

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610099987.2

[51] Int. Cl.

C10M 135/10 (2006.01)

C10N 40/20 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 1 月 10 日

[11] 公开号 CN 1891802A

[22] 申请日 2006.6.30

[21] 申请号 200610099987.2

[30] 优先权

[32] 2005. 7. 1 [33] US [31] 11/174312

[71] 申请人 雅富顿公司

地址 美国弗吉尼亚州

[72] 发明人 K·D·斯通曼 J·-F·肖
J·雷耶斯-加维兰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 吕彩霞 刘 玥

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

改进的磺酸盐组合物

[57] 摘要

本发明涉及用于金属加工的碱金属磺酸盐混合物、制备该磺酸盐混合物的方法和包含所述磺酸盐混合物的组合物。该混合物包括在烷基取代基中具有约 20 - 约 50 个碳原子的第一合成单烷基取代磺酸、在烷基取代基中具有约 10 - 约 16 碳原子的第二合成单烷基取代磺酸与无机碱金属碱的反应产物。该反应产物具有约 400 - 约 500 的数均分子量和基本双模态分子量分布。

1. 一种碱金属磺酸盐混合物, 该混合物包括在烷基取代基中具有约 20-约 50 个碳原子的第一合成单烷基取代磺酸、在烷基取代基中具有约 10-约 16 个碳原子的第二合成单烷基取代磺酸与无机碱金属碱的反应产物, 其中该反应产物具有约 400-约 500 的数均分子量和基本双模态分子量分布。

2. 如权利要求 1 所述的碱金属磺酸盐混合物, 其中所述第一合成单烷基取代磺酸选自二聚合的丙烯四聚物苯磺酸和二聚合的丁烯四聚物苯磺酸。

3. 如权利要求 2 所述的碱金属磺酸盐混合物, 其中所述第二合成单烷基取代磺酸选自直链十二烷基苯磺酸和支链十二烷基苯磺酸。

4. 如权利要求 1 所述的碱金属磺酸盐混合物, 其中所述第二合成单烷基取代磺酸选自直链十二烷基苯磺酸和支链十二烷基苯磺酸。

5. 如权利要求 1 所述的碱金属磺酸盐混合物, 其中所述无机碱金属碱选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、碳酸钠、碳酸钾和碳酸锂。

6. 如权利要求 1 所述的碱金属磺酸盐混合物, 其中所述第一合成单烷基取代磺酸具有的数均分子量在约 500-约 900 范围内。

7. 如权利要求 1 所述的碱金属磺酸盐混合物, 其中所述第二合成单烷基取代磺酸具有的数均分子量在约 300-约 380 范围内。

8. 如权利要求 1 所述的碱金属磺酸盐混合物, 其中所述混合物包含约 50-约 60 重量%活性磺酸盐。

9. 包含如权利要求 1 所述的碱金属磺酸盐混合物的金属加工流体组合物。

10. 一种制备具有改进性能的碱金属磺酸盐混合物的方法, 该方法包括步骤:

将磺酸混合物装入反应容器, 该磺酸混合物包括在烷基取代基中具有约 20-约 50 个碳原子的第一合成单烷基取代磺酸、在烷基取代基中具有约 10-约 16 碳原子的第二合成单烷基取代磺酸;

用选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、碳酸钠、碳酸钾和碳酸锂的碱金属无机碱中和该磺酸混合物以在油质反应介质中形成反应产物; 和

从反应产物中除去水以提供碱金属磺酸盐混合物，其中所述混合物具有约 400-约 500 的数均分子量和基本双模态分子量分布。

改进的磺酸盐组合物

技术领域

本发明涉及润滑剂配剂、具有改进性能的碱金属磺酸盐组合物，而且特别涉及用于金属加工的烷基取代的碱金属磺酸盐混合物以及制备碱金属磺酸盐混合物的方法。

背景技术

烷基取代的磺酸盐广泛地用作多种目的的乳化剂，包括用于金属加工过程如金属切割、研磨和粉碎的可乳化润滑组合物配方。许多年来，天然磺酸盐已经在这些应用中使用。天然磺酸盐是比较昂贵的材料，其本身是精炼过程的副产物，但是，这种天然磺酸盐在供应获得性方面经常具有较大的波动性并且在质量和乳化性能方面存在缺陷。在提高天然磺酸盐乳化性能的尝试中，通常是将这种天然磺酸盐与不同类型的次要表面活性剂，尤其是非离子类型或脂肪酸盐结合。但是，为了获得一致结果，所用的这些次要化合物的量根据组合物中天然磺酸盐的质量变化。因此，持续需求具有改进性能的适合金属加工应用的磺酸盐。

发明内容

关于前述，本发明的示例性实施方案提供了一种适合金属加工应用的碱金属磺酸盐混合物。该混合物包括烷基取代基具有约 20-约 50 个碳原子的第一合成单烷基取代磺酸、烷基取代基具有约 10-约 16 碳原子的第二合成单烷基取代磺酸与无机碱金属碱的反应产物。所获得的反应产物具有约 400-约 500 的数均分子量和基本双模态分子量分布。

在另一个示例性实施方案中，提供了一种生产具有改进性能的碱金属磺酸盐混合物的方法。该方法包括将磺酸混合物装入反应容器的步骤。磺酸混合物包含烷基取代基具有约 20-约 50 个碳原子的第一合成单烷基取代磺酸、烷基取代基具有约 10-约 16 碳原子的第二合成单

