



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94192044.5

[51]Int.Cl⁶

C07C 51/41

[43]公开日 1996 年 5 月 15 日

[22]申请日 94.3.23

[30]优先权

[32]93.3.23 [33]GB[31]9305998.8

[86]国际申请 PCT/EP94/00896 94.3.23

[87]国际公布 WO94/21587 英 94.9.29

[85]进入国家阶段日期 95.11.9

[71]申请人 埃克森化学专利公司

地址 美国新泽西

[72]发明人 N·J·萨金森 S·L·E·瑞尼斯
V·海纳[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 段承恩

C10M159/20

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 碱性羧酸钙

[57]摘要

碳酸钙和羧酸钙形式的固体钙超碱性非水溶性金属盐，羧酸由混合物或者说由含有 7—13 个碳原子的饱和有机羧酸组成，具有以下特征：直链酸含量在 0—40wt%之间，在碳 2 上支化的酸的含量在 0—20wt%之间，和在碳 3 上和 / 或在更高位的碳上单或多取代的酸的含量大于或等于 50wt%；它们的制备方法和作为润滑剂的添加剂的用途。

权 利 要 求 书

1. 碳酸钙和羧酸钙形式的固体钙超碱性非水溶性金属盐，羧酸由混合物或者说由含有 7—13 个碳原子的饱和有机羧酸组成，具有以下特征：

- 直链酸含量在 0—40wt% 之间，
- 在碳 2 上支化的酸的含量在 0—20wt% 之间，和
- 在碳 3 上和/或在更高位的碳上单或多取代的酸的含量大于或等于 50wt%。

2. 权利要求 1 的钙超碱性非水溶性金属盐，它是从 C_8 、 C_9 和 C_{10} 有机羧酸的饱和异构体混合物制得的。

3. 权利要求 2 的钙非水溶性金属盐，其中含氧酸的特征在于低直链酸含量，一般低于或等于 10wt%，在碳 2 上支化的酸的含量低，一般低于或等于 10wt%，和在碳 3 上和/或在更高位的碳上单或多取代的酸的含量很高，一般高于 80wt%。

4. 如上所述的钙超碱性非水溶性金属盐的制备方法，根据该方法，在搅拌下让氧化钙和/或氢氧化钙与鼓泡通过反应混合物的二氧化碳 (CO_2) 和至少一种有机羧酸，在至少一种使 CO_2 固定更容易的促进剂和至少一种催化剂存在下进行反应，其中将在反应过程中形成的水除去。

5. 权利要求 4 的方法，其特征在于该反应是在 80—120℃ 之间的温度下在至少一种有机溶剂中进行，该酸是含有 7—13 个碳

原子的饱和有机羧酸,直链酸的含量低于或等于 40wt%,在碳 2 上支化的酸的含量低于或等于 20wt%,在碳 3 上或在更高位的碳上支化的酸的含量等于或大于 40wt%。

6. 根据权利要求 4 或 5 的方法,允许有机溶剂在反应过程中蒸发并循环到反应混合物中,以便在其中产生鼓泡作用,促进反应的进行。

7. 以根据权利要求 1—4 中任一项的超碱性钙非水溶性金属盐作为润滑剂的抗磨添加剂的用途。

说明书

碱性羧酸钙

本发明涉及新的碱性羧酸钙组合物，其制备方法及其在特别用于空洞保护的防腐涂料和防止表面产生脱壳和腐蚀的汽车底漆中的，作为润滑添加剂的和作为聚合物稳定剂的几种应用。

碱性羧酸钙类已知有许多形式，一般用作各种润滑体系中的添加剂和用来赋予涂料如金属的暂时和永久性涂料以防腐性能，以及用作聚合物稳定剂。

在这些产物中希望具有尽可能高的钙水平，以减少为提供所需钙水平而需要的添加剂用量。但是，正如在我们的 *EP 0234149* 中所描述的那样，已证明在各种羧酸混合物作为原料之前，很难开发生产高钙含量的羧酸钙类的工业方法。

