

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C10M 143/00 (2006.01)

C08F 8/10 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510129464.3

[45] 授权公告日 2008年7月23日

[11] 授权公告号 CN 100404656C

[22] 申请日 2005.12.8

[21] 申请号 200510129464.3

[30] 优先权

[32] 2004.12.9 [33] US [31] 11/007346

[73] 专利权人 雅富顿公司

地址 美国弗吉尼亚州

[72] 发明人 J·S·布拉德利 M·A·丹尼洛

宋润秀 A·F·法甘

[56] 参考文献

US6107257A 2000.8.22

US4863623A 1989.9.5

US4144181A 1979.3.13

US5182041A 1993.1.26

US4160739A 1979.7.10

审查员 旭 昀

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭广迅 李连涛

权利要求书 1 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

接枝的官能化烯烃聚合物分散剂及其用途

[57] 摘要

提供新颖的高度接枝的官能化烯烃聚合物，该聚合物包括下述方法的反应产物，所述方法包括在自由基引发剂存在下使酰化剂与包括数均分子量为约 5,000 - 约 100,000 的烯烃聚合物和稀释剂的混合物反应以提供酰化的烯烃聚合物，将该酰化的烯烃聚合物进一步与多元胺反应以提供接枝的官能化烯烃聚合物分散剂。还提供包含高度接枝的官能化烯烃聚合物的润滑油浓缩物和组合物及其用途。

1. 由下述方法制备的接枝的官能化烯烃聚合物分散剂，所述方法包括在自由基引发剂存在下使酰化剂与包括数均分子量为 20,000-100,000 的烯烃聚合物和稀释剂的混合物反应以提供酰化的烯烃聚合物，将该酰化的烯烃聚合物进一步与多元胺反应以提供接枝的官能化烯烃聚合物分散剂，其中所述稀释剂选自 α -烯烃低聚物、高度精制溶剂中性基础油和它们的组合。

2. 一种添加剂浓缩物，以活性成分为基础其包含 20-90 wt%载体或稀释剂油和 3-45 wt%权利要求 1 的接枝的官能化烯烃聚合物。

3. 一种制备接枝的官能化烯烃聚合物分散剂的方法，其包括在自由基引发剂存在下使酰化剂与包括数均分子量为 20,000-100,000 的烯烃聚合物和稀释剂的混合物反应以提供酰化的烯烃聚合物，将该酰化的烯烃聚合物进一步与多元胺反应以提供接枝的官能化烯烃聚合物分散剂，其中所述酰化剂在选自开链脂族化合物；芳烃；脂环族烃；酮或这些物质的任意组合的挥发性溶剂不存在下接枝。

接枝的官能化烯烃聚合物分散剂及其用途

技术领域

本发明涉及当用于润滑油组合物时用作改进的分散剂的高度接枝的官能化润滑剂添加剂。

背景技术

本领域包含许多关于在润滑油组合物中使用聚合物添加剂的公开文献。进一步衍生以在润滑油组合物中提供双功能性能的乙烯-丙烯共聚物和乙烯- α -烯烃非共轭二烯三元共聚物举例说明了这类油添加剂。

美国专利 4089794 公开了乙烯共聚物，其衍生自乙烯和一种或多种 C_3 - C_{28} α -烯烃溶液，由烯属不饱和羧酸材料接枝，随后进行与多官能材料的反应，该多官能材料与羧基反应，如多元胺、多元醇、或羟基胺，该反应产物在润滑油中用作污泥和清漆控制添加剂。

美国专利 4137185 公开了用于润滑剂的乙烯共聚物添加剂的稳定化酰亚胺接枝物。

美国专利 4146489 公开了接枝共聚物，其中主链聚合物是含有 C-乙烯基-吡啶或 N-乙烯基吡咯烷酮接枝单体的油溶性乙烯丙烯共聚物或乙烯-丙烯-二烯改性的三元共聚物，以提供用于润滑油的分散剂 VI 改进剂。

美国专利 4320019 公开了由乙烯和 C_3 - C_8 α -单烯烃的共聚体与烯属羧酸酰化剂的反应制备的多用途润滑添加剂，以形成酰化反应中间体，该中间体然后与胺反应。

