



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93109539.5

[51]Int.Cl⁵

C10M135 / 24

[43]公开日 1994年3月9日

[22]申请日 93.6.26

[30]优先权

[32]92.6.27 [33]GB[31]9213723.1

[71]申请人 英国石油化学品(添加剂)有限公司

地址 英国伦敦

[72]发明人 C·凯恩 S·J·库克

S·P·奥康纳

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 含碱土金属硫化烷基酚盐的添加剂浓缩物及其制备方法和应用

[57]摘要

一种具有 TBN 大于 300, 适合于掺入到成品润滑油组合物中的添加剂浓缩物组合物包括:

(I') 第一碱土金属硫化烷基酚盐,

(II'') 一种润滑油,

第一碱土金属硫化烷基酚盐 (I') 可在有润滑油 (II') 的存在下通过含至少 4% (重量) 硫的第二碱土金属硫化烷基酚盐或其母体的高碱性化得到, 润滑油

(II') 的量为使添加剂浓缩物的重量与第二碱土金属硫化烷基酚盐或其母体的重量比至少为 3.0。

权利要求书

1. 一种具有 T B N 大于 3 0 0 适于掺入到成品润滑油组合物中的添加剂浓缩物组合物包括：

(I) 通过将第二碱土金属硫化烃基酚盐或其母体高碱性化得到的第一碱土金属硫化烃基酚盐，和

(II) 一种润滑油，

其中在该添加剂浓缩物组合物中的润滑油 (II) 的量是这样的：添加剂浓缩物的重量与第二碱土金属硫化烃基酚盐或其母体的重量之比至少为 3 . 0 。

2. 根据权利要求 1 的一种具有 T B N 大于 3 0 0 适于掺入到成品润滑油组合物中的添加剂浓缩物组合物包括：

(I ') 第一碱土金属硫化烃基酚盐，和

(II ') 一种润滑油，

第一碱土金属硫化烃基酚盐 (I ') 是通过在有润滑油 (II ') 的存在下将含至少 4 % (重量) 硫的第二碱土金属硫化烃基酚盐或其母体高碱性化得到的，润滑油 (II ') 的量是这样的：添加剂浓缩物的重量与第二碱土金属硫化烃基酚盐或其母体的重量比至少为 3 . 0 。

3. 根据权利要求 1 或 2 的添加剂浓缩物组合物具有 T B N 大于 3 7 0 。

4. 根据权利要求 1 或 2 的添加剂浓缩物组合物具有 T B N 大于 4 0 0 。

5. 根据权利要求 1 - 4 之一的添加剂浓缩物在 1 0 0 ° C 下具有小于 1 0 0 0 c s i 的粘度。

6. 根据权利要求 5 的添加剂浓缩物在 100 °C 下具有小于 500 c s t 的粘度。

7. 一种制备权利要求 1 - 6 之一的具有 TBN 大于 300 的添加剂浓缩物的方法，该方法包括在提高的温度下将下列物质反应：

(A) 至少如下一种化合物：(i) 烷基取代的酚和硫源，硫源的量足以使硫化烷基酚含有至少 4% (重量) 硫，(ii) 含少于 4% (重量) 硫的硫化烷基酚和一种硫源，硫量足以将硫化烷基酚的硫含量提高到至少 4% (重量)，(iii) 含至少 4% (重量) 硫的碱土金属硫化烷基酚盐，或 (iv) 含至少 4% (重量) 硫的硫化烷基酚，

(B) 在反应过程中的中间点一次或多次加入的碱土金属碱，

(C) 至少一种化合物选自：(i) 具有 2 - 4 碳原子的多元醇，(ii) 二 (C₂ - C₄) 甘醇，(iii) 三 (C₂ - C₄) 甘醇，(iv) 具有化学式 (II) 的一或聚亚烷基二醇烷基醚：

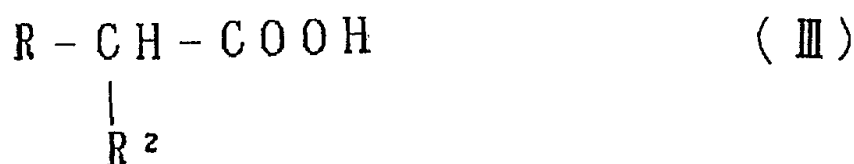


其中 R³ 是 C₁ - C₆ 烷基，R⁴ 是亚烷基，R⁵ 是氢或 C₁ - C₆ 烷基和 x 是 1 - 6 的整数，(V) C₁ - C₂₀ 一元醇，(Vi) 具有直到 20 碳原子的酮，(Vii) 具有直到 10 碳原子的羧酸酯，或 (Viii) 具有直到 20 碳原子的醚，

