

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C10M159/20

C10M159/22

C10M159/24 C07G 17/00

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97195127.6

[45]授权公告日 2001 年 11 月 14 日

[11]授权公告号 CN 1074787C

[22]申请日 1997.5.16
[21]申请号 97195127.6
[30]优先权
[32]1996.5.31 [33]GB [31]9611318.8
[86]国际申请 PCT/EP97/02696 1997.5.16
[87]国际公布 WO97/46643 英 1997.12.11
[85]进入国家阶段日期 1998.11.30
[73]专利权人 埃克森美孚化学专利公司
地址 美国新泽西州
[72]发明人 P·斯金纳 A·莱纳克
[56]参考文献
GB2142928 1985. 1.30 C10M1/40
US3372116 1968. 3. 5 C10M15920
US5433871 1995. 7.18 _
US5441652 1995. 8.15 C10M15922
审查员 张建国

[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 王 杰

权利要求书 6 页 说明书 37 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含有高碱性金属的洗涤剂

[57]摘要

具有高 TBNs 和/或高 TBN:% 表面活性剂比率的酚盐洗涤剂和水杨酸盐洗 涤剂为适用于船用柴油机的润滑剂添加料。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1.一种含有表面活性剂体系的钙高碱性洗涤剂，其中这种表面活性剂体系可来自至少两种表面活性剂，至少其中一种是硫化或非硫化的酚或其衍生物，另一种或至少另一种是除酚表面活性剂之外的表面活性剂，如这里所述方法测量的，表面活性剂体系中所述酚的比例是至少45%(质量)，并且高碱性洗涤剂的TBN: %表面活性剂比率是至少14，其中%表面活性剂是洗涤剂中反应性表面活性剂组分的总质量百分数，如果当所述比率小于15，所述酚的比例是至少60%(质量)，当所述比率小于19，并且所述酚的比例小于60%(质量)，高碱性洗涤剂的粘度是在100℃时至多1000平方毫米/秒。

2.权利要求1的高碱性洗涤剂，其中酚在表面活性剂体系中的比例是至少55%(质量)，而在权利要求1中限定所述比例是至少60%(质量)的情况除外。

3.权利要求1或2的高碱性洗涤剂，其中酚在表面活性剂体系中的比例是至少70%(质量)。

4.权利要求1的高碱性洗涤剂，其中TBN: %表面活性剂比率是至少16。

5.权利要求1的高碱性洗涤剂，其中酚是烷基取代的酚。

6.权利要求1的高碱性洗涤剂，其中可得到表面活性剂体系的至少一种表面活性剂是磺酸或其衍生物。

7.权利要求6的高碱性洗涤剂，其中磺酸是烷基取代的芳基磺酸。

8.权利要求6的高碱性洗涤剂，其中所述酚和所述磺酸在表面活性剂体系中的总比例是至少75%(质量)。

9.权利要求6-8中任一项的高碱性洗涤剂，其中表面活性剂体系可由至少一种硫化的酚或其衍生物和至少一种磺酸或其衍生物得到，如这里所描述方法测量的，表面活性剂体系中酚与磺酸的比例是15:85-95:5%(质量)。

10.权利要求1的高碱性洗涤剂，其中可得到表面活性剂体系的至少一种表面活性剂是羧酸或其衍生物。

11.权利要求10的高碱性洗涤剂，其中羧酸/衍生物不是(a)化学式 $R^a\text{-CH(R}^b\text{)COOH}$ 的酸，式中 R^a 代表含有10-24个碳原子的烷基或链烯基， R^b 代表氢、有1-4个碳原子的烷基或 CH_2COOH 基团，或其酸酐、酰基氯或酯，也不是(b)含有36-100个碳原子的二元羧酸或多元羧酸或其酸酐、酰基氯或酯。

12.权利要求10的高碱性洗涤剂，其中羧酸衍生物在含羧基部分有8-11个碳原子。

13.权利要求10-12中任一项的高碱性洗涤剂，它们又从属于权利要求6或7，其中所述酚、所述磺酸和所述羧酸在表面活性剂体系中的总比例是至少75%(质量)。

14.权利要求10-12中任一项的高碱性洗涤剂，它们又从属于权利要求6或7，其中表面活性剂体系由至少一种硫化的酚或其衍生物、至少一种磺酸或其衍生物和至少一种羧酸或其衍生物得到，如这里描述的方法所测定的，酚与磺酸与羧酸的比例在5~90:5-90:5-90%(质量)的范围内。

15.权利要求1的高碱性洗涤剂，其中可得到表面活性剂体系的至少一种表面活性剂是硫化或非硫化的水杨酸或其衍生物。

16.权利要求15的高碱性洗涤剂，其中水杨酸是烷基取代的水杨酸。

17.一种含有表面活性剂体系的钙高碱性洗涤剂，其中该表面活性剂体系可来自于并优选地来自于至少两种表面活性剂，至少其中一种是硫化或非硫化的水杨酸或其衍生物，另一种或至少另一种是除水杨酸表面活性剂之外的表面活性剂，如这里描述的方法所测定的，所述水杨酸在表面活性剂中的比例是至少25%(质量)，高碱性洗涤剂的 TBN: %表面活性剂比率是至少16，其中 %表面活性剂是洗涤剂中反应性表面活性剂组分的总质量百分数。

18.权利要求17的高碱性洗涤剂，其中水杨酸在表面活性剂体系

中的所述比例是至少35%(质量)。

19.权利要求17或18的高碱性洗涤剂，其中TBN: %表面活性剂比率是至少18。

20.权利要求17的高碱性洗涤剂，其中水杨酸是烷基取代的水杨酸。

21.权利要求17的高碱性洗涤剂，其中可得到表面活性剂体系的至少一种表面活性剂是硫化或非硫化的酚或其衍生物。

22.权利要求21的高碱性洗涤剂，其中酚是烷基取代的酚。

23.权利要求17的高碱性洗涤剂，其中可得到表面活性剂体系的至少一种表面活性剂是磺酸或其衍生物。

24.权利要求23的高碱性洗涤剂，其中磺酸是烷基取代的芳基磺酸。

25.权利要求15或16的高碱性洗涤剂，它们又从属权利要求6或7，或权利要求23或24的高碱性洗涤剂，它们又从属于权利要求21或22的高碱性洗涤剂，其中所述酚、所述水杨酸和所述磺酸在表面活性剂体系中的总比例是至少75%(质量)。

26.权利要求15或16的高碱性洗涤剂，它们又从属于权利要求6或7，权利要求23或24的高碱性洗涤剂，它们又从属于权利要求21或22的高碱性洗涤剂，其中表面活性剂体系可由至少一种硫化的酚或其衍生物、至少一种水杨酸或其衍生物和至少一种磺酸或其衍生物得到，如这里描述的方法所测定的，酚与水杨酸与磺酸在表面活性剂体系中的比例在5:90%(质量)-5:90%(质量)-20:80%(质量)的范围内。

27.权利要求17的高碱性洗涤剂，其中可得到表面活性剂体系的至少其中一种表面活性剂是羧酸或其衍生物。

28. 权利要求17的高碱性洗涤剂，其中羧酸/衍生物不是(a)化学式 $R^a\text{-CH}(R^b)\text{COOH}$ 的酸，式中 R^a 代表含有10-24个碳原子的烷基或链烯基， R^b 代表氢、有1-4个碳原子的烷基或 CH_2OH 基团，或其酸酐、酰基氯或酯，也不是(b)含有36-100个碳原子的二元羧酸或多元羧酸或其酸酐、酰基氯或酯。

29.权利要求27的高碱性洗涤剂，其中羧酸/衍生物在含羧基部分中有8-11个碳原子。

30.权利要求1或17的高碱性洗涤剂，其中该洗涤剂基本上不含无机卤化物或铵盐和由这样的化合物得到的基团或化合物。

31.权利要求1或17的高碱性洗涤剂，其中该洗涤剂基本上不含二元醇或由二元醇得到的基团或化合物。

32.权利要求1或17的高碱性洗涤剂，其中所述高碱性洗涤剂的TBN是至少300。

33.权利要求32的高碱性洗涤剂，其中该高碱性洗涤剂的TBN是至少330。

34.权利要求33的高碱性洗涤剂，其中标准TBN为未经油或其它非反应性组分稀释的高碱性洗涤剂的TBN，该高碱性洗涤剂的标准TBN是至少450。

35.权利要求1或17的高碱性洗涤剂，其中该高碱性洗涤剂的粘度是在40℃时至多20,000平方毫米/秒。

36.权利要求46的高碱性洗涤剂，其中该高碱性洗涤剂的粘度是在100℃时至多2000平方毫米/秒。

37.权利要求36的高碱性洗涤剂，其中该高碱性洗涤剂的粘度是在100℃时至多500平方毫米/秒。

38.权利要求1或17的高碱性洗涤剂，其中该洗涤剂是混合洗涤剂。

39.含有由至少两种表面活性剂得到的表面活性剂体系的钙高碱性洗涤剂的制备方法，该方法包括用能够与碱性钙化合物(b)反应形成可通过表面活性剂体系被保持在油分散体或溶液中的碱性含钙材料的高碱化剂处理含有(a)、(b)和(c)的混合物，其中(a)选自(a1)、(a2)、(a3)和(a4)：

(a1) 至少两种表面活性剂，至少其中一种是硫化的或未硫化的酚或其衍生物，另一种或其他表面活性剂是除酚表面活性剂之外的表面活性剂；

(a2) 至少两种表面活性剂，至少其中一种是硫化的或未硫化的水杨酸或其衍生物，另一种或其他表面活性剂是除水杨酸表面活性剂之外的表面活性剂；

(a3) 至少三种表面活性剂，至少其中一种是硫化的或未硫化的酚或其衍生物，至少另一种是硫化的或未硫化水杨酸或其衍生物，第三种是除酚或水杨酸表面活性剂之外的表面活性剂；

(a4) 至少三种表面活性剂，至少其中一种表面活性剂是硫化的或未硫化的酚或其衍生物，至少另一种是硫化的或未硫化水杨酸或其衍生物，第三种表面活性剂是磺酸或其衍生物；

(b)至少一种碱性钙化合物；和

(c)油；

在低于100℃，在至少一步中用高碱化剂进行处理，以便：

当原料包括(a1)时，如这里所描述方法所测量的，所述酚在高碱性洗涤剂的表面活性剂体系中的比例是至少45%(质量)，并且高碱性洗涤剂的TBN: %表面活性剂比率如前面定义是至少14，条件是当所述比率低于15时，所述酚的比例是至少60%(质量)，当所述比率低于19，所述酚比例低于60%(质量)时，高碱性洗涤剂的粘度是在100℃时至多1000平方毫米/秒；

