积在汽缸壁和其他发动机部件上。

[0004] 因此，期望包括润滑添加剂，其提供改善的性能益处，而不会导致额外含量的过碱性金属清净剂。

[0005] 本发明涉及通过采用无灰烷基取代的羟基芳族羧酸来实现润滑剂性能的改进。

[0006] 概要

[0007] 一方面，提供了一种润滑油组合物，所述润滑油组合物包含 (a) 大于50重量% 润滑粘度的基础油；和 (b) 0.1至20重量% 的烷基取代的羟基芳族羧酸，其中所述烷基取代的羟基芳族羧酸的烷基取代基具有12至40个碳原子；其中所述润滑油组合物是满足2015年1月修订的SAE J300规范对SAE 20、30、40、50或60单级发动机油要求的单级润滑油组合物，并且所述润滑油组合物的通过ASTM D 2896测定的TBN为5至200mg KOH/g。

[0008] 另一方面，提供了一种润滑内燃发动机的方法，所述方法包括向所述内燃发动机供应本文公开的润滑油组合物。

[0009] 详细说明

[0010] 介绍

[0011] 在本说明书中，以下词语和表述(如果并且当使用时)具有以下给出的含义。

[0012] “主要量”是指超过组合物的50重量%。

[0013] “次要量”是指小于组合物的50重量%。

[0014] 如本说明书和权利要求中使用的“ α 烯烃”是指在最长的连续碳原子链的第一碳原子与第二碳原子之间具有碳-碳双键的烯烃。除非另外明确说明，否则术语“ α -烯烃”包括直链和支链 α 烯烃。在支链 α 烯烃的情况下，支链可相对于烯烃双键而言位于2-位置(亚乙烯基)和/或3-位置或更高位置处。术语“亚乙烯基”每当在本说明书和权利要求书中使用时都是指在相对于烯烃双键而言的2-位置处具有支链的 α 烯烃。 α -烯烃几乎总是异构体的混合物并且通常也是具有一系列碳数的化合物的混合物。低分子量 α 烯烃，如C₆、C₈、C₁₀、C₁₂和C₁₄ α -烯烃，几乎完全是1-烯烃。较高分子量的烯烃馏分，如C₁₆-C₁₈或C₂₀-C₂₄，其双键异构化到内部或亚乙烯基位置的比例越来越大。

[0015] “正 α 烯烃”是指在第一碳原子与第二碳原子之间具有碳-碳双键的直链脂族单烯烃。应注意，“正 α 烯烃”与“直链 α 烯烃”不是同义词，因为术语“直链 α 烯烃”可包括第一碳原子与第二碳原子之间具有双键并且具有附加双键的直链烯烃化合物。

[0016] “异构化烯烃”或“异构化正 α -烯烃”是指通过异构化烯烃获得的烯烃。通常异构化烯烃与它们所衍生自的起始烯烃具有在不同的位置上的双键，并且可能有不同的特性。

[0017] “TBN”是指根据ASTM D2896测量的总碱值。

[0018] “KV₁₀₀”是指根据ASTM D445测量的100℃下的运动粘度。

[0019] “重量百分比”(重量%),除非另有明确说明,指所述组分、化合物或取代基代表整个组合物总重量的百分比。

[0020] 除非另有说明,否则报告的所有百分比均为活性成分基础上的重量百分比(即,不考虑载体或稀释油)。润滑油添加剂的稀释剂油可以是任何合适的基础油(例如,第I类基础油、第II类基础油、第III类基础油、第IV类基础油、第V类基础油或其混合物)。

[0021] 润滑油组合物

[0022] 本公开的润滑油组合物包含(a)大于50重量%润滑粘度的基础油;和(b)0.1至20重量%的烷基取代的羟基芳族羧酸,其中所述烷基取代的羟基芳族羧酸的烷基取代基具有12至40个碳原子;其中所述润滑油组合物是满足2015年1月修订的SAE J300规范对SAE 20、30、40、50或60单级发动机油要求的单级润滑油组合物,并且所述润滑油组合物的通过ASTM D 2896测定的TBN为5至200mg KOH/g。

[0023] 所述润滑油组合物是满足2015年1月修订的SAE J300规范对SAE 20、30、40、50或60单级发动机油要求的单级润滑油组合物。SAE 20油在100℃下的运动粘度为6.9至<9.3mm²/s。SAE30油在100℃下的运动粘度为9.3至<12.5mm²/s。SAE 40油在100℃下的运动粘度为12.5至<16.3mm²/s。SAE 50油在100℃下的运动粘度为16.3至<21.9mm²/s。SAE 60油在100℃下的运动粘度为21.9至<26.1mm²/s。

[0024] 在一些实施方案中,所述润滑油组合物适合用作船用气缸润滑剂(MCL)。船用气缸润滑剂通常制造为SAE 30、SAE 40、SAE 50或SAE 60单级规格,以便高温下在气缸套壁上提供足够厚的润滑膜。通常,船用柴油机气缸润滑剂的TBN范围为15至200mg KOH/g(例如,15至150mg KOH/g、15至60mg KOH/g、20至200mg KOH/g、20至150mg KOH/g、20至120mg KOH/g、20至80mg KOH/g、30至200mg KOH/g、30至150mg KOH/g、30至120mg KOH/g、30至100mg KOH/g、30至80mg KOH/g、60至200mg KOH/g、60至150mg KOH/g、60至120mg KOH/g、60至100mg KOH/g、60至80mg KOH/g、80至200mg KOH/g、80至150mg KOH/g、80至120mg KOH/g、120至200mg KOH/g、或120至150mg KOH/g)。

[0025] 在一些实施方案中,本发明的润滑油组合物适合用作船用系统油。船用系统油润滑剂通常制造为SAE20、SAE 30或SAE 40单级规格。船用系统油的粘度设定在这样一个相对较低的水平,部分是因为系统油在使用过程中会增加粘度,而发动机设计人员已经设定了粘度增加限制以防止操作问题。通常,船用系统润滑油的TBN为5至12mg KOH/g(例如,5至10mg KOH/g或5至9mg KOH/g)。

[0026] 在一些实施方案中,本发明的润滑油组合物适合用作船用柱塞发动机油(TPEO)。船用TPEO润滑剂通常制造为SAE 30或SAE 40单级规格。通常,船用TPEO润滑剂的TBN范围为10至60mg KOH/g(例如,10至30mg KOH/g、20至60mg KOH/g、20至40mg KOH/g、30至60mg KOH/g或30至55mg KOH/g)。

[0027] 润滑粘度的油

[0028] 润滑粘度的油可以选自如美国石油研究所(API)基础油互换性指南(API 1509)中指定的第I-V类中的基础油中的任一种。五种基础油类总结在表1中:

[0029] 表1

类	饱和烃 ⁽¹⁾	硫含量 ⁽²⁾	粘度指数 ⁽³⁾	
I	<90% 和/或	>0.03%和	>80 至 <120	
II	>90% 和	<0.03%和	>80 至<120	
III	>90% 和	<0.03%和	>120	
IV				聚 α 烯烃 (PAO)
V				未包括在第 I、II、III 或 IV 类中的所有其他基础油料

[0031] ⁽¹⁾ ASTM D2007

[0032] ⁽²⁾ ASTM D2270

[0033] ⁽³⁾ ASTM D3120, ASTM D4294, 或 ASTM D4297

[0034] 第I、II和III类是矿物油加工原料。IV类基础油含有真合成分子物质,其通过聚合烯属不饱和烃类而产生。许多V类基础油也是真合成产物,并且可以包括二酯、多元醇酯、聚亚烷基乙二醇、烷基化芳香族物、聚磷酸酯、聚乙烯醚和/或聚苯醚等,但也可以是天然产生的油,如植物油。应注意,虽然III类基础油衍生自矿物油,但是这些流体所经历的严格加工使得其物理特性非常类似于一些真正的合成物,如PAO。因此,在行业中,衍生自III类基础油的油可以称为合成流体。

