

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01139486.2

[43] 公开日 2002 年 7 月 3 日

[11] 公开号 CN 1356384A

[22] 申请日 2001.11.27 [21] 申请号 01139486.2

[30] 优先权

[32] 2000.11.27 [33] EP [31] 00204222.4

[71] 申请人 英菲诺姆国际有限公司

地址 英国牛津郡

[72] 发明人 L·查姆巴德 A·邓恩

T·加纳

[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

代理人 王 杰

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 润滑油组合物

[57] 摘要

一种用于柱塞式船舶柴油发动机的润滑油组合物。该润滑油组合物包含一种下列物质的混合物：(A)一种润滑粘度的油，占较多的量；和(B)一种油溶性络合物高碱性金属洗涤剂添加剂，占较少的量。该组合物基本上不含分散剂，或含有以组合物质量计的 1 质量% 或少于 1 质量%，优选少于 0.5 质量% 的分散剂；且组合物的 TBN 值在 3.5 - 100，优选在 8 - 100。

权利要求书

1. 一种用于四冲程柱塞式中速压缩点燃船舶发动机的润滑油组合物，其包含一种下列物质的混合物：

(A) 一种润滑粘度的油，占较多的量；和

(B) 一种油溶性高碱性金属洗涤剂添加剂，占较少的量，其以一种络合物的形式存在，在该络合物中用一种以上的表面活性剂来稳定洗涤剂基本原料；

该组合物基本上不含分散剂，或含有基于组合物质量的 1 质量% 或少于 1 质量%，优选少于 0.5 质量% 的分散剂；且组合物的 TBN 值在 3.5-100，优选在 8-100。

2. 根据权利要求 1 中所述的组合物，其中 (B) 中至少有一种表面活性剂是水杨酸盐。

3. 根据权利要求 2 所述的组合物，其中 (B) 中另一种表面活性剂为酚盐。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的组合物，其中 (B) 中的金属洗涤剂是钙洗涤剂。

5. 根据权利要求 4 所述的组合物，进一步包含含有残余燃料的燃油，其占较少的量。

6. 根据权利要求 1-4 任一项所定义的润滑油组合物中的添加剂 (B) 的用途，其中润滑油组合物中不含分散剂或含有 1 质量%，或少于 1 质量%，优选少于 0.5 质量% 的分散剂，该分散剂是为了当上述组合物被用在中速四冲程柱塞式压缩点燃船舶发动机时，控制活塞顶下的沉积物。

7. 一种润滑中速四冲程柱塞式压缩点燃船舶发动机的方法，其中包含将权利要求 1-5 中任一项所述的润滑油组合物用于上述发动机。

说明书

润滑油组合物

本发明涉及一种适于用作中速四冲程柱塞式压缩点燃(柴油)船舶发动机的润滑油组合物。

“船舶”这个词并不将发动机局限于用在水上船舶;正如本领域中所公知的,其也包含用于辅助发电和用于上述发电类型的主推进固定式陆基发动机。

用于柱塞式发动机的润滑油组合物(或润滑剂)是公知的,也可以称作柱塞发动机油或 TPEO's。已知它们包含作为添加剂以提高其性能的无灰分散剂和高碱性洗涤剂。

EP-A-0-662 508 公开了一种包含 TBN 大于 300 的烃基取代的酚盐浓缩物,和烃基取代的水杨酸盐及烃基取代的磺酸盐中的至少一种的组合物的用途。该组合物还包含一种可以使发动机各部位形成的沉淀最少的分散剂。

EP-A-0-662 508 讲述了对几种添加剂的需求,这在价格敏感时增加了成本。现在已惊奇地发现,不含分散剂或含很少分散剂的 TPEO(其中的金属洗涤剂为络合洗涤剂)具有极好的柱塞洁净性能。

因此,本发明的第一个方面是一种用于中速四冲程柱塞式压缩点燃(柴油)船舶发动机的润滑油组合物,其包含一种下列物质的混合物:

- (A) 一种润滑粘度的油,占较多的量;和
- (B) 一种油溶性高碱性金属洗涤剂添加剂,占较少的量,以一种络合物的形式存在,在该络合物中,用一种以上的表面活性剂来稳定洗涤剂基本原料;

该组合物基本上不含分散剂,或含有以组合物质量计为 1 质量%或少于 1 质量%,优选少于 0.5 质量%的分散剂;且组合物的 TBN 值在 3.5-100,优选在 8-100。

本发明的第二方面是如本发明第一方面所定义的润滑油组合物中添

加剂 (B) 的用途, 其中润滑油组合物中不含分散剂或含有 1 质量%, 或少于 1 质量%, 优选少于 0.5 质量% 的分散剂, 该分散剂是为了当上述组合物被用在中速四冲程柱塞式压缩点燃船舶发动机时, 控制活塞顶下 (undercrown) 的沉积物。

本发明的第三方面是一种润滑中速四冲程柱塞式压缩点燃船舶发动机的方法, 其包括将本发明第一方面所述的润滑油组合物用于发动机。

“较多量”指的是超过组合物的 50 质量%。

“较少量”指的是少于组合物的 50 质量%, 两者就上述添加剂和组合物中所有添加剂的总质量而言, 被称作添加剂或多种添加剂的有效成分。

“包含或含有”或同源词单独地或共同地特指具有全部或部分的所述特点、步骤, 但不排除还具有全部的、部分的或其组合的一种或多种其它特点、步骤。

“TBN” (总碱值) 如可通过 ASTM D 2896 测定, 粘度指数的定义如可见 ASTM D2270 中的定义。

下面将更详细地讨论本发明的特点。

船舶柴油发动机

本发明的润滑油组合物可适用于发动机速度为 200 - 2000rpm, 例如 400 - 1000rpm 和每油缸制动马力 (BHP) 为 50 - 5000, 例如高达 3000, 优选为 100 - 2000 或 100 - 3000 的四冲程柱塞发动机。

润滑油组合物

如所述的, 该润滑油组合物的 TBN 值的范围为 3.5 - 100, 优选为 8 - 100, 且更优选为 10 - 60。优选地, 该润滑油组合物的粘度指数至少为 90, 更优选至少为 95, 且至多为 140, 例如 120, 优选至多为 110。优选的粘度指数在 95 - 115 的范围内。

例如在 100℃ 时, 润滑剂组合物可以具有至少 $9\text{mm}^2\text{s}^{-1}$, 优选至少 $13\text{mm}^2\text{s}^{-1}$, 更优选 $14 - 24\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ 范围内的, 例如 $14 - 22\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ 的运动粘度 (如可通过 ASTM D 445 测定)。

在使用中组合物也会被燃料, 例如少量残留燃料所污染, 燃料中沥青质的存在会带来清洁问题。本发明也可以减轻这个问题。

(A) 润滑粘度的油

润滑粘度的油（有时称作润滑油）可以是任何适用于柱塞发动机润滑的油。该润滑油合适地可以是动物、蔬菜或矿物油。合适的润滑油是石油衍生得到的润滑油，例如环烷基、链烷基或混合基油。此外，该润滑油也可以是合成润滑油。合适的合成润滑油包含合成酯润滑油，该油包含二酯，例如己二酸二辛酯，癸二酸二辛酯和己二酸三癸酯，或聚合烃润滑油，例如液体聚异丁烯和聚- α -烯烃。通常使用矿物油。该润滑油通常可以包含 60 质量%以上，典型地 70 质量%以上的上述组分，和典型地在 100℃ 时具有 2 到 40 mm^2s^{-1} ，例如 3 到 15 mm^2s^{-1} 的运动粘度，和 80 到 100，例如 90 到 95 的粘度指数。

另一类润滑油是加氢裂化油，在氢气存在下，在高温和中压下，精炼过程进一步使中间的和重的馏份裂解。加氢裂化油在 100℃ 时运动粘度典型为 2 到 40 mm^2s^{-1} ，例如 3 到 15 mm^2s^{-1} ，和粘度指数典型地为 100 - 110，例如 105 - 108。