当原料包括(a2)，如这里描述方法所测量的，所述水杨酸在高碱性洗涤剂的表面活性剂体系中的比例是至少25%(质量)，并且高碱性洗涤剂的TBN: %表面活性剂比率如前面所定义是至少16；

当原料包括(a3)，如这里描述方法所测量的，所述酚在高碱性洗涤剂的表面活性剂体系中的比例是至少35%(质量)，并且高碱性洗涤剂的TBN: %表面活性剂比率如前面所定义是至少11；和

当原料包括(a4)，高碱性洗涤剂的TBN是至少300。

40.权利要求39的方法，其中在至少15℃下用高碱化剂处理。

41.权利要求39的方法，其中在低于80℃下用高碱化剂处理。

42.权利要求39~41的方法，其中在第一个处理步骤，并且如果使用第二个处理步骤或多个后续处理步骤，则在第二个处理步骤或

后续的各个处理步骤后接着进行吸热步骤。

43.权利要求42的方法，其中在从15℃到正好低于反应混合物回流温度的温度范围内的一个温度或多个温度下进行吸热。

44.权利要求42的方法，其中在所述两个处理步骤之间再向混合物中加入碱性钙化合物。

45.权利要求42的方法，其中在三个或多个步骤中用高碱化剂处理，在第一处理步骤之后的每个处理步骤之前再向反应混合物加入碱性钙化合物。

46.权利要求39的方法，其中高碱化剂包括二氧化碳和/或硼酸。

47.权利要求39的方法，其中原料和反应条件导致：

当原料包括(a1)，高碱性洗涤剂具有权利要求2-16和41-48中一或多项限定的特征；

当原料包括(a2)，高碱性洗涤剂具有权利要求18-24和36-48中一或多项限定的特征；

当原料包括(a3)，高碱性洗涤剂具有权利要求26-28和36-48中一或多项限定的特征；和

当原料包括(a4)，高碱性洗涤剂具有权利要求30-48中一或多项限定的特征。

48.采用权利要求39-47中任一项的方法制备的高碱性洗涤剂。

49.一种油基组合物，其中含有权利要求1-38和48中任一项的高碱性洗涤剂。

50.权利要求49的组合物，其中该组合物呈浓缩物形式。

51.一种润滑油，其中含有权利要求1-38和48中任一项的高碱性洗涤剂。

52.权利要求51的润滑油，其中该润滑油适用于船用发动机。

53.权利要求1~38和48中任一项的高碱性洗涤剂在润滑船用发动机方面的用途。

说明书

含有高碱性金属的洗涤剂

本发明涉及尤其适合作润滑剂添加料的组合物，具体地涉及钙高碱性洗涤剂，并更具体地涉及适合于在船舶发动机润滑剂中作为添加剂使用的这样一些物质。

为了应付在资金、维护和营业费用上的强大压力，船用发动机生产者正在生产其设计水平可以最大限度地减少燃料和润滑剂消耗的新的发动机，并且强烈要求供应商提供降低磨损和延长在大修之间的时间的润滑剂。人们不断要求润滑剂添加剂能够提供洗涤、抗氧化的特性，能防锈蚀，并能中和来自含硫燃料的腐蚀酸。高碱性洗涤剂能够极好地起到所有这些必要的作用。

由于发动机生产厂商和用户对润滑剂配方设计师提出上述要求，为了减少处理率，同时保持效率，润滑剂配方设计师也在寻求总碱值(TBN)更高的高碱性洗涤剂。(在本说明书中，高碱性洗涤剂的TBN是根据ASTM D2896测定的以毫克KOH/克计的TBN)。同时需要除了作为添加剂时具有很高效率以外，能比现有产品具有更高的成本-效益，并相对容易制备和使用的产品。

适合用作润滑剂添加料的含有高碱性金属的洗涤剂典型地制备成在油中的浓缩物。在这样的浓缩物中，通过含有例如酚盐、水杨酸盐、磺酸盐或环烷酸盐阴离子的表面活性剂体系，使含有碱性金属的物质以分散体或溶液的形式保持在油中。

高碱性洗涤剂最初含有单一类型的阴离子，例如酚盐类中的一种或几种，或磺酸盐类中的一种或几种，但是很多年以来，已得到含有两种或两种以上这些类阴离子的组合物，而这些组合物是通过加入两种或两种以上具有不同类型阴离子的高碱性洗涤剂，或者通过生产混合物质(其中，在高碱化过程中加入两种或两种以上不同类阴离子)得到的。使用碱金属或碱土金属化合物作为碱性物质，最经常使用的是钙的化合

物。

例如，对于大量的船舶发动机润滑剂的应用来说，为了达到最大的效率，在某些情况下最理想的是高碱性洗涤剂含有相对高比例的酚盐和/或水杨酸盐阴离子。这样的高碱性洗涤剂还适用于其他应用场合。

本发明提供一种含有表面活性剂体系的钙高碱性洗涤剂，这种表面活性剂体系可来自于并优选地来自于至少两种表面活性剂，至少其中一种表面活性剂是硫化的或非硫化的酚或其衍生物，另一种或至少另一种表面活性剂是除酚表面活性剂之外的表面活性剂，如这里所述方法测量的，所述酚在表面活性剂体系中的比例是至少45%(质量)，并且高碱性洗涤剂的TBN: %表面活性剂比率(如以后定义的)是至少14，有利地至少15，特别地至少19，条件是当所述比率小于15，所述酚的比例是至少60%(质量)，并且当所述比率小于19，所述酚的比例小于60%(质量)时，高碱性洗涤剂的粘度在100℃时至多为1000平方毫米/秒。

与TBN: %表面活性剂比率无关，酚在表面活性剂体系中的比例有利地是至少55%(质量)(除了上面指出比例为至少60%(质量)的情况之外)，优选地至少70%(质量)。与酚的比例无关，TBN: %表面活性剂比率有利地是至少16，优选地至少19，特别是至少21。但是，优选地，酚的比例和所述比率都是给定的。

本发明还提供一种含有表面活性剂体系的高碱性钙洗涤剂，表面活性剂体系可来自于并优选地来自于至少两种表面活性剂，至少其中一种表面活性剂是硫化的或非硫化的水杨酸或其衍生物，另一种或至少另一种表面活性剂是除水杨酸表面活性剂之外的表面活性剂，如这里所述方法测量的，所述水杨酸在表面活性剂体系中的比例是至少25%(质量)，高碱性洗涤剂的TBN: %表面活性剂比率(如以后所定义)是至少16。

在上述情况中，与TBN: %表面活性剂比率无关，水杨酸在表面活性剂体系中的比例有利地是至少35%(质量)，优选地至少45%(质量)，更优选地至少55%(质量)，特别是70%(质量)。与水杨酸比例无关，TBN: %表面活性剂比率有利地是至少18，优选地至少19，特别是至少21。但是，优选地，水杨酸比例和所述比例都是给定的。

本发明还提供一种含有表面活性剂体系的高碱性钙洗涤剂，表面活性剂体系可来自于并优选地来自于至少三种表面活性剂，至少其中一种表面活性剂是硫化的或非硫化的酚或其衍生物，至少其中另一种表面活性剂是硫化的或未硫化的水杨酸或其衍生物，第三种表面活性剂是除酚或水杨酸表面活性剂之外的表面活性剂，如这里所述方法测量的，表面活性剂体系中所述酚的比例是至少35%(质量)，高碱性洗涤剂的TBN: %表面活性剂比率(如以后所定义)是至少11，优选地至少12。

与TBN: %表面活性剂比率无关，在上述情况中酚在表面活性剂体系中的比例有利地是至少45%(质量)，优选地至少55%(质量)，更优选地至少70%(质量)。与酚比例无关，TBN: %表面活性剂比率有利地是至少13，优选地至少14，更优选地至少18，特别是至少21。但是，优选地，酚比例和所述比率都是给定的。

本发明还提供一种含有表面活性剂体系的高碱性钙洗涤剂，表面活性剂体系可来自于并优选地来自于至少三种表面活性剂，至少其中一种表面活性剂是硫化的或未硫化的酚或其衍生物，至少其中另一种表面活性剂是硫化的或未硫化的水杨酸或其衍生物，第三种表面活性剂是磺酸或其衍生物，该高碱性洗涤剂的TBN是至少300。

在上述情况中，与TBN: %表面活性剂比率无关，酚的比例有利地是至少15%(质量)，更有利地至少25%(质量)，优选地至少35%(质量)，更优选地至少45%(质量)，特别是至少55%(质量)，更特别地至少70%(质量)。与酚比例无关，TBN: %表面活性剂比率有利地是至少11，优选地至少12，更优选地至少13，特别地至少14，更特别地至少18，尤其是至少21。但是优选地，酚比例和所述的比率都是给定的。本发明的一个方面，TBN: %表面活性剂比率是至少13，酚的比例是至少35%(质量)。

“钙高碱性洗涤剂”表示一种高碱性洗涤剂，在该洗涤剂中含碱性金属的物质的金属阳离子主要是钙阳离子。在含碱性金属的物质中可以有少量其他阳离子，但在含碱性金属的物质中，典型地至少80%(摩尔)，更典型地至少90%(摩尔)，例如至少95%(摩尔)阳离子是钙离子。

除钙之外的阳离子例如可来自于高碱性洗涤剂生产中使用的其中阳离子是除钙之外的金属离子的表面活性剂盐。

表面活性剂在高碱性洗涤剂中的百分比和单个表面活性剂例如酚在表面活性剂体系中的百分比是采用由下述方法测量得到的百分比，该方法还指出高碱性洗涤剂的“标准化TBN”是如何测定的。

1. 高碱性洗涤剂的渗析和标准化TBN的测定

用正己烷以每小时3-4次的频率虹吸20小时，使已知量(A克，大约20克)的液体高碱性洗涤剂(基本不含其他润滑油添加剂)通过Soxhlet提取器(高150毫米×内径75毫米)中的膜进行渗析。该膜应该保留基本上所有的含金属的物质，并基本上让所有的样品残留物通过。合适膜的实例是由Carters Products, Division of Carter Wallace Inc., New York, NY 10105以Trojans商品名提供的天然橡胶膜。渗析步骤完成时得到的渗析液和残余物蒸发至干，然后在真空炉(100℃，小于1托或小于约130帕)中除去所有剩余的挥发物质。干残余物的质量以克计表示为B。根据下列方程式得到液体样品中高碱性洗涤物质的百分比(C)：

$$C = \frac{B}{A} \times 100\%$$

高碱性洗涤剂的“标准化的TNB”(即以与稀释剂的量无关的方式表示的TBN)是根据ASTM D2896用已干燥的残余物所测定的TBN。

Amos, R. 和 Albaugh, E.W. 在“石油分析色谱”，Altgelt, K.H. 和 Gouw, T.H., Eds, 第417-422页，Marcel Dekker, Inc., New York 和 Basel, 1979中提供了渗析技术的背景资料。