烃基取代磷酸。磷酸混合物用选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、碳酸钠、碳酸钾和碳酸锂的碱金属无机碱中和以在油质反应介质中形成反应产物。从反应产物中除去水以提供具有改进性能的碱金属磷酸盐混合物。该反应产物具有约 400-约 500 的数均分子量和基本双模态分子量分布。

这里描述的示例性实施方案的优点在于所获得的合成磷酸盐混合物与一般用于金属加工应用的传统金属磷酸盐产物相比具有优越的乳化性和增强的抗腐蚀性能。

具体实施方式

正如这里所用，术语“烃基取代基”或“烃基基团”按照本领域熟练技术人员公知的普通意义使用。具体地，指具有与分子的其余部分直接连接的碳原子并且主要具有烃特性的基团。烃基基团的实例包括：

(1) 烃基取代基，即脂族（例如，烷基或烯基），脂环族（例如，环烷基、环烯基）取代基，和芳族-、脂族-和脂环族取代的芳族取代基，以及环状取代基，其中的环通过分子的另一部分完成（例如，两个取代基一起构成脂环基）；

(2) 取代的烃基取代基，即包含不改变主要烃基取代基的非烃基基团（例如，卤素（特别是氯和氟）、羟基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基和硫氧基）的取代基；

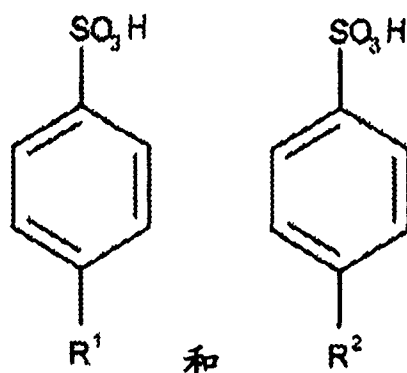
(3) 杂取代基，即虽然具有主要的烃特性但在另外由碳原子构成的环或链中包含不同于碳的原子的取代基。杂原子包括硫、氧、氮，并且包含取代基如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基。在本发明的一个实施方案中，相对烃基基团中的每 10 个碳原子存在的非烃取代基不超过两个。在另一个实施方案中，相对烃基基团中的每 10 个碳原子存在的非烃取代基不超过一个。在另外一种实施方案中，烃基基团中不存在非烃取代基。

除非特别声明，这里所用的术语“重量百分比”意味着所述组分相对组合物总重量的百分比。

术语“合成磷酸及其盐”用于指通过烷基化和磺化芳族化合物然后中和所获得的磷酸制备的磷酸及其盐。术语“天然磷酸及其盐”用

于指通过处理石油馏分制备的石油磺酸及其盐。在本发明的一种实施方案中，所使用的通过处理石油馏分制备的石油磺酸及其盐可以用硫酸、发烟硫酸或三氧化硫溶剂处理的芳族馏分。

依照本公开示例性实施方案的合成磺酸混合物包含第一合成单烷基取代磺酸与数均分子量比第一合成单烷基取代磺酸数均分子量低的第二合成单烷基取代磺酸的反应产物。因此，第一和第二单烷基取代磺酸可以下述结构表示：



其中，基团 R^1 选自包含约 20-约 60 个碳原子的直链或支链烷基基团，基团 R^2 选自包含约 10-约 16 个碳原子的直链或支链烷基基团。在本发明的另一种实施方案中，基团 R^1 可选自二聚合的丙烯四聚物、二聚合的丁烯四聚物和他们的混合物，其中的磺酸具有约 500-约 900 的数均分子量。在本发明的另一种实施方案中，基团 R^2 可选自直链十二烷基、支链的十二烷基和他们的混合物，其中的磺酸具有约 200-约 380 的数均分子量。

在依照本公开的合成磺酸盐混合物中，每种磺酸盐都具有基本遵从高斯或泊松定律的分子量分布。特别是，依照本公开的合成磺酸盐混合物显示出具有两个不同峰的分子量分布，以下称为“双模态分子量分布”。

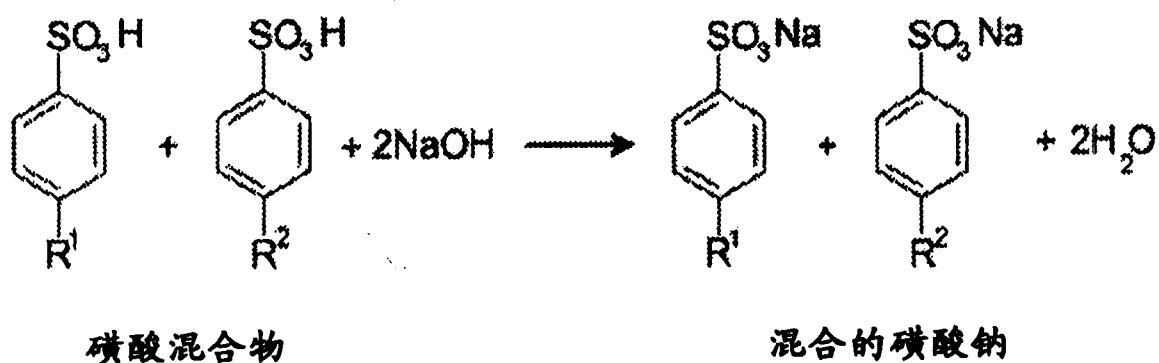
在本发明的一种实施方案中，磺酸盐由通过磺化烷基苯制备的烷基芳基磺酸衍生。关于烷基苯，其意味着苯本身的烷基化产物；其具有高达约 10 个碳原子的同系物，例如甲苯、二甲苯、乙苯；烷基化试剂为具有适当平均分子量的烯烃、烯烃低聚物或氯代烷烃。

