

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C10M129/54

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94106385.2

[45]授权公告日 1999年9月15日

[11]授权公告号 CN 1045103C

[22]申请日 94.6.18 [24]颁证日 99.9.4

[21]申请号 94106385.2

[73]专利权人 兰州炼油化工总厂三星公司
地址 730060 甘肃省兰州市西固区兰州炼油化工总厂

[72]发明人 付兴国 曹 镭

[56]参考文献

EP0227812 1987. 7. 1 C10M129/54

EP0294944 1988. 12. 14 C10M129/54

WO94/19434 1994. 9. 11 C10M129/54

WO94/28095 1994. 12. 8 C10M135/18

审查员 张建国

[74]专利代理机构 兰州炼油化工总厂专利事务所

代理人 师 捷

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种烷基水杨酸盐润滑油添加剂

[57]摘要

本发明涉及一种相容性能改善及抗氧能力提高了的烷基水杨酸盐润滑油添加剂。本发明的润滑油添加剂烷基水杨酸钙,当与磺酸盐复合后在一定程度上能较大地抑制沉淀的生成;通过调整用量,使用烯基丁二酸酯可以解决水杨酸盐与磺酸盐复合沉淀的问题。该烷基水杨酸盐产品性能比原来产品有一定程度提高或相当。

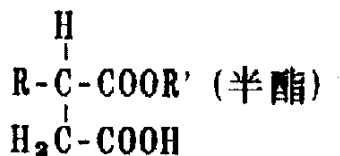
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种烷基水杨酸盐润滑油添加剂，该添加剂由下述方法制备，其特征在于：将计量的溶剂及甲醇投入反应器内升温搅拌至40~60℃，加入氧化钙；加水熟化10~15分钟，然后将烷基水杨酸及表面活性剂一起加入到反应器中，中和反应1小时，然后通入二氧化碳90分钟，反应结束后，升温至105℃，蒸脱水、甲醇，加溶剂稀释离心，去渣，蒸脱溶剂得产品。

2. 根据权利要求1所述的添加剂，其特征在于所说的表面活性剂可以是烷基苯磺酸，烷基苯磺酸盐，十二烯基丁二酸酯或聚异丁烯-马来酸酐或聚异丁烯·丁二酰亚胺。

3. 根据权利要求1所述的添加剂，其特征在于所述的十二烯基丁二酸酯分子式为：



其中，R为十二烯基，R'可以是C₈~1₆烷基，最好是C₁₀~1₂的直链烷基。

4. 根据权利要求1所述的添加剂，其特征在于所述的表面活性剂的加入量可以是5.0~20.0% (m/m)，最好在10~15% (m/m) 之内。

5. 根据权利要求1所述的添加剂，其特征在于添加7% (m/m) 以上十二烯基丁二酸酯的烷基水杨酸盐。

一种烷基水杨酸盐润滑油添加剂

本发明涉及一种烷基水杨酸盐润滑油添加剂，尤其是涉及一种相容性能改善及抗氧能力提高的烷基水杨酸盐润滑油添加剂，属于润滑油领域。

随着汽车工业的迅猛发展，对润滑油添加剂提出了越来越高的质量要求。以多种金属清净剂复合而调配复合剂已成为润滑油添加剂应用领域的主流。

一般地，如果各添加剂组份间没有相互影响，只是独立地发挥作用，则复合剂的各种性能应该是组份添加剂的该种性能按浓度加权的平均值。但实际上各添加剂组份间可能有不同的相互作用而彼此产生协合作用或对抗作用，有时甚至产生共沉淀。复合沉淀是对抗作用表现最为极端的一种形式。

烷基水杨酸盐与磺酸盐是润滑油清净剂中的主要添加剂。它们复合使用在一定条件下就会产生共沉淀。为改善烷基水杨酸盐与磺酸盐的相容性：前人进行过一些研究报告。英何壳牌公司的 Heldeweg, Rudolf, Frank 等对水杨酸盐产品进行硫化，硫化后的产品具有改善了的相容性 (EP 168, 880, 168, 110)，但未报道硫化水杨酸盐与磺酸盐复合后有无沉淀的问题。也有人对磺酸盐的合成工艺进行过改进，据报道改善了其使用性能，但也未见到其与水杨酸盐复合改进效果的试验。

烷基水杨酸盐与磺酸盐复合沉淀问题，在我国发现较早，且由来已久。这个问题的存在使得润滑油金属清净剂在复合剂研制及应用中困难较大，它还限制了磺酸盐及烷基水杨酸盐在国内的推广使用。这个问题自发现以来，前人已进行过大量的基础性研究工作。周湘斋等曾撰文认为共沉淀部分是以磺酸盐及表面活性剂为主的物质，使用无灰分散剂可使之重新分散开来而且可能不

