



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 87 1 06930 A

CN 87 1 06930 A

[43] 公开日 1988 年 6 月 15 日

[21] 申请号 87 1 06930

[22] 申请日 87.10.21

[30] 优先权

[32] 86.10.21 [33] US [31] 921,299

[71] 申请人 切夫尔昂研究公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 索马斯·V·利斯顿

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 戴真秀

[54] 发明名称 第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚的制
备方法

[57] 摘要

本发明是一种制备第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚类化合物的方法。特别是,本发明在制备第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚类化合物时使用一种硫化催化剂。在此项制备中使用硫化催化剂得到的产物与不用硫化催化剂所制得的类似产物相比,其特点是普遍具有较少的粗沉淀,较高的总碱值和较低的粘度。

881A03337 / 20-280

1.一种由如下步骤组成的制备第二族金属高碱性硫化烷基酚的方法:

(a) 将烷基酚(其中烷基含有足够数目的碳原子,以使所得到的第二族金属高碱性硫化烷基酚是油溶性的),油溶性第二族金属高碱天然或合成烃基磺酸盐,硫化催化剂和至少8个碳原子的烷醇混入到惰性烃类稀释剂中;其中油溶性第二族金属高碱性天然或合成烃基磺酸盐的用量对于烷基酚来说是约1-20%(重量);硫化催化剂的用量对于烷基酚来说是约0.5-10%(重量),而所用的至少8个碳原子的烷醇与烷基酚的摩尔比约为0.5-5;

(b) 加热体系至约为90-155°C的温度;

(c) 在温度足以实现烷基酚硫化的情况下将第二族金属氧化物、氢氧化物或 C_1-C_6 醇盐和硫加入到反应体系中,随后在约145-165 °C加热 C_2-C_4 亚烷基二醇;其中所用的第二族金属氧化物、氢氧化物或 C_1-C_6 醇盐与烷基酚的摩尔比约为1-4,所用硫与烷基酚的摩尔比约为1.5-4,所用 C_2-C_4 亚烷基二醇与烷基酚的摩尔比约为1-4;

(d) 在足以有效除去体系中部分水的温度下加热;

(e) 将体系加热至温度约为160-190 °C;

(f) 将二氧化碳混入体系中,所用二氧化碳与烷基酚的摩尔比约为1-3;

(g) 在减压下加热特性,所使用的温度和压力要足以除去部分水、 C_2-C_4 亚烷基二醇和未反应的二氧化碳。

2.权利要求1的方法,其中烷基酚的烷基含有25-100摩尔%的15-35个碳原子的直链占优势的烷基,并且75-0摩尔%的烷基是9-18个碳原子的聚丙烯基。

3.权利要求1的方法,其中至少8个碳原子的烷醇是癸醇,而 C_2-C_4 亚烷基二醇是乙二醇。

4. 权利要求3 的方法，其中第二族金属氧化物、氢氧化物或 $C_1 - C_6$ 醇盐是从钙、钡和镁的氧化物、氢氧化物或 $C_1 - C_6$ 醇盐及其混合物中选择。

5. 权利要求4 的方法，其中第二族金属氧化物、氢氧化物或 $C_1 - C_6$ 醇盐是氢氧化钙。

6. 权利要求4 的方法，其中第二族金属氧化物、氢氧化物或 $C_1 - C_6$ 醇盐是煅白云石，即 $Ca(OH)_2 \cdot Mg(OH)_2$ 。

7. 权利要求4 的方法，其中硫化催化剂是从2-巯基苯并噻唑及其衍生物，二烷基二硫代磷酸锌（其中每个烷基独立选出，以使二烷基含有6-30个碳原子），硫脲，秋兰姆和多硫化钙中选择。

8. 权利要求7 的方法，其中硫化催化剂从2-巯基苯并噻唑及其衍生物中选择。

9. 权利要求8 的方法，其中硫化催化剂从2-巯基苯并噻唑、双-(2,2'-苯并噻唑基)二硫化物、2(3 H)-苯并噻唑硫酮锌盐、2-苯并噻唑基-N, N' 二乙基硫代氨基甲酰硫化物、4-吗啉基-2-苯并噻唑二硫化物中选择。

10. 权利要求7 的方法，其中硫化催化剂是二烷基二硫代磷酸锌，其中的每个烷基要独立选择，以使二烷基含有6-30个碳原子。

11. 权利要求7 的方法，其中硫化催化剂是多硫化钙。

第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚的制备方法

本发明是一种制备第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚类化合物的方法。特别是，本发明所涉及的是这样一种发现，即在制备第Ⅱ族金属高碱性烷基酚类化合物时，使用一种硫化催化剂，所得到的产物一般比不用硫化催化剂所制备的类似产物具有较少的粗沉降物、较高的总碱值(TBN)和较低的粘度。

第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚类化合物是有效的润滑油添加剂，它使润滑油具有清净分散性能，并为润滑油提供碱度储备。为了中和发动机运转时产生的酸，碱度储备是必需的。如果没有这种碱度储备，则上述产生的酸将会导致发动机的有害腐蚀。

在美国专利№.3,178,368中已介绍了一种制备第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚类化合物的方法，该法是将烷基酚、磺酸盐、高分子量的醇、润滑油和硫在搅拌下混合并加热。然后加入熟石灰，将该体系加热并加入乙二醇。除去反应水，冷却该混合物，通入二氧化碳。除去未化合的二氧化碳，加热反应容器以除去乙二醇、水和高分子量的醇。由于掺入了熟石灰和二氧化碳，所以产物是高碱性的。

美国专利№.3,367,867提出了一种与美国专利№.3,178,368的方法相似的方法，所不同的只是该说明书中提出所使用的烷基酚其上的烷基是直链和支链烷基的混合物，致使产物具有合适的粘度和防沫性质。

本人已发现了一种制备第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚类化合物的新的方法。特别是在本发明的方法中，在制备这类添加剂时，是利用一种“硫化催化剂”制备第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚类化合物。特别推荐的催化剂是2-巯基苯并噻唑(MBT)及其衍生物。

据本人所知，在先前的工艺中，没有讲述过制备第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚类化合物时使用硫化催化剂。以前的工艺说明书包括美国专利No. 4,100,085，其中描述使用氨或氢氧化铵作为合成高碱性硫化烷基酚类化合物的促进剂。同样地，美国专利No. 4,212,752提到在合成高碱性硫化烷基酚类化合物时，使用某些氨基促进剂，如伯和仲烷基胺，聚亚烷基胺，氨基酸等。

本发明是一种制备第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚类化合物的方法。特别是本发明的方法包括：

(a) 将烷基酚（其中烷基含有足够数目的碳原子，以使得到的第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚具有油溶性），油溶性第Ⅱ族金属高碱性天然或合成的烷基磺酸盐，硫化催化剂和至少8个碳原子的链烷醇混入到一种惰性烃类稀释剂中；其中所用的油溶性第Ⅱ族金属高碱性天然或合成烷基磺酸盐对于烷基酚来说是约1-20%（重量），所用硫化催化剂对于烷基酚来说是约0.5-10%（重量），所用的至少8个碳原子的链烷醇与烷基酚的摩尔比约0.5-5；

(b) 将体系加热到约为90-155℃的温度；

(c) 将第Ⅱ族金属氧化物、氢氧化物或 $C_1 - C_6$ 醇盐和硫在温度足以实现烷基酚硫化的情况下混入反应体系中，随后在约145-165℃下加入 $C_2 - C_4$ 亚烷基二醇；其中所用的第Ⅱ族金属氧化物、氢氧化物或 $C_1 - C_6$ 醇盐与烷基酚的摩尔比约为1-4，所用的硫与烷基酚的摩尔比约为1.5-4，所用的 $C_2 - C_4$ 亚烷基二醇与烷基酚的摩尔比约为1-4；

(d) 在足以除去体系中部分水的温度下加热；

(e) 将体系加热至约为160-190℃的温度；

(f) 将二氧化碳混入反应体系。所用二氧化碳与烷基酚的摩尔比约为1-3；

(g) 在减压下加热体系，所用温度和压力要足以除去部分水， $C_2 - C_4$ 亚烷基二醇和至少8个碳原子的烷醇，

在步骤(c)中，在第Ⅱ族金属氧化物、氢氧化物或 $C_1 - C_6$ 醇盐和硫混合后，最好升高体系的温度，如果有必要，可从步骤(b)的温度升高至约150℃，以实现烷基酚的硫化。还有，在步骤(c)中， $C_2 - C_4$ 亚烷基二醇的加入可选择在约150-165℃间进行，最好在150-160℃间进行。

步骤(d)最好是在足以除去反应体系中的部分水而又不会附带除去明显量(即约大于15%)的至少8个碳原子的烷醇和 $C_2 - C_4$ 亚烷基二醇的温度下进行。步骤(d)在约155-165℃进行较好，在约160℃进行最好。

步骤(e)最好在约160-180℃进行。

步骤(g)最好在约175-200℃进行，压力约10-50毫米汞柱。

在本发明的方法中所使用烷基酚的烷基含有足够数目的碳原子，以使第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚是油溶性的。一般来说，约8或更多的碳原子的烷基就足以使第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚是油溶性的。

在一个推荐的实施方案中，上述烷基酚的烷基含有25-100摩尔%的15-35个碳原子的直链占优势的烷基，而75-0摩尔%的烷基是9-18个碳原子的聚丙烯基。最好是，上述烷基酚的烷基含有35-100摩尔% 15-35个碳原子的直链占优势的烷基和65-0摩尔%的烷基是9-18个碳原子的聚丙烯基。而在另一个推荐的实施方案中，上述烷基酚的烷基含有40-70摩尔%的15-35个碳原子的直链占优势的烷基和60-30摩尔%的烷基是9-18个碳原子的聚丙烯基。最好是，上述烷基酚的烷基含有约50摩尔%。15-35个碳原子的直链占优势的烷基和约50摩尔%的烷基是9-18个碳原子的聚丙烯基。

本发明的方法对于制备总碱值约大于300的特别高的碱性的硫化烷基酚是特别有用的；可选择约300-400,较好是315-400,更好是315-360,最好

是325-360。

这里所用的术语“第Ⅱ族金属”意指钙、钡、镁和锶。较理想的第Ⅱ族金属是从钙、镁、钡及其混合物中选取。最理想的第Ⅱ族金属是钙。

这里所用的术语“总碱值”或“TBN”指的是相当于1克样品中的KOH的毫克数的碱量。因此较高的TBN值表示产物的碱性较强，因而有较大的碱度储备。

与第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚类化合物连同使用的术语“水解稳定”意指含有这些产物的组合物在改进的ASTM(美国材料试验学会)D2619试验中其总碱值的丧失少于约25%。作为改进，这一试验是通过测量产物暴露于湿气时的碱性丧失来测定产物的水解稳定性。碱性丧失愈多表示水解稳定性愈不良。第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚类化合物的水解稳定性是一个非常重要的性质，特别是用在经常接触水的船舶曲柄轴箱的场合更是如此。参见范德霍斯特(van der Horst), 润滑工程学(Lubricant Engineering), “用于中速船舶柴油发动机的新式润滑剂的研制”(Development of Modern Lubricants for Medium-Speed Marine Diesel Engines)(1977); 托马斯(Thomas)等, “新式船舶柴油发动机润滑剂及其研制”(Modern Marine Diesel Engine Lubricants and their Development), 第二次国际润滑剂会议文集(Second International Lubricant Symposium), 埃及, 开罗(Cairo, Egypt)(1979)。