正如以上所述，依照本公开的磺酸盐混合物显示出基本双模态分子量分布。通常，第一分子量分布峰在约 300-约 400 数均分子量范围

内，第二分子量分布峰在约 500-约 900 数均分子量范围内。混合物的总体平均数均分子量在约 400-约 500 范围内。因此，在第一和第二单烷基取代磺酸各自分子量确定的情况下，选择第一单烷基取代磺酸和第二单烷基取代磺酸在反应混合物中的比例以提供期望的总体平均分子量分布。

这里描述的由前述磺酸制备的合成磺酸盐混合物是所述磺酸混合物的盐，其中的盐可以由无机或有机碱衍生。在本发明的另一种实施方案中，磺酸混合物的盐是钠的无机盐。还可以使用的其它盐的非限定实例包括，但不限于铵盐，或其他碱金属或碱土金属盐。可以使用的无机碱是氮碱，例如伯、仲或叔胺，多胺，链烷醇胺等。在本发明的一种实施方案中，无机碱为单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺和乙醇胺的混合物。

在一种实施方案中，依照本公开的磺酸盐混合物借助氢氧化钠方法根据下述反应制备：



其中 R^1 和 R^2 如上定义。在上述反应中，氢氧化钠的量可用于部分或完全中和存在于反应混合物中的所有磺酸。

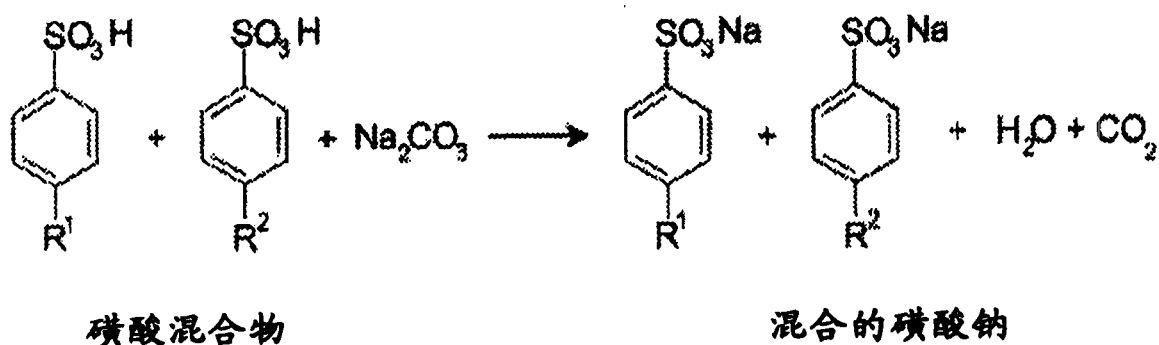
实施例 1

在依照上述反应制备磺酸混合物的方法中，可以使用预先称重的、装配有搅拌器、温度控制器和顶部冷凝器的隔板式反应器。该反应器用上述反应中所述的磺酸混合物以充分的量和比例填充以获得期望目标分子量的磺酸钠混合物。所述磺酸混合物包括数均分子量为约 500-约 870 的二聚合丙烯四聚物苯磺酸或二聚合丁烯四聚物苯磺酸，和数均分子量为约 316-约 325 的直链或支链十二烷基苯磺酸。

按照足以提供约 50 重量%-约 60 重量%最终产物活性收率的量将

天然油装入反应器。开始搅拌磺酸混合物和油。下一步，按照足以部分或完全中和磺酸混合物的量将 50 重量%的氢氧化钠水溶液加入反应容器。控制氢氧化钠的添加速率以保持反应物温度低于约 93°C。一旦反应完成，在约 1-约 1.5 小时的时间内将反应产物缓慢加热到约 115°C 以蒸馏除去反应产物中的水。然后在约 115°C 下，在约 15-约 30mmHg 的真空下真空蒸馏反应产物以将其他水从反应产物除去。然后将该产物冷却到约 80°C 并称重。通过上述方法可制备出具有约 50-约 60 重量%磺酸盐活性和约 400-约 500 平均数均分子量的产物。

在另一种实施方案中，依照本公开的磺酸盐混合物借助碳酸钠方法根据下述反应制备：



其中 R^1 和 R^2 如上定义。在上述反应中，可以使用充分量的碳酸钠以部分或完全中和磺酸混合物。

实施例 2

在依照上述反应制备磺酸混合物的方法中，可以使用预先称重的、装配有搅拌器、温度控制器和顶部冷凝器的隔板式反应器。该反应器用上述反应中的磺酸混合物以充分的量和比例填充以获得期望目标分子量的磺酸钠混合物。所述磺酸混合物包括数均分子量为约 500-约 870 的二聚合丙烯四聚物苯磺酸或二聚合丁烯四聚物苯磺酸，和数均分子量为约 316-约 325 的直链或支链十二烷基苯磺酸。