EP 0234 149 的方法制得了高钙含量的羧酸钙的油溶液，但它在油是作为污染物的应用中无法使用，例如塑料稳定剂。此外，油溶剂的存在增大了体积并因此而增加了运输费用。

低钙含量的钙盐如硬脂酸钙曾被用作聚合物的稳定剂，尤其用于聚氯乙烯。但是，较高钙含量的液体羧酸钙类，如我们的 *EP 0234149* 中的那些，不能使用，因为它们对聚合物的软化点有不利影响。

然而，传统的钙盐具有较低的钙含量，为获得预定的理想效果需

要大量的产物。

因此，需求一种高固体含量或 100% 固体碱性羧酸钙，它可被引入聚合物中，尤其作为聚氯乙烯的稳定剂，而不会影响涂料介质的粘度并能较好地进行操作。

我们现已开发出新型的固体钙超碱性非水溶性金属盐，它没有已知超碱性非水溶性金属盐的缺点，它具有约 400 或甚至更高的高 TBN 值，当被使用时它能得到非常稳定和清澈的溶液。

所以，本发明提供了碳酸钙和羧酸钙类形式的固体钙超碱性非水溶性金属盐，羧酸由混合物组成或者说由含有 7—13 个碳原子的饱和有机羧酸组成，具有以下特征：

- 直链酸的含量在 0—40wt% 之间，
- 在碳 2 上支化的酸的含量在 0—20wt% 之间，和
- 在碳 3 上或在更高位的碳上单或多取代的酸的含量大于或等于 50wt%。

钙超碱性非水溶性金属盐优选从饱和 C_8 、 C_9 和 C_{10} 有机羧酸制得，它由异构体混合物组成且一般已知为含氧酸。这些含氧酸的特征在于：低直链酸含量，一般低于或等于 10wt%，在碳 2 上支化的酸的含量低，一般低于或等于 10wt%，以及在碳 3 上或在更高位的碳上单或多取代的酸的含量高，一般高于 80wt%。由 C_7 、 C_8 和 C_9 烯烃的加氢甲酰化和随后的氧化得到含氧酸。

更优选地，根据本发明的钙非水溶性金属盐是从以商标 *Cekanoic* 购买的 C_8 饱和羧酸（它含有 8 个碳原子）制得的，该酸是由各种辛酸的异构体混合物组成的，该混合物含有至多 10wt% 的正辛酸、至多 10wt% 的在碳 2 上支化的 C_8 酸和至少 80wt% 的在碳 3

上和/或在更高位的碳上支化的 C_8 酸。事实上,令人吃惊地发现,使用该酸有可能得到具有极高碱性为约 500 或更高的钙非水溶性金属盐。

在也适合于本发明的有机羧酸当中,还可加入衍生物,它们在酸的 3 位上和/或更高位上被单或多取代,这些酸对应于庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一碳酸和十二碳酸。这些例如包括 3-甲基己酸,异辛酸,4,5-二甲基己酸,异壬酸,3,5,5-三甲基己酸,异癸酸,3-乙基辛酸,异十一碳酸,4-乙基壬酸和异十二碳酸。上述酸的一类或多类的混合物,不管是混合的或没有与它们的异构体混合,也适合于本发明,应该理解,直链酸的含量不超过 40%,在碳 2 上取代的酸的含量不超过 20%。事实上我们发现,直链酸和在碳 2 上支化的酸导致形成粘稠产品,或导致固体凝结,或另外导致沉淀,使产品实际上无法使用。