[0035] 所公开的润滑油组合物中所使用的基础油可以是矿物油、动物油、植物油、合成油或其混合物。合适的油可以衍生自加氢裂化、氢化、加氢精制、未精炼、精炼以及再精炼的油和其混合物。

[0036] 未精炼油是那些衍生自天然、矿物质或合成来源并且不经或很少经进一步提纯处理的油。精炼油类似于未精炼油,除了其已经经过一个或多个可能引起一个或多个特性的改进的提纯步骤处理之外。合适提纯技术的实例是溶剂提取、二次蒸馏、酸或碱提取、过滤、渗透等。精炼到食用质量的油可能是有用的或可能是没用的。食用油也可以称为白油。在一些实施例中,润滑油组合物不含食用油或白油。

[0037] 再精炼油也称为再生油或再加工油。这些油类似于精炼油并且使用相同或类似的方法获得。通常,这些油通过针对于去除废添加剂和油分解产物的技术来进行进一步加工。

[0038] 矿物油可以包括通过钻井获得或从植物和动物中获得的油或其任何混合物。举例来说,这类油可包括蓖麻油、猪油、橄榄油、花生油、玉米油、大豆油和亚麻籽油以及矿物质润滑油(如液体石油和链烷烃、环烷烃或混合链烷烃-环烷烃类型的经溶剂处理或经酸处理的矿物质润滑油)。这类油必要时可以部分或完全氢化。衍生自煤或页岩的油也可能是有用的。

[0039] 有用的合成润滑油可以包括烃油,如聚合、寡聚合或互聚合的烯烃(例如聚丁烯、聚丙烯、丙烯/异丁烯共聚物);聚(1-己烯)、聚(1-辛烯);1-癸烯的三聚体或寡聚物,例如聚(1-癸烯),这类材料通常称为 α -烯烃;以及其混合物;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);聚苯(例如联苯、三联苯、烷基化聚苯);二苯基烷烃、烷基化二苯基烷烃、烷基化二苯醚和烷基化二苯基硫醚和其衍生物、类似物和同系物或其

混合物。聚 α -烯烃典型地是氢化材料。

[0040] 其它合成润滑油包括多元醇酯、二酯、含磷酸的液体酯(例如磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯和癸烷膦酸的二乙酯)或聚四氢呋喃。合成油可以通过费托反应产生并且通常可以是加氢异构化费托烃或蜡。在一个实施例中,油以及其它气改液油可以通过费托气改液合成程序来制备。

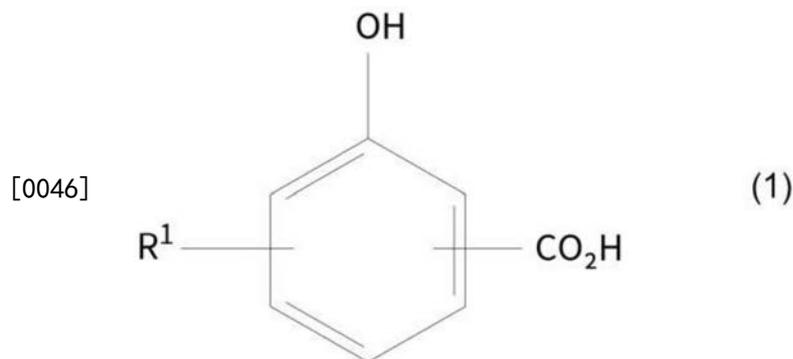
[0041] 用于本发明中有用的配方润滑油的基础油是对应于API第I类、第II类、第III类、第IV类和第V类油及其混合物的任何一种油。在一个实施方案中,基础油是第II类基础油或两种或两种以上不同基础油的混合物(例如,第I类和第II类基础油的混合物)。在另一实施例中,基础油是第I类基础油或两种或两种以上不同第I类基础油的混合物。合适的第I类基础油包括来自减压蒸馏塔的任何轻质塔顶馏分,例如任何轻中性、中中性和重中性基础油料。基础油还可以包括剩余的基础油或底部馏分油如光亮油。光亮油是一种高粘度的基础油,通常由渣油或底部馏分生产,并且经过高度精制和脱蜡。光亮料在40°C下的运动粘度可以大于180mm²/s(例如,大于250mm²/s,甚至在500到1100mm²/s的范围内)

[0042] 基础油构成本发明的润滑油组合物的主要成分,并且以基于该组合物总重量的大于50重量%存在(例如,至少60重量%、至少70重量%、至少80重量%、或至少90重量%)。基础油在100°C下测得的运动粘度为2至40mm²/s

[0043] 无灰烷基取代的羟基芳族羧酸

[0044] 与润滑粘度的油相比,本发明的烷基取代的羟基芳族羧酸将以较少的量存在于润滑油组合物中。基于润滑油的总重量,本公开的润滑油中烷基取代的羟基芳族羧酸的浓度可以为0.1至20重量%或更多(例如0.25至15重量%、0.5至10重量%、0.75至5重量%、或1至5重量%、或2至5重量%)。

[0045] 本公开的一个实施方案涉及由以下结构(1)表示的烷基取代的羟基芳族羧酸:



[0047] 其中羧酸基团可为相对于羟基的邻、间或对位,或其混合物;和R¹是具有12至40个碳原子的烷基取代基(例如14至28个碳原子、14至18个碳原子、18至30个碳原子、20至28个碳原子或20至24个碳原子)。

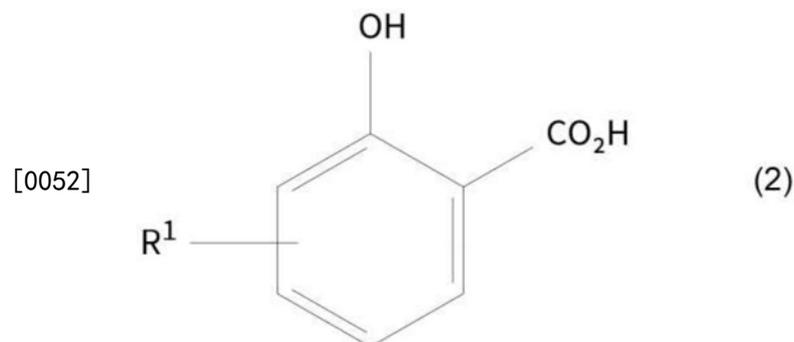
[0048] 烷基取代的羟基芳族羧酸的烷基取代基可以是衍生自具有12至40个碳原子的 α -烯烃的残基。在一个实施方案中,烷基取代基是衍生自具有14至28个碳原子的 α -烯烃的残基。在一个实施方案中,烷基取代基是衍生自具有14至18个碳原子的 α -烯烃的残基。在一个实施方案中,烷基取代基是衍生自具有20至28个碳原子的 α -烯烃的残基。在一个实施方案中,烷基取代基是衍生自具有20至24个碳原子的 α -烯烃的残基。在一个实施方案中,烷基取代的羟基芳族羧酸的烷基取代基是衍生自包含选自丙烯、丁烯或其混合物的单体的C₁₂至