2. TBN: %总表面活性剂比率的测定

如ASTM D3712第8.1-8.1.2部分所指出的方法，水解已知量(D克，约10克)干残余物，不同的是在8.1.1部分中使用至少200毫升25%(体积)盐酸(比重1.18)。盐酸的用量应该足以将高碱性洗涤剂残余物酸化/水解成有机物(表面活性剂)和无机物(含钙物质，例如氯化钙)。让合并的醚萃取物通过无水硫酸钠而使其干燥。而硫酸钠用提纯的醚漂洗，合并的

醚溶液蒸发至干(约110℃), 得到水解残余物。干水解残余物的量以克计表示为E。

根据以下方程式得到最初液体高碱性洗涤剂中总表面活性剂的百分比Y:

$$Y = \frac{E}{D} \times C$$

根据以下方程式得到TBN: %总表面活性剂比率X

$$X = \frac{\text{液体高碱性洗涤剂的TBN}}{Y}$$

需要注意的是, 在确定X时, 使用的是游离形式(即不是盐或其他衍生物的形式)的表面活性剂的质量。为了简便起见, X在这里通常指的是“TBN: %表面活性剂比率”, 在权利要求书和本说明书中的其他部分中都是以这种术语说明X值的。

3. 表面活性剂体系中单个表面活性剂(呈其游离形式)的测定

下述技术将呈水解形式的单个表面活性剂与由高碱性洗涤剂得到的水解表面活性剂混合物分开。正如下面指出的, 各个单个表面活性剂的比例是水解表面活性剂混合物中呈水解形式的单个表面活性剂质量的比例。因而, 例如当高碱性洗涤剂含有一种苯酚钙/磺酸钙/水杨酸钙表面活性剂体系时, 表面活性剂体系中单个表面活性剂的比例分别表示为酚、磺酸和水杨酸的比例。

可通过下列方法确定单个表面活性剂的比例。

已知量(F克, 约1克)如上所述得到的干水解残余物放置在450×25毫米(内径)多孔玻璃柱的顶部, 玻璃柱装有60-100 美国筛目的Florisil。Florisil是CAS 号8014-97-9的硅酸镁。该柱用各自数量为250毫升的七种极性逐渐增加的溶剂洗脱, 即庚烷、环己烷、甲苯、乙醚、丙酮、甲醇, 最后是50%(体积)氯仿、44%(体积)异丙醇和6%(体积)氨溶液(比重0.88)的混合物。收集各个馏分, 蒸发至干, 称重得到的残余物, 然

后分析以确定馏分中含有的表面活性剂的量(G^1 、 G^2 、 G^3 ... 克)和性质。

例如能够通过本领域技术人员所知的色谱法、分光镜法和/或滴定(色彩指示剂或电势)法分析馏分(或水解残余物)。当高碱性洗涤剂含有磺酸盐表面活性剂和水杨酸盐表面活性剂时,由这些表面活性剂水解得到的磺酸和水杨酸通常将从塔中一起洗脱。在这种情况下,以及在必须测定磺酸在含有磺酸的混合物中的比例的其他任何情况下,磺酸在混合物中的比例能够用Epton在Trans. Far. Soc. 1948年4月, 226中描述的方法测定。

在以上方法中,呈水解形式的给定表面活性剂的质量(以克计,表示为 H^1)由含有它的一种或多种馏分确定,因而在最初高碱性洗涤剂的表面活性剂体系中的表面活性剂的比例是

$$\frac{H^1}{F} \times 100 \%$$

如果对于各个表面活性剂原料来说“反应组分”的百分比是已知的,就能够从用作原料的表面活性剂的比例预测基于表面活性剂体系的单个表面活性剂(呈其游离形式,即不是盐或者其他衍生物的形式)的百分比(质量)。(在本说明书实施例中表1和2注释1中定义了术语“反应组分”)。然后能够预测总表面活性剂(呈其游离形式)在液体高碱性产品中的百分比,并能够确定TBN: %表面活性剂比率。而且,如果高碱性洗涤剂物质在液体高碱性产品中的比例(即不是油或不反应表面活性剂物质的液体高碱性产品的比例)已知,就能够预测标准TBN。

已发现在预测值与上述测量值之间有良好的相关性。

本发明高碱性洗涤剂优选地是混合高碱性洗涤剂,即通过高碱化含有两种或两种以上表面活性剂的混合物而得到的高碱性洗涤剂。在待高碱性化的混合物中至少一种表面活性剂可能存在于以前制备的高碱性洗涤剂中。

本发明还提供一种含有由至少两种表面活性剂得到的表面活性剂体

系的钙高碱性洗涤剂的生产方法，该方法包括用高碱化剂(如以后所定义的)处理含有(a)、(b)和(c)的混合物，其中(a)选自(a1)、(a2)、(a3)和(a4):

(a1) 至少两种表面活性剂，至少其中一种是硫化的或未硫化的酚或其衍生物，另一种是除酚表面活性剂之外的表面活性剂;

(a2) 至少两种表面活性剂，至少其中一种是硫化的或未硫化的水杨酸或其衍生物，另一种是除水杨酸表面活性剂之外的表面活性剂;

(a3) 至少三种表面活性剂，至少其中一种是硫化的或未硫化的酚或其衍生物，至少另一种是硫化的或未硫化的水杨酸或其衍生物，第三种是除酚或水杨酸表面活性剂之外的表面活性剂;

(a4) 至少三种表面活性剂，至少其中一种是硫化的或未硫化的酚或其衍生物，至少另一种是硫化的或未硫化的水杨酸或其衍生物，第三种是磺酸或其衍生物。

(b)至少一种碱性钙化合物; 和

(c)油,

在低于100℃, 用高碱化剂以至少一步, 优选地至少两步进行处理, 以便:

当原料包括(a1)时, 如这里所描述方法测量的, 所述酚在高碱性洗涤剂的表面活性剂体系中的比例是至少45%(质量), 并且高碱性洗涤剂的TBN: %表面活性剂比率(如前面所定义的)是至少14, 有利地至少15, 特别是至少19, 条件是当所述比率低于15, 所述的酚比例是至少60%(质量), 而当所述比率低于19, 所述的酚比例低于60%(质量), 高碱性洗涤剂在100℃时的粘度是至多1000平方毫米/秒;

当原料包括(a2)时, 如这里所描述方法测量的, 所述水杨酸在高碱性洗涤剂的表面活性剂体系中的比例是至少25%(质量), 并且高碱性洗涤剂的TBN: %表面活性剂比率(如前面所定义)是至少16;

当原料包括(a3)时, 如这里所描述方法测量的, 所述酚在高碱性洗涤剂的表面活性剂体系中的比例是至少35%(质量), 并且高碱性洗涤剂的TBN: %表面活性剂比率(如前面所定义)是至少11, 优选地至少12;

和

当原料包括(a4)时，高碱性洗涤剂的TBN是至少300。

人们应理解待高碱化的混合物含有一种或多种游离碱性钙化合物，即一种或多种可与高碱化剂反应的碱性钙化合物。“高碱化剂”表示能与一种或多种碱性钙化合物(b)反应生成碱性含钙的物质的试剂或化合物，该碱性含钙的物质能够被表面活性剂体系以分散体或溶液的形式保持在油中。当有一个以上的高碱化步骤时，如果需要，不同的步骤可以使用不同的高碱化剂。如果需要，在任何的单个高碱化步骤中都可使用高碱化剂的混合物。

合适的高碱化剂实例是二氧化碳、硼的来源，例如硼酸、二氧化硫、硫化氢和氨。优选的高碱化剂是二氧化碳或硼酸，或这二者的混合物。最优选的高碱化剂是二氧化碳，并且为了简便起见，借助高碱化剂完成的处理过程通常称为“碳酸饱和”。除非另有明确要求，这里提到的有关碳酸饱和的内容都包括用其他高碱化剂完成的处理过程。

有利地，在完成一个或多个碳酸饱和步骤时，部分的一种或多种碱性钙化合物(b)仍未被碳酸饱和。有利地，至多15%(质量)，特别是至多11%(质量)一种或多种碱性钙化合物仍未被碳酸饱和。

如上所述，碳酸饱和在低于100℃的温度下进行。典型地，碳酸饱和在温度至少15℃，优选地至少25℃下进行。有利地，在低于80℃，更有利地在温度低于60℃，优选地至多50℃，更优选地至多40℃，特别是至多35℃下进行碳酸饱和。有利地，在该碳酸饱和步骤或各个碳酸饱和步骤期间，温度基本保持恒定，仅有轻微波动。当有一个以上的碳酸饱和步骤时，所有的碳酸饱和步骤都优选地在基本相同的温度下进行，不过，如果需要，可以选用不同温度，条件是各步骤均在低于100℃下进行。

碳酸饱和可在大气压、超大气压或亚大气压下进行。优选地，碳酸饱和可在大气压下进行。

有利地，第一个碳酸饱和步骤(如果采用多个步骤，优选地还有第二个步或各个相继的步骤)之后是“吸热”步骤，在该步骤中，不需添加

任何其他化学试剂，该混合物在实施任何进一步处理步骤之前在所选择的温度范围内(或在选择的温度下)保持一段时间，该温度一般比进行碳酸饱和的温度高。在吸热过程中通常搅拌混合物。典型地，吸热步骤可以进行至少30分钟，有利地至少45分钟，优选地至少60分钟，尤其是至少90分钟。可以进行吸热的温度典型地是从15℃到刚好低于反应混合物回流温度，优选地25-60℃：该温度应该是这样，使得基本上没有物质(例如溶剂)在吸热步骤中从系统中排走。我们已经发现吸热具有帮助产物稳定、固体溶解和易于过滤的作用。

优选地，第一个碳酸饱和步骤(如果使用吸热步骤，还有吸热步骤)之后，向混合物中再加一些碱性钙化合物(组分(b))，该混合物再被碳酸饱和，有利地，第二个碳酸饱和步骤后接一个吸热步骤。

重复一次或多次添加碱性钙化合物的过程，并接着进行碳酸饱和，有利地每个碳酸饱和步骤后再进行吸热步骤，这样可以得到粘度降低的产物。这是本发明的一个重要特性。而且，我们已发现采用本段中提到的步骤可以得到具有合适粘度、更高TBN和更高TBN：%表面活性剂比率的产物。在各种情况下，与用相同量的碱性钙化合物和相同量的高碱化剂以比较少的步骤处理所得到的产物进行对比。