美国专利 4340689 公开了接枝官能有机基团到乙烯共聚物或乙烯-丙烯-二烯三元共聚物上的方法。

美国专利 4357250 公开了通过“烯”反应，随后与一元胺多元胺混合物反应的共聚物和烯烃羧酸的反应产物。

美国专利 4382007 公开了通过使多元胺衍生的分散剂与氧化的乙烯-丙烯聚合物或乙烯-丙烯二烯三元共聚物反应制备的分散剂-VI 改进剂。

美国专利 4144181 公开了用于燃料和润滑剂的聚合物添加剂，该

添加剂包括与多元胺、多元醇或羟基胺反应并最后与烷芳基磺酸反应的接枝乙烯共聚物。

美国专利 5932525 教导了包括低饱和基本原料、小于 3 质量%无灰分散剂和粘度改进剂的多等级润滑油。

美国专利 5427702 公开了混合的乙烯 α 烯烃共聚物多官能粘度改进剂。

美国专利 4863623 教导了多官能烯烃共聚物 VI 改进剂。

美国专利 5075383 公开了制备分散剂和抗氧剂烯烃共聚物添加剂的方法，其中由于机械剪切伴随共聚物的分子量降低完成自由基接枝。

美国专利 5556923 公开了加合的衍生的 EPR 或 EPDM 的油溶液。

接枝的官能化烯烃聚合物是润滑领域所需要的，该聚合物可以采用更方便和/或有效的方式合成，同时提供可与目前商业接枝的烯烃共聚物相比或甚至优于它的性能。

发明内容

本发明的新颖的高度接枝的官能化烯烃聚合物包括下述方法的反应产物，该方法包括在自由基引发剂存在下使酰化剂与包括数均分子量为约 5,000-约 100,000 的烯烃聚合物和非挥发性稀释剂，如聚 α 烯烃低聚物和/或溶剂中性基础油的混合物反应，以提供酰化的烯烃聚合物，将该酰化的烯烃聚合物进一步与胺反应以提供接枝的官能化烯烃聚合物分散剂。

在特定的实施方案中，在选自开链脂族烃、芳族烃、脂环族烃和酮的溶剂不存在下使酰化剂与烯烃聚合物反应。

在特定的实施方案中，在选自烷烃、芳族烃、含有苯核的芳族化合物和饱和环状烃的溶剂不存在下将酰化剂接枝到烯烃聚合物上。

烯烃聚合物，优选是烯烃共聚物，与非挥发性稀释剂如聚 α 烯烃 (PAO)低聚物、溶剂中性油、严格精制的基础油的混合使得可以由一种组分降低烯烃聚合物的粘度，该组分不干扰在烯烃聚合物上的接枝或其它官能化反应并可保留在最终的产物中而不影响它的功能，使得可以避免使用低沸点加工溶剂，该低沸点加工溶剂必须在制造期间除去。这显著降低了挥发性有机化合物(VOC)的忧虑和与制造接

枝烯烃聚合物相关的处理要求。

也提供本发明的新颖润滑剂组合物,该组合物包含润滑粘度的油和有效量的高度接枝的官能化烯烃聚合物,形式为添加剂浓缩物或最终的润滑剂。也提供本发明的润滑油组合物,该组合物包含主要数量的润滑粘度的油和少量上述的接枝的官能化烯烃聚合物。这些润滑剂组合物可用于润滑齿轮、发动机、传动装置和其它机械设备和组件。

还提供一种润滑内燃机的方法,包括向该内燃机的曲轴箱中加入上述的润滑油组合物。还提供一种润滑内燃机传动装置的方法,包括采用上述的润滑油组合物润滑该传动装置。

具体实施方式

提供新颖的高度接枝的官能化烯烃聚合物,该聚合物是下述方法的反应产物,该方法包括使包含聚合物基材和非挥发性稀释剂的混合物反应,该聚合物基材包括乙烯和一种或多种 C_3-C_{23} α -烯烃的聚合物;采用酰化剂接枝聚合物基材以提供中间体产物;真空汽提某些挥发性组分;和使中间体产物胺化。采用此方式,提供了高度接枝的官能化烯烃聚合物产物。通过在具有润滑粘度的油中稀释新颖的高度接枝的官能化烯烃聚合物提供润滑剂组合物。润滑剂组合物可以有益地用作分散剂。

聚合物基材原材料

用于本发明的酰化烯烃聚合物包括乙烯和 C_3-C_{23} α -烯烃和非必要的非共轭二烯或三烯的共聚物或三元共聚物,在其上接枝烯属不饱和羧酸类反应物到 0.3-0.75 个羧基每 1000 数均分子量单位(Mn)的水平。

用于本发明一个实施方案的聚合物基材原材料优选包括乙烯和一种或多种 C_3-C_{23} α -烯烃的共聚物。乙烯和丙烯的共聚物是最优选的。代替丙烯以形成聚合物或与乙烯和丙烯结合使用以形成三元共聚物的其它 α -烯烃包括 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯和苯乙烯; α,ω -二烯烃如 1,5-己二烯、1,6-庚二烯、1,7-辛二烯;支链 α -烯烃如 4-甲基丁烯-1,5-甲基戊烯基-1 和 6-甲基庚烯-1; 及其混合物。

