



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110785477 A

(43)申请公布日 2020.02.11

(21)申请号 201880041829.2

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

(22)申请日 2018.06.28

代理人 孙爱

(30)优先权数据

62/527,089 2017.06.30 US

(51)Int.Cl.

C10M 129/54(2006.01)

(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/IB2018/054806 2018.06.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/003178 EN 2019.01.03

(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

申请人 雪佛龙奥伦耐技术有限责任公司

(72)发明人 A·B·鲍法 W·A·哈特格斯

S·M·霍塞尼 C·B·卡姆普贝尔

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

包含清净剂化合物的润滑油组合物

(57)摘要

本公开总体上涉及一种润滑油组合物,所述
润滑油组合物包含:主要量的具有润滑粘度的
油,和一种或多种清净剂,其中至少一种清净剂
是烷基羟基苯甲酸盐化合物。

1. 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;和
 - (b) 一种或多种清净剂,所述清净剂包含至少一种衍生自具有约10至约40个碳原子的异构化正 α -烯烃 (NAO) 的烷基羟基苯甲酸盐化合物,
其中所述烷基羟基苯甲酸盐化合物基于活性物质的TBN为至少600mgKOH/gm。
2. 根据权利要求1所述的润滑油组合物,其中所述烷基羟基苯甲酸盐化合物的基于活性物质的TBN为600-800mgKOH/gm。
3. 根据权利要求1所述的润滑油组合物,进一步包含衍生自具有20-40个碳原子的烷基的一种或多种清净剂,所述清净剂选自碱金属或碱土金属磺酸盐、酚盐或salixarate、水杨苷或复合清净剂、羧酸盐或水杨酸盐,并且所述清净剂不同于权利要求1所述的烷基羟基苯甲酸盐清净剂化合物。
4. 根据权利要求3所述的润滑油组合物,其中所述再一种清净剂是TBN为10-700mgKOH/gm的碱金属或碱土金属磺酸盐。
5. 根据权利要求3所述的润滑油组合物,其中所述再一种清净剂是TBN为10-600mgKOH/gm的碱金属或碱土金属磺酸盐。
6. 根据权利要求3所述的润滑油组合物,其中所述再一种清净剂是衍生自具有20-28个碳原子的烷基且TBN为10-590mgKOH/gm的碱金属或碱土金属的烷基羟基苯甲酸盐。
7. 根据权利要求1所述的润滑油组合物,其中所述异构化的正 α -烯烃的正 α -烯烃异构化度(I)为约0.1至约0.4。
8. 根据权利要求1所述的润滑油组合物,其进一步包含其他的清净剂。
9. 根据权利要求8所述的润滑油组合物,其中所述其他的清净剂是烷基羟基苯甲酸盐、酚盐、磺酸盐或它们的组合。
10. 根据权利要求9所述的润滑油组合物,其中所述清净剂衍生自NAO、异构化的NAO或它们的组合。
11. 根据权利要求10所述的润滑油组合物,其中所述清净剂是衍生自异构化的NAO的烷基羟基苯甲酸镁。
12. 根据权利要求9所述的润滑油组合物,其中所述磺酸盐是磺酸钙盐或磺酸镁盐。
13. 一种润滑发动机的方法,所述方法包括用润滑油组合物润滑所述发动机,所述润滑油组合物包含:
 - (a) 主要量的润滑粘度的油;
 - (b) 一种或多种清净剂,所述清净剂包含至少一种衍生自具有约10至约40个碳原子的异构化正 α -烯烃 (NAO) 的烷基羟基苯甲酸盐化合物,
其中所述烷基羟基苯甲酸盐化合物基于活性物质的TBN为至少600mgKOH/gm。
14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述烷基羟基苯甲酸盐化合物的基于活性物质的TBN为600-800mgKOH/gm。
15. 根据权利要求13所述的方法,其中所述润滑油组合物进一步包含衍生自具有20-40个碳原子的烷基的一种或多种清净剂,所述清净剂选自碱金属或碱土金属磺酸盐、酚盐、或salixarate、水杨苷或复合清净剂、羧酸盐或水杨酸盐,并且所述清净剂不同于权利要求1所述的烷基羟基苯甲酸盐清净剂化合物。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中所述再一种清净剂是TBN为10-700mgKOH/gm的碱金属或碱土金属磺酸盐。

