



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106687569 A

(43)申请公布日 2017.05.17

(21)申请号 201580029206.X

R·J·卢卡谢夫斯基

(22)申请日 2015.03.23

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(30)优先权数据

11247

61/975,256 2014.04.04 US

代理人 徐国栋 唐秀玲

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2016.12.01

*C10M 159/22*(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

*C10N 30/04*(2006.01)

PCT/US2015/021949 2015.03.23

*C10N 40/25*(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/153160 EN 2015.10.08

(71)申请人 路博润公司

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 M·G·法赫米 R·L·帕森斯

L·K·柯南特 D·J·贝克尔

J·T·施特劳赫

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

制备硫化的碱土金属十二烷基酚盐的方法

(57)摘要

过碱性硫化碱土金属烷基酚盐通过如下制备:使烷基酚与碱土金属氢氧化物或碱土金属氧化物和硫在亚烷基二醇或二亚烷基二醇或其醚的存在下以及在具有润滑粘度的油的存在下反应,和任选进一步使其产物与二氧化碳反应,由此形成在油中的硫化的碱土金属烷基酚盐组合物。加热所述组合物并经受蒸汽汽提,然后过滤。所得产物显示出改进的过滤速率和效率。

1. 一种制备硫化的碱土金属烷基酚盐的方法,其包括:
  - (a) 使 (i) 烷基酚,其中烷基含有约6至约24个碳原子,与 (ii) 每摩尔加入反应的烷基酚约0.4至约10摩尔的量的碱土金属氢氧化物或碱土金属氧化物和 (iii) 以提供每摩尔加入反应的烷基酚约0.8至约3摩尔的硫 (以S) 的量的硫源在 (iv) 每摩尔加入反应的烷基酚约0.2至约2摩尔的量的亚烷基二醇或二亚烷基二醇或它们的醚的存在下反应,和在反应混合物中包括 (v) 具有润滑粘度的油;和任选进一步使其产物与 (vi) 二氧化碳反应;由此形成在油中的硫化的碱土金属烷基酚盐组合物;
  - (b) 加热所述烷基酚盐组合物至约120至280°C或200至约250°C;
  - (c) 提供蒸汽到所述烷基酚盐组合物;
  - (d) 在减压下除去所述蒸汽;和
  - (e) 过滤得到的组合物来提供在油中的硫化的碱土金属烷基酚盐作为滤液。
2. 根据权利要求1的方法,其中所述烷基酚包括对十二烷基苯酚。
3. 根据权利要求1或2的方法,其中所述碱土金属氢氧化物或氧化物包括氢氧化钙。
4. 根据权利要求1至3中任一项的方法,其中碱土金属氢氧化物或氧化物的量为每摩尔加入反应的烷基酚约1至5摩尔。
5. 根据权利要求1至4中任一项的方法,其中进行步骤 (vi) 中与二氧化碳的任选进一步反应。
6. 根据权利要求1至5中任一项的方法,其中碱土金属氢氧化物或氧化物的量适于提供无油基础上具有约200至约600的总碱值的产物。
7. 根据权利要求1至5中任一项的方法,其中碱土金属氢氧化物或氧化物的量适于提供无油基础上具有约100至约350的总碱值的产物。
8. 根据权利要求1至7中任一项的方法,其中硫源包括单质硫,且硫的量为每摩尔加入反应的烷基酚约1至约2.5摩尔。
9. 根据权利要求1至8中任一项的方法,其中亚烷基二醇或二亚烷基二醇或其醚包括乙二醇或丙二醇。
10. 根据权利要求1至9中任一项的方法,其中亚烷基二醇或二亚烷基二醇或其醚包括乙二醇。
11. 根据权利要求1至10中任一项的方法,其中亚烷基二醇的量为每摩尔加入反应的烷基酚约1.0至约1.5摩尔。
12. 根据权利要求1至11中任一项的方法,其中具有润滑粘度的油包括矿物油。
13. 根据权利要求1至12中任一项的方法,其中具有润滑粘度的油的量在步骤 (d) 除去蒸汽时以每100重量份加入反应的烷基酚约20至约60重量份存在。
14. 根据权利要求1至13中任一项的方法,其中进行与二氧化碳的任选反应,且二氧化碳的供给量为每100重量份加入反应的烷基酚约10至约50重量份。
15. 根据权利要求1至14中任一项的方法,其中蒸汽在超大气压力和和在约120°C至约250°C的温度下提供。
16. 根据权利要求1至15中任一项的方法,其中所述挥发性物质随除去蒸汽一起除去。
17. 根据权利要求1至16中任一项的方法,其中蒸汽在约1.3至约53kPa (10-400mmHg) 的压力除去。

18. 根据权利要求1至17中任一项的方法,其中蒸汽的量为每100重量份加入反应的烷基酚约3至约36重量份。

19. 根据权利要求1至18中任一项的方法,其中过滤采用使用助滤剂。

20. 通过权利要求1至19中任一项的方法制备的产物。

21. 一种润滑剂组合物,其包含具有润滑粘度的油和权利要求20的产物。

22. 根据权利要求21的润滑剂组合物,其进一步包括补充的过碱性清净剂,分散剂,抗氧化剂,粘度改进剂,抗磨剂,倾点下降剂,或特压剂中的至少一种。

23. 一种用于润滑内燃机的方法,所述方法包括向其提供权利要求21或22的润滑剂组合物。

24. 一种改善工艺中碱土金属的过滤性的方法,其包括:

(a) 使 (i) 烷基酚,其中烷基含有约6至约24个碳原子,与 (ii) 每摩尔加入反应的烷基酚约0.4至约10摩尔的量的碱土金属氢氧化物或碱土金属氧化物和 (iii) 以提供每摩尔加入反应的烷基酚约0.8至约3摩尔的硫 (以S) 的量的硫源在 (iv) 以每摩尔加入反应的烷基酚约0.2至约2摩尔的量的亚烷基二醇或二亚烷基二醇或它们的醚的存在下反应,和在反应混合物中包括 (v) 具有润滑粘度的油;和任选进一步使其产物与 (vi) 二氧化碳反应;由此形成在油中的硫化的碱土金属烷基酚盐组合物;

(b) 加热所述烷基酚盐组合物至约120至280°C或200至约250°C;改进包括:

(c) 提供蒸汽到所述烷基酚盐组合物;和

(d) 在减压下除去所述蒸汽;在 (e) 过滤得到的组合物来提供在油中的硫化的碱土金属烷基酚盐作为滤液之前。

25. 根据权利要求24的方法,其中过滤通过使用助滤剂完成,且所述使用的助滤剂的量基于最终批次的产率小于约3重量%。

26. 根据权利要求25的方法,其中使用的助滤剂的量基于最终批次的产率为约0.8至约2重量%。

27. 一种用于降低工艺产品中的单体烷基酚的量的方法,其包括:

