



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89104999.1

[51]Int.Cl⁵

C10M145/02

[45]授权公告日 1994年6月15日

[24]颁证日 94.4.1

[21]申请号 89104999.1

[22]申请日 89.5.27

[30]优先权

[32]88.5.27 [33]US[31]199,667

[32]88.6.3 [33]US[31]202,795

[73]专利权人 鲁布里佐公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 科克·埃莫森·戴维斯

加文·威廉·舒洛克

//(C10M 145/02, 101:00)

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

C10N 40:00

标事务所

代理人 吴大建

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 润滑油组合物

[57]摘要

本发明介绍了用于内燃机的润滑油配方(详见于本说明书)。在一具体实施方案中,本发明的润滑油组合物包含足量的上面的添加剂及在说明书中介绍的其它添加剂,以使此润滑油的各项性能符合新的 API 内燃机润滑油使用条件分类确定的 SG 的要求。

权 利 要 求 书

1. 一种用于内燃机的润滑油组合物,其中包括:

(A)至多约 97.99%(重)的润滑粘度的油,

(B)约 2—15%(重)的至少一种羧酸衍生物组分,它可通过(B-1)至少一种取代的琥珀酰化剂同每当量酰化剂约 0.70 至小于 1 当量的(B-2)反应而制得,(B-2)为至少一种胺化合物,其特征在于其结构中至少有一个 $HN<$ 基团,并且其中所说的取代的琥珀酰化剂由取代基和琥珀酰化基组成,而其中的取代基由聚链烯烃衍生而得,所述聚链烯烃的特征在于具有约 1300—5000 的 Mn 值和约 1.5—4.5 的 Mw/Mn 值,所述酰化剂的特征在于在它们的结构中每当量的取代基平均至少存在 1.3 个琥珀酰基,和

(C)约 0.01%—2%(重)的至少一种碱性的磺酸或羧酸的碱金属盐。

2. 根据权利要求 1 的润滑油组合物,其中含约 2.5%—15%(重)的羧酸衍生物组分(B)。

3. 根据权利要求 1 的润滑油组合物,其中含约 3—15%的羧酸衍生物组分(B)。

4. 根据权利要求 1 的润滑油组合物,其中以每当量酰化剂同约 0.75—0.95 当量的胺化合物(B-2)反应。

5. 根据权利要求 1 的润滑油组合物,其中(B-1)中 M_n 值约为 1500—5000。

6. 根据权利要求 1 的润滑油组合物,其中(B-1)中 M_w/M_n 值约为 2.0~4.5。

7. 根据权利要求 1 的润滑油组合物,其中(B-1)中的取代基由一种或多种聚链烯烃衍生而得,而这些聚链烯烃选自具有 2 至约 16 个碳原子的末端烯烃的均聚物和共聚物,条件为所述共聚物可任意含约 0—25%的由约 16 个碳原子的内烯烃衍生而得的聚合物单元。

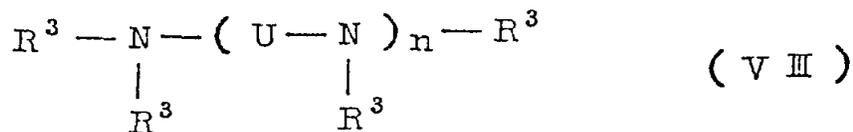
8. 根据权利要求 1 的润滑油组合物,其中(B-1)中的取代基由选自聚丁烯、乙烯—丙烯共聚物、聚丙烯和它们的任意两种或多种的混合物衍生而得。

9. 根据权利要求 1 的润滑油组合物,其中(B-1)中的取代基由聚丁烯衍生而得,而在聚丁烯中约 50—100%的由丁烯衍生而得的总的单元是由异丁烯衍生而得的。

10. 根据权利要求 1 的润滑油组合物,其中胺(B-2)是一种脂肪、脂环或芳香多胺。

11. 根据权利要求 1 的润滑油组合物,其中胺(B-2)是一种羟基取代的单胺、多胺或它们的混合物。

12. 根据权利要求 1 的润滑油组合物,其中胺(B-2)可由下面通式表示:



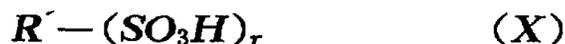
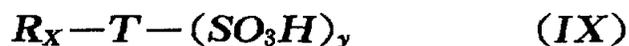
其中 n 为 1—约 10; 每个 R^3 各自为氢原子、烷基、或羟基取代的或氨基取代的约含直至 30 个碳原子的烷基, 条件是至少有一个 R^3 为氢原子且 U 为含 2—10 个碳原子的链烯基团。

13. 根据权利要求 1 的润滑油组合物, 其中盐(C)为一种有机磺酸盐。

14. 根据权利要求 1 的润滑油组合物, 其中碱性金属(C)为一种有机磺酸钠盐。

15. 根据权利要求 1 的润滑油组合物, 其中金属盐(C)的特征在于碱金属当量与磺酸或羧酸当量之比至少约为 2:1。

16. 根据权利要求 13 的润滑油组合物, 其中有机磺酸为烷基取代的芳香磺酸或脂肪磺酸, 分别由式 IX 和 X 表示

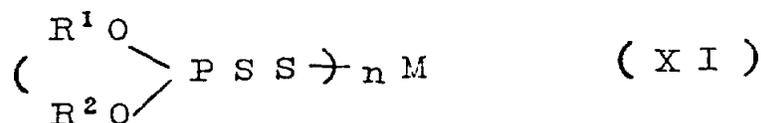


其中 R 和 R' 各自为含直至约 60 个碳原子的脂肪基, T 为一个芳烃环, x 为 1—3 的数, r 和 y 为 1—2 的数。

17. 根据权利要求 16 的润滑油组合物, 其中磺酸为烷基化的苯磺酸。

18. 根据权利要求 1 的润滑油组合物,其中还包括:

(D) 约 0.01—2% 由下式表示的至少一种金属二烷基二硫代磷酸盐



其中 R^1 和 R^2 各自为含 3—约 13 个碳原子的烷基, M 为金属, n 为与 M 价态相等的整数。

19. 根据权利要求 18 的润滑油组合物,其中 1— $2n$ 个二硫代磷酸盐(D)的烷基通过仲碳原子连在氧原子上。

20. 根据权利要求 18 的润滑油组合物,其中(D)的每个烷基均通过仲碳原子连在氧原子上。

21. 根据权利要求 18 的润滑油组合物,其中一个烷基为异丙基而另一个烷基为伯烷基。

22. 根据权利要求 18 的润滑油组合物,其中式 XI 中的金属为一种第 II 族金属、铝、锡、铁、钴、铅、钼、锰、镍或铜。

23. 根据权利要求 18 的润滑油组合物,其中式 XI 中的金属为锌或铜。

24. 根据权利要求 1 的润滑油组合物还包括:

(E) 至少一种羧酸酯衍生物组分,它通过至少一种取代的琥

琥珀酰化剂(E-1)与至少一种由下列通式表示的醇(E-2)反应而得



其中 R_3 为通过碳键连在 $-OH$ 基上的单价或多价有机基团, m 为 1—10 的整数。

25. 根据权利要求 24 的润滑油组合物, 其中 m 至少为 2。

26. 根据权利要求 24 的润滑油组合物, 其中由酰化剂(E-1)与醇(E-2)反应所得的组分进一步与至少一种含至少一个 HN <基的胺(E-3)反应。

27. 根据权利要求 26 的润滑油组合物, 其中胺(E-3)为多胺。

28. 根据权利要求 24 的润滑油组合物, 其中取代的琥珀酰化剂(E-1)由取代基的琥珀酰基组成, 而其中的取代基由聚链烯烃衍生而得, 所述的聚链烯烃其特征在于具有约 1300—5000 的 M_n 值和约 1.5—4.5 的 M_w/M_n 值, 所述的酰化剂的特征在于它们的结构中每当量的取代基至少存在约 1.3 个琥珀酰基。

29. 根据权利要求 1 的润滑油组合物, 其中还包括:

(F) 约 0—1% (重) 的至少一种多元醇的偏脂肪酸酯。

30. 根据权利要求 29 的润滑油组合物, 其中多元醇脂肪酸酯为甘油的偏脂肪酸酯。

31. 根据权利要求 29 的润滑油组合物, 其中脂肪酸含约 10—

22 个碳原子。

32. 根据权利要求 1 的润滑油组合物,其中还包括:

(G)至少一种酸性有机化合物至少一种中性或碱性碱土金属盐。

33. 根据权利要求 32 的润滑油组合物,其中酸性有机化合物为含硫酸、羧酸、磷酸、酚,或它们的混合物。

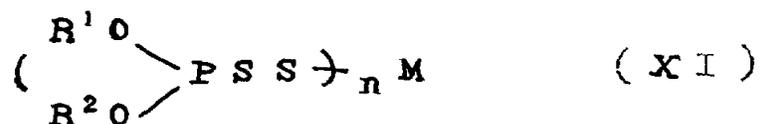
34. 一种用于内燃机的润滑油组合物,其中包括:

(A)至多约 97.44%(重)的润滑粘度的油,

(B)约 2.5—15%(重)的至少一种羧酸衍生物组分,该衍生物是通过至少一种取代的琥珀酰化剂(B-1)与每当量酰化剂约 0.70 当量至小于 1 当量的(B-2)反应面得,(B-2)至少为一种胺化合物,该胺化合物的特征在于其结构中至少有一个 $HN<$ 基团,并且其中所说的取代的琥珀酰化剂由取代基和琥珀酰基组成,而其中的取代基由聚链烯烃衍生而得,所述的聚链烯烃的特征在于具有约 1300—5000 的 M_n 值和约 1.5—4.5 的 M_w/M_n 值,所述的酰化剂的特征在于它们的结构中每当量的取代基平均至少有 1.3 个琥珀酰基,

(C)约 0.01—2%(重)的至少一种碱性的烷基磺酸钠或钾,和

(D)约 0.05—2%(重)的至少一种如下式所示的金属二烷基二硫代磷酸盐



其中 R^1 和 R^2 各自为含 3—约 13 个碳原子的烷基, M 为一种第 II 族金属, 铝、锡、铁、钴、铅、钼、锰、镍或铜, n 为与 M 价态相等的整数。

35. 根据权利要求 34 的润滑油组合物, 其中 (C) 为至少一种碱性烷基磺酸钠。

36. 根据权利要求 34 的润滑油组合物, 其中 (D) 中的金属为锌或铜。

37. 根据权利要求 34 的润滑油组合物, 其中 (D) 中至少一个羟基通过仲碳原子连在氧原子上。

38. 根据权利要求 34 的润滑油组合物, 其中 (D) 的两个烷基均通过仲碳原子连在氧原子上。

39. 根据权利要求 38 的润滑油组合物, 其中烷基含 6—约 10 个碳原子。

40. 根据权利要求 34 的润滑油组合物, 其中还包括:

(E) 至少一种羧酸衍生物组分, 它通过至少一种取代的琥珀酰化剂 (E-1) 与至少一种由下列通式表示的醇 (E-2) 反应而得



其中 R_3 为通过碳键连在 $-OH$ 基上的单价或多价有机基团, m 为 1—10 的整数。

41. 根据权利要求 40 的润滑油组合物, 其中羧酸衍生物组分 (E) 进一步与至少一种含至少一个 $HN<$ 基的胺 (E-3) 反应。

42. 根据权利要求 41 的润滑油组合物, 其中胺化合物 (E-3) 为一种链烯烃多胺。

43. 根据权利要求 34 的润滑油组合物, 其中胺化合物 (E-3) 为一种链烯烃多胺。

44. 根据权利要求 43 的润滑油组合物, 其中脂肪酸酯为甘油的偏脂肪酸酯。

45. 根据权利要求 44 的润滑油组合物, 其中脂肪酸含约 10—22 个碳原子。

46. 根据权利要求 34 的润滑油组合物, 其中还包括:

(G) 约 0.01—5% (重) 的至少一种中性或碱性的至少一种酸性有机化合物的碱土金属盐。

47. 根据权利要求 46 的润滑油组合物, 其中酸性有机化合物为含硫酸、羧酸、磷酸、酚, 或它们的混合物。

48. 一种用于内燃机的润滑油组合物包括:

(A) 至多约 97.34% (重) 的润滑粘度的油,

(B) 约 2.5—15% (重) 的至少一种羧酸衍生物组分, 它通过至少一种取代的琥珀酰化剂 (B-1) 与每当量酰化剂约 0.70 当量

约 3—15% (重) 的羧酸衍生物组分 (B)。

50. 根据权利要求 48 的润滑油组合物, 其中的多胺化合物 (B—2) 为一种链烯多胺。

51. 根据权利要求 48 的润滑油组合物, 其中每当量酰化剂 (B—1) 用约 0.75—0.90 当量的多胺化合物 (B—2)。

52. 根据权利要求 48 的润滑油组合物, 其中 (D) 中的烃基 R^1 和 R^2 都通过钟碳原子连到氧原子上。

53. 根据权利要求 48 的润滑油组合物, 其中碱性钠盐 (C) 是一种油溶分散体, 它是在反应混合物固化温度与其分解温度之间的温度下通过包括接触 (C—1) 和 (C—2) 的方法制得的,

(C—1) 至少一种酸性气态物质, 选自二氧化碳、硫化氢、二氧化硫和它们的混合物,

(C—2) 一种混合物包括

(C—2—*a*) 至少一种油溶的磺酸, 或它的对强碱性敏感的衍生物;

(C—2—*b*) 选自氢氧化物、烷氧化物、氢化物或氯化物的至少一种钠化合物, 或它们的一种或多种碱性化合物;

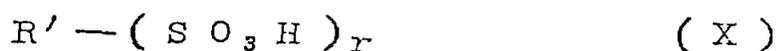
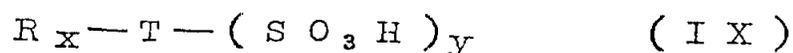
(C—2—*c*) 选自一元醇或二元醇的至少一种低碳脂肪醇, 或至少一种烷基酚或硫化烷基酚; 和

(C—2—*d*) 至少一种油溶的羧酸或其官能衍生物。

54. 根据权利要求 53 的润滑油组合物, 其中酸性气态物质 (C

—1)为二氧化碳。

55. 根据权利要求 53 的润滑油组合物, 其中磺酸(C-2-a)为分别以式 IX 和 X 表示的一种烃基取代的芳香磺酸, 或一种脂肪磺酸,



其中 R 和 R' 各自为含直至约 60 个碳原子的脂肪基, T 为一芳烃环, x 为 1—3 的数, r 和 y 为 1—2 的数。

56. 根据权利要求 53 的润滑油组合物, 其中碱性盐(C)具有约 6—30 的金属比。

57. 根据权利要求 53 的润滑油组合物, 其中组分(C-2-d)为至少一种烃取代琥珀酸或其官能衍生物, 反应温度在约 25—200°C 范围内。

58. 根据权利要求 53 的润滑油组合物, 其中组分(C-2-a)为一种烷基苯磺酸。

59. 根据权利要求 53 的润滑油组合物, 其中组分(C-2-c)为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和戊醇中的至少一种, 而组分(C-2-d)为聚丁烯基琥珀酸和聚丁烯基琥珀酸酐中至少一种, 其中的聚丁烯基主要包括异丁烯单元并具有约 700—10000 的 Mn 值。

60. 一种用于内燃机的润滑油组合物, 其中包括:

(A)至多约 97.8%(重)的润滑粘度的油,

(B)约 2—15%(重)的羧酸衍生物组分,它通过包括(B-1)一种聚异丁烯取代的琥珀酸或酐与(B-2)至少一种含直至约 11 个氨基的链烯多胺反应的方法而制得,其中的聚异丁烯取代基 M_n 值约为 1500—2400, M_w/M_n 值约为 2.0—4.5. 用量比为每当量琥珀酸或酐约 0.75—0.95 当量(B-2),所述的取代的琥珀酸或酐的另一特征在于每当量的聚异丁烯基平均存在约 1.3—2.5 个琥珀酰基,

(C)约 0.05—2%(重)的具有约 4—30 金属比的强碱性烷基苯磺酸钠,

(D)约 0.05—2%(重)的至少一种锌或铜的二烷基二硫代磷盐,其中烷基含约 3—13 个碳且烷基都通过仲碳原子与氧原子相连,和

(G)约 0.1—3%(重)的选自磺酸、羧酸、磷酸和酚类的至少一种酸性有机化合物的至少一种碱性碱土金属盐。

61. 根据权利要求 60 的润滑油组合物,其中含约 2.5—15% 的(B)。

62. 根据权利要求 60 的润滑油组合物,其中(B-2)中的链烯多胺为乙烯多胺。

63. 根据权利要求 60 的润滑油组合物,其中(B)中的琥珀酸或酐以每当量酸或酐与 0.80—0.90 当量的多胺反应。

64. 根据权利要求 60 的润滑油组合物, 其中(C)是通过大约 25—200℃, 在足以形成分散体的时间内,

(C-1)二氧化碳与

(C-2)包括以下组分的一种混合物反应的方法而形成的分散体,

(C-2-a)至少一种油溶的烷基苯磺酸或其对强碱敏感的衍生物,

(C-2-b)氢氧化钠

(C-2-c)一元醇、烷基酚, 或硫化烷基酚,

(C-2-d)至少一种油溶的聚丁烯基取代的琥珀酸或它的酐, 其中聚丁烯基取代基具有 700—5000 的 M_n 值,

组分(C-2)的当量比如下:

$(C-2-b)/(C-2-a)$ 约为 6:1—30:1

$(C-2-c)/(C-2-a)$ 约为 2:1—50:1

$(C-2-d)/(C-2-a)$ 约为 1:2—1:10

65. 根据权利要求 60 的润滑油组合物, 其中(D)是至少一种锌的二烷基二硫化磷酸盐, 而其中的烷基由含约 6—10 个碳原子的仲醇和异丙醇的混合物衍生而得。

66. 根据权利要求 60 的润滑油组合物, 其中(G)包括有机磺酸和羧酸的碱性碱土金属盐的混合物。

67. 根据权利要求 60 的润滑油组合物, 其中还包括约 0.05—

0.5% (重) 的一油酸甘油酯和二油酸甘油酯的混合物。

润滑油组合物

本发明涉及润滑油组合物，具体地说，本发明涉及包含具有润滑粘度的油，呈现VI和分散剂性能的羧酸衍生物组分和至少一种碱性碱金属磺酸或羧酸盐的润滑油组合物。

用于内燃机，具体地说是用于火花点燃式内燃机和柴油机的润滑油正不断地被改性和改进以提高性能。各种组织包括SAE（美国汽车工程师学会）、ASTM（以前的美国材料试验学会）和API（美国石油学会）以及汽车制造商都在不断地寻求改善润滑油的性能。多年来，通过这些组织的努力，已制定和改进了各种标准。因为发动机的功率输出和复杂性已增加，所以对润滑油性能的要求提高，要求润滑油在使用的条件下呈现出变坏的可能性减小，由此，减少磨损和象漆膜、淤渣、积碳和胶质这样的不需要的沉积物的形成，这些沉积物往往粘到各种发动机部件上并降低发动机的效率。

一般的，对于用于火花点燃式发动机和柴油机的曲轴箱润滑剂，已制定了不同油的等级和性能要求，因为在这些应用中润滑油有差别，并且提出的要求不同。当这些油能够满足API使用条件分类SF的性能要求时，近年来已确定了打算用于火花点燃式发动机的市场上能买到的优质润滑油，并标记为“SF”。近来，已制定了一种新的API使用条件分类SG，并把这种油标记为“SG”。指定为SG的油必须通过已制定的API使用条件分类SG的性能要求，以保证这些新的油具有另外的超过SF油所需的那些性能的合乎要求的特性和性能。该SG油要把发动机磨损和沉积物减少到最少，并且也要把使用中的稠化减少到最少。同所有以前销售的火花点燃式发动机的发

动机油相比，该S G油要改进发动机性能和耐久性。加入到S G规格中的S G油的一种特征是包括C C种类（柴油）的要求。

为了满足S G油的性能要求，该油必须成功的通过下述已制定为工业标准的汽油和柴油发动机试验，这些试验是：Ford连续V E试验、Buick连续I I I E试验、Oldsmobile连续I I D试验、C R C L—3 8试验和Caterpillar单缸试验发动机I H 2。为了使该油也可作为轻负荷柴油使用（柴油性能种类“C C”），Caterpillar试验包括在性能要求中。如果要求该S G等级油也可作为重负荷柴油使用（柴油种类“C D”），该油配方必须通过Caterpillar单缸试验发动机I G 2的更严格的性能要求。所有这些试验的要求已在工业上制定，并且这些试验将在下面进行更详细的介绍。

当要求该S G级的润滑油也呈现改进的燃料经济性时，该油必须满足连续V I燃料有效发动机油功率计试验的要求。

通过S A E、A S T M和A P I的共同努力，也已确立了一类新的柴油发动机油，该新的柴油机油将标记为“C E”，满足该新柴油机油等级C E的油必须能满足附加的在现有的C D类中没有的性能要求，包括Mack T—6、Mack T—7和Cummins N T C—4 0 0试验。

