

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2012年12月13日 (13.12.2012)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2012/167530 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 51/41 (2006.01) C10M 129/54 (2006.01)
C07C 65/05 (2006.01) C10N 30/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2011/081332
- (22) 国际申请日: 2011年10月26日 (26.10.2011)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201110153256.2 2011年6月9日 (09.06.2011) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): **无锡南方石油添加剂有限公司 (WUXI SOUTH PETROLEUM ADDITIVE CO., LTD)** [CN/CN]; 中国江苏省无锡市惠山区洛社镇石塘湾大桥路48号, Jiangsu 214185 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): **缪金清 (LIAO, Jinqing)** [CN/CN]; 中国江苏省无锡市惠山区洛社镇石塘湾大桥路48号, Jiangsu 214185 (CN)。 **史争鸣 (SHI, Zhengming)** [CN/CN]; 中国江苏省无锡市惠山区洛社镇石塘湾大桥路48号, Jiangsu 214185 (CN)。
- (74) 代理人: **北京品源专利代理有限公司 (BEYOND ATTORNEYS AT LAW)**; 中国北京市海淀区莲花池东路39号西金大厦6层, Beijing 100036 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: CLEANING AGENT FOR LUBRICATING OIL AND PRODUCTION PROCESS THEREOF

(54) 发明名称: 一种润滑油清净剂及其生产工艺

(57) Abstract: The present invention relates to a cleaning agent for a lubricating oil and the production process thereof, and a process method for producing an additive for a lubricating oil having a TBN of from about 100 to about 400, the process method comprising reacting the following components at a relatively high temperature: component (A), an alkyl salicylic acid or alkyl salicylate; component (B), an alkaline earth metal base, which can be added in one batch or in multiple batches during the reaction; component (C), at least one compound thereof is (i) an alcohol or (ii) a carboxylic acid or anhydride; component (D), a foundational oil; component (E), carbon dioxide, which is introduced after completely adding component (B) or after adding each batch of component (B). Low boiling point solvent is removed from the reaction mixture under vacuum after the mixture is highly alkalinized, and then a bright and clear liquid product is obtained by filtration.

(57) 摘要: 本发明涉及一种润滑油清净剂及其生产工艺, 一种生产 TBN 从大约 100 到大约 400 的润滑油添加剂的工艺方法, 所述工艺方法包括在较高的温度下使如下组分反应: 组份 (A) 一种烷基水杨酸或烷基水杨酸酯; 组份 (B) 一种碱土金属类碱, 可以一次性添加完或在反应过程中分多次添加; 组份 (C) 至少有一种化合物是 (i) 醇 (ii) 羧酸或酸酐; 组份 (D) 基础油; 组份 (E) 二氧化碳, 在组份 (B) 加完后通入或每加一次组份 (B) 后通入; 高碱化后反应混合物在真空下脱去低沸点溶剂, 然后过滤得到明亮、清澈的液体产品。



WO 2012/167530 A1

说明书

一种润滑油清净剂及其生产工艺

技术领域

本发明涉及一种用于生产润滑油使用中的添加剂及其生产方法，具体涉及一种润滑油碱土高碱性洗涤剂及其生产方法，更具体而言涉及一种润滑油清净剂及其生产方法。

背景技术

在润滑油的生产过程中，为使润滑剂得到某种新的特性或改善润滑剂中已有的一些特性，往往在润滑油基础油中添加各种添加剂，比如极压剂、清净剂、分散剂、抗氧化剂、增粘剂等。在种类繁多的润滑油用添加剂中，清净剂用途十分广泛，在润滑油添加剂中占有很大的比重。

清净剂是一种具有表面活性的物质，它能吸附润滑油中的固体颗粒污染物，并使污染物悬浮于润滑油的表面，以确保参加润滑循环的油是清净的，以减少高温与漆膜的形成，从而使得润滑油能将其氧化后生成的胶状物、积炭等不溶物或悬浮在油中，形成稳定的胶体状态而不易沉积在部件上，或者将已沉积在发动机部件上的胶状物、积炭等，通过润滑油洗涤作用于洗涤下来。由于上述物质能同时起到分散剂的作用，因此采用上述物质的清净剂又名清净分散剂。

现有的润滑油清净剂主要有低碱值合成烷基苯磺酸钙、高碱值线型烷基苯合成磺酸钙、长链线型烷基苯高碱值合成磺酸钙、高碱值合成二烷基苯磺酸钙、长链线型烷基苯高碱值合成磺酸镁、高碱值硫化烷基酚钙、聚异丁烯基丁二酰亚胺、硼化聚异丁烯基丁二酰亚胺、高分子量聚异丁烯基丁二酰亚胺、硼化高分子量聚异丁烯基丁二酰亚胺等。

在现有技术中，使用有机羧酸的碱土金属盐类化合物作为润滑油添加剂是已知的。所述有机羧酸的碱土金属盐有分散性，有助于确保发动机汽缸内侧保持清洁，对活塞和活塞的凹槽沉积碳物有抵消作用，从而防止活塞环粘，因此其可以作为润滑油清净剂（清净分散剂）使用。