制备聚合物基材的方法也如描述于例如美国专利 4863623, 5075383, 和 6107257, 该描述在此引入作为参考。

可用于本发明实践的宽范围烯烃聚合物包括含有小含量第三单体的共聚物和/或烯烃聚合物。例如，通常称为共聚体的更复杂聚合物基材可以使用第三组分制备。通常用于制备共聚体基材的第三组分是选自非共轭二烯和三烯的多烯烃单体。非共轭二烯组分在链中含有 5-14 个碳原子。优选，二烯单体的特征为在它的结构中存在乙烯基并且可包括环状和双环化合物。代表性的二烯包括 1,4-己二烯、1,4-环己二烯、二环戊二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、1,5-庚二烯和 1,6-辛二烯。多于一种二烯的混合物可用于共聚体的制备。用于制备三元共聚物或共聚体基材的优选非共轭二烯是 1,4-己二烯。三烯组分在链中含有至少两个非共轭双键和至多约 30 个碳原子。用于制备本发明共聚体的典型三烯是 1-亚异丙基-3 α ,4,7,7 α -四氢茚、1-亚异丙基二环戊二烯、二氢-异二环戊二烯和 2-(2-亚甲基-4-甲基-3-戊烯基)[2.2.1]双环-5-庚烯。

乙烯-丙烯或高级 α -烯烃共聚物可由约 10-70 mol% 乙烯和约 90-30 mol% C_3 - C_{23} α -烯烃组成，优选的摩尔比是约 25-65 mol% 乙烯和约 75-35 mol% C_3 - C_{23} α -烯烃，更优选的比例是 40-60 mol% 乙烯和约 60-40 mol% C_3 - C_{23} α -烯烃，最优选的比例是 45-58 mol% 乙烯和约 55-42 mol% C_3 - C_{23} α -烯烃。

上述聚合物的三元共聚物变体可包含约 0.1-1.0 mol% 非共轭二烯或三烯。例如，少量第三单体，如小于 0.15 mol%，或者描述为 0.5 wt% 的第三单体可以在聚合物基材中存在。

聚合物基材，即乙烯共聚物或三元共聚物是由凝胶渗透色谱和通用校准标准化测定的数均分子量为约 5,000-约 100,000 的油溶性线性或支化聚合物，优选的数均分子量为约 5,000-约 85,000 和更优选约 7,000-约 50,000。具有这些分子量的聚合物基材原材料通常不需要在加工期间剪切或降解以降低其值以便以所需的方式加工。

术语“聚合物”一般用于包括共聚物、三元共聚物、共聚体等。这些材料可包含少量其它烯烃单体，只要实质上不改变聚合物的基本特性。

用于聚合物基材混合物的非挥发性稀释剂

包括乙烯和一种或多种 C_3 - C_{23} α -烯烃的(共)聚合物的聚合物基材原材料倾向于在接枝和官能化工艺条件如在此所述的工艺条件下

是较粘的物质。将非挥发性稀释剂与烯烃聚合物预混合，形成均匀混合物。在最优数量下混合非挥发性稀释剂以改进和促进烯烃聚合物的酰化。使用的非挥发性稀释剂具有低硫含量。硫是干扰酰化反应的不需要的杂质。由于硫干扰排放控制系统，硫在最终的润滑剂配制剂中是不希望的。有效的稀释剂是石蜡材料，优选是饱和非支化石蜡精制基础油，最优选合成的 α -烯烃低聚物(在此也称为聚- α -烯烃或“PAO”)。当在酰化和胺化(和其它官能化)之前将烯烃聚合物与这样的 α -烯烃低聚物混合时，已经发现与没有稀释剂或含高硫稀释剂的相似加工的聚合物基材相比，最终的反应产物具有由透光率装置测量的改进的透明度。

在一个实施方案中，由 α -烯烃低聚物组成的稀释剂油通常包含小于约 50 ppm 的硫含量，和特别小于约 1 ppm 的硫含量，最特别不可检测数量的硫。饱和石蜡或合成 α -烯烃低聚物的低硫稀释剂油的可利用性使得可以反过来改进根据本发明的实施方案在它存在下制备的反应产物的透明度和质量。基础油在 100℃下的运动粘度(KV100)为约 1-100 厘沱(cSt)，特别为约 2-20 cSt，和更特别为约 2-5 cSt。

