



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91111559.5

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C10M133/16

[45]授权公告日 1995年8月23日

[24]颁证日 95.6.4

[21]申请号 91111559.5

[22]申请日 91.12.10

[30]优先权

[32]90.12.12[33]GB[31]9027000.0

[73]专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 C·申克

[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 徐汝巽

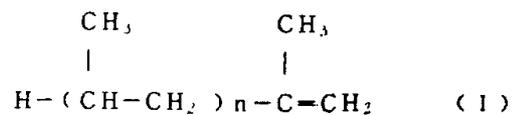
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 链烯基琥珀酰亚胺润滑油添加剂

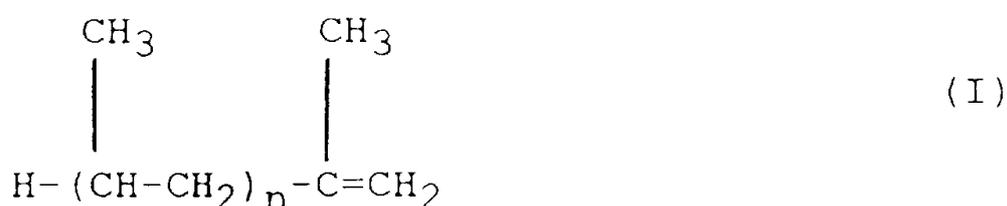
[57]摘要

本发明提供在润滑油组合物中用作分散添加剂的链烯基琥珀酰亚胺衍生物，其链烯基衍生自基本上为式 (I) 的无规立构低聚体，数均分子量 (M<sub>n</sub>) 为 700—5000，琥珀酸部分 / 无规立构丙烯低聚体的摩尔比为 1 : 1—1.5 : 1；琥珀酰亚胺衍生自 C<sub>1-50</sub> 胺。本发明也提供链烯基琥珀酰亚胺衍生物的制备方法和含这些衍生物的润滑组合物。



# 权利要求书

1. 一种在润滑油组合物中用作分散剂的链烯基琥珀酰亚胺衍生物的制备方法,该方法包括(a)将实际上如式 I 的无规立构丙烯低聚体



(式中  $n$  为 15—120,其数均分子量( $M_n$ )为 700—5000,)在 175—250°C 的温度下和马来酐/无规立构丙烯低聚体的摩尔比为 1 : 1—5 : 1 的条件下与马来酐进行反应以生产马来酸部分/无规立构丙烯低聚体摩尔比范围在 1 : 1—1.5 : 1 的琥珀酸化的丙烯低聚体; (b) 将得到的琥珀酸化的丙烯低聚体与  $C_{1-50}$  胺在 140—200°C 的温度下进行反应。

2. 权利要求 1 的方法,其中式 I 的无规立构丙烯低聚体的  $n$  为 15—70,数均分子量  $M_n$  为 700—3000。

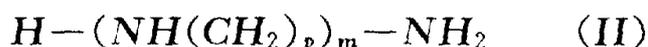
3. 权利要求 2 的方法,其中  $n$  为 20—60, $M_n$  为 900—2500。

4. 权利要求 1 或 2 的方法,其中琥珀酸部分/无规立构丙烯低

聚体的摩尔比为 1 : 1—1.3 : 1 的范围。

5. 权利要求 4 的方法,其中琥珀酸部分/无规立构丙烯低聚体的摩尔比为 1 : 1—1.2 : 1 的范围。

6. 权利要求 1 或 2 的方法,其中的胺是式 II 的多元胺:



式中  $m$  为 1—9,  $p$  为 2—4。

7. 权利要求 6 的方法,其中  $m$  为 3—5。

8. 权利要求 6 的方法,其中  $p$  为 2。

9. 权利要求 6 的方法,其中琥珀酸部分/胺的摩尔偶合比为 1 : 1—3 : 1。

10. 权利要求 1 或 2 的方法,其中至少 95%(重量)的无规立构丙烯低聚体是式 I 的低聚体。

11. 权利要求 1 或 2 的方法,其中用凝胶渗透色法测定的丙烯低聚体的  $M_w/M_n$  值为 2.5 或更低。

# 说 明 书

## 链烯基琥珀酰亚胺润滑油添加剂

本发明涉及链烯基琥珀酰亚胺衍生物、特别涉及在润滑油组合物中用作分散添加剂的衍生物，也涉及它们的制备和含这种衍生物的润滑组合物。

U . S . 3 , 1 7 2 , 8 9 2 公开的链烯基琥珀酰亚胺，用作润滑组合物的分散剂，它是链烯基琥珀酸酐和酞与至少约二分之一当量的亚乙基胺（如乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺和五亚乙基六胺）的反应产物，这些胺可用亚乙基二氯和氨进行反应而制得。链烯基琥珀酸酐和酞是用马来酸酐和分子量烯烃或氯代高分子量烯烃进行反应制备的。适合的烯烃的实例有聚乙烯、聚丙烯和聚异丁烯。聚异丁烯被认为是优先选择的，虽然在实施例 1 0 中聚丙烯基琥珀酸酯是用分子量约 9 0 0、含氯量为 4 % 的氯代聚丙烯与马来酸酐反应制备的。所得到的聚丙烯基琥珀酸酐与“多胺 H”（组成接近四乙基五胺的亚乙基胺混合物。其结构的聚丙烯基部分是没有指明的）。