(a) 使 (i) 烷基酚,其中烷基含有约6至约24个碳原子,与 (ii) 每摩尔加入反应的烷基酚约0.4至约10摩尔的量的碱土金属氢氧化物或碱土金属氧化物和 (iii) 以提供每摩尔加入反应的烷基酚约0.8至约3摩尔的硫 (以S) 的量的硫源在 (iv) 每摩尔加入反应的烷基酚约0.2至约2摩尔的量的亚烷基二醇或二亚烷基二醇或它们的醚的存在下反应,和在反应混合物中包括 (v) 具有润滑粘度的油;和任选进一步使其产物与 (vi) 二氧化碳反应;由此形成在油中的硫化的碱土金属烷基酚盐组合物;

(b) 加热所述烷基酚盐组合物至约120至280°C或200至约250°C;所述降低产生于:

(c) 提供蒸汽到所述烷基酚盐组合物;和

(d) 在减压下除去所述蒸汽;在 (e) 过滤得到的组合物来提供在油中的硫化的碱土金属烷基酚盐作为滤液之前。

## 制备硫化的碱土金属十二烷基酚盐的方法

### [0001] 发明背景

[0002] 所公开的技术涉及一种用于制备硫化的碱土金属十二烷基酚盐的方法,其表现出改善的易于过滤性。

[0003] 酚系清净剂是已知的。其中有基于酚类单体的酚盐,用硫桥或亚烷基桥,如由甲醛衍生的亚甲基键连接。酚单体本身通常用脂族烷基取代,以提供油溶解性的量度。

[0004] 在包括过碱性金属酚盐的金属酚盐的商业制造中,一个通常使用的步骤是过滤。过滤通常在过碱化过程之后发生,且缓慢过滤可以在过滤时间方面或者可替换地在维持可接受的流量所需的助滤剂的使用量方面对生产和经济产生负面影响。此外,旨在减少单体酚类物质的量的配方修改可能趋向于导致更坏的过滤性能。这是越来越重要,因为某些烷基酚,并从它们准备的产品都增加了严格的审查,因为它们与潜在的内分泌干扰物质相关。尤其是,基于C<sub>12</sub>烷基苯酚的低聚物的烷基酚清净剂可含有残余单体C<sub>12</sub>烷基苯酚物种。因此,已经有兴趣发展烷基取代酚盐清净剂在润滑油、燃料中和作为工业添加剂的用途,其含有降低量的十二烷基酚组分。

[0005] 碱性硫化多价金属酚盐的早期文献是美国专利2,680,096, Walker等人,1954年6月1日,也见美国专利3,372,116, Mein-hardt, 1968年3月6日。此外,美国专利3,036,971, Otto, 1962年5月29日,公开了含有碳酸化碱性硫化苯酚钙的润滑油。其制备包括使用含有少于6个碳原子的二醇。

[0006] 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酚化合物,二元醇,单质硫和钙化合物的混合物而制备的过碱性硫化酚钙。稍晚,美国专利5,024,773, Liston, 1991年6月18日,公开了制备II族金属的过碱性硫化烷基酚盐的方法,其涉及使用硫化催化剂。该产品被说成具有较低粗沉积物,更高总碱值,和较低的粘度。

[0007] EP601721, 乙基石油, 1994年6月15日,公开了一种制备过碱性酚盐的方法。

[0008] PCT公开W02013/119623, Lubrizol, 2013年8月15日,公开了一种硫化碱土金属(例如钙)十二烷基苯酚盐,其通过十二烷基苯酚与每摩尔加入的十二烷基苯酚约0.3-约0.7摩尔量的氢氧化钙或氧化钙、每摩尔加入的十二烷基苯酚约0.13-约0.6摩尔量的亚烷基二醇反应,并使第一步骤的产物与每摩尔加入的十二烷基苯酚约1.6-约3摩尔量的硫反应制备。如此制备的产物具有降低的单体十二烷基酚水平。

[0009] 所公开的技术提供了用于制备酚盐清净剂的方法,其具有改善的过滤性效率。在某些实施方案中,所公开的技术还可以提供包含在低聚十二烷基酚组合体内减少量的单体十二烷基酚的产物。

### 发明内容

[0010] 所公开的技术提供了一种制备任选过碱性的、硫化的碱土金属烷基酚盐的方法,其包括:

[0011] (a) 使(i) 烷基酚,其中烷基含有约6至约24个碳原子,与(ii) 每摩尔加入反应的烷基酚0.4至10摩尔的量的碱土金属氢氧化物或碱土金属氧化物和(iii) 以提供每摩尔加入

反应的烷基酚0.8至3摩尔的硫(以S)的量的硫源在(iv)每摩尔加入反应的烷基酚0.2至2摩尔的量的亚烷基二醇或二亚烷基二醇或它们的醚的存在下反应,和在反应混合物中包括(v)具有润滑粘度的油;和任选进一步使其产物与(vi)二氧化碳反应;由此形成在油中的硫化的碱土金属烷基酚盐组合物;

[0012] (b) 加热所述烷基酚盐组合物至120至280℃或200至250℃;

[0013] (c) 提供蒸汽到所述烷基酚盐组合物;

[0014] (d) 在减压下除去所述蒸汽;和

[0015] (e) 过滤得到的组合物来提供在油中的硫化的碱土金属烷基酚盐作为滤液。

[0016] 所公开的技术还提供了通过上述方法制备的产物;包含具有润滑粘度的油和前述产物的润滑剂组合物;和用于润滑内燃机的方法,所述方法包括向其提供上述润滑剂组合物。

[0017] 发明详述

[0018] 各种优选特征和实施方案将在下面通过非限制性说明的方式进行说明。

[0019] 一种在本发明公开的技术中使用的材料是一种硫桥连的酚类化合物。通常这样的材料,它们的制备方法,和在润滑油中的使用例如由上述参考的美国专利2,680,096, Walker等人是公知的。它们可以从苯酚开始来制备,或者可选择地,由短链烷基酚如甲酚(邻,间,或对-甲基苯酚),或它们的混合物来制备,其中任何一种都可作为起始原料容易得到。苯酚及其同系物的烷基化反应是公知的,通常通过烯烃,通常 $\alpha$ -烯烃,与苯酚(或与甲酚或其它同系物,视具体情况而定)的催化反应。酚的烷基化更详细地描述于Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,第三版(1978)第2卷,第82-86页,John Wiley and Sons, New York。