α -烯烃低聚物通常可包含例如 C₆ 或更高级 α -烯烃单体的催化低聚的产物。在一个实施方案中，用于制备低聚物的 α -烯烃单体主要是包含约 8-12 个碳原子的乙烯基烯烃(即 1-烯烃)如 1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯及其混合物。在一个特定的实施方案中， α -烯烃单体是 1-癸烯或主要包含 1-癸烯(例如至少 75 wt% 1-癸烯)的烯烃混合物。

在一个实施方案中，基础油包括低聚物产物，该低聚物产物由低聚物混合物组成，依赖于特定的 α -烯烃、催化剂和反应条件，该低聚物混合物包括变化数量的单体的二聚体、三聚体、四聚体、五聚体、和更高级低聚物。

可以通过除去或加入更高级或更低级低聚物进一步调节产物粘度以提供具有对于烯烃聚合物有用的粘度的组合物。例如，可以氢化低聚物以改进它们的耐氧化性。

制备 α -烯烃低聚物的合适催化剂包括弗里德尔-克拉夫茨(Friedel-Crafts)催化剂如 BF₃ 与促进剂如水或醇。生产合成油的可替换方法包括使用齐格勒催化剂形成乙烯基-烯烃的亚乙烯基二聚体，例如在美国专利 2695327 和 4973788 中所述，可以使用弗里德尔-克

拉夫茨催化剂进一步将该二聚体二聚成四聚体，如在美国专利 3576898 和 3876720 中所述。用于制备有用的二聚亚乙烯基烯烃的合适方法描述于例如 4172855 和 4973788 中。

在另一个实施方案中，基础油材料可以是由下述方式制备的合成油：异构化亚乙烯基烯烃以形成包含中间体的三取代烯烃，和然后在催化剂存在下使中间体与乙烯基烯烃反应以形成主要是亚乙烯基烯烃和乙烯基烯烃共二聚体，如在美国专利 5284988(Schaerfl, Jr. 等人)中所述，该描述在此引入作为参考。在一个特定的实施方案中，基础油由下述方式制备：异构化至少一部分亚乙烯基烯烃进料，例如包含约 4-30 个碳原子的乙烯基烯烃单体的二聚体，以形成优选包含至少 50 wt%三取代烯烃的中间体，和在催化剂存在下使中间体和乙烯基烯烃，例如包含约 4-30 个碳原子的乙烯基烯烃反应，以形成包含至少约 50 wt%中间体和乙烯基烯烃的反应产物的合成基础油。在一个实施方案中，三取代烯烃与乙烯基烯烃的摩尔比是约 20:1-约 1:20。

有用的 α -烯烃低聚物也可以商业获得。例子包括由 Chevron Phillips Chemicals 制造的 Synfluid PAO-4 和包括由 BP Petrochemicals 制造的 Durasyn 164。其它有用的 α -烯烃低聚物包括 IV 组基本原料。

稀释剂也可包括溶剂中性基础油，如 I 组、II 组、或 III 组基本原料，或其基础油共混物。稀释剂也可包括 α -烯烃低聚物和溶剂中性基础油的组合。

聚合物基材和非挥发性稀释剂的混合物

为了酰化，聚合物基材通常与有效数量的稀释剂组合以提供在 100℃下的最优运动粘度(KV100)为约 250-750 厘沲(cSt)，特别是约 1,200-3,500 cSt，和更特别是约 6,000-20,000 cSt 的混合物。混合物中稀释剂在 100℃下的运动粘度(KV100)为约 1-100 厘沲(cSt)，特别是约 2-20 cSt，和更特别是约 2-5 cSt。使用组合的聚合物基材和稀释剂如 α -烯烃低聚物组分和/或高度精制溶剂中性基础油的适当搅动或搅拌可以容易地形成均匀混合物。对于在此的目的，聚合物基材和 PAO 和/或高度精制溶剂中性基础油的混合物表示包括这些组分的无溶剂或基本无溶剂结合物。在接枝步骤期间反应混合物包括约 75-约 100

wt%的烯烃聚合物和至多 25 wt%的 α -烯烃低聚物或高度精制的溶剂中性基础油。

酰化剂-接枝单体

然后将接枝单体接枝到聚合物基材的聚合物主链上以形成酰化的乙烯(共)聚合物。合适的接枝单体包括烯属不饱和羧酸材料,如不饱和二羧酸酐和它们的对应酸。这些接枝单体的例子例如说明于美国专利 5837773 中,该描述在此引入作为参考。适于接枝到乙烯聚合物上的这些羧酸类反应物包含至少一个烯键和至少一个,优选两个羧酸或它的酸酐基团或可以通过氧化或水解转化成该羧基的极性基团。优选,羧酸类反应物选自丙烯酸类、甲基丙烯酸类、肉桂酸类、巴豆酸类、马来酸类、富马酸类和衣康酸类反应物。更优选,羧酸类反应物选自马来酸、富马酸、马来酸酐、或两种或多种这些物质的混合物。由于商业可获得性和反应容易,马来酸酐或其衍生物通常是最优选的。在不饱和乙烯共聚物或三元共聚物的情况下,优选是衣康酸或它的酸酐,因为它在自由基接枝工艺期间形成交联结构的倾向降低。

