[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C10M149/06

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95107994.8

[45]授权公告日 1997 年 7 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1035331C

[22]申请日 95.8.28 [24]颁证日 97.6.14
[21]申请号 95107994.8
[73]专利权人 中国石油化工总公司
地址 100029北京市朝阳区惠新东街甲6号
共同专利权人 中国石油化工总公司石油化工科学研究院
[72]发明人 熊崇翔 徐 未 乔桂芬 都桂芝
[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所
代理人 屈定秀
[56]参考文献

US4234435	1980.11.18	C10M1/32
US5062980	1991.11. 5	C10M133/16
US5308523	1994. 5. 3	C10M149/06
US5356550	1994.10.18	C10M149/06

审查员 0000

权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 丁二酰亚胺无灰分散剂及其制备方法

[57]摘要

本发明是关于丁二酰亚胺无灰分散剂及其制备方法。本发明所说的无灰分散剂主要特征是：聚异丁烯分子上丁二酸（酐）的取代度为 1.3～2.0、最终产物的羰基数与多烯多胺的摩尔比为 4～7∶1。该无灰分散剂的制备方法是：将具有相同或两种不同分子量的烃基酰化剂与多烯多胺进行反应制得烃基酰胺和酰亚胺的混合物，再与 1～3 种具有交联作用的、含羰基化合物的后反应试剂反应即得，后反应试剂采取分步加入方式。

本发明所说的无灰分散剂不仅具有较高的氮含量和良好的低温分散性，而且热氧化稳定性好，热分解温度高。

权 利 要 求 书

1. 一种由聚异丁烯酰化剂、多烯多胺及后反应试剂反应制备的丁二酰亚胺无灰分散剂，其特征在于:

(1) 聚异丁烯酰化剂中的聚异丁烯数均分子量 M_{n}=1500~2500，分子量分布 M_{w}/M_{n}= 2.0~7.0，其中 M_{w} 为重均分子量;

(2) 聚异丁烯分子上丁二酸(酐)的取代度为1.3~2.0，取代度表示每个聚异丁烯分子上丁二酸(酐)的个数;

(3)最终产物的羰基数与多烯多胺的摩尔比为4~7: 1。

2. 一种由聚异丁烯酰化剂、多烯多胺及后反应试剂反应制备的丁二酰亚胺无灰分散剂，其特征在于:

(1)聚异丁烯酰化剂中有两种不同分子量的聚异丁烯，

M_{n1}=1500~2500，M_{w1}/M_{n1}=2.0~7.0，

M_{n2}=500~1000，M_{w2}/M_{n2}=2.0~3.0;

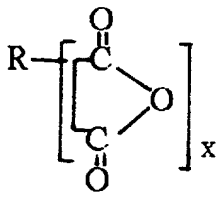
M_{n1}、M_{w1}、和 M_{n2}、M_{w2} 分别表示两种聚异丁烯的数均分子量和重均分子量;

(2)聚异丁烯分子上丁二酸(酐)的取代度为1.3~2.0;

(3)最终产品的羰基数与多烯多胺的摩尔比为4~7: 1。

3.权利要求1、2所说的丁二酰亚胺无灰分散剂的制备方法，其特征在于后反应试剂采用分步加入的方式。其制备步骤如下:

(1)将具有相同或两种不同分子量的烃基酰化剂



(Ⅰ)在反应介质存在下，在N_2气保护下，分别与多烯多胺$H_2N(CH_2)_n[NH(CH_2)_n]_m$(Ⅱ)在100~250℃反应2~10小时，生成中间产物，酰化剂中的羰基数与多烯多胺的摩尔比为3.6~5.5：1，Ⅰ与反应介质之重量比为0.5~1.5：1，Ⅰ式中R为聚异丁烯，X=1.3~2.0、为取代度；Ⅱ式中n=2、3；m=1~4；