有机酸的碱性（或高碱性）碱土金属盐类的制备工艺也是已知工艺。过碱化提供了一个碱性储备，因此当有机酸的碱性（或高碱性）碱土金属盐作为润滑油成分时，其能与引擎工作过程中形成的酸性化合物发生中和反应。因此，任何可能出现的污泥由于有机酸碱土金属盐的分散性被分散，而能加速污泥形成的酸性物质会被中和。

高碱性水杨酸是通过过碱化相应的烷基水杨酸或烷基水杨酸甲酯来制备的。所述烷基基团通常具有大于约 14 个碳原子的长链烷基，以达到足够的油溶性。烷基水杨酸的传统制备方法是先烷基化苯酚，形成烷基苯酚，然后经科尔贝-施密特反应碳酸化形成烷基水杨酸；或用 α -烯烃在催化剂催化下，比如硫酸、甲烷磺酸、酸性白土等，直接烷基化水杨酸或水杨酸甲酯形成。

美国专利 US 1998750 A 公开了水杨酸与任何有 5 至 7 个碳原子的非芳香族一元醇缩合，或水杨酸与任何能够在硫酸存在下形成戊基、己基、环己基、庚基化合物的缩合，以形成烷基水杨酸。

美国专利 US 3372116 A 公开了碱性水杨酸的制备方法，该方法在 25°C 和回流温度之间，用 (A) 碳氢化合物取代的苯酚或中性碱金属或碱土金属的水杨酸盐，(B) 大约 1-10 当量每当量 (A) 的碱性钙，和 (C) 二氧化碳，在相当于约 0.002-0.2 当量的含有约 100 碳原子羧酸或碱金属，碱土金属盐类每当量所述的碱性钙存在下反应，获得碱性水杨酸。

美国专利 US 4810398 A 公开了一种混合羧酸的碱性碱土金属有机盐的制备方法。所述制备方法包括：(a) 在烃类溶剂中准备：一当量有机混合物混合羧酸，和一个当量以上的碱土金属氢氧化物和/或氧化物；(b) 在混合物中引入相当于每当量过剩的碱土金属至少 0.5 当量的二氧化碳；及(c) 除去残余固体物和水层，如果有的话。混合有机羧酸包括一个含 C8-C30 的烷基水杨酸和一个或多个羧酸，所述羧酸中烷基可以是支链的，其含 4 到 40 个碳原子。这种混合羧酸有机盐具有分散性能，适合在润滑油和燃料中使用。

美国专利 US 4869837 A 公开了一种混合羧酸的碱性碱土金属有机盐的制备方法。所述制备方法包括：(a) 在烃类溶剂中准备一当量有机混合物混合羧酸，和一个当量以上的碱土金属氢氧化物和/或氧化物；(b) 在混合物中引入相当于每当量过剩的碱土金属至少 0.5 当量的二氧化碳；及(c) 除去残余固体物和水层，如果有的话。混合有机羧酸包括一个含油溶性烷基水杨酸和一个或多个取代琥珀酸或琥珀酐，其中的烷基数均分子量为 120 至 5000。

美国专利 US 4876020 A 公开了一种润滑油配方，所述润滑油包括一润滑油基础油，一个或多个高碱性的碱土金属的芳香羧酸盐，和具有分子量从 150 到 1500 的聚烷氧基醇类的稳定剂。

美国专利 US 5049685 A 公开了一种据说在水、有机溶剂或有机高分子物质中有很好的溶解性的取代的水杨酸及其盐。所述取代的水杨酸及其盐是很好的杀菌，能杀灭微生物化合物，同时对聚合物或记录材料显色剂有稳定作用。

美国专利 US 5415792 A 公开了用于润滑油添加剂的高碱性烷基水杨酸成分。所述高碱性烷基水杨酸成分使润滑油具备去污力和分散性，并能提供碱值储备。

美国专利 US 5434293 A 公开了一种使用固体酸烷基化催化剂来烷基化烷基水杨酸的方法。在所述方法中，烷基化原料和烷基水杨酸的摩尔量大致相等。

美国专利 US 5451331 A 公开了一种生产总碱值大于 300 润滑油添加剂的工艺。所述工艺包含在高温下反应烷基水杨酸、碱土金属碱、润滑油、二氧化碳和醇的反应过程，在所述工艺中，必须使用无机卤化物或链烷酸铵盐。

美国专利 US 5458790 A 公开了一种具有总碱值大于 300 的润滑油添加剂。所述添加剂含有反应修饰的润滑油可溶性高碱性碱土金属烷基水杨酸，其主要含有：(a) 醛，(b) 相当于添加剂 2 至 40% 重量的，至少 (i) 有一种羧酸，或 (ii) 一种含 36 至 100 个碳原子的双-或聚-羧酸或酸酐、酰氯或酯，和润滑油。