影响产品的使用性能。在实验中通过调入一定量的无灰分散剂，也确实改善了水杨酸盐与磺酸盐的相容性。但是仍有共沉淀物质，实验并未从根本上解决复合共沉淀的问题。

本发明的目的就是要提供一种烷基水杨酸盐润滑油添加剂，本发明的烷基水杨酸盐添加剂具有极好的相容性能，从而可有效地解决烷基水杨酸盐与磺酸盐复合沉淀的问题，而且该添加剂性能与未加表面活性剂的水杨酸盐性能相当。

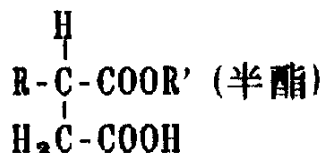
本发明的目的是这样实现的：设计一组表面活性剂与烷基水杨酸混合后，按生产烷基水杨酸盐的工艺方法生产水杨酸盐，然后考察其与磺酸盐的相容性即共沉淀数量（百分数）。

本发明的烷基水杨酸盐添加剂制备方法如下：将馏程为80~130℃的直馏汽油与甲醇加入到反应器中，混合搅拌升温；温度升至40~60℃后，加入氧化钙，然后加入计量水，熟化10-15分钟。熟化反应完成后，加入事先混合好的烷基水杨酸及特定的表面活性剂，进行中和反应1小时；然后通入二氧化碳，高碱度化反应90分钟。反应结束后，升温至105℃，蒸脱水，甲醇，加入汽油稀释、离心、最后蒸脱溶剂得产品。

本发明涉及一种相容性能改善了的烷基水杨酸盐润滑油添加剂。其制备过程中加入某些表面活性剂，如磺酸、烯基丁二酸酯、聚异丁烯-马来酸酐等合成的烷基水杨酸钙，当与磺酸盐复合后在一定程度上能较大地抑制沉淀的生成；通过调整用量，使用烯基丁二酸酯可以解决水杨酸盐与磺酸盐复合沉淀的问题。

一种烷基水杨酸盐润滑油添加剂，其特征在于该添加剂用下述方法制备：将计量的溶剂及甲醇投入反应器内升温搅拌至40~60℃，加入氧化钙；加水熟化10~15分钟，然后将烷基水杨酸及表面活性剂一起加入到反应器中，中和反应1小时，然后通入二氧化碳90分钟，反应结束后，升温至105℃，蒸脱水、甲醇，加溶剂稀释离心，去渣，蒸脱溶剂得产品。其特征在于所说的表面活

性剂可以是烷基苯磺酸, 烷基苯磺酸盐, 十二烯基丁二酸酯或聚异丁烯-马来酸酐或聚异丁烯·丁二酰亚胺。其特征在于所述的十二烯基丁二酸酯分子式为:



其中, R为十二烯基, R'可以是C₈~₁₆烷基, 最好是C₁₀~₁₂的直链烷基。其特征在于所述的表面活性剂的加入量可以是5.0 ~ 20.0% (m/m), 最好在10~15% (m/m) 之内。其特征在于添加7% (m/m) 以上十二烯基丁二酸酯的烷基水杨酸盐。

本发明的优点和效果通过下面的实施例可以看到, 但本领域技术人员应该明白, 下面的实施例只是对本发明的进一步说明, 而不是限制本发明范围, 任何不超出本发明精神和范围的改动, 都在本发明的范围之内。

实施例1, 在安装好电动搅拌及冷凝脱水器的500ml三口烧瓶内, 投入80~130℃馏程的直馏汽油150ml, 工业甲醇95ml, 搅拌升温至50~55℃, 加入氧化钙10.0g (纯度95% m/m), 搅拌15分钟, 然后缓慢加入70℃的温水6.0ml, 进行熟化反应10~15分钟。反应完成后, 加入混合均匀的烷基水杨酸 (酸值为66.2mgKOH/g, 含90%) 和十二烯基丁二酸酯 (半酯, 含10%) 混合物100.0g到反应器中, 进行中和反应约60分钟, 然后以150ml/min 速度通入二氧化碳进行金属化反应约90min。反应结束后, 加入100ml汽油稀释, 于3000转/分转速下离心去渣, 然后蒸脱溶剂得产品。产品钙含量为5.31%, 碱值为150mgKOH/g。

实施例2, 按实施例1的操作, 只是将表面活性剂烯基丁二酸酯改变用量或换成其它的表面活性剂合成烷基水杨酸盐, 其性质见表I。(表面活性剂投入百分量按加入总的表面活性剂量计)。