C₄₀低聚物的烯烃的残基。这种烯烃的实例包括丙烯四聚体、丁烯三聚体、异丁烯低聚物(例如聚异丁烯)、四聚体二聚体等。所用的烯烃可以是直链的、异构化直链的、支链的或部分支链直链的。烯烃可以是直链烯烃的混合物、异构化的直链烯烃的混合物、支链烯烃的混合物、部分支链直链的混合物或前述任何一种的混合物。 α -烯烃可以是正 α -烯烃,异构化的正 α -烯烃或其混合物。

[0049] 在烷基取代基是衍生自异构 α -烯烃的残基的一个实施方案中, α -烯烃的异构化水平(I)可以为0.1至0.4(例如0.1至0.3或0.1至0.2)。异构化水平(I)可以通过¹H NMR光谱测定,并且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,并由如下所示公式定义, $I=m/(m+n)$

[0050] 其中m是化学位移在 0.30 ± 0.03 至 1.01 ± 0.03 ppm的甲基的¹H 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¹H NMR积分。

[0051] 在一个实施方案中,烷基取代的羟基芳族羧酸可以由以下结构(2)表示:



[0053] 其中R¹如上所述。

[0054] 在一个实施方案中,烷基取代的羟基芳族羧酸衍生自烷基取代的羟基芳族化合物,其为羟基芳族化合物(例如苯酚)与 β -支链伯醇(例如C₁₂-C₄₀格尔伯特型醇),例如美国专利No.8,704,006中所述。

[0055] 在一个实施方案中,烷基取代的羟基芳族羧酸衍生自烷基酚类化合物的可再生来源,例如蒸馏的腰果壳液(CNSL)或氢化的蒸馏的CNSL。蒸馏的CNSL是间烷基取代的酚的混合物,其中烷基是直链和不饱和的,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-烷基取代的苯酚混合物。

[0056] 烷基取代的羟基芳族羧酸可以通过本领域已知的方法来制备,例如在美国专利Nos.8,030,258和8,993,499中描述的。

[0057] 制备烷基取代的羟基芳族羧酸的方法

[0058] 本公开的烷基取代的羟基芳族羧酸可以通过本领域技术人员已知的用于制备烷基取代的羟基芳族羧酸的任何方法来制备。例如,制备烷基取代的羟基芳族羧酸的方法可包括:(a)用烯烃烷基化羟基芳族化合物以产生烷基取代的羟基芳族化合物;(b)使碱金属碱与所述烷基取代的羟基芳族化合物反应以产生烷基取代的羟基芳族化合物的碱金属盐;(c)用羧化剂(例如,CO₂)羧化所述烷基取代的羟基芳族化合物的碱金属盐以产生碱金属的烷基取代的羟基芳族羧酸盐;和(d)用足以产生烷基取代的羟基芳族羧酸的酸水溶液酸化所述碱金属烷基取代的羟基芳族羧酸盐;

[0059] (A) 烷基化

[0060] 所述烷基化可通过将包括羟基芳族化合物或羟基芳族化合物混合物、烯烃或烯炔的混合物、和酸催化剂装入保持搅动的反应区中而进行。将所得到的混合物在烷基化条件下保持在烷基化条件足够的时间以使烯烃大量转化为(即至少70摩尔%的烯烃发生了反应)羟基芳族烷基化物。经过所需反应时间之后,从所述烷基化区移出反应混合物,并将其送到液-液分离器中以使烃产物与所述酸催化剂分开,所述酸催化剂可以在闭环路中再循环到所述反应器中。所述烃产物可被进一步处理,以从想要的烷基化物产物中除去过量的未反应的芳族化合物以及烯炔化合物。还可以将过量的羟基芳族化合物再次循环到反应器中。

[0061] 合适的羟基芳族化合物包括单环羟基芳族化合物和含有一个或多个芳族部分的多环羟基芳族化合物,例如一个或多个苯环,任选稠合在一起或通过亚烷基桥连接。示例性的羟基芳族化合物包括苯酚、甲酚和萘酚。在一个实施方案中,羟基芳族化合物是苯酚。在一个实施方案中,羟基芳族化合物是萘酚。

[0062] 所使用的烯烃可以是直链的、异构化直链的、支链的或部分支链的直链的。烯烃可以是直链烯烃的混合物、异构化的直链烯烃的混合物、支链烯烃的混合物、部分支链直链的混合物或前述任何一种的混合物。在一些实施方案中,所述烯烃是正 α -烯烃,异构化的正 α -烯烃或其混合物。

[0063] 在一些实施方案中,所述烯烃是选自每个分子具有12至40个碳原子的正 α -烯烃的混合物(例如,每个分子14至28个碳原子、每个分子14至18个碳原子、每个分子18至30个碳原子、每个分子20至28个碳原子、每个分子20至24个碳原子)。在一些实施方案中,使用固体或液体催化剂中的至少一种使正 α -烯烃异构化。

[0064] 在另一个实施方案中,烯烃包括一种或多种包含选自丙烯、丁烯或其混合物的单体的 C_{12} 至 C_{40} 低聚物的烯烃。通常,一种或多种烯烃将包含主要量的选自丙烯、丁烯或其混合物的单体的 C_{12} 至 C_{40} 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_{12} 至 C_{40} 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、芳基烯烃等及其混合物。合适的直链烯烃包括1-己烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十二烯等及其混合物。特别合适的直链烯烃是高分子量正 α -烯烃,例如 C_{16} 至 C_{30} 正 α -烯烃,其可以通过例如乙烯低聚或蜡裂化的方法获得。合适的环状烯烃包括环己烯、环戊烯、环辛烯等及其混合物。合适的支链烯烃包括丁烯二聚物或三聚物或更高分子量的异丁烯低聚物等及其混合物。合适的芳基烯烃包括苯乙烯、甲基苯乙烯、3-苯基丙烯、2-苯基-2-丁烯等及其混合物。

[0065] 任何合适的反应器构造可以用于反应器区域。这些包括间歇式和连续搅拌釜式反应器,反应器提升管构造以及沸腾或固定床反应器。

[0066] 烷基化可以在 15°C 至 200°C 的温度下和在足以使大部分进料组分保留在液相中的足够压力下进行。通常,0至150psig的压力足以使进料和产物保持液相。

[0067] 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。所需时间可为30秒至300分钟。本领域技术人员可以使用间歇搅拌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。

[0068] 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羟基芳族化

合物和烯烃注入一个、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。

[0069] 烷基化过程的烃进料可以包含羟基芳族化合物的混合物和烯烃的混合物,其中所述羟基芳族化合物与烯烃的摩尔比为0.5:1-50:1或更大。在羟基芳族化合物与烯烃的摩尔比大于1:1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。

[0070] 通常,烷基取代的羟基芳族化合物包含单烷基取代的异构体的混合物。烷基取代的羟基芳族化合物的烷基通常主要在相对于羟基的邻位和对位连接至羟基芳族化合物。在一个实施方案中,烷基化产物可包含1至99%的邻位异构体和99至1%的对位异构体。在另一个实施方案中,烷基化产物可包含5至70%的邻位和95至30%的对位异构体。

[0071] 酸性烷基化催化剂是强酸催化剂,例如布朗斯台德酸或路易斯酸。有用的强酸催化剂包括氢氟酸、盐酸、氢溴酸、高氯酸、硝酸、硫酸、三氟甲烷磺酸、氟磺酸、**AMBERLYST®36**磺酸(可从Dow Chemical Company获得)、硝酸、三氯化铝、三溴化铝、三氟化硼、五氯化锑等及其混合物。酸性离子液体可以替代烷基化工艺中常用的强酸催化剂。

