



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104540842 B

(45)授权公告日 2017.09.22

(21)申请号 201380018084.5

(22)申请日 2013.02.06

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104540842 A

(43)申请公布日 2015.04.22

(30)优先权数据

61/596,286 2012.02.08 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.09.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/024877 2013.02.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/119623 EN 2013.08.15

(73)专利权人 路博润公司

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 G·M·沃克 R·L·索尔比

J·P·罗斯基 R·L·帕森斯

C·L·弗兰德 A·格兰吉

C·J·科利 M·G·法赫米

J·佩雷拉

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 唐秀玲 林柏楠

(51)Int.Cl.

C07G 99/00(2006.01)

C10M 135/02(2006.01)

C10M 159/22(2006.01)

(56)对比文件

CN 87100661 A,1987.12.23,

EP 0601721 A2,1994.06.15,

CN 1048231 A,1991.01.02,

CN 1106383 A,1995.08.09,

WO 2013/059173 A1,2013.04.25,

CN 87108239 A,1988.06.15,

审查员 刘锦霞

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

制备硫化碱土金属十二烷基酚盐的方法

(57)摘要

硫化碱土金属(例如钙)十二烷基酚盐如下制备:使(i)十二烷基酚与(ii)约0.3至约0.7摩尔/摩尔装入的十二烷基酚的量的氢氧化钙或氧化钙,和(iii)约0.13至约0.6摩尔/摩尔装入的十二烷基酚的量的亚烷基二醇反应;和使第一步骤的产物与约1.6至约3摩尔/摩尔装入的十二烷基酚的量的硫反应;其后任选使产物与其它氢氧化钙或氧化钙和二氧化碳反应以形成过碱性酚盐。因此制备的产物具有降低的单体十二烷基酚含量。

1. 制备硫化碱土金属十二烷基酚盐的方法,其包括:
 - (a) 使 (i) 十二烷基酚与
 - (ii) 0.25至0.7摩尔/摩尔装入的十二烷基酚的量的碱土金属氢氧化物或碱土金属氧化物和
 - (iii) 0.13至0.6摩尔/摩尔装入的十二烷基酚的量的亚烷基二醇反应;和
 - (b) 使步骤 (a) 的产物与
 - (iv) 2.2至3摩尔/摩尔装入的十二烷基酚的量的硫反应;其后任选
 - (c) 使步骤 (b) 的产物与其它碱土金属氢氧化物或碱土金属氧化物和二氧化碳反应以形成过碱性酚盐。
2. 根据权利要求1的方法,其中亚烷基二醇的量为0.13至0.26摩尔/摩尔装入的十二烷基酚。
3. 根据权利要求1的方法,其中碱土金属包括钙或镁。
4. 根据权利要求3的方法,其中碱土金属包括钙。
5. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中步骤 (a) 在100°C至140°C下进行,步骤 (b) 在160°C至230°C下进行。
6. 根据权利要求5的方法,其中步骤 (b) 在180°C至230°C下进行。
7. 根据权利要求1-4和6中任一项的方法,其中进行任选步骤 (c) 。
8. 根据权利要求7的方法,其中进行任选步骤 (c) 且包括加入其它量的硫,条件是在该方法的整个步骤中加入的硫的总量不超过3摩尔/摩尔装入的十二烷基酚。
9. 根据权利要求1-4、6和8中任一项的方法,其中进行任选步骤 (c) 且包括加入稀释油和一种或多种含羟基材料,所述含羟基材料包含至少一种选自由亚烷基二醇、具有6至20个碳原子的醇和烷基苯磺酸及其混合物组成的组的材料;随后除去挥发性材料。
10. 根据权利要求9的方法,其中一种或多种含羟基材料的量为1至3摩尔/摩尔装入的十二烷基酚。
11. 根据权利要求3的方法,其中进行步骤 (c) 且其它氢氧化钙或氧化钙的量足以提供基于无油具有200至600的总碱值的产物。
12. 通过根据权利要求1-11中任一项的方法制备的产物。
13. 根据权利要求12的产物,其中产物内的硫:PDDP单体单元的摩尔比为0.95:1至1.5:1。
14. 根据权利要求13的产物,其中产物内的硫:PDDP单体单元的摩尔比为1.0:1-1.2:1。
15. 根据权利要求12-14中任一项的产物,其具有基于存在的PDDP单元的总量少于15重量%的单体PDDP单元。
16. 润滑剂组合物,其包含具有润滑粘度的油和权利要求12-15中任一项的产物。
17. 润滑内燃机的方法,其包括向其中供入权利要求16的润滑剂组合物。

制备硫化碱土金属十二烷基酚盐的方法

[0001] 发明背景

[0002] 本公开的技术涉及制备包含降低量的单体十二烷基酚的硫化碱土金属十二烷基酚盐的方法。

[0003] 苯酚基清净剂是已知的。其中这些为基于苯酚单体、用硫桥或亚烷基桥如衍生自甲醛的亚甲基键连接的酚盐。苯酚单体本身通常被脂族烃基取代以提供油溶性的度量。烃基可以为烷基，在历史上广泛使用十二烷基酚(或亚丙基四聚物取代的苯酚)。对碱性硫化多价金属酚盐的早期参考文献是美国专利2,680,096, Walker等人, 1954年6月1日; 还参见美国专利3,372,116, Meinhardt, 1968年3月6日。另外, 美国专利3,036,971, Otto, 1962年5月29日公开了包含碳酸化碱性硫化苯酚钙的润滑油。它的制备包括使用包含少于6个碳原子的二醇。

[0004] 美国专利3,464,970, Sakai等人, 1969年9月2日类似地公开了通过加热苯酚化合物、二元醇、元素硫和钙化合物的混合物而得到的过碱性硫化苯酚钙。稍后, 美国专利5,024,773, Liston, 1991年6月18日公开了制备II族金属过碱性硫化烷基酚的方法, 其涉及硫化催化剂的使用。据说该产物具有较低的粗沉积物、较高的总碱值和较低的粘度。EP601721, Ethyl Petroleum, 1994年6月15日公开了制备过碱性酚盐的方法。