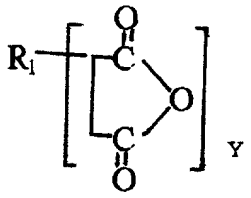
(2)将步骤(1)制得的中间产物与1~3种具有交联作用的含羰基化合物的后反应试剂(Ⅲ)在100~250℃、在氮气保护下反应4~8小时，后反应试剂采用分步加入方式。后反应试剂的加入量控制在最终产物中羰基数与多烯多胺的摩尔比为4~7：1，Ⅲ是选自丁二酸(酐)、马来酸(酐)、聚异丁烯基丁二酸(酐)之一或其混合物。

4.根据权利要求3所说的制备方法，其特征在于步骤(1)所说的反应介质选自甲苯、二甲苯、矿物油中的一种。

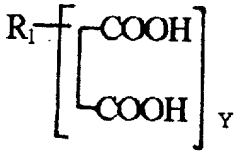
5.根据权利要求3所说的制备方法，其特征在于步骤(1)的反应温度为100~200℃。

6.根据权利要求3所说的制备方法，其特征在于步骤(2)的反应温度为130~200℃。

7.根据权利要求3所说的制备方法，其特征在于步骤(2)中，Ⅲ所说的聚异丁烯基丁二酸（酐）具有下述结构：



(IV)、或



(V)，

Ⅳ、Ⅴ式中，R_1为聚异丁烯基，其数均分子量M_n=500~1000,Y=1.3~2.0，为取代度。

说　明　书

丁二酰亚胺无灰分散剂及其制备方法

本发明属于润滑油添加剂领域，确切地说是关于丁二酰亚胺无灰分散剂及其制备方法。

丁二酰亚胺分散剂于60年代就开始大量使用，是目前应用最广泛和使用量最多的一种分散剂，其制备方法是：先由分子量约1000左右的聚异丁烯与马来酸酐反应，制得聚异丁烯基马来酸酐，然后再与不同比例的多烯多胺反应，制得单、双和多聚异丁烯基丁二酰亚胺。单丁二酰亚胺具有较好的低温分散性，多用于汽油机油和APICC级以下的柴油机油中(黄文轩等“润滑油与燃料添加剂手册”P，25)。USP5062980公开了一种多阶梯形的丁二酰亚胺润滑油添加剂，该专利所用的后反应试剂为多元酸(如已二酸和羟基酸，如乙醇酸)。USP4234435公开了一种润滑油添加剂，该添加剂是由聚丁烯二酸(酐)与多烯多胺或多元醇反应，然后再与一种或多种后反应试剂反应制得，所说的后反应试剂包括环氧化合物，环硫化合物或硼酸以及对苯二甲酸，该专利提到了聚丁烯分子上丁二酸(酐)的取代度至少为1.3，但未提及后反应试剂的加入方式，也不控制最终产物的羰基数与多烯多胺的摩尔比。

上述各篇已有技术虽然不同程度地应用了后反应技术，提高了丁二酰亚胺型分散剂的分散能力和抗橡胶溶涨能力，但没有提及提高热氧化稳定性问题。更没有提到能同时满足低温分散性和热氧化稳定性问题。通常只有满足高的氮含量才具有很好的低温分散性，如单丁二酰亚胺，其氮含量高，低温分散性较好，但热氧化稳定性较差，而多丁二酰亚胺，具

有很好的热氧化稳定性，但其氮含量低，低温分散性也不理想。

本发明的目的是提供一种不仅具有较高的氮含量和良好的低温分散性，而且具有很好的热氧化稳定性的改进的丁二酰亚胺无灰分散剂。

本发明的另一目的是提供一种改进的丁二酰亚胺无灰分散剂的制备方法。

本发明是通过下述方案实现的：将具有相同或两种不同分子量的烃基酰化剂与多烯多胺反应制得烃基酰胺和酰亚胺的混合物，再与1~3种具有交联作用的含羰基化合物的后反应试剂反应制得本发明无灰分散剂，后反应试剂采用分步加入的方式，所得丁二酰亚胺无灰分散剂具有聚异丁烯分子上丁二酸(酐)的取代度为1.3~2.0、最终产品的羰基数与多烯多胺的摩尔比为4~7：1等特点。