(D) 一种润滑油，

(E) 在组分 (B) 加入后或在组分 (B) 每次加入后加入的二氧化碳，

(F) 足以提供浓缩物的重量的 2 - 40% (重量) 的至少一种化合物，其选自 (i) 羧酸或酸酐，其酯或其盐，该酸具有式 (III)：



其中 R^1 是 $\text{C}_{10} - \text{C}_{24}$ 烷基或烯基， R^2 是氢， $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基或 CH_2COOH ，或者(ii)含 36 - 100 碳原子的聚羧酸、酸酐、其酯或其盐，和

(G) 一种催化剂，

组分 (A) 与 (G) 的重量比要达到产生具有 TBN 大于 300 的浓缩物，润滑油 (D) 加入的量要使添加剂浓缩物的重量与碱土金属硫化烷基酚盐 [(A) (iii)] 或其母体 [(A) (i), (A) (ii) 或 (A) (iv)] 的重量比至少为 3.0。

8. 根据权利要求 7 的方法，其中碱土金属碱的碱土金属是钙，镁或钡。

9. 根据权利要求 8 的方法，其中碱土金属是钙。

10. 根据权利要求 7 - 9 的任一方法，其中碱土金属碱 (B) 相对于组分 (A) 的加入量为足以产生具有 TBN 大于 370 的浓缩物。

11. 根据权利要求 7 - 10 的任一方法，其中润滑油 (D) 以这样的量加入，即添加剂浓缩物的重量与碱土金属硫化烷基酚盐 [(A) (iii)] 或其母体 [(A) (i), (A) (ii), 或 (A) (iv)] 的重量之比大于 5。

12. 根据权利要求 11 的方法，其中该比值大于 10。

13. 根据权利要求 12 的方法，其中该比值大于 15。

14. 根据权利要求 7 - 13 的任一方法，其中组分 (F) 是式 (III) 的一种羧酸，式 (III) 中的 R^1 是非支链的烷基或烯基。

15. 根据权利要求14的方法，其中在式(III)的羧酸中 R^1 是 $C_{18} - C_{24}$ 直链烷基和 R^2 是氢。

16. 根据权利要求14或15的方法，其中式(III)的羧酸是硬脂酸。

17. 根据权利要求7-13的任一方法，其中组分(F)是式(III)的酸的混合物。

18. 根据权利要求7-17的任一方法，其中组分(F)存在的量为添加剂浓缩物重量的12-20%。

19. 根据权利要求7-18的任一方法，其中组分(G)是卤化氢、金属卤化物、卤化铵、金属链烷酸盐、链烷酸铵或一、二、三或四烷基甲酸铵或链烷酸铵。

20. 根据权利要求7-19的任一方法，其中组分(A)是含至少6% (重量) 硫的(A)(iii)或(A)(iv)。

21. 一种成品润滑油组合物，该组合物含有大量的润滑油和少量用权利要求7-20所要保护的方法制备的添加剂浓缩物。

22. 根据权利要求21的成品润滑油组合物，其中润滑油是船舶润滑油，且该添加剂浓缩物的量足以提供9-100的TBN。

23. 根据权利要求21的成品润滑油组合物，其中该润滑油是汽车润滑油，且该添加剂浓缩物的量足以提供4-20的TBN。

说明书

含碱土金属硫化烷基酚盐的添加剂 浓缩物及其制备方法和应用

本发明主要涉及一种具有总碱值 (T B N) 大于 3 0 0 的含碱土金属硫化烷基酚盐的添加剂浓缩物、其制备方法以及含该添加剂浓缩物的成品润滑油组合物。

在内燃机中，燃烧室中的副产物通常由活塞漏出并与润滑油混合。大部分这些副产物在润滑油中形成酸性物质。这种现象在用高硫含量的低级燃料操作的柴油机中特别显著。这种燃料通过燃烧产生腐蚀性酸。因此，与润滑油掺合在一起的酸可包括燃烧室中硫的氧化产生的含硫酸、由燃料中的卤素铅清除剂产生的氢卤酸和由大气氮的氧化产生的含氮酸。这些酸引起淤渣的沉积和轴承和发动机部件的腐蚀，从而导致发动机的快速磨损和过早破裂。

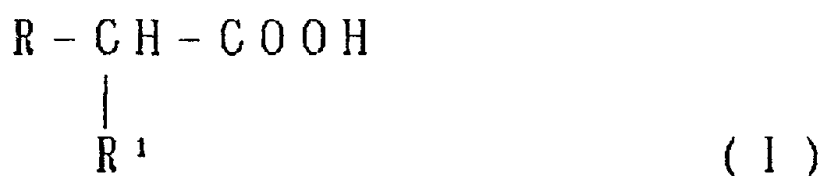
一般在润滑油中用于中和这些酸性物质和分散淤渣的一类化合物是硫化金属烷基酚盐，其中的金属是碱土金属如钙、镁或钡。已经使用“标准的”和“高碱性”硫化碱土金属烷基酚盐。术语“高碱性”用于描述那些碱土金属部分的当量数与酚部分的当量数之比大于 1，通常大于 1.2，并且可以高达 4.5 或更高的硫化碱土金属烷基酚盐。相反，在“标准的”碱土金属烷基酚盐中碱土金属部分与酚盐部分的当量比是 1。因此，“高碱性”物质含有比存在于相应“标准”物质中多 20% 的过量碱土金属。为此，“高碱性”硫化碱土金属烷