17. 根据权利要求15所述的方法,其中所述再一种清净剂是TBN为100-600mgKOH/gm的碱金属或碱土金属磺酸盐。

18. 根据权利要求15所述的方法,其中所述再一种清净剂是衍生自具有20-28个碳原子的烷基且TBN为10-590mgKOH/gm的碱金属或碱土金属的烷基羟基苯甲酸盐。

19. 根据权利要求13所述的方法,其中所述异构化的正 α -烯烃的正 α -烯烃异构化度(I)为约0.1至约0.4。

20. 根据权利要求13所述的方法,其中所述润滑油组合物进一步包含其他的清净剂。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中所述其他的清净剂是烷基羟基苯甲酸盐、酚盐、磺酸盐或它们的组合。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中所述清净剂衍生自NAO、异构化的NAO或它们的组合。

23. 根据权利要求22所述的方法,其中所述清净剂是衍生自异构化的NAO的烷基羟基苯甲酸镁。

24. 根据权利要求21所述的方法,其中所述磺酸盐是磺酸钙盐或磺酸镁盐。

包含清净剂化合物的润滑油组合物

[0001] 本申请要求2017年6月30日提交的美国临时申请序列No. 62/527,089的利益和优先权。

[0002] 发明背景

[0003] 众所周知,过碱性清净剂可提供润滑性能。通常将此类清净剂添加剂与其他润滑添加剂配比,以提供表现出某些所需润滑性能的润滑油组合物。含金属的清净剂既可以起到作为清净剂的控制沉积物的作用,也可以起到作为酸中和剂或防锈剂从而减少磨损和腐蚀并延长发动机寿命的作用。

[0004] 本公开总体上涉及润滑油组合物,其同时实现磨损控制和腐蚀抑制,同时还实现改善的燃料经济性。该润滑油组合物适用于汽车发动机、摩托车发动机、天然气发动机、双燃料发动机、铁路机车发动机、移动天然气发动机,以及作为用于汽车和工业应用的功能流体。

[0005] 除其他因素外,本发明基于令人惊讶的发现,除了提供比使用本领域先前描述的过碱性羟基苯甲酸盐清净剂技术更经济的配制方法之外,包含具有基于活性物质的TBN为600mgKOH/g或更高的更高过碱性金属羟基苯甲酸盐清净剂的润滑油组合物还表现出改善的润滑性能,例如在低温、BN保留、氧化和热稳定、抗腐蚀以及氧化和热稳定方面更加卓越的性能。

发明内容

[0006] 根据本公开的一个实施方案,提供了一种润滑油组合物,所述润滑油组合物包含:

[0007] (a) 主要量的润滑粘度的油;和

[0008] (b) 一种或多种清净剂,所述清净剂包含至少一种衍生自具有约10至约40个碳原子的异构化NAO的烷基羟基苯甲酸盐化合物,

[0009] 其中所述烷基羟基苯甲酸盐化合物基于活性物质的TBN为至少600mgKOH/gm。

[0010] 还提供了一种润滑发动机的方法,所述方法包括用润滑油组合物润滑所述发动机,所述润滑油组合物包含:

[0011] (a) 主要量的润滑粘度的油;

[0012] (b) 一种或多种清净剂,所述清净剂包含至少一种衍生自具有约10至40个碳原子的异构化NAO的烷基羟基苯甲酸盐化合物,

[0013] 其中所述烷基羟基苯甲酸盐化合物基于活性物质的TBN为至少600mgKOH/gm。

[0014] 发明详述

[0015] 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。

[0016] 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。

[0017] 定义

[0018] 除非明确相反地指出,否则本文所用的下列术语具有以下含义。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。

[0019] “主要量”是指超过组合物的50重量%。

[0020] “次要量”是指少于组合物50质量%,以所述添加剂和组合物中存在的所有添加剂的总质量表示,以添加剂的活性成分计算。

[0021] “活性成分”或“活性物质”或“无油”是指没有稀释剂或溶剂的添加剂物质。

[0022] 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)。

[0023] 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。

[0024] 总碱值(TBN)根据ASTM D2896确定。

[0025] 金属-术语“金属”是指碱金属、碱土金属或它们的混合物。

[0026] 150°C下高温高剪切(HTHS)粘度根据ASTM D4683测定。

[0027] 100°C下的运动粘度(KV₁₀₀)根据ASTM D445测定。

[0028] -35°C下的冷启动模拟(CCS)粘度根据ASTM D5293测定。

[0029] 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原料。直链和支链烯烃也包括在烯烃的定义中。