通过改变聚异丁烯的分子量、可以得到两种不同的无灰分散剂产品。

第一种无灰分散剂，其主要特征是：

(1)聚异丁烯酰化剂中的聚异丁烯数均分子量M_n=1500~2500，分子量分布M_w/M_n=2.0~7.0，其中M_w为重均分子量；

(2)聚异丁烯分子上丁二酸(酐)的取代度为1.3~2.0、取代度表示每个聚异丁烯分子上丁二酸(酐)的个数；

(3)最终产物的羰基数与多烯多胺的摩尔比为4~7：1；

(4)该分散剂的红外光谱特征吸收峰的波数为1643cm^{-1}。

第二种无灰分散剂，其主要特征是：

(1)聚异丁烯酰化剂中有两种不同分子量的聚异丁烯，

M_{n1}=1500~2500，M_{w1}/M_{n1}=2.0~7.0，

M_{n2}=500~1000，M_{w2}/M_{n2}=2.0~3.0；

M_{n1}、M_{w1}、以及M_{n2}、M_{w2}分别表示两种聚异丁烯的数均分子量和重均分子量；

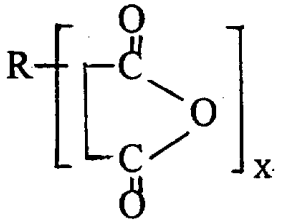
(2)聚异丁烯分子上丁二酸(酐)的取代度为1.3~2.0；

(3)最终产品的羰基数与多烯多胺的摩尔比为4~7：1；

(4)该分散剂的红外光谱特征吸收峰的波数为1643cm^{-1}。

本发明所说无灰分散剂的制备方法的主要特点是后反应试剂采取分步加入方式，其制备步骤如下：

(1)将具有相同或两种不同分子量的烃基酰化剂

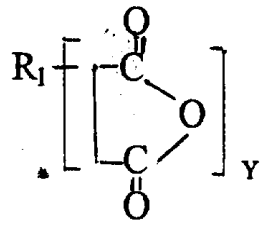


(Ⅰ)，在反应介质存在下，在N_2气保护下，分别与多烯多胺$H_2N(CH_2)_n[NH(CH_2)_n]_m$(Ⅱ)在100~250℃最好是100~200℃反应2~10小时，生成中间产物(烃基酰胺和酰亚胺的混合物)，酰化剂中的羰基数与多烯多胺的摩尔比为3.6~5.5：1，Ⅰ与反应介质之重量比为0.5~1.5：1，Ⅰ式中R为聚异丁烯，X=1.3~2.0、为取代度；Ⅱ式中n=2、3；m=1~4；

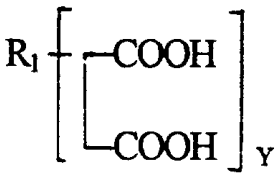
所说的反应介质选自甲苯、二甲苯、矿物油中的一种，当使用不同分子量的烃基酰化剂时，两种酰化剂必须分别与多烯多胺反应。

(2)将步骤(1)制得的中间产物与1~3种具有交联作用的含羰基化合物的后反应试剂(Ⅲ)在100~250℃、最好是130~200℃，

在氮气保护下反应4~8小时，后反应试剂采取分步加入方式，后反应试剂的加入量控制在最终产物中羰基数与多烯多胺的摩尔比为4~7: 1，III是选自二元酸、烃基取代二元酸或烃基取代多元酸之一或其混合物，所说的二元酸为丁二酸(酐)或马来酸(酐)；所说的烃基取代二元酸为聚异丁烯基丁二酸(酐)，聚异丁烯的数均分子量M_n=500~1000；所说的烃基取代多元酸具有下述结构：



(IV)、或



(V)，

IV、V式中、R_1为聚丁烯，其数均分子量M_n=500~1000，Y=1.3~2.0，为取代度。

由于本发明所说的酰化剂为具有高取代度的聚异丁烯丁二酸(酐)，因而步骤(1)制得的中间产品不同于使用一般酰化剂制得的中间产品，主要表现在本发明中间产品具有较高的分散能力和增粘能力，又由于采用分步加入具有交联作用的后反应试剂的方式，从而进一步提高了产品的分散能力，增粘能力和热氧化稳定性。