基酚盐具有比相应“标准”碱土金属烷基酚盐大的中和酸性物质的能力。

已经知道了具有高TBN（总碱值以ASTM D 2896方法测定用mg KOH/g表示），即TBN大于300，一般地大于350，和在100℃下测量粘度值小于1000 c s t，较好地小于750 c s t，最好小于500 c s t的含碱土金属硫化烃基酚盐的组合物和其制备方法。因此，我们的EP-A-271262披露了一种适合于加入到成品润滑油组合物中的添加剂浓缩物，该添加剂浓缩物包括：

(a) 一种润滑油，

(b) 一种润滑油可溶的硫化或非硫化碱土金属烃基酚盐，该酚盐是通过加入组合物重量的大于2%到小于40%的如下物质而改进的：(i) 具有如下化学式的至少一种羧酸



其中R是C₁₀-C₂₄烷基或烯基，R¹是氢、C₁-C₄烷基或-CH₂-COOH，或酸酐、酰基氯或其酯；或者(ii)含36-100碳原子的二元或聚羧酸或酸酐、酰基氯或其酯，该组合物的TBN大于300。

该添加剂浓缩物可通过在升高的温度下如下物质反应来制备：

(1) 一种烃基酚和硫，(2) 一种碱土金属碱，(3) 一种溶剂如多元醇，(4) 一种润滑油，(5) 二氧化碳，和(6) 足以提供该浓缩物重量的从大于2%到小于40%的(i) 具有化学式(1)的

一种羧酸或酸酐、酰基氯或其酯或 (ii) 含有 36 - 100 碳原子的一种二元或聚羧酸、或一种酸酐、酰基氯或其酯。我们的 EP - A - 273588 也披露了一种具有高 TBN 的含碱土金属硫化烃基酚盐的组合物。该组合物可以通过在升温的情况下如下物质反应来制备：(A) 具有 TBN 小于成品添加剂浓缩物的 TBN 的一种硫化碱土金属羟基酚盐，(B) 在反应过程的中间点一次加入或多次加入的一种碱土金属碱，(C) 具有 2 - 4 碳原子的多元醇、二或三 (C₂ - C₄) 甘醇，亚烷基二醇烷基醚或聚亚烷基二醇烷基醚，(D) 一种润滑油，(E) 在加入组分 (B) 后或每次加入组分 (B) 后加入的二氧化碳和 (F) 足以提供浓缩物重量的从大于 2% 到 35% 的 (i) 具有通式 (I) 的羧酸或酸酐或其酯或 (ii) 含有 36 - 100 碳原子的二元或聚羧酸或酸酐或其酯，且组分 (A) 与 (F) 的重量比足以产生具有 TBN 大于 300 的一种浓缩物。因此，EP - A - 271262 的方法是一种从硫化烃基酚母体即烃基酚和元素硫制备含高 TBN 碱土金属组合物的方法 (第一目的方法)，而 EP - A - 273588 方法是一种通过浓缩预形成的碱土金属硫化烃基酚盐制备含高 TBN 碱土金属组合物的方法 (浓缩方法)。

例如，相对于润滑油，烃基酚的成本是高的。由于根据 EP - A - 271262 和 EP - A - 273588 所述的方法制备的含碱土金属的组合物相对于润滑油来说含有高比例的化学掺入的烃基酚，因此其成本要比其它方法的成本高。以另一种方法表示的比例系数，即含较高 TBN 碱土金属硫化烃基酚浓缩物 (Y g) 的重量与碱土金属硫化烃基酚盐或其在初始反应剂中的母体 (X g) 的重量之比，在现有工艺中是低的。例如特别是在 EP - A - 273588 的方法中，

该比例系数在 1 - 1.5 范围内。因此，现有工艺将要解决的问题是如何增加掺入到含碱土金属硫化烃基酚盐的浓缩物组合中的润滑油相对于烃基酚盐的比例，由此降低产品成本，而基本上不影响产品性质，或用比例系数表示时是如何提高该比例系数。我们已经发现解决问题的方法是增加反应物的硫含量。我们并没有完全理解为什么反应物中高硫含量表现出容易增加润滑油在浓缩物中相对于烃基酚的掺入量，而没有降低高 T B N。