美国专利 US 5652203 A 公开了一种润滑油添加剂的制备工艺。在所述工艺中，一种芳香族羧酸酯先与烯烃进行环烷基化反应，然后和二价金属的氧化物或氢氧化物或醇化物以及和二氧化碳反应，再从反应混合物清除反应中形成的水和/或醇。与传统市售的添加剂相比，该润滑油添加剂提供了极好的氧化稳定性、低炭化性和清洁度。

美国专利 US 5734078 A 公开了一种烷基水杨酸生产工艺。所述烷基水杨酸具有取代烷基，该取代烷基至少有 6 个碳原子，其是由水杨酸与至少含 6 个碳原子的烯烃在高温下用硫酸为催化剂制得。所述烷基水杨酸在 50-100°C 下和有溶剂存在下过碱化。

美国专利 US 5792735 公开了一种适用于低速或中速柴油发动机使用的润滑油组成。所述组成包含燃料油和一些含总碱值大于 300 的烷基取代酚盐，和至少一种烷基取代水杨酸盐，和一种烷基替代磺酸盐，以及润滑油成分。所述烷基取代酚盐最好是通过一个分子式为 $RCHR_1CO_2H$ 改性的，其中 R 为 C10-C24 的烷

基, R_1 是氢或为 C1-C4 的烷基, 例如硬脂酸。

美国专利 US 6034039 A 公开了一种能够提供更好的沉积控制和曲轴箱润滑油腐蚀保护的复合清净剂。润滑油组合物含有至少两种金属清净剂的混合物, 清净剂 (a) 是一种金属酚盐、磺酸盐、水杨酸盐、环烷酸盐或羧酸盐, 清净剂 (b) 是一种钙高碱性清净剂, 其含有由至少两种表面活性剂衍生的表面活性剂体系, 其中的至少一种是硫化的或未硫化的酚或其衍生物, 另一种或至少另一种是非酚表面活性剂, 按此处所述, 所测定的在表面活性剂体系中的所述酚的比例是至少 45wt%, 该高碱性清净剂的 TBN: %表面活性剂的比率至少为 14, 优选是至少 15, 特别是至少 19。

美国专利 US 6200936 A 公开了含水杨酸的芳烃及其高碱化产品的工艺及其作为润滑油添加剂的使用。

美国专利 US 6348438 A 公开了高碱性单芳香环烃基水杨酸碱土金属盐的制备方法, 所述高碱性单芳香环烃基水杨酸碱土金属盐是由过碱化的单一的芳香环烃基水杨酸的混合物、至少一个溶剂、金属氢氧化物和烷基多元醇碱土金属氢氧化物与二氧化碳反应制得, 所述烷基多元醇的烷基含一到五个碳原子。在过碱化之前、期间或之后, 用长链羧酸对高碱性金属单芳香环烃基水杨酸进行处理, 形成单芳香环烃基水杨酸-羧酸盐。

美国专利 US 6596038 A 和 US 6802874 A 公开了一种线性化合物低聚物或高聚物, 其含有未取代或取代酚, 和未取代或取代的水杨酸, 及其合成工艺。所述化合物是有用的润滑剂和燃料添加剂, 这些化合物的金属盐则是有用的润滑油添加剂。

美国专利 US 6599867 A 公开了含有机芳香羧酸类的高碱性清净剂, 比如烃

基水杨酸盐，作为润滑油添加剂使用。所述高碱性清净剂有 200 或更大的总碱值，70wt % 或更高的有效成分，在 100℃ 时的运动粘度小于 1000mm²/s 和碱度指数 (BI) 小于 13。

美国专利 US 7009072 A 公开了用 C14 或更高的线性 α -烯烃烷基化水杨酸来生产油溶性烷基水杨酸，该油溶性烷基水杨酸随后用石灰中和，再用甲醇作为促进剂，用烃类做溶剂，小于 60℃ 或接近甲醇的沸点的条件下，通二氧化碳过碱化，经过滤和脱除烃类溶剂得到高碱性油溶性烷基水杨酸产品。

美国专利 US 7045654 A 公开了一种烷基水杨酸生产工艺。所述工艺包括在高温下，在一个全氟烷基磺酸、烷基磺酸或酸性粘土做催化剂的条件下，水杨酸与至少有四个碳原子的烯烃反应。

美国专利 US 7087557 A 公开了具有抗氧化性能的苯乙烯化水杨酸盐作为添加剂使用。在用甲醇做促进剂的条件下，进行中和反应和过碱化反应，得到高碱性苯乙烯化水杨酸钙或其镁盐。

美国专利 US 7456136 A 公开了一种线性化合物及其金属盐或含硼金属盐类化合物，其包含一个或多个含羧基酚或其衍生物单位，一个或多个平均至少 C18 烷基取代的羟基芳烃或其衍生物单位，所述单位用一个或多个二价基团桥连接。其还公开了包含线性化合物或金属盐和有机稀释剂的浓缩液，以及一种包含少量线性化合物或其金属盐类化合物和大量的润滑基础油的润滑油的组成。