在这一制备高碱性硫化烷基酚类化合物的方法中, 只有第Ⅱ族金属硫化烷基酚能够是高碱性的。因此, 希望在反应过程中将第Ⅱ族金属硫化烷基酚的量增加至最大限度。另一方面, 未硫化为烷基酚可以形成第Ⅱ族金属的盐, 而这种盐不可能通过加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (以及有关物质)和二氧化碳的办法使其成为高碱性的。因此, 希望在反应过程中尽可能减少未硫化的第Ⅱ族金属烷基酚。

用于本发明的组合物的术语“活性物”意指第Ⅱ族金属烷基酚和第Ⅱ族金属硫化烷基酚，而术语“惰性物”指的是未反应的烷基酚和任何含在组合物中的稀释剂油。

包含在活性物中的第Ⅱ族金属硫化烷基酚的量以及第Ⅱ族金属烷基酚的量可以用标准分析技术测定。这里所采用的一种技术是利用渗析与H-核磁共振(NMR)相结合。

这里所用的术语“直链占优势的烷基”指的是线性烷基占优势，它可以在分子结构中含有某些支链。

在本发明的方法中，第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚类化合物是用与该工艺中现有技术所描述过的类似方法制备的，所不同的只是还采用了一种硫化催化剂。在本发明的方法中使用硫化催化剂通常导致产物具有较少的粗降凝、较高的总碱值(TBN)和较低的粘度(与用相似的方法但不用硫化催化剂所得到的产物相比)。

本发明的方法对于制备具有可接受的粘度，水解稳定而总碱值大于300的产物是特别有效的。以前的制备第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚的工艺方法也可以提供具有300或300以上总碱值和可接受的粘度的产物，但是这些产物中有一些是水解不稳定的。以前的工艺方法不能生产既水解稳定，又具有高总碱值的高碱性硫化烷基酚类化合物的原因是不能弄清楚的原因。

在仔细检查这一问题而又限于这种推测的情况下，似乎是高TBN值的产物的水解不稳定性部分原因是由于活性物中含有大量未硫化的第Ⅱ族金属烷基酚。当熟石灰与烷基酚的摩尔比高(即大于2)时，这种硫的不完全结合似乎更占优势。也就是说，在该制备方法中是将高碱性硫化烷基酚、熟石灰、硫和烷基酚装入反应体系中。所用的硫要足以把所有的烷基酚转变成硫化烷基酚。在熟石灰与烷基酚的摩尔比为2或小于2时，烷基酚一般被转化为硫化烷基酚钙，而当摩尔比大于2时，产物含有大量未硫化的

烷基酚钙。另一方面，熟石灰与烷基酚的摩尔比大于2 通常是为得到总碱值大于300 的产物所要求的。因此，问题就容易搞清楚了。当硫进料、二氧化碳进料等所有其它因素保持不变时，为了得到总碱值大于300 的产物，需要熟石灰与烷基酚的摩尔比超过2,而这样总是产生大量的未被硫化的烷基酚钙，这样降低了 T B N的合并，因为它不可能是高碱性的，并且倾向于增加产物的粘度和水解不稳定性。在熟石灰与烷基酚的摩尔比大于2 时所出现的这种烷基酚的不完全硫化在此以前是未被证实的，因而不容易得到解释。

无论如何，本人现在已经发现，在这些方法中使用硫化催化剂并利用大于2 当量的熟石灰或其它第Ⅱ族金属氧化物或氢氧化物能大大提高活性物中第Ⅱ族金属硫化烷基酚的量并大大减少活性物中未硫化的第Ⅱ族金属烷基酚的量。所得到的高 T B N值的产物的特征是活性物中含有至少约为90摩尔%，较好的情况是至少95摩尔% 的第Ⅱ族金属硫化烷基酚。反过来说，根据需要，这些产物将有至多约10摩尔% 而较好的情况是至多约5 摩尔% 的未硫化的第Ⅱ族金属烷基酚含在活性物中。由于活性物中未硫化的第Ⅱ族金属烷基酚的含量减少，所以产物就有可能具有较高的 T B N值。此外，通过利用硫化催化剂，所得到的产物与不用硫化催化剂所得到的产物相比，其水解稳定性得到改善，粘度降低，粗沉降减少。

依据本发明，发现油溶性的第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚可通过如下方式制备，即在惰性烃类稀释剂中，使适量的硫化催化剂，硫，烷基酚，第Ⅱ族金属氧化物、氢氧化物或 $C_1 - C_6$ 醇盐发生反应，随后用 CO_2 碳化。反应体系中还应含有 $C_2 - C_4$ 亚烷基二醇（如1,3-丙二醇,1,4-丁二醇，乙二醇等，但较理想的 $C_2 - C_4$ 亚烷基二醇是乙二醇），第Ⅱ族金属高碱性天然或合成烷基磺酸盐和高分子量的醇，即至少8 个碳原子的烷醇。按照该工艺的叫法，本发明的最终产物称作第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚类化合物。

硫化催化剂催化硫与烷基酚的结合。合适的硫化催化剂包括2-巯基苯并噻唑(MBT)和其衍生物,如双(2,2'-苯并噻唑基)二硫化物;2(3H)-苯并噻唑硫酮锌盐;2-苯并噻唑基-N,N'-二乙基硫代氨基甲酸酯硫化物;4-吗啉基-2-苯并噻唑二硫化物等。另一类合适的硫化催化剂包括二烷基二硫代磷酸锌,其中每个烷基独自选取的,以使二烷基含有6-30个碳原子,即二异丙基二硫代磷酸锌;二正丁基二硫代磷酸锌;二(2-乙基己基)二硫代磷酸锌等。用于二烷基二硫代磷酸锌中的烷基指的是仅由碳和氢组成的有机基团,包括烷基、芳基、烷芳基、芳烷基等。其它金属,如铜、钡、镁等可看成是与二烷基二硫代硫酸锌中的锌等同,也可用作硫化催化剂。

其它合适种类的硫化催化剂包括硫脲、秋兰姆、多硫化钙等等。这类催化剂的具体实例包括N,N'-二丁基硫脲;亚乙基硫脲;三甲基硫脲;二硫化双亚戊基秋兰姆;四硫化双亚戊基秋兰姆;六硫化双亚戊基硫脲等。

硫化催化剂的用量约是反应体系中烷基酚重量的0.5-10%,最好是约为1-2%(重量)。在一个推荐的实施方案中,加到反应混合物中的硫化催化剂是液体。这一点可通过如下方式来完成,即把硫化催化剂溶于熔融硫或溶于烷基酚作为反应的预混物。

反应体系中所用的硫通常是每摩尔烷基酚约1.5-4摩尔硫;较好是每摩尔烷基酚约2-4摩尔硫,更好是每摩尔烷基酚约2-3摩尔硫。硫的所有同素异形体都可应用。此外,也可用一氯化硫代替硫。对于本发明的目的来说,一氯化硫可看成与硫等当。所用的硫可以是熔融硫,也可以是固体硫。

用于制备第II族金属烷基酚的第II族金属氧化物、氢氧化物或 C_1-C_6 醇盐包括钙、锶、钡或镁的氧化物、氢氧化物和醇盐。然而,钙、钡和镁较理想,而钙又是最理想的。所用的第II族金属氧化物、氢氧化物或

$C_1 - C_6$ 醇盐对于烷基酚的摩尔比约为1.5-4, 较佳的摩尔比为2-4, 最佳的摩尔比为2-3。

二氧化碳应与第Ⅱ族金属氧化物、氢氧化物或 $C_1 - C_6$ 醇盐一起加到反应体系中, 以形成高碱性的产物, 二氧化碳的用量一般约为每摩尔烷基酚用1-3 摩尔, 不过最好是每加1 摩尔烷基酚到反应体系中, 用约2-3 摩尔 CO_2 。结合到第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚中的 CO_2 量最好是 CO_2 与钙的重量比在0.65-0.73 之间。

用于本发明的烷基酚用下式代表:



I

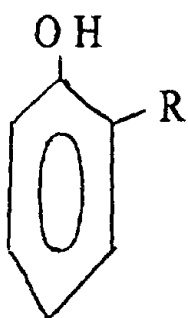
其中 R 是含有足够数目碳原子的烷基, 以使得到的第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚是油溶性的。

R 是含有约25-100摩尔% 的15-35 个碳原子的直链占优势的烷基, 并且约75-0摩尔% 的烷基是9-18个碳原子的聚丙烯基较为理想, 不过 R 是含有约35-100摩尔% 的15-35 个碳原子的直链占优势的烷基, 并且约65-0 摩尔% 的烷基是9-18个碳原子的聚丙烯基更好。增加直链占优势的烷基用量导致高 TBN 值的产物, 其特征通常是粘度较低。另一方面, 尽管聚丙烯基酚一般要比直链占优势的烷基酚便宜, 但是在制备第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚时使用大于75摩尔% 的聚丙烯基酚通常会导致产物具有令人

难以接受的高粘度。然而使用75摩尔% 或更少的9-18个碳原子的聚丙烯基酚和25摩尔% 或更多的15-35 个碳原子的直链占优势的烷基酚的混合物可得到较经济的产物，其粘度也是可以令人接受的。

上面式 I所表示的烷基酚是通过适当量的烯烃或烯烃混合物在烷基化催化剂的存在下，净相（既不掺杂其它物质）或在基本上是惰性的溶剂中与酚反应而制得的，反应温度为约60-200℃，最好是125-180 ℃，压力为1 大气压。较优良的烷基化催化剂是磺酸催化剂，如 Amberlyst 15[®]，可从 Rohm and Haas 公司购得（宾夕法尼亚费城）。可用摩尔比的反应物。此外，也可采用摩尔过量的酚，既每当量的烯烃用2-2.5 当量酚，未反应的酚可再循环使用，后一方法可最大限度地获得一烷基酚。惰性溶剂的例子包括苯、甲苯、氯苯和250 稀释剂，它是芳烃、链烷烃和环烷烃的混合物。