因此，本发明提供了一种具有 T B N 大于 300 的适于掺入到成品润滑油组合中的添加剂浓缩物，该浓缩物包括：

(I) 一种通过第二碱土金属硫化烃基酚盐或其母体的高碱性化得到的第一碱土金属硫化烃基酚盐，

(II) 一种润滑油，

其中在添加剂浓缩物中润滑油 (II) 的量是这样的，即添加剂浓缩物的重量与第二碱土金属硫化烃基酚盐，或其母体的重量比至少为 3.0。

第一碱土金属硫化烃基酚盐最好是通过含至少 4% (重量) 的硫的第二碱土金属硫化烃基酚盐或其母体的高碱性化得到的。

一种较好的具有 T B N 大于 300，适于掺入到成品润滑油组合中的添加剂浓缩物含有：

(i) 第一碱土金属硫化烃基酚盐，和

(ii) 一种润滑油，

第一碱土金属硫化烃基酚盐 (I) 是通过含至少 4% (重量) 硫的第二碱土金属硫化烃基酚盐或其母体的高碱性化得到的，在有润滑油 (II) 存在的情况下，润滑油 (II) 的量是这样的，即该添加剂浓

缩物的重量与第二碱土金属硫化烷基酚盐或其母体的重量比至少为 3.0。

根据本发明的添加剂浓缩物具有比至今的添加剂浓缩物有更大的润滑油掺入量的优点，并使其更便宜，而且还保持高 TBN，其它重要性质基本上没有降低。

另一方面，本发明提供一种制备具有 TBN 大于 300 的适于掺入到成品润滑油中的添加剂浓缩物的方法，该方法包括在升高的温度下将下列物质反应：

(A) 至少一种化合物，选自 (i) 烷基取代酚和一种其量足以使硫化烷基酚含至少 4% (重量) 硫的硫源，(ii) 含至少 4% (重量) 硫的硫化烷基酚和一种其量足以将硫化烷基酚的硫含量增加到至少 4% (重量) 的硫源，(iii) 含至少 4% (重量) 硫的碱土金属硫化烷基酚盐，或 (iv) 含至少 4% (重量) 硫的硫化烷基酚，

(B) 在反应过程中的中间点一次或多次加入的碱土金属碱，

(C) 至少一种化合物，其选自 (i) 具有 2 - 4 碳原子的多元醇，(ii) 二 (C₂ - C₄) 甘醇，(iii) 三 (C₂ - C₄) 甘醇，(iv) 具有化学式 (II) 的单或聚亚烷基二醇烷基醚：



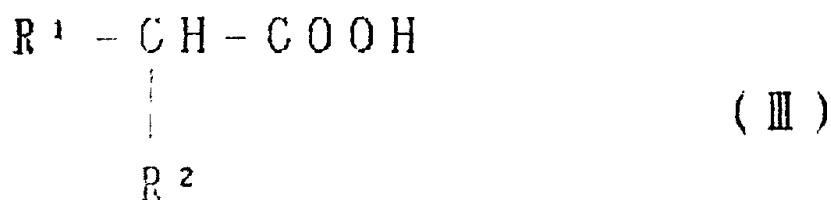
其中 R³ 是 C₁ - C₆ 烷基，R⁴ 是亚烷基，R⁵ 是氢或 C₁ - C₆ 烷基，X 是从 1 - 6 的整数，(V) C₁ - C₂₀ 一元醇，(Vi) 具有直到 20 碳原子的酮，(Vii) 具有直到 10 碳原子的羧酸酯，或 (Viii) 醚，

(D) 一种润滑油，

(E) 组分 (B) 加入后或在组分 (B) 分别加入后加入的二氧

化碳，

(F) 足以提供浓缩物重量的 2 - 40% (重量) 的至少一种化合物，其选自：(i) 具有化学式 (III) 的羧酸或酸酐，其酯或其盐



其中 R^1 是 $C_{10} - C_{24}$ 烷基或烯基和 R^2 是氢， $C_1 - C_4$ 烷基或 CH_2COOH 基，(ii) 含 36 - 100 碳原子的聚羧酸或酸酐，其酯或其盐，和

(G) 一种催化剂，

组分 (A) 与 (G) 的重量比要达到产生具有 TBN 大于 300 的浓缩物，润滑油 (D) 以这样的量加入从而使添加剂浓缩物的重量与碱土金属硫化烃基酚盐 [(A)(iii)] 或其母体 [(A)(i), (A)(ii) 或 (A)(iv)] 的重量之比至少为 3.0。

组分 (A) 至 (G) 可用现有技术的任何已知顺序加入到反应混合物中。然而，重要的是当组分 (E) 加入时组分 (B) 已存在，一般地组分 (A)，(B)，(C)，(D)，(F) 和 (G) 首先反应，然后产物与组分 (E) 反应。另外，组分 (A)，部分 (B) 和组分 (C)、(D)、(F) 和 (G) 可首先反应，再使产物与部分组分 (E) 反应，然后剩余的组分 (B) 可以反应，最后使反应产物与剩余的组分 (E) 反应。加入顺序的其它变化对本领域的熟练人员来说将是显而易见的。例如组分 (G) 可从最初反应剂中省去并在组分 (E) 前很快加入。