[0005] 然而, 目前某些烷基酚和由它们制备的产物得到越来越多地研究, 因为它们作为可能的内分泌破坏性材料的关系。特别地, 基于 C_{12} 烷基酚的低聚物的烷基酚清净剂可包含残余单体 C_{12} 烷基酚物种。因此, 开发包含降低量的十二烷基酚组分的烷基取代酚盐清净剂以用于润滑剂、燃料中以及作为工业添加剂方面是有意义的。

[0006] 作出了若干努力以制备不包含 C_{12} 烷基酚或者包含降低量的这类材料的酚盐清净剂。在一些情况下, 这些努力涉及避免或者使 C_{12} 烷基酚作为反应物的存在最小化。例如, 美国专利7,435,709, Stonebraker等人, 2008年10月14日公开了基本不含内分泌破坏性化学物质的线性烷基酚衍生清净剂。它包括如下组分的反应产物的盐: (1) 具有至少10个碳原子的烯烃, 其中大于90摩尔%的烯烃为线性 C_{20} - C_{30} 正 α 烯烃, 且其中少于10摩尔%的烯烃为具有少于20个碳原子的线性烯烃且少于5摩尔%的烯烃为具有18个或更少碳的支链烯烃, 和 (2) 羟基芳族化合物。

[0007] 美国申请2011/0190185, Siquin等人, 2011年8月4日公开了低聚烷基羟基芳族化合物的过碱性盐。烷基衍生自包含具有至少约195°C的初沸点和大于325°C的终沸点的丙烯低聚物的烯烃混合物。丙烯低聚物可包含含有至少约50重量%的 C_{14} - C_{20} 碳原子的碳原子分布。

[0008] 美国申请2011/0124539, Siquin等人, 2011年5月26日公开了烷基化羟基芳族化合物的过碱性硫化盐。烷基取代基为至少一种具有15至约99重量%支链的异构化烯烃的残基。羟基芳族化合物可以为苯酚、甲酚、二甲苯酚或其混合物。

[0009] 美国申请2011/0118160, Campbell等人, 2011年5月19日公开了基本不含内分泌破坏性化学物质的烷基化羟基芳族化合物。烷基化羟基芳族化合物通过羟基芳族化合物与至少一种具有约20至约80个碳原子的支化烯属丙烯低聚物反应而制备。合适的羟基芳族化合

物包括苯酚、邻苯二酚、间苯二酚、氢醌、连苯三酚、甲酚等。

[0010] 2011年10月20日提交的美国临时申请序列号61/549286, Cook等人公开了不含或基本不含C-12烷基酚结构部分的其它桥联烃基-(例如烷基-)苯酚化合物及其盐。

[0011] 美国申请2008/0070818, Arrowsmith等人, 2008年3月30日公开了包含由C₉-C₁₅烷基酚、硫化剂、金属和过碱化剂制备的硫化过碱性金属酚盐清净剂的润滑油组合物。该清净剂包含少于6.0%的非硫化C₉-C₁₅烷基酚及其非硫化金属盐的组合质量。清净剂还可包含其它表面活性剂。烯烃可用于从硫化C₉-C₁₅烷基取代酚中除去活性硫。据说该润滑油组合物显示出改进的酸中和速率。

[0012] 美国申请2007-049508, Stonebreaker等人, 2007年3月1日公开了基本不含内分泌破坏性化学物质的线性烷基酚衍生清净剂。使羟基芳族化合物与具有至少10个碳原子的烯烃反应。大于80摩尔%的烯烃为线性C₂₀-C₃₀正 α 烯烃; 少于10摩尔%的烯烃为具有少于20个碳原子的线性烯烃, 且少于5摩尔%的烯烃为具有18个或更少碳的支链烯烃。

[0013] 美国申请2008-026935, Campbell, 2008年10月30日公开了通过使羟基芳族化合物与具有约20至约80个原子的支化烯烃低聚物反应而制备的烷基化羟基芳族化合物。

[0014] 美国申请2010-029527, Campbell等人, 2010年2月4日公开了低聚烷基羟基芳族化合物的过碱性盐。该化合物的烷基衍生自包含具有至少约195°C的初沸点的丙烯低聚物的烯烃混合物。

[0015] 本公开的技术提供制备酚盐清净剂的方法, 所述清净剂包含在低聚十二烷基酚组合物内降低量的单体十二烷基酚。所得酚盐清净剂也可具有提高量的十二烷基酚的四聚物和更高低聚物, 这可导致其它性能优点。

[0016] 发明概述

[0017] 本公开技术提供了制备硫化碱土十二烷基酚盐的方法, 所述方法包括: (a) 使(i) 十二烷基酚与(ii) 0.25或0.3至0.7摩尔/摩尔装入的十二烷基酚的量的碱土金属氢氧化物或氧化物和(iii) 约0.13至0.6或至0.26摩尔/摩尔装入的十二烷基酚的量的亚烷基二醇反应, 和(b) 使步骤(a)的产物与(iv) 1.6或1.8至3摩尔/摩尔装入的十二烷基酚的量的硫反应, 其后任选(c) 使步骤(b)的产物与其它氢氧化钙或氧化钙和二氧化碳反应以形成过碱性酚盐。

[0018] 发明详述

[0019] 下面通过非限定性阐述描述各优选特征和实施方案。

[0020] 本公开技术中所用材料中的一种为硫桥联苯酚化合物。通常, 这类材料、它们的制备方法和在润滑剂中的用途是例如由以上参考的美国专利2,680,096, Walker等人中熟知的。它们可起始于苯酚或者作为选择短链烷基酚如甲酚(邻-、间-或对甲酚)或其混合物制备, 其中任一种容易作为原料得到。苯酚及其同系物的烷基化是熟知的, 通常通过烯烃(通常 α -)与苯酚(或者与甲酚或另一同系物, 视情况而定)的催化反应。苯酚的烷基化更详细地描述于Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第3版, (1978), 第2卷第82-86页, John Wiley and Sons, New York中。