对大多数理想的润滑剂，在所有温度下应该具有相同的粘度。但是，现有的润滑剂不符合该理想的要求。已加入到润滑剂中以便粘度随温度的变化减至最小的物质叫做粘度改性剂、粘度改进剂，粘度指数改进剂即V I改进剂。一般的，改善润滑油的V I特性的物质是油溶的有机聚合物，这些聚合物包括聚异丁烯、聚甲基丙烯酸酯（即

各种链长的烷基甲基丙烯酸酯的共聚物)、乙烯和丙烯的共聚物、苯乙烯和异戊二烯的加氢的嵌段共聚物和聚丙烯酸酯(即各种链长烷基丙烯酸酯的共聚物)。

已包括在润滑油组合物中的其他物质能使润滑油组合物满足各种性能要求,这些物质包括分散剂、清净剂、磨擦改良剂、腐蚀抑制剂等。在润滑剂中使用的分散剂使杂质特别是在内燃机运转过程中形成的那些杂质保持在悬浮状态,而不允许它们沉积成淤渣。在现有技术中已介绍了呈现改善粘度和分散剂特性的物质。有这两种特性的一种型式的化合物包括一个聚合物主链,在该主链上已连上一种或多种极性基单体。这样的化合物常常用其中主链聚合物直接与适当的单体反应的接枝操作来制备。

在现有技术中也已介绍了用于润滑剂的分散剂添加剂包括羟基化合物或胺与取代的琥珀酸或它们的衍生物的反应产物,这种类型的一般的分散剂公开在例如 U. S. P. 3 2 7 2 7 4 6、3 5 2 2 1 7 9、3 2 1 9 6 6 6 和 4 2 3 4 4 3 5 中。当掺入润滑油中时,在 '435 专利中介绍的组合物,主要作用是作分散剂/清净剂和粘度指数改进剂。

本发明介绍了用于内燃机的润滑油配方,更具体地说,介绍了用于内燃机的润滑油组合物,其包括(A)至少约60%(重)的具有润滑粘度的油,(B)至少约2.0%(重)的至少一种羧酸衍生物组分,该衍生物组分是至少一种取代的琥珀酸酰化剂与每当量的酰化剂约0.70到少于1当量的至少一种胺化合物的反应而制得的,该胺化物的特征是它的结构中存在至少一个 $\text{HN} <$ 基,并且其中所说的取代的琥珀酸酰化剂是由取代基和琥珀酰基组成,其中所说的取代基是由聚烯烃衍生的,所说的聚烯烃的特征是 \bar{M}_n 值约1300—

1500 及 \bar{M}_w / \bar{M}_n 值约 1.5—4.5，所说的酰化剂的特征是在它们的结构中对每当量的取代基存在平均至少 1.3 个琥珀酰基，(C) 约 0.01—2% (重) 的至少一种磺酸或羧酸的碱性碱金属盐。本发明的润滑油组合物也可含 (D) 至少一种金属二烷基二硫代磷酸盐和/或 (E) 至少一种羧酸酯衍生物组分，和/或 (F) 至少一种多元醇的偏脂肪酸酯，和/或 (G) 至少一种中性或碱性的至少一种酸性有机化合物的碱土金属盐。

在一个实施方案中，本发明的润滑油组合物含有上述的添加剂和其他在说明书中介绍的添加剂，其量足以能够使该油满足新的 API 使用条件等级确定的“SG”的所有性能要求。

图 1 是说明两种分散剂的浓度和要维持给定的粘度所需的聚合物粘度改进剂之间的关系的图。

在一个实施方案中，本发明的润滑油组合物包括：(A) 至少约 60% (重) 的具有润滑粘度的油，(B) 至少约 2.0% (重) 的至少一种羧酸衍生物组分，该衍生物组分是由 (B-1) 至少一种取代的琥珀酸酰化剂与 (B-2) 每当量酰化剂约 0.70 当量到少于 1 当量的至少一种胺化物反应制得的，该胺化物的特征是在它的结构中存在至少一个 $\text{HN} <$ 基，并且其中所说的取代的琥珀酸酰化剂由取代基和琥珀酰基组成，其中取代基是由聚烯烃衍生的，所说的聚烯烃的特征是 \bar{M}_n 值约 1300—5000 及 \bar{M}_w / \bar{M}_n 值约 1.5—4.5，所说的酰化剂的特征是在它们的结构中对每一当量的取代基存在平均至少 1.3 个琥珀酰基，(C) 约 0.01—2% (重) 至少一种磺酸或羧酸的碱性碱金属盐。

在本整个说明书和权利要求书中，除了是油的组分 (A) 外，除

了另有指明，各种组分的重量百分数都是以化学基准计算。例如，在前面的段落中所介绍的本发明的油组合物中，该油组合物包括至少 2.0% (重) 的化学基准计的 (B) 和约 0.01—2% (重) 的化学基准计的 (C)。因此，如果组分 (B) 是可以得到的 50% (重) 的油溶液，那么至少有 4% (重) 的油溶液就被包括在该油组合物中。

酰化剂的当量数取决于存在的羧基官能团的总数。在测定酰化剂的当量数时，不能作为羧酸酰化剂反应的那些羧基官能团被除去。但是，一般的，在这些酰化剂中，对于每一羧基有一当量的酰化剂。例如，在由 1 摩尔烯烃聚合物和 1 摩尔马来酐反应衍生的酞中有两个当量的酰化剂。用常规技术可很容易测定羧基官能团数 (例如：酸值，皂化值)，因此，酰化剂的当量数可很容易由本领域的技术人员测定。

胺或多胺的当量是胺或多胺的分子量被分子中存在的氮的总数除。因此，乙二胺的 1 当量等于它分子量的二分之一，二乙三胺的 1 当量等于它分子量的三分之一。市场上可得到的聚烯烃多胺的混合物的当量可通过氮的原子量 (14) 被多胺中含的 %N 除再乘 100 来确定，因此，含 3.4% N 的多胺混合物的当量是 41.2。氨或单胺的当量是分子量。

多元醇的当量是它的分子量被分子中存在的羟基的总数除，因此，乙二醇的当量是它的分子量的一半。

要与酰化剂反应形成羧酸衍生物 (B) 的羟基取代的胺的当量是它的分子量被存在于分子中的氮基的总数除。对本发明来说，在制备组分 (B) 中，当计算当量时，羟基忽略不计。于是二甲基乙醇胺的当量就等于它的分子量，乙醇胺的当量也等于它的分子量，二乙醇胺

的当量（氨基）等于它的分子量。

本发明中用于形成羧酸酯衍生物（E）的羟胺的当量是它的分子量被存在的羟基数除，而存在的氮原子忽略不计。因此，当例如从二乙醇胺制备酯时，当量是二乙醇胺分子量的一半。

术语“取代基”和“酰化剂”或“取代的琥珀酸酰化剂”指的是它们的通常的意思。例如，取代基指的是由于反应而在分子中已取代了其他的原子或基团的原子或原子基团。术语酰化剂或取代的琥珀酸酰化剂指的是化合物本身，并且不包括用于形成酰化剂或取代的琥珀酸酰化剂的未反应的反应物。

A) 具有润滑粘度的油

用于制备本发明的润滑剂的油可以以天然油、合成油或混合物为基础。

天然油包括动物油和植物油（例如，蓖麻油、猪油）以及矿物润滑油如液态石油和石蜡基、环烷基或石蜡—环烷混合基类型的溶剂处理的或酸处理的矿物润滑油。从煤或页岩得到的具有润滑粘度的油也是实用的。合成润滑油包括烃油和卤取代的烃油如聚合的和共聚的烯烃（例如，聚丁烯、聚丙烯、丙烯—异丁烯共聚物、氯化聚丁烯等）；聚（1—己烯）、聚（1—辛烯）、聚（1—癸烯）等及其混合物；烷基苯（例如，十二烷基苯、十四烷基、二壬基苯、二—（2—乙基己基）苯等），聚苯（例如，联苯、三联苯、烷化聚苯等）；烷化二苯醚和烷化二苯硫化合物及其衍生物和它们的类似物和同系物等等。

末端羟基已通过酯化、醚化等改性的烯化氧聚合物、共聚物及其衍生物是另一类可用的众所周知的合成润滑油。环氧乙烯或环氧丙烷聚合制得的油、这些聚氧化烯聚合物的烷基和芳基醚可做为这一类的

例子。

可以使用的另一类适用的合成润滑油包括二羧酸（例如，苯二甲酸、琥珀酸、烷基琥珀酸、烯基琥珀酸、马来酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、富马酸、己二酸、亚油酸二聚物、丙二酸、烷基丙二酸、烯基丙二酸等）与各种醇（例如，丁醇、己醇、十二烷醇、2-乙基己基醇、乙二醇、二乙二醇单醚、丙二醇等）反应得到的酯。这些酯的具体例子包括己二酸二丁酯、癸二酸二（2-乙基己基）酯、富马酸二正己基酯、癸二酸二辛酯、壬二酸二异辛酯、壬二酸二异癸基酯、苯二甲酸二辛基酯、苯二甲酸二癸基酯、癸二酸二二十烷基酯、亚油酸二聚物的2-乙基己基二酯、一摩尔癸二酸与二摩尔四甘醇和二摩尔2-乙基己酸等等反应生成的混合酯。

用作合成油的酯也包括由 $C_5 - C_{12}$ 的单羧酸和多元醇和多元醇醚如新戊二醇、三甲基醇丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇等生成的这些酯。

硅基油如聚烷基硅氧烷油、聚芳基硅氧烷油、聚烷氧基硅氧烷油或聚芳氧基硅氧烷油和硅酸酯油包含另一类有用的合成润滑剂（例如，硅酸四乙基酯、硅酸四异丙基酯、硅酸四（2-乙基己基）酯、硅酸四（4-甲基己基）酯、硅酸四（对叔丁基苯基）酯、己基—（4-甲基—2-五氧）二硅氧烷、聚（甲基）硅氧烷、聚（甲基苯基）硅氧烷等）。另外的合成润滑油包括含磷的酸的液态酯（例如，磷酸三羟甲苯基酯、磷酸三辛基酯、癸烷磷酸的二乙酯等）、聚合的四氢呋喃等等。

上文公开的无论是天然的还是合成的（以及这些的任意两种或多种的混合物）未精制的、精制的或再精制的油可以用于本发明的浓缩

物。未精制的油是不进一步精制处理而直接从天然或合成来源得到的那些油。例如，直接由干馏工序得到的页岩油、直接由初级蒸馏得到的石油或直接从酯化过程得到的并且不经进一步处理就使用的酯油是未精制油。精制油除它们以一步或多步提纯步骤进一步处理以改进一种或多种性能外，其余类似于未精制油。许多这样的提纯技术如溶剂萃取、加氢处理、二次蒸馏、酸或碱萃取、过滤、渗滤等都是熟悉本领域的人员所周知的。再精制油是用类似于得到适用于已用过的精制油的精制油所使用的那些加工方法而得到的。这样的再精制油作为再生油，循环油或再加工油也是周知的，并且常常通过针对除去废添加剂和油破坏产物而另外加工。