U . S . 3 , 1 8 4 , 4 7 4 是涉及将链烯基琥珀酸（或最好是酸酐）与一多羟基原料和多胺进行反应形成的产物。此产物据说是在烃组合物中如燃料油、汽油以及特别是润滑油中用作分散剂和防锈添加剂。三种反应物最好是以约等摩尔的比例结合在一起。多羟基原料最好是聚亚烷基二醇，例如四亚乙基二醇，多胺最好是亚

乙基胺或亚丙基胺，例如四亚乙基五胺。链烯烃琥珀酸酐被描述为容易用马来酐与一末端有双键的有机化合物反应制备的，此有机化合物最好是 $C_2 - C_5$ 的单烯烃，通常具有分子量约为700—3000，例如约为800—1300的聚合物。聚合物最好是聚异丁烯，没有给出其它聚合物例。U.S. 3, 184, 474显然假设这样的聚合物将在其末端具双键，但没有给出分析以证明用于实施例中的聚异丁烯的真正结构。类似地，也没有给出聚合方法的配方以确保聚合物将在其末端含有双键。

U.S. 3, 445, 386公开了含聚丙烯基琥珀酰亚胺、酰胺、咪唑啉和咪唑烷的润滑组合物，其中聚丙烯基衍生自分子量约为500至3000、最好是约800至1400的聚丙烯，是作为清洁剂的。琥珀酰亚胺产物也已公开，用作燃料添加剂。琥珀酰亚胺产物是用聚丙烯和马来酐或酸反应制成的，形成相应的聚丙烯基琥珀酸化合物，再与酰胺或胺咪唑啉或咪唑烷进行反应。适合的酰胺和胺咪唑啉和咪唑烷是用亚烷基多胺和一元羧酸或醛或酮进行反应制备的。没有给出聚丙烯基结构。

主要含相同构型的重复结构单元的链结构聚合物称之为全同立构聚合物；主要含相间构型的重复单元的聚合物称之为间同立构聚合物；链结构显示无规则的重复单元构型的聚合物称之为无规立构聚合物。全同和间同聚合物具有固定的X—射线衍射图，具有与非晶形无规立构聚合物极不相同的物理性质。

V. G. Ostroverkhov等人在“succinimide and oxazoline additives

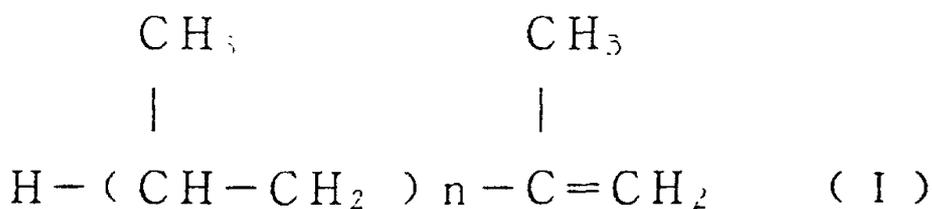
based on propylene oligomers”  
[ N e f t e p e r e r a b , N e f t e r k h i m  
( K i e v ) , 3 1 , 3 2 - 3 6 ( 1 9 8 6 ) ] 中公开了链烯基琥珀酸酐的制备,其方法是用丙烯低聚体,最好是分子量大于700的低聚体与马来酐在10%的二甲苯和小量苯甲酰氯存在下于230℃反应12小时。所得到的链烯基琥珀酸酐再与二亚乙基三胺反应生成具有清洁剂/分散剂性质的双琥珀酰亚胺润滑油添加剂。所给的质子核磁共振谱表明丙烯低聚体(是用温和条件用基于三氯化铝的催化剂制备的)含有两种类型的C=CH<sub>2</sub>和少数的C=CH结构。但是根据碘值测定的双键数远大于考虑分子质量的值由PMR(质子核磁共振)谱计算出来的双键数。这一现象可用四取代的C=C的存在来解释。丙烯低聚体和马来酐反应产物的活性物含量给于表II,其范围为38.9%至65.7%。