[0020] 烷基取代的(或更一般地,烃基取代的)酚连接以形成低聚物种也是众所周知的。它们可以连接在一起,以形成硫桥连的物种,其可包括单个硫原子(-S-)或多个硫原子(例如,-S<sub>n</sub>-,其中n可以是2至8,典型地2或3)的桥。通常每个桥连有可能具有1,2,或3,或经常1个S原子。硫化酚可通过与硫源,即,如在Kirk-Othmer参考文献的第79-80页描述的活性硫物质如单氯化硫或二氯化硫反应来制备,或与如上所述例如美国专利2,680,096描述的元素硫反应来制备。硫化(用硫)可以在碱性金属化合物的存在下进行,如氢氧化钙或氧化钙,从而制备金属盐,如下面更详细描述。

[0021] 所公开技术的方法从烷基酚开始,所述烷基酚包括其中烷基含有6至24个碳原子的烷基酚,并且在某些实施方案中,含有8至18个或9至15或10至14个碳原子,或12个碳原子。这样的材料可以包括十二烷基苯酚(例如,四丙烯基苯酚,“TPP”),例如,在一个实施方案中,对十二烷基苯酚, (“PDDP”)。其它取代的酚可以存在于TPP以及PDDP,但在某些实施方案中,PDDP可以包括至少50重量%的单体苯酚类组分,并且可以是50-100重量%,或60%-99%或70%-98%或80-97%或90-96%或95-98%。通常情况下,可使用商品级TPP,使得除PDDP外的其它苯酚组分将是那些与PDDP一起存在于商用级材料中的材料。因此,可存在一定量的其它异构体,主要是邻-十二烷基苯酚或间十二烷基苯酚,但也可以是一定量的未取代的苯酚和一定量的未反应的十二碳烯,以及一定量(通常是少量)的二烷基化材料。此外,由于十二烷基苯酚通常由丙烯四聚体与苯酚的反应制备,也可以存在一定量的具有C9或C15烷基,或具有9(或更少)至15(或更多)个碳原子的烷基的混合物的材料。其中的一些可

能是由于与丙烯三聚体或五聚体反应。典型地,在商业PDDP中,这些其它材料的量可以是5或15重量%至50重量%或20至40,或25至35,或35%至40重量%。本文提及的PDDP的量通常是指商品级的总量,这将包括所述的异构体,副产物,以及其它材料。但是,当被报告“剩余TPP”的量,这些量通常包括密切相关的单体材料,如来自C9至C15烷基酚的邻和对-异构体,典型地不包括二烷基化物质的混合物。

[0022] 在一个实施方案中,TPP或其它烷基酚可以是最初与碱性碱土金属材料,通常氧化物或氢氧化物反应,其中所述碱土金属通常可以是钙或镁,或在一些实施方案中,钙。合适的碱性材料包括钙(或镁)的氢氧化物或钙(或镁)的氧化物,典型地氢氧化钙。该反应可以在亚烷基二醇和硫的存在下进行。碱土金属氢氧化物或氧化物的量通常可以是以提供每摩尔加入反应的烷基酚(如TPP)0.4至10摩尔金属氧化物或氢氧化物的量。替代的量可以是每摩尔烷基酚0.5至8摩尔或0.8至6或1至5或1.3至3或1.5至2或1.7至1.9摩尔。由于碱土金属是二价的,最宽泛的上述量将对应于每摩尔烷基酚0.8-20当量。对于每当量小于1当量的量,烷基酚不会完全盐化或中和;对于约1当量/当量的量,可以得到基本上中性的盐。对超过1当量/当量的量,可以得到过碱性盐,如在下面更详细描述。在另一个实施方案中,所述烷基酚可以是最初与硫源反应,形成硫桥物质,然后与所选择量的碱土金属氧化物或氢氧化物进行反应以进行中和。

[0023] 亚烷基二醇(即,二醇)是通常存在的,特别是在中和反应过程中。亚烷基二醇可以是乙二醇或者其可替代地,是较重的二醇如1,2-或1,3-丙二醇或丁二醇。因为它通常被认为是理想的能够在反应完成后除去亚烷基二醇,使用具有6个或更少或5,4,或3个或更少的碳原子,或小于230,或220或210°C的标准沸点的二醇是理想的。通常可使用乙二醇。可替代地,可以使用二亚烷基二醇,也就是,一般结构HO-R-O-R-OH的材料,其中R表示亚烷基(两个R基团可以相同或不同)。可替代地,亚烷基或二亚烷基二醇中的一个或两个-OH基团可以被醚基替代,即,可含有1至4个或1至2个碳原子的烷氧基,例如甲氧基-OCH<sub>3</sub>。

[0024] 存在于反应混合物中的亚烷基二醇或二亚烷基二醇或其醚的量可以是每摩尔加入反应的烷基酚0.2-2摩尔。替代的量可以是每摩尔加入反应的烷基酚0.4至1.5,或1.0至1.5或0.5至1.2,或0.6至1,或0.5至0.8,或0.65至0.8摩尔。

[0025] 反应混合物的另一组分将是可以是单质硫的硫源,其通常会形成两个或更多的烷基酚分子的芳族基团之间的硫桥或连接,从而形成可被视为二聚或低聚物种的物种。加入到反应混合物中的硫源的量通常将是以提供每摩尔加入反应的烷基酚0.8至3摩尔的硫(假定单体S单元计算,分子量32)的量。其它量可以是每摩尔加入反应的烷基酚1至2.5或1至2,或1.2至1.8或1.3至1.5摩尔。

[0026] 上述组分的反应可以在溶剂或其它介质如具有润滑粘度的油,也称作基础油中进行。如果使用挥发性介质,其可以随后从反应混合物中通过蒸发或其它方式,例如蒸汽汽提除去。如果基油作为介质,它可以被保留在反应介质中,因为在一些实施方案中,过碱性产物将在稀释油存在下使用。基础油可以由美国石油学会基础油互换性指南(American Petroleum Institute(API) Base Oil Interchangeability Guidelines)的I-V(API)组的任何基础油选择,即:

	基础油类别	硫(%)	饱和烃(%)	粘度指数
[0027]	组 I	>0.03	和/或 <90	80 至 120
	组 II	≤0.03	和 ≥90	80 至 120
	组 III	≤0.03	和 ≥90	>120
[0028]	组 IV	所有聚 α-烯烃(PAO)		
	组 V	不包括在组 I, II, III 或 IV 中的所有其它		

[0029] 组 I, II 和 III 为矿物油基础油。具有润滑粘度的油包括天然或合成油及其混合物。可以使用矿物油和合成油例如聚 α-烯烃和/或聚酯油的混合物。