[0021] 烷基(或者更通常地, 烃基)酚的连接以形成低聚物种也是熟知的。它们可连接在一起以制备硫桥物种, 其可包括单一硫原子(-S-)或者多个硫原子(例如-S_n-, 其中n可以为2-8, 通常2或3)的桥。通常每键可存在1、2或3个, 或者通常1个S原子。硫化苯酚可通过与活

性硫物种如一氯化硫或二氯化硫(如Kirk-Othmer参考文献的第79-80页所述)或者与元素硫(如例如US2,680,096所述)反应而制备。硫化(与硫)可在碱性金属化合物如氢氧化钙或氧化钙的存在下进行,因此制备金属盐,如下文更详细地描述。

[0022] 本公开技术的方法以烷基酚开始,所述烷基酚包含十二烷基酚,特别是对十二烷基酚(“PDDP”)。除PDDP外,还可存在其它取代酚,但PDDP通常包含单体苯酚组分的至少50重量%,并且可以为50-100重量%,或者60-99%,或者70-98%,或者80-97%,或者90-96%或95-98%。通常,可使用商业级PDDP,使得不同于PDDP的苯酚组分会是与PDDP一起存在于商业级材料中的那些材料。因此,可存在一定量的其它异构体,主要是邻-十二烷基酚或间-十二烷基酚,但还可存在一定量的未取代酚和一定量的未反应十二烯,以及次要量的二烷基化材料。此外,由于十二烷基酚通常通过丙烯四聚物与苯酚反应而制备,也可存在一定量的具有C₉或C₁₅烷基或者具有9(或更少)至15(或更多)个碳原子的烷基的混合物的材料。这些中的一些可由与丙烯三聚物或五聚物反应而产生。特性上,商业PDDP中这类其它材料的量可以为5或15至50%,或者20-40,或者25-35,或者35-40重量%。本文提及的PDDP的量通常指商业级的总量,其包括这类异构体、副产物和其它材料。然而,当报告“残余PDDP”的量时,那些量通常包括密切相关的单体材料如来自C₉-C₁₅烷基酚的邻-和对-异构体的混合物,通常不包括二烷基化材料。

[0023] 首先使PDDP与碱性碱土金属材料反应,其中碱土金属通常可以为钙或镁,或者在一些实施方案中,为钙。合适的碱性材料包括氢氧化钙(或氢氧化镁)或者氧化钙(或氧化镁),通常氢氧化钙,在亚烷基二醇的存在下。亚烷基二醇(即二醇)可以为乙二醇,或者作为选择,它可以为较重的二醇,例如1,2-或1,3-丙二醇或者丁二醇。由于通常认为在反应完成以后能够除去亚烷基二醇是理想的,使用具有6或更少,或者5,4或3个或更少碳原子,或者小于230°C或220°C或210°C的标准沸点的二醇可以是理想的。通常使用乙二醇。

[0024] 通常将PDDP、碱性碱土金属材料和亚烷基二醇以特定指定比混合在一起。此处报告了钙材料的典型量和条件,但可容易地由其得到镁或其它碱土金属材料的相应量和条件:例如基于摩尔的量可以是相同的;基于重量,技术人员可容易地作出合适的校正。钙材料(例如氢氧化钙)的量通常以0.3-0.7摩尔/摩尔装入的十二烷基酚的量存在。碱性钙材料的可选量可以为0.35-0.6摩尔/摩尔或0.4-0.5摩尔/摩尔装入的十二烷基酚。(此处对“装入的”十二烷基酚的量的提及指起初装入反应器中的量,因为预期在随后的反应过程中,十二烷基酚不再以其起初酸性单体形式存在。)亚烷基二醇的量通常为0.13至0.6或至0.5,或者至0.4,或者至0.3,或者至0.26摩尔/摩尔装入的十二烷基酚,或者作为选择0.15-0.23或0.17-0.21摩尔/摩尔。因此,钙碱和亚烷基二醇的量各自通常显著多于该阶段常用的量。

[0025] 反应的该第一阶段保持在升高的温度,通常80-150°C,或者100-149°C,或者95-130°C,或者100-125°C下。在一个实施方案中,反应混合物的温度在该第一阶段期间提高,即可首先将PDDP加热至90-110°C,例如约100°C,在加入其它组分以后,可将混合物进一步加热至120-130°C,例如约124或125°C。

[0026] 反应的该第一阶段会继续足以进行将PDDP用碱性钙化合物基本完全中和的时间,通常15-30分钟。在反应的该阶段和随后阶段中,挥发性材料可通过蒸馏除去或者它们可保留在反应混合物中。

[0027] 在反应的该第一阶段结束时,将硫装入反应混合物中。硫的量通常为1.8-3摩尔

(作为单体S计算)每摩尔装入的十二烷基酚。可选的量可以为1.9-2.9,或者2-2.8,或者2.2-2.7,或者2.5-2.7摩尔/摩尔。因此,所用硫的量通常显著多于该阶段常用的量。

[0028] 与硫的反应在升高的温度,通常160-230℃,或者170-230℃,或者180-230℃,或者190-225,或者200-220,或者210-220℃下进行。因此,反应温度可比该阶段常用的更高。反应混合物通常在该升高的温度下保持足以容许反应进行至所需程度的时间,当然,其一定程度地取决于所选择的温度。典型反应时间可以为1/2至20小时,或者1-10,或者2-9,或者3-8,或者4-7,或者5-6小时。在该时间期间,至少一部分挥发性组分可通过蒸馏除去。