V. M. Bludilin等人在“Improving the technology of preparing alkenyl succinic anhydrides in the production of succinimide additives” (Soversh Tekhnol Proia-va Prasadok 69-75, Kiev, “Nauk dumbka”, 1976)中公开了琥珀酰亚胺添加剂。链烯基琥珀酰亚胺衍生物或它们的酸酐和多胺的制备,作为发动机油的无灰清洁添加剂。在链烯基琥珀酸酐的制备中,特别是用分子量为900-1200的无规立构聚丙烯

与来马酸酐的自由基反应，用过氧化物为引发剂，所用的过氧化物如过氧化苯甲酰、偶氮双异丁腈和过氧化二叔丁基，用过氧化二叔丁基达到了最大的转化率。其中没有指出所用的无规立构聚丙烯的详细分子结构，但值得注意的是在上述自由基反应中无规立构聚丙烯的转化度最大值（图 1）为 53%。

现已惊人地发现，使用选择类型的无规立构丙烯低聚体可以制备非常有效的润滑油链烯基琥珀酰亚胺分散添加剂，其活性物含量惊人地提高。

本发明因而提供在润滑油组合物中用作分散添加剂的链烯基琥珀酰亚胺衍生物，其链烯基衍生自无规立构丙烯低聚体，基本上具有如下的化学式：



式中 n 的范围为 15—120，其数均分子量（M<sub>n</sub>）范围为 700—5000；琥珀酸部分与无规立构丙烯低聚体之摩尔比为 1：1 至 1.5：1；琥珀酰亚胺衍生自 C<sub>1-50</sub> 胺。

无规立构丙烯低聚体的数均分子量（M<sub>n</sub>）的测定是用其与臭氧的定量反应，假设每一低聚体链含有一个双键，本领域技术人员将会很快了解。

无规立构丙烯低聚体的 M<sub>n</sub> 上限值 5000 是由于分子量大于

5000时，由无规立构丙烯低聚体制备链烯基琥珀酰亚胺衍生物因为其粘度水平而发生处理上的问题； $M_n$ 的下限值700是因低分子量产物作为分散剂的效果较差。

链烯基最好是衍生自式 I 的无规立构丙烯低聚体，式中  $n$  为 15 至 70， $M_n$  为 700—3000；较优先选择的是  $n$  为 20 至 60、 $M_n$  为 900—2500。

根据本发明，本发明的链烯基琥珀酰亚胺衍生物可以用这样的方法来制备，该方法包括 (a) 将上所限定的无规立构丙烯低聚体与马来酐反应，(b) 将所得到的琥珀酸化的丙烯低聚体与  $C_{1-50}$  胺反应。

如果需要，步骤 (a) 可按类似于上所讨论的 U.S. 3,172,892 的方法进行。另外，步骤 (a) 也可用自由基反应进行，例如类似于上所讨论的 V.M. Bludilin 等人的方法进行。

但是，最好是用无规立构丙烯低聚体在 175—250°C、最好是 190—235°C、特别是 200—235°C 的温度下与马来酐直接反应。马来酐/无规立构丙烯低聚体的摩尔比为 1:1 至 5:1、最好是 1.2:1 至 4:1、特别是 1.5:1 至 3.6:1。

步骤 (b) 可以在 140—200°C、最好是 160—180°C 的温度范围内非常方便地进行。

步骤 (a) 产物的琥珀酸部分/无规立构丙烯低聚体的摩尔比 (琥珀化比  $r$ ) 可以用下式迅速计算出来：

$$r = \frac{M_n \times AV}{20 \times AM - AV \times 98}$$

式中：

$M_n$  = 无规立构丙烯低聚体数均分子量

$AV$  = 反应产物的酸值 (meq/g)

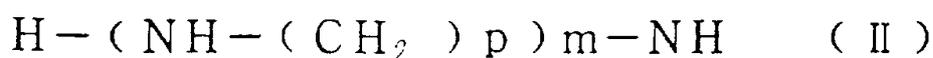
$AM$  = 反应产物中的活性物 (W%)

“活性物”指带有羧酸基团的丙烯低聚体，由此可知，未反应的丙烯低聚物不能贡献  $AM$ 。

琥珀酸部分/无规立构低聚体摩尔比最好是 1 : 1 至 1 . 3 : 1、特别是 1 : 1 至 1 . 2 : 1。

本发明也提供由马来酐与上所限定的基本上是式 I 的无规立构丙烯低聚体反应而制备的琥珀酸化的丙烯低聚体中间体。这种中间体就是上述步骤 (a) 的产物。

本发明所采用的  $C_{1-50}$  胺可以是支链或非支链的饱和脂肪族一级或二级胺，并且最好是高级多胺，如亚烷基多胺，其中几个氮原子是由 2 至 4 个碳原子的亚烷基连接起来的。因此所用的胺最好是一下式的多胺。