[0030] 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和链烷、环烷或混合链烷-环烷类型的溶剂处理或酸处理的矿物润滑油。在一个实施方案中,具有润滑粘度的油将是矿物油。加氢处理或加氢裂化的油也是有用的具有润滑粘度的油。从煤或页岩衍生的具有润滑粘度的油也是有用的。

[0031] 合成油包括烃油和卤代烃油,例如聚合和共聚的烯烃及其混合物,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,类似物和同系物。氧化烯聚合物和互聚物和它们的衍生物,以及其中末端羟基已通过例如酯化或醚化改性的那些是其它类的合成润滑油。其它合适的合成润滑油包括二羧酸的酯和由 C5 到 C12 单羧酸和多元醇或多元醇醚制得的那些。其它合成润滑油包括含磷的酸的液体酯,聚合的四氢呋喃,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。其它合成油包括由费-托反应产生的那些,典型的加氢异构化的费-托烃或蜡。在一个实施方案中,油可以通过费-托气至液体合成程序以及其它气-液油制备。

[0032] 上文公开类型的未精制,精制和再精制油,无论是天然或合成的(以及它们的混合物)可以被使用。未精制油是未经进一步提纯处理而直接从天然或合成来源获得的那些。精制油类似于未精制油,只是它们在一个或多个纯化步骤中进一步处理以改善一种或多种性能。再精制油是通过类似于用于获得施加到已在服务中被使用过的精制油的方法获得。再精制油通常被附加地处理以除去废添加剂和油分解产物。

[0033] 烷基酚与硫源和碱土化合物的反应过程中存在的具有润滑粘度的油的量可以是适合于提供可以容易地进行加工,即,搅拌和以其它方式处理的混合物的量。到最终产品将被用作润滑剂添加剂的情况下,油可以用作其中产品在商业上提供的常规的稀释油。如果需要额外的油,可以随后加入,以调节浓度,粘度,或最终产品的其它参数。包括在上述反应混合物中的油的量可以按重量计每 100 重量份加入反应的烷基酚为 10 至 100 份。替代的量可以按重量每 100 重量份加入到反应混合物中的烷基酚为 15 至 50, 或 20 至 50, 或 20 至 60, 或 21 至 40, 或 22 至 30, 或 23 至 28 份。这样的量可存在于烷基酚与其它反应物的初始混合物的时候,或油的初始量可以更小,然后在随后的加工期间增加至任何上述值。在一个实施方案中,具有润滑粘度的油在步骤(d)中除去蒸汽的时候以任何上述确定的量存在,如下所述的。在某些实施方案中,具有润滑粘度的油将在中和硫桥连酚的步骤存在,但在硫化步骤不必存在,如果硫化是在中和之前的步骤进行。

[0034] 在碱土金属氢氧化物或氧化物的量以过量中和烷基酚部分所需要的化学计算量

的量存在的情况下,所得到的盐被认为是过碱性的。过碱性材料在一般情况下,还被称为过碱性或超碱性盐,通常是均匀牛顿体系,特征在于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存在用于中和的量。过碱性材料可以通过使酸性材料(通常无机酸或低级羧酸例如二氧化碳)与包含酸性有机化合物(例如硫化的酚或酚盐)反应介质、用于所述酸性有机材料的至少一种惰性有机溶剂(例如矿物油、萘、甲苯、二甲苯)、化学计量过量的金属碱、和促进剂例如苯酚或醇的混合物反应来制备。过量金属的量通常表示为金属比。术语“金属比”为金属的总当量与酸性有机化合物的当量的比。中性金属盐具有1的金属比。具有与正常盐中存在的4.5倍金属的盐将具有3.5当量的金属过量,或者4.5的比。

[0035] 为了便于过碱性清净剂的制备,碱性组合物可以任选进一步与二氧化碳反应。这种处理将化学计量过量碱土金属氢氧化物或氧化物引起的过量碱度转换成碳酸盐。二氧化碳的量可以是添加的量,直到观察到过量不被反应混合物吸收。这样的量将取决于所存在碱性碱土物质的量,以及任何其它的碱性材料,但在一些实施方案中可以达到每摩尔加入的烷基酚0.5至2或1至1.5或1.1至1.3或0.9至1.1摩尔。在一些实施方案中,供给的二氧化碳的量可以为每100重量份加入到系统中的烷基酚10至50重量份,备选地每100重量份12至25或为15-20份。与二氧化碳的反应可以进行1至10小时,或2至8或3至6或3.5至5小时。

[0036] 过碱性清净剂通常特征在于总碱值(TBN,如通过ASTMD-2896测量)。TBN是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(每克样品的毫克KOH)。由于过碱性清净剂通常以其中含有一定量稀释油例如40-50%油的形式提供,这样的清净剂的实际TBN值将取决于这样的稀释油存在的量,而不管过碱性材料的“固有的”碱度。对于本发明的目的,过碱性清净剂的TBN要被重新计算,以无油基础,除非另有说明。在本技术有用的清净剂典型地具有100至800的TBN(无油基础),并且在一个实施方案中150至750,而在另一个实施方案中,400至700。在某些实施方案中,碱土金属氢氧化物或氧化物的量将适于提供具有无油基础上200-600的TBN的产物的量;这样的材料通常被认为是“过碱性”。基本上“中性”的产物,即,不过碱性或不显著过碱性,可表现出100-350的TBN。该组合物包括油的总TBN,将从各成分的TBN贡献得到。在最终润滑剂配制剂的情况下,贡献TBN的各种组分可以包括分散剂,清净剂,和其它碱性物质。

[0037] 在制备碱性金属盐中有用的金属化合物通常是任何第1族或第2族金属化合物(CAS版的元素周期表)。该金属化合物的第1族金属包括第1a族碱金属如钠,钾和锂,以及第1b族金属如铜。该金属碱的第2族金属包括2a族碱土金属,如镁,钙和钡,以及2b族的金属如锌或镉。在一个实施方案中第2族金属是镁,钙,钡,或锌,并且在另一个实施方案中镁或钙或,特别是钙。在某些实施方案中,该金属是钙或钠或钙和钠的混合物。一般的金属化合物作为金属盐呈现。该盐的阴离子部分可以是氢氧根,氧化物,碳酸根,硼酸根,或硝酸根。

[0038] 这样的过碱性物质是本领域技术人员公知的。描述制造磺酸,羧酸,(烃基取代的)酚,膦酸,以及任何两种或更多种的混合物的碱性盐的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。

[0039] 对于上述反应组分的添加顺序以及反应条件可以改变,这对于本领域技术人员将是显而易见的。例如,烷基酚,碱土金属化合物,硫源,以及亚烷基二醇或二亚烷基二醇,和