(B) 羧酸衍生物

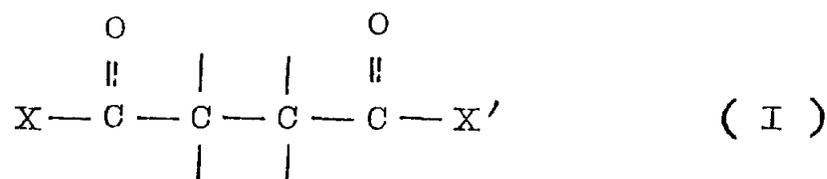
用于本发明的润滑油的组分(B)是使至少一个取代的琥珀酸酰化剂(B-1)与每当量酰化剂大约0.70当量到小于1当量的至少含一个HN<基团的至少一个胺化合物(B-2)反应而生成的至少一种羧酸衍生物组分，其中所说的酰化剂是由取代基和琥珀酰基构成，其中取代基是由具有 \bar{M}_n 值约1300—5000、 \bar{M}_w/\bar{M}_n 约1.5—4.5的特性的聚链烯烃得到的，所说的酰化剂的特征在于在它们的结构中对于每当量的取代基平均有至少1.3个琥珀酰基。

用来制备羧酸衍生物(B)的取代的琥珀酸酰化剂(B-1)的特征在于在它的结构中存在两个基团或部分。在下文中为了方便起见第一个基团或部分称作“取代基”并且第一个基团或部分是由聚链烯烃得到。可成为取代基的聚链烯烃具有 \bar{M}_n 值为约1300—5000、 \bar{M}_w/\bar{M}_n 值至少约1.5，并且通常约1.5—4.5或约1.5—4.0的特征。缩略词 \bar{M}_w 是代表重均分子量的常规符号， \bar{M}_n 是代

表数均分子量的常规符号。凝胶渗透色谱 (GPC) 是提供该聚合物重均分子量和数均分子量以及整个分子量分布的一种方法。对本发明来说, 一系列异丁烯的分级聚合物, 聚异丁烯, 可用作凝胶渗透色谱的标定标准。

测定聚合物的 \bar{M}_n 和 \bar{M}_w 值的方法是众所周知的, 并且在大量的书和文章中都作了介绍。例如, 在 W. W. Yan, J. J. Kirkland 和 D. D. Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatographs", J. Wiley & Sons, Inc. 1979 中介绍了测定聚合物的 \bar{M}_n 和分子量分布的方法。

在文中酰化剂中的第二个基团或部分称作“琥珀酰基”。琥珀酰基是具下列结构的这些基团:

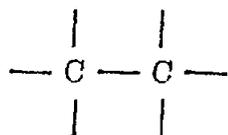


其中 X 和 X' 是相同的或不同的, 只要至少 X 和 X' 之一是这样的以致取代的琥珀酸酰化剂可以起羧酸酰化剂的作用。即, X 和 X' 中至少一个必须是这样的以致取代的酰化剂可以与氨基化合物生成酰胺或胺盐, 而且另外能起常规的羧酸酰化剂的作用。对本发明来说, 转酰氨基反应被看作是常规的酰化反应。

这样, X 和 / 或 X' 通常是 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}-$ 烃基、 $-\text{O}-\text{M}^+$ (其中 M^+ 代表 1 当量的金属、铵或胺阳离子)、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 和 X 和 X' 可以同时为 $-\text{O}-$ 以致形成酐。不是上述之一的任何 X 或 X' 的特定特性不是关键的, 只要它的存在不妨碍其余的基团进行酰化反应。而最好, X 和 X' 每一个都起琥珀酰基的羧

基作用（即， $-\text{C}(\text{O})\text{X}$ 和 $-\text{C}(\text{O})\text{X}'$ 两者都能进行酰化反应）

结构式 I 中的基团



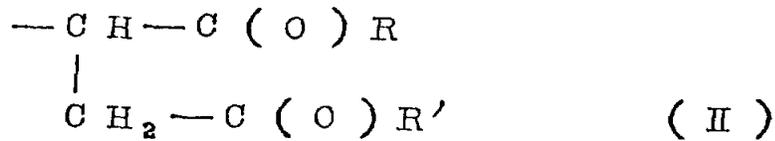
中的不饱和价之一与取代基中的碳原子形成碳—碳键。而另一个这样的不饱和价可以由具有相同或不同取代基的类似键饱和，几乎所说的一个这样的价通常被氢即—H饱和。

取代的琥珀酸酰化剂的特征在于在它们的结构中每一当量的取代基存在平均至少 1.3 个琥珀酰基（即符合式 I 的基团）。对本发明来说，以为取代基的当量数是由可生成取代基的聚链烯烃的 \bar{M}_n 值除取代的琥珀酸酰化剂中存在的取代基的总重量而得到的数值。这样，若取代的琥珀酸酰化剂的取代基的总重为 40000，而可成为取代基的聚链烯烃的 \bar{M}_n 值是 2000，那么取代的琥珀酸酰化剂的取代基的总当量是 20（ $40000 / 2000 = 20$ ）。因而，特定的琥珀酸酰化剂或酰化剂混合物也一定具有这样的特征，即在它的结构中至少有 26 个琥珀酰基以满足本发明所用的琥珀酸酰化剂的要求之一。

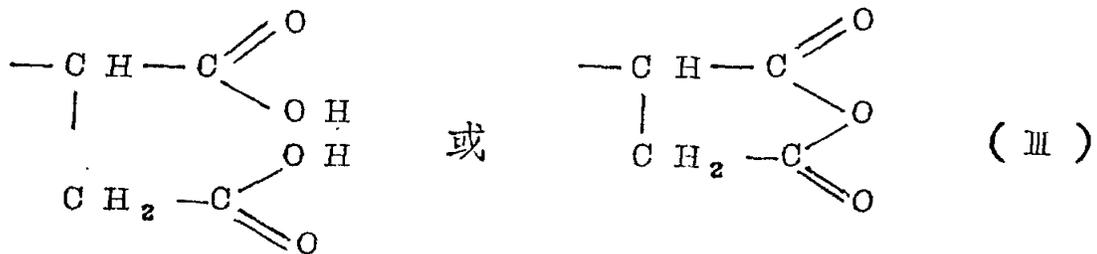
取代的琥珀酸酰化剂的另一个要求是取代基一定要由 \bar{M}_w / \bar{M}_n 值至少约为 1.5 的聚链烯烃得到。 \bar{M}_w / \bar{M}_n 的上限一般约为 4.5。1.5—约 4.0 是特别适合的。

具有上述 \bar{M}_n 和 \bar{M}_w 值的聚链烯烃是本领域周知的并且可根据常规的方法来制备。例如，在美国专利 4 234 435 中介绍并列举了一些这样的聚链烯烃，在此编入有关这些聚链烯烃的这篇专利的公开内容作为参考。几种这样的聚链烯烃，特别是聚丁烯，市场上可以买到。

在一个优选实施方案中，琥珀酰基通常应与下式一致：



其中 R 和 R' 每一个都可独自选自—OH、—Cl、—O—低碳烷基，当这两个基一道考虑时，R 和 R' 为—O—。在后一种情况下，琥珀酰基是一个琥珀酸酐基。在特定的琥珀酸酐化剂中并不是所有琥珀酰基必须都相同，不过它们可以是相同的。最好，琥珀酰基应与



和 (III (A)) 和 (III (B)) 的混合物一致。只要其中琥珀酰基相同或不同的取代的琥珀酸酐化剂是在本领域一般了解的范围之内并且能通过常规的方法，如处理取代的琥珀酸酐化剂本身（例如，水解该酐成游离酸或用亚硫酸氯将该游离酸转化成酰基氯）和/或选择适当的马来酸反应剂或富马酸反应剂来实施。

如上所述，在取代的琥珀酸酐化剂中对于每当量取代基，琥珀酰基的最小数值是 1.3。一般最大数值不超过约 4。一般对于每当量取代基该最小值约为 1.4 个琥珀酰基。基于这个最小值的窄范围是至少约 1.4—3.5，更具体地说，是每当量取代基约 1.4—2.5 个琥珀酰基。

除了优选的取代的琥珀酰基的选择是取决于每当量取代基的琥珀酰基的数量和特征外，另外的选择仍然是根据可成为取代基的聚链烯

烃的特性和特征。

对于 \bar{M}_n 值例如，最小值约1300及最大值约5000是优选的， \bar{M}_n 值约1500—5000也是优选的。较好的 \bar{M}_n 值是约1500—2800。最好的 \bar{M}_n 值的范围是约1500—2400。

在进一步讨论可成为取代基的聚链烯烃以前，必须指出琥珀酸酐化剂的这些优选的特征是用来作为既是独立的又是相关的来理解。例如，每当量取代基选择最少1.4或1.5个琥珀酰基而不受较好的 \bar{M}_n 或 \bar{M}_w/\bar{M}_n 值所限制，在这种意义上，确定它们是独立的。例如当最少1.4或1.5个琥珀酰基与更好的 \bar{M}_n 和/或 \bar{M}_w/\bar{M}_n 值结合在一起选择时，实际上这种选择的结合仍将在本发明的优选的实施方案中进一步介绍，在这种意义上，确定它们是相关的。因此，这些各种参数相对于所讨论的特殊参数是独一无二的，但是也可与其它参数结合以确定进一步优选。这个相同的概念可用于优选的值、范围、比率、反应物等说明的整个说明书中，除非清楚地说明或表示了相反的含义。

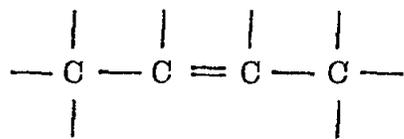
在一个实施方案中，当聚链烯烃的 \bar{M}_n 为该范围的较低值，例如，约1300时，在酰化剂中琥珀酰基与由该聚链烯烃得到的取代基的比率最好比当 \bar{M}_n 是，例如1500时的比率更高一些。相反，当聚链烯烃的 \bar{M}_n 更高，例如2000时，这个比率可以比聚链烯烃的 \bar{M}_n 是，例如1500时，的比率更低些。

可成为取代基的聚链烯烃是含2到约16个碳原子，通常2到约6个碳原子的可聚合烯烃单体的均聚物和共聚物。该共聚物是这样的共聚物，即其中两个或多个烯烃单体按照公知的常规方法共聚形成在它们的结构中有由每一个所说的两个或多个烯烃单体得到的单元的聚