[0030] 正 α -烯烃-术语“正 α -烯烃”是指在烯的开始或尾部具有碳-碳双键的直链、非支链烯。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 在一方面,本公开涉及一种润滑油组合物,其包含:

[0034] (a) 主要量的润滑粘度的油;和

[0035] (b) 一种或多种清净剂,所述清净剂包含至少一种衍生自具有约10至40个碳原子的异构化正 α -烯烃的烷基羟基苯甲酸盐化合物,

[0036] 其中所述烷基羟基苯甲酸盐化合物基于活性物质的TBN为至少600mgKOH/gm。

[0037] 在另一方面,提供了一种润滑发动机的方法,所述方法包括用润滑油组合物润滑所述发动机,所述润滑油组合物包含:

[0038] (a) 主要量的润滑粘度的油;和

[0039] (b) 一种或多种清净剂,所述清净剂包含至少一种衍生自具有约10至40个碳原子的异构化正 α -烯烃的烷基羟基苯甲酸盐化合物,

[0040] 其中所述烷基羟基苯甲酸盐化合物基于活性物质的TBN为至少600mgKOH/gm。

[0041] 烷基羟基苯甲酸盐清净剂衍生自C₁₀-C₄₀异构化的正 α -烯烃(NAO)。

[0042] 在本公开的一方面,烷基羟基苯甲酸盐清净剂衍生自C₁₀-C₄₀异构化的NAO,并且基于活性物质的TBN为至少600、600或更大、600-800、600-750、600-700mgKOH/克。

[0043] 在本公开的一个方面,在无油基础上具有600mgKOH/克或更大TBN的衍生自C₁₀-C₄₀异构化的NAO的烷基羟基苯甲酸盐清净剂可以如美国专利8,993,499中所述制备,其全部内容并入本文。

[0044] 在本公开的一个方面,衍生自C₁₀-C₄₀异构化的NAO的烷基羟基苯甲酸盐清净剂是烷基羟基苯甲酸钙清净剂。

[0045] 在本公开的一方面,衍生自C₁₀-C₄₀异构化的NAO的烷基羟基苯甲酸盐清净剂可以是烷基化的羟基苯甲酸盐清净剂。在一个实施方案中,所述清净剂可以是水杨酸盐清净剂。在另一个实施方案中,所述清净剂可以是羧酸盐清净剂。在本发明的一个方面,在无油基础上具有600mgKOH/克或更大TBN的烷基羟基苯甲酸盐清净剂由具有衍生自异构化 α -烯烃的烷基的烷基酚制成,所述异构化 α -烯烃每个分子具有约14至约28、或约20至约24个碳原子。

[0046] 在本公开的一方面,所述在无油基础上具有600mgKOH/克或更大TBN的衍生自C₁₀-C₄₀异构化的NAO的烷基羟基苯甲酸盐清净剂,由具有衍生自C₁₀-C₄₀的异构化的NAO的烷基的一种或多种烷基酚和具有不同于C₁₀-C₄₀的异构化的NAO的烷基的一种或多种烷基酚制备而成。优选地,所述具有不同于C₁₀-C₄₀异构化的NAO的烷基的一种或多种烷基酚具有至少9个碳原子、9-24和10-15个碳原子的高度支化的烷基。在本发明的一方面,所述润滑油组合物包含以Ca含量计约0.01至2重量%的所述在无油基础上具有600mgKOH/克或更大TBN的衍生自C₁₀-C₄₀异构化的NAO的烷基羟基苯甲酸盐清净剂,优选0.1至1重量%,更优选0.05至0.5重量%,更优选0.1至0.5重量%。在本公开的一个方面,包含所述在无油基础上具有600或更大TBN的衍生自C₁₀-C₄₀异构化的NAO的烷基羟基苯甲酸盐的润滑油组合物是汽车发动机油、汽油发动机油、摩托车油、双燃料发动机、移动式燃气发动机油或火车头发动机油。

[0047] 在本公开的一个方面,包含在无油基础上具有600mgKOH/克或更大TBN的衍生自C₁₀-C₄₀异构化的NAO的烷基羟基苯甲酸盐的润滑油组合物是用于汽车和工业应用的功能流体,例如传动油、液压油、拖拉机用流体、齿轮油等。在本公开的一方面,包含在无油基础上具有600mgKOH/克或更大TBN的衍生自C₁₀-C₄₀异构化的NAO的烷基羟基苯甲酸盐的润滑油组合物是多级油。