烯属不饱和羧酸材料典型地可提供为接枝的聚合物一个或两个羧基每摩尔反应物。即,甲基丙烯酸甲酯可为接枝的聚合物提供一个羧基每分子,而马来酸酐可为接枝的聚合物提供两个羧基每分子。

以一定数量将羧酸类反应物接枝到规定的聚合物主链上以提供 0.3-0.75 个羧基每 1000 数均分子量单位聚合物主链,优选 0.3-0.5 个羧基每 1000 数均分子量。例如,采用 6-15 个羧基每个聚合物链或 3-7.5 摩尔马来酸酐每摩尔聚合物接枝 Mn 为 20,000 的共聚物基材。采用 30-75 个羧基每个聚合物链或 15-375 摩尔马来酸酐每个聚合物链接枝 Mn 为 100,000 的共聚物。官能度的最小水平是达到最小令人满意分散性能所需的水平。

通常借助于自由基引发剂与适当的混合进行形成酰化的烯烃聚合物的接枝反应。接枝反应可以在接近大气条件(如绝对压力 14-16 lbf./in²)下进行。本发明使得可以使用更经济的工艺设备和控制布置。通过非挥发性稀释剂如 α -烯烃低聚物、PAO 或高精制溶剂中性基础油的接枝反应本体(mass)的粘度控制是重要的。反应本体通常包

含有效降低反应本体的粘度和允许聚合物基材在反应本体中形成均匀混合物而还不干扰接枝反应或损害反应产物的数量的非挥发性稀释剂。

作为与聚合物基材和稀释剂混合物的提供和使用相关的另一个优点，接枝聚合可以在烃挥发性溶剂不存在下进行，该溶剂包括另外常规用于此通用接枝反应的那些。对于在此的目的，“溶剂”表示能够溶解另一种物质而溶剂自身不与酰化剂反应的液体物质。可以根据本发明的实施方案省略的烃溶剂包括一般比在此所述的接枝和胺化反应的反应物更具有挥发性的溶剂，例如，在标准大气压条件(即大约 14.7 lb./in² 绝对压力)下沸点小于约 160℃的溶剂。可以省略的溶剂包括例如开链脂族化合物如 C₉ 或更低烷烃、烯烃和炔烃(如 C₅-C₈ 烷烃如己烷)；芳烃(如含有苯核的化合物如苯和甲苯)；脂环族烃如饱和环状烃(如环己烷)；酮；或这些物质的任意组合。在一个实施方案中省略在标准大气条件下沸点近似或小于壬烷的所有溶剂是理想的。在相当数量烃溶剂，如大约 15%-25% 己烷含量存在下进行一些常规的接枝反应。通过比较，在本发明的一个实施方案中，这些类型的这种溶剂在接枝反应本体中的总数量不超过其含量的 0.1 wt%。这显著降低本发明制造方法的总体 VOC 处理要求。获得的聚合物中间体的特征为在它的结构中无规地具有羧酸酰化官能度。

在形成酰化的(共)聚合物的本体方法中，将含有非挥发性稀释剂如 α -烯烃低聚物(PAO)的烯烃聚合物混合物加入到加工设备，如间歇反应器容器或连续平推流反应器中，加热到 150℃-400℃，并分别将烯属不饱和羧酸试剂和自由基引发剂共同加入到混合的聚合物基材中以进行接枝。反应通常在不进行足以降低乙烯聚合物分子量的剪切的混合条件下进行。间歇加工设备通常由氮气保护以防止聚合物的氧化。加工设备中的停留时间足以提供所需的酰化程度。稀释剂油，如溶剂中性基础油-I 组，高度精制的矿物质-II 组或 III 组，或合成润滑油可以非必要地在排放阶段之后加入到加工设备中以进一步稀释酰化的聚合物。

可用于将烯属不饱和羧酸材料接枝到聚合物主链的自由基引发剂包括过氧化物、氢过氧化物、过酸酯以及偶氮化合物并优选沸点大于 100℃和在接枝温度范围中分解以提供自由基的那些。这些自由