这里使用的术语“光亮油”指进行了溶剂萃取，从真空残油中脱除了沥青产物的基油，该基油通常在 100℃ 时的运动粘度为 28 - 36 mm^2s^{-1} ，且典型的使用量低于以润滑油质量计的 30 质量%，优选低于 20 质量%，更优选低于 15 质量%，最优选低于 10 质量%，例如低于 5 质量%。

组合物完全不含分散剂、或基本不含分散剂或含有 1 质量%或少于 1 质量%，优选少于 0.5 质量%的分散剂。更优选地，组合物含有少于 0.4 质量%，更优选少于 0.3 质量%，再优选少于 0.2 质量%，甚至更优选少于 0.1 质量%和最优选少于 0.01 质量%的分散剂。分散剂是一种用于润滑组合物的添加剂，其主要作用是使固体和液体污染物悬浮在悬浮液中，由此在减少淤渣沉积的同时可钝化这些污染物和减少发动机沉积物。因此，例如，分散剂存在于在润滑油的使用过程中氧化形成的悬浮非油溶性物质中，这样阻止了发动机金属部件上的淤渣絮凝和沉降或沉积。

组合物优选包含至少 0.015%，优选至少 0.011%，更优选至少 0.007%，甚至更优选至少 0.004%，和最优选至少 0.0004% 质量的氮。

一类值得注意的分散剂是“无灰的”，即一种相对于含有金属且会产

生灰的物质而言燃烧时基本不会产生灰的非金属有机物。无灰分散剂含有带有极性端基的长链烃，极性是由内含的例如 O、P、或 N 原子产生的。烃是使物质具有油溶性的亲油基团，含有例如 40 - 500 个碳原子。因此无灰分散剂可以包含带有能够与要分散的颗粒连接起来的官能团的油溶性聚烃主链。

(B) 高碱性金属洗涤剂

洗涤剂为一种减少发动机中柱塞沉积物，例如高温漆和胶膜沉积物的形成的添加剂。它具有酸中和性，能够使悬浮液中的固体保持很好的隔离状态。它基于金属“皂”，其为酸性有机化合物的金属盐，有时也指表面活性剂。

洗涤剂包含带有长的疏水末端的极性端基，极性端基包含化合物中的酸性金属盐。通过将过量金属化合物，例如氧化物或氢氧化物与酸性气体，例如二氧化碳反应得到包含作为金属基（例如，碳酸盐）胶束外层的中和洗涤剂的高碱性洗涤剂来引入大量的金属基。本发明的高碱性洗涤剂的 TBN 值在 200 - 500，优选在 250 - 400 的范围内。

如上所述，洗涤剂以络合物的形式存在，其中碱性物质通过一种以上的表面活性剂稳定。因此，络合物与两种或多种单独的高碱性洗涤剂的混合物不同，这种混合物的例子是一种高碱性水杨酸盐洗涤剂与一种高碱性酚盐洗涤剂的混合物。

现有技术描述了高碱性络合物洗涤剂的例子。例如，申请号为 97 / 6643 / 4 / 5 / 6 和 7 的国际专利申请公开了通过用一种碱金属化合物中和一种以上酸性有机化合物的混合物，然后再高碱性化制得的杂化络合物。这样，大量的表面活性剂稳定了单个的碱性洗涤剂胶束。

EP-A-0 750 659 公开了一种通过对苯酚钙进行羧化，然后将水杨酸钙和苯酚钙的混合物硫化和高碱性化制得的水杨酸苯酚钙络合物。这种络合物可以称作“phenalate”。