[0072] (B) 中和

[0073] 用碱金属碱(例如锂、钠或钾的氧化物或氢氧化物)中和烷基取代的羟基芳族化合物。中和反应可以在轻质溶剂(例如甲苯、二甲苯异构体、轻质烷基苯等)的存在下进行,以形成烷基取代的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。引入溶剂的目的是促进水的消除。

[0074] 中和在足以消除水的高温下进行。为了降低反应温度,可以在真空下进行中和。

[0075] 在一个实施方案中,使用二甲苯作为溶剂并且在130°C-155°C的温度于约80kpa的绝对压力下实施该反应。

[0076] 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的温度下进行该中和。

[0077] 可以将压力逐渐降低至大气压以下,以完成水的蒸馏。在一实施方案中,压力降低到不超过7kPa。

[0078] 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操作,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即可进行烷基取代的羟基芳族化合物的碱金属盐的形成。例如,将温度升高到200°C然后压力逐渐降低到大气压以下。优选地,压力降低至不大于7kPa。

[0079] 水的消除可能发生至少1小时(例如,至少3小时)。

[0080] 试剂的量可对应于以下:碱金属碱与烷基取代的羟基芳族化合物的摩尔比为0.5至1.2:1(例如0.9:1至1.05:1);并且溶剂与烷基取代的羟基芳族化合物的重量/重量比为0.1:1至5:1(例如0.3:1至3:1)。

[0081] (C) 羧化

[0082] 羧化步骤通过以下进行:将二氧化碳(CO₂)简单地鼓泡进入源于前述中和步骤的反应介质中,并进行直到起始烷基取代的羟基芳族化合物的碱金属盐至少50摩尔%转化成碱金属烷基取代的羟基芳族化合物的羧酸盐(通过电位测定法测定羟基苯甲酸)。

[0083] 使用CO₂在110℃至200℃的温度、0.1至1.5MPa的压力下持续1至8小时的时间将至少50摩尔% (例如,至少75摩尔%、或甚至至少85摩尔%)的烷基取代的羟基芳族化合物的起始碱金属盐转化为碱金属烷基取代的羟基芳族羧酸盐。

[0084] 在一种具有钾盐的变体中,温度可以是125℃至165℃ (例如130℃至155℃),压力可以是0.1至1.5MPa (例如0.1至0.4MPa)。

[0085] 在另一种具有钠盐的变体中,温度趋向性地较低,并且可以为110℃至155℃ (例如120℃至140℃),压力可以为0.1至2.0MPa (例如0.3至1.5MPa)。

[0086] 羧化通常在稀释剂如烃或烷基化物 (例如苯、甲苯、二甲苯等) 中进行。在这种情况下,溶剂与烷基取代的羟基芳族化合物的碱金属盐的重量比可以在0.1:1至5:1 (例如0.3:1至3:1) 的范围内。

[0087] 在另一个变体中,不使用溶剂。在该情形下,在稀释油的存在下进行羧化以避免过于粘性的物质。稀释剂油与烷基取代的羟基芳族化合物的碱金属盐的重量比可以在0.1:1至2:1的范围内 (例如,从0.2:1至1:1,或从0.2:1至0.5:1)。

[0088] (D) 酸化

[0089] 然后使以上产生的碱金属烷基取代的羟基芳族羧酸盐与至少一种能够将碱金属烷基取代的羟基芳族羧酸盐转化为烷基取代的羟基芳族羧酸的酸接触。这样的用于酸化上述碱金属盐的酸在本领域中是公知的。通常使用盐酸或硫酸水溶液。

[0090] 其他性能添加剂

[0091] 本公开的配制的润滑油可以另外包含一种或多种其他常用的润滑油性能添加剂。这样的任选组分可以包括清净剂 (例如,金属清净剂)、分散剂、抗磨剂、抗氧化剂、摩擦改进剂、腐蚀抑制剂、防锈剂、破乳剂、泡沫抑制剂、粘度改进剂、降凝剂、非离子表面活性剂、增稠剂等。一些在下面进一步详细讨论。

[0092] 清净剂

[0093] 清净剂为减少发动机中形成活塞沉积物如高温漆和漆膜沉积物的添加剂;它通常具有酸中和性能且能保持细碎固体悬浮。大多数清净剂基于金属“皂”,即酸性有机化合物的金属盐。

[0094] 清净剂一般包括极性头部和长疏水性尾部,极性头部包括酸性有机化合物的金属盐。该盐可以含有基本上化学计量的金属,此时它们通常被称为正盐或中性盐,并且典型地具有在100%活性质量下0至<100mg KOH/g的TBN。可以通过使过量的金属化合物如氧化物或氢氧化物与酸性气体例如二氧化碳反应而包括大量的金属碱。

[0095] 所得过碱性清净剂包括中和的清净剂作为金属碱 (例如碳酸盐) 胶束的外层。这种过碱性清净剂可以具有在100%活性质量下100mg KOH/g或更大的TBN (例如200-500mg KOH/g或更高)。

[0096] 合适地,可以使用的清净剂包括金属尤其是碱金属或碱土金属 (例如Li、Na、K、Ca和Mg) 的油溶性中性和过碱性磺酸盐、酚盐、硫化酚盐、硫代膦酸盐、水杨酸盐和环烷酸盐以及其它油溶性羧酸盐。最常用的金属是Ca和Mg (它们可以同时存在于用于润滑组合物的清净剂中),和Ca和/或Mg与Na的混合物。清净剂可以按各种组合使用。

[0097] 清净剂可以以润滑油组合物的0.5至20重量%存在。

[0098] 分散剂

[0099] 在发动机运行期间,产生了油不溶性氧化副产物。分散剂有助于将这些副产物保持在溶液中,从而减少了它们在金属表面上的沉积。分散剂通常被称为无灰型分散剂,因为在混合到润滑油组合物中之前,它们不包含形成灰分的金属,并且当添加到润滑剂中时,它们通常不贡献任何灰分。无灰型分散剂的特征在于连接到相对高分子量或重烃链上的极性基团。典型的无灰分散剂包括N-取代的长链烯基琥珀酰亚胺。N-取代的长链烯基琥珀酰亚胺的实例包括聚异丁烯琥珀酰亚胺,其聚异丁烯取代基的数均分子量为500至5000道尔顿(例如900至2500道尔顿)。琥珀酰亚胺分散剂及其制备公开于例如美国专利Nos.4,234,435和7,897,696。琥珀酰亚胺分散剂通常是由多胺(通常是聚(亚乙基胺))形成的酰亚胺。

[0100] 在一些实施方案中,润滑剂组合物包含至少一种衍生自聚异丁烯的聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂,所述聚异丁烯的数均分子量为500至5000道尔顿(例如900至2500道尔顿)。聚异丁烯琥珀酰亚胺可单独使用或与其他分散剂组合使用。

[0101] 分散剂还可以使用常规方法通过与多种试剂中的任一种反应进行后处理。这些试剂中包括硼化合物(例如,硼酸)和环状碳酸酯(碳酸亚乙酯)。

[0102] 另一类分散剂包括曼尼希碱。曼尼希碱是由较高分子量的烷基取代的酚、聚亚烷基多胺和醛如甲醛缩合形成的物质。曼尼希碱在美国专利No.3,634,515中有更详细的描述。

[0103] 另一类分散剂包括通过烃基酰化剂与多元脂族醇如甘油、季戊四醇或山梨醇反应制备的高分子量酯。此类物质在美国专利No.3,381,022中有更详细的描述。