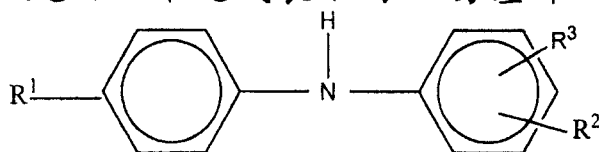
基引发剂的代表是偶氮丁腈、过氧化二枯基、2,5-二甲基己烷-2,5-双-叔丁基过氧化物和 2,5-二甲基己-3-炔-2,5-双-叔丁基过氧化物。引发剂的用量为约 0.005 wt%-约 1wt%，基于反应混合物的重量。

可以使用进行乙烯-烯烃(共)聚合物与烯属不饱和羧酸类试剂的反应，如卤代反应、热或“烯”反应或其混合方法的本领域已知的其它方法代替自由基接枝工艺。这样的反应方便地在矿物油或本体中通过在 250℃-400℃ 的温度下在惰性气氛下加热反应物进行，以避免自由基和氧化副产物的产生。当乙烯-烯烃聚合物包含不饱和度时，“烯”反应是优选的接枝方法。为达到本发明所需的高接枝水平，0.3-0.5 个羧基每 1000 Mn，可能必须在“烯”或热接枝反应之后或之前进行自由基接枝反应。

在接枝反应完成时，在对中间体接枝的产物进行进一步的官能化之前通常除去未反应的羧酸类试剂和自由基引发剂。可以从反应本体通过真空汽提消除未反应的组分，例如可以在搅拌下将反应本体加热到约 150-约 250℃ 的温度并施加真空足够的时间以除去挥发性未反应的羧酸类反应物和自由基引发剂成分。

胺化

使具有羧酸酰化官能团的聚合物中间体与多元胺化合物反应。多元胺化合物可以选自如在美国专利 4863623、5075383 和 6107257 中所述的多元胺化合物，该描述在此引入作为参考。在一个实施方案中，多元胺化合物是由如下通式表示的 N-芳基苯二胺：



其中 R¹ 是氢、-NH-芳基、-NH-芳烷基、-NH-烷基、或具有 4-24 个碳原子的支化或直链基团，它们可以是烷基、链烯基、烷氧基、芳烷基、烷芳基、羟基烷基或氨基烷基；R² 是 -NH₂、CH₂-(CH₂)_n-NH₂、CH₂-芳基-NH₂，其中 n 的数值为 1-10 并且 R³ 是氢、具有 4-24 个碳原子的烷基、链烯基、烷氧基、芳烷基、烷芳基。

用于本发明的特别优选的多元胺是 N-芳基苯二胺，更具体地是 N-苯基苯二胺，例如 N-苯基-1,4-苯二胺、N-苯基-1,3-苯二胺和 N-苯基-1,2-苯二胺。

优选多元胺仅包含一个伯胺基团以避免烯烃聚合物的偶合和/或胶凝化。

优选通过在惰性条件下加热聚合物基材的溶液并随后通常采用混合将多元胺化合物加入到加热的溶液中以进行反应而进行其上接枝了羧酸酐官能团的聚合物基材中间体与规定的多元胺化合物之间的反应。方便地采用在大气压条件下加热到 140-175℃ 的聚合物基材的溶液，同时在氮气保护下保持反应混合物。将多元胺化合物加入到此溶液中并在记录的条件下进行反应。

典型地，将多元胺化合物溶于表面活性剂中或采用表面活性剂溶解并加入到包含酐化的烯烃聚合物的矿物质或合成润滑油或溶剂溶液中。如在美国专利 5384371 中所述采用搅拌在惰性气体下在 120℃ -200℃ 的温度下加热此溶液，该文献的公开内容在此引入作为参考。方便地在搅拌的反应器中在氮气吹扫下进行反应。

可用于进行酐化的烯烃聚合物与多元胺的表面的表面活性剂包括但不限于具有以下特征的那些：(a)与矿物或合成润滑油相容的溶解度特性，(b)不改变油的闪点的沸点和蒸气压特性和(c)适于溶解多元胺的极性。合适类别的这种表面活性剂包括脂族和芳族羟基化合物与环氧乙烷、环氧丙烷或其混合物的反应产物。这种表面活性剂通常称作脂族或酚烷氧基化物。代表性例子是 SURFONIC®L-24-2、NB40、N-60、L-24-5、L-24-7(Huntsman Chemical Company), Neodol® 23-5 和 25-7(Shell Chemical Company)和 Terpitol®表面活性剂(Union Carbide)。优选的表面活性剂包括含有能够与酐化的烯烃聚合物反应的官能团，如-OH 的那些表面活性剂。