链烯烃。这样，这里所用的“共聚物”包括共聚物、三元共聚物、四元共聚物等等。正如对本领域的普通技术人员是明显的那样，可成为取代基的聚链烯烃通常称作“聚烯烃”。

可生成聚链烯烃的烯烃单体是可聚合的烯烃单体，该单体的特征是有一个或多个乙烯不饱和基（即， $\text{>C}=\text{C}<$ ）；即它们是单烯单体如乙烯、丙烯、丁烯—1、异丁烯和辛烯—1或多烯单体（通常是二烯单体）如丁二烯—1, 3和异戊二烯。

这些烯烃单体通常是可聚合的端烯，即，烯烃的特征是在它们的结构中有 $\text{>C}=\text{C H}_2$ 基。不过，可聚合的内烯烃单体（在这篇文章中有时称作中间烯烃）的特征是在其结构中有



基，这种烯烃单体也可以用来生成聚链烯烃。当使用内烯烃单体时，通常用它们来与端烯生成是共聚物的聚链烯烃。对本发明来说，当特定聚合的烯烃单体既可归类于端烯烃又可归类于内烯烃时，应把它看作端烯。这样，戊二烯—1, 3（即戊间二烯）对本发明来说被看成是端烯。

当可成为琥珀酸酐化剂的取代基的聚链烯烃通常是烃基时，它们可以含有非烃取代基，如低碳烷氧基、低碳烷基巯基、羟基、巯基、硝基、卤、氰基、羧基、（这里的烷氧基通常是低碳烷氧基）、链烷酰氧基（alkanoyloxy）等等，只要非烃取代基基本上不妨碍本发明的取代的琥珀酸酐化剂的生成。当有这样的非烃取代基时，其通常不超过约10%（以聚烯烃的总重量计）。因为聚链烯烃可含这样的非烃取代基，显然，可制得聚链烯烃的烯烃单体也可含这样的

取代基。不过，从实用性和昂贵的角度考虑，烯烃单体和聚链烯烃通常除氯基外不含非烃基团，氯基通常有利于本发明的取代的琥珀酸酐化剂的形成。（正如这里所用的那样，术语“低碳”当与化学基团，如“低碳烷基”或“低碳烷氧基”一起使用时，其是用来表示具有直至7个碳原子的基团）。

虽然聚烯烃可以包括芳香基（特别是苯基和低碳烷基取代的和/或低碳烷氧基取代的苯基如对（叔丁基）苯基）和环脂族基如从可聚合的环烯或环脂族基取代的可聚合的无环烯得到的环脂族基，但该聚烯烃通常应没有这些基团。不过，由1,3-二烯和苯乙烯如丁二烯-1,3和苯乙烯或对（叔丁基）苯乙烯的共聚物得到的聚烯烃是这个通则的例外。而且，由于芳香基和环脂族基可以存在，所以可制备聚烯烃的烯烃单体可含芳香基和环脂族基。

一些用于制备羧酸衍生物（B）的取代的琥珀酸酐化剂（B-1）和制备这样的取代的琥珀酸酐化剂的方法是本领域已知的，并且例如，在美国专利4 234 435中已介绍过，在此编入这篇专利公开的内容作为参考。在4 234 435这篇专利中介绍的酐化剂的特征是含有由具有 M_n 值约1300—5000和 \bar{M}_w/\bar{M}_n 值约1.5—4的聚烯烃得到的取代基。除4 234 435专利中所介绍的酐化剂外，用于本发明的酐化剂可以含有具有 \bar{M}_w/\bar{M}_n 比率直至约4.5的聚烯烃得到的取代基。

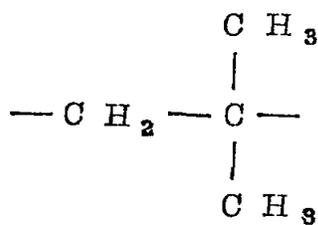
一般优先选用没有芳香基和环脂族基的脂肪族聚烯烃。在这个一般的优选范围之内，进一步优选的聚烯烃是由含2到约16个碳原子的端烯烃的均聚物和共聚物组成的基团得到的聚烯烃。这个进一步的优选是受条件限制的，这个条件就是：当端烯的共聚物通常是优选时，

任意地含直到约 40% 的由约直到 16 个碳原子的内烯烃得到的聚合物单元的共聚物也在优选的基团中。更优选的一类聚烯烃是选自那些由含有 2 到约 6 个碳原子，最好是 2—4 个碳原子的端烯的均聚物和共聚物组成的基团的聚烯烃。不过，另一类优选的聚烯烃是近来较为优选的聚烯烃，其任意地含有直到约 25% 的由直到约 6 个碳原子的内烯烃得到的聚合物单元。

能够根据常规的、众所周知的聚合方法来制备聚烯烃的端烯单体和内烯单体的具体例子包括乙烯、丙烯、丁烯—1、丁烯—2、异丁烯、戊烯—1、己烯—1、庚烯—1、辛烯—1、壬烯—1、癸烯—1、戊烯—2、四聚丙烯、二异丁烯、三聚异丁烯、丁二烯—1, 2、丁二烯—1, 3、戊二烯—1, 2、戊二烯—1, 3、戊二烯—1, 4、异戊二烯、己二烯—1, 5、2—氯—丁二烯—1, 3、2—甲基庚烯—1、3—环己基丁烯—1、2—甲基戊烯—1、苯乙烯、2, 4—二氯苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯基乙酸酯、烯丙醇、1—甲基—乙烯基乙酸酯、丙烯腈、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、乙基乙烯基醚和甲基乙烯基酮。在这些例子中，烃类可聚合的单体较好，并且在这些烃类单体中，端烯单体更好。

聚烯烃的具体例子包括聚丙烯、聚丁烯、乙烯—丙烯共聚物、苯乙烯—异丁烯共聚物、异丁烯—丁二烯—1, 3 共聚物、丙烯—异戊二烯共聚物、异丁烯—氯丁二烯共聚物、异丁烯—(对甲基)苯乙烯共聚物、己烯—1 与己二烯—1, 3 的共聚物、辛烯—1 与己烯—1 的共聚物、庚烯—1 与戊烯—1 的共聚物、3—甲基丁烯—1 与辛烯—1 的共聚物、3, 3—二甲基戊烯—1 与己烯—1 的共聚物和异丁烯、苯乙烯和戊间二烯的三元共聚物。这些共聚物的更具体的例子包

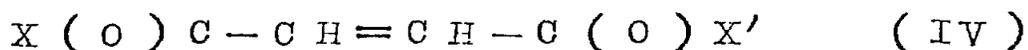
括含 95% (重) 的异丁烯与 5% (重) 苯乙烯的共聚物、含 98% 异丁烯与 1% 戊间二烯和 1% 氯丁二烯的三元共聚物、95% 异丁烯与 2% 丁烯-1 和 3% 己烯-1 的三元共聚物、60% 异丁烯与 20% 戊烯-1 和 20% 辛烯-1 的三元共聚物、80% 己烯-1 和 20% 庚烯-1 的共聚物、90% 异丁烯与 2% 环己烯和 8% 丙烯的三元共聚物和 80% 乙烯和 20% 丙烯的共聚物。较好的聚烯烃来源是在路易斯酸催化剂和三氯化铝或三氯化硼存在下，聚合含有约 35—75% (重) 丁烯和约 30—60% (重) 异丁烯的炼厂 C₄ 物流而得到的聚异丁烯。这些聚丁烯主要含 (约占总重复单元 80% 以上) 构型为



的异丁烯 (异亚丁基) 重复单元。

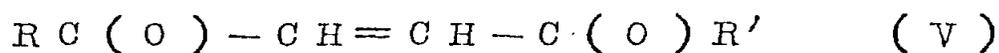
显然，制备满足各种 M_n 和 M_w/M_n 要求的上述聚烯烃是在本领域的技术范围之内，但不包括在本发明的范围内。对本领域的技术人员来说，明显而容易的技术包括控制聚合温度、调节聚合引发剂和/或催化剂的量和类型、在聚合过程中使用链中止基团等等。也可采用其它的常规方法如洗提 (包括真空洗提) 极轻质烃和/或氧化地或机械地降解高分子聚烯烃以生产低分子量聚烯烃。

在制备取代的琥珀酸酐化剂 (B-1) 时，一种或多种上述的聚烯烃与选自通式为



的马来酸或富马酸反应物的一种或多种酸性反应物反应，(IV) 中

x和x'与上述式I中的定义相同。最好马来酸和富马酸反应物是一种或多种与式(V)相符的化合物



其中R和R'与上式(II)所定义的一样。通常，马来酸或富马酸反应物应为马来酸、富马酸、马来酐、或两种或多种这些物质的混合物。通常马来酸反应物比富马酸反应物更好，因为前者更容易得到，并且一般更容易与聚烯烃(或其衍生物)反应以制备本发明的取代的琥珀酸酐化剂。更好的反应物是马来酸、马来酐和这些化合物的混合物。由于马来酐可得到和容易反应，所以通常使用马来酐。

为了生产本发明的取代的琥珀酸酐化剂，可以根据几个已知方法之任一方法使一种或多种聚烯烃和一种或多种马来酸或富马酸反应物反应。基本上，除了现有技术的聚链烯烃(或聚烯烃)用上述的特定聚链烯烃代替，并且使用的马来酸和富马酸反应物的量必须能使得在产生的最终的取代的琥珀酸酐化剂中每当量的取代基平均至少有1.3个琥珀酰基外，这些方法类似于制备高分子琥珀酐和它们的其它相当琥珀酸酐化类似物所用的方法。

为了简便起见，下文中经常使用“马来酸反应物”这个术语。当使用这个术语时，应当了解这一般是指选自符合上式(IV)和(V)的马来酸和富马酸反应物(包括这些反应物的混合物)的酸性反应物。

美国专利3 219 666(Norman等人)部分地说明了制备取代的琥珀酸酐化剂的一种方法，在此引入这个专利的有关制备琥珀酸酐化剂的内容以供参考。这个方法通常称作“两步法”。它包括首先氯化聚链烯烃直到每一分子量聚烯烃平均至少有约一个氯基。(对本发明来说，聚链烯烃的分子量相当于M_n值的量。)氯化只包括使

聚烯烃与氯气接触直到需要量的氯引入氯化的聚烯烃中。氯化一般在约 75°C — 125°C 温度下进行。假若在氯化过程中使用稀释剂，稀释剂应该是其本身不容易进行进一步氯化的稀释剂。聚一和全氯化或氟化烷烃和苯都是合适的稀释剂的例子。