[0048] 在本公开的一方面,包含在无油基础上具有600mgKOH/克或更大TBN的衍生自C₁₀-C₄₀异构化的NAO的烷基羟基苯甲酸盐的润滑油组合物润滑曲轴箱、齿轮以及离合器。

[0049] 其他清净剂

[0050] 本发明的润滑油组合物能进一步包含一种或多种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。

[0051] 可使用的清净剂包括金属的下列盐: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,水杨苷、复合清净剂和环烷酸盐清净剂以及其他油溶性烷基羟基苯甲酸盐,所述金属尤其是碱金属或碱土金属,例如钡、钠、钾、锂、钙和镁。最常用的金属是钙和镁,它们两者都可以存在于润滑剂用的清净剂中,以及钙和/或镁与钠的混合物。

[0052] 过碱性金属清净剂通常是通过将烃、清净剂酸(如磺酸、羧酸盐等)、金属氧化物或氢氧化物(例如氧化钙或氢氧化钙)和促进剂(如二甲苯、甲醇和水)的混合物碳酸化而制得

的。例如,为了制备过碱性磺酸钙,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。磺酸用过量的CaO或Ca(OH)₂中和,形成磺酸盐。

[0053] 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250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200。在另一实施方案中,中过碱性盐的TBN可以为约125至约175。过碱性清净剂可以是高过碱性的,例如,TBN高于250的过碱性盐。在一个实施方案中,高过碱性盐的基于活性物质的TBN可以是约250至约800。

[0054] 在一个实施方案中,清净剂可以是烷基取代的羟基芳族羧酸的一种或多种碱金属或碱土金属盐。合适的羟基芳族化合物包括具有1至4个,优选1至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、儿茶酚、间苯二酚、氢醌、连苯三酚、甲酚等。优选的羟基芳族化合物是苯酚。

[0055] 烷基取代的羟基芳族羧酸的碱金属或碱土金属盐中烷基取代的部分衍生自具有约10至约80个碳原子的 α -烯炔。所用的烯炔可以是直链的、异构化直链的、支链的或部分支化直链的。烯炔可以是直链烯炔的混合物、异构直链烯炔的混合物、支链烯炔的混合物、部分支化的直链烯炔的混合物或任何前述的混合物。

[0056] 在一个实施方案中,可以使用的直链烯炔的混合物是选自每分子具有约10至约40原子烯炔的正 α -烯炔混合物。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 -烯炔异构化。

[0057] 在一个实施方案中,包含在烷基取代的羟基芳族羧酸清净剂的碱金属或碱土金属盐中的烷基(比如烷基取代的羟基苯甲酸清净剂的碱金属盐中的烷基),其至少约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%是C₂₀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烷基取代的羟基苯甲酸的碱金属或碱土金属盐,其中所述烷基取代的羟基苯甲酸衍生自其中烷基为C₂₀至约C₂₈的正 α -烯炔的烷基取代的羟基苯甲酸。在另一个实施方案中,烷基衍生自至少两个烷基化的酚。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 -烯炔。第二烷基酚上的烷基可以衍生自支化或部分支化的烯炔、高度异构化的烯炔或它们的混合物。

[0058] 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。

[0059] 磺酸盐可以由磺酸来制备,磺酸通常通过烷基取代的芳烃(例如从石油分馏或通过芳烃的烷基化获得的那些)经磺化获得。实例包括通过烷基化苯、甲苯、二甲苯、萘、联苯或它们的卤素衍生物获得的那些。所述烷基化可以在催化剂存在下用具有约3至多于70个碳原子的烷基化剂进行。烷芳基磺酸盐通常每个烷基取代的芳族部分含有约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,并且更优选20-24个碳原子。

[0060] 苯酚和硫化苯酚的金属盐(硫化苯酚的金属盐为硫化的酚盐清净剂)通过与合适的金属化合物如氧化物或氢氧化物反应来制备,并且中性或过碱性产物可通过本领域公知的方法获得。硫化苯酚可以通过使酚与硫或含硫化合物,如硫化氢、一卤化硫或二卤化硫反

应制备,以形成产物,所述产物通常是其中2个或更多个苯酚被含硫桥连接的化合物的混合物。

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] 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过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溶性。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。