使用的表面活性剂数量部分依赖于它溶解多元胺的能力。在一个优选的实施方案中，以足以理论上与所有接枝的羧基反应的数量加入多元胺化合物。典型地，采有 5-40 wt% 多元胺的浓度。也可以单独加入表面活性剂代替以上讨论的浓缩物或除以上讨论的浓缩物以外单独加入表面活性剂，使得最终的添加剂中表面活性剂的总量是 10 wt% 或更小。

也可以在胺化反应之后对酐化的烯烃聚合物进行颜色稳定化，如通过使过量伯胺与 C₇-C₁₂ 烷基醛(如壬醛)反应。例如，可以采用以约 0.2-约 0.6 wt% 的数量加入的烷基醛试剂在与用于胺化反应相似的温

度和压力的条件下进行反应约 2-约 6 小时。

润滑组合物和用途

可以采用任何方便的方式将本发明的高度接枝的官能化烯烃聚合物产物引入润滑油。因此，可以通过在所需的浓度水平下在润滑油中分散或溶解该聚合物而将高度接枝的多官能烯烃聚合物直接加入润滑油。进入润滑油的这种共混可以在室温或高温下进行。或者，可以将高度接枝的官能化烯烃聚合物与合适的油溶性溶剂/稀释剂(如苯、二甲苯、甲苯、润滑基础油和石油馏出物)共混以形成浓缩物，并随后共混浓缩物与润滑油以获得最终的配制剂。这样的添加剂浓缩物典型地包含(在活性成分(A.I.)基础上)约 3-约 45 wt%，且优选约 10-约 35 wt%高度接枝的官能化烯烃聚合物添加剂，典型地约 20-90 wt%，优选约 40-60 wt%基础油，基于浓缩物重量。

本发明的高度接枝的官能化烯烃聚合物产物在润滑油组合物中具有主要效用，该组合物采用其中溶解或分散添加剂的基础油。这样的基础油可以是天然的、合成的或其混合物。适用于制备本发明润滑油组合物的基础油包括通常用作火花点火和压缩点火内燃机，如汽车和卡车发动机、船舶和铁路柴油发动机等的曲轴箱润滑油的那些。也通过在通常用于和/或适于用作动力传输流体、重负荷液压流体、动力操纵流体等的基础油中采用本发明的添加剂混合物达到有利的结果。齿轮润滑剂、工业油、泵油和其它润滑油组合物也可得益于在其中引入本发明添加剂混合物。

这些润滑油配制剂通常包含提供配制剂中要求的特性的另外添加剂。在这些类型的添加剂中包括另外的粘度指数改进剂、抗氧化剂、阻蚀剂、洗涤剂、分散剂、倾点下降剂、抗磨剂、防沫剂、破乳剂和摩擦改进剂。所有的测试均基于 SAE 5W-30 完全配制的客车发动机油。

在润滑油配制剂的制备中，通常的实践是引入在烃油，如矿物润滑油、或其它合适溶剂中 10-80 wt%活性成分浓缩物形式的添加剂。

在形成最终润滑剂，如曲轴箱发动机油中，通常这些浓缩物可以采用 3-100，例如 5-40 重量份润滑油每重量份添加剂包(package)稀释。浓缩物的目的当然是使各种材料的处理较不困难和棘手以及促进在最终共混物中的溶解或分散。因此，高度接枝的官能化烯烃聚

合物通常以 10-50 wt% 浓缩物，例如在润滑油馏分中的形式使用。

本发明的高度接枝的官能化烯烃聚合物通常以含有润滑油基本原料的混合物使用，该混合物包括具有润滑粘度的油，该油包括天然润滑油、合成润滑油及其混合物。

天然油包括动物油和植物油(如蓖麻油、猪油)、液体石油及链烷、环烷和混合链烷-环烷型的加氢精制、溶剂处理或酸处理的矿物润滑油。衍生自煤或页岩的润滑粘度的油也是有用的基础油。用于本发明的合成润滑油包括任何数目通常使用的合成烃油的一种，该合成烃油包括但不限于聚- α -烯烃、烷基化芳族化合物、烯化氧聚合物、共聚体、共聚物及其衍生物，在此末端羟基通过酯化、醚化等改性，二羧酸酯和硅基油。