用于本发明的烷基酚类化合物既可以是如下式的邻- 烷基酚：



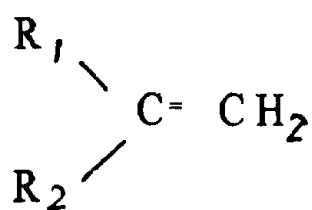
II

也可以是有如下式的对- 烷基酚：



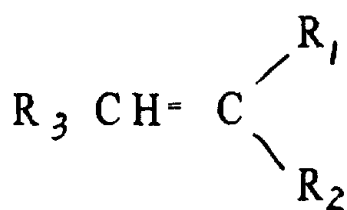
III

较理想的是，R是对位占优势，邻位的R烷基不超过约50摩尔%；最好是在邻位的烷基不超过35摩尔%。据认为，对-烷基酚III有利于高度高碱性第II族金属硫化烷基酚的制备。因此希望使用导致烷基酚中对位烷基酚尽可能多的烯烃。就此一点而言，聚丙烯一般加在对位，而不含支链的烯烃既可加在邻位又可加在对位。从直链烯烃制备烷基酚时，增加其对位组分含量的一个方法是采用在分子结构中在双键处含有某种分支的直链占优势的烯烃部分，如结构式IV和V



IV

亚乙烯基



V

三取代乙烯基

其中 R_1 ， R_2 和 R_3 构成烯烃的剩余部分。当直链占优势时，分子结构中的分支部分则供烷化过程中生成叔正碳离子之用。在不限制任何推测的情况下，据认为与叔正碳离子有关的位阻抑制了邻位烷基化，因而使对位取

代增加。适合的支链占优势的烯烃是约75-100%，最好是约85-100%的烯烃的各别碳原子是伯碳原子(CH_3-)或仲碳原子($-\text{CH}_2-$)。术语“伯”或“仲”所包括的是 α 烯烃($-\text{CH}=\text{CH}_2$)和内烯烃($-\text{CH}=\text{CH}-$)。反过来讲，这种支链占优势的烯烃可以含有0至约25%的叔碳原子，不过最好是0至约15%的叔碳原子。三取代乙烯基($>\text{C}=\text{CH}-$)和亚乙烯基($>\text{C}=\text{CH}_2$)包括在“叔”这一术语中。

直链占优势的烯烃部分是市场上可购得的产品，如 $\text{C}_{18}-\text{C}_{30}$ 烯烃可从路易斯安纳州巴谷鲁日的 Ethyl公司得到。这些烯烃是直链占优势的，其中烯烃的80-100%的碳原子是伯或仲碳原子。另一方面，含在该烯烃部分中的约40摩尔% 烯烃是支化的烯烃。也就是说所有烯烃中有40摩尔% 的直链占优势的烯烃是以三取代乙烯基或亚乙烯基结构形式分支的。同样， $\text{C}_{24}-\text{C}_{28}$ 烯烃部分从加利福尼亚州洛杉矶的 Chevron化学公司得到，这些烯烃也是直链占优势的，但含有约40摩尔% 或更多的支化烯烃，其中亚乙烯基烯烃占多数。含有约为5 摩尔% 以下支化烯烃的直链烯烃可从得克萨斯州休斯敦的 Shell化学公司得到。

现在是该区分“烯烃中含有80-100% 或伯或叔碳原子的直链占优势的烯烃”和“其中约有40摩尔% 支化烯烃的直链占优势烯烃部分”的时候了。在前一种情况下，烯烃被看作是分子主要成份，要求至少80% 的碳原子是伯或仲碳原子。在这种情况下，带支链的烯烃，如三取代乙烯基或亚乙烯基仍然是直链占优势的，只要剩下的碳原子有足够数目伯或仲碳原子，以致至少在这种烯烃中有80% 的碳原子是伯或仲碳原子。

另一方面，正如从组合物主要成份所看到的，一种直链占优势的烯烃部分，其中约40摩尔% 的烯烃是支化的。也就是说这种直链占优势的烯烃可以含有像 α - 烯烃、内烯烃、三取代乙烯基和亚乙烯基那样的烯烃。当考虑全部直链占优势的烯烃部分时，40 摩尔% 的烯烃是支化的，即或三取代乙烯基或亚乙烯基，而剩下的或是 α - 烯烃或是内烯烃。

本发明的第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚的制备反应也利用 C - C 亚烷基二醇(最好是乙二醇),高分子量醇(一般是癸醇)和第Ⅱ族金属高碱性天然或合成烃基磺酸盐。

所用 C₂ - C₄ 亚烷基二醇与烷基酚的摩尔比一般约为1-4,不过最好是约2-3。此外,2-乙基己醇可以与 C₂ - C₄ 亚烷基二醇一起使用,其重量比可以是80% (重量) 2-乙基己醇和20% (重量) 乙二醇。

高分子量醇即至少8个碳原子的醇,其用量与烷基酚的摩尔比约为0.5-5,较佳的是约0.5-4,最好是1-2。合宜的至少8个碳原子的烷醇包括1-辛醇,1-癸醇,2-乙基己醇等。

第Ⅱ族金属高碱性天然或合成烃基磺酸盐可以是石油磺酸盐、合成烷化芳族磺酸盐或脂族磺酸盐,如从聚异丁烯衍生的那些脂族磺酸盐。这些磺酸盐是本工艺中人们所熟知的。烃基必须有足够数目的碳原子,以使磺酸盐分子是油溶性的。烃基部分最好是有至少20个碳原子,可以是芳族的或脂族的,但通常是烷基芳族的。最好用的是钙、镁或钡的芳族磺酸盐。

某些磺酸盐的典型制备方法是通过具有芳基(通常是单或二烷基苯基)的石油馏分的磺化,然后形成磺酸的金属盐。其它用来制备这类磺酸盐的原料有合成的烷化了的苯和由单或二烯烃聚合而制取的脂族烃,例如由异丁烯聚合所制得的聚异丁烯基。该金属盐是用众所周知的方法直接或经复分解反应制成。

然后通过加入二氧化碳和第Ⅱ族金属氢氧化物或氧化物使磺酸盐高碱化,以得到总碱值直至约400或更高的产物。氢氧化钙和氧化钙是生产主要的高碱性磺酸盐的最常用的材料。利用多于生成中性盐所必需的过量的第Ⅱ族金属氧化物或氢氧化物制备的碱性天然或合成的烃基磺酸盐也属于“高碱性”磺酸盐之列。所有这些材料都是该工艺中的人所熟知的。

所用的第Ⅱ族金属高碱性天然或合成烃基磺酸盐与烷基酚相比约为1-20% (重量),不过最好是约1-10% (重量)。上述第Ⅱ族金属高碱性天

然或合成烷基磺酸盐也可在润滑油配方中与第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚一同使用；特别是在船舶曲柄轴箱润滑油的配方中。

此外，也可用链烯基琥珀酰亚胺替代第Ⅱ族金属高碱性天然或合成烷基磺酸盐。链烯基琥珀酰亚胺是本工艺中的人所熟知的。链烯基琥珀酰亚胺是聚烯烃聚合物-取代琥珀酐与胺，最好是聚亚烷基聚胺的反应产物。聚烯烃聚合物-取代琥珀酐是由聚烯烃聚合物或其衍生物与马来酐反应而制备的。然后所得到的琥珀酐再与胺类化合物反应。该工艺中对于链烯基琥珀酰亚胺的制备已有多次描述。例如，参见美国专利 №. 3,390,082；3,219,666 和 3,172,892，它们的描述列在这里供参考。链烯基取代的琥珀酐发生还原，得到相应的烷基衍生物。烷基琥珀酰亚胺也可包括在“链烯基琥珀酰亚胺”的范围之内。由单-或双-琥珀酰亚胺为主构成的产物可以通过控制反应物的摩尔比来制备。例如，如果1摩尔胺与1摩尔链烯基或烷基取代的琥珀酐反应，则将制成单-琥珀酰亚胺占优势的产物。如果2摩尔琥珀酐与1摩尔聚胺反应，则将得到双-琥珀酰亚胺。

用于制取聚异丁烯-取代琥珀的聚异丁烯是通过异丁烯的聚合而得到的，其组成可以有很大不同。其碳原子的平均数可从30或小于30到250或高于250，所得数均分子量约为400或小于400到3000或大于3000。较理想的是每一聚异丁烯的平均碳原子数约为50-100，而其数均分子量约为600-1500。最好是聚异丁烯分子的平均碳原子数约为60-90，数均分子量约为800-1300。按照众所周知的方法使聚异丁烯与马来酐反应可得到聚异丁烯-取代琥珀酐。

在制备链烯基琥珀酰亚胺时，取代琥珀酐与聚亚烷基聚胺反应，生成相应的琥珀酰亚胺。聚亚烷基聚胺的每一链烯基一般具有最多的约8个碳原子。亚烷基的数目可达约8的范围。亚烷基的例子有亚乙基、亚丙基、亚丁基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、八亚甲基等。

一般而言(但非必需),氨基的数目要大于胺中存在的亚烷基数,即如果聚亚烷基聚胺含有3个亚烷基,则所含的氨基通常为4。氨基数可以一直达到约9。较理想的是,亚烷基含有大约2-4个碳原子,而所有的胺基都是伯或仲胺基。在这种情况下,胺基数比亚烷基数多1。较理想的是聚亚烷基聚胺含有3-5个胺基。聚亚烷基聚胺的具体实例包括乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、亚丙基二胺、三亚丙基四胺、四亚乙基五胺、三亚甲基二胺、五亚乙基六胺、二-(三亚甲基)三胺、三-(六亚甲基)四胺等。

在使用中,链烯基琥珀酰亚胺的用量与烷基酚相比约为1-20% (重量),不过最好是约1-10% (重量)。

制备第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚的反应按如下步骤进行。

(a) 将烷基酚(其中烷基含有足够数目的碳原子,以使所得到的第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚是油溶性的)、油溶性第Ⅱ族金属高碱性天然或合成烃基磺酸盐、硫化催化剂和至少8个碳原子的烷醇混入惰性烃类稀释剂中;其中所用的第Ⅱ族金属高碱性天然或合成烃基磺酸盐与烷基酚相比约为1-20% (重量);所用硫化催化剂与烷基酚相比约为0.5-10% (重量),而所用的至少8个碳原子的烷醇与烷基酚的摩尔比约为0.5-5;

(b) 将体系加热至约为90-155℃的温度;

(c) 将第Ⅱ族金属氧化物,氢氧化物或 $C_1 - C_6$ 醇盐和硫在温度足以实现烷基酚发生硫化的情况下加入到反应体系中,随后在约145-165℃加入 $C_2 - C_4$ 亚烷基二醇;其中所用第Ⅱ族金属氧化物,氢氧化物或者 $C_1 - C_6$ 醇盐与烷基酚的摩尔比约为1-4,所用硫与烷基酚的摩尔比约为1.5-4,所用 $C_2 - C_4$ 亚烷基二醇与烷基酚的摩尔比约为1-4;

(d) 在温度足以除去体系中部分水的情况下加热体系;

(e) 将体系加热至约为160-190℃的温度;

(f) 将二氧化碳加入到反应体系中,所用二氧化碳与烷基酚的摩尔比

约为1-3。

(g) 在减压下加热体系，所用温度和压力应是以除去部分水、 $C_2 - C_4$ 亚烷基二醇和至少8个碳原子的烷醇。

用此方法所得到的最终组合物按本工艺的叫法为第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚。

本方法中所用的惰性烃类稀释剂通常是润滑油。合适的润滑油稀释剂包括精制的100 N(即号数)溶剂，即 Cit - Con 100 N，和加氢处理过的100 N，即 R L O P 100 N，等等。