[0104] 另一类分散剂包括高分子量酯酰胺。

[0105] 分散剂可以以润滑油组合物的0.1至10重量%存在。

[0106] 抗磨剂

[0107] 抗磨剂通常基于含硫或磷或两者的化合物。值得注意的是二烷基二硫代磷酸金属盐,其中金属可以是碱金属或碱土金属,或铝、铅、锡、钼、锰、镍、铜或锌。二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)是二烷基二硫代磷酸的油溶性盐,可由下式表示:

[0108] $Zn[SP(S)(OR)(OR')]_2$

[0109] 其中R和R'可以是含有1至18个(例如2至12个)碳原子的相同或不同的烃基。为了获得油性,二硫代磷酸中的碳原子总数(即R和R')通常为5或更大。

[0110] 抗磨剂可以以润滑油组合物的0.1至6重量%存在。

[0111] 抗氧化剂

[0112] 抗氧化剂在使用期间阻止基础油的氧化降解。这种降解可能导致金属表面沉积、污泥的存在或润滑剂的粘度增加。

[0113] 有用的抗氧化剂包括受阻酚。受阻酚抗氧化剂通常包含仲丁基和/或叔丁基作为空间位阻基团。酚基可以进一步被烃基(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。受阻酚抗氧化剂的实例包括2,6-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基甲酚、2,4,6-三叔丁基苯酚、2,6-二烷基酚型丙酸酯衍生物、以及双酚,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)。

[0114] 硫化的烷基酚及其碱金属和碱土金属盐也可用作抗氧化剂。

[0115] 可以使用的非酚类抗氧化剂包括芳族胺抗氧化剂,例如二芳基胺和烷基化的二芳基胺。芳族胺抗氧化剂的具体实例包括苯基- α -萘胺、4,4'-二辛基二苯胺、丁基化/辛基化

的二苯胺、壬基化的二苯胺和辛基化的苯基- α -萘胺。

[0116] 抗氧化剂可以以润滑油组合物的0.01至5重量%的量存在。

[0117] 摩擦改进剂

[0118] 摩擦改进剂是可以改变由包含这种材料的任何润滑剂或流体润滑的表面的摩擦系数的任何物质。合适的摩擦改进剂可包括脂肪胺、酯例如硼酸化的甘油酯、脂肪亚磷酸酯、脂肪酸酰胺、脂肪环氧化物、硼化的脂肪环氧化物、烷氧基化的脂肪胺、硼化的烷氧基化的脂肪胺、脂肪酸的金属盐或脂肪族咪唑啉和羧酸和聚亚烷基多胺的缩合产物。如本文所用,关于摩擦改进剂的术语“脂肪”是指具有10至22个碳原子的碳链,通常为直碳链。钼化合物也被称为摩擦改进剂。摩擦改进剂可以以润滑油组合物的0.01至5重量%的量存在。

[0119] 防锈剂

[0120] 防锈剂通常保护润滑的金属表面免受水或其他污染物的化学侵蚀。合适的防锈剂可包括非离子型,合适的防锈剂包括非离子型聚氧化烯试剂(例如,聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯高级醇醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯辛基硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯山梨醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨醇单油酸酯、和聚乙二醇单油酸酯);硬脂酸和其他脂肪酸;二羧酸;金属皂;脂肪酸胺盐;重磺酸的金属盐;多元醇的部分羧酸酯;磷酸酯;(短链)烯基琥珀酸,其部分酯和其含氮衍生物;以及合成的烷芳基磺酸盐(例如,二壬基萘磺酸金属盐)。这样的添加剂可以以润滑油组合物的0.01至5重量%存在。

[0121] 破乳剂

[0122] 破乳剂促进暴露于水或蒸汽的润滑油组合物中的油水分离。合适的破乳剂包括磷酸三烷基酯,以及乙二醇、环氧乙烷、环氧丙烷或其混合物的各种聚合物和共聚物。这样的添加剂可以以润滑油组合物的0.01至5重量%存在。

[0123] 泡沫抑制剂

[0124] 泡沫抑制剂阻碍稳定泡沫的形成。有机硅和有机聚合物是典型的泡沫抑制剂。例如,聚硅氧烷,例如硅油或聚二甲基硅氧烷,提供泡沫抑制性能。其他的泡沫抑制剂包括丙烯酸乙酯和丙烯酸2-乙基己酯和任选的乙酸乙酯的共聚物。这样的添加剂可以以润滑油组合物的0.001至1重量%的量存在。

[0125] 粘度改进剂

[0126] 粘度改进剂为润滑剂提供高温和低温操作性。这些添加剂在高温下具有剪切稳定性,在低温下具有可接受的粘度。合适的粘度调节剂可包括聚烯烃、烯烃共聚物、乙烯/丙烯共聚物、聚异丁烯、氢化苯乙烯-异戊二烯聚合物、苯乙烯/马来酸酯共聚物、氢化苯乙烯/丁二烯共聚物、氢化异戊二烯聚合物、 α -烯烃马来酸酐共聚物、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚烷基苯乙烯和氢化的烯基芳基共轭二烯共聚物。这样的添加剂可以以润滑油组合物的0.1至15重量%存在。

[0127] 降凝剂

[0128] 降凝剂降低了流体流动或可以倾倒的最低温度。合适的降凝剂的实例包括聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、卤化链烷烃蜡和芳族化合物的缩合产物、羧酸乙烯酯聚合物和富马酸二烷基酯的三元共聚物、脂肪酸的乙烯基酯和烯丙基乙烯基醚。这样的添加剂可以以润滑油组合物的0.01至1重量%的量存在。

[0129] 非离子表面活性剂

[0130] 非离子表面活性剂例如烷基苯酚可以改善发动机运转期间的沥青质处理。这种物质的实例包括具有来自具有9至30个碳原子的直链或支链烷基的烷基取代基的烷基酚。其他实例包括烷基苯甲酚、烷基萘酚和烷基酚醛缩合物,其中醛是甲醛,使得缩合物是亚甲基桥连的烷基酚。这样的添加剂可以以润滑油组合物的0.1至20重量%的量存在。

[0131] 增稠剂

[0132] 增稠剂例如聚异丁烯(PIB)和聚异丁烯基琥珀酸酐(PIBSA)可用于增稠润滑剂。PIB和PIBSA是从多家制造商处购得的材料。PIB可用于PIBSA的制造中,通常是粘稠的油溶性液体,重均分子量在1000到8000道尔顿(例如1500到6000道尔顿)的范围内,100℃下运动粘度在2000至6,000mm²/s范围内。这样的添加剂可以以润滑油组合物的1至20重量%的量存在。

[0133] 润滑油组合物的用途

[0134] 润滑剂组合物可以有效地用作火花点火式和压燃式内燃机的发动机油或曲轴箱润滑油,包括汽车和卡车发动机、二冲程循环发动机、航空活塞发动机、船用柴油机、固定式燃气发动机等。

[0135] 内燃发动机可以是2冲程或4冲程发动机。

[0136] 在一个实施方案中,内燃机是船用柴油发动机。船用柴油发动机可以是速度为250至1100rpm的中速4冲程压燃式发动机,也可以是速度为200rpm或更小(例如10至200rpm、或60至200rpm)的低速十字头2冲程压燃式发动机。

[0137] 船用柴油机可以用船用柴油机汽缸润滑剂(通常在2冲程发动机中)、系统油(通常在2冲程发动机中)或曲轴箱润滑剂(通常是4冲程发动机)润滑。

[0138] 术语“船用”并不将发动机限制为用于水运船只的那些;如本领域中所理解的,它还包括用于其他工业应用的那些,例如用于主推进的辅助发电和用于发电的固定式陆基发动机。