按照足以提供约 50 重量%-约 60 重量%最终产物活性收率的量将天然油装入反应器。开始搅拌磺酸混合物和油。下一步,按照足以部分或完全中和磺酸混合物的量将碳酸钠固体加入反应容器。控制碳酸钠的添加速率以保持反应物温度低于约 93°C。一旦反应完成,在约 1-

约 1.5 小时的时间内将反应产物缓慢加热到约 115°C 以蒸馏除去反应产物中的水。然后在约 115°C 下，在约 15-约 30mmHg 的真空下真空蒸馏反应产物以将其他水从反应产物除去。然后将产物过滤，冷却到约 80°C 并称重。通过上述方法可制备出具有约 50-约 60 重量%磺酸盐活性和约 400-约 500 平均数均分子量的产物。

按照上述实施例 1 制备合成磺酸盐混合物并且与商业可获得的产物比较以确定在金属加工流体浓缩物中的相对乳化性能和锈蚀抑制特性。所评估的金属加工流体浓缩物试样各包含约 7.5 重量%合成磺酸盐混合物或约 7.5 重量%商业产物，和 85 重量%100SUS 环烷基油，约 1-约 2 重量%链烷醇胺，约 3-约 4 重量%松菜油脂肪酸，约 1-约 2 重量%亚烷基二醇，约 0.5-约 1.0 重量%烷基酚乙氧基化物，约 0.1-约 1.0 重量%氢氧化钾。

用于比较目的的乳化试验不是标准试验，但是随后用金属加工流体工业一般采用的实际操作来评估金属加工流体乳液的稳定性。其步骤如下：

- 1) 将 45ml 水倒入 50ml 的量筒中，
- 2) 将 5ml 所述金属加工流体浓缩物倒入该量筒中，
- 3) 观察起霜性能，
- 4) 以上下运动强烈振动该量筒 1-2 分钟，
- 5) 使乳液静置 24 小时，
- 6) 拍摄乳液外观照片并记录量筒内乳油、油和水的体积。

起霜被定义为浓缩物在水中分散的能力。

乳油是在量筒内位于乳液上面的白色奶油状层。其是乳液稳定能力的象征。没有乳油或乳油水平非常低代表非常稳定的配方。

评估在不同硬度水中的乳化性能是重要的，因为水的硬度可能对乳液稳定性具有有害影响。在上述评估中，在蒸馏水和具有 300ppm 和 1000ppm 硬度的水中观察乳化性能。利用 ASTM D4627 中描述的方法制备具有期望硬度的水试样。

利用标准锈蚀试验方法评估金属加工流体浓缩物试样。所用方法为 ASTM D 4627-用于可水稀释金属加工流体铁片腐蚀的标准方法。上述试验方法是由美国测试和材料协会 (ASTM) 制定并公开的标准试验。该方法一般在工业上用于评估金属加工乳液 (即可水稀释流体)

试验室锈蚀抑制性能。下面是对 ASTM D 4627 方法中阐述的试验方法的概述：

将铸铁片放入包含滤纸和稀释的金属加工流体的陪替氏培养皿中。盖上培养皿并静置过夜。滤纸上的锈迹量为所述加工流体产生的腐蚀控制的象征。

使用在 100ppm 硬度水中的一系列浓度的金属加工流体浓缩物。各个试样的浓度为在 100ppm 硬水中约 0.5 重量%-约 10 重量%金属加工浓缩物。浓度的“断点”被定义为所测试的在滤纸上没有留下锈迹的最弱浓度。“断点”浓度用于比较各个试样的锈蚀抑制性能。通常，“断点”浓度越小，所述液体浓缩物的性能越好。

通过上述方法评估的试样示于下述表中：

表 1

试样编号	磺酸钠	说明
1	合成混合物 A	34 重量%支链 ABSA ¹ -MW = 870 (84.4%活性) 66 重量%支链 ABSA-MW = 325 (95.5%活性) NaRSO ₃ ² 的平均 MW = 425
2	合成混合物 B	63 重量%支链 ABSA-MW = 500 (69.5%活性) 37 重量%支链 ABSA-MW = 325 (95.5%活性) NaRSO ₃ 的平均 MW = 425
3	合成混合物 B1	与 B 相同, 但是装入 120%理论氢氧化钠以改善产物的流动性
4	合成混合物 C	66 重量%支链 ABSA-MW = 500 (69.5%活性) 34 重量%直链 ABSA-MW = 316 (96.5%活性) NaRSO ₃ 的平均 MW = 425
5	合成混合物 D	36 重量%支链 ABSA-MW = 500 (69.5%活性) 66 重量%直链 ABSA-MW = 373 (96.0%活性) NaRSO ₃ 的平均 MW = 425
6	ALOX 2293 B	合成 ABSA NaRSO ₃ 的平均 MW = 465
7	ARISTONATE H	合成 ABSA 直链单和二烷基苯 NaRSO ₃ 的平均 MW = 520
8	ARISTONATE L	合成 ABSA 直链单和二烷基苯 NaRSO ₃ 的平均 MW = 430
9	LOCKSOL 1475	天然 ABSA NaRSO ₃ 的平均 MW = 480
10	425-HJ	合成 ABSA NaRSO ₃ 的平均 MW = 400-425
11	PETRONATE L	强化的(天然与合成磺酸钠的掺混物) NaRSO ₃ 的平均 MW = 425
12	PETRONATE HL	天然 ABSA(天然与合成磺酸钠的掺混物) NaRSO ₃ 的平均 MW = 455
13	PETRONATE HMW	天然 ABSA NaRSO ₃ 的平均 MW = 550
14	QUIRONATE HL	天然 ABSA NaRSO ₃ 的平均 MW = 500-550
15	QUIRONATE HL	天然 ABSA NaRSO ₃ 的平均 MW = 440-470
16	SYNACTO 416	合成 ABSA NaRSO ₃ 的平均 MW = 442