油,可以同时加入到反应容器或以不同的添加顺序加入。在一个实施方案中,所述烷基酚可以首先与大致化学计量的量的碱土金属化合物混合(在油中),然后硫可与乙二醇材料一起加入到混合物中。硫可以在一个或多个进料中供给。同样,碱土金属化合物可在一个或多个进料中提供。特别是如果产物是要进行过碱化,添加碱土金属化合物和用二氧化碳处理可以在多个阶段进行。在另一个实施方案中,所述烷基酚可以首先在油不存在下(或在存在下)在亚烷基二醇(或二亚烷基二醇或其醚)的存在下与硫源反应,然后所得的硫桥连组分可与碱土金属化合物反应,通常在油的存在下。

[0040] 在反应顺序中,混合物通常保持在升高的温度,如80至150℃,或100至149℃,或95至130℃,或100至125℃。温度和反应时间可以根据加入试剂的次序而有所不同,如果不同试剂在不同阶段或时期添加,每个阶段的温度和反应时间可被调整,这将是本领域技术人员显而易见的。在一个实施方案中,反应混合物的温度在第一阶段期间增加,该烷基酚最初可加热到90至110℃,例如,约100℃,并在加入其它组分之后,将该混合物可进一步加热到120至130℃,例如约124或125℃。可替代地,与硫反应可在升高的温度下进行,例如160至230℃,或170至230℃,或180至230℃,或190至225,或200至220,或210至220℃。在反应过程中的任何阶段,挥发性物质可以通过蒸馏除去,或者它们可以保留在反应混合物中。该反应混合物可以保持在升高的温度下一段时间,足以使反应发生到所需的程度,这将当然在一定程度上取决于所选择的温度。反应的典型整体时间可以是1/2至20小时,或1至10,或2至9,或3至8,或4至7,或5至6小时。

[0041] 下面的反应,并且如果需要的话,用二氧化碳处理,反应混合物将经受用蒸汽处理。在这种蒸汽处理过程中,因此制得的烷基酚盐组合物将被加热到120至280℃或备选200至250℃,或210至230,或216至240℃,并且将向其提供蒸汽。蒸汽可以在超大气压力,并在120℃至250℃,或可替代地190-240℃的温度下提供,但在任何情况下应作为蒸汽供给,而不是作为液体的水。在超大气压力下供给蒸汽是指蒸汽可以从在超大气压力下的蒸汽源提供;蒸汽和反应混合物之间的实际接触并不一定在超大气压力下进行。

[0042] 已加入的蒸汽随后被移除,并且从反应混合物中的挥发性副产物或未反应组分的至少一部分与它一起。蒸汽以连续或半连续的方式加入和去除,通常被称为汽提,这是一种公知的工业方法。如果需要的话,可以将蒸汽在反应混合物的多个程中重新使用,或者它可以一次单程之后使用。蒸汽(和其它挥发性组分)可以在1.3-53千帕(10-400毫米汞柱),或者2.7-13或4.0-6.6千帕(20-100毫米汞柱或30-50毫米汞柱)下减压除去。在汽提过程中所用的蒸汽的总量可为每100重量份加入到反应中的烷基酚1至40重量份蒸汽,或者按重量计替代地3至36,或10至30份。大于36或40重量份的蒸汽也可以使用,虽然通过使用较高量获得的相对益处可能较小。

[0043] 在蒸汽汽提后,反应混合物将包含商品级的在油中的过碱性、硫桥连烷基酚盐。该混合物通常将过滤以除去任何不溶物。这个过滤可以在130-200℃或149-185℃下进行,并可以利用助滤剂如硅藻土,这是本领域技术人员众所周知的方法。简言之,助滤剂可以与待过滤的批次进行混合,并使混合物通过几种类型压力叶过滤器的任一种,例如使用筛或布的那些,以形成助滤剂的滤饼。助滤剂的滤饼执行实际除去固体。过滤可任选通过真空协助。由于液体和溶解固体的少量必然保留在滤饼内,最好是使用最小可能量的助滤剂以提供产物的最高产率。

[0044] 由所公开技术制备任选过碱性、硫桥连烷基酚盐提供显著改进的过滤性和易于过滤的材料。在工业环境中,改进的过滤性是反映在允许有效过滤需要的助滤剂的量减少。如果使用太少的助滤剂,过滤器会被堵塞,从而导致生产产品中滤液的流量减少和低效。如果使用或需要过量助滤剂,滤液可以畅通无阻但不可接受的大量的液体将保留在过滤垫中,导致产率损失。因此,人们希望助滤剂的量足以吸收所有的固体物料,但仍具有孔隙或通道,以允许滤液液体穿过其中流动。

[0045] 过滤效率可因此以助滤剂用量消耗 (FAUC) 来表示。FAUC,其表示为最终批次产率的重量百分比单位,可以通过手动批量测试或一系列批量试验来测定,其中助滤剂是以增加量添加,直到量刚好足以获得良好流动的滤液。“良好流动”被定义为不超过60秒或,替代地,90秒的过滤时间,对于与100mL稀释油混合的100毫升样品的混合物,包含指定的助滤剂量,通过真空辅助的筛网过滤器以提供合理干滤饼。在某些实施方案中,本技术可以采用小于3%的FAUC,例如0.5至2.5%或0.8%至2%或1%至1.5%。

[0046] 令人意想不到的是用蒸汽汽提步骤处理任选的过碱性烷基酚盐导致改进的过滤性。已认识到水在过碱化过程中的存在可导致由此形成的CaCO<sub>3</sub>组分以转化为球霰石形式,这导致与溶解度和过滤的问题。看来,与高温蒸汽接触对过滤性具有相反的影响。

[0047] 由所公开的技术制备的硫化钙烷基酚盐也可以具有降低水平的游离单体烷基酚盐或烷基酚,与通过没有汽提步骤的常规方法制备的材料相比。当烷基酚原料是四丙烯苯酚 (TPP) 如,在一种情况下,对十二烷基苯酚 (PDDP),得到的产物由此可以在残留的单体或未反应PDDP或其盐的量减少。

[0048] 产物中的单体TPP量可被确定,如果需要的话,通过反相超高效液相色谱,与制备的含有已知量的TPP校准标准比较,使用在225nm下的UV检测器。样品的溶剂可以是甲基-叔丁基醚中15%乙酸的混合物。适宜的条件可能涉及将2 $\mu$ L过滤材料样品注射到具有1.7 $\mu$ m颗粒大小包装的100x2.1毫米Water UPLC®柱。该柱温度可以是40°C,洗脱液的流速可以是0.35 $\mu$ L/min,洗脱液组合物用从75%甲醇/25%水至100%甲醇的梯度。TPP的单体量是通过将适当的峰积分确定。