本发明还涉及上述钙超碱性非水溶性金属盐的制备方法,根据该方法,在搅拌下让氧化钙和/或氢氧化钙与鼓泡通过反应混合物的二氧化碳(或 CO_3)和至少一种有机羧酸在至少一种使 CO_2 固定更容易的促进剂和至少一种催化剂存在下进行反应,其中将在反应过程中形成的水除去。根据本发明的方法的特征在于,反应在 80—120℃ 之间的温度下在至少一种有机溶剂中进行,该酸是含有 7—13 个碳原子的饱和有机羧酸,直链酸的含量低于或等于 40wt%,在碳 2 上支化的酸的含量低于或等于 20wt%,在碳 3 上和/或在更高位的碳上支化的酸的含量高于或等于 40wt%。

当反应结束时,过滤后,通过蒸发除掉有机溶剂。

根据本发明的方法的优选实施方案,允许有机溶剂在反应过程

中蒸发，并将它循环到反应混合物中，以便在其中产生鼓泡作用，促进该反应。

在可用于本发明方法的有机溶剂当中，使用至少一种选自石油脑、己烷、煤油、苯、甲苯或二甲苯的非极性有机溶剂。也可使用来源于矿物或合成的链烷烃的混合物，优选含有低比例的芳烃和/或环烷烃，如石油溶剂。还可能考虑使用极性有机溶剂，如醇类，例如1—丁醇，2—丁醇，乙二醇，丙二醇，乙二醇单甲醚，乙二醇二甲醚，二甘醇和其醚类，从链烷烃得到的醇类的混合物，或丁酮。

在反应中使用的钙/有机羧酸摩尔比一般在0.55—2之间，它对应于在1.1—4之间的碱性。

应该提醒，所使用的钙当量与羧酸当量之比，即相当于钙浓度与羧酸浓度之摩尔比乘以2。

另外，控制二氧化碳的每小时流速，使二氧化碳与钙的每小时质量比在0.5—2之间，优选0.7—1.5之间。

在可用于本发明方法的催化剂当中，可以列举金属氧化物，例如氧化锌，氧化铝 Al_2O_3 ，氧化银 Ag_2O ，氧化镁 MgO ，和羧酸锌类和辛酸锌。

在用于本发明的、使 CO_2 固定更容易的促进剂当中，可以列举不稳定氢化合物，如醇类，例如甲醇，2—丙醇，辛醇，乙二醇，二缩乙二醇，硬脂醇，亚环己基二元醇，环己基醇，芳香醇类，如苯酚；胺类，例如苯胺，亚苯基二胺，或十二胺；或使用醇类和/或胺类的混合物，例如甲醇和氨水的混合物。

但是，优选使用的物质是甲醇，它在制备本发明的钙非水溶性金属盐过程中获得最高的碱性和需要最短的过滤时间。

在本发明的钙超碱性非水溶性金属盐中,以最终钙盐的 1—25wt% 的比例,优选以 5—15wt% 的比例使用促进剂。

通过阅读下面的本发明非限制性实施例会更好地理解本发明。

按照在 EP 0234 149 中所描述的方法制备碱性钙盐,另外还使用了附加步骤:在 120℃ 的烘箱中和在 100mmHg 的真空下加热该高碱性的羧盐至干燥,从而除去溶剂。

固体磺酸钙作为脂族醚润滑剂(主要是 $C_{20}H_{42}O$)的抗磨损添加剂在 4 Ball Wear Test (参考 PSA D 55 1078)和 4 Ball Extreme Pressure (EP) Test(参考 PSA D 55 1136)中进行试验,得到以下结果。

	MD E20 纯	MD E20 + 10% 羧酸钙	MD E20 + 5% 羧酸钙
4 Ball Wear Test 凹痕直径 (mm)	0.455	0.34	0.37
4 Ball EP Test 擦伤荷重 (kg)	45	80	
凹痕直径 (mm)	0.62	1.9	
荷重 (kg)/直径 (mm)	40/0.325	60/0.335	
	45/0.62	70/0.36	
(擦伤)			
	50/1.711	75/0.39	
		80/1.9 (擦伤)	