步骤(d)是从体系中除去部分水。在这一步，通常是从体系中除去近50%的水，最好是从体系中除去80-90%或更多的水。

步骤(g)是在减压下加热体系，所使用的温度和压力要足够从体系中除去部分水， $C_2 - C_4$ 亚烷基二醇和至少8个碳原子的烷醇。熟悉本工艺的人都知道，除去部分水、 $C_2 - C_4$ 亚烷基二醇和未反应的二氧化碳所需要的温度是压力的函数。较低的温度需要较低的压力才能有效地从体系中除去部分水、 $C_2 - C_4$ 亚烷基二醇和至少8个碳原子的烷醇。为了实现除去上述物质的目的，总的要求是足够高的温度和足够低的压力。一般而言，温度从约大于175℃至约为200℃，压力从大约10-50毫米汞柱或更低就足够了。一般而言，步骤(g)要持续至近乎全部水、约75-90% $C_2 - C_4$ 亚烷基二醇和约75-90%至少8个碳原子的烷醇被除去。较理想的是步骤(g)一直进行到没有另外的 $C_2 - C_4$ 亚烷基二醇和/或至少8个碳原子的烷醇被除去，也就是说在塔顶冷凝器中蒸出。

在一个推荐的实施方案中，发现加入 Triton X-45 和 Triton X-100 这样的破乳剂可以协同增加第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚的水解稳定性。Triton X-45 和 Triton X-100 是用作破乳剂的非离子型去垢剂，可从 Rohm and Haas 公司(宾夕法尼亚州费城)购得。这些破乳剂是乙氧基对-辛基酚类化合物。其它的合宜破乳剂包括可从 G A F 公司(纽约

州，纽约)购得的 Igepal CO-610。在一个推荐的实施方案中，破乳剂和硫化催化剂是混合的，即含有多硫化钙和 Triton X-100的水溶液。这样的产品在 Chevron 化学公司(加利福尼亚州，洛杉矶)出售，商品名称为 ORTHORIX[®]。破乳剂的用量是烷基酚重量的0.1-1%，最好是0.1-0.5% (重量)。

用本发明的方法生产的油溶性第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚是有效的润滑油添加剂，它可使润滑油具有清净和分散能力，并提供油中的碱度储备。当以这种方法使用时，油溶性第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚的用量范围是全部润滑油组合物的约0.5-40% (重量)，不过最好是全部润滑油组合物的约1-25% (重量)。这种润滑油组合物可用于柴油机、汽油机，也可用于船舶发动机。当用于船舶发动机时，通常是将油溶性第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚与油溶性第Ⅱ族金属高碱性天然或合成烷基磺酸盐一同使用。

这种润滑油组合物用作商品润滑油可以是单一的或稠化的。稠化润滑油是通过加入粘度指数(VI)改进剂而制备的。典型的粘度指数改进剂有聚甲基丙烯酸烷基酚，乙烯、丙烯共聚物，苯乙烯-二烯共聚物等。所谓的装饰VI用粘度指数改进剂既具有粘度指数，也有分散能力，也可适用于本发明的配方。

在这种组合物中所使用的润滑油可以是矿物油或合成油，只要它们的粘度适于在内燃机，如汽油机、柴油机(包括船舶发动机)的曲柄轴箱中应用。曲柄轴箱润滑油通常具有的粘度约为1300厘沱($^{\circ}\text{F}$)~24厘沱(210°F)(99°C)。此润滑油从合成或天然来源衍生而得。用作本发明中的基油的矿物包括石蜡油、环烷油和其它通常用于润滑油组合物中的油。合成油包括烃类合成油和合成酯。有效的烃类合成油包括具有合宜粘度的 α -烯烃液体聚合物。特别有用的是 $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ α -烯烃的氧化的液体低聚物，如1-癸烯三聚物。同样地，具有合适粘度的烷基苯，如双十二烷基

苯也可应用。有效的合成酯包括单羧酸和多羧酸的合成酯，也包括单烃基烷醇和多元醇。典型的实例是双十二烷基己二酸、季戊四醇四己酸酯、二-2-乙基己基己二酸、二月桂基癸二酸酯等。由-和二羧酸及-和二羟基烷醇的混合物制成的混合酯也可使用。

烃类油与合成油的混合物也是可用的。例如10-25 % (重量)的氢化1-癸烯基三聚物与75-90 % (重量) 150 S U S (赛波特通用粘度计指数) (100 ° F) 矿物油的混合物是一种优良的润滑油基。

可以在配方中存在的其它添加剂包括防锈剂、抑泡剂、抗腐蚀抑制剂、金属减活剂、降凝剂、抗氧化剂，以及各种众所周知的其它添加剂。

下面举出的实例用于具体说明本发明。这些实例和说明不要被认为是以任何方式限制本发明的范围。

应当注意，有两个滴定计用于测定某些实例中的 T B N 值。这里报告的 T B N 值是从任一滴定计得来的。由两个滴定计得到的 T B N 值彼此是在3-5 % 范围之内。应当知道，这里所报告的 T B N 值被认为精确到 $\pm 5\%$ 。对于某些实例，所报告的 T B N 值是从两个滴定计得出的。

实 例 1

C_{18} - C_{30} 烷基酚的制备

将857 克 C_{18} - C_{30} 占优势的烯烃混合物 (烯烃含量: C_{16} -0.5 % ; C_{18} -6.6 % ; C_{20} -26.2% ; C_{22} -27.7% ; C_{24} -18.2% ; C_{26} -9.0 % ; C_{28} -4.5 % ; C_{30} -28% ; 大于 C_{30} -4.5 %) , 其中在全部烯烃部分中至少有30摩尔% 上述烯烃含有三取代乙烯基 (从路易斯安纳州巴吞鲁日的 Ethyl 公司购得) , 720 克酚 , 55 克磺酸阳离子交换树脂 (由二乙烯基苯交联的聚苯乙烯) 催化剂 (从宾夕法尼亚州费城的 Rohm and Haas 公司购得的 Amberlyst 15[®]) 加到装有搅拌器、迪安斯达克 (Dean Stark) 瓶分水

器、冷凝器和氮入口及氮出口的2 升烧瓶中。将反应混合物加热至约 145 °C (约6 小时),同时在氮气气氛下搅拌。在真空下通过加热汽提反应混合物, 将所得产物趁热通过硅藻土过滤, 得到947 克 $C_{18}-C_{30}$ 烷基酚, 其羧基数是118,对位烷基酚56% 。

实 例 2

—————

$C_{20}-C_{28}$ 烷基酚的制备

将674 克 $C_{20}-C_{28}$ 烯烃混合物(烯烃含量: $C_{18}-2\%$; $C_{20}-28\%$; $C_{22}-19\%$; $C_{24}-13\%$; $C_{26}-21\%$; $C_{28}-11\%$; 大于 $C_{30}-6\%$),其中全部烯烃部分中至少有20摩尔% 上述烯烃含有亚乙烯基($C_{20}-C_{24}$ 烯烃和 $C_{24}-C_{28}$ 烯烃从加利福尼亚州洛杉矶的 Chevron 化学公司购得, 然后在等摩尔的基础上物理混合以提供出 $C_{20}-C_{28}$ 烯烃混合物),211.5 克酚,43 克磺酸阳离子交换树脂(由二乙烯基苯交联的聚苯乙烯) 催化剂(由宾夕法尼亚州费城的 Rohm and Haas 公司购得的 Amberlyst 15[®]) 加到装有搅拌器、迪安斯达克榻分水器、冷凝器和氮入口及氮出口的2 升烧瓶中。反应混合物加热至约140 °C 近8 小时, 同时在氮气气氛下搅拌。在真空下加热汽提反应混合物, 将产物趁热通过硅藻土过滤, 得到574 克 $C_{20}-C_{28}$ 烷基酚, 其羟基数是110,对位烷基酚占56% 。

实 例 3

四丙烯基酚的制备

将567 克四聚丙烯(tetrapropylene), 540 克酚, 72克磺酸阳离子交换树脂(由二乙烯基苯交联的聚苯乙烯)催化剂(由宾夕法尼亚州费城的 Rohm and Haas 公司购得的 Amberlyst 15[®]) 加到装有搅拌器、迪安斯达克姆分水器、冷凝器和氮入口及氮出口的2 升烧瓶中。反应混合物被加热到约110 °C 近3 小时, 同时在氮气气氛下搅拌。在真空下加热汽提反应混合物, 所得产物趁热通过硅藻土过滤, 得到626 克四丙烯基酚, 其羟基数为205, 对位烷基酚占96%。

实 例 4

将100 克酚装到配置着搅拌器、迪安-斯达克姆分水器、冷凝器和氮入口及出口的0.5 克3 颈烧瓶中。将体系加热至55°C, 然后加入55克 $C_{24}-C_{28}$ 烯烃(从加利福尼亚州洛杉矶的 Chevron 化学公司购得) 和12.5克 Filtrol-13 (一种从加利福尼亚州洛杉矶 Filtrol 公司购得的酸活化的粘土)。此后, 在1 小时内将130.5 克 $C_{18}-C_{30}$ 烯烃(从路易斯安纳州巴吞鲁日 Ethyl 公司购得) 加入, 同时将体系加热至135 °C-145°C。停止反应并过滤。将滤出的产物转移到洁净的烧瓶中, 置于真空下(~50毫米汞柱) 并加热至215 °C, 用少量氮气吹扫。关闭氮气, 在215 °C 继续保持真空(~50毫米汞柱) 30 分钟, 得到羟基数106 的烷基酚。

实 例 5

高碱性羟基磺酸钙的制备

A. 羟基磺酸钠的制备

将646 克原料(溶剂精制的500 N润滑油, 它是烷基芳烃、环烷烃和链烷烃的混合物) 加到反应容器中。在75 ° F下将150.8 克发烟硫酸(~27.6% SO_3) 在10分钟的期间内加入到反应容器中。使反应温度升高, 通常约达100 ° F。此后, 将12.3毫升水和540 毫升 Chevron265 稀释剂(它是芳烃、环烷烃和链烷烃的混合物) 加到反应体系中。该体系在150 ° F保持1 小时。此时将含有25% (重量) 氢氧化钠的水溶液125 毫升加到体系中。在150 ° F维持反应1 小时。静置后除去水层, 有机溶液保持至少1 小时。在此以后, 任何额外沉出的水层也要除去。体系在350 ° F汽提, 用1 大气压空气吹扫, 所得羟基磺酸钠用如下方法纯化: 将羟基磺酸钠溶于330 毫升仲丁醇水溶液。将含有4 % (重量) 氯化钠的水溶液160 毫升加到体系中。将体系加热到150 ° F, 并在150 ° F保持2 小时。静置后除去盐水。将另外的含有4 % (重量) 氯化钠的水溶液80 毫升加到体系中。将体系加热至150 ° F, 并在150 ° F保持1 小时。静置后除去盐水。将220 毫升水加到体系中, 加热体系至150 ° F。体系在150 ° F保持1 小时。然后除去水和未磺化的油层, 剩下的是含羟基磺酸钠的仲丁醇水溶液。