[0029] 在通过本公开技术的方法得到的产物中,硫:PDDP单体单元摩尔比通常为0.95:1-1.5:1,或者0.95:1-1.35:1,或者1.0:1-1.2:1,或者1.01:1-1.15:1,或者约1.1:1。这些量指并入实际产物中的S,而不是装入的量。装入反应中的一些硫(通常50%)可能不并入产物中并且可以以例如硫化氢的形式除去。

[0030] 在这点上,产物主要是硫桥联PDDP低聚物的钙盐(或者其它相应的碱土金属盐),且它具有降低量的游离PDDP(或其盐)。可使产冷却至室温并直接使用。作为选择,可加入稀释油以容许更容易的处理。在某些实施方案中,每100份起初装入的PDDP,可加入10-50,或者20-30,或者22-28重量份油。

[0031] 如果需要的话,可任选将硫桥联PDDP低聚物的钙盐过碱化。过碱性材料,通常称为过碱性或超碱性盐通常为单相的均匀牛顿体系,其特征是金属含量超过根据金属和与金属反应的特定酸性有机化合物的化学计量中和会存在的。过碱性材料通过酸性材料(通常无机酸或低级羧酸,通常二氧化碳)与包含酸性有机化合物(在这种情况下,硫化苯酚或酚盐)、至少一种用于所述酸性有机材料的惰性有机溶剂(例如矿物油、石脑油、甲苯、二甲苯)的反应介质、化学计量过量的金属碱和促进剂如苯酚或醇的混合物反应而制备。金属过量的量通常根据金属比表述。术语“金属比”为金属的总当量与酸性有机化合物的当量之比。中性金属盐具有1的金属比。具有4.5倍存在于正盐中的金属的盐具有3.5当量的金属过量,或4.5的比。

[0032] 过碱性清净剂的特征通常是总碱值(TBN)。TBN为中和所有过碱性材料的碱度所需的强酸的量,表示为氢氧化钾当量(mg KOH/g试样)。由于过碱性清净剂通常以包含一定量的稀释油,例如40-50%油的形式提供,该清净剂的实际TBN值取决于存在的这种稀释油的量,而不管过碱性材料的“固有”碱度。就本发明而言,除非另外指出,过碱性清净剂的TBN应相对于无油基重新计算。用于本发明中的清净剂通常具有100-800,在一个实施方案中,150-750,在另一实施方案中,400-700的TBN(基于无油)。包括油在内的组合物的总TBN会由各组分如分散剂、清净剂和其它碱性材料的TBN贡献得到。

[0033] 用于制备碱金属盐的金属化合物通常为任何1族或2族金属化合物(元素周期表的CAS版本)。金属化合物的1族金属包括1a族碱金属如钠、钾和锂,以及1b族金属如铜。金属碱的2族金属包括2a族碱土金属如镁、钙和钡,以及2b族金属如锌或镉。在一个实施方案中,2族金属为镁、钙、钡或锌,在另一实施方案中,为镁或钙,或者特别是钙。在某些实施方案中,金属为钙或钠或者钙和钠的混合物。一般而言,金属化合物作为金属盐提供。盐的阴离子部分可以为氢氧根、氧根(oxide)、碳酸根、硼酸根或硝酸根。

[0034] 这类过碱性材料是本领域技术人员熟知的。描述磺酸、羧酸、(烷基取代)苯酚、膦酸及这些中的任何两种或更多种的混合物的碱性盐的制备技术的专利包括美国专利2,

501,731;2,616,905;2,616,911;2,616,925;2,777,874;3,256,186;3,384,585;3,365,396;3,320,162;3,318,809;3,488,284;和3,629,109。

[0035] 在本公开技术的情况下,过碱化可通过将过量碱性钙材料和其它组分供入上述反应产物或中间体,即主要是硫桥联PDDP低聚物的钙盐的材料中而进行。硫桥联PDDP低聚物的钙盐如上所述通常与稀释油一起存在。在典型方法中,可首先将油稀释的低聚物加热至升高的温度,例如100-150℃,例如120-140或130-140℃,然后用其它碱性钙材料和其它含羟基材料如亚烷基二醇(如上所述)和/或醇处理。其它碱性钙材料可以为氧化钙或氢氧化钙,通常氢氧化钙,它可以以一定量加入以提供具有基于无油为200-600,或者300-500,或者350-450TBN的TBN的过碱性材料。该量可相当于0.5-3,或者1-2,或者1.2-1.8,或者1.4-1.7摩尔/摩尔装入的十二烷基酚。如果加入亚烷基二醇如乙二醇,则它可以以0.5-2或者0.8-1.5或1.0-1.2摩尔/摩尔装入的十二烷基酚的量加入。如果还存在其它醇,则它可选自具有6-20个碳原子,例如7-18或者8-14或9-12个碳原子的一元醇。在一个实施方案中,醇可以为癸醇。醇(例如癸醇)的量可以为0.3-1.5,或者0.5-1.0,或者0.5-0.7摩尔/摩尔装入的十二烷基酚。任选可存在少量烷基苯磺酸,例如0.005-0.05摩尔/摩尔装入的十二烷基酚,或者0.01-0.04或0.015-0.025摩尔/摩尔。烷基苯磺酸的烷基可以为足够长以提供给化合物有用的油溶性度量的基团,且可例如为具有1000-3000的分子量的聚异丁烯基团。

[0036] 然后可将混合物进一步加热至140-190℃,或者150-180℃,或者160-170℃。在该升高的温度下,可将酸性材料如通常二氧化碳吹入反应混合物中以完成过碱性材料的制备。二氧化碳的量可以为加入直至观察到未被反应混合物吸收的过量的量。该量取决于存在的碱性钙材料和其它碱性材料的量,但在一些实施方案中,可合计为0.5-2,或者1-1.5,或者1.1-1.3,或者0.9-1.1摩尔/摩尔装入的十二烷基酚。与二氧化碳的反应可经1-10小时,或者2-8,或者3-6或3.5-5小时进行。