¹ABSA = 烷基苯磺酸

²NaRSO₃ = 磺酸钠的通式

在上述表 1 中, 试样 6 和 10 从俄亥俄州的 Lubrizol Corporation of Wickliffe 获得。试样 7 和 8 从新泽西州的 Pilot Chemical Company of Red Bank 获得。试样 9 从宾夕法尼亚州的 Lockhart Chemical company of Gibsonia 获得。试样 11-13 从康涅狄格州的 Crompton Corporation of Middlebury 获得。试样 14 和 15 从 Gto. México 的 Quidesa of Salamanca 获得。试样 16 从新泽西州的 Infineum USA L.P. of Linden 获得。

依照上述方法的金属加工流体浓缩物的乳化性能试验结果示于下表 2。

表 2-乳化性能

试样 编号	蒸馏水			300ppm 硬水			1000ppm 硬水		
	乳油 (ml)	乳液 (ml)	水 (ml)	乳油 (ml)	乳液 (ml)	水 (ml)	乳油 (ml)	乳液 (ml)	水 (ml)
1	0-1	49-50	0	0-1	49-50	0	0-1	49-50	0
2	0	50	0	0	50	0	1	49	0
3	1	49	0	1	49	0	1	49	0
4	0-1	49-50	0	1	49	0	1	49	0
5	0	50	0	0	50	0	1	49	0
6	1	49	0	1	49	0	1	49	0
7	1-2	48-49	0	2	48	0	1-2	48-49	0
8	1	49	0	2	48	0	2	48	0
9	1	49	0	2	48	0	3	47	0
10	1	49	0	1	49	0	1-2	48-49	0
11	0-1	49-50	0	1	49	0	1-2	48-49	0
12	0	50	0	1	49	0	1	49	0
13	3	47	0	5	45	0	5	0	45
14	0	50	0	5	45	0	5	0	45
15	1-2	48-49	0	2-3	47-48	0	3	47	0
16	1	49	0	2	48	0	2-3	47-48	0

上述结果说明, 依照本公开制备的试样 1-5 显示出优于可商业获得的试样 6-16 的乳化性能。

表 1 中金属加工流体浓缩物依照上述方法的的腐蚀试验结果示于下表 3。

表 3-锈抑制性能

试样编号	断点浓度 (重量%)
1	5.0-7.0
2	4.0-5.0
3	4.0
4	4.0-7.0
5	7.0
6	>10.0
7	>10.0
8	>10.0
9	10.0
10	10.0->10.0
11	10.0
12	10.0
13	>10.0
14	10.0
15	10.0
16	7.0-10.0

上述表 3 中的试样在 ASTM D 4627 规定的浓度下于具有硬度的水中乳化。正如上述结果所示, 依照本公开的试样 1-5 显示出的对于金属加工流体的一系列腐蚀抑制性能优于可商业获得的产物试样 6-15 的性能。只有试样 16 接近试样 1-5 的性能。

因此, 依照本公开制备的乳化剂组合物产生出人意料优点, 特别是在乳液稳定性和抑制金属锈蚀方面, 在许多情况下均超越了利用目前用于金属加工行业的可商业获得的磺酸盐混合物所获得的性能和特性。而且, 依照本公开的磺酸盐混合物可以基本恒定的质量制备。

依照本公开实施方案各种磺酸盐组分在组合物中比例为约 95-约 5 重量% R^1 磺酸的盐和约 5-约 95 重量% R^2 磺酸的盐。其他合适的范围包括, 但不限于, (1) 约 90-约 10 重量%其中一种磺酸盐和约 10-约 90 重量%其他磺酸盐, (2) 约 80-约 20 重量%其中一种磺酸盐和约 20-约

80 重量%其他磺酸盐。

通常将发现，上述烷芳基磺酸盐混合物是高度粘稠的材料，并且，因此，有利地在制备过程中或之后用合适的稀释剂/溶剂，例如轻质润滑油类型的烃油稀释。因此，在本公开范围内的示例性实施方案包括，但不限于，包含约 50-约 95 重量%乳化剂组合物和约 50-约 5 重量%溶剂/稀释剂的混合物，其中的溶剂/稀释剂为例如轻质润滑油，例如在约 40°C 下粘度为约 20-约 40cSt 的润滑油。但是，除非另有说明，这里所说的润滑剂组合物仅仅指磺酸盐混合物，不包括为便于处理磺酸盐混合物需要的任何溶剂/稀释剂或组分。

依照本公开的其他特性，提供了一种包含矿物油和其中含有这里描述的磺酸盐混合物的乳化剂组合物的可乳化矿物油组合物。合适的矿物油是在约 40°C 下粘度为约 5-约 100cSt 的那些。在合适的矿物油中，环烷油可增强磺酸盐混合物浓缩物在水中的乳化作用。