用于高碱性洗涤剂生产的碱性钙化合物包括氧化钙、氢氧化钙、醇钙和羧酸钙。优选使用氧化钙，并且更特别地使用氢氧化钙。如果需要，还可使用碱性化合物的混合物。

有待用高碱化剂高碱化的混合物应该通常含有水，还可能含有一种或多种溶剂、促进剂或其他在高碱化方法中通常使用的物质。

合适的溶剂实例是芳族溶剂，例如苯、烷基取代苯，例如甲苯或二甲苯、卤素取代苯，和低级醇(至多8个碳原子)，优选地脂族低级醇。优选的溶剂是甲苯和/或甲醇。甲苯用量有利地是这样，以钙高碱性洗涤剂(不包括油)为基准计，甲苯质量百分比是至少1.5，优选地至少15，更优选地至少45，特别地至少60，更特别地至少90。出于实用/经济的原因，所述的甲苯百分比典型地是至多1200，有利地至多600，优选地至多500，特别地至多150。以钙洗涤剂(不包括油)为基准计，甲醇使用

量有利地这样，甲醇的质量百分比是至少1.5，优选地至少15，更优选地至少30，特别地至少45，更特别地至少50。出于实用/经济的原因，所述的甲醇(作为溶剂)百分比典型地是至多800，有利地至多400，优选地至多200，特别地至多100。

(无论甲苯和甲醇是一起使用还是分开使用，以上百分比都适用。)

本发明使用的优选促进剂是甲醇和水。以一种或多种碱性钙化合物，例如氢氧化钙的初始装入量(即，不包括在第二个步骤或后续步骤中加入的任何一种或多种碱性钙化合物)计，甲醇用量有利地是这样，甲醇的质量百分比是至少6，优选地至少60，更优选地至少120，特别地至少180，更特别地至少210。出于实用/经济的原因，所述的甲醇(作为促进剂)百分比典型地是至多3200，有利地至多1600，优选地至多800，特别地至多400。在(用高碱化剂处理以前)初始反应混合物中水的量有利地是这样，以一种或多种碱性钙化合物的初始装入量(即，不包括在第二个步骤或后续步骤中加入的任何一种或多种碱性钙化合物)计，水的质量百分比是至少0.1，优选地至少1，更优选地至少3，特别地至少6，更特别地至少12，尤其至少20。出于实用/经济的原因，所述水的百分比典型地是至多320，有利地至多160，优选地至多80，特别地至多40。如果使用的反应物不是无水的，反应混合物中水的比例应该考虑组分中存在的任何水，还应该考虑中和表面活性剂所生成的水。具体地，必须考虑表面活性剂本身中存在的任何水。

有利地，反应介质包括甲醇、水(至少部分水是在盐生成过程中产生的)和甲苯。

如果需要，低分子量羧酸(有1到约7个碳原子)，例如甲酸、无机卤化物或铵化合物，可用来促进碳酸饱和、改进过滤性或作为高碱性洗涤剂的粘性剂。但是，采用不需使用无机卤化物或铵盐催化剂，例如低级羧酸铵盐或醇的铵盐的方法可以制备本发明的高碱性洗涤剂，并且本发明的高碱性洗涤剂优选地没有由这样的卤化物或铵催化剂生成的基团。(在高碱化过程中使用无机卤化物或铵盐时，该催化剂通常存在于成品高碱性洗涤剂中)。而且，本发明的高碱性洗涤剂可以采用不需要使用

像二元醇(例如乙二醇)之类的试剂的方法进行制备,使用二元醇时操作温度较高;本发明的高碱性洗涤剂优选地没有这样的二元醇或其残余物。

本发明还提供根据本发明方法制备的高碱性洗涤剂,含有本发明的或根据本发明制备的高碱性洗涤剂的浓缩物,和含有本发明的或根据本发明制备的高碱性洗涤剂的以油,具体地是润滑油,特别是船用润滑油为基础的组合物。

为了易于使用,本发明的或根据本发明制备的高碱性洗涤剂的KV40有利地是至多20,000平方毫米/秒,优选地至多10,000平方毫米/秒,特别地至多5,000平方毫米/秒,其KV100是至多2,000平方毫米/秒,优选地至多1,000平方毫米/秒,特别地至多500平方毫米/秒的。在整个说明书中,根据ASTM D445测定粘度。

本发明高碱性洗涤剂的TBN有利地是至少300,更有利地至少330,优选地至少350,更优选地至少400,特别地至少450。正如本说明书后面所指出的那样,本发明的一个重要方面是提供了具有可接受粘度的并在表面活性剂体系中含有相对高比例的酚盐和/或水杨酸盐表面活性剂的高TBN的高碱性洗涤剂。

本发明还使提供具有高标准化的TBN(如这里所定义的)的高碱性洗涤剂成为可能。因此,例如,高碱性洗涤剂的标准化TBN可以是450或450以上,特别地460或460以上,有利地至少500,更有利地至少550,优选地至少600,更优选地至少650。

TBN: %表面活性剂比率是制备具有特定TBN的高碱性洗涤剂所需要的(相对贵)表面活性剂量的指标。采用合适的原料/反应条件,比率可高达25或25以上,如30或30以上,例如35或35以上,或40或40以上。

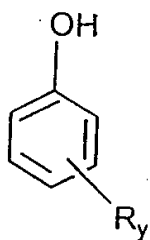
可得到或由其得到本发明或根据本发明制备的高碱性洗涤剂的表面活性剂体系的表面活性剂优选地含有至少一个烃基,例如作为在芳环上的取代基。这里使用的术语“烃基”表示主要由氢原子和碳原子组成的基团,但并不排除该基团中存在其比例不足以在实质上损害该基团的烃特征的其他原子或基团。有利地,根据本发明使用的表面活性剂中的烃

基是脂族基团，优选烷基或亚烷基，特别是直链或支链烷基。表面活性剂中的碳原子总数应该足以赋予其以所期望的在油中的溶解度。

当制备本发明的高碱性洗涤剂时，如果需要，一种或多种表面活性剂可以以其衍生物形式使用，条件是衍生物如果不是金属盐，它能够与一种或多种碱性钙化合物(b)反应生成表面活性剂的钙盐。如果上下文没有明显不适当，在下面的单个表面活性剂的讨论中，或本说明书的其他地方，有关呈其“游离”(非盐化)形式的表面活性剂的内容都包括这些表面活性剂的适当衍生物。某些优选表面活性剂的合适衍生物实例是：酚的铵盐、金属盐或酯；水杨酸的铵盐、金属盐、酯、酐、酰基氯或酰胺；羧酸的铵盐、金属盐、酯、酐、酰基氯或酰胺；以及磺酸的铵盐、金属盐、酯或酐。

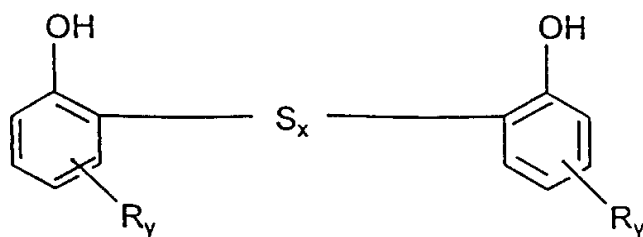
本发明使用的酚可以是非硫化的或优选地硫化的酚。而且，这里使用的术语“酚”包括含有多于一个羟基的酚(例如烷基儿茶酚)或含有稠合芳环的酚(例如烷基萘酚)，和通过化学反应已改性的酚，例如亚烷基桥连的酚和与曼尼期碱缩合的酚；和水杨苷型酚(由酚和醛在碱性条件下反应得到)。

由其可得到本发明高碱性洗涤剂的优选酚具有如下化学式：



式中R代表烃基，y代表1-4。当y大于1时，烃基可以相同或不同。

在润滑油高碱性洗涤剂中，酚往往以硫化形式使用。硫化烃基酚典型地可以用以下化学式表示：



式中 x 通常是1-4。在某些情况下，多于两个酚分子可以通过 S_x 桥相连。

在以上化学式中， R 代表的烃基有利地是烷基，它有利地含有5-100个碳原子，优选地5-40个碳原子，特别地9-12个碳原子，为了保证在油中足够的溶解度，所有 R 基团中的碳原子平均数是至少约9。优选的烷基是壬基(三聚丙烯)基团。

在以下讨论中，为了方便起见，烃基取代酚称作烷基酚。

制备硫化酚或酚盐时使用的硫化剂可以是在烷基酚单体基团之间引入 $-(S)_x$ -桥基的任何化合物或单质，其中 x 通常是从1到约4。因而，可用单质硫或其卤化物，例如二氯化硫或更优选地一氯化硫进行该反应。如果使用单质硫，可以通过将烷基酚化合物加热到50-250℃，优选地至少100℃进行硫化反应。使用元素硫将典型地产生上述桥基 $-(S)_x$ -的混合物。如果使用卤化硫，通过在-10℃至120℃，优选地至少60℃处理烷基酚进行硫化反应。在合适的稀释剂存在下可进行该反应。稀释剂有利地包括基本上呈惰性的有机稀释剂，例如矿物油或烷烃。在任何情况下，该反应都进行一段时间，这段时间足以基本上实现反应。每当量硫化剂通常优选地使用0.1-5摩尔烷基酚物质。

在用单质硫作为硫化剂时，可能要求使用碱性催化剂，例如氢氧化钠或有机胺，优选地是杂环胺(例如吗啉)。

本领域技术人员熟知硫化方法的细节。

不管制备硫化烷基酚的方式如何，制备高碱性洗涤剂使用的硫化烷基酚通常含有稀释剂和未反应的烷基酚，以硫化烷基酚的质量为基准计，硫化烷基酚通常含有2-20%(质量)，优选地4-14%(质量)，最优选地6-12%(质量)的硫。

如上所述，这里使用的术语“酚”包括通过与例如醛进行化学反应而改性的酚和曼尼期碱缩合的酚。

可能使本发明使用的酚改性的醛包括，例如甲醛、丙醛和丁醛。优选的醛是甲醛。例如在US-A-5 259 967中描述了发明适用的用醛改性的

酚。

通过酚、醛和胺的反应制备曼尼期碱缩合的酚。在GB-A-2 121 432中描述了合适的曼尼期碱缩合的酚的实例。

大体上，酚类可以包括除上面提到的那些取代基之外的取代基，条件是这样的取代基不会严重损害酚的表面活性剂特性。这样的取代基的实例是甲氧基和卤素原子。

本发明使用的水杨酸可以未经硫化或已经硫化，还可化学改性和/或含有另外的取代基，例如上述酚的取代基。还可与上述方法相似的方法硫化烷基取代水杨酸，并且这些方法为本领域技术人员所熟知。典型地采用Kolbe-Schmitt方法，通过酚盐的羧化作用制备水杨酸，那么，在与未羧化酚混合中一般会得到水杨酸(通常在稀释剂中)。