实现本发明方法的优点是可以达到至少为 3 和高达 20 的比例系

数，而保持高的 T B N，从而改善了本方法的经济性。

由于使用碱土金属硫化烷基酚盐作为最初反应剂而不另外加入硫，也就是浓缩方法，从而保持了现有工艺的已知优点，换句话说，在反应中不放出硫化氢。

反应混合物的组分 (A) 或是 (i) 烷基取代的酚和一种其量足以使硫化烷基酚含有至少 4% (重量) 的硫的硫源，(ii) 一种含有少于 4% (重量) 硫的硫化烷基酚和一种其量足以将硫化烷基酚中的硫含量增加到至少 4.0% (重量) 的硫源，(iii) 含至少 4.0% (重量) 硫的一种碱土金属硫化烷基酚盐，或是 (iv) 含至少 4% (重量) 硫的一种硫化烷基酚。组分 (A) 所使用的碱土金属酚盐的合适的碱土金属部分可以是锶、钙、镁或钡，较好地为钙、钡或镁，最好是钙。以 (A) (i)，(ii) 和 (iv) 开始的方法可以认为是第一目的方法，以 (A) (iii) 开始的方法是浓缩方法。较好地是分别使用一种碱土金属硫化烷基酚盐 (A) (iii) 或含有至少 6% (重量) 硫较好地至少 8% (重量) 硫的一种硫化烷基酚。一般，反应物中硫含量越高，可达到的比例系数就越高。适合于任何特定比例系数的硫含量的测定都在本领域熟练技术人员的能力范围内。上文与硫相关的数值指的是反应物的硫含量，而不是产物的硫含量，其一般是比较低的。硫化酚盐 (A) (iii) 可以是碳酸盐或非碳酸盐。

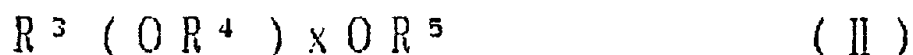
烷基取代的酚的烷基取代基或碱土金属烷基酚盐较好地为烷基。该烷基可以是支链或非支链。适合的烷基含有 4 - 50，较好 9-28 碳原子。较别合适的烷基酚是酚与四聚丙烯烷基化得到的 C₁₂-烷基酚，烷基取代酚盐和烷基取代酚可以是单或多取代化合物。特别合适的多取代酚是二壬基酚。硫源例如可以是元素硫，一卤化硫或二卤化硫。

制备各种起始物的方法在现有技术中是众所周知的。

碱土金属碱（组分 B）适当地可为碱土金属氧化物或氢氧化物，较好地为氢氧化物。较好的碱土金属是钙、镁和钡，最好是钙。碱土金属碱必须以相应于组分（A）是以产生具有 TBN 大于 300，较好地大于 350，更好地大于 370，最好大于 400 的产物的量加入。这个量将取决于包括酚的性质或酚盐性质和加入的润滑油的量的参数的个数。

一般，组分（B）与组分（A）的重量比是 0.2 - 50 : 1，较好为 0.4 - 10 : 1。碱土金属碱（B）可同时加到初始反应物中，或部分加入到反应物中，剩余部分一份或多份在方法的一个后续步骤或多个后续步骤加入。

组分（C）可以是具有 2 - 4 碳原子的多元醇。该多元醇合适地为二元醇，如乙二醇或丙二醇，或三元醇，如丙三醇。二或三（C₂ - C₄）二醇适当地可以为二甘醇或是三甘醇。亚烷基二醇烷基醚或聚亚氧烷基乙二醇烷基醚是化学式（II）的化合物：



其中 R³ 是 C₁ - C₆ 烷基，R⁴ 是亚烷基，R⁵ 是氢或 C₁ - C₆ 烷基和 X 是整数 1 - 6。具有化学式（II）的适当化合物包括乙二醇、二甘醇、三甘醇或四甘醇的一甲基或二甲基醚。特别适合的二甘醇醚是甲基二醇醚（digol）（CH₃ OCH₂ CH₂ OCH₂ CH₂ OH）。化学式（II）的二醇和二醇醚的混合物也可使用。组分（C）合适地可以是具有直到 10 碳原子的羧酸酯，C₁ - C₂₀ 一元醇，具有直到 20 碳原子的酮，或具有直到 20 碳原子的醚，其可以是脂族的，脂环的或芳族的。例子为甲醇、丙酮，2-乙基己醇，环己醇，

环己酮，苜基醇，乙酸乙酯和乙酰苯，较好是 2-乙基己醇。在制备本发明的浓缩物的一个较好方法中可将 (i) 如上定义的组分 (C) 和 (ii) 一种溶剂混合使用。

作为溶剂 (ii) 可以适当地使用惰性烃，其可以是酯族的或芳族的。合适的溶剂 (ii) 的例子包括甲苯、二甲苯、溶剂油和脂族烷烃，例如己烷和环烷烃。

(i) 和 (ii) 的适当的混合物是甲醇和甲苯。使用 (i) 和 (ii) 的混合物的优点是可避免使用乙二醇。在润滑油添加剂中残存的乙二醇可导致使用该浓缩物的发动机的腐蚀。