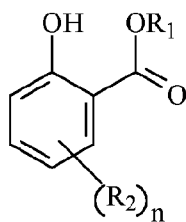
尽管现有技术公开了上述种类的润滑油清净剂，但在上述清净剂的制备过程中，需要使用无机卤化物或链烷酸铵盐，并且制备过程中须使用烃类溶剂，因此其残炭值较高。

发明内容

本发明针对现有技术的不足，提供了一种润滑油所使用的烷基水杨酸碱土金属盐清净剂及其生产工艺。

本发明的烷基水杨酸碱土金属盐以油溶性烷基水杨酸或烷基水杨酸盐为原料，将其混入矿物油稀释剂（SN 150），加入接近等当量的 CaO，然后将混合物加热到 120℃，在此温度下缓缓滴加入乙二醇，搅拌中和烷基水杨酸，随后通入干燥氮气来驱除反应物中所有生成的水，然后分批加入更多 CaO 和乙二醇，并同时通入二氧化碳。

例如，本发明中使用一种在中和或高碱化之前具有以下特定分子结构式的烷基水杨酸或烷基水杨酸酯：



所述 R₁ 是氢或包含 1 到 3 个碳原子的烷基，

所述 R₂ 是包含 10 到 50 个碳原子的烷基，

n 是从 1 到 2 的整数。

另一个方面，本发明涉及一种碱土金属水杨酸盐生产工艺，所述工艺包括以下步骤：

A) 中和油溶性烷基水杨酸或烷基水杨酸酯；

B) 在 120℃ 至 180℃ 高温下，在加入乙二醇和可加可不加的羧酸或羧酸酐条件下，向步骤 (A) 获得的中和的油溶性烷基水杨酸或烷基水杨酸酯通入二氧化

碳以过碱化油溶性烷基水杨酸或烷基水杨酸酯;

C) 过滤步骤(B)的产品;

D) 可视情况进一步真空蒸馏去除一些稀释剂进行浓缩。

相较于现有技术,本发明的碱土金属水杨酸盐生产工艺无须使用无机卤化物或链烷酸铵盐,并且所述生产过程无须使用烃类溶剂。

在本发明的制备工艺中,原料可使用油溶性烷基水杨酸或烷基水杨酸甲酯,但是,首选油溶性烷基水杨酸。烷基水杨酸可从 Kolbe-Schmitt (科尔比-施密特反应) 反应路线制得,还可以从水杨酸与烯烃直接烷基化制得。所述油溶性烷基水杨酸可以包含不止一个,例如两个或三个取代烷基。取代烷基的碳原子数至少为 12,最好是介于 14 至 30 之间。当烷基水杨酸主要包含只有一个烷基取代基时,则该烷基最好包含 14 至 26 个碳原子。所述烷基可以是直链或支链的,但优选直链的。适合的烯烃包括但不限于: 1-十四烯, 1-十六烯, 1-十八烯, 1-二十烯, 1-二十二烯, 1-二十四烯, 及上述烯烃的混合物等。

油溶性烷基水杨酸混入矿物油稀释剂 (SN150), 然后加入接近同等当量的 CaO, 混合物加热搅拌 120°C, 中和烷基水杨酸。乙二醇在 120-180°C 之间滴入, 同时通干燥氮气驱除生成的水, 然后加入更多的 CaO 和乙二醇, 同时通入二氧化碳进行过碱化。

另一个方面,本发明涉及一种制备或生产碱土金属水杨酸的过程,包括以下步骤:

A) 碱中和油溶性烷基水杨酸或烷基水杨酸酯,特别是烷基水杨酸甲酯;

B) 在 120°C 至 180°C 高温下,在添加乙二醇或可加可不加的羧酸或羧酸酐

条件下，通入二氧化碳以过碱化油溶性烷基水杨酸或烷基水杨酸酯；

C) 过滤步骤(B)的产品；

D) 可视情况进一步真空蒸馏去除一些稀释剂进行浓缩。

相较于现有技术，本发明的制备或生产碱土金属水杨酸的过程同样无须使用无机卤化物或链烷酸铵盐，并且所述生产过程无须使用烃类溶剂。

另一方面，本发明涉及由本发明的制备工艺制备的碱土金属烷基水杨酸盐清净剂，包括烷基水杨酸钙，烷基水杨酸镁清净剂，或其混合物。

在本发明的制备工艺中，所述碱的加入量应足以提供高碱性盐，即金属成分碱的当量与烷基水杨酸的当量比值通常大于1.2，有时可高达10或更大。

本发明所述的高碱性碱土金属烷基水杨酸盐可以通过过碱化一个中性的碱土金属烷基水杨酸盐，以产生碱土金属碳酸盐，如碳酸钙和碳酸镁，或碱土金属硼酸盐，如硼酸镁。

烷基水杨酸盐清净剂的碱值是不受限制的，但是，通常其总碱值范围在约100至400毫克氢氧化钾/克，最好是从大约150到350毫克氢氧化钾/克。

在本发明的制备工艺中，乙二醇可以在反应过程中一次加完，或在在反应过程中分多次加。

在本发明的制备工艺中，金属碱可以在在反应过程中一次加完，或在在反应过程中分多次加。

本发明的制备工艺过程最好是无烃类溶剂，然而，可以使用惰性烃类溶剂，它可以是脂肪族或芳香族。合适的例子包括二甲苯、石脑油、脂肪族烷烃和环烷烃。

从高碱性烷基水杨酸盐作为润滑油添加剂的用途看来，最好包括基础油作为稀释剂。基础油可以是动物油、植物油或矿物油。所述基础油最好是从石油衍生的基础油，如环烷基、石蜡基或混合基础油。另外，所述润滑油可以是合成油，例如合成酯或聚烯烃润滑油，或半合成油。