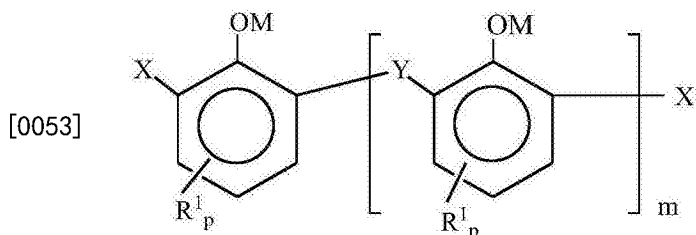
[0049] 所公开技术的材料通常在油中使用以形成可以用作润滑剂的组合物。该油通常被称为具有润滑粘度的油,以及它们的各种类型上面已经描述。在润滑剂中存在的具有润滑粘度的油的量通常为从100重量%中减去所公开技术的化合物和其它性能添加剂的量的总和后的余额。

[0050] 桥连的酚类化合物可以用作润滑剂制剂的一个组分。其量,在使用时,可以根据最终用途应用而改变。当在客车润滑剂中使用,它可以存在低至0.1重量%,并且在船用柴油机气缸润滑剂中使用,可存在的量高达润滑剂的25重量%。因此,合适的范围可包括0.1至25%,或0.5%至20%,或1至18%,或3至13%或5至10%,或0.7至5重量%或1至3重量%,所有以无油基础。如果桥连的酚类化合物不是过碱性,也可以使用类似整体量。

[0051] 在包含所公开技术的材料的润滑剂中,无论是单一的清净剂(所公开的技术的)或多个清净剂可以存在。如果有多个清净剂,附加清净剂可以是附加的酚盐清净剂,或者它们可以是其它类型的清净剂。另一种类型的清净剂的例子是磺酸盐清净剂,从磺酸制备。合适的磺酸包括磺酸和硫代磺酸,包括单或多核芳族或脂环族化合物。某些油溶性磺酸盐可以表示为R<sup>2</sup>T(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>a</sub>或R<sup>3</sup>(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>b</sub>,其中a和b各自至少为1;T为环状核例如苯或甲苯;R<sup>2</sup>是脂族基

团,如烷基,烯基,烷氧基或烷氧基烷基; $(R^2)-T$ 通常含有总共至少15个碳原子;和 $R^3$ 是通常含有至少15个碳原子的脂族烃基。基团T、 $R^2$ 和 $R^3$ 还可以含有其它无机或有机取代基。在一个实施方案中,磺酸盐清净剂可以是具有至少为8的金属比的主要直链烷基苯磺酸盐清净剂,如美国专利申请2005-065045的段落[0026]-[0037]所述。在一些实施方案中,直链烷基可连接到苯环,沿着烷基的直链的任何位置,但通常在直链的2,3或4位,并且在一些情况下主要在2位。

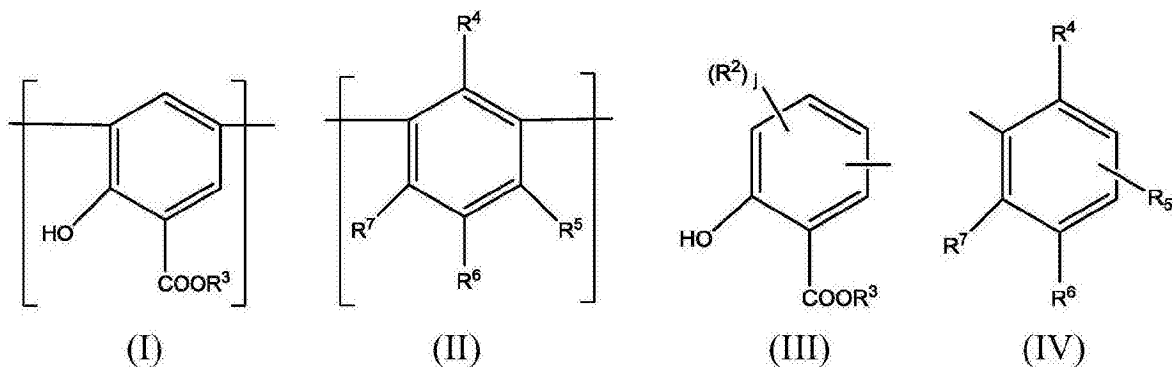
[0052] 在一个实施方案中,过碱性材料是过碱性水杨醇清净剂。过碱性水杨醇清净剂通常为基于水杨醇衍生物的过碱性镁盐。这样的水杨醇衍生物的一般例子可以由下式表示:



[0054] 其中X是 $-CHO$ 或 $-CH_2OH$ ,Y为 $-CH_2-$ 或 $-CH_2OCH_2-$ ,和 $-CHO$ 基团通常包括X和Y基团的至少10摩尔%;M是氢,铵或金属离子的价数(即,如果M是多价的,化合价的一个被示出的结构满足和其它化合价是由其它物种如阴离子或由相同结构的另一实例满足), $R_1$ 是1至60个碳原子的烃基,m是0至通常10,各p独立地是0,1,2或3,条件是至少一个芳环含有 $R^1$ 取代基和在所有 $R^1$ 基团中碳原子的总数为至少7。当m为1或更大时,X基团之一可以是氢。在一个实施方案中,M为镁离子或Mg和氢的混合物的化合价。水杨醇清净剂更详细地公开于美国专利6,310,009,特别参考它们的合成方法(第8栏和实施例1),X和Y(第6栏)的各种物种的优选量。

[0055] Salixarate清净剂为过碱性材料,可以通过包括式(I)或式(II)的至少一个单元,和具有下式(III)或(IV)的端基的化合物各端的化合物来表示:

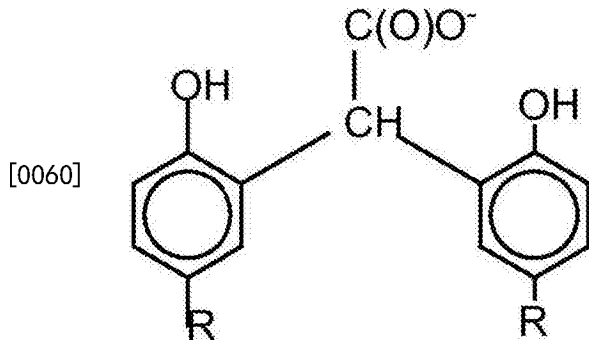
[0056]