式中m为1—9，最好是3—5；p为2—6，最好是2。

优先选择的多胺的实例包括三亚乙基四胺（TETA）、四亚乙基五胺（TEPA）和五亚乙基六胺（PEHA）。这些产品的商品来源，为通常使用操作方便，常含有不同的多胺混合物，以一种或多种产品为主。

琥珀酸部分/胺的摩尔偶合比最好是1：1至3：1，特别是1.5：1至2.5：1。

优先选择至少90%（重量）、最好是95%（重量）的无规立构丙烯低聚体是式（I）的低聚体。

其数均分子量（ $M_n$ ）和重均分子量（ $M_w$ ）可用凝胶渗透色谱法加以适合的校正测定的，以便测得 $M_w/M_n$ 比。 $M_w/M_n$ 是指示分子量分布宽度的测量。聚烯烃的 $M_w/M_n$ 值常常落入1.5—4.0的范围。对于制备本发明的琥珀酰亚胺衍生物的无规立构丙烯低聚体，由凝胶渗透色谱法测定的 $M_w/M_n$ 最好是3.0或更低，特别是2.5或更低。

这样的无规立构丙烯低聚体可以方便地利用作为催化剂的双（环戊二烯基）锆化合物（例如二氯双（环戊二烯基）锆和甲基铝恶烷（methylaluminumoxane）以特别是类似于EP-A-268214中对比实例1的方法或通常按EP-A-69951所述的方法制备的。

本发明惊人地发现，在本发明方法中于步骤（a）使用无规立构丙烯低聚体而事先不需除催化剂残留物的洗涤是很有利的。步骤（a）所得到的产品和副产品比之事先经除催化剂残留物洗涤的低

聚体所得到的产品和副产品更加清洁并且更容易处理。

本发明的亚烷基琥珀酰亚胺衍生物的首要应用是作为润滑油添加剂，虽然它们可以加入象汽油之类的烃燃料。因此本发明进一步提供一种润滑油组合物，它包括主要比例的润滑油和较小比例（最好是0.1—10%（重量）、特别是0.5—5%（重量））的上述琥珀酸衍生物（以总组成量计算）。用于这种组合物的润滑油可以是天然源、矿物源或合成源的润滑油。天然源的润滑油包括动、植物油，如蓖麻油；矿物源油包括原油、页岩或煤的润滑油馏份，此馏份可经过某种处理，如粘土—酸、溶剂或氢化处理，合成源润滑油包括本技术领域所知的合成烃聚合物、变性烯化氧聚合物和酯润滑剂。这些润滑油最好是火花点火或压缩点火发动机的曲轴箱润滑油，但也包括液压润滑剂、金属加工液、自动变速液。润滑油组合物可含本技术领域已知的其他的各种添加剂，如粘度指数改进剂，例如异戊二烯或丁二烯之类的二烯的线形或星形聚合物或者这样的二烯与任意取代的苯乙烯的共聚物。这些共聚物是适合的嵌段共聚物，并最好是氢化至大部分的烯烃不饱和度成为饱和状态。其他的添加剂包括分散剂V.I.改进剂，如那些基于嵌段共聚物或聚甲基丙烯酸酯的改进剂，耐待压/抗磨添加剂如二硫代磷酸钠或二硫代磷酸锌，抗氧化剂，磨擦改良剂或含金属的清洁剂如酚盐、磺酸盐、烷基水杨酸盐、环烷酸盐，所有的这些清洁剂都可以是高碱性的。

本发明的润滑组合物有极好的分散力性质。

本发明的润滑组合物用在润滑基油中混合添加剂浓缩物来制备

是适合的。这种浓缩物通常包括作为溶剂/稀释剂的润滑油和一种或多种浓缩形式的添加剂。因此本发明进一步提供一种润滑油浓缩物，这种润滑油浓缩物包括上述的润滑油和琥珀酰亚胺衍生物，其量为浓缩物总量的10—80%（重量）。

本发明将下面的说明实例进一步得到说明。

#### 实例1—4

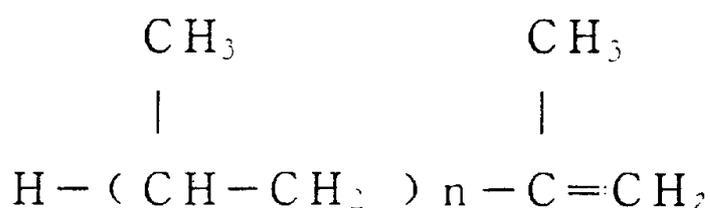
##### 无规立构丙烯低聚体的制备和特性

按照与臭氧定量反应以每分子含有一个双键为基础测定的分子量（ $M_n$ ）1070（1）、1455（2）、1710（3）和2130（4）的无规立构丙烯低聚体的制备是用类似于EP—A—268,214对比实例1中公开的方法制备的，使用不同的反应温度达到不同的分子量，加入甲醇以终止反应，但甲基铝恶烷/二氯化双（环戊二烯）锆的摩尔比为1500：1而不用EP—A—268,214对比实例1中的600：1。