在所述高碱性烷基水杨酸盐制备工艺中用到的二氧化碳可以气体或固体形式，最好是气体形式，其可以直接吹入反应混合物中。二氧化碳通常在加入金属碱后引入。

在本发明所述的制备工艺中，氧化钙作为唯一的储备碱，其在反应混合物中使用的使用量达到所需总碱值的最小的过量。对于氧化钙使用量的特别限定，是基于如此设置可使得反应效率高，而且反应后几乎没有固体残留物存在，产品更容易过滤。本发明对氧化钙使用量的限制，相较于其他工艺过程更加有利，如果用甲醇做促进剂、氧化钙/氢氧化钙做储备碱，则往往需要较多过量的金属碱，来实现高总碱值和良好的过滤，这样以来则使得反应后有大量固体残留物存在，不利于后续处理。

本发明所述制备工艺过程的另一个优点是，过碱化过程无需金属卤化物催化剂。不过，如果需要，也可以在过碱化生产高碱性金属盐类过程中使用催化剂。所述催化剂可以是一种无机化合物或有机化合物，但最好是无机化合物。适用的无机化合物包括卤化氢、金属卤化物、卤化铵、链烷酸金属盐、链烷酸铵盐或单-、双-、三-或四-烷基甲酸铵或链烷酸盐。合适的催化剂的例子包括氯化钙、氯化铵、醋酸钙、醋酸铵、醋酸锌和四甲基（醋酸铵）。所述催化剂通常用量约可达2%重量。

本发明所述工艺过程合适的反应温度范围从大约50-200℃，最好是从大约

100°C至 180°C，更优选从大约 120°C至 160°C，通二氧化碳的时间以使得足够的二氧化碳被输送到反应混合物中完成反应为准。

本发明所述工艺在乙二醇被真空蒸馏脱除后，和经过滤后获得的高碱性烷基水杨酸盐不含溶剂。如果需要的话，可以进一步蒸馏以除去一部分稀释剂油，把高碱性烷基水杨酸盐的碱值提高到 400 以上。

在一般情况下，制备高碱值烷基水杨酸盐的工艺过程包括：把烷基水杨酸，与可选可不选的其它羧酸或羧酸酐或磺酸钙或磺酸（为方便起见，下面的讨论将集中于钙化合物，但所属领域的技术人员将随时了解，通过类比，这个过程可以被应用到镁化合物，以及钙和镁的混合物中），在稀释油中与氧化钙或氢氧化钙反应，并通入二氧化碳气泡，从而把过量的碳酸钙纳入烷基水杨酸盐中，如果存在磺酸钙或羧酸钙的话，也纳入磺酸钙或羧酸钙中，从而赋予产品所期望的储备碱值。在这个过程中，申请人发现，添加低分子量醇，特别是乙二醇，在高温下能促进钙的碳酸盐形成很好的分散胶束。

分散剂是生产高碱性烷基水杨酸盐过程的可选组分。一个有用的分散剂是烃基取代丁二酸或酸酐与至少含一个伯胺或二级胺的胺反应的产物，例如：多烯多胺满足这一要求，并就此而言，氨也满足这一要求。双-琥珀酰胺分散剂是有用的分散剂，双-琥珀酰胺由烃基取代丁二酸或琥珀酸酐同一个含有至少两个一级和/或二级氮的胺反应制备。这种双-琥珀酰胺，例如二烯二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺或四乙烯五胺和 N-甲基二丙烯三胺的双-聚异丁烯琥珀酰胺等（例如，Benoit，美国专利 US 3438899 A）。上述分散剂可以单独使用，也可以混合使用。

本发明所述的生产 TBN 从大约 100 到大约 400 的润滑油添加剂的工艺方法，

其制备工艺与现有技术不同，但其采用的原料的添加量，可以与现有技术相同，也可以由所属技术领域的技术人员根据反应式具体设定，本发明的发明点不在于此，因此本发明不对原料的添加量做具体限定。

本发明所述的高碱性烷基水杨酸钙清净剂可以按约 0.1 至 25% 或更多重量添加到引擎或润滑油里。

本发明适用于各种润滑油。润滑油可以是一种或多种天然油脂、一种或多种合成油，或它们的混合物。天然油脂包括动物油和植物油（如蓖麻油、猪油），液体石油和加氢精制油，溶剂处理或酸处理的石蜡矿物油，环烷基润滑油和混合石蜡油。从煤或页岩油产生的润滑油粘度基础油也适用于本发明的高碱性烷基水杨酸钙清净剂。