B. 羟基磺酸钙的制备

将550 毫升含有水、仲丁醇和氯化钙(~10% Ca Cl_2) 的溶液加到上述A节中所制得的含羟基磺酸钠的仲丁醇水溶液中。体系被加热到150 ° F并在150 ° F保持1 小时。静置后除去盐水。将340 毫升水和170 毫升含40% (重量) 氯化钙的水溶液加到体系中。将体系加热到150 ° F, 并

在150 ° F保持至少1 小时。静置后除去盐水。将340 毫升水和170 毫升含40% (重量) 氯化钙的水溶液加到体系中。将体系加热到150 ° F, 并在150 ° F保持至少1 小时。静置后除去盐水。将340 毫升水加到体系中。将体系加热到150 ° F, 在150 ° F保持1 小时。静置后除去水层。另加340 毫升水到体系中。将体系加热到150 ° F, 并在150 ° F保持1 小时。静置后除去水溶液层。在升温和减压下汽提仲丁醇水溶液, 得到羟基磺酸钙。

C. 高碱性羟基磺酸钙的制备

在一装有机机械搅拌器的500 毫升3 颈园底烧瓶中, 把足够的稀释油加到上面制得的羟基磺酸钙中, 得到270 克组合物, 含钙1.65% (重量)。把42.4克水和10.8克氢氧化钙加到体系中。在3 颈园底烧瓶的一个侧颈连上一支回流冷凝管, 另一侧颈连结一支温度计。将体系加热至回流 (~210 ° F), 并在此状况下保持至少1 小时。然后通过加热底部温度至330 ° F/ 大气压蒸馏反应体系。此后, 在真空 (~20毫米汞柱) 下使温度升至400 ° F。然后将体系冷却至300 ° F, 中断真空。将20克硅藻土加到产物中, 通过1/4 英寸硅烷藻土垫板在布氏漏斗上过滤产物 (过滤之前要预先加热), 得到高碱性羟基磺酸钙, 其总碱值一般近似为16。

实 例 6

340 T B N高碱性硫化烷基酚钙的制备

将196 克用类似于实例3 的方法制备的四丙烯基酚,354克用类似于实例1 的方法制备的 $C_{18}-C_{30}$ 烷基酚,410克癸醇,20克2-巯基苯并噻唑,40克类似于实例5 的方法制备的高碱性烃基磺酸钙和200 克 Cit- Con100 N油加到一个2 升4 颈烧瓶中。加热体系至90℃并搅拌,这时将296 克 $Ca(OH)_2$ 和108 克硫加到反应体系中。然后将反应体系在90℃保持45分钟。然后,在15分钟的时间内使反应温度升至150℃,将206 克乙二醇在60分钟内通过一个加料漏斗加入。在乙二醇完全加入后,反应温度在15分钟内增加至160℃,在此温度保持1 小时。这时搅拌反应混合物的速度增加至中等快速,而反应温度的增加速度为每20分钟5℃,直至反应温度达到175℃,这时将144 克二氧化碳通过一个流量计在3 小时内加到反应体系中。然后反应温度增加到195℃,在真空(~ 10 毫米汞柱)下汽提体系30分钟,得到1269克产物,该产物的纯化是通过加入3%(重量)由50% Hi-Flo和50% 512 Celite(均为商品硅藻土,从科罗拉多州丹佛的 Manuille 公司过滤和矿物部购得)组成的硅烷藻土,随后在布氏漏斗上通过1/4 英寸 Celite 垫板过滤。所得产物的总碱值为340(按第二个滴定计为324);100℃时的粘度为720 厘沱;硫含量4.4%(重量);钙含量12.3%(重量)。

实 例 7

343 TBN高碱性硫化烷基酚钙的制备

向10加仑不锈钢反应器中加入3.53千克用类似实例3的方法制备的四丙烯基酚,6.73 千克用类似实例1的方法制备的 $C_{18}-C_{30}$ 烷基酚,7.6千克癸醇,380 克2-巯基苯并噻唑,760克用类似实例5的方法制备的高碱性烷基磺酸钙和3.8 千克 Cit-Con 100 N油。将体系在搅拌下加热到90℃,然后将5.62千克 $Ca(OH)_2$ 和2.05千克硫加到反应体系中。然后反应体系在90℃维持45分钟。此后,反应温度在15分钟内升至150℃,将3.91千克乙二醇通过一个加料漏斗在60分钟内加热。在乙二醇完全加入后,反应温度增至160℃,在此温度保持1 小时。此时,增加反应混合物的搅拌速度,然后反应温度以每20分钟5℃的速度增加,直至反应温度达到175℃,这时将2.74千克 CO_2 在3 小时内加到反应体系中。然后反应温度增加中195℃,在真空(~ 10 毫米汞柱)下汽提体系30分钟。体系冷却过夜,然后加热和搅拌。产物通过加入由50% Hi-Flo和50% 512 Celite (商品硅烷藻土,从科罗拉多州丹佛的Manville 公司过滤和矿物部购得)构成的3%(重量)硅藻土纯化,继而过滤,得到总碱值为343(按第二个滴定计是324)的产物,其100℃时的粘度为463 厘沱;硫含量4.4%(重量),钙含量12.4%(重量),粗沉淀1.6%。

实 例 8

—————

向1 升的4 颈烧瓶中加入99克用类似实例3 的方法制备的四丙烯基本酚,167用类似实例2 的方法制备的 C_{26} - C_{28} 烷基酚,210克癸醇, 10克2-巯基苯并噻唑,20 克用类似实例5 的方法制备的高碱性烃基磺酸钙和100 克 Cit- Con 100 N油。体系在搅拌下加热至90℃, 此时向反应体系中加入148 克 $Ca(OH)_2$ 和56克升华硫。然后反应90℃继续45分钟。此后, 反应温度在15分钟内增至150 ℃, 在60分钟内加入103 克乙二醇。在乙二醇加完后, 反应温度增至160 ℃, 在此温度下保持1 小时。这时反应温度以每20分钟5 ℃的速度增加, 直至反应温度达到175 ℃, 这时将72克二氧化碳在3 小时内加到反应体系中。然后反应温度升至195 ℃, 在真空(~ 10 毫米汞柱)下汽提体系30分钟。除去沉淀, 将800 毫升250 稀释剂(它是一种芳烃、链烷和环烷的混合物)和3 % (重量)的由50% Hi-Flo和50% 512 Celite(商品硅藻土, 从科罗拉多州丹佛的Man-ville公司过滤和矿物部购得)组成的硅藻土加到体系中。将体系通过1/4 英寸 Celite 垫板在布氏漏斗上过滤。然后在升温和减压下通过汽提除去稀释剂, 得到581 克高碱性硫化烷基酚钙, 其总碱值为328(从第二个滴定计得出),100 ℃时的粘度为365 厘泊, 硫含量3.96% (重量),钙含量12.3% (重量)。

实 例 9

向一个1 升4 颈烧瓶中加入99克用类似实例3 的方法制备的四丙烯基酚,167克用类似实例2 的方法制备的 C_{20} - C_{28} 烷基酚,210克癸醇,10克 ORTHORIX[®](一种由加利福尼亚州洛杉矶的 Chevron 化学公司出售的多硫化钙商品),20克用类似实例5 的方法制备的高碱性烃基磺酸钙和100 克 Cit-Con 100 N油。体系在搅拌下加热至90℃,此时将148 克 $Ca(OH)_2$ 和56克升华硫加到反应体系中。然后使反应在90℃维持45分钟。然后反应温度在15分钟内升至150℃,将103 克乙二醇在60分钟内加入。当乙二醇加完后,反应温度升至160℃,在此温度下保持1 小时。此时,反应温度以每20分钟5℃的速度增加,直至反应温度达到175℃,这时将72克二氧化碳在3 小时内加到反应体系中。然后反应温度升至195℃,在真空(~10毫米汞柱)下汽提体系30分钟。除去沉淀,将800 毫升250 稀释剂(它是芳烃、链烷和环烷的一种混合物)和3%(重量)由50% Hi-Flo和50% 512 Celite(这两种商品硅藻土都从科罗拉多州丹佛的Manville 公司过滤和矿物部购得)构成的硅藻土加到体系中。将体系通过1/4 英寸 Celite 垫板在布氏漏斗上过滤。然后在升温和减压下通过汽提除去稀释剂,得到500 克高碱性硫化烷基酚钙,其总碱值为344(从第二个滴定计得出);100℃时的粘度为632 厘沲;硫含量3.31%(重量);钙含量12.8%(重量)。

实 例 10

向一个2 升4 颈烧瓶中加入99克用类似实例3 的方法制备的四丙烯基酚,167克用类似实例2 的方法制备的 $C_{20}-C_{28}$ 烷基酚,210克癸醇,10 克2-巯基苯并噻唑,20 克用类似实例5 的方法制备的高碱性烃基磺酸钙和100 克 Cit- Con 100 N油。将体系在搅拌下加热到90℃, 此时将138 克煅烧过的白云石[$Ca(OH)_2 \cdot Mg(OH)_2$]和56克升华硫加到反应体系中。然后使反应在90℃维持45分钟。接着将反应温度在15分钟内升至150℃, 将103 克乙二醇在60分钟内加入。加完乙二醇后, 反应温度升至160℃, 在此温度下保持1 小时。此时, 反应温度以每20分钟5℃的速度增加, 直至反应温度达175℃, 这时将74克二氧化碳在3 小时内加到反应体系中。然后反应温度升至 195℃, 在真空(~10毫米汞柱) 下汽提体系30分钟。除去沉淀, 将800 毫升 Chevron250 稀释剂(它是芳烃、链烷和环烷基的一种混合物) 和3 % (重量) 由5 % Hi-Flo 和50% 512 Celite(从科罗拉多州丹佛的Manville 公司过滤和矿物部购得的硅藻土商品) 构成的硅藻土加到体系中。将体系通过1/4 英寸 Celite 垫板在布氏漏斗上过滤。然后在升温度减压下通过汽提除去稀释剂, 得到280 克高碱性硫化烷基酚钙- 镁, 其总碱值为294(从第二个滴定计得出); 100℃时的粘度为154 厘沱; 硫含量3.65% (重量); 钙含量7.62% (重量); 镁含量2.14% (重量)。