[0139] 在一些实施方案中,可以用残渣燃料、船用残渣燃料、低硫船用残渣燃料、船用馏分燃料、低硫船用馏分燃料或高硫燃料来为内燃机提供燃料。

[0140] “残渣燃料”是指可在大型船用发动机中可燃烧的物质,其具有由ISO 10370:2014测定的至少为2.5重量%的碳残留量(例如,至少5重量%或至少8重量%),50℃时的粘度大于14.0mm²/s,例如ISO 8217:2017中定义的船用残渣燃料(“石油产品-燃料(F类)-船用燃料规格”)。残渣燃料主要是原油蒸馏的非沸腾馏分。根据炼油厂蒸馏过程中的压力和温度以及原油的类型,可沸腾的轻油或多或少会留在非沸腾馏分中,从而产生不同等级的残渣燃料。

[0141] “船用残渣燃料”是符合ISO 8217:2017中规定的船用残渣燃料的规格的燃料。“低硫船用残渣燃料”是指符合ISO 8217:2017中规定的船用残渣燃料的规格的燃料,此外,还具有相对于燃料的总重量1.5重量%或更少、或甚至0.5重量%或更少的硫含量,其中燃料是蒸馏过程的残留产物。

[0142] 馏分燃料由在炼油厂中通过沸腾或“蒸馏”过程分离的原油的石油馏分组成。“船用馏分燃料”是指符合ISO 8217:2017中规定的船用馏分燃料规格的燃料。“低硫船用馏分燃料”是符合ISO 8217:2017中规定的船用馏分燃料规格的燃料,此外,还具有相对于燃料的总重量0.1重量%或更少、或0.05重量%或更少、或甚至0.005重量%或更少的硫含量,其

中燃料是蒸馏过程的蒸馏馏分。

[0143] “高硫燃料”是相对于燃料总重量具有大于1.5重量%的硫的燃料。

[0144] 内燃发动机还可以利用“气体燃料”来操作,例如甲烷为主的燃料(例如,天然气)、沼气、气化的液化气或气化的液化天然气(LNG)。

实施例

[0145] 以下说明性实施例旨在是非限制性的。

[0146] 测试方法

[0147] 黑色油泥沉积物(BSD)测试用于评估润滑剂应对残渣燃料油中不稳定的未燃烧沥青质的能力。该测试通过在重质燃料油和润滑剂的混合物上施加氧化热应变,来测量润滑剂在试纸上形成沉积物的趋势。将润滑油组合物的样品与特定量的残渣燃料混合以形成测试混合物。在测试期间,将测试混合物以薄膜形式泵送至金属测试条上,将其控制在测试温度(200°C)下一段时间(12小时)。将测试的油-燃料混合物再循环到样品容器中。测试后,将测试条冷却,然后洗涤并干燥。然后称量测试板。以这种方式,测量残留在测试板上的沉积物的重量并将其记录为测试板的重量变化。更好的油泥处理能力可通过减少残留在测试板上的沉积物重量来证明。

[0148] 沉积物控制通过小松热管(KHT)测试进行测量,该测试采用加热的玻璃管,通过该玻璃管泵送样品润滑剂,大约5毫升的总样品,通常以0.31毫升/小时的时间长时间运转,例如16小时,空气流量为10mL/分钟。在测试结束时,玻璃管的沉积物分为1.0(非常重的漆)到10(没有漆)等级。测试结果以0.5的倍数报告。如果玻璃管被沉积物完全堵塞,则测试结果记录为“堵塞”。堵塞是低于1.0结果的沉积,在这种情况下,漆层非常厚且很暗,但仍允许流体流动。该测试在310°C下运行,并在SAE技术论文840262中进行了描述。

[0149] 使用改进的石油学会测试方法48(MIP-48)评估润滑剂的氧化稳定性。在该测试中,将两个润滑剂样品加热一段时间。氮气通过其中一个测试样品,而空气则通过另一个样品。然后将两个样品冷却,并确定每个样品的粘度。每种润滑油组合物的基于氧化的粘度增加量是通过空气吹扫样品100°C的运动粘度减去氮气吹扫样品100°C的运动粘度得到的,然后将相减结果除以氮气吹扫样品100°C的运动粘度。较低的粘度增加证明了对基于氧化的粘度增加的更好的稳定性。

[0150] 实施例1-5

[0151] 制备了用第I类基础油配制的一系列40BN筒状活塞发动机油润滑剂,其包含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸以及常规添加剂,所述常规添加剂包括过碱性烷基羟基苯甲酸钙清净剂(“Ca清净剂”)、二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)和泡沫抑制剂。制备了不含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸的对比润滑剂。评估了润滑剂的油泥处理、沉积物控制以及基于氧化的粘度增加和碱值(BN)消耗。

[0152] 过碱性烷基羟基苯甲酸钙清净剂具有衍生自C₂₀至C₂₈直链正 α -烯烃的烷基取代基,并根据美国专利申请公布No.2007/0027043的实施例1中所述的方法制备。原样时,该添加剂包含12.5重量%Ca和约33重量%的稀释油,TBN约为350mg KOH/g,碱度指数约为7.2。以活性物质为基准,该添加剂的TBN为约520mg KOH/g。

[0153] 无灰烷基取代的羟基芳族羧酸是衍生自C₂₀-C₂₄异构化的正 α -烯烃的C₂₀-C₂₄烃基取

代的羟基芳族水杨酸的油浓缩物。该浓缩物包含约25.0重量%的稀释油。

[0154] 结果总结在表2中。表2中报告的添加剂的重量百分比是以原样为基础计算的。

[0155] 表2

	比较 例 A	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5
<u>组分</u>						
[0156] Ca 清净剂, 重量%	11.43	11.43	11.43	11.43	11.43	11.43
羟基芳族羧酸, 重量%	-	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
ZDDP, 重量%	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
泡沫抑制剂, 重量%	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
600N 第 I 类基础油, 重量%	77.20	76.05	74.90	73.75	72.66	71.55
光亮油, 重量%	10.63	10.78	10.93	11.08	11.17	11.28
<u>润滑剂性能</u>						
SAE 粘度等级	40	40	40	40	40	40
TBN, mg KOH/g	39.9	40.0	39.2	39.4	40.2	40.1
KV ₁₀₀ , mm ² /s	14.5	14.5	14.5	14.6	14.6	14.7
Ca, wt. %	1.47	1.58	1.49	1.50	1.47	1.47
[0157] P, ppm	484	520	487	492	484	483
Zn, ppm	550	590	555	561	553	549
<u>测试结果</u>						
BSD (10% HFO, 200°C) 沉积物, mg	29.7	25.4	9.9	1.6	3.0	3.0
KHT (310°C), 评分	5.5	6.0	6.0	6.0	7.0	8.0
改进的 IP-48 粘度增加, %	50.8	37.2	28.5	27.1	27.2	26.1
改进的 IP-48 BN 消耗, %	19.7	16.9	18.0	16.7	13.2	12.7

[0158] 从表2所示的结果可以明显看出,与不含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸的润滑油组合物(比较例A)相比,包含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸的筒状活塞发动机润滑油组合物(实施例1-5)表现出令人惊讶的在船用残渣燃料中更少的黑色油泥形成、改善的沉积物控制以及抗基于氧化的粘度增加和BN消耗的改善的稳定性。

[0159] 实施例6-10

[0160] 制备了用第II类基础油配制的一系列40BN筒状活塞发动机油润滑剂,其包含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸以及常规添加剂,所述常规添加剂包括过碱性烷基羟基苯甲酸钙清净剂、二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)和实施例1-5中描述的泡沫抑制剂。制备了不含无灰烷