本发明制得的无灰分散剂是一种具有多阶梯结构的烃基酰胺和烃基酰亚胺的混合物，其流动性非常好，这也是因为后反应试剂是采用分步加入方式所致，一次加入后反应试剂，不利于阶梯结构的形成，而是一种网状结构，其流动性差。

本发明制得的丁二酰亚胺无灰分散剂与常规丁二酰亚胺无灰分散剂相比，不仅具有较高的氮含量和良好的低温分散性，而且热氧化稳定性好，热分解温度高。

下面的实施例将对本发明作进一步说明。

本发明实例中各项指标的分析方法及计算方法：

1.皂化值分析方法：SY 2604－77。

2.氮含量分析方法：SH/T 0224。

3.分子量分析方法(M_n、M_w、和M_w/M_n)：SH/T 0108－92。

4.润滑油添加剂起始分解温度：用差式扫描量热仪进行测试(DSC法)。

5.斑点试验：通过斑点试验说明润滑油添加剂的分散能力。用炭黑作分散物质，在50℃在滤纸上展开，然后测量扩散圈和油圈的比值，比值愈大，说明低温分散能力愈好。

6.取代度 $X=\dfrac{M_n\times \text{皂化值}}{112200-96\times \text{皂化值}}$，

M_n－聚异丁烯数均分子量。

实例1

在三口瓶中，加入60克聚异丁烯丁二酸酐(按照USP4234435所述方法制备，聚异丁烯基数均分子量$M_n=1500$，$M_w/M_n=7.0$，皂化值106毫克KOH/克，$X=1.6$)和60克150SN基础油(大连石化公司)，加热至100℃搅拌均匀，加入5.45克四乙烯五胺(日本进口分装，上海试剂公司供应站)，在氮气保护下升温至170℃反应5

小时，制得中间产品A_1，该中间产品的羰基数与四乙烯五胺摩尔比为4：1。

取80克A_1和0.4克马来酸酐(工业纯。天津泾河化工厂)在氮气保护下于150℃进行反应，马来酸酐在3小时内分三次加完，每次加入马来酸酐是总量的1/3，总共反应6小时，制得本发明产品PA_1，该产品中，羰基数与四乙烯五胺的摩尔比为4.5：1，其起始分解温度和低温分散性能见表1。

实例2

在三口瓶中，加入70克聚异丁烯基丁二酸酐(M_n=2300，M_w/M_n=2.8，皂化值=61毫克KOH/克，X=1.3)和70克150SN基础油，在搅拌下加热至130℃，然后加入2.7克四乙烯五胺在氮气保护下升温至170℃反应5小时，得中间产品A_2，该中间产品的羰基数与四乙烯五胺摩尔比为5.3：1。

取110克A_2和0.7克马来酸酐在氮气保护下于150℃进行反应，马来酸酐分三次加完，共反应6小时，制得本发明产品PA_2，该产品的羰基数与四乙烯五胺的摩尔比为6.8：1，其起始分解温度和低温分散性能见表1。

实例3

按照USP 4234435所述方法制备中间产品A_3。

在三口瓶中，加入161克聚异丁烯丁二酸酐(M_n=2000，M_w/M_n=2.0，皂化值=83毫克KOH/克，X=1.6)和161克150SN基础油，随后加热至150℃搅拌均匀，再加入10.2克四乙烯五胺，在氮气保

护下升温至170℃反应5小时，得中间产品A_3，其羰基数与四乙烯五胺摩尔比为4.4: 1。

取116克A_3和1.10克马来酸酐在氮气保护下于150℃进行反应，马来酸酐在3小时内分三次加完，总共反应6小时，制得本发明产品PA_3，该产品的羰基数与四乙烯五胺的摩尔比为5.3: 1，其起始分解温度和低温分散性能见表1。

比较例1

按照USP 4234435所述方法制备对比产品PA_4。

取116克A_3与6.4克对苯二甲酸(市售，化学纯)混合，在氮气保护下加热至150－160℃反应3小时，制得对比产品PA_4，其起始分解温度和低温分散性能见表1。