[0065] 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 -烯烃烷基,所述 α -烯烃的异构化水平(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个碳原子的支化烯烃丙烯低聚物或其混合物的烷基。在一个实施方案中,所述支化烯烃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,所述支化烯烃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,所述支化烯烃丙烯低聚物或其混合物具有约9至约12个碳原子。

[0066] 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。

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] 在一个实施方案中,所述一种或多种过碱性清净剂可以是具有20-28个碳原子、更优选20-24个碳原子的烷基的水杨酸盐。在另一个实施方案中,所述一种或多种过碱性清净剂可以是具有衍生自C₁₄₋₁₈NAO的烷基的水杨酸盐,并且按Ca含量计为润滑油组合物的小于0.05重量%、优选小于0.025重量%、更优选小于0.01重量%。

[0070] 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。

[0071] 抗磨剂

[0072] 本文公开的润滑油组合物可以包含一种或多种抗磨剂。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1)的二烷基二硫代磷酸锌

(ZDDP) :

[0073] $Zn[S-P(=S)(OR^1)(OR^2)]_2$ 式1,

[0074] 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烃基,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。ZDDP可以润滑油组合物的3重量%或更少存在(例如0.1-1.5重量%或0.5-1.0重量%)。在一个实施方案中,包含本文所述的水杨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。

[0075] 抗氧化剂

[0076] 本文公开的润滑油组合物可以包含一种或多种抗氧化剂。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。

[0077] 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。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)。

[0078] 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。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%)。

[0079] 分散剂

[0080] 本文公开的润滑油组合物可以包含一种或多种分散剂。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。

[0081] 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。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

使羟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。

[0082] 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2的聚乙烯多胺形成的聚异丁烯基琥珀酰亚胺:

[0083] $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_z\text{H}$ 式2,

[0084] 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(M_n)。例如,聚异丁烯基琥珀酰亚胺可以是衍生自 M_n 为900至2500道尔顿的聚异丁烯基的双琥珀酰亚胺。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、碳酸亚乙酯等)。

[0085] 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。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%)存在。

[0086] 泡沫抑制剂

[0087] 本文公开的润滑油组合物可包含一种或多种可破坏油中泡沫的泡沫抑制剂。合适的泡沫抑制剂或消泡抑制剂的非限制性实例包括硅油或聚二甲基硅氧烷、氟代硅氧烷、烷氧基化的脂族酸、聚醚(例如聚乙二醇)、支链聚乙烯基醚、丙烯酸烷基酯聚合物、甲基丙烯酸烷基酯聚合物、聚烷氧基胺及其组合。

[0088] 其他助添加剂

[0089] 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,润滑油组合物可与抗氧化剂、抗磨剂、清净剂如金属清净剂、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。

[0090] 在润滑油配方的制备中,通常的做法是将添加剂以10至100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。

[0091] 通常,在形成成品润滑剂,例如曲轴箱马达油中,可以用3-100,例如5-40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。

[0092] 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。

[0093] 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%、约0.01重量%至约15重量%、或约0.1重量%至约10重量%、约0.005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%、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。

[0094] 润滑粘度的油

[0095] 该具有润滑粘度的油(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。

[0096] 该具有润滑粘度的油(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。

[0097] 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。

[0098] 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。

[0099] 可用作合成油的酯还包括由C5-C12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。

[0100] 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H₂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。

[0101] 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。

[0102] 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。

[0103] 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:

[0104] 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)	
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 或 IV 类未包括的所有其他基础油			

[0106] ^(a) 第I-III类是矿物油基础油

[0107] ^(b) 根据ASTM D2007测量。

[0108] ^(c) 根据ASTM D2622、ASTM D3120、ASTM D4294或ASTM D4927测量。

[0109] ^(d) 根据ASTM D2270测量。

[0110] 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。

[0111] 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。

[0112] 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 (C) 下通常将在约2至约2000厘沱 (cSt) 的范围内。通常,用作发动机油的基础油在100°C 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等的润滑油组合物。

[0113] 润滑油组合物

[0114] 通常,本发明的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%、0.01至0.6重量%、0.01至0.5重量%、0.01至0.4重量%、0.01至0.3重量%、0.01至0.2重量%、0.01重量%至0.10重量%的硫含量水平。在一个实施方案中,本发明的润滑油组合物中的硫含量小于或等于约0.60重量%,小于或等于约0.50重量%,小于或等于约0.40重量%,小于或等于约0.30重量%,小于或等于约0.20重量%,小于或等于约0.10重量%,基于润滑油组合物的总重量。