润滑油 [组分 (D)] 适当地为动物油、植物油或矿物油。合适的润滑油是从石油得到的润滑油，如环烷基、石蜡基或混合基石油。溶剂中性油是特别适合的。另外，该润滑油可以是合成润滑油。合适的合成润滑油包括合成酯润滑油，该油包括二酯如己二酸二辛酯、癸二酸二辛酯和十三烷己二酸酯，或聚合烃润滑油，例如液体聚异丁烯和聚 α -烯烃，当组分 (D) 是植物油时，用于成品润滑油组合物中的被掺入浓缩物的润滑油适当地也为植物油。该润滑油使用的量至少足以将比例系数达到至少 3.0，较好地为大于 5，更好地为大于 10，最好大于 15。

组分 (E) 是二氧化碳，其可以气体或固体的形式加入，较好地为气体形式。当使用气体形式时，其可适当地通过反应混合物吹入。所用的二氧化碳的量较好地为浓缩物的重量的 5-20%，最好 9-15%。在本发明的方法是浓缩方法时（即以组分 (A) (iii) 开始），较好是组分 (B) 分两次加入，每一次加入后都加二氧化碳。然而，对于第一目的方法，最好的是组分 (B) 一次加入，并且组分

(B) 加入后将二氧化碳一次加入。

组分(F)是F(i)如上定义的化学式(I)的羧酸或酯, 酸酐或其盐, 或F(ii)含36-100碳原子的聚羧酸或酯、酸酐或其盐。加入的组分(F)的量应足以提供浓缩物重量的2-40% (重量)。式(III)的羧酸中的R¹较好地是无支链烷基或烯基。式(III)的较好的酸是那些其中R¹是C₁₀-C₂₀, 较好地是C₁₈-C₂₄的直链烷基, R²是氢的酸。式(III)的合适的饱和羧酸的例子包括癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、异硬脂酸、花生酸、山萘酸和二十四烷酸。式(III)的合适的不饱和酸的例子包括月桂烯酸, 肉豆蔻烯酸、棕榈烯酸、油酸、顺9-二十碳烯酸、芥酸、蓖麻油酸、亚油酸和亚麻酸。酸的混合物也可以使用, 如油菜顶脂肪酸。特别合适的酸的混合物是那些工业级宽范围酸, 包括饱和的和不饱和的酸。这样的混合物可合成得到或从天然产物中得到, 例如棉籽油、花生油、椰子油、亚麻子油、棕榈仁油、橄榄油, 玉米油、棕榈油、蓖麻油、豆油、葵花籽油、鲱鱼油、沙丁油和脂。也可以使用硫化酸和酸混合物。此外, 该羧酸可使用该酸的酯或酸酐, 较好地为酸酐来取代。在使用该羧酸的盐时, 较好的是该盐是碱土金属盐。然而, 较好地是使用羧酸或羧酸的混合物。优选的式(III)的羧酸是硬脂酸。

此外, 使用F(i)、F(ii)时, 可以使用含有36-100碳原子的聚羧酸或其酯或其酸酐。F(ii)较好地是二羧酸。例子为聚异丁烯琥珀酸或聚异丁烯琥珀酸酐。

较好地是具有式(I)的羧酸, 或聚羧酸或其酯、酸酐或盐的掺入量, 为添加剂浓缩物重量的10-40%, 较好地为12-20%, 例如约16%。掺入大于10%羧酸或其衍生物的优点一般是可得到

比较低的浓缩物粘度。

组分 (G) 是催化剂。该催化剂可以是无机化合物或有机化合物，较好地为无机化合物。合适的无机物包括卤化氢、金属卤化物、卤化铵金属链烷酸盐，链烷酸铵或一、二、三或四烷基甲酸铵或链烷酸铵。就金属卤化物或金属链烷酸盐的金属部分而言，适合地是锌、铝或碱土金属，如钙。最好的金属部分是钙。就卤化物部分而言，氯化物是最好的。合适的链烷酸盐部分是 $C_2 - C_{10}$ 链烷酸盐，较好地是 $C_2 - C_4$ 链烷酸盐，如乙酸盐或丙酸盐。当使用取代的铵化合物时，较好的是使用四 ($C_1 - C_4$ 烷基) 铵化合物，特别是四甲基铵化合物，如乙酸四甲基铵。合适的催化剂的例子包括氯化钙、氯化铵、乙酸钙、乙酸铵、乙酸锌和乙酸四甲基铵。所用的催化剂的合适的量可以直到 2.0% (重量/重量)。催化剂促进高碱性化方法且还有其它利益。

较好地是浓缩物的 TBN 大于 350，更好大于 370，甚至最好大于 400。合适的是浓缩物在 100°C 下测量的粘度小于 1000 csi，较好地小于 750 csi，更好小于 500 csi。