过滤出所得到的低聚体，不需除去灰分即可使用。

用凝胶渗透色谱法（GPC）测定的 $M_w/M_n$ 值均为2.5或以下。低聚体分子结构的测定是用 $C_{13}$  NMR。每一情况的 $C_{13}$  NMR谱都显示只有两种类型的饱和碳原子，即 $=CH$ （ $\delta = 111.4$  ppm）和 $-C(CH_3)=$ （ $\delta = 144.4$  ppm），后者的甲基（ $\delta = 22.2$  ppm）是可清楚辨识出来的，因而指示式 $-C(CH_3)=CH_2$ 中存在的端亚乙烯基，由核磁共振谱可以得出至少有95%的聚合链具有这种端基。核磁共

振谱合理地显示了很好限定了的链上的CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>和CH碳原子峰和聚合链末端很好地限定了的正丙基碳原子(参见 Tsutsui等, Polymer, 1989, vol. 30, 428-431)。因而低聚体基本上均为下式:



用上述无规立构低聚体 1 和 4 进行对照, 先有技术中的低聚体, 例如以商品无规立构丙烯低聚体“AMOCO 9013”(商标) ex Amoco 为代表, 是一无色液体、闪点 93 °C, 比重 0.86, 99 °C 时粘度 65-80 mm<sup>2</sup> / s (ASTMD 445), 分子量为 900 (Mn), 是高度支化和异构化的。“AMOCO 9013”的 C<sub>13</sub> NMR 谱有复杂的多重峰信号, 烯属碳原子的 δ = 117-141 ppm, 链碳原子的 δ = 7-52 ppm, 指明在低聚体链中烯属双键的位置实际上是紊乱的。

## 实例 5-7

### 无规立构丙烯低聚体与马来酐的反应

在一装有折流板、涡轮搅拌器、回流冷凝器、氮气入口、探温

器和电热套的玻璃反应器中将无规立构丙烯低聚体1 (1685 g, 1.57 mol) 和马来酐 (MALA) (461 g, 4.71 mol) 在一起于回流温度 200 °C 下加热 4 又 1/2 小时。真空蒸馏除去未反应的马来酐。残留物冷却至室温 (20 °C), 用庚烷稀释至约 50% (重量), 过滤除去不溶物。蒸发掉庚烷, 得到清亮的黄色粘液产物 (1728 g), 活性物含量为 94.2% (重量), 酸值为 1.74 毫克当量/克 (meq/g)。此分析数据指出摩尔 MALA/摩尔丙烯低聚体的琥珀化比率为 1.1。

活性物含量的测定是在氧化铝柱上以乙醚为洗脱剂将非活性物质从所需的活性物中分离出去。酸值测定是用氢氧化钠水溶液进行电位计滴定溶于甲苯/甲乙酮/叔丁醇/水的混合液中的称量的产品。

用无规立构丙烯低聚体3 和4 重复实例 5 的方法。结果示于表 I。

表 I

实例	低聚体	摩尔低聚体	摩尔 MALLA	反应时间 (Hr)	产 品		
					活性物含量 (%w)	酸 值 (meq/g)	琥珀酸 化比率
5	1	1.57	4.71	4.5	94.2	1.74	1.1
6	3	0.72	2.32	7	93.3	1.07	1.05
7	4	0.73	2.2	24	92.9	0.93	1.1

实例 7 的产品是清澈的红色粘性液体；反应 7 小时后的反应混合物样品的活性物含量为 81.7% (重量)

## 对比实例A

---

按实例5的方法将“AMOCO 9013”无规立构丙烯低聚体(2089.8g, 2.61mol)和马来酐(768g, 7.84mol)进行反应。7小时后取反应混合物的样品,表明分离产品中的活性物含量仅为47.3%(重量)。经总反应时间24小时后的分离产品(为清澈红色粘状液体)的活性物含量为62.4%(重量),酸值为1.38meq/g,指示琥珀化率为1.0摩尔MALA/摩尔丙烯低聚体。在所需产品的分离中滤出的不溶物是黑色焦油状物质,其量为产品反应混合物的4.3%(重量)。

## 实例8

---

### 无规立构低聚体与马来酐的反应

在一0.5升容积的不锈钢高压釜中,在搅拌下将无规立构丙烯低聚体3(309.8g, 0.18mol)与马来酐(61.3g, 0.62mol)在一起加热1小时至235℃,并维持在该温度另7小时。产品(331.5g)按实例5的方法分离,测得其活性物含量为98%(重量)、酸值为1.41meq/g,琥珀化比率为1.3摩尔MALA/摩尔丙烯低聚体。