在可得到本发明高碱性洗涤剂的油溶性水杨酸中的优选取代基是上面叙述酚时用R代表的取代基。在烷基取代水杨酸中，烷基有利地含有5-100个碳原子，优选地9-30个碳原子，特别地14-20个碳原子。

本发明使用的磺酸典型地由烷基取代的，特别是烷基取代的芳烃，例如石油经分馏和/或萃取分离，或通过芳烃的烷基化作用得到的烃经磺化作用得到。这些烃实例包括由苯、甲苯、二甲苯、萘、联苯或其卤素衍生物经烷基化作用得到的芳族烃，例如氯苯、氯甲苯或氯代萘。芳族烃的烷基化作用可在催化剂存在下用烷基化剂进行，该烷基化剂含有约3到多于100个碳原子，例如像卤代链烷烃，可由石蜡脱氢作用得到的烯烃和聚烯烃，例如乙烯、丙烯和/或丁烯的聚合物。烷芳基磺酸通常含有约7-100或更多的碳原子。取决于烷芳基磺酸的来源渠道，它们每个烷基取代的芳族部分优选地含有约16-80个碳原子，或12-40个碳原子。

当中和这些烷芳基磺酸得到磺酸盐时，烃溶剂和/或稀释剂油以及促进剂和粘度控制剂也包含在反应混合物中。

本发明可使用的另一类型磺酸包括烷基酚磺酸。这样的磺酸能被硫化。不论是否被硫化，据信这些磺酸都具有与磺酸相似的，而不是与酚相似的表面活性剂特性。

本发明适用的磺酸还包括烷基磺酸。在这样的化合物中，烷基适宜含有9-100个碳原子，有利地12-80个碳原子，特别地16-60个碳原子。

如果需要，在可得到高碱性洗涤剂中表面活性剂体系的至少一种表面活性剂可以是羧酸。

本发明使用的羧酸包括一元羧酸和二元羧酸。优选的一元羧酸是含有1-30个碳原子，特别地8-24个碳原子的羧酸。(在本说明书指出羧酸中碳原子数的地方，羧基中的碳原子包括在这个数中)。一元羧酸的实例是异辛酸、硬脂酸、油酸、棕榈酸和山俞酸。如果需要，异辛酸可以由Exxon Chemical以商品名“Cekanoic”出售的C₈酸异构体混合物形式使用。其他适合的酸是在 α -碳原子上被三取代的酸，以及有2个以上碳原子分开羧基的二元羧酸。而且，有35个以上碳原子，例如36-100个碳原子的二元羧酸也是合适的。不饱和羧酸能够被硫化。尽管水杨酸含有羧基，对本说明书来说，还是认为它们是不同类的表面活性剂，并认为它们不是羧酸表面活性剂。(尽管它们含有羟基，也不认为它们是酚表面活性剂。)

对于本发明的一个方面，在使用羧酸/衍生物时，该羧酸/衍生物不是(a)一种化学式 $R^a-CH(R^b)-COOH$ 的酸，其中 R^a 代表含有10-24个碳原子的烷基或链烯基， R^b 代表氢、含有1-4个碳原子的烷基，或 CH_2COOH 基团，或其酸酐、酰基氯或酯，或不是(b)含有36-100个碳原子的二元羧酸或多元羧酸，或其酸酐、酰基氯或酯。对于本发明的另一个方面，如果使用羧酸/衍生物，该羧酸/衍生物在含羧酸的部分中有8-11个碳原子。

就本发明另一方面来说，当使用羧酸/衍生物时，该羧酸/衍生物不是在含羧酸的部分中有11个以上碳原子的一元羧酸/衍生物。就另一方面来说，该羧酸/衍生物不是在含羧酸的部分中有11个以上碳原子的二元羧酸/衍生物。另外，羧酸/衍生物不是在含羧酸的部分中有11以上碳原子的多元羧酸/衍生物。再者，羧酸表面活性剂不是烃基取代的琥珀酸或其衍生物。

本发明使用的其他表面活性剂的实例包括以下化合物及其衍生物：

环烷酸，特别地含有一个或多个烷基的环烷酸、二烷基膦酸、二烷基硫代膦酸和二烷基二硫代膦酸、高分子量(优选地乙氧基化的)醇、二硫代氨基甲酸、硫代膦和分散剂。这些类型的表面活性剂是本领域技术人员所熟知的。

当使用呈盐形式的表面活性剂时，任何合适的阳离子都可存在，例如季氮离子，或者优选地，金属离子。合适的金属离子包括碱金属离子、碱土金属(包括镁)离子和过渡金属离子。合适的金属实例是锂、钾、钠、镁、钙、钡、铜、锌和钼。优选的金属是锂、钾、钠、镁和钙，更优选地是锂、钠、镁和钙，特别地是钙。可以在加入用于高碱化步骤的一种或多种碱性钙化合物之前或采用所述的碱性钙化合物中和表面活性剂。

如果需要，在制备本发明的高碱性洗涤剂时，可使用任一类表面活性剂中的两种或两种以上表面活性剂的混合物，条件是还有来自不同类的至少一种表面活性剂。因而，例如，向芳环中引入取代基的多种方法将会得到化合物的混合物，使用这样一种没有将组分彼此分开的混合物一般是很方便的。

在本说明书中，当谈到由某些特定的表面活性剂制备高碱性洗涤剂时，高碱性洗涤剂的表面活性剂系统中的这些表面活性剂(呈游离形式)的总比例有利地是至少75%(质量)，优选地至少85%(质量)，特别地至少95%(质量)。

就本发明一个有利的方面来说，表面活性剂体系可来自至少一种硫化的酚或其衍生物和至少一种磺酸或其衍生物，如文中所述的方法测量的，表面活性剂体系中酚与磺酸的比例是15:85%(质量)至95:5%(质量)，优选地30:70%(质量)至70:30%(质量)，特别地40:60%(质量)至60:40%(质量)。

就本发明另一个有利的方面来说，表面活性剂体系可来自于至少一种硫化的酚或其衍生物、至少一种磺酸或其衍生物和至少一种羧酸或其衍生物，如文中所述的方法测量的，酚与磺酸与羧酸的比例是5-90%(质量):5-90%(质量):5-90%(质量)，优选地20-80%(质量):10-

50%(质量):10-50%(质量), 特别地30-70%(质量):10-30%(质量):10-30%(质量)。

就本发明另一个有利的方面来说, 表面活性剂体系可来自于至少一种硫化的酚或其衍生物、至少一种水杨酸或其衍生物和至少一种磺酸或其衍生物, 如文中所述方法测量的, 在表面活性剂体系中酚与水杨酸与磺酸的比例是5-90%(质量):5-90%(质量):20-80%(质量), 优选地20-80%(质量):20-80%(质量):10-50%(质量), 特别地30-50%(质量):25-45%(质量):15-35%(质量)。

就本发明任何一个方面来说, 当酚或水杨酸的最小百分比高于前三段指出的任一个范围的较低端值时, 根据具体情况, 对于酚或水杨酸的比例来说, 在这方面应该用所述的最小百分比替代上述范围的较低端值。

本发明使在得到高TBN高碱性酚盐和/或水杨酸盐洗涤剂的同时最大限度地减少高碱性洗涤剂的(较昂贵)表面活性剂组分的量成为可能: 因而, 如果需要, 本发明使得到具有相对高的TBN: %表面活性剂比率的高碱性洗涤剂成为可能。这在船用润滑剂的情况下特别有用, 因为船用发动机要求相对大量的含有高TBN高碱性洗涤剂的润滑剂(例如, 船用柴油机气缸润滑剂(MDCL)是“一次”润滑剂), 而且在其他润滑剂, 例如曲轴箱润滑剂的情况下也是有利的。另外, 本发明使提供甚至当表面活性剂体系含有相对高比例的酚盐和/或水杨酸盐时也具有相对低粘度的高效高碱性洗涤剂成为可能。

低粘度的高TBN钙高碱性磺酸盐和羧酸盐属于公知内容。提供含有如下所述表面活性剂体系的钙高碱性洗涤剂代表一种重要的技术进步: 如果需要, 该表面活性剂体系可能含有相对高比例的酚盐和/或水杨酸盐(因而在大量应用中, 如在船用润滑剂中, 具有良好的性能水平), 同时使所需要的相对贵的表面活性剂的量降至最小, 该表面活性剂体系还可能具有高TBN和低粘度。

另外, 以前提出的高碱性酚盐和/或水杨酸盐洗涤剂的制备方法典型的采用相对高的碳酸饱和温度, 例如高于100℃的温度, 并且在许多以

前提出的制备方法中，认为必须使用像含有至少12个碳原子的某种羧酸之类的表面活性剂，才能得到令人满意的产物。根据本发明，在较低温度下进行碳酸饱和反应，并且不存在在较高温度操作时必需使用的试剂(如二醇)也能够进行碳酸饱和反应。而且，不使用以前认为必需的含有至少12个碳原子的某种羧酸就能得到令人满意的产物。

如上所述，本发明的高碱性洗涤剂优选地是混合高碱性洗涤剂，即通过高碱化含有两种或两种以上表面活性剂的混合物而得到的高碱性洗涤剂。这样的混合洗涤剂具有在不需生产并混合两种或两种以上离析的高碱性洗涤剂的条件下使提供具有由两种或两种以上表面活性剂提供的性质的高碱性洗涤剂系统成为可能的优点。另外，省去需要混合离析的高碱性洗涤剂能够更灵活地达到最终的TBN、表面活性剂比例和TBN: %表面活性剂比率，还可以克服在制备含有离析的高碱性洗涤剂的混合物时可能发生的不相容或稳定性问题。

更具体地，已发现当本发明的混合高碱性洗涤剂用于配制润滑油，例如筒状活塞船用柴油机即中速船用柴油机用的润滑油时，本发明的混合高碱性洗涤剂可提高稳定性。具体地，当配制含有酚盐、磺酸盐和水杨酸盐表面活性剂阴离子的这样的油时，当其中两种或两种以上阴离子以本发明复合洗涤剂形式出现在该油中时，达到了更大的稳定性，正如以贮油中的沉淀物减少的体积百分比所测定的。这是通过与其中三种阴离子被分别提供的油相比得出的结论。