实例4

在三口瓶中，将60克聚异丁烯丁二酸酐(M_n=1000，皂化值=139.5毫克KOH/克，X=1.4)和60克150SN基础油混合搅拌，加热至140℃，随后加入7.0克四乙烯五胺，在氮气保护下升温至170℃反应5小时，制得中间产品B_1，其羰基数与四乙烯五胺摩尔比为4: 1。

在三口瓶中，加入6300克聚异丁烯基丁二酸酐(M_n=2000，M_w/M_n=2.0，皂化值=101毫克KOH/克，X=2.0)和6300克150SN基础油，在搅拌下混合均匀，并加热至150℃，随后加入589.4克四乙烯五胺，在氮气保护下升温至170℃反应5小时，得中间产品A_4，其羰基数与四乙烯五胺摩尔比为3.6: 1。

将中间产品B_1、A_4各取50克混合均匀，并加热至150℃，然后在氮气保护下在3小时内分三次加入三种后反应试剂，第一次加入马来酸酐0.6克，第二次加入6.6克聚异丁烯丁二酸酐(锦州石油化工公司生产，M_n=1000、X=1)，第三次加入5.6克聚异丁烯多丁二酸酐(M_n=1000，皂化值=147毫克KOH/克，X=1.5)，反应于150℃进行，共反应6小时，制得本发明产品PA_5，该产品的羰基数与四乙烯五胺摩尔比为5.3: 1,其起始分解温度和低温分散性能见表1。

由表1可以看出:

(1)本发明无灰分散剂与常规丁二酰亚胺无灰分散剂相比，不仅具有较高的氮含量和良好的低温分散性能，而且热氧化稳定性很好，热分解温度高，如本发明无灰分散剂PA_1、PA_2、PA_3、PA_5，不仅其起始分解温度均高于290℃、而且低温分散性能好，氮含量也较高。而市售丁二酰亚胺L_{61}，虽然有较好的低温分散性和较高的氮含量，但该产品热氧化稳定性差，起始分解温度只有282℃，市售丁二酰亚胺产品L_{62}，虽然具有很好的热氧化稳定性，其起始分解温度达294℃，低温分散性也可以，但其氮含量低，只有0.85%。

(2)由两种不同分子量的烃基酰化剂与多烯多胺反应制得中间产品(A_4+B_1)，再与三种后反应试剂反应制得的本发明分散剂PA_5，虽然该产品的低温分散性和氮含量与其中间产品A_4差异不大，但其起始分解温度却提高将近10℃。

(3)后反应试剂的种类及其加入方式也非常重要，如本发明分散剂PA_3和对比产品PA_4虽然都是使用同一中间产品A_3(按照USP 4234435所述方法制备的)，但本发明PA_3所用后反应试剂

是马来酸酐，而且是采用分步加入方式，由此制备的PA_3虽然低温分散性与中间产品A_3相比差异不大，但其热氧化稳定性明显提高，起始分解温度由288℃提高到290℃。氮含量也有所提高，由1.08%提高到1.18%。而按照USP 4234435所述方法制备的PA_4，其热氧化稳定性，低温分散性以及氮含量与中间产品A_3相比，没有明显差异。

为了进一步确定本发明无灰分散剂与常规丁二酰亚胺无灰分散剂的结构差异，用美国NicoLet公司MaGna－750型红外光谱仪对本发明样品PA_3，中间产品A_3以及市售产品L_{62}进行了红外光谱测试。测试结果见图1－3。

图1为本发明PA_3的红外光谱图，图2为中间产品A_3的红外光谱图，图3为市售产品L_{62}的红外光谱图。

由图1－3可以看出：本发明产品PA_3在1643cm^{-1}位置有一较强的特征吸收峰，中间产品A_3没有这种特征吸收峰，市售产品L_{62}的特征吸收峰为双峰，在1643和1604cm^{-1}位置。

表1

实例编号	样品编号	起始分解温度(℃)	斑点	氮含量(%)
1	PA_1	290	53	1.54
2	PA_2	290	50	1.05
3	PA_3	290	52	1.18
比较例1	PA_4	288	50	1.06
4	PA_5	292	49	1.58
	A_3	288	52	1.08
	A_4	283	51	1.59
	市售L_{61}	282	52	1.05
	市售L_{62}	294	49	0.85