## 实例 9

---

### 无规立构丙烯低聚体与马来酐的反应

按实例 5 类似的方法将无规立构丙烯低聚体 2 ( 73 . 8 g , 0 . 0507 mol ) 与马来酐 ( 17 . 8 g , 0 . 18 mol ) 在一起反应, 但将反应混合物维持在 200 °C 10 小时。产品 ( 65 . 8 g ) 如实例 5 进行分离 ( 过滤过程中得到总产品量的 2 . 1 % ( 重量 ) 的米黄色粉末, 系不溶副产品 ), 测得其活性物含量为 95 . 2 % ( 重量 ), 酸值为 1 . 29 me g / g , 琥珀化比率为 1 . 05 摩尔 MALA / 摩尔丙烯低聚体。

## 实例 10

---

### 无规立构丙烯低聚体 ( 经洗涤 ) 与马来酐的反应

将无规立构丙烯低聚体 2 ( 107 g , 0 . 073 mol ) 溶于正庚烷 ( 350 ml ) , 得到的溶液相继以氢氧化钠甲醇液 ( 3 . 3 g 于 100 ml ) 和水 ( 2 × 100 ml ) 洗涤。将一部分所得的纯化低聚体 ( 86 g , 0 . 06 mol ) 如实例 9 与马来酐 ( 20 . 7 g , 0 . 21 mol ) 进行反应。最后得到的分离产品为浅棕色物质 ( 过滤得到总产品的 1 . 4 % ( 重 ) 的黑色焦油状物质, 为副产品 ), 测得其活性物含量为 95 . 1 % ( 重量 ), 酸值为 1 . 32 me g / g , 琥珀化比率为 1 . 1 摩尔 MALA / 摩

尔丙烯低聚体。

## 实例 11-17

### 琥珀酸化的丙烯低聚体与胺的反应

在一装有折流板、涡轮搅拌器、滴液漏斗、迪安-斯达克 (Dean and Stark) 分水器、氮气入口、探温计和电热套的玻璃反应器中将实例 5 中的琥珀酸化的丙烯低聚体 (1505.2 g) 加热至 180 °C, 滴加三亚乙基四胺 (TETA) (100.6 g), 历时 1 小时。在 180 °C 继续反应另 3 小时, 除去反应过程中产生的水。反应完毕, 将残余物冷至室温, 得到所需的琥珀酰亚胺产品呈琥珀色粘性液体, 测得其活性物含量为 93.5% (重量), 残余酸值为 0.02 meq/g, 总氮含量为 2.22% (重量), 基本氮含量为 1.07% (重量)。

活性物含量和酸值按实例 5 的方法测定。总氮含量的测定使用元素分析器 (Carlo-Erba), 基本氮的测定是按 ASTM D2896-73 法用电位计酸滴定。

重复实例 11 的方法, 用实例 5, 6, 7, 8 的琥珀酸化丙烯低聚体与不同的胺进行反应。用对比实例 A 中的琥珀酸化丙烯低聚体以相应的步骤进行反应。结果示于表 II。

表 II

实 例	琥珀化的丙 烯低聚体 (S P O)	重 量 S P O ( g )	股	重 量 股 ( g )	S P O 股 (摩尔: 摩尔)	产 品			
						活性物 含 量 (%w)	残余酸值 meq/g	氮含量	
								总 量 (%w)	基 本 量 (%w)
11	5	1505.2	TETA	100.6	2.0:1	93.5	0.02	2.22	1.07
12	5	77.6	TETA	6.92	1.5:1	94.7	0.07	2.82	1.49
13	5	104.2	TEPA	8.55	2.0:1	91.9	0.02	2.79	1.54
14	6	66.8	TEPA	4.56	1.5:1	95.6	0.01	2.25	1.28
15	6	1165	PEHA	87.5	2.0:1	95.4	0.04	2.25	1.38
16	7	1458.3	PEHA	76.5	2.5:1	93.1	0.02	1.63	0.82
17	8	99.5	TEPA	6.97	2.0:1	98.1	0.02	2.35	1.25
Comparative B	Comparative A	2047.3	TETA	103.4	2.1:1	64.2	0.06	1.55	0.68

T E T A = 三亚乙基四胺

T E P A = 四亚乙基五胺

P E H A = 五亚乙基六胺

需要特别注意的是，对比实例A的琥珀酸化的丙烯低聚体产品的活性物含量（62.4%重量）要比实例5—10的产品活性物含量（均大于92%（重量））低得多。相应地，对比实例B的琥珀酰亚胺产品的活性物含量（64.2%（重量））比实例11—17的琥珀酰亚胺产品的活性物含量（均大于91%（重量））低得多。