因此，本公开提供一种基于矿物油、特别是粘度在约 40°C 下介于约 5 和约 100cSt 之间的环烷油的适于金属加工应用的浓缩物，其中除包含一种或多种表面活性剂和/或中和剂之外，该浓缩物包含约 5-约 15 重量%这里描述的烷芳基磺酸盐混合物。将上述浓缩物分散于水中提供了一种稳定的用于金属加工应用的水性乳液。该乳液同样包含在本公开的范围内，而且可包含约 80-约 99 重量%、适当地约 90-约 98 重量%的水。

特压剂

本公开的金属加工浓缩物可包含至少一种含硫特压 (EP) 剂。含硫特压剂可包含至少约 10 重量%硫。在一种实施方案中，所述 EP 剂在浓缩物中的使用量一般足以在最终金属加工浓缩物配剂中提供至少约 100ppm 的硫。在另一种实施方案中，所述 EP 剂在浓缩物中的使用量一般足以在最终金属加工浓缩物配剂中提供至少约 500-约 30,000ppm 的硫。在另一种实施方案中，所述 EP 剂在浓缩物中的使用量一般足以在最终金属加工浓缩物配剂中提供至少约 650-约 25,000ppm 的硫。

可获得各种含硫特压剂或抗磨损剂以用于这里提供的切割油组合物。适合此应用的合适组合物中包括硫化的动物或植物脂肪或油，硫

化的动物或植物脂肪酸酯，完全或部分酯化的三价或五价磷酸酯，硫化的烯烃（参见例如美国专利 No. 2,995,569, 3,673,090, 3,703,504, 3,703,505, 3,796,661, 3,873,454, 4,119,549, 4,119,550, 4,147,640, 4,191,659, 4,240,958, 4,344,854, 4,472,306 和 4,711,739），二烷基多硫化物（参见例如美国专利 No. 2,237,625, 2,237,627, 2,527,948, 2,695,316, 3,022,351, 3,308,166, 3,392,201, 4,564,709, 和英国专利 1,162,234），多官能取代的二烷基多硫化物（参见例如美国专利 No. 4,218,332），和多硫化烯烃产物（参见例如美国专利 No. 4,795,576）。

在一种实施方案中，一类特压剂通过烯烃如异丁烯与硫反应制备。该产物，例如硫化的异丁烯（SIB），优选硫化的聚异丁烯，一般具有约 10-约 55 重量%、优选约 30-约 50 重量%的硫含量。多种其他烯烃或不饱和烃，例如异丁烯二聚物或三聚物，可用于形成硫化的烯烃特压剂。关于硫化烯烃的制备方法，现有技术已经公开了许多方法。参见，例如，授予 Myers 的美国专利 No. 3,471,404，授予 Papay 等人的美国专利 No. 4,204,969，授予 Zaweski 等人的美国专利 No. 4,954,274，授予 DeGonia 等人的美国专利 No. 4,966,720 和英国专利 No. 1,308,894。

制备硫化烯烃的方法，包括在上述专利中公开的方法，一般包括多个步骤。第一步一般包含形成通常被称之为“加合物”的材料，其中烯烃与卤化硫，例如一氯化硫反应。所述加合物然后与硫源反应以提供硫化的烯烃。硫化烯烃的质量一般以各种物理性能衡量，包括例如粘度、硫含量、卤素含量和铜腐蚀试验重量损失（CCT）。

美国专利 No. 4,966,720 涉及在润滑油中用作极压（BP）添加剂的硫化烯烃以及制备其的两步法反应。在第一步，烯烃与一氯化硫的反应温度保持在约 0°C 到约 22°C 以产生低分子量的加合物。在该反应的第二步，一氯化硫/脂族单烯烃加合物在含有硫化钠的碱性、醇水溶液中在约 50°C 至回流的温度下反应以形成硫化烯烃。

在另一种实施方案中，一类特压剂是由一种或多种式 $R^6-S_x-R^7$ 化合物构成的多硫化物，其中 R^6 和 R^7 是各自可包含约 3-约 18 个碳原子的烷基，x 可以在约 2-约 8 的范围内。在另一种实施方案中，x 可以在约 2-约 5 的范围内。在另外一种实施方案中，x 可以为约 3。烷基可以为各种类型，例如烷基、环烷基、烯基、芳基或芳烷基。叔烷

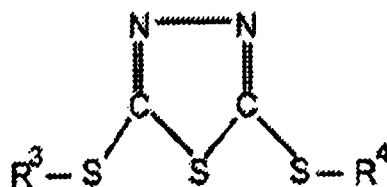
基多硫化物如二-叔丁基三硫化物和包含二-叔丁基三硫化物的混合物（例如基本上或全部由三、四和五硫化物组成的混合物）可以使用。其他适用的二烷基多硫化物的实例包括二戊基多硫化物、二壬基多硫化物、二十二烷基多硫化物和二苺基多硫化物。