本发明进一步涉及改进车辆燃料经济性和燃料经济耐用性的方法，其中该方法包括在车辆的曲轴箱中加入和操作上述的润滑油组合物。

同样，考虑延长车辆中润滑剂排液间隔的方法。该方法包括在车辆的曲轴箱中加入和操作上述的润滑油组合物。

也考虑改进润滑油低温性能的方法。该方法包括结合具有润滑粘度的油与高度接枝的官能化烯烃聚合物。

可以后处理本发明的高度接枝的官能化烯烃聚合物以赋予具体润滑剂应用必须或需要的另外性能。后处理技术是本领域公知的并包括硼酸化、磷酸化和马来酸化。

下列实施例举例说明本发明的高度接枝的官能化烯烃聚合物的制备。

实施例

实施例 1

采用如下方式制备高度接枝(0.37 个羧基/1000 Mn)的官能化分散剂。

1. 接枝 EP-聚合物

数均分子量大约为 5,000-20,000 的乙烯-丙烯(EP)共聚物(CP80K EP-聚合物, Crompton)用作反应原材料，该原材料在 100°C 下在 100 N 基础油的稀溶液中 32 wt% 下的运动粘度(KV100)为约 320-约 650 cSt。净 EP-聚合物在室温是高度粘稠的蜡状材料。净材料的 KV100

希望为约 35,000-100,000 cSt。将 110 磅 EP-聚合物和 12.2 磅在 100 °C 下约 4 cSt 的聚- α 烯烃低聚物(PAO-4, Chevron Phillips Chemicals) 加入反应器并使混合物保持在氮气气氛下。估测 EP-聚合物/聚- α 烯烃油混合物在 170 °C 下的 KV100 为约 1500 cSt。将 2.76 磅马来酸酐加入使到反应器容器中的混合物中并采用充分混合搅拌反应本体。将反应本体加热到 170 °C, 在该点加入 0.73 磅过氧化二枯基。将获得的反应本体在 170 °C 大气压下加热一小时。

测量总酸值(TAN)毫克当量酰化剂/克反应混合物。TAN 值用于估测接枝的酰化剂程度, 它也称为接枝度(DOG), 定义为接枝的酰化剂质量每 100 接枝的共聚物质量。在 0.19 毫克当量/克下测量 TAN。此 TAN 包括接枝和未接枝的酰化物质两者, 在反应混合物中加入的获得的酰化剂是 2.5 份马来酸酐每 100 份乙烯-丙烯共聚物。

2. 真空汽提

采用真空汽提除去未反应的马来酸酐和过氧化物副产物。将反应本体从 170 °C 加热到 230 °C。在搅拌下施加大于 28 英寸 Hg 真空计的真空(小于 1.8 英寸 Hg 绝对压力)一小时。

分离产物的总酸值(TAN)测量为 0.17 毫克当量/克且估测的 DOG 值是 1.6%。分离的接枝聚合物由凝胶渗透色谱测量的数均分子量为大约 5,000-30,000。

3. 胺化和颜色稳定化

将约 124 磅真空汽提过程的产物与 179 磅 100 N 基础油混合。将混合物的温度升高到 160 °C。当反应本体达到 160 °C 时, 搅拌下加入 4.23 磅 n-苯基-对苯二胺(NPPDA)和 8.24 磅乙氧基化的月桂醇。允许反应在 160 °C 氮气气氛下进行 42 小时。在搅拌下将 1.3 磅壬醛加入到剩余的反应本体中并在搅拌下允许获得的混合物在 160 °C 在氮气气氛下反应四小时。

取少量反应产物的单独样品用于分析, 包括如下内容: 在 100 °C 下的运动粘度(ASTM D445)得到 963 cSt。对聚合物溶液和提取的聚合物残余物进行的红外光谱分析显示形成了所需的聚合物琥珀酰亚胺。

4. 稀释

采用 11 磅 100 N 基础油稀释官能化反应产物组合物(317 磅), 提

供 KV100 为 705-885 cSt 的浓缩物。取少量反应产物的单独样品用于分析，包括如下内容：运动粘度(在 100℃下 cSt)(ASTM D445-95)得到 836 cSt；在 40℃下的运动粘度(ASTM D445)得到 22,300 cSt，色度(ASTM D1500)得到 3.0，颜色 Quest 光雾度得到 19；NTU 光雾度得到 22；和总氮(ASTM D5762)得到 0.214 wt%。

对于煤烟和污泥在柴油发动机中的分散，包含本发明的接枝的乙烯-丙烯聚合物分散剂的完全配制油(如实施例 1)达到显著和出乎预料的益处。

此粘度控制也可对润滑剂具有如下相应的益处：改进的泵能力、改进的磨损、改进的燃料经济性和延长排液应用中的改进。

尽管具体参考特定的方法和产物实施方案特别描述了本发明，但应该理解各种改变、改进和调整可基于本公开内容，并拟落在由如下权利要求限定的本发明的精神和范围内。