## 实例18

---

### 试验

---

将实例11—17和对比实例B的琥珀酰亚胺产品分别加入“HVI60”（100℃时粘度为4.4—4.9mm<sup>2</sup>/s（ASTM D2270）的清亮高粘度指数基油）基油稀释至活性物含量为50%（重量），将所得到的浓缩物进行下述试验：

（i）炭黑分散度试验（CBDT）（British Rail/publication BR669:1984）。

将含二烷基二硫磷酸锌、高碱性烷基水杨酸钙和VI改性剂的整套市售配方的SAE 15W40中东润滑油（Middle East Lubrication oil）的各样品加入上面所得到的浓缩物，使得到含琥珀酰亚胺产品的油，其活性物浓度为1%（重量）。在每一油样中再加入3%（重量）的炭黑，用

Ubbelohde粘度计测定60℃时的运动粘度增加(百分率)。如果结果较低,则说明性能较好。所得到的绝对值决定于所用炭黑的活性表面积,因此应用相同的炭黑样品进行对比系列试验。

(ii)含氟弹性体密封相容性试验(FSCT)。

将各浓缩物加入润滑油,使得到浓度为1.5%(重量)的活性物(琥珀酰亚胺产品),按DIN53504的方法、特别是Daimler Benz规范DB6615的方法测试与氟弹性体密封材料的相容性,确定抗张强度(TS)降低百分率和断裂伸长度(EB)。试验结果决定于所用的密封材料,因此应用同一批密封材料进行对比系列试验。

试验结果示于表Ⅲ

表 III

琥珀酰亚胺 产品实例	CBDT (%)			FSCT			
				TS%		EB%	
	a	b	c	d	e	d	e
1 1	226	-	-	29	-	27	-
1 2	128	-	-	50	-	44	-
1 3	108	-	-	42	-	39	-
1 4	195	-	-	26	-	30	-
1 5	164	-	-	23	-	24	-
1 6	-	-	26	-	8	-	7
1 7	183	-	-	26	-	21	-
对比实例 B	-	100	-	-	20	-	13
“SAP 220”	205	98	30	44	27	45	26

“SAP 220”为市售聚异丁烯衍生的二琥珀酰亚胺无灰分散剂。

a、 b、 c 代表使用不同炭黑样品的试验系列。

d、 e 代表使用不同封批的氟弹性体密封材料的试验系列

## 实例 1 9

---

### 发动机试验

---

将含实例 1 1 的琥珀酰亚胺产品的浓缩物混合在 A P E S G / C D 润滑油中，其量使得到 2 . 5 % ( 重量 ) 的活性物 ( 琥珀酰亚胺产品 ) ， A P E S G / C D 含有包括高碱性水杨酸盐清洁剂、 V I ( 粘度指数 ) 改进剂、 锌基抗磨添加剂和聚甲基丙烯酸类倾点抑制剂的整套添加剂配方约 1 3 % ( 重量 ) 。将所得到的油按 Sequence V E A S T M ( 如 “ Sequence V E test procedure ” ， 7 t h draft dated 1 9 t h May 1 9 8 8 ; A S T M Monitoring Centre , 4 4 0 0 , 5 t h Avenue , P i t t s b u r g h , U S A 所述 ) 进行评定。

为做比较，对比实例 B 的琥珀酰亚胺产品和市售聚异丁烯衍生的二琥珀酰亚胺无灰分散剂 “ S A P 2 2 0 ” 以相同的活性物浓度进行了类似的评定。试验结果示于表 I V 。

表 IV

分散剂	发动机试验		
	AES	AEV	ACW英寸 $\times 10^{-3}$ ( $M \times 10^{-6}$ )
实例 1 1	9.23	5.55	2.91 (74)
对比实例 B	4.47	3.93	0.51
“SAP 220”	6.81	3.83	3.05 (77.5)

AES = 发动机平均油泥

0 - 10 级

10 代表无油泥或积炭

AEV = 发动机平均积炭

ACW = 平均凸轮凸角磨损

## 实例 2 0

### 发动机试验

按实例 1 9 中 Sequence VE 试验的类似方法进行，将含实例 1 5 和 1 6 的琥珀酰亚胺产品的浓缩物混入相同的 API SG/CD 润滑油中，其量使含 1 7 5 % (重量) 的活性物 (琥珀

酰亚胺产品)。

为了比较, 对市售聚异丁烯衍生的琥珀酰亚胺无灰分散剂“LZ 6418”在相同的活性物浓度下进行类似评价。试验结果示于表 V。

表 V

分散剂	发动机试验					
	AES	RCS	AEV	PSV	ACW英寸×10 (m×10)	
实例15	9.43	9.35	5.49	6.39	0.67	(17.0)
实例16	9.36	9.29	5.81	6.56	0.92	(23.4)
实例16*	9.22	9.26	5.45	6.83	7.98	202.7
LZ 6418	6.05	2.39	4.36	7.06	2.65	(67.3)