抗腐蚀剂

腐蚀抑制剂可用于这里提供的金属加工组合物。可以使用的腐蚀抑制剂包括噻唑、三唑和噻二唑。实例包括苯并三唑、甲苯三唑、辛基三唑、癸基三唑、十二烷基三唑、2-巯基苯并噻唑、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑、2-巯基-5-烷基硫代-1,3,4-噻二唑、2-巯基-5-烷基二硫代-1,3,4-噻二唑、2,5-二(烷基硫代)-1,3,4-噻二唑和 2,5-二(烷基二硫代)-1,3,4-噻二唑。优选的化合物是 1,3,4-噻二唑，特别是 2-烷基二硫代-5-巯基-1,3,4-二噻二唑和 2,5-二(烷基二硫代)-1,3,4-噻二唑，它们中许多可作为商业制品获得。

合适的其他腐蚀抑制剂包括醚胺，多乙氧基化合物如乙氧基化胺、乙氧基化酚和乙氧基化醇，咪唑啉等。参见，例如美国专利 No. 3,663,561 和 4,097,387。在包含磺酸盐混合物的浓缩物中的浓度一般最高约 3 重量%。优选的腐蚀抑制剂包括无灰二烷基噻二唑。这种无灰二烷基噻二唑可从弗吉尼亚的 Richmond 的 Afton Chemical Corporation 获得。

可以使用的二烷基噻二唑的通式为：



其中 R³是具有约 6-约 18 个碳原子的烷基取代基；R⁴是具有约 6-约 18 个碳原子的烷基取代基，并且可以与 R³ 相同或不同。在另一种实施方案中，R³和 R⁴具有约 9- 12 个碳原子。在另外一种实施方案中，R³和 R⁴各具有约 9 个碳原子。

上述通式的二烷基噻二唑与一烷基噻二唑的混合物也可以在示例性实施方案的范围内使用。当取代基 R³或 R⁴为氢时出现所述的一烷

基噻二唑。

锈蚀抑制剂

锈蚀抑制剂可任选包含于这里所述的切割油配剂中。锈蚀抑制剂可以是单一化合物或具有抑制铁质金属表面腐蚀性能的化合物的混合物。这样的材料包括油溶性的一羧酸如 2-乙基己酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、山萘酸、蜡酸等，和油溶性的多羧酸，包括二聚物和三聚物酸，例如由松浆油脂肪酸、油酸、亚麻酸等产生。

其他合适的腐蚀抑制剂包括其中烯基包含约 10 个或更多碳原子的烯基琥珀酸如，例如四丙烯基琥珀酸、四癸烯基琥珀酸、六癸烯基琥珀酸等；分子量在约 600-约 3000 范围内的长链 α,ω -二羧酸；和其他类似材料。

上述锈蚀抑制剂可由多种商业渠道获得如，例如由康涅狄格州的 Crompton Corporation Of Middlebury 以商标 HYSTRENE 销售的和由俄亥俄州的 Cognis Corporation of Cincinnati 以商标 EMPOL 销售的二聚物和三聚物酸。

另一种有用类型的酸性腐蚀抑制剂是其中烯基具有约 8-约 24 个碳原子的烯基琥珀酸与醇如聚乙二醇的半酯。特别优选的锈蚀抑制剂包括本文所述的作为磷酸酯的盐的胺部分的伯和仲胺以及所述胺与上述其他锈蚀抑制剂的混合物。

抗菌剂

杀菌剂和抗微生物剂如脱氢乙酸、甲酚、乙二胺等可以使用。其他的抗微生物剂包括如美国专利 No. 4,279,762 所述的 3-异噻唑酮，例如异噻唑啉-3-酮，包括 2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮(可从 Rohm 和 Haas 以商标 Kathon 893 MWC 商业获得)和 5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮和 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮的混合物(可从 Rohm 和 Haas 以商标 Kathon MWC 商业获得)。其他普遍使用的抗微生物剂包括吡啶-2-硫代-1-氧化钠(可从 Arch chemicals 以商标 Sodium Omadine 商业获得)和 3-碘代-2-丙烯基-N-正丁基氨基甲酸酯(可从 Troy Corporation 以商标 Troysan polyphase 获得)。

分散剂

可包含于这里所述的金属加工浓缩物中的分散剂包括，但不限于，油溶性的具有能与要分散的颗粒缔合的官能团的聚合烃主链。所述聚合烃主链可具有的重均分子量为约 750-约 1500 道尔顿。一般地，分散剂包括胺、醇、酰胺、或经常通过桥基与聚合物主链连接的酯极性部分。分散剂可选自如美国专利 No. 3,697,574 和 3,736,357 所述的 Mannich 分散剂；如美国专利 No. 4,234,435 和 4,636,322 所述的无灰琥珀酰亚胺分散剂；如美国专利 No. 3,219,666, 3,565,804 和 5,633,326 所述的胺分散剂；如美国专利 No. 5,936,041, 5,643,859 和 5,627,259 所述的 Koch 分散剂，和如美国专利 No. 5,851,965, 5,853,434 和 5,792,729 所述的聚亚烷基琥珀酰亚胺分散剂。

其他成分

链烷醇胺也可以包含于这里描述的金屬加工浓缩物中。这样的链烷醇胺一般包含约 1 个-约 3 个各包含约 1-约 4 个碳原子的脂族基，并且具有至少一个与碳原子连接的羟基，并且包括伯、仲和叔醇胺如一-、二-或三乙醇胺。相对浓缩物的总酸含量过量使用链烷醇胺是期望的。