合适的是组分 (A) - (G) 的反应可在 $50 - 200^\circ\text{C}$ ，较好地在 $130 - 165^\circ\text{C}$ 下进行。其压力可为常压，减压或高压。

该浓缩物可用常规方法回收，例如蒸馏汽提组分 (C) 的方法。

最后，较好地是过滤这样得到的浓缩物。

一般，该反应将产生具有可接受粘度的浓缩物，即在 100°C 时粘度小于 1000 csi，并可产生在 100°C 下小于 750 或 500 csi 粘度的浓缩物。此外，一般该浓缩物具有期望的粘度指数特性。这种测粘性质是有利的，因为它们促进浓缩物的加工 (包括过滤)。然而，也可能产生在 100°C 下高于 1000 csi 的粘度，一般高

TBN含量的浓缩物。这样的浓缩物的过滤存在一个问题，其可通过在过滤前加入稀释剂并在过滤后汽提掉稀释剂来克服。另外，高粘度浓缩物，如在100℃下具有大于1000csl，且也有高TBN，如大于350的浓缩物也可通过另外加入润滑油来稀释，而保持TBN大于300，从而促进过滤。

根据本发明的另一方面，提供一种成品润滑油组合物，该组合物含有大量润滑油和一少量如上文所述方法制备的添加剂浓缩物。

在本发明的另一方面中，提供一种添加剂浓缩物组合物，其包括如上文所述制备的添加剂浓缩物，和任选地一种或多种有效量的常规润滑油添加剂。

该添加剂浓缩物组合物将必须含有比如上所述的成品润滑油组合物少的润滑油。

较好地是成品润滑油组合物含有足够的该添加剂浓缩物以提供TBN在0.5-150范围内。

在成品润滑油中存在的添加剂浓缩物的量将取决于最终的使用性质。因此，对于船舶润滑油来说，添加剂浓缩物存在的量较好地足以提供TBN为9-100，对于汽车发动机润滑油，其量较好地足以提供TBN为4-20。

成品润滑油也可含有有效量的一种或多种其它类型的常规润滑油添加剂，例如粘度指数改进剂，抗磨剂，抗氧剂，分散剂，防锈剂，倾点抑制剂等等，其可直接或通过浓缩物组合物的中间体掺入到成品润滑油组合物中。

下面将进一步通过实施例说明本发明。

术语“TBN”用来表示用ASTMD 2896方法测得的以mg

KOH / g 表示的总碱值。粘度用 ASTM D 445 方法测得。在下面的实施例和对照试验中使用缩写 V_{100} 。这表示在 100°C 的粘度。

对照试验 1

一种淤浆包括：

含 9.1% 钙和 3.3% 硫的硫化烷基酚钙：	250g
润滑油：	28g
石灰：	72g
硬酯酸：	69g
乙酸钙：	4g
2-乙基己醇	111g

将该淤浆加热到 $145^{\circ}\text{C} / 11'' \text{Hg}$ 并保持 5 分钟。

加入乙二醇 (42g) 并再在 $145^{\circ}\text{C} / 11'' \text{Hg}$ 下保持 5 分钟。

在 $145^{\circ}\text{C} / 1$ 巴下加入二氧化碳 (72g)，接着在 $210^{\circ}\text{C} / 10 \text{ mmHg}$ 下除去溶剂。过滤的产物 (432g) 含：

钙	14.2%
硫	1.9%
TBN	398 mg KOH / g
V_{100}	337 c s t

比例系数 $432 : 250 = 1.73 : 1$

这不是根据本发明的实施例，这是由于初始烷基酚钙中的硫含量小于 4% (重量)，比例系数小于 3。

对照试验 2 (不是根据本发明)