[0057] 这些基团通过二价桥基团A连接,其可以是相同或不同的。在式(I)-(IV)中, $R^3$ 是氢,烃基,或金属离子的价数; $R^2$ 为羟基或烃基,且j是0,1或2; $R^6$ 为氢,烃基,或杂取代的烃基; $R^4$ 是羟基且 $R^5$ 和 $R^7$ 独立地为氢,烃基,或杂取代的烃基,或 $R^5$ 和 $R^7$ 都是羟基且 $R^4$ 是氢,烃基,或杂取代的烃基;条件是 $R^4$ , $R^5$ , $R^6$ 和 $R^7$ 中的至少一个是含有至少8个碳原子的烃基;和其中所述分子平均含有至少一种单元(I)或(III)和至少一种单元(II)或(IV),且在组合物中(I)和(III)的总数与(II)和(IV)的总数的比例为0.1:1至2:1。二价桥连基团“A”,其在每次出现时是相同或不同的,包括 $-CH_2-$ 和 $-CH_2OCH_2-$ ,其中任一个可以由甲醛或甲醛等价物(例如,对位形式,福尔马林)衍生。

[0058] Salixarate衍生物及其制备方法更详细描述在美国专利号6,200,936和PCT公开W001/56968中。据信,该salixarate衍生物具有主要是线性的,而不是大环结构,尽管这两种结构都旨在被术语“salixarate涵盖。”

[0059] 在一个实施方案中,乙醛酸清净剂是基于可以具有以下结构的阴离子基团的类似过碱性物质



[0061] 其中每个R独立地为含有至少4或8个碳原子的烷基,其前提是所有此类R基团中碳原子的总数为至少12或16或24。可替代地,每一个R可以是烯烃聚合物取代基。用于制备过碱性乙醛酸盐清净剂的酸性材料是羟基芳族材料如烷基取代的酚与羧酸反应物如二羟乙酸或另一 $\omega$ -氧烷酸的缩合产物。过碱性乙醛酸清净剂及其制备方法更详细地公开于美国专利6,310,011中和在此引用该参考文献。

[0062] 此补充过碱性清净剂也可以是过碱性水杨酸盐,例如,取代的水杨酸的碱金属或碱土金属盐。该水杨酸可以是烷基取代的,其中各取代基含有每取代基平均至少8个碳原子和每分子1至3个取代基。所述取代基可以是聚烯取代基。在一个实施方案中,烷基取代基团含有7-300个碳原子,并且可以是具有150-2000分子量的烷基。过碱性水杨酸盐清净剂及其制备方法在美国专利4,719,023和3,372,116中公开。

[0063] 其它过碱性清净剂可包括具有曼尼希基础结构的过碱性清净剂,如在美国专利6,569,818中所公开的。

[0064] 任何补充过碱性清净剂的量,如果存在于润滑剂,可为0.1至20重量%,或0.5至18重量%,或1,2,或3至13重量%。

[0065] 使用本发明公开技术的材料制备的润滑剂通常将包含已知用作润滑剂添加剂的类型的一个或多个附加的添加剂。一种这样的添加剂是分散剂。分散剂是润滑剂领域中公知的,主要包括所谓的无灰型分散剂和聚合物分散剂。无灰型分散剂是通过附连到相对高分子量的烃链上的极性基团表征。典型的无灰分散剂包括含氮分散剂,如N-取代的长链烯基琥珀酰亚胺,也被称为琥珀酰亚胺分散剂。琥珀酰亚胺分散剂在美国专利4,234,435和3,172,892更详细地描述。另一类无灰分散剂是高分子量酯,通过羟基酰化剂和脂族多元醇例如甘油,季戊四醇,或山梨糖醇反应制备。这样的材料更详细地在美国专利3,381,022中描述。另一类无灰分散剂是曼尼希碱。这些是由较高分子量的烷基取代的酚、亚烷基多胺和醛如甲醛缩合形成并且更详细地在美国专利3,634,515中描述的材料。其它分散剂包括聚合分散剂添加剂,其通常是含有极性官能从而赋予聚合物分散特性的基于烃的聚合物。分散剂也可通过与任何各种试剂反应进行后处理。其中有脲,硫脲,二巯基噻二唑,二硫化碳,醛,酮,羧酸,烃取代琥珀酸酐,腈,环氧化物,硼化合物,和磷化合物。详述这种处理的参考文献列在美国专利4,654,403中。分散剂在本组合物中的量通常可以是1至10重量%,或1.5

至9.0%，或者2.0至8.0%，所有在无油基础上表达。

[0066] 另一个组分是抗氧化剂。抗氧化剂包括酚类抗氧化剂，其可包括含有2或3个叔丁基的丁基取代的苯酚。对位也可以被烃基，含酯基，或桥接两个芳环的基团占据。抗氧化剂还包括芳胺，如壬基化二苯胺或(任选烷基化的)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。美国专利号4,285,822，例如，公开了润滑油组合物，其包含含钼和硫的组合物。美国专利申请公开2006-0217271公开了多种钛化合物，包括钛的醇盐和钛的分散剂，这些材料也可赋予在沉积物控制和过滤性方面的改进。其它钛化合物包括钛羧酸盐如新癸酸盐。抗氧化剂的典型量当然将，取决于具体的抗氧化剂和其个别功效，但说明性总量可以是按重量计0.01%至5%，或0.15至4.5%或0.2至4%。此外，多于一种的抗氧化剂可以存在，和它们的某些组合在它们的组合的总体效果方面可以是协同的。

[0067] 粘度改进剂(有时也被称为粘度指数改进剂或粘度调节剂)可以被包括在本发明的组合物中。粘度改进剂通常是聚合物，包括聚异丁烯，聚甲基丙烯酸酯，氢化二烯系聚合物，聚烷基苯乙烯，酯化的苯乙烯-马来酸酐共聚物，氢化烯基芳烃-共轭二烯共聚物和聚烯烃。多官能粘度改进剂，也具有分散剂和/或抗氧化性的属性是已知的，并且可以任选地使用。

[0068] 另一种添加剂是抗磨剂。抗磨剂的例子包括含磷抗磨/特压剂，例如金属硫代磷酸盐，磷酸酯及其盐，含磷的羧酸，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到0.2或0.015至0.15或0.02至0.1或0.025至0.08%磷的量存在。通常抗磨剂是二烷基硫代磷酸锌(ZDP)。对于典型的ZDP，其可以含有11%的P(无油基础上计算)，其合适的量可以包括0.09至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。