例如，用本发明的酚盐:磺酸盐混合高碱性洗涤剂和单独提供的水杨酸盐配制的油，和用本发明的酚盐:磺酸盐:水杨酸盐混合高碱性洗涤剂配制的油，每种油都比对比油具有更高的稳定性，该对比油用分别提供的酚盐、磺酸盐和水杨酸盐配制。

本发明的或根据本发明制备的高碱性洗涤剂通常制备成油中浓缩物的形式，例如以浓缩物质量计，该浓缩物含有50-70%(质量)高碱性洗涤剂，该高碱性洗涤剂可用作油基组合物(例如润滑剂或润滑脂)的添加剂，因而本发明还提供了含有高碱性洗涤剂的组合物和制备这样的组合物时使用的浓缩物。油基组合物中含有的高碱性洗涤剂的量取决于组合

物类型和它的拟用用途：以基于最终润滑剂的活性组分为基础，船用润滑剂典型地含有0.5-18%(质量)高碱性洗涤剂，而以基于最终润滑剂的活性组分为基础，汽车曲轴箱润滑油典型地含有0.01-6%(质量)高碱性洗涤剂。

本发明的或根据本发明制备的高碱性洗涤剂是可溶于油的或(通常与某些下述其他添加剂一起)借助于合适的溶剂可溶解于油，或者是稳定可分散的物质。这里所使用的术语可溶于油、可溶解的或稳定可分散的不一定表示添加剂在油中能以任意比例可溶、可溶解、可混溶或能够悬浮。但是，它的确表示添加剂一定程度地例如溶解或稳定分散于油中，其程度足以使其在油所在的环境中施加其预期的影响。而且，如果需要，油基组合物中加入其他添加剂可能允许加入更高水平的特定添加剂。

可以用任何简便的方法将高碱性洗涤剂加入基础油中。因而，通过将其以需要的浓度水平分散或溶解于油中，视具体情况而定借助例如像甲苯或环己烷之类的适当溶剂能够将高碱性洗涤剂直接加入油中。这样的掺合能够在室温或升温下进行。

本发明的或根据本发明制备的高碱性洗涤剂具体地适用于润滑油组合物，该组合物使用了溶解或分散该混合物的基础油。可以与高碱性洗涤剂一起使用的基础油包括那些适于用作点火和压缩点火内燃机，例如汽车和卡车发动机和船用柴油机用曲轴箱润滑油的油品。如上所述，高碱性洗涤剂在用于船用发动机的润滑剂中特别有效。

合成的基础油包括二羧酸烷基酯；聚乙二醇和醇；包括聚丁烯在内的聚- α -烯烃；烷基苯；磷酸有机酯；和硅油。

天然的基础油包括其天然来源非常广泛的矿物润滑油，例如它们可以是链烷、环烷、混合的、或链烷-环烷润滑油，其生产方法可以不同，例如它们的蒸馏范围不同，它们可以通过直馏、裂化、加氢精制或溶剂萃取获得。

适用于曲轴箱润滑剂的润滑油基础油料适宜的粘度是在100℃时约2.5-12 cSt或 mm^2/s ，尽管还可能使用具有其他粘度的基础油料，例如

重质高粘度润滑油料。

适用于船用润滑剂的润滑油基础油料适宜的粘度典型地是在100℃时约3-15 cSt或 mm^2/s ，尽管还可能使用具有其他粘度的基础油料。因而，可使用例如重质高粘度润滑油料，它的粘度是在100℃时约30-35 cSt或 mm^2/s 。

本发明的或根据本发明制备的高碱性洗涤剂可用于润滑油组合物，该组合物含有典型地有较大比例的润滑油和典型地有较小比例的高碱性洗涤剂。可以向组合物中加入另外的添加剂，以使其满足特定的需要。含有本发明的高碱性洗涤剂的润滑油组合物可包含的其他添加剂的实例是粘度指数改进剂、缓蚀剂、其他氧化抑制剂或抗氧化剂、摩擦调节剂、分散剂、其他洗涤剂、金属锈蚀抑制剂、抗磨添加剂、倾点下降剂和消泡剂。适于船用发动机的润滑油有利地包括分散剂和抗磨添加剂作为另外的添加剂，还可以含有其他添加剂，例如另外的抗氧化剂、消泡剂和/或锈蚀抑制剂。以下指出的某些另外的添加剂适用于汽车发动机用润滑剂的程度优于适用于船用发动机用润滑剂的程度。

粘度指数改进剂(粘度调节剂)使润滑油具有高温和低温可操作性，使其在升温时保持切变稳定，而在低温时具有可接受的粘度或流动性。用作粘度调节剂的合适化合物通常是高分子量的烃聚合物，其中包括聚酯，和粘度指数改进分散剂，它起到分散剂以及粘度指数改进剂的作用。可溶于油的粘度调节聚合物的重均分子量，根据用凝胶渗透色谱法和光散射法所测定的，一般是约10,000-1,000,000，优选地20,000-500,000。

缓蚀剂抑制了与润滑油组合物接触的金属部件的变质。噻二唑，例如在US-A-2 719 125、2 719 126和3 087 932中公开的噻二唑是用于润滑油的缓蚀剂的实例。

氧化抑制剂，或抗氧化剂减少了矿物油在使用中变质的趋势，这样变质的证据例如是在金属表面产生像漆一样的沉积物和淤渣，并且粘度增加。合适的氧化抑制剂包括硫化的烷基酚及其碱金属盐或碱土金属盐；二苯胺；苯-萘胺；和磷硫化的或硫化的烃。

在润滑油组合物中可以使用的其他氧化抑制剂或抗氧化剂包括可溶于油的铜化合物。铜可以任何合适的可溶于油的铜化合物的形式加入到油中。可溶于油表示在正常的混合条件下，化合物在油中或在添加剂整套配方中是油可溶的。例如，铜可以是二烷基硫代磷酸铜或二烷基二硫代磷酸铜的形式。另外，铜可以以合成或天然羧酸铜盐，例如C8-C18脂肪酸，不饱和酸或带支链羧酸的铜盐的形式加入。还可使用可溶于油的二硫代氨基甲酸铜、磺酸铜、酚铜和乙酰丙酮酸铜。具体地，可用的铜化合物实例是由链烯基琥珀酸或酸酐衍生的碱性、中性和酸性铜 Cu^{I} 盐和/或 Cu^{II} 盐。

在成品润滑组合物中，铜抗氧化剂使用量以铜重量计通常是约5-500 ppm。

与成品油的其他组分相容的磨擦调节剂和燃料节约剂也可包括在内。这样的材料实例是高级脂肪酸的甘油单酯、长链聚羧酸与二醇的酯、噁唑啉化合物，和可溶于油的钼化合物。

分散剂使在使用时由氧化作用产生的可溶于油的物质在液体中保持悬浮状，从而防止淤渣絮凝和沉淀或沉积在金属部件上。与含金属(从而生成灰)的洗涤剂相比，所谓的无灰分散剂是在燃烧时基本上不生成任何灰的有机物。在这里无含硼金属分散剂也被认为是无灰分散剂。合适的分散剂包括例如长链烷基取代的羧酸衍生物，其中烷基含有50-400个碳原子，这样的衍生物实例是高分子量烷基取代的琥珀酸衍生物。这样的烷基取代羧酸可以与例如含氮的化合物反应，有利地与聚亚烷基多胺反应，或与酯反应。特别优选的分散剂是聚亚烷基胺与链烯基琥珀酸酐的反应产物。

粘度指数改进分散剂既可起粘度指数改进剂的作用，也可起分散剂的作用。适用于润滑组合物的粘度指数改进分散剂的实例包括胺类，例如聚胺与烷基取代的一元羧酸或二元羧酸的反应产物，其中烷基取代基含有足够长的链，以使该化合物具有粘度指数改进的特性。

分散剂和粘度指数改进分散剂的实例可在EP-A-24 146中找到。

其他的洗涤剂 and 金属锈蚀抑制剂包括磺酸、烷基酚、硫化烷基酚、

烷基水杨酸、硫代膦酸、环烷酸和其他可溶于油的一元羧酸金属盐和二元羧酸的可以高碱化的金属盐。洗涤剂/锈蚀抑制剂的代表性实例及其制备方法在EP-A-208 560中给出。

抗磨添加剂，顾名思义，可减少金属部件的磨损。二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)是非常广泛地使用的抗磨添加剂。用在油基组合物中的特别优选的ZDDP是式 $Zn[SP(S)(OR^1)(OR^2)]_2$ 所示的ZDDP，式中 R^1 和 R^2 含有1-18个，优选地2-12个碳原子。

倾点下降剂，或者已知作为润滑油流动促进剂，用于降低液体会流动或能灌注的最低温度。这样的添加剂是人们所熟知的。用聚硅氧烷型消泡剂，例如硅油或聚二甲基硅氧烷可以控制泡沫。

某些上述添加剂可以提供多重作用：因而例如单个添加剂可以起分散剂-氧化抑制剂的作用。人们熟知这种方法，在此无需赘述。

当润滑组合物含有一种或多种上述添加剂时，每种添加剂典型地掺入到基础油中，其掺入量能够使添加剂发挥所期望的功能。当添加剂用于曲轴箱润滑剂时，其代表性的有效量如下所示：

添加剂	%(质量)活性组分* (宽的)	%(质量)活性组分* (优选的)
粘度调节剂	0.01-6	0.01-4
缓蚀剂	0.01-5	0.01-1.5
氧化抑制剂	0.01-5	0.01-1.5
磨擦调节剂	0.01-5	0.01-1.5
分散剂	0.1-20	0.1-8
洗涤剂/锈蚀抑制剂	0.01-6	0.01-3
抗磨添加剂	0.01-6	0.01-4
倾点下降剂	0.01-5	0.01-1.5
消泡剂	0.001-3	0.001-0.15
矿物或合成基础油	余量	余量

*根据成品油计算的%(质量)活性组分。

TPEO(筒状活塞发动机油)添加剂的典型比例如下:

添加剂	%(质量)活性组分 *(宽的)	%(质量)活性组分 *(优选的)
一种或多种洗涤剂	0.5-10	2-7
一种或多种分散剂	0.5-5	1-3
一种或多种抗磨添加剂	0.1-1.5	0.5-1.3
氧化抑制剂	0.2-2	0.5-1.5
锈蚀抑制剂	0.03-0.15	0.05-0.1
倾点下降剂	0.03-0.15	0.05-0.1
矿物或合成基础油	余量	余量

*根据成品油计算的%(质量)活性组分。

MDCL(船用柴油机汽缸润滑剂)添加剂的典型比例如下:

添加剂	%(质量)活性组分* (宽的)	%(质量)活性组分* (优选的)
一种或多种洗涤剂	1-18	3-12
一种或多种分散剂	0.5-5	1-3
一种或多种抗磨添加剂	0.1-1.5	0.5-1.3
倾点下降剂	0.03-0.15	0.05-0.1
矿物或合成基础油	余量	余量