[0037] 如果需要的话,可将一部分硫在过碱化方法期间,即在步骤(c)期间加入反应混合物中。在某些实施方案中,总硫的至多50重量%可在过碱化方法期间加入,或者1-40,或者3-30,或者5-20,或者10-15%在过碱化期间加入。在整个制备步骤,即方法的所有步骤中加入的硫的总量通常不超过3摩尔/摩尔装入的十二烷基酚。过碱化方法期间一部分硫的加入可导致游离十二烷基酚含量的进一步降低。

[0038] 在用二氧化碳处理以后,可将反应混合物在降低的压力下进一步加热以除去挥发性材料。这类条件可包括200-250℃,或者210-230℃,或者210-220℃,在小于20,000Pa,例如1,000-10,000,或者2000-6000,或者3000-5500Pa,或者小于5500Pa的压力下。可将所得混合物冷却并通过常规方式过滤以得到过碱性硫桥联PDDP低聚物。如果需要的话,可将它用稀释油进一步稀释以提供具有所需浓度或粘度的产物,并可任选加入少量分散剂。

[0039] 通过本发明制备的硫化十二烷基酚钙具有比通过常规方法制备的那些显著降低的游离十二烷基酚含量。大部分的改进在反应的第一阶段中,即在过碱化步骤以前得到。另外的降低可在过碱化方法期间通过在本文所述参数内操作而进行。

[0040] 本公开技术的材料中游离PDDP单体(包括硫化单体)的量基于包含油、Ca盐和其它非挥发性物种(挥发物通常通过汽提或其它方法除去)的最终过碱性产物通常为0-3重量%,作为选择,0.1-2.8%,或者0.2-2.5%,或者0.5-2.3%,或者1-2.2%。作为选择,游离PDDP单体的量的降低可作为未转化成低聚物的量的降低评估。在常规方法和材料中,可存

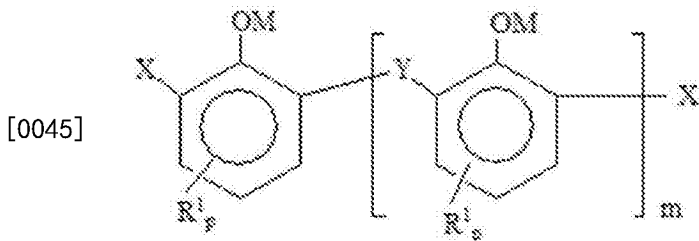
在例如20或25%的未转化成低聚形式的起初装入的PDDP,即例如75-80%的PDDP转化率。相反,本公开技术的材料具有显著更高的PDDP转化成低聚形式的转化率,例如至少85%,例如85-98%,或者90-96%,或者92-95%。相应的未反应PDDP的量基于存在的PDDP单元总量(单体和聚合/低聚的)可以为15%或更少,例如2-15%,或者4-10%,或者5-8%。

[0041] 产物内单体PDDP的量可使用UV检测器在225nm下通过反相超高效液相色谱法通过与包含已知量的PDDP的制备校准用标准对比而测定。用于该试样的溶剂可以为15%乙酸在甲基-叔丁基醚中的混合物。合适的条件可涉及将2 μ L过滤材料试样注射到具有1.7 μ m粒度填料的100 \times 2.1mm Waters **UPLC**[®]柱上。柱温度可以为40 $^{\circ}$ C且洗脱液的流速可以为0.35 μ L/min,其中洗脱液组成的梯度为75%甲醇/25%水至100%甲醇。PDDP单体量由合适峰的集合测定。

[0042] 当桥联苯酚化合物作为过碱性清净剂存在于润滑剂中时,桥联苯酚化合物的量可取决于最终应用而变化。当用于客车润滑剂中时,它可以以润滑剂的0.1重量%的低百分含量存在,当用于船用柴油气缸润滑剂中时,它可以以润滑剂的25重量%的高百分含量存在。因此,合适的范围可包括0.1-25%,或者0.5-20%,或者1-18%,或者3-13%,或者5-10%,或者0.7-5重量%,或者1-3重量%,都基于无油。如果桥联苯酚化合物不是过碱性的,则可以使用类似的总量。

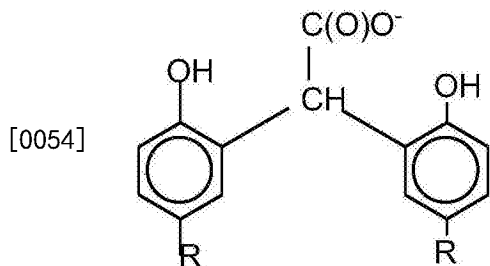
[0043] 可存在单一清净剂或多种清净剂。如果存在多种清净剂,则其它清净剂可以为其它酚盐清净剂,或者它们可以为其它类型的清净剂。另一类清净剂的实例为由磺酸制备的磺酸盐清净剂。合适的磺酸包括磺酸和硫代磺酸,包括单核或多核芳族或脂环族化合物。某些油溶性磺酸盐可由 $R^2T(SO_3^-)_a$ 或 $R^3(SO_3^-)_b$ 表示,其中a和b各自为至少1;T为环状核,例如苯或甲苯; R^2 为脂族基团,例如烷基、链烯基、烷氧基或烷氧基烷基; $(R^2)-T$ 通常包含总计至少15个碳原子;且 R^3 为通常包含至少15个碳原子的脂族烃基。基团T、 R^2 和 R^3 还可包含其它无机或有机取代基。在一个实施方案中,磺酸盐清净剂可以为具有至少8的金属比的主要线性烷基苯磺酸盐清净剂,如美国专利申请2005-065045的第[0026]-[0037]段所述。在一些实施方案中,线性烷基可在沿着烷基的线性链的任何位置,但通常在线性链的2、3或4位上,在一些情况下主要在2位与苯环连接。

[0044] 另一过碱性材料为过碱性水杨昔清净剂。过碱性水杨昔清净剂是基于水杨昔衍生物的通常过碱性镁盐。这类水杨昔衍生物的一个一般实例可由下式表示:



[0046] 其中X为-CHO或-CH₂OH,Y为-CH₂-或-CH₂OCH₂-,且-CHO基团通常占X和Y基团的至少10摩尔%;M为氢、铵或金属离子的化合价(即如果M为多价的,则化合价中的一个由所述结构满足,而其它化合价由其它物种如阴离子或者相同结构的其它情况满足), R^1 为具有1-60个碳原子的烃基,m为0至通常10,且各个p独立地为0、1、2或3,条件是至少一个芳环包含 R^1 取代基且所有 R^1 基团中的碳原子总数为至少7。当m为1或更大时,X基团中的一个可以为氢。

阴离子基团可具有结构：



[0055] 其中各个R独立地为包含至少4或8个碳原子的烷基，条件是所有这类R基团中的碳原子总数为至少12或者16或24。作为选择，各个R可以为烯烃聚合物取代基。制备过碱性乙醛酸盐清净剂的酸性材料为羟基芳族材料如羟基取代苯酚与羧酸反应物如乙醛酸或另一 ω -氧代链烷酸的缩合产物。如果需要的话，可制备乙醛酸盐材料，其中进行R基团的选择以满足碳原子数方面的要求，如上文更详细地描述的桥联苯酚化合物中的。过碱性乙醛酸清净剂和它们的制备方法更详细地公开于美国专利6,310,011和其中引用的文献中。

[0056] 过碱性清净剂也可以为过碱性水杨酸盐，例如取代水杨酸的碱金属或碱土金属盐。水杨酸可以为烃基取代的，其中各个取代基包含平均至少8个碳原子每取代基和1-3个取代基每分子。取代基可以为聚亚烷基取代基。在一个实施方案中，烃基取代基包含7-300个碳原子，并且可以为具有150-2000的分子量的烷基。过碱性水杨酸盐清净剂和它们的制备方法公开于美国专利4,719,023和3,372,116中。

[0057] 其它过碱性清净剂可包括具有曼尼希碱结构的过碱性清净剂，如美国专利6,569,818所公开的。

[0058] 如果存在于润滑剂中，则任何补充过碱性清净剂的量可以为0.1-20或0.5-18，或者1、2或3至13重量%。

[0059] 本公开技术的材料通常用于油中以形成可用作润滑剂的组合物。油通常称为具有润滑粘度的油，也称为基油。基油可选自American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guidelines的I-V组的基油中的任一种，即：

基油类别	硫(%)	饱和物(%)	粘度指数
I 组	>0.03 和/或	<90	80-120
II 组	≤0.03 和	≥90	80-120
III 组	≤0.03 和	≥90	>120
IV 组	所有聚 α 烯烃(PAO)		
V 组	不包括在 I、II、III 或 IV 组中的所有其他基油。		

[0060]

[0061] I、II和III组为矿物油基本油料。具有润滑粘度的油可包括天然或合成油及其混合物。可使用矿物油和合成油的混合物，例如聚 α 烯烃油和/或聚酯油。

[0062] 天然油包括动物油和植物油(例如植物酸酯)，以及矿物润滑油如液体石油以及链烷烃、环烷烃或混合链烷烃-环烷烃型的溶剂处理或酸处理矿物润滑油。加氢处理或加氢裂化油也是有用的具有润滑粘度的油。衍生自煤或页岩的具有润滑粘度的油也是有用的。

[0063] 合成油包括烃油和卤素取代的烃油，例如聚合和共聚烯烃及其混合物、烷基苯、聚

苯、烷基化二苯醚和烷基化二苯硫和它们的衍生物、其类似物和同系物。氧化烯聚合物和共聚物及其衍生物,和其中末端羟基已通过例如酯化或醚化改性的那些为其它类合成润滑油。其它合适的合成润滑油包括二羧酸的酯及由C₅-C₁₂单羧酸和多元醇或多元醇醚制备的那些。其它合成润滑油包括含磷酸的液体酯、聚四氢呋喃、硅基油如聚-烷基-、聚芳基-、聚烷氧基-或聚芳氧基-硅氧烷油和硅酸酯油。

[0064] 其它合成油包括通过费托反应制备的那些,通常为加氢异构化费托合成烃或蜡。在一个实施方案中,油可通过费托气-至-液(gas-to-liquid)合成程序制备,以及其它气-至-液油。

[0065] 可使用上文所述类型的天然或合成(及其混合物)的未精炼、精炼和再精炼油。未精炼油为直接由天然或合成来源得到的不经进一步提纯处理的那些。精炼油类似于未精炼油,不同的是已将它们在一个或多个提纯步骤中进一步处理以改进一种或多种性能。再精炼油通过类似于用于得到精炼油的方法应用于已经使用过的精炼油而得到。通常将再精炼油另外加工以除去废添加剂和油分解产物。

[0066] 存在于润滑剂中的具有润滑粘度的油的量通常是从100重量%中减去本公开技术的化合物和其它性能添加剂的量之和以后的余量。

[0067] 使用本公开技术的材料制备的润滑剂通常包含已知用作润滑剂添加剂的一种或多种其它类型的添加剂。一种这类添加剂为分散剂。分散剂是润滑剂领域中熟知的,主要包括称为无灰分散剂和聚合物分散剂的。无灰分散剂的特征是连接在较高分子量烃链上的极性基团。典型的无灰分散剂包括含氮分散剂,例如N-取代的长链烯基琥珀酰亚胺,也称为琥珀酰亚胺分散剂。琥珀酰亚胺分散剂更完全地描述于美国专利4,234,435和3,172,892中。另一类无灰分散剂是高分子量酯,其通过羟基酰化剂与多元脂族醇如甘油、季戊四醇或山梨糖醇反应而制备。这类材料更详细地描述于美国专利3,381,022中。另一类无灰分散剂为曼尼希碱。这些为通过较高分子量烷基取代的苯酚、亚烷基多胺与醛如甲醛缩合而形成的材料,且更详细地描述于美国专利3,634,515中。其它分散剂包括聚合分散剂添加剂,其一般为含有极性官能以赋予聚合物分散力特征的烃基聚合物。也可将分散剂通过与多种试剂中的任一种反应而后处理。其中,这些为脲、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃取代的琥珀酸酐、腈、环氧化物、硼化合物和磷化合物。详述该处理的参考列于美国专利4,654,403中。本发明组合中分散剂的量通常可以为1-10重量%,或者1.5-9.0%,或者2.0-8.0%,所有都基于无油。