说 明 书 附 图

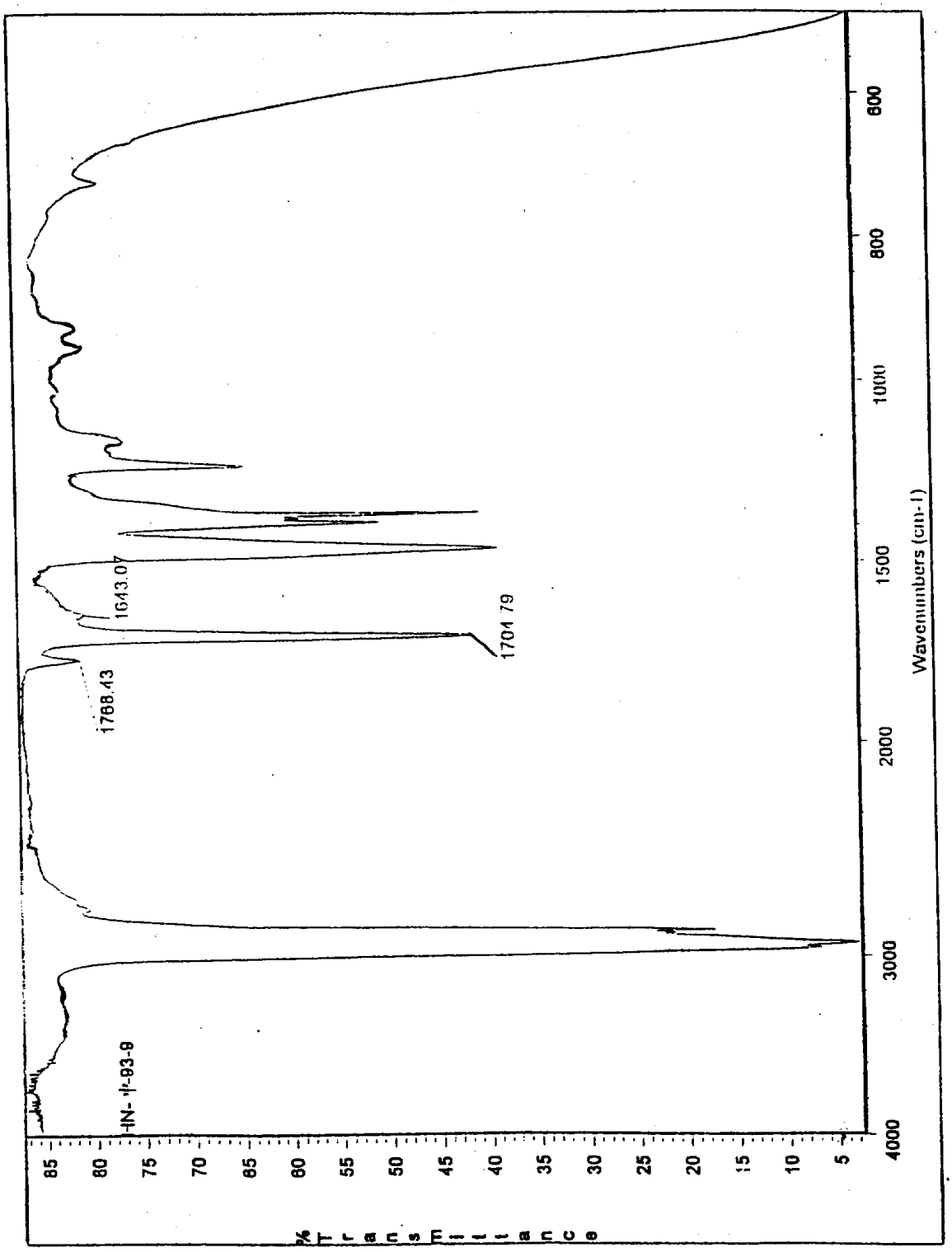


图 1

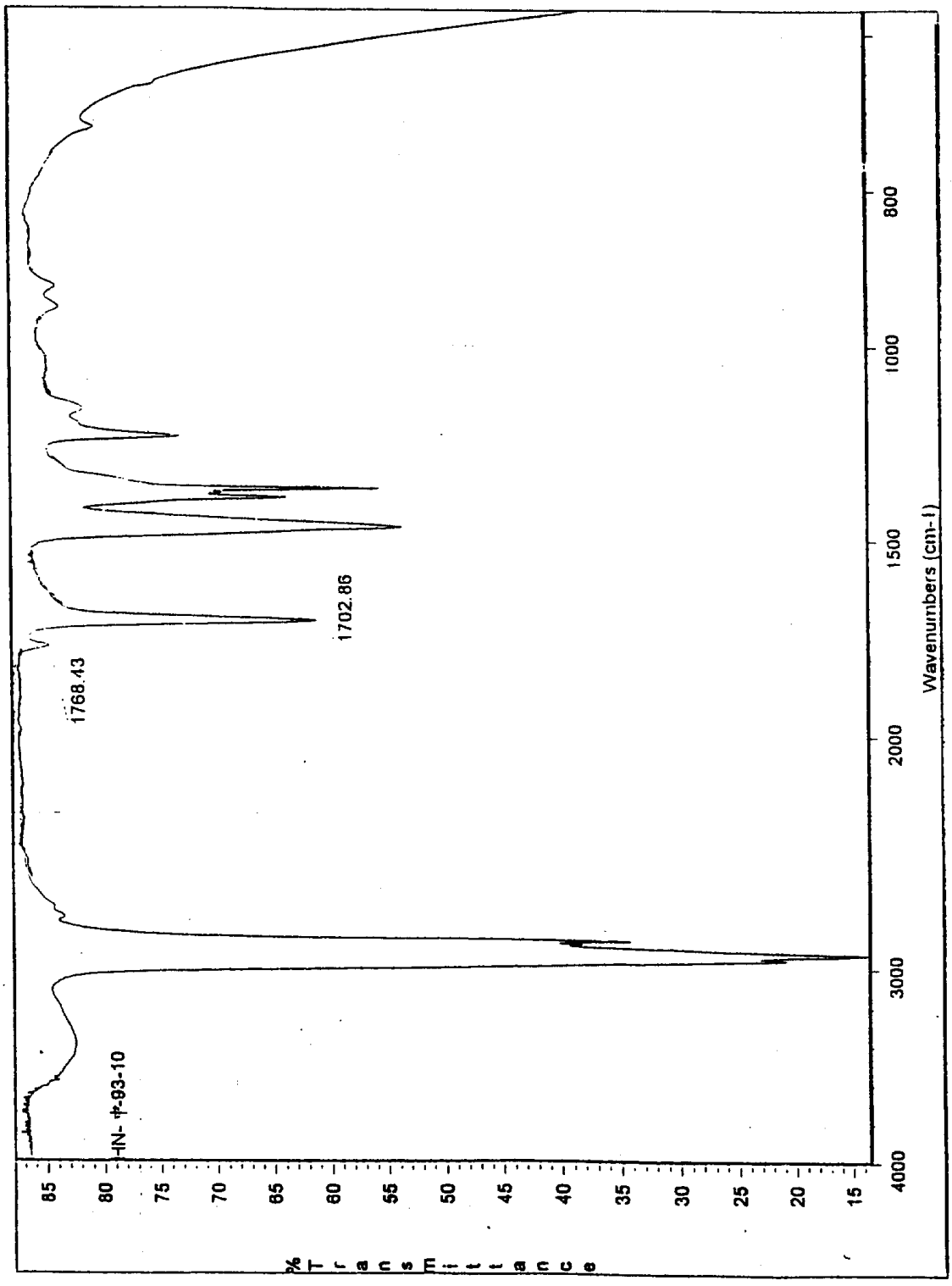

HN-中-93-10
1768.43
1702.86
%Transmittance
Wavenumbers (cm-1)
4000
3000
2000
1500
1000
800
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15