重复对照试验 1 的条件，只是使用 57g 而不是 250g 硫化烷

基酚钙。用润滑油（221 g 而不是 28 g）代替其余的酚盐。

这种变化影响到使比例系数从 1.75 : 1 升高到 7.6 : 1。

在 210 °C / 10 mm Hg 溶剂汽提阶段产物变成脂膏，试验夭折。

上述对照试验表明在“第二企图”方法中主要限制特点是比例系数，其严重地限制过程的经济性和反应灵活性。

实施例 1

一种淤浆包括：

含 5.8 % 钙和 4.4 % 硫的硫化烷基酚钙：	58 g
润滑油	161 g
石灰	110 g
硬脂酸	78 g
乙酸钙	4 g
2-乙基己醇	150 g

将该淤浆加热到 130 °C / 11" Hg 并保持 5 分钟。

加入乙二醇（42 g）并在 130 °C / 11" Hg 下再保持 5 分钟。

在 130 °C / 1 巴下加入二氧化碳（70 g），接着在 210 °C / 10 mm Hg 下除去溶剂，过滤的产物（443 g）包括：

钙	14.1 %
硫	0.7 %
TBN	393 mg KOH / g
V ₁₀₀	59 cst
<u>比例系数</u>	7.6 : 1

对照试验 3

重复实施例 1 的条件，只是硫化烷基酚钙含有 5.5% 钙（比较 5.8%）及 3.2% 硫而不是 4.4%。

在 210°C / 10 mm Hg 溶剂汽提阶段，该产物形成脂膏，试验被终止。

因此，与实施例 1 相比，不足够的硫而不是不足量的钙导致了这个比较试验的失败。

实施例 2

一种淤浆包括：

含 5.8% 钙和 4.4% 硫的硫化烷基酚钙：	146 g
润滑油	84 g
石灰	98 g
硬脂酸	76 g
乙酸钙	4 g
2-乙基已醇	150 g

将其加热到 130°C / 11" Hg 并维持 5 分钟。

加入乙二醇（42 g）并在 130°C / 11" Hg 下进一步维持 5 分钟。

在 130°C / 1 巴下加入二氧化碳（80 g），接着在 210°C / 10 mm Hg 下除去溶剂。过滤的产物（436 g）包括：

钙：	14.2%
硫	1.5%
TBN	390 mg KOH / g
V ₁₀₀	104 c s t

比例系数

3.0 : 1

下面的实施例 3 - 5 每一个都用以上实施例 2 的反应条件，且仅在所用的某个组分的加入量上有所不同。这样是必要的从而达到 400 TBN 配方的标准。

实施例 3

硫化烷基酚钙	121 g
润滑油	105 g
石灰	101 g
硬脂酸	78 g
乙酸钙	4 g
2-乙基己醇	150 g
乙二醇	42 g
二氧化碳	70 g
产物重量	436 g
钙	13.9 %
硫	1.2 %
TBN	390 mg KOH / g
V ₁₀₀	79 c s t
<u>比例系数</u>	3.6 : 1

实施例 4

硫化烷基酚钙	104 g
润滑油	121 g
石灰	103 g
硬脂酸	78 g

乙酸钙	4 g
2-乙基已醇	1 5 0 g
乙二醇	4 2 g
二氧化碳	7 0 g
产物重量	4 3 8 g
钙	1 4 . 0 %
硫	1 . 1 %
T B N	3 9 0 m g K O H / g
V ₁₀₀	1 0 9 c s l
比例系数	4 . 2 : 1

实施例 5

硫化烷基酚钙	8 4 g
润滑油	1 3 8 g
石灰	1 0 7 g
硬脂酸	7 8 g
乙酸钙	4 g
2-乙基已醇	1 5 0 g
乙二醇	4 2 g
二氧化碳	7 0 g
产物重量	4 5 8 g
钙	1 4 . 0 g
硫	0 . 9 %
T B N	3 9 0 m g K O H / g
V ₁₀₀	6 3 c s l

比例系数 5.5 : 1

实施例 6

含 5.3% 钙和 7.1% 硫 (而不是 4.4%) 的硫化烷基酚钙 22 g

润滑油 197 g

石灰 110 g

硬脂酸 78 g

乙酸钙 4 g

2-乙基已醇 150 g

将该混合物加热到 130°C / 11" Hg 并维持 5 分钟。

加入乙二醇 (42 g) 并在 130°C / 11" Hg 下再维持 5 分钟。

在 130°C / 1 巴下加入二氧化碳 (70 g), 接着在 210°C / 10 mm Hg 下除去溶剂。过滤的产物 (438 g) 包括:

钙 13.7%

硫 0.6%

TBN 383 mg KOH / g

V₁₀₀ 94 c s t

比例系数 19.9 : 1

对照试验 4

重复上述实施例 6 的方法, 只是烷基酚钙含有 5.9% 而不是含 7.1% 硫。

在 210°C / 10 mm Hg 下溶剂汽提阶段, 产物降级成脂膏, 该试验被终止。

实施例 6 和对照试验 4 表明比例系数和起始硫化烷基酚钙中硫含量之间的关系。在实施例 6 中使用了 7.1% 的硫含量从而达到 19.1 : 1 的比例系数。而当在对照试验 4 中将硫含量降到 5.9% 时，却得不到这个比例系数。

实施例 7

用在上面失败的对照试验 4 中的硫化烷基酚钙在一设计的方法中重新试验，以得到比例系数大于 7.6 : 1 (见实施例 1) 和小于 19.9 : 1 (见实施例 6)。

一种淤浆包括：

含有 5.3% 钙和 5.9% 硫的硫化烷基酚钙：	44 g
润滑油	175 g
石灰	111 g
硬脂酸	78 g
乙酸钙	4 g
2-乙基已醇	150 g

将其加热到 130°C / 11" Hg 并保持 5 分钟。

加入乙二醇 (42 g) 并在 130°C / 11" Hg 下再保持 5 分钟。

在 130°C / 1 巴下加入二氧化碳 (70 g)，接着在 210°C / 10 mm Hg 下除去溶剂。过滤出的产物 (443 g) 包括：

钙	14.4%
硫	0.7%
TBN	401 mg KOH / g
<u>比例系数</u>	10 : 1