[0115] 在一个实施方案中,本发明的润滑油组合物中的磷含量小于或等于约0.12重

量%，基于润滑油组合物的总重量，例如磷的含量为约0.01重量%至约0.12重量%。在一个实施方案中，本发明的润滑油组合物中的磷含量小于或等于约0.11重量%，基于润滑油组合物的总重量，例如磷的含量为约0.01重量%至约0.11重量%。在一个实施方案中，本发明的润滑油组合物中的磷含量小于或等于约0.10重量%，基于润滑油组合物的总重量，例如磷的含量为约0.01重量%至约0.10重量%。在一个实施方案中，本发明的润滑油组合物中的磷含量小于或等于约0.09重量%，基于润滑油组合物的总重量，例如磷的含量为约0.01重量%至约0.09重量%。在一个实施方案中，本发明的润滑油组合物中的磷含量小于或等于约0.08重量%，基于润滑油组合物的总重量，例如磷的含量为约0.01重量%至约0.08重量%。在一个实施方案中，本发明的润滑油组合物中的磷含量小于或等于约0.07重量%，基于润滑油组合物的总重量，例如磷的含量为约0.01重量%至约0.07重量%。在一个实施方案中，本发明的润滑油组合物中的磷含量小于或等于约0.05重量%，基于润滑油组合物的总重量，例如磷的含量为约0.01重量%至约0.05重量%。

[0116] 在一个实施方案中，由本发明的润滑油组合物产生的硫酸盐灰分的含量小于或等于约1.60重量%，根据ASTM D 874测定，例如硫酸化灰分的含量为约0.10至约1.60重量%。在一个实施方案中，由本发明的润滑油组合物产生的硫酸盐灰分的含量小于或等于约1.00重量%，根据ASTM D 874测定，例如硫酸化灰分的含量为约0.10至约1.00重量%。在一个实施方案中，由本发明的润滑油组合物产生的硫酸盐灰分的含量小于或等于约0.80重量%，根据ASTM D 874测定，例如硫酸化灰分的含量为约0.10至约0.80重量%。在一个实施方案中，由本发明的润滑油组合物产生的硫酸盐灰分的含量小于或等于约0.60重量%，根据ASTM D 874测定，例如硫酸化灰分的含量为约0.10至约0.60重量%。

[0117] 提供以下实施例以举例说明本公开的实施方式，但并不意图将本公开限制于所阐述的具体实施方式。除非有相反指示，否则所有份数和百分数均以重量计。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。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。

实施例

[0118] 以下实施例仅用于说明目的，并且不以任何方式限制本公开的范围。

[0119] 异构化水平 (I) 和NMR方法

[0120] 烯烃的异构化水平 (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。

[0121] 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0.3-1.01ppm) 的相对量，并由如下所示等式 (1) 定义，

[0122] $I = m / (m+n)$ 式 (1)

[0123] 其中m是化学位移在 0.3 ± 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。

[0124] 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。

[0125] 在一个实施方案中，NAO的异构化水平为约0.16，并且具有约20至约24个碳原子。

[0126] 在另一个实施方案中，NAO的异构化水平为约0.26，并且具有约20至约24个碳原

子。

[0127] 基线配方1

[0128] 制备了一种5W-40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:

[0129] (1) 碳酸亚乙酯后处理的双琥珀酰亚胺;

[0130] (2) 二烷基二硫代磷酸锌;

[0131] (3) 抗氧剂混合物;

[0132] (4) 泡沫抑制剂。

[0133] 实施例A

[0134] 使用C₂₀₋₂₄异构化的正 α -烯烃,以与美国专利No.8,993,499中基本相同的方式制备烷基化酚和烷基羟基苯甲酸钙。 α -烯烃的异构化水平为约0.16。所得的烷基羟基苯甲酸盐组分在无油基础上的TBN为约630并且Ca含量为约22.4重量%。

[0135] 实施例B

[0136] 使用C₂₀₋₂₄异构化的正 α -烯烃,以与美国专利No.8,993,499中基本相同的方式制备烷基化酚和烷基羟基苯甲酸钙。 α -烯烃的异构化水平为约0.16。所得的烷基羟基苯甲酸盐组分在无油基础上的TBN为约225并且Ca含量为约8重量%。