两步氯化方法的第二步通常是在约 100°C — 200°C 的温度范围内使氯化聚链烯烃与马来酸反应物反应。氯化的聚烯烃对马来酸反应物的摩尔比通常至少是约 $1:1.3$ 。（在该应用中，氯化聚烯烃的一摩尔是与未氯化的聚烯烃的 \bar{M}_n 值相当的氯化聚烯烃的重量）。不过，可使用超过化学计量的马来酸反应物，例如，摩尔比为 $1:2$ 。每摩尔氯化的聚烯烃可以与大于 1 摩尔的马来酸反应物反应。由于这样的情况，用当量来描述氯化聚烯烃对马来酸的比率较好。（对本发明来说，氯化聚烯烃的一当量是与 \bar{M}_n 值相当重量除以每摩尔氯化聚烯烃的平均氯基数，而马来酸反应物的当量是它的分子量）。这样，氯化聚烯烃对马来酸反应物的比率通常应是每当量氯化聚烯烃至少约 1.3 当量的马来酸反应物。未反应的过量马来酸反应物可从反应产物中汽提（通常在真空下）出来，或可在下面介绍的下一步加工过程中进行反应。

如果产物中不存在所要求的琥珀酰基数，则得到的聚烯烃基取代的琥珀酰化剂可任意再氯化。在这其后的氯化时，假若存在来自第二步的过量马来酸反应物，当在下一步氯化期间引入另外的氯时，该过量反应物就会反应。否则，要在氯化期间和/或其后引入另外的马来酸反应物到该另外的氯化步骤。这个工艺可以重复直到每当量取代基的琥珀酰基的总数达到所要求的值。

制备取代的琥珀酰化剂（B—1）的另一种方法采用在美国专

利 3 9 1 2 7 6 4 (Palmer) 和英国专利 1 4 4 0 2 1 9 中所介绍的工艺方法, 在此引入这两篇专利关于那个工艺方法的内容作为参考。根据那个工艺方法, 聚链烯烃和马来酸反应物首先在“直接烷基化”过程中一道加热反应。当直接烷基化步骤完成时, 把氯气通入反应混合物中以促使留下的未反应的马来酸反应物反应。根据这两篇专利, 对于每摩尔烯烃聚合物, 即, 聚烯烃, 要把 0.3—2 或大于 2 摩尔的马来酐用于该反应。直接烷基化步骤在 180°—250℃ 温度下进行。在引入氯气阶段, 所用温度为 160℃—225℃。在采用这个工艺方法制备取代的琥珀酸酐化剂时, 需要使用足够的马来酸反应物和氯气以便每当量聚烯烃(即在最终产品中的反应的聚烯基)至少引入 1.3 个琥珀酰基到最终产品(即, 取代的琥珀酸酐化剂)中。

在现有技术中也介绍了制备酰化剂(B-1)的其它工艺方法。美国专利 4 1 1 0 3 4 9 (Cohen) 介绍了一种两步的方法。美国专利 4 1 1 0 3 4 9 公开的有关制备酰化剂的两步方法在这里编入作参考。

从效率、总的经济性、这样生产的酰化剂的性能以及它们的衍生物的性能来看, 制备取代的琥珀酸酐化剂(B-1)的一个较好的方法是所谓的“一步”法。在美国专利 3 2 1 5 7 0 7 (Rense) 和 3 2 3 1 5 8 7 (Rense) 中介绍了这个方法。在此编入这两篇专利有关那个方法的内容作为参考。

基本上, 一步法包括制备含有必要量的聚烯烃和马来酸反应物的混合物以提供所需的取代的琥珀酸酐化剂。这意味着对于每摩尔聚链烯烃至少必须有 1.3 摩尔马来酸反应物以便每当量取代基至少可以有 1.3 个琥珀酰基。当温度维持在至少约 140℃ 时, 然后将氯气

通入该混合物中，通常在搅拌下使氯气通过混合物。

这个方法的一个变化包括在氯气引入时或引入之后加入另外的马来酸反应物，根据美国专利 3 2 1 5 7 0 7 和 3 2 3 1 5 8 7 说明的原因，这个变化现在并不象所有聚烯烃和所有马来酸反应物在通氯气以前首先混合的这种情况那么可取。

通常，在 1 4 0 °C 及 1 4 0 °C 以上的温度下聚烯烃足以流动的地方，在该一步法中不必采用另外的基本惰性、通常是液体的溶剂/稀释剂。不过，如上所说的那样，若应用溶剂/稀释剂，它最好是抗氯化的。而聚一和全氯化和/或一氟化链烷烃、环烷烃和苯都可用于此目的。

在一步过程中氯气可以连续或间断通入。虽然氯气的通入速率不是关键的，但为了最大限度地利用氯气，这个速率应与反应过程中氯气的消耗速率大致相同。当氯气的通入速率超过消耗速率时，氯气从反应混合物中放出。为了避免氯气和马来酸反应物损失，以最大限度利用反应物，使用密闭系统（包括超大气压力的）通常是有利的。

在一步过程中以合适速度进行反应的最低温度是大约 1 4 0 °C。因而这个过程正常进行的最低温度是大约 1 4 0 °C。较好的温度范围通常是约 1 6 0 ° — 2 2 0 °C。较高的温度如 2 5 0 °C 或甚至更高也可使用，但通常没有什么好处。事实上，对于制备该发明的特定的酰化的琥珀酸组合物，超过 2 2 0 °C 的温度常常是不利的，因为它们势必“裂解”聚烯烃（即，由于热降解而降低其分子量）和/或分解马来酸反应物。为此，通常不要超过的最高温度约 2 0 0 °C — 2 1 0 °C。一步过程中有效温度的上限主要由在包括反应物和所要产物的反应混合物中的组分的分解点决定的。分解点是这样的温度，在这温度下，

有足量的反应物或产物分解以致妨碍所要产物的生产。

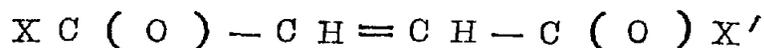
在一步过程中，马来酸反应物对氯气的摩尔比是这样的，以致对要结合进产物的每摩尔马来酸反应物至少有约 1 摩尔氯气。而且，由于实用的缘故，采用稍微过量的氯气，通常是过量 5%—30%（以氯的重量计），以抵销从反应混合物中损失的氯气。过量更多的氯气也可以采用，不过似乎不产生任何有利的结果。

正如前面所指出的，聚烯烃对马来酸反应物的摩尔比是这样的，以致每摩尔聚烯烃至少有约 1.3 摩尔马来酸反应物。这是为了使产物中每当量取代基至少可以有 1.3 个琥珀酰基所需要的。不过，最好使用过量的马来酸反应物。因而，通常使用过量约 5% 到约 25% 的马来酸反应物，该过量是相对于在产物中提供所要数目的琥珀酰基所需要的马来酸反应物的量。

制备取代的酰化剂（B—1）的较好方法包括在至少约 140°C 到分解温度的温度下，加热并接触

(A) 特征为 \bar{M}_n 值约 1300—5000、 \bar{M}_w/\bar{M}_n 值约 1.5—4.5 的聚链烯烃，

(B) 一种或多种具有下式的酸性反应物



其中 X 和 X' 定义同上，和

(C) 氯气

其中 (A) : (B) 的摩尔比是每摩尔 (A) 至少有约 1.3 摩尔 (B)，其中 (A) 摩尔数是 (A) 的总重量除以 \bar{M}_n 值所得的商，而所用的氯气量是对于每摩尔要与 (A) 反应的 (B) 至少提供约 0.2 摩尔（最好至少约 0.5 摩尔）的氯气，所说的取代的酰化

组合物的特征是对每当量由 (A) 得到的取代基, 在它们的结构中平均至少有 1.3 个由 (B) 得到的基团。

专门术语“取代的琥珀酸酰化剂”在这里是用来描述取代的琥珀酸酰化剂而不考虑生产它们所用的工艺过程。显然, 正如前文详细地讨论的那样, 几个工艺过程可用来生产取代的琥珀酸酰化剂。在另一方面, 专门术语“取代的酰化组合物”可以用来描述由这里详细介绍的较好的具体工艺过程所生产的反应混合物。这样, 特定的取代的酰化组合物的特性取决于特定的制备过程。这是千真万确的, 因为当这个发明的产物显然是上面定义并说明的取代的琥珀酸酰化剂时, 它们的结构不可能用单独的具体的化学式来表示。事实上, 产物的混合物是本来就存在的。为简便起见, 专门术语“酰化试剂”总起来说, 在下文中经常用来指这个发明中所用的取代的琥珀酸酰化剂和这个发明中所用的取代的酰化组合物。

上面讲的酰化试剂是制备羧酸衍生物组分 (B) 的工艺过程中的中间产物, 制备 (B) 包括使一种或多种酰化试剂 (B-1) 与至少一种在其结构中有至少一个 $\text{H N} <$ 基团的氨基化合物 (B-2) 反应。

在其结构中至少有一个 $\text{H N} <$ 基团的氨基化合物 (B-2) 可以是单胺或多胺化物。两种或多种氨基化合物的混合物可以用于与一种或多种这个发明的酰化试剂反应。氨基化合物可至少含有一个伯氨基 (即, $-\text{NH}_2$), 最好胺是一种多胺, 特别是一种含至少两个 $-\text{NH}-$ 基团, 其中之一或两者都是伯胺或仲胺的多胺。胺可以是脂族胺、环脂族胺、芳香胺、或杂环胺。这些多胺不仅生成了相对于由单胺得到的衍生物组分来讲作为分散剂/清净剂添加剂通常更有效的羧酸衍生物组分, 而且这些优选的多胺还生成了呈现更显著的 V.I.