合成润滑油包括碳氢油及卤素取代碳氢油类，如烯烃聚合物，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）或聚（1-癸烯）；烷基苯，例如十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯或二（2-乙基己基）苯；聚苯，例如联苯、三联苯或烷基化聚多酚；烷基化二苯醚；烷基化二苯基硫化物和衍生物；上述物质的类似物和/或同系物。

烯氧化聚合物及终端羟基被酯化和/或醚化等改性衍生物，构成另一种已知的合成润滑油类。这些聚合物的典范是由环氧乙烷或环氧丙烷聚合制备的聚醚聚合物。这些聚醚聚合物的典型但非限制性的例子为：平均分子量为 1000 的甲基聚异丙烯醇醚、分子量为 500-1000 的聚乙二醇二苯醚或分子量为 1000-1500 的聚丙烯乙二醇醚；单-聚羧酸酯，例如醋酸酯，混合 C3 至 C8 脂肪酸酯，和 C13 含氧酸的四甘醇双酯。

另一种合适的合成润滑油类包括二元酸酯，例如邻苯二甲酸、琥珀酸、烷

基琥珀酸和烯基琥珀酸、马来酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、富马酸、己二酸酯、亚油酸二聚体、丙二酸、烷基丙二酸和/或烯基丙二酸；以及各种醇的酯，所述醇的典型但非限制性的例子如丁醇、正己醇、十二醇、二乙基己醇、乙二醇、二乙二醇单醚和/或丙二醇，具体酯的典型但非限制性例子包括己二酸二丁酯、癸二酸双(2-乙基己基)酯、富马酸二正己基酯、癸二酸二辛酯、壬二酸二异辛酯、壬二酸二辛酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二癸酯、癸二酸双二十烷醇酯、对亚油酸二异辛酯酸二聚体以及一摩尔癸二酸与两个摩尔四甘醇和两摩尔2-乙基己酸反应所形成的复杂的酯。

有用的酯类合成油还包括从C5到C12的一元羧酸，和多元醇，多元醇醚，如新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、双季戊四醇、三季戊四醇所形成的酯。

硅基油如聚烷基-、聚芳基-、聚烷氧基-和聚芳氧基硅氧烷油和硅酸酯油是另一类有用的合成润滑油，它们包括四乙基硅酸酯、四异丙基硅酸酯、四-(2-乙基己基)硅酸酯、四-(4-甲基-2-乙基己基)硅酸酯、四-(对-叔丁基苯基)硅酸酯、六-(4-甲基-2-戊氧基)二硅氧烷、聚(甲基)硅氧烷和聚(甲基苯基)硅氧烷。其他合成润滑油包括含磷的酸形成的液体的酯，例如三甲苯基磷酸酯、磷酸三辛酯和1-癸基磷酸二乙酯，以及高分子四氢呋喃液体酯。

未精炼、精制、或再生的润滑油也可以用在本发明中。未精炼的油是直接天然或合成来源并没有进一步的纯化处理的润滑油。例如，从油页岩干馏厂直接获得的油页岩油，从石油蒸馏厂直接获得的石油，或直接从酯化过程中获得未经进一步处理的酯，都是未精炼的油。精炼的油与未精炼的油相似，只不过他们已在经过一个或多个进一步净化步骤处理，来改善一个或多个属性。各种净化技术，如蒸馏、溶剂萃取、酸或碱萃取、过滤或渗漉，在本领域均是已

知净化技术。再生油的获得过程类似于精炼的油，但适用于已经使用过的油。这种重新精炼的油被称为再生或再加工油，这种再生油通常通过技术处理来清除使用过失效的添加剂和已分解的油。

本发明尤其针对机油配方和添加剂，因此。本文中所使用的术语“机油”是指可能用作发动机润滑油的油，并通过举例的方式，包括汽车油或柴油发动机油。本发明的润滑油成分还适用于船用油，包括四冲程柴油机柱塞式发动机和二冲程十字头发动机。

本发明所配制的润滑油的粘度应该在润滑油粘度范围内，通常在 100°F (约 38°C) 时粘度约 45 SUS 到 6000 SUS。润滑油还包含一个或多个高碱性碱土金属清净剂，至少其中之一是含有金属根据本文所述的中性和高碱性烷基水杨酸水杨酸。清净剂成分的量，这通常是 0.01% 至高达 25 重量%，更好是 0.1 至 10 重量%，最好是 0.1 至 5.0%。除特别注明外，所有的重量百分比是占整个润滑油的重量。

在成品润滑油中的添加剂量将取决于最终的使用性质。船用润滑油通常提供 9 到 100 的总碱值；汽车发动机润滑油通常提供 4 到 20 的总碱值。

本文中所使用的术语“总碱值”或“TBN”指每 1 克添加剂相当的氢氧化钾的毫克数。因此，高总碱值数字反映了产品有更多的碱性，因此获得一个更大的碱度储备。添加剂的总碱值成分很容易由 ASTM 试验方法编号 D2896 或其他等效方法测得。