金属可以是碱或碱土金属，例如，钠、锂、钙、和镁。优选为钙。

可使用的表面活性剂包括有机羧酸盐，例如非硫化的或硫化的水杨酸盐；硫酸盐；非硫化的或硫化的苯酚盐；硫代膦酸盐；和环烷酸盐。例

如，表面活性剂可以是水杨酸盐和酚盐。

用于高碱性金属洗涤剂表面活性剂体系的表面活性剂可以包含至少一个烃基，例如作为芳环上的一个取代基。此处术语“烃基”是指相关基团主要由氢和碳原子组成，借助于碳原子链接到分子的剩余部分，但不排除含有不足以改变基团的基本烃特征的比例的其它原子或基团的存在。有利地，根据本发明使用的表面活性剂中的烃基是脂族基团，优选烷基或亚烷基，特别是烷基，其可以是直链或支链的。表面活性剂中的碳原子总数应至少足以提供所需的油溶性。

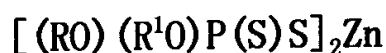
络合物洗涤剂的以润滑油组合物质量计的用量范围可以在 0.1 - 30 质量%，优选 2 - 15 质量% 或 2 - 20 质量%。

本领域公知的其它的添加剂可以用于本发明的润滑油组合物。例如，这些添加剂可以包含非络合物洗涤剂的其它高碱性金属洗涤剂，例如碱土金属（例如钙或镁）的酚盐或水杨酸盐；抗磨耗剂；抗氧化剂；倾点抑制剂；消泡剂；和 / 或破乳剂。其中，抗磨耗剂将在下面进一步详细描述。

抗磨耗添加剂

二烃基二硫代磷酸金属盐构成了一类公知的抗磨耗添加剂。二烃基二硫代磷酸金属盐中的金属可以是碱或碱土金属，或铝、铅、锡、钼、镁、镍或铜。优选为锌盐，其含量优选在润滑油组合物总质量的 0.1-1.5 质量%，优选地在 0.5-1.3 质量%。其可以根据现有技术制得，首先，通常是将一种或多种醇与 P_2O_5 反应生成二烃基二硫代磷酸（DDPA），然后用锌化合物中和生成的 DDPA。例如，二硫代磷酸可以由伯醇和叔醇的反应混合物制得。此外，多元二硫代磷酸可以被制成含有的烃基完全为叔烃基和完全为伯烃基。可以使用任何碱性和中性锌化合物制备锌盐，但最常用的是氧化物、氢氧化物和碳酸盐。由于在中和反应中使用了过量的碱性锌化合物，所以市售的添加剂中常含有过量的锌。

优选的二烃基二硫代磷酸盐是油溶性的二烃基二硫代磷酸盐，可用下式表示：



其中 R 和 R¹ 可以是含有 1-18, 优选 2-12 个碳原子的相同或不同的烃基, 包含例如烷基、链烯基、芳基、芳烷基、烷芳基和脂环基。特别优选的 R 和 R¹ 基是 2-8 个碳原子的烷基。因此, 例如该基团可以是乙基、正丙基、1-丙基、正丁基、1-丁基、仲丁基、戊基、正己基、1-己基、正辛基、癸基、十二烷基、十八烷基、2-乙烯基己基、苯基、丁苯基、环己基、甲基环戊基、丙烯基、丁烯基。为了获得油溶性, 二硫代磷酸中 (即在 R 和 R¹ 中) 总的碳原子数通常为 5 或更多。二烃基二硫代磷酸锌因而可以包含二烷基二硫代磷酸锌。

制备一种或多种包含一种或多种添加剂的添加剂包装 (package) 或浓缩物是需要的, 尽管不是必要的, 其中可以将添加物 (B) 或其它添加剂 (如果被提供) 同时加入到润滑粘度的油 (或基油) 中, 以形成润滑油组合物。通过加入溶剂和在温和加热下搅拌, 可以使添加剂包装容易地溶于润滑油中, 但这不是必要的。典型地, 将添加剂包装配制成包含当添加剂组合物与预定量的基润滑剂混合时提供所需的浓度的, 和/或在最终配方中起预定作用的适量的添加剂。因此, 添加剂 (B) 和其它添加剂 (如果提供的话), 可以与其它所需的添加剂一起与少量的基油或其它相容的溶剂混合, 形成一种包含活性组分的添加剂包装, 其中所述活性组分基于添加剂包装的量为, 例如 2.5~90 质量%, 优选 5~75 质量%, 最优选 8~60 质量% 的合适的比例, 其余为基油。