图 2

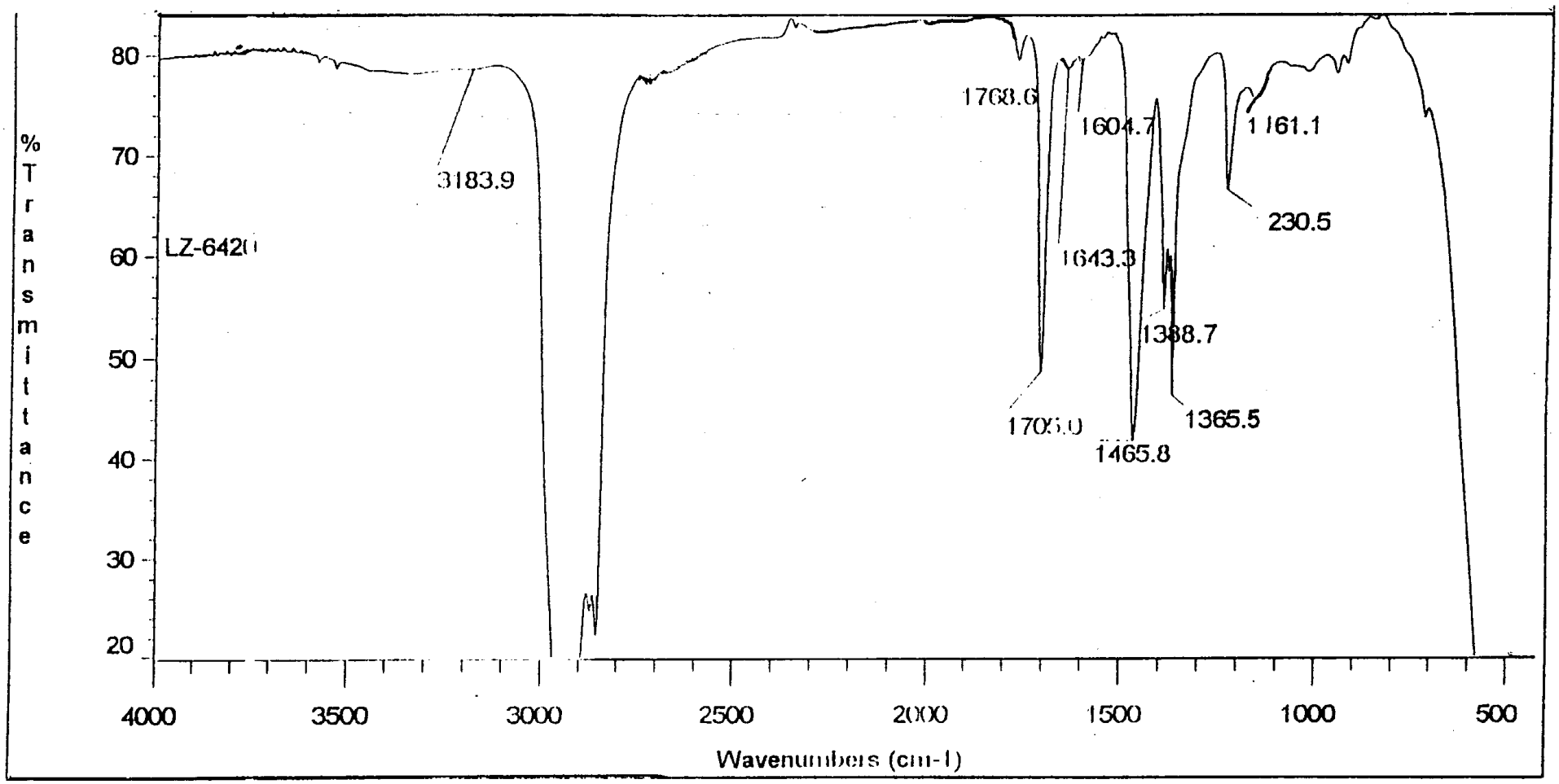

%Transmittance
80
70
60
50
40
30
20
LZ-6420
3183.9
1768.6
1604.7
1161.1
230.5
1643.3
1388.7
1705.0
1365.5
1465.8
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumbers (cm-1)

图3