[0137] 比较例A

[0138] 由具有衍生自C₁₄-C₁₈ NAO的烷基的烷基化酚制备烷基羟基苯甲酸盐,并且在无油基础上的TBN为约300并且Ca含量为约10.6重量%。

[0139] 比较例B

[0140] 使用可得自CP Chem的C₂₀₋₂₈NAO,以与美国专利No.8,030,258中基本相同的方式制备烷基化苯酚和烷基羟基苯甲酸钙。所得的烷基羟基苯甲酸盐组分在无油基础上的TBN为约520并且Ca含量为约18.7重量%。

[0141] 实施例1

[0142] 向基线配方1中添加以Ca含量计0.13重量%的实施例A的烷基羟基苯甲酸钙清净剂和以Ca含量计0.05重量%的实施例B的烷基羟基苯甲酸钙清净剂。

[0143] 实施例2

[0144] 向基线配方1中添加以Ca含量计0.13重量%的实施例A的烷基羟基苯甲酸钙清净剂和以Ca含量计0.02重量%的过碱性硫化酚钙清净剂。

[0145] 实施例3

[0146] 向基线配方1中添加(9.83mmol皂)的实施例A的烷基羟基苯甲酸钙清净剂。

[0147] 比较例1

[0148] 向基线配方1中添加以Ca含量计0.13重量%的比较例B的烷基羟基苯甲酸钙清净剂和以Ca含量计0.02重量%的过碱性硫化酚钙清净剂。

[0149] 比较例2

[0150] 向基线配方1中添加(9.83mmol皂)的比较例B的烷基羟基苯甲酸钙清净剂。

[0151] HTCBT测试

[0152] ASTM D6594 HTCBT测试用于测试柴油机润滑剂以确定其腐蚀各种金属的趋势,特别是凸轮从动件和轴承中常用的铅和铜的合金。将四个铜、铅、锡和磷青铜的金属试样浸入

一定量的机油中。将油在高温(170°C)下用空气(5l/h)吹一段时间(168h)。测试完成后,将检查铜试样和压力油以分别检测腐蚀和腐蚀产物。报告了新油和压力油中铜、铅和锡的浓度以及金属浓度的相应变化。要通过测试,铅的浓度不应超过120ppm,铜的浓度不应超过20ppm。

[0153] 表2-HTCBT

浓度变化 (mg/kg)	实 施 例 1	实 施 例 2	比较例 1
铜	5	4	4
铅	106	123	124

[0155] 表3-HTCBT (皂相同的比较)

浓度变化 (mg/kg)	实 施 例 3	比较例 2
铜	3	2
铅	24	44

[0157] 基线配方2

[0158] 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:

[0159] (1) 碳酸亚乙酯后处理的双琥珀酰亚胺;

[0160] (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;

[0161] (3) 提供50ppm的钼的钼琥珀酰亚胺配合物,

[0162] (4) 烷基化二苯胺抗氧化剂;

[0163] (5) 以硅含量计5ppm的泡沫抑制剂;

[0164] (6) 9.5重量%的非分散剂OCP VII (添加剂) 和0.3重量PPD%;和

[0165] (7) 余量的第II类基础油(Chevron 220R)。

[0166] 实施例4

[0167] 向基线配方2中添加以钙含量计0.2290重量%的实施例A的烷基羟基苯甲酸钙清净剂和以镁含量计0.078重量%的C₂₀-C₂₄烷基羟基苯甲酸镁清净剂,所述C₂₀-C₂₄烷基羟基苯甲酸镁清净剂由具有0.16异构化水平的异构化NAO制备。性质:在稀释油中35重量%的TBN (mgKOH/g) = 199

[0168] 比较例3

[0169] 向基线配方2中添加以钙含量计0.2290重量%的实施例A的烷基羟基苯甲酸钙清净剂和以镁含量计0.075重量%的C₁₄-C₁₈烷基羟基苯甲酸镁清净剂,所述C₁₄-C₁₈烷基羟基苯甲酸镁清净剂由 α -烯烃制备。性质:TBN (mgKOH/g) = 236;Mg (重量%) = 5.34。

[0170] 氧化Bx测试

[0171] 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4中给出。

[0172] 表4

	实施 例 4	比较例 3
[0173] 达到 1 升的小时数	39.3	36.9

[0174] 实施例C

[0175] 使用C₂₀₋₂₄异构化的正 α -烯烃,以与美国专利No.8,993,499中基本相同的方式制备烷基化酚和烷基羟基苯甲酸钙。 α -烯烃的异构化水平为约0.16。所得的烷基羟基苯甲酸盐组分在无油基础上的TBN为约120并且Ca含量为4.2重量%。