\*琥珀酰亚胺产品浓度为1.25% (重量) (而非1.75%) 活性物。

AES = 发动机平均油泥

0—10级, 10代表  
无油泥或积积

R C S = 摇杆盖油泥

A E V = 发动机平均积炭

P S V = 汽缸裙积炭

A C W = 平均凸轮凸角磨损

## 实例 2 1

---

无规立构丙烯低聚体与马来酐的自由基反应。

按类似于无规丙烯低聚体 1 至 4 的方法制备分子量 ( $M_n$ ) 为 1 2 0 (用臭氧进行定量测定) 无规立构丙烯低聚体, 经测定有相应的 C NMR 谱, 因而具有相应的分子结构。

按下述 V . M . Bludilin 等人的步骤经自由基反应制备了琥珀酸化的丙烯低聚体: V . M . Bludilin 等, Soversh . Tekhnol , Proiz - va Prisdok 69 - 75 , Kiev , " Nauk dumbka " , 1976 , " Improving the technology of preparing alkenyl succinic anhydrides in the production of succinimide additives " 。在装有折有流板、涡轮搅拌器、回流冷凝器、氮气入口、滴液漏斗和电热套的玻璃反应器中加入 50% (重量) 的分子量  $M_n$  1 1 2 0 的无规立构丙烯低聚体 ( 84 . 6 g 低聚体 , 0 . 0 7 5 mol ) 于二甲苯中的溶液和马

来酐 ( 7 . 4 g , 0 . 0 7 5 m o l ) , 将混合物搅拌加热至回流温度。将过氧化二叔丁基 ( 2 . 7 g , 0 . 0 1 8 m o l ) 于二甲苯 ( 6 4 g ) 中的溶液经滴液漏斗导入反应器, 历时 1 0 分钟。反应在回流温度继续进行, 同时连续搅拌 3 小时。于 1 8 0 ° C 和减压 ( 至 5 m m H g ) ( 6 6 6 p a . s ) 下蒸除二甲苯和未反应的马来酐。残留物溶于庚烷至 5 0 % ( 重量 ) 左右, 滤出不溶的副产品 ( 总产品的 0 . 8 % ( 重量 ) ) 。蒸除庚烷, 得到清澈灰黄色的粘性产品, 测及其活性物含量 ( 转化度 ) 为 7 1 . 6 % ( 重量 ) , 酸值 1 . 3 9 m e g / g , 指明琥珀化比率为 1 . 2 摩尔 M A L A / 摩尔丙烯低聚体。

### 对比实例 C

---

用实例 2 1 的方法将市售无规立构丙烯低聚体 “ A M O C O 9 0 1 3 ” ( 6 3 . 7 g , 0 . 0 8 m o l ) ( 为 5 0 % ( 重量 ) 二甲苯溶液 ) 与马来酐 ( 7 . 8 g , 0 . 0 8 m o l ) 和过氧化二叔丁基 ( 2 . 9 g , 0 . 0 2 m o l ) 在二甲苯 ( 6 2 g ) 中进行反应。不溶的副产品为总产品的 8 % ( 重量 ) , 所得到的清澈黄色粘性产品的活性物含量 ( 转化度 ) 为 4 0 % ( 重量 ) , 酸值为 1 . 2 2 m e g / g , 琥珀化比率为 1 . 4 5 摩尔 M A L A / 摩尔丙烯低聚体。

## 对比实例D

---

用实例21的方法将市售Mn 980的聚异丁烯“HYVIS 10”（商标）（86 g，0.088 mol）（为50%（重量）的二甲苯溶液）与马来酐（8.6 g，0.088 mol）和过氧化二叔丁基（3.9 g，0.027 mol）在二甲苯（90 g）中反应。不溶副产品为总产品的7.8%（重量），所得的清澈黄色粘性产品的活性物含量（转化度）为48.2%（重量）、酸值为1.2 me g / g，琥珀化比率为1.4摩尔MALA / 摩尔聚异丁烯。

对比实例C和D的转化度与V. M. Bludilin等人所得到的转化度相一致，其最大值为53%（重量）（对于“无规立构聚丙烯”）和58%（重量）（对于聚异丁烯）（图1），指明Bludilin等的聚丙烯和聚异丁烯与“AMOCO 9013”和“HYVIS 10”有类似的分子结构。相反，实例21中所得到的非常高的转化度74.4%（重量）指明实例21的Mn 1120的无规立构丙烯低聚体是明显地不同于Bludilin等所用的“无规立构聚丙烯”。