实 例 11

向一个1 升3 颈烧瓶中加入104 克用类似实例3 的方法制得的四丙烯基酚,187克用类似实例4 的方法制备的 C_{16} - C_{30} 和 C_{24} - C_{28} 烷基酚混合物,105克癸醇,10克2-巯基苯并噻唑,20 克用类似实例5 的方法制得的高碱性烃基磺酸钙和100 Cit- Con 100 N油。将体系加热到90℃并搅拌,此时将148 克 $Ca(OH)_2$ 和56克升华硫加到反应体系中。然后将体系在90℃保持45分钟。以后使反应温度在15分钟内升至150℃,在60分钟内将103 克乙二醇加入。乙二醇加完后反应温度升至160℃,在此温度保持1小时。然后反应温度以每20分钟5℃的速度增加,直至达到175℃,这时将72克二氧化碳在3 小时内加到反应体系中。然后反应温度升至195℃,在真空(~ 10 毫米汞柱)下汽提体系30分钟。除去沉淀,将800 毫升 Chevron 250稀释剂)(它是芳烃、链烷和环烷的混合物)和3%(重量)由50% Hi-Flo和50% 512 Celite(商品硅藻土,从科罗拉多州丹佛的 Manville 公司过滤和矿物部购得)组成的硅烷藻土加到反应体系中。将体系通过1/4 英寸 Celite 垫板在布氏漏斗上过滤。然后在升温降压下通过汽提除去稀释剂,得到601 克高碱性烷基酚钙,其总碱值为349(按第二个滴定计是324),粘度为441 厘沱(在100℃时);硫含量4.27%(重量);钙含量12.4%(重量)。

实 例 12

向一个1 升3 颈烧瓶中加入102 克用类似实例3 的方法制得的四丙烯基酚,187克用类似实例4 的方法制备的 C_{18} - C_{30} 和 C_{24} - C_{28} 烷基酚混合物, 105 克癸醇, 20克2-巯基苯并噻唑,20 克聚异丁烯基琥珀酰亚胺分散剂组合剂[用1 摩尔聚异丁烯基琥珀酰(其中聚异丁烯基的数均分子量约950) 与0.87摩尔四亚乙基五胺反应制得, 然后用含2.1 % 氮的稀释油稀释至约50% 活性物] 和100 克 Cit- Con100 N油。将体系在搅拌下加热至90℃, 这时将148 克 $Ca(OH)_2$ 和56克升华硫加到反应体系中。使反应在90℃进行45分钟。然后将反应温度在15分钟内升至150℃, 然后在60分钟内加入103 克乙二醇。乙二醇加完后, 反应温度升至160℃, 在此温度保持1 小时。然后反应温度以每20分钟5℃的速度增加, 直至反应温度达到175℃, 这时将72克二氧化碳在3 小时内加到反应体系中。然后将反应温度升至195℃, 在真空(~10毫米汞柱) 下汽提体系30分钟。除去沉淀, 将800 毫升 Chevron 250稀释剂)(它是芳烃、链烷和环烷的混合物) 和3 % (重量) 由50% Hi-Flo和50% 512 Celite(从科罗拉多州丹佛的 Manville 公司过滤和矿物部购得的商品硅藻土) 组成的硅烷藻土加到体系中。将体系通过1/4 英寸 Celite 垫板在布氏漏斗上过滤。然后在升温降压下通过汽提除去稀释剂, 得到高碱性烷基酚钙, 其总碱值为352(从第一个滴定计得出), 粘度为893 厘沱(在100℃时); 硫含量4.02% (重量); 钙含量11.3% (重量)。

实 例 13

在装有开口，排气管线，与真空管线（喷嘴）连接的塔顶馏出体系和一个热水井管线的混合器中。首先将混合器塔顶与热水井管线打通。关闭蒸汽管线阀门，然后用轻微的氮气流清洗混合器。打开热源，加入357 加仑用类似实例3 的方法制备的加热至180 ° F的四丙烯基酚，再加入318 加仑加热至70 ° F的 Cit- Con100 N油和630 加仑用类似上述实例2 的方法制备的、加热至150 ° F的 $C_{20}-C_{28}$ 烷基酚；70 加仑用类似上述实例5 的方法制备的、加热至200 ° F的高碱性烃基磺酸钙；和866 加仑加热至70 ° F的癸醇。

开启搅拌，调节混合器的温度到150 ° F。关闭氮气后，打开开口，将275 磅2-巯基苯并噻唑加到体系中，关闭开口后，在200 ° F加热体系4 小时。

在保证混合器已经与热水井管线接通后，将体系冷却至175 ° F。在搅拌的同时，加入4010磅熟石灰。开启通至冷凝器，水接受器的蒸汽管线，通向喷嘴。关闭混合器- 热水井管线，调至10英寸汞柱真空。加热至260 ° F加入热至250 ° F的1327磅硫。在1 小时内加热至300 ° F。这时，在60分钟内加入274 加仑乙二醇。开始加入乙二醇时很慢，在乙二醇完全加入后，将体系在1 小时内加热至335 ° F。在2 小时又48分钟内加入1680磅二氧化碳。在加入二氧化碳时使温度升至350 ° F。

在二氧化碳加完后，施加充分真空——至少28英寸汞柱。加热至400 ° F。当一旦开始达到395 ° F时，保持这些条件30分钟。然后冷却至350 ° F，用氮气破除真空，调至5 磅/ 英寸² 压力，得到高碱性硫化烷基酚钙，其总碱值为327,100 ° C时的粘度为1375厘沲，含12.3% 钙,3.70 % 硫和0.8 % 粗沉淀。通过硅烷藻土过滤并用5 %（重量）130 N油稀释，得到一种高碱性硫化烷基酚钙，其 T B N值为312, 100°C时的粘度为

660 厘池，含11.6% 钙,3.32 % 硫和0.02% 沉淀。

在一种与实例6-13相似的方法中，可使用下列硫化催化剂代替2-巯基苯并噻唑或多硫化钙以提供第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚类化合物：双-(2,2 苯并噻唑基) 二硫化物；2(3H)-苯并噻唑硫酮锌盐；2-苯并噻唑基-N- N'-二乙基硫代氨基甲酰硫化物；4- 吗啉基-2- 苯并噻唑二硫化物；二异丙基二硫代磷酸锌；二正丁基二硫代磷酸锌；二-(2-乙基己基) 二硫代磷酸锌；N, N'-二丁基硫脲；亚乙基硫脲；三甲基硫脲二硫化双亚戊基秋兰姆；四硫化双亚戊基硫脲等。

对照实例 A

—————

(与实例8 和9 比较)

向一个1 升4 颈烧瓶中加入99克用类似实例3 的方法制备的四丙烯基酚,167克用类似实例2 的方法制备的 C_{20} - C_{28} 烷基酚,210克癸醇,20克用类似实例5 的方法制备的高碱性烃基磺酸钙和100 克 Cit- Con 100 N 油。将体系在搅拌下加热到90℃, 这时将148 克 $Ca(OH)_2$ 和56克升华硫加到反应体系中。然后使反应在90℃维持45分钟。然后, 在15分钟内将反应温度升至150℃, 此后将103 克乙二醇在60分钟内加入。乙二醇完全加完后, 将反应温度升至160℃, 在此温度维持1 小时。然后, 以每20分钟5℃的速度增高反应温度, 直至达到175℃, 这时将72克二氧化碳在3 小时内加到反应体系中。然后使反应温度增至 195℃, 在真空(~10毫米汞柱) 下汽提体系30分钟。除去沉淀, 将800 毫升250 稀释剂(它是芳烃、链烷和环烷的混合物) 和3 % (重量) 由5 % Hi- Flo和50% 512

Celite (从科罗拉多州丹佛的Manville 公司过滤和矿物部购得的商品硅藻土) 组成的硅藻土加到体系中。通过1/4 英寸 Celite 垫板在布氏漏斗上过滤体系。然后, 在升温减压下通过汽提除去稀释剂, 得到377 克高

碱性硫化烷基酚钙，其总碱值为296；100℃时的粘度为667 厘沱；硫含量3.28%（重量）；（2次沉淀的平均值），钙含量11.6%（重量）。

对照实例 B

—————

（与实例11比较）

向一个1 升3 颈烧瓶中加入102 克用类似实例3 的方法制取的四丙烯基酚，187克用类似实例4 的方法制备的 $C_{18}-C_{30}$ 和 $C_{24}-C_{28}$ 的烷基酚混合物，105 克癸醇，20克用类似实例5 的方法制备的高碱性烃基磺酸钙和100 克 Cit- Con100 N油。将体系在搅拌下加热到90℃，这时将148 克熟石灰[$Ca(OH)_2$] 和56克升华硫加到反应体系中。在90℃保持反应45分钟。然后在15分钟内使反应温度升至150℃，然后将103 克乙二醇在60分钟内加入。在乙二醇完全加完后，使反应温度增至160℃，在此温度保持1 小时。然后反应温度以每20分钟5℃的速度增加，直至达到175℃，然后将72克二氧化碳在3 小时内加到反应体系中。然后使反应温度升至195℃，在真空（~10毫米汞柱）下汽提体系30分钟。除去沉淀，向体系中加入800 毫升 Chevron 250 稀释剂（它是芳烃、链烷和环烷的混合物）和3%（重量）由5% Hi-Flo和50% 512 Celite（它们是从科罗拉多州丹佛的Manville 公司过滤和矿物部购得的商品硅藻土）构成的硅藻土。将体系通过1/4 英寸 Celite 垫板在布氏漏斗上过滤。然后在升温减压下通过汽提除去稀释剂，得到525 克高碱性硫化烷基酚钙，其总碱值为329；（按第二个滴定计为327），100℃时的粘度1190厘沱；硫含量3.75%（重量）；钙含量12.2%（重量），粗沉淀5.2%（重量）。

对照实例 C

—————

(与实例12比较)

向一个1 升3 颈烧瓶中加入102 克用类似实例3 的方法制备的四丙烯基酚,187克用类似实例4 的方法制备的 $C_{18}-C_{30}$ 和 $C_{24}-C_{28}$ 的烷基酚混合物, 105 克癸醇, 20克聚异丁烯基琥珀酰亚胺分散剂组合物[用1 摩尔聚异丁烯基琥珀酰, 其中聚异丁烯基的数均分子量约为950, 与0.87摩尔四亚乙基五胺反应制得, 然后用含2.1 % 氮的稀释剂油稀释至约50% 活性物] 和100 克 Cit- Con100 N油。在搅拌下将体系加热至90℃, 此时将148 克 $Ca(OH)_2$ 和56克升华硫加到反应体系中。然后在90℃保持反应45 分钟。然后将反应温度在15分钟内升至150 °C, 这时将103 克乙二醇在60 分钟内加入。在乙二醇加完后, 使反应温度增至160 °C, 在此温度保持1 小时。然后使反应温度以每20分钟5 °C的速度增加, 直至反应温度达175 °C, 然后将72克二氧化碳在3 小时内加入到反应体系中。然后使反应温度升至 195℃, 在真空(~10毫米汞柱) 下汽提体系30分钟。除去沉淀, 向体系中加入800 毫升 Chevron 250 稀释剂(它是芳烃、链烷和环烷的混合物) 和3 % (重量) 由5 % Hi- Flo和50% 512 Celite (它们是从科罗拉多州丹佛的Manville 公司过滤和矿物部购得的商品硅藻土) 组成的硅藻土。将体系通过1/4 英寸 Celite 垫板在布氏漏斗上过滤。然后在升温减压下通过汽提除去稀释剂, 得到高碱性硫化烷基酚钙, 其总碱值为331 (根据第一个滴定计得出), 100℃时的粘度907 厘沲; 硫含量3.94% (重量), 钙含量10.3% (重量)。