[0068] 另一组分是抗氧化剂。抗氧化剂包括苯酚抗氧化剂,其可包含含有2或3个叔丁基的丁基取代苯酚。对位也可被烃基、含酯基团或桥联两个芳环的基团占据。抗氧化剂还包括芳族胺,例如壬基化二苯胺或(任选烷基化)苯基萘胺。其它抗氧化剂包括硫化烯烃、钛化合物和钼化合物。美国专利No. 4,285,822例如公开了包含含钼和含硫组合物的润滑油组合物。美国专利申请公开2006-0217271公开了多种钛化合物,包括钛醇盐和钛酸化分散剂,所述材料也可赋予沉积物控制和过滤性的改进。其它钛化合物包括钛羧酸盐如新癸酸盐。典型的抗氧化剂的量当然取决于具体抗氧化剂和它的单独效力,但说明性总量可以为0.01-5重量%或者0.15-4.5%或0.2-4%。另外,可存在多于一种抗氧化剂,且这些的某些组合在其组合总效应方面可以为协同的。

[0069] 粘度改进剂(有时也称为粘度指数改进剂或粘度改进剂)可包含在本发明组合物

中。粘度改进剂通常为聚合物,包括聚异丁烯、聚甲基丙烯酸酯、氢化二烯聚合物、聚烷基苯乙烯、酯化苯乙烯-马来酸酐共聚物、氢化链烯基芳烃-共轭二烯共聚物和聚烯烃。还具有分散剂和/或抗氧化性能的多官能粘度改进剂是已知的并且可任选使用。

[0070] 另一添加剂为抗磨剂。抗磨剂的实例包括含磷抗磨/特压剂,例如金属硫代磷酸盐、磷酸酯及其盐、含磷羧酸、酯、醚和酰胺;和亚磷酸盐。在某些实施方案中,磷抗磨剂可以提供0.01-0.2,或者0.015-0.15,或者0.02-0.1或0.025-0.08%磷的量存在。通常,抗磨剂为二烷基二硫代磷酸锌(ZDP)。对于可包含11%P(基于无油计算)的典型ZDP,合适的量包括0.09-0.82%。不含磷的抗磨剂包括硼酸酯(包括硼酸化环氧化物)、二硫代氨基甲酸酯化合物、含钼化合物和硫化烯烃。

[0071] 可用作抗磨剂的其它材料包括酒石酸酯、酒石酰胺和酒石酰亚胺。实例包括油基酒石酰亚胺(由油胺和酒石酸形成的酰亚胺)和烷基二酯(例如来自混合C₁₂₋₁₆醇)。可使用的其它相关材料包括其它羟基羧酸的酯、酰胺和酰亚胺,所述羟基羧酸通常包括羟基聚羧酸,例如酸如酒石酸、柠檬酸、乳酸、羟基乙酸、羟基丙酸、羟基戊二酸及其混合物。除抗磨性能外,这些材料还可赋予润滑剂其它功能。这些材料更详细地描述于美国公开2006-0079413和PCT公开W02010/077630中。如果存在的话,羟基羧酸的这类衍生物(或由羟基羧酸衍生的化合物)通常可以以0.1-5重量%,或者0.2-3重量%,或者大于0.2-3重量%的量存在于润滑组合物中。

[0072] 可任选用于润滑油中的其它添加剂包括倾点下降剂、特压剂、颜色稳定剂和消泡剂。

[0073] 包含本公开技术的材料的润滑剂可用于润滑多种机械装置,包括内燃机,其为二冲程和四冲程、火花点火和压缩点火、油底壳润滑或非油底壳润滑的。发动机可以以多种燃料运行,包括汽油、柴油燃料、醇、生物柴油燃料和氢气以及这些的混合物(例如汽油-醇混合物,例如E-10、E-15、E-85)。

[0074] 本公开的润滑剂适用作船用柴油机用润滑剂,特别是作为气缸润滑剂。在一个实施方案中,本技术提供润滑内燃机的方法,所述方法包括向其中供入包含本文所述组合物的润滑剂。本发明适于2冲程或4冲程发动机,特别是船用柴油机,尤其是2冲程船用柴油机。

[0075] 如本文所用,术语“烃基取代基”或“烃基”以其本领域技术人员熟知的常用意义使用。具体而言,它指具有直接连接在分子其余部分上的碳原子且主要具有烃性质的基团。烃基的实例包括:烃取代基,包括脂族、脂环族和芳族取代基;取代的烃取代基,即含有在本发明上下文中不改变取代基的主要烃性质的非烃基团的取代基;和杂取代基,即类似地具有主要烃性质,但在环或链中含有不同于碳的取代基。术语“烃基取代基”或“烃基”的更详细定义描述于公开的申请US2010-0197536的第[0137]-[0141]段中。

[0076] 如本文所用,术语“缩合产物”意欲包括可通过酸或酸的反应性等价物(例如酰基卤、酐或酯)与醇或胺的缩合反应而制备的酯、酰胺、酰亚胺和其它这类材料,而不管实际上是否进行缩合反应以直接导致产物。因此,例如特定酯可通过酯交换反应而不是直接通过缩合反应而制备。所得产物仍被认为是缩合产物。

[0077] 除非另有说明,所述各个化学组分的量表示为排除了通常可存在于商业材料中的任何溶剂或稀释油,即基于活性化学物质。然而,除非另有说明,本文提及的各个化学物质或组合物应当理解为可含有异构体、副产物、衍生物和通常理解存在于商品级中的其它这

类材料的商品级材料。

[0078] 已知一些上述材料在最终配制剂中可能相互作用,使得最终配制剂的组分可能与起初加入的那些不同。例如金属离子(例如清净剂的)可迁移至其它分子的其它酸性或阴离子部位。由此形成的产品,包括经以其意欲用途使用本发明组合物而形成的产品可能不容易描述。然而,所有这类改进和反应产物均包括在本发明的范围内;本发明包括通过将上述组分混合而制备的组合物。

实施例

[0079] 实施例1.