表 I 合成烷基水杨酸盐性质

序号	钙含量 (%)	碱值 (mgKOH/g)	备 注
试-1	5.31	150	加入烯基丁二酸酯, 7%
试-2	5.93	169	加入烯基丁二酸酯, 14%
试-3	5.32	150	加入烯基丁二酸酯, 5%
试-4	5.50	153	加入烯基丁二酸酯, 3%
试-5	5.60	156	加入烷基苯磺酸 10% (TAN=113.0mgKOH/g)
试-6	5.30	148	加入低碱度磺酸钙, 10%
试-7	5.23	143	加入聚异丁烯二酸酐 (MW=1320), 10%
试-8	5.22	141	加入单挂聚异丁烯马二酰亚胺, 10%

实施例3, 于100ml烧杯内, 准确称取烷基水杨酸及磺酸盐各 2.5 ± 0.1 g, 加入46.0g 300SN基础油。于80℃温度下搅拌调合15分钟, 将油溶液倒入带刻度的锥形沉降管内 (其最小读数为0.01ml, 容量50ml)。一组于常温贮存, 一组置于烘箱内高温100℃贮存, 记录贮存时间与生成沉降物量的关系。结果见表 II。

表 II 中, T-109为兰炼产烷基水杨酸钙, Ca%为6.0, 碱值为160mgKOH/g; HE-600为美国乙基公司磺酸盐, Ca%12.11, 碱值为293.7mgKOH/g; 上-202C为上海炼油厂产磺酸盐, Ca% 11.17,

碱值为282.0 mgKOH/g。

从表Ⅱ试验结果可以看出：合成的水杨酸盐与磺酸盐共沉淀量从小到大依次为：

试-1, 试-2 < 试-6 < 试-7, 试-8 < 试-5 < 试-4 < 试-3 < T-109。

也就是说，在合成水杨酸盐过程中加入一定量的其他表面活性剂均能在一定程度上降低共沉淀量，也就是说，能在一定程度上减缓其间的对抗效应。特别是当十二烯基丁二酸酯添加量大于7.0%时，无共沉淀生成，解决了水杨酸盐与磺酸盐共存沉淀的问题。

当添加量相同的条件下，均10% (m/m) 时，能改善水杨酸盐与磺酸盐共存沉淀或对抗效应的表面活性剂依次为：

十二烯基丁二酸酯（半酯） > 低碱值磺酸钙 > 聚异丁烯丁二酸酐或聚异丁烯丁二酰亚胺（单挂） > 烷基苯磺酸。

相容性能改善了的水杨酸盐性能与T-109性能比较见表Ⅲ。从表Ⅲ中可以看出，添加烯基丁二酸酯、聚异丁烯马来酸酐及苯磺酸等表面活性剂合成的产品的抗氧化能力有较大的提高；分散性有一定的改善，且以添加聚异丁烯—马来酸酐表面活性剂后产品分散性能提高较多，成漆板性能也有一定改善或相当。

表Ⅱ 烷基水杨酸盐与磺酸盐复合试验结果

烷基水 杨酸盐	高碱性 磺酸盐	贮存试验 (沉降量, %)				
		常温, 30d	100°C, 24h	100°C, 48h	100°C, 4d	100°C, 7d
T-109	HE-611	0.00	0.22	0.44	0.60	0.60
	上-202C	0.00	0.10	0.24	0.48	0.48
试-1	HE-611	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	上-202C	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
试-2	HE-611	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	上-202C	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
试-3	HE-611	0.00	0.00	0.00	0.06	0.06
	上-202C	0.00	0.00	0.06	0.10	0.10
试-4	HE-611	0.00	0.00	0.18	0.36	0.36
	上-202C	0.00	0.00	0.18	0.30	0.30
试-5	HE-611	0.00	0.60	0.30	0.30	0.30
	上-202C	0.00	0.00	0.06	0.16	0.16
试-6	HE-611	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02
	上-202C	0.00	0.00	0.04	0.06	0.06
试-7	HE-611	0.00	0.02	0.06	0.06	0.06
	上-202C	0.00	0.02	0.04	0.12	0.12
试-8	HE-611	0.00	0.02	0.04	0.04	0.06
	上-202C	0.00	0.04	0.06	0.12	0.12

表Ⅲ 相容性能改善了的水杨酸盐与T-109性能比较

数据 样品	项 目	氧化试验 185℃×8h 总分	成漆板试验, 320℃×6, 级	SDT分散性 试验, %	PW-1 轴瓦失重, mg
T-109		35.82	3.0	58.3	10.1
试-1		1.89	2.0	58.7	12.7
试-5		2.93	3.0	59.2	——
试-7		2.54	2.0	71.6	——

注：基础油：300ZN，添加剂加入量2% (m/m)；PW-1台架试验油品总剂量为5.5%，含水杨酸盐1.5% (m/m)；SDT分散试验为1.0g剂+9.0g油泥+10.0g基础油，滴置滤纸上，计算油泥圈直径与油圈直径之比。