改进性能的羧酸衍生物组分。

单胺和多胺必须具备的特征是在它们的结构中有至少一个 $\text{H N} <$ 基团。因此，它们至少有一个伯氨基（即， $\text{H}_2 \text{N}-$ ）或仲氨基（即， $\text{H N} =$ ）。这些胺可以是脂族胺、环脂族胺、芳香胺、或杂环胺，包括脂族取代的环脂族胺、脂族取代的芳香胺、脂族取代的杂环胺、环脂族取代的脂族胺、环脂族取代的杂环胺、芳族取代的脂族胺、芳族取代的环脂族胺、芳族取代的杂环胺、杂环取代的脂族胺、杂环取代的脂环胺和杂环取代的芳香胺，并且可以是饱和胺或不饱和胺。这些胺也可以含非烃取代基或基团，只要这些基团不大妨碍胺与这个发明的酰化试剂反应。这样的非烃取代物或基团包括低碳烷氧基、低碳烷硫基、硝基、间断基团如 $-\text{O}-$ 和 $-\text{S}-$ （例如，象 $-\text{C H}_2-$ 、 $\text{C H}_2-\text{X}-\text{C H}_2 \text{C H}_2-$ （其中 X 是 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ ）这样的基团）。

除了下面还要详尽介绍的支链聚烯烃多胺、聚氧化烯多胺和高分子量烃基取代的胺外，其余的胺通常含的碳原子总数少于约 40，通常总数不多于约 20 个碳原子。

脂族单胺包括单脂族和双脂族取代的胺，其中脂族基可以是饱和的或不饱和的，可以是直链的或支链的。而且，它们是脂族伯胺或脂族仲胺。这样的胺包括，例如，一烷基取代的胺和二烷基取代的胺、一链烯基取代的胺和二链烯基取代的胺、和具有一个 N -链烯基取代和一个 N -烷基取代基的胺等等。如上所述，这些脂族单胺中的碳原子总数通常应不多于 40，一般不多于 20 个碳原子。这些单胺的具体例子包括乙胺、二乙胺、正丁胺、二-正-丁胺、烯丙胺、异丁基胺、椰子胺（cocoamine）、硬脂酰胺、月桂酰胺、甲基月桂酰胺、油酰胺、 N -甲基辛胺、十二烷基胺、十八烷基胺等等。环脂族取代

的脂肪胺、芳族取代的脂肪胺和杂环取代的脂肪胺的例子包括 2 — (环乙基)乙胺、苯甲胺、苯乙胺和 3 — (吡喃基丙基)胺。

环脂族单胺是那些有一个通过环结构中的碳原子直接连到氨基氮上的环脂族取代基的单胺。环脂族单胺的例子包括环己基胺、环戊基胺、环己烯基胺、N—乙基环己基胺、二环己基胺等等。脂族取代的环脂族单胺、芳族取代的环脂族单胺和杂环取代的环脂族单胺的例子包括丙基取代的环己胺、苯基取代的环戊胺和吡喃基取代的环己胺。

芳香胺包括其中芳环结构中的碳原子直接连接到氨基氮上的那些单胺。芳环通常是单核芳环(即由苯产生的)，但也可包括稠合芳环，特别是由萘产生的那些稠芳环。芳香单胺的实例包括苯胺、二(对甲基苯基)胺、萘胺、N—(正丁基)苯胺等等。脂族取代的、脂环族取代的和杂环取代的芳香单胺的实例有对乙氧基苯胺、对十二烷基苯胺、环己基取代的萘胺、和噻吩基取代的苯胺。

多胺是除了在它们的结构中含有加成的氨基氮外，多胺是与上述单胺相似的脂族、脂环族和芳香多胺。加成的氨基氮可以是伯、仲或叔氨基氮。这种多胺的实例包括 N—氨基丙基环己基胺、N, N'—二正丁基对苯二胺、二(对氨基苯基)甲烷、1, 4—二氨基环己烷等等。

杂环单和多胺也可用来制备羧酸衍生物组分(B)。在此所用的术语“杂环单和多胺(类)”是指所述的那些含有至少一个伯或仲氨基和至少一个氮在杂环中作为杂原子的杂环氮。然而，只要在杂环单胺和多胺中存在有至少一个伯或仲氨基，环上的杂 N 原子可以是叔氨基氮，也就是说，没有氢直接连接到环氮原子上。杂环胺可以是饱和的或不饱和的，并且可以含有各种取代基，如硝基、烷氧基、烷硫基、

烷基、链烯基、芳基、烷芳基、或芳烷基取代基。通常，取代基中碳原子总数不超过约20。杂环胺所含的杂原子除了氮外，特别还含有氧和硫。很明显杂环胺可含有多于一个氮杂原子。优先选用的是5员和6员杂环。

适合的杂环族化合物有氮丙啶、氮杂环丁烷、氮杂环戊烷、四氢和二氢吡啶、吡咯、吡啶、哌啶、咪唑、二氢和四氢咪唑、哌嗪、异吡啶、嘌呤、吗啉、硫代吗啉、N-氮烷基吗啉、N-氮烷基硫代吗啉、N-氮烷基哌嗪、N, N'-二氮烷基哌嗪、吡康因、吡辛因、偶氮宁、吡癸因和上述每个的四氢化、二氢化和全氢化衍生物和两个或更多个这些杂环胺的混合物。优选的杂环胺是在杂环上只含有氮、氧和/或硫的饱和5员和6员杂环胺、特别是哌啶、哌嗪、硫代吗啉、吗啉、吡咯烷等等。特别优选的是哌啶、氮烷基取代的哌啶、哌嗪、氮烷基取代的哌嗪、吡咯烷和氮烷基取代的吡咯烷。通常氮烷基取代基是在形成杂环部份的氮原子上被取代。这种杂环胺的具体实例包括N-氮丙基吗啉、N-氮乙基哌嗪和N, N'-二氮基乙基哌嗪。

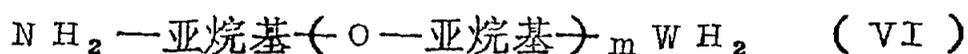
与上述单胺和多胺相似的羟基取代的单胺和多胺在制备羧酸衍生物(B)中是有用的，条件是它们含有至少一个伯或仲氨基。于是只具有叔氨基氮的羟基取代胺，如在三羟基乙胺中，是不考虑作为胺反应物的，但可在下文公开的制备组分(E)中用作醇。所考虑的羟基取代胺是那些具有直接键合到碳原子上而不是羧基碳原子上的羟基取代基的羟基取代胺，也就是说，这些羟基取代胺是具有能够作为醇功能的羟基。这种羟基取代胺的实例包括乙醇胺、二(3-羟丙基)胺、3-羟丁基胺、4-羟丁基胺、二乙醇胺、二(2-羟丙基)胺、N-(羟丙基)丙基胺、N-(2-羟乙基)环己胺、3-羟基环戊

胺、对羟基苯胺、N-羟基乙基哌嗪等等。

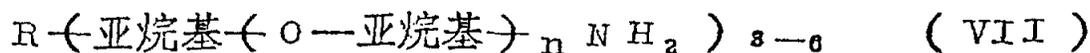
也可使用胍和取代的胍。在胍中至少有一个氮必须含有一个直接键合到该氮上的氢。优选的是至少有两个氢直接键合到胍的氮上，更优选的是两个氢在同一个氮上。该胍上可存在的取代基包括烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷芳基等等。通常，取代基是烷基，特别是低级烷基、苯基、和取代的苯基，如低级烷氧基取代的苯基或低级烷基取代的苯基。取代的胍的具体实例有甲基胍、N, N-二甲基胍、N, N'-二甲基胍、苯基胍、N-苯基-N'-乙基胍、N-(对甲苯基)-N'-(正丁基)胍、N-(对硝基苯基)胍、N-(对硝基苯基)-N-甲基胍、N, N'-二(对氯苯酚)胍、N-苯基-N'-环己基胍等等。

单胺和多胺都可使用的高分子量烷基胺，通常通过具有分子量为至少约400的氯化聚烯烃与氨或胺反应来制备。这种胺在本技术领域是已知的，并叙述在，如在本文中清楚地引入作为参考的美国专利3,275,554和3,438,757中，这些专利都公开了如何制备这些胺。所有这些需使用的胺具有至少一个伯或仲氨基。

适合的胺也包括平均分子量在约200到4000，最好在约400到2000范围内的聚氧化烯多胺，例如，聚氧化烯二胺和聚氧化烯三胺。这些聚氧化烯多胺的列举说明的实例其特征在于它们的结构式为



其中 m 为约3至70，且最好约10至35的值。



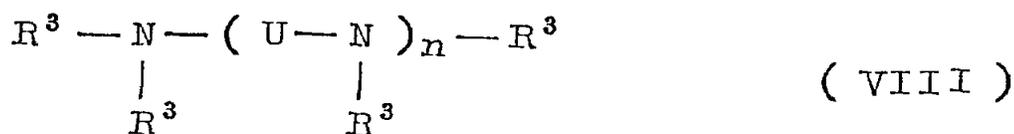
其中 n 为其总值为约1到40，条件是所有 n 的加和为约3到约70，

通常为约 6 到约 35，且 R 为 3 到 6 价的含有多达 10 个碳原子的多价饱和羟基。亚烷基可以是直链或支链的，并含有 1 到 7 个碳原子，通常为 1 到 4 个碳原子。式 (VI) 和 (VII) 中存在的各种亚烷基可以是相同的或不同的。

优选的聚氧化烯多胺包括平均分子量在约 200 到 2000 的聚氧乙烯和聚氧丙烯二胺和聚氧丙烯三胺。聚氧化烯多胺是市场上可买到的，例如可从 Jefferson 化学公司（包括商标名为“Jeffamines D-230、D-400、D-1000、D-2000、T-430 等”）得到。

美国专利 3,804,763 和 3,948,800（在此列入这些专利作为参考）清楚地公开了这些聚氧化烯多胺和用羧酸酐化剂酰化聚氧化烯多胺的方法，这些方法可应用于聚氧化烯多胺与本发明所用的酰化剂的反应。

最优选的胺是亚烷基多胺，包括聚亚烷基多胺。亚烷基多胺包括那些符合下式的亚烷基多胺



其中 n 为 1 到约 10，每个 R³ 独自为氢原子、烃基或具有高达约 30 个原子的羟基取代的或氨基取代的羟基，条件是至少一个 R³ 基为氢原子，且 U 为约 2 到约 10 个碳原子的亚烷基。最好 U 为亚乙基或亚丙基。特别优选的是亚烷基多胺，其中每个 R³ 独自为氢或氨基取代的烃基，对于亚乙基多胺和亚丙基多胺的混合物是最优选的。通常 n 的平均值为约 2 至约 7。这种亚烷基多胺包括亚甲基多胺、亚乙基多胺、亚丁基多胺、亚丙基多胺、亚戊基多胺、亚己基多胺、亚庚

基多胺等。这种胺的高级同系物和有关的氨烷基取代哌嗪也包括在内。

在制备羧酸衍生物组分(B)中使用的亚烷基多胺包括1,2-乙二胺、三亚乙基四胺、丙邻二胺、三亚丙基二胺、六亚甲基二胺、癸二胺、1,8-亚辛基二胺、二(七亚甲基)三胺、三亚丙基四胺、四亚乙基五胺、亚丙基二胺、五亚乙基六胺、二(亚丙基)三胺、N-(2-氨基乙基)哌嗪、1,4-二(2-氨基乙基)哌嗪等等。通过缩合两个或多个上述亚烷基胺得到的高级同系物是有用的,该高级同系物是两个或多个上述任一多胺的混合物。

由于价格和效果的原因,亚乙基多胺,如上述的那些亚乙基多胺是特别有用的。这些多胺详细叙述在公开了有用的多胺和在此引入作为参考的文章(“Diamines and Higher Amines” in The Encyclopedia of Chemical Technology, Second Edition, Kirk and Othmer, Volume 7, pages 27—39, Interscience Publishers, Division of John Wiley and Sons, 1965)中。这种化合物最简便的制备是烯烃氯化物与氨反应,或吡丙啉与开环试剂,如氨等反应。这些反应多少产生了一些亚烷基多胺的复杂的混合物,包括环状缩合产物,如哌嗪。该混合物在制备本发明的羧酸衍生物(B)中是特别有用的。另外,通过使用纯的亚烷基多胺也可得到非常满意的产物。