成品润滑油还可以包含足够的一个或多个传统润滑油添加剂，例如，粘度指数改进剂、抗磨剂、抗氧剂、分散剂、防锈剂或降凝剂等。

具体实施方式

本发明所述的烷基水杨酸可以根据美国专利 US 7045654 A 的实例 2 制得。
所述烷基水杨酸制备方法如下所示：

在一个装有机械搅拌和回流冷凝器装置的 6000 升反应器中加入水杨酸粉 (1100 公斤) 和 C14-C18 的 α -烯烃 (1895 公斤) 的混合物, 然后开始以 250-300 转/分钟搅拌。一次性加入无水甲基磺酸 (232 公斤) 到所生成的白色悬浮液里。在氮气保护下加热搅拌, 直到温度升至 120°C。随着反应的进行, 悬浮物消失, 变成了暗红色的颜色。在反应器较冷的部位存在升华的水杨酸晶体。在 120°C 先经过 24 个小时静置, 停止加热, 冷却反应混合物。用轻石脑油 (2995 公斤) 把产品从反应釜传输到有塑料内衬的沉淀池里, 经沉降得到上相和深色含使用过的酸催化剂。真空蒸馏上相来脱除溶剂 (90°C, <10 毫巴的真空)。得到一个清澈、深棕色且不含溶剂的油。该方法获得的烷基水杨酸的酸值约为 136。

实施例 1

168 克这种不含溶剂、暗棕色油溶性烷基水杨酸, 加入到含有 78 克基础油、16 克 CaO 的反应容器里, 搅拌, 温度升高至 120°C, 慢慢滴加入 28 克乙二醇, 通氮气赶除所有生成的水, 一旦没有更多的水出来, 再加入 8 克 CaO, 温度升高到 160°C, 在 20 分钟内通入 8-10 克二氧化碳气体。然后在真空下除去所有的乙二醇, 蒸馏温度不超过 170°C, 将混合物冷却到大约 100°C, 加助滤剂进行过滤, 最终得到明亮清晰的高碱性水杨酸钙, ASTM D2273 小于 0.05% 沉淀。在 100°C 的粘度 40 cSt, 总碱值为 170, 含 6.1% 的钙。

实施例 2

880 克这种不含溶剂、暗棕色油溶性烷基水杨酸, 加入到含有 310 克基础油、90 克 CaO 的反应容器里, 搅拌, 温度升高至 120°C, 慢慢滴加入 125 克乙

二醇，通氮气赶除所有生成的水，一旦没有更多的水出来，再加入 90 克 CaO，温度升高到 160℃，在 20 分钟内通入 40-45 克二氧化碳气体，再加入 78 克 CaO，在 20 分钟内通入 35 克二氧化碳气体。然后在真空下除去所有的乙二醇，蒸馏温度不超过 170℃，将混合物冷却到大约 100℃，加助滤剂进行过滤，得到明亮清晰的高碱性水杨酸钙。ASTM D2273 小于 0.05% 沉淀。在 100° C 的粘度 88 cSt，总碱值为 305，含 11.0% 的钙。

上述两个例子的产品在与其它方法制成的高碱性水杨酸钙相比较，例如当使用甲醇作为促进剂制备的高碱性水杨酸钙，ASTM D2273 有很少的沉淀和非常低的粘度。

本发明所制备的产品经过成漆板焦化试验来测试高温清净性和沉积物控制，有不超 20 毫克的积碳，在上述测试条件下，相应的高碱性磺酸盐有大于 80 毫克的积碳。

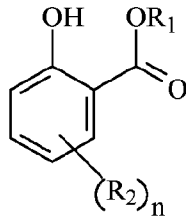
可以在不脱离本发明的要旨下对本发明进行很多改进，必须参考了解本发明所附权利要求保护的范围。

申请人声明，本发明通过上述实施例来说明本发明的详细组成和工艺流程，但本发明并不局限于上述详细组成和工艺流程，即不意味着本发明必须依赖上述详细工艺组成和工艺流程才能实施。基于所属技术领域技术人员的理解，任何技术手段的等效替换或具体方式的选择，均落在本发明公开范围和保护范围之内。

权利要求书

1. 一种生产 TBN 从大约 100 到大约 400 的润滑油添加剂的工艺方法, 其特征在于, 所述工艺方法包括在较高的温度下使如下组分反应:

组份 (A): 一种在中和或高碱化之前具有以下特定分子结构式的烷基水杨酸或烷基水杨酸酯:



所述 R_1 是氢或包含 1 到 3 个碳原子的烷基,

所述 R_2 是包含 10 到 50 个碳原子的烷基,

n 是从 1 到 2 的整数;

组份 (B) 一种碱土金属类碱, 可以一次性添加完或在反应过程中分多次添加;

组份 (C) 至少有一种化合物是 (i) 醇 (ii) 羧酸或酸酐;

组份 (D) 基础油;

组份 (E) 二氧化碳, 在组份 (B) 加完后通入或每加一次组份 (B) 后通入;