基取代的羟基芳族羧酸的对比润滑剂。评估了润滑剂的油泥处理、沉积物控制以及基于氧化的粘度增加和碱值 (BN) 消耗。结果总结在表3中。表3中报告的添加剂的重量百分比是以原样为基础计算的。

[0161] 表3

	比较例 B	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
<u>组分</u>						
Ca 清净剂, 重量%	11.43	11.43	11.43	11.43	11.43	11.43
羟基芳族羧酸, 重量%	-	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
ZDDP, 重量%	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
泡沫抑制剂, 重量%	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
600R 第 II 类基础油, 重量%	74.00	72.85	71.70	70.55	69.40	68.25
光亮油, 重量%	13.83	13.98	14.13	14.28	14.43	14.58
<u>润滑剂性能</u>						
SAE 粘度等级	40	40	40	40	40	40
TBN, mg KOH/g	40.2	40.9	39.6	39.8	39.7	39.4
KV ₁₀₀ , mm ² /s	14.5	14.5	14.5	14.6	14.7	14.7
Ca, wt. %	1.47	1.50	1.47	1.54	1.49	1.53
P, ppm	481	491	483	507	490	508
Zn, ppm	545	555	551	581	558	569
<u>测试结果</u>						
BSD (10%HF0, 200°C) 沉积物, mg	108.6	73.1	48.1	20.6	13.0	29.3
KHT (310°C), 评分	4.0	4.5	4.5	4.5	6.0	6.5
改进的 IP-48 粘度增 加, %	45.9	43.0	24.9	7.0	8.3	10.1
改进的 IP-48 BN 消 耗, %	14.3	12.1	8.8	6.6	8.1	8.7

[0162] 从表3所示的结果可以明显看出,与不含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸的润滑油组合物(比较例B)相比,包含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸的筒状活塞发动机润滑油组合物(实施例6-10)表现出令人惊讶的在船用残渣燃料中更少的黑色油泥形成、改善的沉积物控制以及抗基于氧化的粘度增加和BN消耗的改善的稳定性。

[0164] 实施例11

[0165] 制备了用第I类基础油配制的一系列140BN船用气缸润滑剂,其包含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸以及常规添加剂,所述常规添加剂包括过碱性磺酸钙清净剂、过碱性硫化酚钙清净剂、双琥珀酰亚胺分散剂和泡沫抑制剂。制备了不含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸的对比润滑剂。评估了润滑剂的油泥处理、沉积物控制以及基于氧化的粘度增加和碱值(BN)消耗。

[0166] 无灰烷基取代的羟基芳族羧酸是衍生自C₂₀-C₂₄异构化的正 α -烯炔的C₂₀-C₂₄烷基取代的羟基芳族水杨酸的油浓缩物。该浓缩物包含约25.0重量%的稀释油。

[0167] 结果总结在表4中。表4中报告的添加剂的重量百分比是以原样为基础计算的。

[0168] 表4

	比较例 C	实施例 11
组分		
磺酸钙清净剂, 重量%	21.96	21.96
酚钙清净剂, 重量%	18.25	18.26
双琥珀酰亚胺分散剂, 重量%	0.32	0.31
泡沫抑制剂, 重量%	0.22	0.22
羟基芳族羧酸, 重量%	0.00	5.00
[0169] 150N 第 I 类基础油, 重量%	6.89	7.43
600N 第 I 类基础油, 重量%	52.36	46.83
润滑剂性能		
SAE 粘度等级	50	50
TBN, mg KOH/g	139.00	144.00
KV ₁₀₀ , mm ² /s	18.6	18.8
测试结果		
BSD (10% HFO, 200°C) 沉积物, mg	92.8	72.1

[0170] 从表4所示的结果可以明显看出,与不含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸的润滑油组合物(比较例C)相比,包含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸的船用气缸润滑剂(实施例11)表现出令人惊讶的在船用残渣燃料中更少的黑色油泥形成。

[0171] 实施例12

[0172] 制备了用第I类基础油配制的一系列12BN筒状活塞发动机油润滑剂,其包含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸以及常规添加剂,所述常规添加剂包括过碱性烷基羟基苯甲酸钙清净剂(“Ca清净剂”)、二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)和实施例1-5中描述的泡沫抑制剂。制备了不含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸的对比润滑剂。评估了润滑剂的油泥处理、沉积物控

制以及基于氧化的粘度增加和碱值 (BN) 消耗。

[0173] 过碱性烷基羟基苯甲酸钙清净剂具有衍生自C20至C28直链正 α -烯烃的烷基取代基,并根据美国专利申请公布No.2007/0027043的实施例1中所述的方法制备。原样时,该添加剂包含12.5重量%Ca和约33重量%的稀释油,TBN约为350mg KOH/g,碱度指数约为7.2。以活性物质为基础,该添加剂的TBN为约520mg KOH/g。

[0174] 无灰烷基取代的羟基芳族羧酸是衍生自C₂₀-C₂₄异构化的正 α -烯烃的C₂₀-C₂₄烃基取代的羟基芳族水杨酸的油浓缩物。该浓缩物包含约25.0重量%的稀释油。

[0175] 结果总结在表5中。表5中报告的添加剂的重量百分比是以原样为基础计算的。

[0176] 表5

	比较例 D	实施例 12
组分		
Ca 清净剂, 重量%	3.43	3.43
羟基芳族羧酸, 重量%	0.00	5.00
ZDDP, 重量%	0.70	0.70
泡沫抑制剂, 重量%	0.04	0.04
600N 第 I 类基础油, 重量%	77.80	73.38
光亮油, 重量%	18.03	17.45
润滑剂性能		
SAE 粘度等级	40	40
TBN, mg KOH/g	12.5	12.3
KV ₁₀₀ , mm ² /s	14.51	14.52
Ca, wt. %	0.46	0.45
P, ppm	532	514
Zn, ppm	594	572
测试结果		
BSD (10%HF0, 200°C) 沉积物, mg	1094.4	140.2
KHT (310°C), 评分	4.0	7.0
改进的 IP-48 粘度增加, %	43.2	34.2
改进的 IP-48 BN 消耗, %	44.9	35.9

[0177] [0178] 从表5所示的结果可以明显看出,与不含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸的润滑油组合物(比较例D)相比,包含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸的筒状活塞发动机润滑油组合物(实施例12)表现出令人惊讶的在船用残渣燃料中更少的黑色油泥形成、改善的沉积物控制以及抗基于氧化的粘度增加和BN消耗的改善的稳定性。

[0179] 实施例13

[0180] 制备了用第I类基础油配制的一系列50BN筒状活塞发动机油润滑剂,其包含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸以及常规添加剂,所述常规添加剂包括过碱性烷基羟基苯甲酸钙清净剂(“Ca清净剂”)、二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)和实施例1-5中描述的泡沫抑制剂。制备了不含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸的对比润滑剂。评估了润滑剂的油泥处理、沉积物控制以及基于氧化的粘度增加和碱值(BN)消耗。

[0181] 过碱性烷基羟基苯甲酸钙清净剂具有衍生自C20至C28直链正 α -烯烃的烷基取代基,并根据美国专利申请公布No.2007/0027043的实施例1中所述的方法制备。原样时,该添加剂包含12.5重量%Ca和约33重量%的稀释油,TBN约为350mg KOH/g,碱度指数约为7.2。以活性物质为基础,该添加剂的TBN为约520mg KOH/g。