偶联剂如非离子湿润剂也可以用于这里描述的含水金属加工流体浓缩物中。为了改善浓缩物组分的相容性，可以使用任何期望的非离子湿润剂，例如环氧乙烷的缩合产物，脂肪酸或衍生物如脂肪酸的衍生物、脂肪醇、脂肪酰胺或脂肪胺的衍生物与环氧乙烷的缩合产物和通过氧烷基芳基化合物如烷基酚或烷基萘的衍生物与环氧乙烷的缩合反应获得的产物。在一种实施方案中，使用的非离子湿润剂可以是水溶性的。典型的非离子湿润剂包括脂肪酸的聚乙氧基酯、聚乙二醇的单油酸酯、聚乙二醇的单月桂酸酯、脂肪醇的聚乙氧基醚、烷基酚如十二烷基酚与约 12 摩尔环氧乙烷的缩合产物，和烷基酚或烷基萘与环氧乙烷缩合的磺化产物。

综上所述，本发明涉及以下技术方案：

1. 一种碱金属磺酸盐混合物，该混合物包括在烷基取代基中具有约 20-约 50 个碳原子的第一合成单烷基取代磺酸、在烷基取代基中

具有约 10-约 16 个碳原子的第二合成单烷基取代磺酸与无机碱金属碱的反应产物，其中该反应产物具有约 400-约 500 的数均分子量和基本双模态分子量分布。

2. 如方案 1 所述的碱金属磺酸盐混合物，其中所述第一合成单烷基取代磺酸选自二聚合的丙烯四聚物苯磺酸和二聚合的丁烯四聚物苯磺酸。

3. 如方案 2 所述的碱金属磺酸盐混合物，其中所述第二合成单烷基取代磺酸选自直链十二烷基苯磺酸和支链十二烷基苯磺酸。

4. 如方案 1 所述的碱金属磺酸盐混合物，其中所述第二合成单烷基取代磺酸选自直链十二烷基苯磺酸和支链十二烷基苯磺酸。

5. 如方案 1 所述的碱金属磺酸盐混合物，其中所述无机碱金属碱选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、碳酸钠、碳酸钾和碳酸锂。

6. 如方案 1 所述的碱金属磺酸盐混合物，其中所述第一合成单烷基取代磺酸具有的数均分子量在约 500-约 900 范围内。

7. 如方案 1 所述的碱金属磺酸盐混合物，其中所述第二合成单烷基取代磺酸具有的数均分子量在约 300-约 380 范围内。

8. 如方案 1 所述的碱金属磺酸盐混合物，其中所述混合物包含约 50-约 60 重量%活性磺酸盐。

9. 包含如方案 1 所述的碱金属磺酸盐混合物的金属加工流体组合物。

10. 如方案 9 所述的金属加工流体组合物，进一步包含重均分子量为约 750-约 1500 道尔顿的琥珀酰亚胺分散剂。

11. 一种金属加工方法，其中包括将包含如方案 1 所述的碱金属磺酸盐混合物的金属加工流体组合物施加到金属上。

12. 一种金属加工流体组合物的浓缩物，该浓缩物包含约 0.5 重量%-约 85 重量%如方案 1 所述的碱金属磺酸盐混合物。

13. 一种制备具有改进性能的碱金属磺酸盐混合物的方法，该方法包括步骤：

将磺酸混合物装入反应容器，该磺酸混合物包括在烷基取代基中具有约 20-约 50 个碳原子的第一合成单烷基取代磺酸、在烷基取代基中具有约 10-约 16 个碳原子的第二合成单烷基取代磺酸；

用选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、碳酸钠、碳酸钾和碳酸

锂的碱金属无机碱中和该磺酸混合物以在油质反应介质中形成反应产物；和

从反应产物中除去水以提供碱金属磺酸盐混合物，其中所述混合物具有约 400-约 500 的数均分子量和基本双模态分子量分布。

14. 如方案 13 所述的方法，其中所述第一合成单烷基取代磺酸选自二聚合的丙烯四聚物苯磺酸和二聚合的丁烯四聚物苯磺酸。

15. 如方案 14 所述的方法，其中所述第二合成单烷基取代磺酸选自直链十二烷基苯磺酸和支链十二烷基苯磺酸。

16. 如方案 13 所述的方法，其中所述第二合成单烷基取代磺酸选自直链十二烷基苯磺酸和支链十二烷基苯磺酸。

17. 如方案 13 所述的方法，其中所述第一合成单烷基取代磺酸具有的数均分子量在约 500-约 900 范围内。

18. 如方案 13 所述的方法，其中所述第二合成单烷基取代磺酸具有的数均分子量在约 300-约 380 范围内。

19. 如方案 13 所述的方法，其中所述碱金属磺酸盐混合物包含约 50-约 60 重量%活性磺酸盐。

20. 一种金属加工方法，其中包括将通过如方案 13 所述方法制备的包含碱金属磺酸盐混合物的金属加工流体组合物施加到该金属上。

在本说明书的多处引用了大量的美国专利。引用的所有文件全部引入本公开作为参考。

上述实施方案允许在实践明显改变。因此，实施方案并不局限于上述具体实施方案。相反，上述实施方案在附属权利要求的精神和范围之内，包括其法律意义上的等效物。

专利权人并不打算将披露的任何实施方案贡献给公众，并且达到公开的任何改进或改变可能非字面落入权利要求范围内的程度，它们被认为是等同原则下的一部分。