对照实例 D

—————

(与实例6 比较)

向一个2 升4 颈烧瓶中加入104 克用类似实例3 的方法制备的四丙烯基酚,178克用类似实例1 的方法制备的 $C_{18}-C_{30}$ 烷基酚,105克癸醇, 20克用类似实例5 的方法制备的高碱性烷基磺酸钙和100 克 Cit- Con 100 N油。将体系在搅拌下加热至90℃, 这时将148 克 $Ca(OH)_2$ 和56克升华硫加到反应体系中。然后在90℃保持反应45分钟。此后, 使反应温度在15分钟内升至150℃, 将103 克乙二醇在60分钟内通过一个加料漏斗加入。在乙二醇加完后, 使反应温度在15分钟内增至160℃, 在此温度维持1 小时。这时反应混合物的搅拌速度增加到适当的快速, 然后将反应温度以每20分钟5℃的速度增加, 直至达到175℃, 然后将72克二氧化碳通过一个流量计在3 小时内加入到反应体系中。然后使反应温度升至 195℃, 在真空(~10毫米汞柱) 下汽提体系30分钟。得到608 克产物, 产物通过加入3 % (重量) 的由5 % Hi- Flo和50% 512 Celite(由科罗拉多州丹佛的Manville 公司过滤和矿物部购得的硅藻土商品) 组成的硅藻土进行纯化, 然后通过1/4 英寸 Celite 垫板在布氏漏斗上过滤。所得产物的总碱值为336(按第二个滴定计为); 100℃时的粘度为1323厘沲; 硫含量3.95% (重量); 钙含量12.5% (重量)。

下面的表 I说明了某些实例与对照实例的比较(并排在一起)。

表 I 证实，在相似条件下，使用硫化催化剂所得到的产物与不使用硫化催化剂所得产物相比，普遍具有较高的 T B N 值、较低的粘度和较少的粗沉淀。

下面的表 II 和表 III 和实例 1-17 进一步说明了本发明的高 T B N 值、低粘度产物。这些产物是用类似上述实例 6-13 的方法制备的。

表 1

	催化剂	T B N	粘 度 (100°C)	重量% (硫)	重量% (钙)	粗沉淀
实例 8	M B T	328 ^B	365 厘沲	3.96	12.3	1.2%
实例 9	(2-巯基苯并噻唑) [®]	344 ^B	632 厘沲	3.31	12.8	4%
对照实例 A	无	296 ^B	667 厘沲	3.28	11.6	7.2%
实例 11	MBT	349 ^A	441 厘沲	4.27	12.4	2.8%
对照实例 B	无	329 ^A	1190 厘沲	3.75	12.2	5.2%
实例 12	MBT	352 ^A	893 厘沲	4.02	11.3	2.8%
对照实例 C	无	331 ^A	907 厘沲	3.94	10.3	3.2%
实例 6	MBT	340 ^B	720 厘沲	4.4	12.3	1.4%
对照实例 D	无	336 ^B	1323 厘沲	3.95	12.5	2.4%

A —— 从第一个滴定计得到的 T B N 值.

B —— 从第二个滴定计得到的 T B N 值.

表 2

实例 *	A P	熟石灰/AP 摩尔比	硫/AP 摩尔比	催化剂	催化剂克数	C O ₂ /AP 摩尔比	癸醇克数	乙二醇/AP 摩尔比
14	A	2.7	2.07	NBT	10	2.21	210	2.01
15	A	2.7	2.36	MORFAX ¹	10	2.21	210	2.24
16	A	2.7	2.36	ORTHORIX [®] 2	10	2.21	210	2.24
17	B	2.7	2.36	MBT	10	2.21	105	2.24

* 实例 14—17 均利用 20 克高碱性烃基磺酸钙和 100 克 Cit-Con100N 油,

A P = 烷基酚

A = 0.74 摩尔总烷基酚 (0.37 摩尔四丙烯基酚和 0.37 摩尔—C₁₀—C₂₈ 烷基酚)

B = 0.74 摩尔总烷基酚 (0.37 摩尔四丙烯基酚和 0.37 摩尔—C₁₈—C₃₀+ 烷基酚)

1. MORFAX = 康涅狄格州诺沃克的 R. T. 范德比尔特 (Vanderbilt) 公司的一种商品配方, 它含有 2-(4-吗啉基二硫代) 苯并噻唑。

2. ORTHORIX = 加利福尼亚州洛杉矶的 Chevron 化学公司的一种商品配方, 它含有 25% (重量) 多硫化钙, 65% (重量) 水, 10% (重量) Triton X-45 (从宾夕法尼亚州费城的 Rohm and Haas 公司购得的一种商品破乳剂) 和泡沫抑制剂。

表 III

	T B N	粘 度 (100 °C)	重量% (硫)	重量% (钙)	粗沉淀 (%)
实例 14 ^c	338	561 ± 28	4.3	12.2	2.8
实例 15	324	360	3.74	12.4	2.0
实例 16	337	501	3.49	12.7	2.0
实例 17	331	424	4.1	12.7	1.6

C———用 Cit- Con 100 N 油 3 % 稀释后。

用本发明的方法制备的高 T B N 值 (> 300) 第 II 族金属高碱性硫化烷基酚的特征是在活性物中含有至少约 90% , 最好是至少 95% 的第 II 族金属硫化烷基酚, 而未硫化的第 II 族金属烷基酚在活性物中不超过约 10% , 最好是小于约 5 % 。 先前的工艺中得到的 T B N 值高于 300 的第 II 族金属高碱性硫化烷基酚在活性物中含有明显高于 10% 的未硫化第 II 族金属烷基酚。 先前工艺的组合物可以用一步法 (上述对照实例 A- D 中所用的) 或下面对照实例 E 中所示的两步法制备。

对照实例 E

用一步法制备硫化烷基酚钙盐

向一个3 升3 颈烧瓶中加入529 克用类似实例3 的方法制备的四丙烯基酚,274克用类似实例1 的方法制备的 C_{18} - C_{30} 烷基酚,250克 Cit- Con 100 N油。将体系加热至90℃, 加入50克 $Ca(OH)_2$ 和112.5 克升华硫。将体系加热至175 °C, 在30分钟内加入32.5克乙二醇。将体系在175 °C维持1 小时。施加真空(~10毫米汞柱) 4 小时, 除去乙二醇。将127.5 克从裂化石蜡产生的 C_{15} - C_{18} α - 烯烃在135 °C与122.5 克 Cit- Con 100 N油一起加入, 体系在氮气氛下加热8 小时。产物通过Hi- Flo和 Celite 512(从科罗拉多州丹佛的Manville 公司过滤和矿物部购得的商品硅藻土) 50-50 混合物过滤, 得到1351克产物, 其总碱值为63, 含钙1.94% (重量), 含硫4.47% (重量)。

用两步法制备高碱性烷基酚钙盐

向一个1 升3 颈烧瓶中加入380 克一步法中制备的产物,20 克聚异丁烯基琥珀酰亚胺分散剂组合物[用1 摩尔聚异丁烯基琥珀酰(其中聚异丁烯基的数均分子量为950)与0.87摩尔四亚乙基五胺反应制得, 然后用稀释油稀释至约50% 活性物], 48 克癸醇, 然后将体系加热至90℃, 加入106 克 $Ca(OH)_2$, 同时使体系加热到150 °C。缓慢加入74.5克乙二醇, 体系加热至175 °C。将61克二氧化碳在4 小时之内加入。在真空(~10毫米汞

柱)下于190 °C汽提产物,通过Hi-Flo和 Celite 512 (从科罗拉多州丹佛的Manville 公司过滤和矿物部购得到的商品硅藻土)的50-50 混合物过滤,得到485 克高碱性硫化烷基酚钙,其总碱值为334,100 °C时的粘度为2405厘沲,硫含量2.7 % (重量),钙含量12.1% (重量)。

本发明的组合物以及先前工艺的组合物均用下述渗析和 ^1H -核磁共振(NMR)技术(实例18)进行分析,以测定第Ⅱ族金属硫化烷基酚和未硫化第Ⅱ族金属烷基酚的含量。

实 例 18

—————

本发明的组合物和先前工艺的组合物用下述方法进行分析。将50克第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚添加剂称入到一个用丙酮清洗过的渗析袋(Ramses N. 18预防剂袋)中。将此袋悬浮在一个盛有1.5 升 60 % (体积)的甲乙酮(MEK)和40% (体积)叔丁醇的2 升烧杯中。用磁搅拌器在室温下搅拌该溶液。该溶液在7 天内每24小时更换一次。用旋转蒸发器在最终1 毫米汞柱真空和85°C时汽提混合渗析溶液,得到的产物称重。正如通过在六甲基磷酸酰胺(HMPA)溶剂中的 ^1H -NMR所测定的,此产物含有稀释剂油(Cit-Con 100 N)和未硫化的烷基酚起始原料。在上述溶剂中未被硫化的烷基酚在相应于四甲基硅烷(TMS) (它是作为内标加入的) 10.00-10.11ppm处显示 ^1H -NMR峰。实例1-4的烷基酚显示这种 ^1H -NMR峰,所以对于未硫化烷基酚来说,它是特征峰。

将渗析袋中的固体残渣称重。这种残渣含有原始制备的第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚中的全部钙或其它第Ⅱ族金属的95% 以上,因而可看成是“活性物”。这种残渣或“活性物”含有硫化高碱性烷基酚钙和某些未硫化的烷基酚钙。“活性物”的组成是用下述分析方法确定的。将此“活性

物”溶于混合己烷中，然后用100 毫升溶在100 % 乙醇中的浓盐酸处理。在盐酸加入到化合物中以后，在室温搅拌1 小时，以使“活性物”完全脱钙。用水洗己烷溶液得到释出的硫化烷基酚，有时也得到未硫化的烷基酚；用10% 碳酸氢钠溶液洗涤己烷溶液；然后在120 毫米汞柱压力、80-85 °C 汽提己烷溶液，得到脱钙的“活性物”，在六甲基磷酸酰胺（HMPA）中，用¹H- NMR分析此产物。HMPA作为溶剂含有四甲基硅烷（TMS）(作为内标)。未硫化的烷基酚在10.00-10.11 ppm 处显示一个峰，被看作是S₀ 峰。硫化烷基酚在10.40-10.50 处显示出属于一硫化物桥接烷基酚的峰，称作S₁ 峰。硫化烷基酚在10.90-11.00 也出现峰，是属于二硫化物桥接烷基酚的，称作S₂ 峰。这些峰的面积是根据Varian T60或通用电器公司QE-300兆赫兹NMR谱仪通过积分求得的。将S₁ 和S₂ 积分峰面积被2 除（假定是二聚结构）就可将积分面积换算成摩尔%。