高碱化后反应混合物在真空下脱去低沸点溶剂, 然后过滤得到明亮、清澈的液体产品。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述的碱土金属类碱是 CaO 或 Ca(OH)_2 , 或二者混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 高碱化温度应该在 50°C 到 200°C 之间, 更好是在介于 100°C 至 180°C , 最好是介于 130°C 至 170°C 之间。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述醇是乙二醇。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在於,乙二醇在 20°C 到 200°C 之间加入,更好是在介于 50°C 至 180°C 加入,最好是在介于 120°C 至 160°C 之间加入。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於,所用羧酸或酸酐含 10 到大约 200 个碳原子。
7. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於,二氧化碳的通入量对碱土金属类碱 CaO 来说过量。
8. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於,在高碱化结束后,过滤前脱除乙二醇,温度低于 170°C。
9. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於,加入一定量过滤助剂。
10. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於,产品可进一步真空蒸馏去除一部分的稀释油浓缩。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/081332

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C07C 51/-, C07C 65/-, C10M 129/-, C10N 30/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CPRS, CNKI, WPI, EPODOC, CA: ethylene, glycol, Ca, alkali+, alcohol, CO2, oil, salicyl+, hydroxybenzoic acid, lubricant, detergent, alkylsalicylic acid, miu jinqing, Wuxi South Petroleum Additive limited cooperation (in Chinese words)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1144216 A (LANZHOU OIL REFINING CHEM GEN), 05 Mar. 1997 (05.03.1997), claim 4, example 1	1-10
X	CN 1708471 A (CROMPTON CORP), 14 Dec. 2005 (14.12.2005), examples 1, 3	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p style="text-align: center;">17 Feb. 2012 (17.02.2012)</p>	<p>Date of mailing of the international search report</p> <p style="text-align: center;">15 Mar. 2012 (15.03.2012)</p>
<p>Name and mailing address of the ISA</p> <p>State Intellectual Property Office of the P. R. China</p> <p>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao</p> <p>Haidian District, Beijing 100088, China</p> <p>Facsimile No. (86-10)62019451</p>	<p>Authorized officer</p> <p style="text-align: center;">ZHANG, Jing</p> <p>Telephone No. (86-10) 62084584</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2011/081332

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1144216 A	05.03.1997	None	
CN 1708471 A	14.12.2005	US 2004097750 A1	20.05.2004
		WO 2004041767 A1	21.05.2004
		AU 2003301868 A1	07.06.2004
		EP 1562887 A1	17.08.2005
		JP2006504804 A1	09.02.2006
		US 7009072 B2	07.03.2006
		CN 101219944 A	16.07.2008
		CN 100400493 C	09.07.2008
		RU 2345058 C2	27.01.2009
		JP 2009067813 A	02.04.2009
		JP 4372752 B2	25.11.2009
		EP 1562887 B1	08.18.2010
		DE 60333859 E	09.30.2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/081332

Continuation of : CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 51/41 (2006.01) i

C07C 65/05 (2006.01) n

C10M 129/54 (2006.01) n

C10N 30/04 (2006.01) n

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2011/081332

A. 主题的分类		
参见附加页		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC: C07C 51/-, C07C 65/-, C10M 129/-, C10N 30/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CPRS, CNKI, WPI, EPODOC, CA:润滑油,清洁剂,烷基水杨酸,碱,醇,乙二醇,二氧化碳,缪金清,无锡南方石油添加剂有限公司,ethylene, glycol, Ca, alkali+, alcohol, CO2, oil, salicyl+, hydroxybenzoic acid, lubricant, detergent		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 1144216 A (中国石化兰州炼油化工总厂) 05.3 月 1997(05.03.1997) 权利要求 4, 实施例 1	1-10
X	CN 1708471 A (克鲁普顿公司) 14.12 月 2005(14.12.2005) 实施例 1, 3	1-10
<input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型:		“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件		“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利		“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性
“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)		“&” 同族专利的文件
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件		
“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件		
国际检索实际完成的日期	17.02 月 2012(17.02.2012)	国际检索报告邮寄日期 15.3 月 2012 (15.03.2012)
ISA/CN 的名称和邮寄地址:	中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451	受权官员 张靖 电话号码: (86-10) 62084584

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/081332

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 1144216 A	05.03.1997	无	
CN 1708471 A	14.12.2005	US 2004097750 A1	20.05.2004
		WO 2004041767 A1	21.05.2004
		AU 2003301868 A1	07.06.2004
		EP 1562887 A1	17.08.2005
		JP 2006504804 A	09.02.2006
		US 7009072 B2	07.03.2006
		CN 101219944 A	16.07.2008
		CN 100400493 C	09.07.2008
		RU 2345058 C2	27.01.2009
		JP 2009067813 A	02.04.2009
		JP 4372752 B2	25.11.2009
		EP 1562887 B1	08.18.2010
		DE 60333859 E	09.30.2010

续：主题的分类

C07C 51/41 (2006.01) i

C07C 65/05 (2006.01) n

C10M 129/54 (2006.01) n

C10N 30/04 (2006.01) n