[0069] 可以使用的作为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亚胺)和烷基二酯(从，例如，混合的C12-16醇)。可能有用的其它有关材料包括羟基羧酸的酯，酰胺和酰亚胺，一般包括羟基多元羧酸，例如，酸如酒石酸，柠檬酸，乳酸，乙醇酸，羟基丙酸，羟基戊二酸，以及它们的混合物。这些材料还可以赋予润滑剂超出抗磨性能的附加功能。这些物质更详细地在美国公开2006-0079413和PCT公布W02010/077630中描述。羟基羧酸(或衍生自的化合物)的这些衍生物，如果存在的话，通常可以以0.1重量%至5重量%，或0.2重量%至3重量%，或大于0.2重量%至3重量%的量存在于润滑组合物中。

[0070] 可以任选在润滑油中使用的其它添加剂包括倾点下降剂，特压剂，颜色稳定剂和防沫剂。在一个实施方案中，润滑剂可以包括补充过碱性清净剂，分散剂，抗氧化剂，粘度改进剂，抗磨剂，倾点下降剂，或特压剂中的至少一种。

[0071] 含有所公开技术的材料的润滑剂可被用于各种各样的机械装置的润滑，包括内燃机，二冲程循环和四冲程循环，火花点火和压缩模式点火，机油箱润滑或非机油箱润滑的。引擎可以以各种燃料运行，包括汽油，柴油，酒精，生物柴油燃料，和氢，以及这些的混合物(如汽油-醇混合物，例如，E-10，E-15，以及E-85)。

[0072] 所公开的润滑剂适合用作船用柴油机的润滑剂，特别是作为气缸润滑剂。在一个实施方案中，本技术提供了一种润滑内燃机的方法，包括向其提供包含如本文所述组合物的润滑剂。本发明适合于2-冲程或4-冲程发动机，包括船用柴油发动机，如2-冲程船用柴油

发动机。

[0073] 如本文所用,术语“烃基取代基”或“烃基”以其普通意义使用,这是对于本领域技术人员是众所周知的。具体地说是指具有直接连接到分子其余部分的碳原子和具有主要烃特性的基团。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,也就是说,含有在本发明的上下文中不改变该取代基的主要烃性质的非烃基团的取代基;和杂取代基,即,类似地具有主要烃特性,但在环或链中含有不是碳的取代基。术语“烃基取代基”或“烃基”的更详细的定义在公开的申请US2010-0197536的第[0137]至[0141]段中找到。

[0074] 除非另有说明,提出说明的各化学组分的量不包括任何溶剂或稀释油,其可以在商业材料中常规存在,也就是,基于活性化学品。然而,除非另有说明,本文提及的各化学品或组合物应被解释为可包含异构体,副产物,衍生物和通常理解为存在于商品级材料的其它这类材料的商品级材料。

[0075] 众所周知,上述一些材料可以在最终配方中相互作用,以致最终配方的组分可能不同于那些最初添加的那些。例如,金属离子(例如,清洁剂的)可迁移至其它分子的其它酸性或阴离子位点。由此形成的产物包括在以其预定用途使用本发明的组合物时形成的产物,可能不容易描述。然而,所有此类改性和反应产物都包括在本发明的范围之内;本发明包括通过混合上述组分制备的组合物。

## 实施例

[0076] 实施例1钙的过碱性硫化烷基酚通过如PCT公开W02013/119623(Lubrizol),2013年8月15日的实施例1一般性地所述制备,尽管通常在更大的商业规模上进行,并没有具体如其中所描述的汽提步骤。即,如它在W02013/119623中一般地描述:向装有热电偶和氮气入口,表面下喷射管,迪安-斯达克分水器,Friedrichs冷凝器和洗涤器的3升四颈圆底烧瓶加入501.0克对-十二烷基苯酚(PDDP)。该PDDP加热至100°C,加入59.6克熟石灰和22.7克乙二醇。温度升高到121°C并加入163.9克硫。该混合物在20分钟的时间内加热到215°C,并保持在该温度下另外6小时,在此时间加入123.3克稀释油,将反应物冷却。在此反应期间,从反应器中收集32.9克馏出物。

[0077] 将在反应器中的材料加热至135°C,并加入204.4克熟石灰,138.2克乙二醇,43.3克烷基苯磺酸,和173.5克癸醇。将混合物加热至168°C并保持在该温度下10分钟,直到液体不再容易蒸馏。二氧化碳的流动在17-25升/小时(0.6-0.9ft<sup>3</sup>/h)时开始并持续4小时。

[0078] 通过如下所述实施例2或参考实施例3中描述的汽提方法,将挥发性物质从对应上述实施例1的商业规模的产物中除去:

[0079] 实施例2一批二氧化碳处理过的材料通过循环该批次被称为“汽提返回”的一段时间而汽提,源于进料罐,通过外部热交换器,然后闪蒸罐,最后回到进料罐。在汽提返回过程中,外部热交换器批次出口温度目标是218-238°C。热也在整个汽提返回阶段直接施加到汽提塔进料罐,直到批料达到218-226°C的目标温度,闪蒸罐在8-16千帕(60-120毫米汞柱绝对值)的目标压力下操作,具有约3分钟的停留时间。在汽提返回阶段,流经闪蒸罐提供通过闪蒸罐中的批次的2至3个体积翻滚,在约6小时期间。此后,从闪蒸罐中流出的液体被改变流向到过滤器进料罐,否则维持汽提条件。在整个汽提过程中,蒸汽经由表面下入口管线输

送到闪蒸罐中,以大致均匀的速度,目标是释放约18重量份的总蒸汽(基于100重量份初始烷基酚反应物,在硫耦合和中和/过碱化之前)。该批次通过使用1重量%的助滤剂(FAUC)过滤。

[0080] 实施例3(参考)一批二氧化碳处理过的材料如实施例2所述汽提,不同之处在于没有蒸汽被随时供给到闪蒸罐。批处理通过使用3.5重量%的助滤剂(FAUC)过滤。

[0081] 通过引用将以上提及的各文件,包括要求其优先权的任何先前技术结合到本文中,无论上文是否明确列出。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。

[0082] 如本文所用,与“包括”、“含有”或“特征是…”同义的过渡术语“包含”为包括性或开放性的,且不排除其它未描述的元素或方法步骤。然而,在本文中“包含”的各描述中,意欲作为备选实施方案,该术语还包括短语“基本由…组成”和“由…组成”,其中“由…组成”不包括未描述的任何元素或步骤,“基本由…组成”容许包括不实质性影响所考虑的组合物或方法的基本和新特性的其它未描述元素或步骤。

[0083] 尽管显示了某些代表性实施方案和细节以阐述本发明,本领域技术人员了解可不偏离本发明的范围而做出本文的各种改变和改进。就这点而言,本发明的范围仅受以下权利要求书限制。在某些管辖范围内,对于数值范围的一种或多种较窄范围的引用或者来自较宽所列内容的较窄元素选择的引用意味着所述引用代表着优选的实施方案。