正如上面所叙述的和本文所采用的，术语“活性物”是组合物中未硫化第Ⅱ族金属烷基酚和第Ⅱ族金属硫化烷基酚含量的量度，它可用此法，也可用其它标准分析方法测定。

表 IV

得自实例18的活性物的分析

	活性物的摩尔百分数			T B N	粘度 (厘沱-100℃)
	$S_0^{(0)}$	$S_1^{(2)}$	$S_2^{(3)}$		
实例11	0	30	70	349	441
对照实例 B	26	17	57	333	538
实例12	0	34	66	352	893
对照实例 C	31	24	45	331	907
对照实例 E	30	24	46	334	2.405

1. S_0 = 未硫化烷基酚的钙摩尔百分数
2. S_1 = 一硫化(物)烷基酚的钙摩尔百分数
3. S_2 = 二硫化(物)烷基酚的钙摩尔百分数

下面的表 V 证实未硫化第 II 族金属烷基酚的存在对于第 II 族金属高碱性硫化烷基酚组合物是有害的。特别是如此表所显示出的，实例3 的烷基酚钙盐非常粘，因此，如果存在的量较多，势将大大增加第 II 族金属高碱性硫化烷基酚组合物的粘度。同样，实例4 的烷基酚钙盐尽管其粘性能比实例3 的烷基酚钙盐小得多，但是对组合物的总碱值没有多大贡献，类似地，如果它存在的量较多，将会使第 II 族金属高碱性硫化烷基酚组合物的总碱值大大降低，另一方面，本发明的第 II 族金属高碱性硫化烷基酚几乎

不含硫化的第Ⅱ族金属烷基酚，因而具有高的总碱值和适宜的粘度。实例6的结果可算是对上述效用的说明。

表 V

	T B N	粘度(100℃)
实例3 的烷基酚钙盐 ^(a)	211	太粘以致无法测定
用 Cit- Con 100 N油稀释50%	105	112 厘沲
实例4 的烷基酚钙盐 ^(a)	54	18厘沲
(相当于近50% 转化)		
实例11	349	441 厘沲

(a) 通过烷基酚与过量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0.66 当量) 在乙二醇中于 175℃ 反应制得。

实 例 19

用 V- D程序测试法(根据 A S T M的候选试验) 试验用本发明的方法生产的含有第Ⅱ族金属高碱性硫化烷基酚的调配润滑油。此法是利用福特牌汽车的2.3 升、4 汽缸平托(Pinto) 发动机。该测试方法模仿一种严格的现场试验操作，其特点是联合低速、低温“停止和行驶”城市行车及公路行驶减速。根据防止污泥和油漆沉积的能力来测量油中添加剂的效能，分0-10等，0 代表极度不佳，而10表示没有油漆或污泥沉积。试验结果示于表Ⅶ。

用类似实例6 和7 中所描述的方法制备的产物进行 V- D程序试验。

这些产物是与从实例3 所述的烷基酚制得的250 T B N商品硫化烷基酚钙比较。

该调配油的组成是:5.25 % 双- 聚异丁烯基琥珀酰亚胺;20 毫摩尔/ 千克实例5 中所述高碱性烃基磺酸盐;20 毫摩尔/ 千克320 T B N烃基磺酸盐;82 毫摩尔/ 千克用类似实例6 和7 的方法制备的产物;20 毫摩尔/ 千克二硫代磷酸锌;20 % 在150 N/600 N E X X o n 基油[85% (重量) 150 N和15% (重量)600 N] 中的商品粘度指数改进剂。

对照参考配方使用与上述相同的配方, 所不同的只是用从实例3 所述的烷基酚制备的82毫摩尔/ 千克商品250 T B N酚盐代替类似实例6 和7 所制备的高 T B N值酚盐。

表 VI

V- D程序测试结果

含酚盐的配方	沉积		
	A S ⁽¹⁾	A V ⁽²⁾	P V ⁽³⁾
先前工艺(1983 年试验)	8.3 ⁽⁴⁾	7.9 ⁽⁴⁾	7.9 ⁽⁴⁾
(1984 年试验)	8.9	8.0	8.0
(1985 年试验)	8.9	7.7	8.0
用类似实例6 和7 的方法			
(s)	9.6	9.0	8.8
制备的高 T B N值酚盐			
(1985 年试验)			

- (1) 平均污泥
- (2) 平均可溶性沉积物
- (3) 活塞可溶性沉积物
- (4) 6 次试验的平均值
- (5) 2 次试验的平均值

实 例 20

用一种改进的 A S T M D2619 试验分析用本发明的方法制备的组合物的水解稳定性。首先制备试验组合物，方法是将 35 T B N 的第 II 族金属高碱性硫化烷基酚,8 毫摩尔/ 千克(按钙含量计) 用类似实例 5 的方法制备的高碱性烷基磺酸钙,9 毫摩尔/ 千克(按磷含量计) 二烷基二硫代磷酸锌和足够数量的 Cit- Con 30 N 润滑油加到一个配衡 400 毫升烧瓶中, 构成 200 克试验组合物。

将试验组合物加热并在近 150 °C 搅拌约 30 分钟。此后将每一试验组合物分成两份样品。将 95 克试验组合物与 5 克水混合, 所得样品放入一个瓶子中, 在 93 °C 放 24 小时。然后将每个样品放到 14209 德拉伐尔(Delaval) 离心机中, 在 10,000 刻度(g) 旋转 20 分钟。倾出油层, 测定原始样品和试验样品的总碱值(T B N)。原始样品与试验样品的 T B N 值之差是组合物水解不稳定性的量度。T B N 值丧失较多意味着水解不稳定性较大。本试验的结果示于下面的表 VII 中。

表 VII

水解稳定性

含酚盐的配方	酚盐活性物中 So %	T B N 丧失%
先前工艺(的)	35	39
实例7	0	8
实例8	4	19

如上所示，酚盐活性物中的 So 含量关系到组合物的水解不稳定性，也就是说，活性物中含有大量 So 的酚盐，其水解稳定性要比含少量或根本不含 So 的酚盐小得多。

实例21

向一个2 升4 颈烧瓶中加入99克用类似实例3 的方法制备的四丙烯基酚，192 克用类似实例2 的方法制备的 C_{20} - C_{28} 烷基酚，210 克癸醇，10 克2-巯基苯并噻唑，20克用类似实例5 的方法制备的高碱性烃基磺酸钙和100 克 Cit - Con100 N油。将体系在搅拌下加热到90℃，此时将148 克 $Ca(OH)_2$ 和49克硫加到反应体系中。然后使反应在90℃维持45分钟。接着将反应温度在15分钟内升到150℃，将93克乙二醇通过一个恒量滴加漏斗在60分钟内滴入。加完乙二醇后，反应温度在15分钟内被升到160℃，在此温度下保持1 小时。然后将反应混合物在15分钟内升温至170℃并在该温度下保持1 小时。然后在10分钟内将反应温度升至175℃。这时将72 克二氧化碳通过一流量计在3 小时内加到反应体系中。将反应混合物搅拌10分钟，然后用氮气清洗10分钟。将反应温度升至185℃，在真空(0.5 毫升汞柱)下汽提40分钟，得到622 克粗产品。将1 升250 稀释剂(它是芳烃、链烷和环烷烃的混合物)和3 % (重量)由50% Hi - Flo和50% 512 Celite (从科罗拉多州丹佛的Manville 公司过滤和矿物部购得的硅藻土商品)构成的硅藻土加到体系中。将体系通过1/4 英寸 Celite 垫板在布氏漏斗上过滤。然后在升温减压(约95℃，3 厘米汞柱)下通过汽提除去稀释剂，得到434 克高碱性硫化烷基酚钙，其总碱值为294 (从第二个滴定计得出)，100℃时的粘度为116 厘沱；硫含量3.91%；钙含量为10.8%，粗沉积物为5.2%。

实例22

向一个1 升4 颈烧瓶中加入99克用类似实例3 的方法制备的四丙烯基酚，167 克用类似实例2 的方法制备的 C_{20} - C_{28} 烷基酚，105 克癸醇，10 克2-巯基苯并噻唑，20克用类似实例5 的方法制备的高碱性烃基磺酸钙和100 克 Cit - Con100 N油，将体系在搅拌下加热至90℃，此时，将148 克 $Ca(OH)_2$ 和56克升华 硫加入反应体系中。然后使反应体系在90℃维

持45分钟。接着将反应温度在15分钟内升至150 °C，将103 克乙二醇通过一个恒量滴加漏斗在60分钟内加入。加完乙二醇后，反应温度在15分钟内被升至160 °C并在该温度下保持1 小时。此时，将反应混合物的搅拌速度增大至较快，以每20分钟升高5 °C的速率加热反应混合物直到反应温度达175 °C，这时将72克二氧化碳通过一流量计在3 小时内加入反应体系中。然后将反应温度升至195 °C，在真空（10毫升汞柱）下汽提体系30分钟，得到626 克产品。取出待测定的沉积样品，将800 毫升250 稀释剂（它是芳烃、链烷和环烷烃的混合物）和3 %（重量）由50% Hi-F10和50% 51 2 Celite（从科罗拉多州丹佛的Manville 公司过滤和矿物部购得的硅薄土商品）构成的硅藻土加到体系中。将体系通过1/4 英寸 Celite 垫板在布氏漏斗上过滤。然后在升温度减压下（150 °C，5 毫升汞柱）通过汽提除去稀释剂，得到557 克高碱性硫化烷基酚钙，其总碱值为323，在100 °C时的粘度为1186厘沱；硫含量为4.19%（重量），钙含量为12.7%（重量），且沉积物为2.0 %。

实例23

向一个2 升四颈烧瓶中加入99克由按实例3 的类似方法制备的四丙烯基酚，192 克按实例2 的类似方法制备的C₂₀-C₂₈ 烷基酚，210 克癸醇，10克 Orthorix[®]（一种可在市场上购到的多硫化钙产品，由在圣弗兰西斯克的 Chevron 化学公司（CA）销售），20克高碱性烃基磺酸钙（按实例5 的类似方法制备）和100 克 Cit - Con100 N油。将该体系搅拌下加热至90 °C，同时向该反应体系加入148 克 Ca（OH）₂ 和56克升华硫，并在90 °C下保持该体系45分钟。然后于15分钟内令体系温度升至150 °C，再于60分钟内加入103 克乙二醇。全部加入乙二醇之后，将反应温度增加至160 °C，并在此温度下保持1 小时。然后以每20分钟5 °C的速率提高反应温度，直至该温度达到175 °C。这时在3 小时内向反应体系中加入72克二氧化碳。反应温度再增至195 °C，随后在真空（10mm Hg）下汽提该体

系30分钟。取出测定用的沉积样品后，向该体系中加入800 毫升250 稀释剂（芳烃，链烷烃和环烷烃的混合物）和3 %（重量）由50% Hi-Flo和50% 512 Celite（这两种商品硅藻土均可从科罗拉多州丹佛的Manville 公司的过滤和矿物部购得）组成的硅藻土。将该体系通过1/4 英寸 Celite 垫板在布氏漏斗上过滤。在升温减压下汽提除去稀释剂，得到547 克高碱性硫化烷基酚钙，其总碱值为294，在100 °C下的粘度为471 厘沲，硫含量为3.39%（重量），钙含量为11.1%（重量），测定的粗沉积物为4.0 %。