*根据成品油计算的%(质量)活性组分质量。

当应用多种添加剂时, 尽管不是必需的, 还是希望制备含有添加剂的一种或多种添加剂整套配方, 利用添加剂整套配方能够同时将几种添加剂加入到基础油中, 制成润滑油组合物。通过溶剂或通过伴随适度加热的混合(但这不是必需的), 可能使一种或多种添加剂整套配方更容易地溶解在润滑油中。一种或多种添加剂整套配方将典型地配制成含有合适量的一种或多种添加剂, 以便当该一种或多种添加剂整套配方与预定量的基础润滑剂混合时, 可在最终配方中提供所期望的浓度。因而, 一种或多种本发明的高碱性洗涤剂可以与其他期望的添加剂一起加入到少量基础油或其他相容的溶剂中, 生成含有活性组分的添加剂整套配方,

活性组分的含量以添加剂整套配方为基准计，例如是约2.5-90%(质量)，优选地约5-75%(质量)，最优选地约8-60%(质量)，添加剂的比例适当，而其余的是基础油。

最终配方可以典型地含有约5-40%(质量)一种或多种添加剂整套配方，其余的是基础油。

以下实施例说明本发明。

实施例 1

540克甲苯、276克甲醇和22克稀释油(150N)加入到反应器中并混合，同时保持在温度约20℃。加入氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)(145克)，将该混合物加热到40℃，同时搅拌。往用这种方法得到的浆体中加入保持在40℃的表1列出的酚和磺酸表面活性剂与100克甲苯的混合物，接着再加入一些甲苯(50克)和水(22克)。

表面活性剂用氢氧化钙中和后，混合物的温度下降到约28℃，并保持在约28℃，同时二氧化碳(62克)注入到该混合物中，其注入速度使得基本上所有的二氧化碳被反应混合物吸收，生成碱性物料。然后在60分钟内使温度上升到60℃，接着在30分钟内使混合物又冷却到温度约28℃。在28℃，再加入一些氢氧化钙(127克)和二氧化碳(62克)。在这个第二次碳酸饱和步骤之后，在90分钟内将温度升至60℃。

接下来，蒸馏掉挥发物质，第二次加入稀释油(209克)，过滤其产物以除去沉淀物。

在所有实施例中使用的原料的详细资料都列在表1及其注释中。表1中的稀释油(SN150)的量是总加入量。表2给出了TBN、%总表面活性剂(Y，如这里描述的方法测定的)和TBN: %总表面活性剂比率(X，如这里描述的方法测定的)、标准化的TBN以及高碱性洗涤剂的表面活性剂体系中单个表面活性剂的比例(参见表1和2的注释2)，以及粘度数据和过滤速度(千克/平方米/小时)和过滤梯度。

实施例 2

540克甲苯、276克甲醇、22克水和22克稀释油(150N)加入到反应器

中并混合，同时保持温度约20℃。加入氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)(54克)，并将该混合物加热到40℃，同时搅拌。往用这种方法得到的浆体中加入保持在40℃的表1列出的磺酸表面活性剂以及100克甲苯的混合物，接着再加入甲苯(50克)。然后再向反应器中加入表1列出的水杨酸表面活性剂。

表面活性剂用氢氧化钙中和后，混合物的温度下降到约28℃，并保持在约28℃，同时将二氧化碳(24克)注入到混合物中，其注入速度使得基本上所有的二氧化碳均被反应混合物吸收，生成碱性物料。然后在60分钟内使温度上升到60℃，接着在30分钟内使混合物又冷却到温度约28℃。在28℃，再加入一些氢氧化钙(50克)和二氧化碳(25克)。然后再在60分钟内将温度升至60℃，接着在30分钟内将混合物冷却到温度约28℃。在第二次所指出的条件下，再重复三次加入氢氧化钙(每次50克)、碳酸饱和(每次25克)和吸热步骤的程序，但是在第五次碳酸饱和步骤之后是在90分钟之内将温度升至60℃。

接下来，蒸馏掉挥发物质，第二次加入稀释油(98克)，过滤该产物以除去沉淀物。

实施例 3

540克甲苯、276克甲醇和22克稀释油(150N)加入到反应器中并混合，同时保持在温度约20℃。加入氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)(147克)，将该混合物加热到40℃，同时搅拌。往采用这种方法得到的浆体中加入保持在40℃的列于表1中的酚和磺酸表面活性剂和100克甲苯的混合物，接着再加入一些甲苯(50克)。往该混合物先加入表1列出的水杨酸表面活性剂，接着加入水(22克)。

在表面活性剂用氢氧化钙中和之后，混合物的温度下降到约28℃，并保持在约28℃，同时将二氧化碳(62克)注入到混合物中，其注入速度使得基本上所有的二氧化碳被反应混合物吸收，生成碱性物料。然后在60分钟内使温度上升到60℃，接着在30分钟内使混合物冷却到温度约28℃。在28℃，再加入一些氢氧化钙(126克)和二氧化碳(62克)。在这个

第二个碳酸饱和步骤之后，在90分钟内将温度升至60℃。

接下来，蒸馏掉挥发物质，第二次加入稀释油(298克)，过滤该产物以除去沉淀物。

实施例 4

350克甲苯、300克甲醇、26克水加入到反应器中并混合，同时保持在温度约20℃。加入氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)(94克)，将该混合物加热到40℃，同时搅拌。往用这种方法得到的浆体中加入保持在40℃的表1列出的酚和磺酸表面活性剂和100克甲苯的混合物，接着再加入一些甲苯(50克)。然后往该混合物中加入表1列出的水杨酸表面活性剂。

表面活性剂用氢氧化钙中和之后，混合物的温度下降到约28℃，并保持在约28℃，同时将二氧化碳(38克)注入到混合物中，其注入速度使得基本上所有的二氧化碳被反应混合物吸收生成碱性物料。然后在60分钟内使温度上升到60℃，接着在30分钟内使混合物冷却到温度约28℃。在28℃，再加入一些氢氧化钙(55克)和二氧化碳(26克)。在这个第二次碳酸饱和步骤之后，在90分钟内将温度升至60℃。

接下来，蒸馏掉极性溶剂，并过滤以除去沉淀物。蒸馏掉余下的挥发物质并加入稀释油(125克)。

实施例 5-52

重复实施例1中描述的方法，下述条件除外：使用表1及其注释列出的原料和原料的比例，和使用下述用量范围内的甲苯、甲醇和水，甲苯：500-690克；甲醇270-330克；水15-25克。所得到的高碱性洗涤剂的特性列于表2中。

在实施例15中，使用SN600油而不是SN150油。

在实施例47和48中，还额外(第三次)加入氢氧化钙、加入二氧化碳和吸热程序，除了每次吸热步骤如第一个程序那样进行之外，该程序都是在实施例1指出的第二个这样程序的条件下进行的。在实施例49中，有三次(第三、第四和第五)额外的这样的程序，它们在如实施例2指出

的条件下进行。

在实施例23-32、34、46和50中，在除去极性溶剂后，在溶剂中过滤产物。通过除去余下的挥发性物质并加入所要求量的稀释油，分离最终产物。(可在本方法的任何阶段加入稀释油，例如在蒸馏掉非极性溶剂之前、之中或之后加入稀释油。)

在实施例21中，在30℃下进行碳酸饱和。

在实施例50中，在55℃时进行碳酸饱和。通过蒸馏掉极性溶剂、加入甲苯、离心除去沉淀物，然后蒸馏掉挥发性物质，分离产物。

生产本发明的高碱性洗涤剂可能伴随着放出如硫化氢和硫醇之类的硫化合物，特别是当蒸馏掉挥发物质之后和过滤以除去沉淀物之前，由于操作的原因，要求洗涤剂长时间维持在如130℃以上的高温时尤其如此。

不希望放出硫化合物，因为它扰乱了安全而卫生的工厂操作。防止或改进硫化合物放出的一种方法是在洗涤剂生产中的任何阶段用烯烃进行处理。例如，在原料准备、中和、高碱性化、挥发物质蒸馏中的任何阶段或在高温时期，即在洗涤剂制备的任何阶段加入烯烃。在溶剂蒸馏期间，例如约130℃加入是优选的。

可以使用升温时呈溶液或分散体状保留在洗涤剂中的任何烯烃。这样的烯烃实例是有18-60个碳原子或更多个碳原子的高级或低级取代的烯烃。这样的烯烃特定实例是正十八碳烯；平均具有24个碳原子的烯烃混合物；和丁烯的低聚物。合适的烯烃处理率以成品洗涤剂为基准计是0.1-5%(质量)或更多，优选地0.1-2%(质量)。

表 1

实施例1-52的物料

实施例序号	酚(克) 与酚来源	磺酸(克)与 磺酸来源	水杨酸(克)与 水杨酸来源	CO ₂ (克)	Ca(OH) ₂ (克)	SN150 (克)
1	333 (5)	59 (1)	0	124	272	231
2	0	42 (1)	509 (1)	124	254	120
3	379 (5)	42 (3)	83 (1)	124	273	320
4	48 (1)	61 (1)	78 (1)	64	149	125
5	258 (3)	148 (3)	0	124	276	211
6	229 (5)	109 (3)	0	124	268	254
7	229 (5)	109 (3)	0	124	268	259
8	230 (5)	110 (3)	0	124	269	265
9	229 (5)	109 (3)	0	124	268	259
10	394 (4)	117 (3)	264 (1)	124	280	117
11	8650 (3)	2490 (3)	4900 (1)	2500	5700	530
12	7510 (3)	2200 (3)	8420 (1)	1370	5260	1426
13	239 (3)	88 (3)	0	124	272	289
14	223 (3)	83 (3)	0	127	275	282

表 1

实施例1-52的物料(续)

实施例序号	酚(克) 与酚来源	磺酸(克)与 磺酸来源	水杨酸(克)与 水杨酸来源	CO ₂ (克)	Ca(OH) ₂ (克)	SN150 (克)
15	238 (3)	110 (3)	0	124	272	267
16	341 (5)	66 (3)	0	124	272	399
17	229 (5)	109 (3)	0	124	268	245
18	183 (5)	88 (3)	0	124	265	150
19	用SN150稀释的实施例18的产物					
20	180 (5)	86 (3)	0	162	340	181
21	231 (5)	111 (3)	0	124	271	267
22	171 (7)	107 (3)	0	124	258	288
23	132 (1)	0	228 (1)	65	146	199
24	60 (1)	53 (1)	79 (1)	64	150	119
25	27 (1)	57 (1)	122 (1)	64	146	98
26	48 (1)	30 (1)	78 (1)	64	149	108
27	213 (1)	+39 (2) 28 (2)	46 (1)	64	156	266