最终配方可典型地包含 5-40 质量% 的添加剂包装, 其余为基油。

这里使用的术语“活性组分” (a. i.) 是指未稀释的添加剂材料。

这里使用的术语‘油溶性的’或‘油可分散的’没有必要指明该化合物或添加剂是可溶的、可混溶的或能以任意比例悬浮在基油中。然而, 这确实意味着它们例如是可溶的或在油中是稳定分散的, 其程度足以在油的使用环境中起到它们预定的作用。此外, 如果需要另外混入其它添加剂也可使特定添加剂以更高的量混入。

本发明的润滑剂组合物包含在混合前或混合后能够或不能保持其同样化学性质的前述定义过的单一 (即, 单独的) 组分。

实施例

下列实施例对本发明进行举例说明，但并不只限于此。

组分

实施例中所用的组分如下：

高碱性金属洗涤剂

B1 - TBN 为 168 的水杨酸钙

B2 - TBN 为 280 的水杨酸钙

B3 - TBN 为 300 的水杨酸钙

B4 - TBN 为 250 的苯酚钙

B5 - TBN 为 270 的水杨酸 / 苯酚钙络合物，其是通过将水杨酸钙和苯酚钙混合物硫化，然后再高碱性化制得的，如 EP-A-750 659 中所述。

B6 - TBN 为 325 的水杨酸 / 苯酚钙杂化络合物，其是通过将水杨酸、苯酚和碱性钙化合物的混合物高碱性化制得的，如申请公开号为 9746643 / 4 / 5 / 6 和 7 的国际专利申请中所述。

分散剂

D - 聚异丁烯琥珀酰亚胺

润滑剂组合物和测试

润滑剂组合物，如柱塞船舶柴油机润滑油，可通过将一种或多种 B1 - B6 的组分基本原料与任选分散剂 (D) 混合来制备。在高温下进行混合。制备了四种组合物，其中两种 (油 1 和油 2) 是本发明的油，两种 (参比油 1 和油 2) 是用作对比的。为了比较，也对参比油 3，一种市售的柱塞船舶柴油机润滑油，进行了测定。所有五种油的 TBN 值都为 30；它们包含下列添加剂，其中钩表示存在添加剂：

油	B1	B2	B3	B4	B5 *	B6 *	D
油 1			√			√	
油 2						√	
参比油 1	√			√			
参比油 2	√	√		√			√
参比油 3					√		√

D, 当含有时, 超过油量的 1 质量%,

*表示络合物洗涤剂。

每一种油包含如此处所述的其它添加组分。

用每种油来润滑使用柴油机的实验室用单缸履带 / AVL 1Y540 试验发动机，并在稳定的速率和加载的条件下（1400rpm，BMEP18.2bar）运行 96 小时，来测试每种油。在测试结束时，将发动机的活塞卸载下来，并根据 CRC 第 18 号手册（1991）中的名为“改性 CRC 柴油机活塞检定方法（Modified CRC Diesel Piston Rating Method）”的第 V 章中所述的 CRC 检定程序来进行目测鉴定。

鉴定每种油对活塞顶下的洁净程度。这一区域特别容易堆积沉积物，因此该区域对评估润滑剂性能特别重要。

每次测试结束后，清洗活塞，将其重新装入发动机中，并用溶剂冲洗上述发动机。

结果

下表对以重量减少表示的结果进行了概述。值越低表示性能越高。

油	顶下
油 1	108.4
油 2	114.1
参比油 1	192
参比油 2	193.5*（标准：9.19）
参比油 3	235.9

* 三次测试的平均值。其它都是单次测试结果。

结果表明本发明的两种油在活塞顶下区域具有优越性。