[0182] 无灰烷基取代的羟基芳族羧酸是衍生自C₂₀-C₂₄异构化的正 α -烯烃的C₂₀-C₂₄烷基取代的羟基芳族水杨酸的油浓缩物。该浓缩物包含约25.0重量%的稀释油。

[0183] 结果总结在表6中。表6中报告的添加剂的重量百分比是以原样为基础计算的。

[0184] 表6

	比较例 E	实施例 13
组分		
Ca 清净剂, 重量%	3.43	3.43
羟基芳族羧酸, 重量%	0.00	5.00
ZDDP, 重量%	0.70	0.70
泡沫抑制剂, 重量%	0.04	0.04
600N 第 I 类基础油, 重量%	74.88	70.30
光亮油, 重量%	10.09	9.67
润滑剂性能		
SAE 粘度等级	40	40
TBN, mg KOH/g	49.2	50.0
KV ₁₀₀ , mm ² /s	14.58	14.57
Ca, wt. %	1.87	1.86
P, ppm	502	499
Zn, ppm	566	569
测试结果		
BSD (1.0%HF0, 200°C) 沉积物, mg	9.6	3.3
KHT (280°C), 评分	5.0	8.0
改进的 IP-48 粘度增加, %	34.8	33.6
改进的 IP-48 BN 消耗, %	15.4	11.2

[0185] 从表6所示的结果可以明显看出,与不含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸的润滑油组合物(比较例E)相比,包含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸的筒状活塞发动机润滑油组合物(实施例13)表现出令人惊讶的在船用残渣燃料中更少的黑色油泥形成、改善的沉积物控制以及抗基于氧化的粘度增加和BN消耗的改善的稳定性。

[0187] 实施例14-17

[0188] 制备了用第I类基础油配制的一系列40BN筒状活塞发动机油润滑剂,其包含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸以及常规添加剂,所述常规添加剂包括过碱性烷基羟基苯甲酸钙清净剂(“Ca清净剂”)、二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)和实施例1-5中描述的泡沫抑制剂。制备了不含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸的对比润滑剂。评估了润滑剂的油泥处理、沉积物控制以及基于氧化的粘度增加和碱值(BN)消耗。

[0189] 过碱性烷基羟基苯甲酸钙清净剂具有衍生自C20至C28直链正 α -烯烃的烷基取代基,并根据美国专利申请公布No.2007/0027043的实施例1中所述的方法制备。原样时,该添加剂包含12.5重量%Ca和约33重量%的稀释油,TBN约为350mg KOH/g,碱度指数约为7.2。

以活性物质为基础,该添加剂的TBN为约520mg KOH/g。

[0190] 无灰烷基取代的羟基芳族羧酸是衍生自C20-C24异构化的正 α -烯烃的C20-C24烷基取代的羟基芳族水杨酸的油浓缩物(包含约25.0重量%的稀释油),衍生自C20-C28异构化的正 α -烯烃的C20-C28烷基取代的羟基芳族水杨酸的油浓缩物(包含约25.0重量%的稀释油),衍生自C14-C16-C18异构化的正 α -烯烃的C14-C16-C18烷基取代的羟基芳族水杨酸的油浓缩物(包含约20.0重量%的稀释油),或衍生自C20-C24异构化的正 α -烯烃的C20-C24烷基取代的萘甲酸的油浓缩物(包含约20.0重量%的稀释油)。

[0191] 结果总结在表7中。表7中报告的添加剂的重量百分比是以原样为基础计算的。

[0192] 表7

	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17
<u>组分</u>				
[0193] Ca 清净剂, 重量%	11.43	11.43	11.43	11.43
C20-C24 羟基芳族羧酸, 重量%	5.00	-	-	-
C20-C28 羟基芳族羧酸, 重量%		5.00	-	-
C14-C16-C18 羟基芳族羧酸, 重量%		-	5.00	-
C20-C24 萘甲酸, 重量%		-	-	5.00
ZDDP, wt. %	0.70	0.70	0.70	0.70
泡沫抑制剂, 重量%	0.04	0.04	0.04	0.04
600N 第 I 类基础油, 重量%	72.70	74.02	71.88	69.51
光亮油, 重量%	10.13	8.81	10.95	13.32
<u>润滑剂性能</u>				
SAE 粘度等级	40	40	40	40
TBN, mg KOH/g	39.9	40.1	40.3	40.3
[0194] KV ₁₀₀ , mm ² /s	14.36	14.37	14.51	14.42
Ca, 重量%	1.50	1.49	1.48	1.50
P, ppm	510	545	536	508
Zn, ppm	573	614	602	573
<u>测试结果</u>				
BSD (10%HFO, 200°C) 沉积物, mg	1.7	1.8	-3.7	4.2
KHT (310°C), 评分	8.0	7.0	7.0	6.5
改进的 IP-48 粘度增加, %	28.9	30.9	33.6	28.5
改进的 IP-48 BN 消耗, %	13.1	16.0	14.9	16.2

[0195] 从表7所示的结果可以明显看出,与不含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸的润滑油组合物(比较例A)相比,包含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸的筒状活塞发动机润滑油组合物(实施例14-17)表现出令人惊讶的在船用残渣燃料中更少的黑色油泥形成、改善的沉积物控制以及抗基于氧化的粘度增加和BN消耗的改善的稳定性。

[0196] 实施例18

[0197] 制备了用第I类基础油配制的一系列7BN系统油,其包含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸以及常规添加剂,所述常规添加剂包括二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)和泡沫抑制剂。这些样品还包括两种钙清净剂:过碱性磺酸钙清净剂和过碱性硫化酚钙清净剂,以及双琥珀酰亚胺分散剂。制备了不含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸的对比润滑剂。评估了润滑剂的油泥处理、沉积物控制以及基于氧化的粘度增加和碱值(BN)消耗。

[0198] 无灰烷基取代的羟基芳族羧酸是衍生自C20-C24异构化的正 α -烯烃的C20-C24烷基取代的羟基芳族水杨酸的油浓缩物。该浓缩物包含约25.0重量%的稀释油。

[0199] 结果总结在表8中。表8中报告的添加剂的重量百分比是以原样为基础计算的。

[0200] 表8

	比较例 F	实施例 18
组分		
磺酸钙清净剂, 重量%	0.96	0.96
酚钙清净剂, 重量%	0.80	0.80
ZDDP, wt. %	0.70	0.70
双琥珀酰亚胺分散剂, 重量%	0.51	0.51
泡沫抑制剂, 重量%	0.01	0.01
羟基芳族羧酸, 重量%	0.00	5.00
150N 第 I 类基础油, 重量%	9.34	10.10
600N 第 I 类基础油, 重量%	87.69	81.93
润滑剂性能		
SAE 粘度等级	30	30
TBN, mg KOH/g	6.7	6.8
KV ₁₀₀ , mm ² /s	11.52	11.54
Ca, 重量 %	IP	IP
P, ppm	IP	IP
Zn, ppm	IP	IP
测试结果		
BSD (10%HF0, 200°C) 沉积物, mg	139.7	3.9
KHT (310°C), 评分	2.5	6.5
改进的 IP-48 粘度增加, %	91.8	56.3
改进的 IP-48 BN 消耗, %	92.6	81.2

[0201]

[0202] 从表8所示的结果可以明显看出,与不含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸的润滑油组合物(比较例F)相比,包含无灰烷基取代的羟基芳族羧酸的系统油(实施例18)表现出令人惊讶的在船用残渣燃料中更少的黑色油泥形成、改善的沉积物控制以及抗基于氧化的粘度增加和BN消耗的改善的稳定性。