表 1

实施例1-52的物料(续)

实施例序号	酚(克)与 酚来源	磺酸(克)与 磺酸来源	水杨酸(克)与 水杨酸来源	CO ₂ (克)	Ca(OH) ₂ (克)	SN150 (克)
28	123 (1)	43 (2)	71 (1)	64	151	176
29	153 (1)	53 (2)	88 (1)	64	154	248
30	156 (1)	82 (2)	269 (1)	66	152	60
31	147 (1)	53 (2)	175 (1)	64	147	199
32	48 (1)	79 (2)	78 (1)	64	143	93
33	377 (2)	131 (2)	216 (1)	113	277	91
34	328 (2)	63 (2)	359 (1)	105	246	182
35	297 (6)	70 (2)	115 (1)	65	144	26
36	311 (3)	92 (3)	182 (1)	124	257	176
37	313 (3)	46 (3)	274 (1)	124	270	137
38	273 (3)	80 (3)	306 (1)	124	273	177
39	252 (3)	96 (3)	332 (1)	124	267	178
40	150 (3)	89 (3)	436 (1)	124	262	120
41	85 (3)	97 (3)	623 (1)	124	258	69

表 1

实施例1-52的物料(续)

实施例序号	酚(克) 与酚来源	磺酸(克)与 磺酸来源	水杨酸(克)与 水杨酸来源	CO ₂ (克)	Ca(OH) ₂ (克)	SN150 (克)
42	212 (5)	82 (3)	290 (1)	124	268	250
43	221 (3)	65 (3)	236 (4)	100	228	151
44	285 (5)	80 (3)	153 (3)	124	273	308
45	271 (5)	82 (3)	313 (3)	124	286	342
46	130 (2)	25 (2)	141 (2)	44	106	56
47	182 (5)	55 (3)	212 (1)	124	266	22
48	121 (5)	55 (3)	320 (1)	124	263	22
49	411 (5)	18 (1)	0	124	275	215
50	230 (5)	110 (3)	0	124	269	161
51	用SN150稀释的实施例47的产物					
52	用SN150稀释的实施例48的产物					

表 2

实施例1-52的性质

实施例 序号	TBN	%(质量) 总表面 活性剂	TBN: %总表面 活性剂比率	标准化 的TBN	Ph %	Sulph %	Sal %	Kv40 mm ² /s	Kv100 mm ² /s	过滤 速率	过滤 梯度
1	409	20	20	762	71	29	0	25130	248	232	0.49
2	373	21	18	720	0	18	82	-	75	-	-
3	342	19	18	731	71	16	13	-	67	239	0.51
4	432	19	23	688	21	54	25	3533	173	4525	-
5	410	24	17	631	48	52	0	12018	365	375	0.57
6	411	20	21	674	50	50	0	3685	150	649	0.56
7	409	20	20	682	50	50	0	4053	169	665	0.56
8	408	20	20	706	50	50	0	-	155	834	0.61
9	408	20	20	680	50	50	0	3697	152	631	0.54
10	335	26	13	602	42	30	28	-	85	347	0.46
11	349	31	11	570	51	28	21	7787	248	142	0.62
12	303	30	10	547	42	23	35	1631	88	350	0.71
13	407	17	24	724	59	41	0	6001	205	301	0.47
14	420	17	25	776	59	41	0	55200	1120	262	0.57

表 2

实施例1-52的性质(续)

实施例 序号	TBN	% (质量) 总表面 活性剂	TBN: %总表面 活性剂比率	标准化 的TBN	Ph %	Sulph %	Sal %	Kv40 mm ² /s	Kv100 mm ² /s	过滤 速率	过滤 梯度
15	409	19	22	703	54	46	0	26060	441	304	0.53
16	320	17	19	706	71	29	0	-	-	-	-
17	416	20	21	750	50	50	0	-	154	297	0.52
18	520	20	26	818	50	50	0	-	1087	-	-
19	500	19	26	787	50	50	0	-	808	-	-
20	557	17	33	853	50	50	0	-	2049	-	-
21	412	20	21	744	50	50	0	-	148	353	0.48
22	404	27	15	650	62	38	0	-	-	171	0.37
23	302	16	19	616	44	0	56	3063	152	1131	-
24	430	18	24	699	27	47	26	19988	608	1242	-
25	431	19	23	684	12	49	39	>30000	1506	1697	-
26	428	19	23	687	21	54	25	12162	502	2410	-
27	299	16	19	621	73	15	12	2184	72	1137	-
28	357	17	21	555	50	28	22	6416	206	4427	-

表 2
实施例1-52的性质(续)

实施例 序号	TBN	% (质量) 总表面 活性剂	TBN: %总表面 活性剂比率	标准化的 TBN	Ph %	Sulph %	Sal %	Kv40 mm ² /s	Kv100 mm ² /s	过滤 速率	过滤 梯度
29	298	17	18	587	50	28	22	808	50	4100	-
30	305	26	12	523	33	26	41	1438	87	3222	-
31	302	18	17	590	33	26	41	739	57	4357	-
32	424	20	21	691	21	54	25	30832	1187	2410	-
33	353	26	14	613	51	28	21	16378	394	-	-
34	297	23	13	574	48	14	38	1888	93	328	-
35	341	34	10	540	60	22	18	23775	505	-	-
36	349	23	15	636	50	28	22	2110	103	-	-
37	347	22	16	637	52	14	34	2515	120	-	-
38	351	22	16	658	42	23	35	-	157	321	0.53
39	333	23	14	625	37	27	36	1487	94	-	-
40	353	23	15	645	23	26	51	21100	1093	-	-
41	344	25	14	630	12	25	63	3171	232	-	-
42	349	22	16	703	34	27	39	-	297	212	0.53

表 2

实施例1-52的性质(续)

实施例 序号	TBN	%(质量) 总表面 活性剂	TBN:%总表面 活性剂比率	标准化 的TBN	Ph %	Sulph %	Sal %	Kv40 mm ² /s	Kv100 mm ² /s	过滤 速率	过滤 梯度
43	348	22	16	660	43	23	34	2085	112	560	0.50
44	345	25	14	653	40	23	37	1225	84	535	0.52
45	306	30	10	567	27	17	55	-	-	699	0.59
46	300	25	12	537	43	13	44	19025	398	2909	-
47	498	24	21	768	39	24	37	-	4289	-	-
48	474	24	20	756	24	23	53	-	15837	-	-
49	346	19	18	666	91	9	0	-	210	-	-
50	405	23	18	661	50	50	0	-	137	-	-
51	407	20	20	768	39	24	37	-	188	-	-
52	417	21	20	756	24	23	53	-	792	-	-

表1和2注释

1、苯酚、磺酸、水杨酸表面活性剂来源(参见表1)列于下表3。在该表中:

a.i=加到反应器中的不是稀释油的含有表面活性剂的物料以质量计的百分比。

r.i=以反应性组分质量计的百分比,即加入反应容器时在液体高碱性洗涤剂中与钙结合的表面活性剂百分比。

(应理解术语“反应性组分”具有其通常的含意,是指含有除稀释油分子之外分子的含表面活性剂物料的部分。我们发现根据本发明使用表面活性剂制备高碱性洗涤剂时,在某些情况下,一定比例的表面活性剂分子与一种或多种碱性钙化合物不反应,并以未反应(非盐)形式留在液体高碱性洗涤剂中。在这样的情况下,“反应性组分”百分比将低于“活性组分”的百分比。)

2.在表2中,Ph%、Sulph%、Sal%分别是以高碱性洗涤剂中与碱性钙化合物结合的总表面活性剂(以水解形式)的质量为基准计,苯酚表面活性剂、磺酸表面活性剂、水杨酸表面活性剂(水解形式)的百分比。

表 3

表1和2中的表面活性剂来源

表面活性剂

说 明

- | | |
|------|---|
| 酚来源1 | 硫化的烷基酚,由二氯化硫和65/35(质量)叔壬基(三聚丙烯)酚类(主要地对位取代)和叔二壬基酚类(主要地2,4-取代)的掺合物合成。(a.i.=70; r.i.=40) |
| 酚来源2 | 硫化的烷基酚,由二氯化硫和65/35(质量)叔壬基(三聚丙烯)酚类(主要地对位取代)和叔二壬基酚类(主要地2,4-取代)的掺合物合成。(a.i.=68; r.i.=40) |
| 酚来源3 | 硫化的烷基酚,由一氯化硫和65/35(质量)叔壬基(三聚丙烯)酚类(主要地对位取代)和叔二壬基酚类(主要地2,4-取代)的掺合物合成。(a.i.=72; r.i.=40) |

- 酚来源4 硫化的烷基酚, 由一氯化硫和65/35(质量)叔壬基(三聚丙烯)酚类(主要地对位取代)和叔二壬基酚类(主要地2,4-取代)的掺合物合成。(a.i.=70; r.i.=34)
- 酚来源5 硫化的烷基酚, 由一氯化硫和65/35(质量)叔壬基(三聚丙烯)酚类(主要地对位取代)和叔二壬基酚类(主要地2,4-取代)的掺合物合成。(a.i.=84; r.i.=40)
- 酚来源6 低碱值硫化的烷基酚钙; 烷基酚的来源是主要地对位取代的叔十二烷基(四聚丙烯)酚类(TBN=135)。(a.i.=62; r.i.=48)
- 酚来源7 亚甲基桥连的酚, 由65/35(质量)叔壬基(三聚丙烯)酚类(主要地4-取代)和叔二壬基酚类(主要地2,4-取代)的掺合物合成。(a.i.=100; r.i.=86)
- 磺酸来源1 烷基苯磺酸, 衍生自SO₃(在液体SO₂中), 分子量495(a.i.=100; r.i.=90)
- 磺酸来源2 烷基苯磺酸, 衍生自SO₃(在液体SO₂中), 分子量683(a.i.=76; r.i.=70)
- 磺酸来源3 烷基苯磺酸, 衍生自SO₃(在液体SO₂中), 分子量683(a.i.=96; r.i.=84)
- 水杨酸来源1 来自Shell Chemicals Ltd.的低碱值烷基水杨酸钙(TBN=64)(a.i.=50; r.i.=35)
- 水杨酸来源2 烷基水杨酸钠(TBN=87)(a.i.=44; r.i.=44)
- 水杨酸来源3 烷基水杨酸(a.i.=100; r.i.=70)
- 水杨酸来源4 由酸化水杨酸来源1所得到的烷基水杨酸(a.i.=50; r.i.=33)