[0176] 基线配方3

[0177] 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-30成品油:

[0178] (1) 碳酸亚乙酯后处理的双琥珀酰亚胺分散剂和硼化分散剂;

[0179] (2) 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;

[0180] (3) 提供180ppm的钼的钼琥珀酰亚胺配合物,

[0181] (4) 烷基化二苯胺抗氧化剂;

[0182] (5) 硼化的摩擦改进剂;

[0183] (5) 以硅含量计5ppm的泡沫抑制剂;

[0184] (6) 9.5重量%的非分散剂OCP VII (添加剂) 和0.3重量PPD%;和

[0185] (7) 余量的第III类基础油。

[0186] 实施例5

[0187] 向基线配方3中添加总量为0.2230重量%的实施例A的烷基羟基苯甲酸钙(32.3mMol)和实施例C(23.3mMol)的混合物。

[0188] 实施例6

[0189] 向配方基线3中添加总量为0.2300重量%的实施例C(23.3mMol)的烷基羟基苯甲酸钙和衍生自C₂₀₋₂₄ NAO的HOB磺酸盐(31.7mMol)的混合物。

[0190] 比较例4

[0191] 向基线配方3中添加总量为0.2230重量%的在无油基础上具有135的TBN的衍生自C₂₀₋₂₈ NAO的烷基羟基苯甲酸钙(24.1mMol)和比较例B(31.6mMol)的混合物。

[0192] 比较例5

[0193] 向基线配方3中添加总量为0.2300重量%的在无油基础上具有135的TBN的衍生自C₂₀₋₂₈ NAO的烷基羟基苯甲酸钙(27.7mMol)和衍生自C₂₀₋₂₄ NAO的HOB磺酸盐(29.6mMol)的混合物。

[0194] 基线配方4

[0195] 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-40成品油:

[0196] (1) 碳酸亚乙酯后处理的双琥珀酰亚胺分散剂和硼化分散剂;

[0197] (2) 以磷含量计为740ppm的仲二烷基二硫代磷酸锌;

[0198] (3) 硼化的硼酸盐、LOB磺酸盐和MOB酚盐的混合物;

[0199] (4) 提供90ppm的钼的钼琥珀酰亚胺配合物,

[0200] (5) 烷基化二苯胺和受阻酚抗氧化剂;

[0201] (6) 以硅含量计5ppm的泡沫抑制剂;

[0202] (7) 13.5重量%的非分散剂OCP VII (添加剂) 和0.3重量PPD%;和

[0203] (8) 余量的第III类基础油。

[0204] 实施例7

[0205] 向基线配方4中加入实施例A的烷基羟基苯甲酸钙 (27mMol)。

[0206] 比较例6

[0207] 向基线配方4中加入比较例B的烷基羟基苯甲酸钙 (27mMol)。

[0208] ASTM D4684微型旋转粘度计测试 (MRV)

[0209] 在该试验中,在微型旋转粘度计槽 (cell) 中,首先将测试油加热,并然后冷却至测试温度,在该情况下为-40°C。每个槽含有校准的转子-定子装置 (set),其中转子通过围绕转子轴转动并且与砝码连接 (weight) 的弦 (string) 进行旋转。以10g砝码开始将一系列递增的砝码施加到所述弦上直到出现旋转以确定屈服应力。结果以<所施加的力的屈服应力 (以帕计) 进行报告。然后施加150g砝码以确定所述油的表观粘度。表观粘度越大,则所述油将越不可能连续并充分地供给到油泵入口。结果按以厘泊计的粘度进行报告。

[0210] 在下表4中给出了各种润滑油组合物的MRV测试结果。

[0211] 表4

	比较例 4	实施例 5	比较例 5	实施例 6
[0212] 屈服应力(-40 °C) Pa	>350	<140	>350	<140
粘度 (-40 °C) cP (<60,000)	冻住	33,800	冻住	43,100

[0213] 表5

	比较例6	实施例7
[0214] 屈服应力(-40°C) Pa	>35	<35
粘度 (-40°C) cP (<60,000)	27,000	20,900

[0215] 从这些实施例中清楚地看出,用本发明的烷基羟基苯甲酸盐清净剂配制的润滑油的性能好于或优于含有不是衍生自具有约10至约40个碳原子的异构化NAO的烷基羟基苯甲酸盐的配方。