[0080] 向装配有具有表面下喷射管的氮气入口和温度计套管、迪安斯达克榻分水器、Friedrichs冷凝器和洗涤器的3L四颈圆底烧瓶中装入501.0gPDDP。将PDDP加热至100℃并加入59.6g熟石灰和22.7g乙二醇。使温度提高至121℃并加入163.9g硫。将混合物经20分钟过程加热至215℃并该该温度下保持另外6小时,此时加入123.3g稀释油并使反应冷却。在该反应期间,从反应器中收集32.9g蒸馏物。

[0081] 将反应器中的材料加热至135℃,并加入204.4g熟石灰、138.2g乙二醇、43.3g烷基苯磺酸和173.5g癸醇。将混合物加热至168℃并在该温度下保持10分钟,直至液体不再容易蒸馏。开始17-25L/hr (0.6-0.9ft³/hr)的二氧化碳流并继续4小时。将挥发性材料通过在213-218℃下在小于5300Pa (40托)下汽提而除去。在冷却期间,加入稀释油(472g)和聚异丁烯取代的琥珀酸酐(75.3g)。将粗产物通过FAX-5™助滤剂过滤。

[0082] 通过超高效液相色谱法分析过碱性产物的单体PDDP(作为Ca盐;包括硫化和非硫反应的单体)的量。单体PDDP的总量为包含稀释油和碳酸钙的总混合物的2.02%。这表示PDDP含量与通过常规方法制备的过碱性酚盐相比降低约60-75%(相对)。

[0083] 实施例2.

[0084] 向装配有具有表面下喷射管的氮气入口和温度计套管、迪安斯达克榻分水器、Friedrichs冷凝器和洗涤器的5L四颈圆底烧瓶中装入1000gPDDP和246g油。将PDDP和油加热至100℃,同时加入118g熟石灰和22.3g乙二醇。使温度提高至121℃并加入212g硫。将混合物经60分钟加热至185℃,然后在该温度下保持4.5小时。

[0085] 然后将该批料冷却至120℃以下,此时加入77g油、321g乙二醇、407g癸醇、482g熟石灰和99g烷基苯磺酸。将该批料加热至168℃;当经过118℃时,加入33g硫。将批料在168℃下保持45分钟,其后在168℃下将208g二氧化碳气体经由副线经5小时供入反应混合物中。

[0086] 然后如下除去挥发性组分:将批料加热至218℃,并将系统压力降至5300Pa (40托),然后在该温度和压力下保持1小时。然后减轻真空,并使批料冷却至149℃,同时加入900g油和170g聚异丁烯取代的琥珀酸酐。将粗产物通过助滤剂过滤,并将滤液用油调整至所需总碱值。

[0087] 通过超高效液相色谱法分析过碱性产物的单体PDDP量。单体PDDP的总量为包含稀释油和碳酸钙的总混合物的2.2%。这表示PDDP含量与通过常规方法制备的过碱性酚盐相比降低约60-75%(相对)。与2.00的装入的总摩尔硫与装入的总摩尔PDDP的比相比,并入苯酚硫化物中的硫与PDDP的摩尔比为1.13。

[0088] 实施例3.

[0089] 向装配有具有表面下喷射管的氮气入口和温度计套管、迪安斯达克榻分水器、Friedrichs冷凝器和洗涤器的5L四颈圆底烧瓶中装入1000gPDDP和246g油。将PDDP和油加热至100℃,同时加入118g熟石灰和22.3g乙二醇。使温度提高至121℃并加入212g硫。将混合物经60分钟加热至185℃,然后在该温度下保持4.5小时。

[0090] 然后将该批料冷却至120℃以下,此时加入191g油、105g乙二醇、128g癸醇和56g熟石灰。将批料加热至168℃;当经过118℃时,加入33g硫。将批料在168℃下保持2小时。(该批料不是碳酸化的)。然后如下除去挥发性组分:将批料加热至218℃,并将系统压力降至5300Pa(40托),然后在该温度和压力下保持1小时。

[0091] 然后减轻真空,并使批料冷却至149℃,同时加入100g油。将粗产物通过助滤剂过滤,并将滤液用油调整至所需总碱值。通过超高效液相色谱法分析最终产物的单体PDDP量。

[0092] 单体PDDP的总量为包含稀释油的总混合物的5%。这表示PDDP含量与通过常规方法制备的过碱性酚盐相比降低约50%(相对)。与2.00的装入的总摩尔硫与装入的总摩尔PDDP的比相比,并入苯酚硫化物中的硫与PDDP的摩尔比为约1.1。

[0093] 将以上提及的各文件通过引用并入本文中,包括要求优先权的任何先前申请,无论上文是否具体地列出。任何文件的提及不是承认该文件取得现有技术的资格或以任何权限构成技术人员的常识。除实施例中外,或如果另外明确指出,该说明书中所有描述材料的量、反应条件、分子量、碳原子数等的数量应当理解为通过措辞“约”修饰。应当理解本文所述量、范围和比的上限和下限可独立地组合。类似地,本发明各个元素的范围和量可与任何其它元素的范围或量一起使用。如本文所用,表述“基本由…组成”允许包括不本质上影响所考虑的组合物基本特征和新特征的物质。