其它有用类型的多胺混合物是汽提上述多胺的混合物而得到的那些产物,在这种情况下,低分子量多胺和易挥发的杂质从亚烷基多胺混合物中除去,而留下一般称为“聚胺残渣”的残余物。通常,亚烷基多胺残渣的特征是含有少于2,通常是少于1%(重量)的沸点低

于约 200 °C 的物质。在亚乙基多胺残渣的例子中，该残渣很容易得到，并且发现其非常有用，该残渣含有少于约 2 % (重量) 的总二亚乙基三胺 (DETA) 或三亚乙基四胺 (TEETA)。所得到 (Dow Chemical Company of Freeport, Texas 称为“E-100”) 的这种亚乙基多胺残渣的典型样品，其比重在 15.6 °C 下为 1.0168，氮的重量百分比为 33.15，粘度在 40 °C 下为 121 厘沲。这种样品的气相色谱分析显示出它含有约 0.93 % (重量) “轻馏份” (很可能是 DETA)，0.72 % (重量) TEETA，21.74 % (重量) 四亚乙基五胺和 76.61 % (重量) 五亚乙基六胺和高级胺。这些亚乙基多胺残渣包括环状缩合产物，如哌嗪和二亚乙基三胺、三亚乙基四胺等的高级类似物。

这些亚烷基多胺残渣可与酰化剂完全反应，在这种情况下，氨基反应物基本由亚烷基多胺残渣组成，或者它们可与其他的胺和多胺，或醇或其混合物一起使用。在后面的情况下，至少一种氨基反应物含有亚烷基多胺残渣。

在氮原子上含有一个或多个羟烷基取代基的羟烷基亚烷基多胺，在制备上述烯属羧酸衍生物中也是有用的。优选的羟烷基取代的亚烷基多胺是那些其中羟烷基是低级羟烷基 (即具有少于 8 个碳原子的)。这种羟烷基取代的多胺的实例包括 N-(2-羟乙基) 亚乙基二胺、N,N-二(2-羟乙基) 亚乙基二胺、1-(2-羟乙基) 哌嗪、单羟丙基取代的二亚乙基三胺、二羟丙基取代的四亚乙基五胺、N-(2-羟丁基) 四亚甲基二胺等等。通过氨基或通过羟基缩合上述羟烷基亚烷基多胺得到的高级同系物作为 (a) 同样是有用的。通过氨基缩合产生了高级胺，同时除去了氮，并通过羟基缩合产生了含有醚键

的产物，同时除去了水。

可与酰化剂 (B—1) 反应的其他多胺 (B—2) 叙述在，例如，在此引入作为参考的美国专利 3, 219, 666 和 4, 234, 435 中，这些专利公开了本发明含有的胺。

由酰化剂 (B—1) 和下文所述的氨基化合物 (B—2) 产生的羧酸衍生物组分 (B) 包括酰化胺，该酰化胺包括胺盐、酰胺、酰亚胺、咪唑及其混合物。为了由酰化剂和氨基化合物制备羧酸衍生物，将一种或多种酰化剂和一种或多种氨基化合物在约 80 °C 直到分解点 (分解点如同前面所定义的)，但通常在约 100 °C 直到约 300 °C 的温度范围内加热，条件是 300 °C 不能超过分解点。通常使用约 125 °C 至约 250 °C 的温度。酰化剂和氨基化合物是以每当量酰化剂提供约二分之一当量直到小于约 1 当量的足够量的氨基化合物进行反应。

因为酰化剂 (B—1) 与氨基化合物 (B—2) 的反应可用现有技术的高分子量酰化剂与氨基化合物反应的相同方式进行，美国专利 3, 172, 892、3, 219, 666、3, 272, 746 和 4, 234, 435 对于揭示适用于上述酰化剂与氨基化合物的反应方法被引入作为参考。当把这些专利所公开的方法应用于酰化剂中时，本文所述的取代的琥珀酸酰化剂 (B—1) 可以取代这些专利中所公开的高分子量羧酸酰化剂 (以当量计)，这就是说，在此使用 1 当量这些引入的专利中所公开的高分子量羧酸酰化剂，可使用 1 当量本发明的酰化剂。

为了生产显示出改进性能的粘度指数的羧酸衍生物组分，已发现酰化剂与多官能反应物反应通常是有必要的。例如，优选的是具有两

个或多个伯和/或仲氨基的多胺。然而，显然没有必要所有的与酰化剂反应的氨基化合物都是多官能的。因此，可使用单和多官能氨基化合物的混合物。

用于本发明的润滑油组合物以形成羧酸衍生物组分(B)所使用的酰化剂(B-1)和氨基化合物(B-2)的相对量是羧酸衍生物组分(B)的一个关键特征。必要的是每当量酰化剂(B-1)与少于1当量的氨基化合物(B-2)反应。已发现当与含有通过每当量相同的酰化剂与1当量或更多当量的氨基化合物反应得到的羧酸衍生物的润滑油组合物相比较时，在本发明的润滑油组合物中引入用上述比例制备的羧酸衍生物，结果形成改善的粘度指数的性能。关于这一点，参见图1，图中显示了聚合物粘度值与在SAE 5W-30配方中，对于氮比值不同的酰化剂的两分散剂产物的关系。该混合物粘度在100℃下对各级分散剂都为10.2 cSt，在-25℃下含4%分散剂时其粘度为3300厘泊。实线表示在现有技术分散剂的不同浓度下所需的粘度改进剂的相对量。虚线表示在本发明分散剂(组分(B)以化学为基础)的不同浓度下所需的粘度改进剂的相对量。现有技术的分散剂是通过1当量的多胺与1当量的琥珀酸酰化剂反应来制备的。上述的琥珀酸酰化剂具有用于制备本发明的组分(B)的酰化剂的特性。本发明的分散剂是通过0.833当量的相同多胺与1当量的相同酰化剂反应制备的。

从图中可以看出，为保持给出的粘度，用于本发明的含分散剂的油比现有技术含分散剂的油需要更少的聚合粘度改进剂，并且在较高的分散剂含量下，改进程度是较大的，例如，在大于2%的分散剂浓度下。

在一种实施方案中，每当量酰化剂与约 0.70 到约 0.95 当量的氨基化合物反应。在另一种实施方案中，氨基化合物的当量的较低的范围可以是每当量酰化剂为 0.75，或甚至 0.80 直到约 0.90 或 0.95。因此，酰化剂 (B-1) 对氨基化合物 (B-2) 的更窄的当量范围可以从约 0.70 到 0.90，或 0.75 到 0.90 或 0.75 到 0.85。显然至少在某些情况下，当氨基化合物的当量为约 0.75 或更小时 (对每当量酰化剂)，羧酸衍生物作为分散剂的效果就会降低。在一种实施方案中，酰化剂和胺的相对量最好使羧酸衍生物不含有游离的羧基。

在与酰化剂 (B-1) 反应的用量范围内，胺化合物 (B-2) 的量也部份取决于存在的氮原子的数量和类型。例如，多胺与给定的酰化剂反应时所需要的含有一个或多个 $-NH_2$ 基的多胺的用量小于含有相同数量的氮原子，但含有较少或不含 $-NH_2$ 基的多胺的用量。一个 $-NH_2$ 基可与两个 $-COOH$ 基反应生成酰亚胺。如果胺化合物中只存在仲氮，则每个 $-NH$ 基只能与一个 $-COOH$ 基反应。因此，在与酰化剂反应生成本发明的羧酸衍生物的在上述范围内的多胺的数量，可根据在多胺 (即 $-NH_2$ 、 $>NH$ 和 $>N-$) 中氮原子的数量和类型容易地确定。

除了用于生成羧酸衍生物组分 (B) 的酰化剂和氨基化合物的相对量以外，羧酸衍生物组分 (B) 的其它重要特性是聚烯烃的 \bar{M}_n 和 \bar{M}_w/\bar{M}_n 的值，以及酰化剂内每当量取代基存在平均至少 1.3 个琥珀酸基。当羧酸衍生物组分 (B) 具有所有这些特性时，本发明的润滑油组合物则显示出新的和改善的性能。该润滑油组合物的特征在于改善了内燃机的性能。

琥珀酸基与存在于酰化剂中取代基的当量比可由在反应结束（在下述实施例中，通常是指滤液或残余物）时，由计算存在于反应混合物中的未反应聚烯烃校正的反应混合物的皂化值来测定。皂化值可用 A S T M D—9 4 方法测定。由皂化值计算该比值的公式如下：

$$\text{比值} = \frac{(\bar{M}_n) (\text{校正皂化值})}{112,200 - 98 (\text{校正皂化值})}$$

校正的皂化值是通过皂化值除以已反应的聚烯烃的百分数而得到。例如，如果 10% 的聚烯烃未反应，则滤液或残余物的皂化值为 95，校正的皂化值为 95 除以 0.95，即为 105.5。

酰化剂和羧酸衍生物组分 (B) 的制备在下述实施例中进行了说明。在没有具体的测定或叙述所存在的其他物质或其量的情况下，这些实施例有时用在实施例中得到的称作“残余物”或“过滤液”的所希望的酰化剂和羧酸衍生物组分来说明现有的优选的实施方案。在下述的实施例中和在别处的说明书和权利要求书中，所有的百分数和份数都是以重量计的，除非另有清楚地说明。

酰化剂

实施例 1

将 510 份 (0.28 摩尔) 聚异丁烯 ($\bar{M}_n = 1845$; $\bar{M}_w = 5325$) 和 59 份 (0.59 摩尔) 马来酐的混合物加热到 110°C。在 7 小时内将该混合物加热到 190°C，在这期间，将 43 份 (0.6 摩尔) 气态氯从混合物的表面以下加入。在 190—192°C 下将另外 11 份 (0.16 摩尔) 氯气经 3.5 小时加入。通过在 190—193°C 下加热并同时用氮气吹，使反应混合物汽提 10 小时。残余物是所希望的聚异丁烯取代的琥珀酸酰化剂，该酰化剂的皂化当量值为 87 (用 A S T M 方法 D—9 4 测定)。

实施例 2

将 1 0 0 0 份 (0 . 4 9 5 摩尔) 聚异丁烯 ($\bar{M}_n = 2 0 2 0$; $\bar{M}_w = 6 0 4 9$) 和 1 1 5 份 (1 . 1 7 摩尔) 马来酐的混合物加热到 1 1 0 °C。在 6 小时内将该混合物加热到 1 8 4 °C, 在这期间, 将 8 5 份 (1 . 2 摩尔) 气态氯从混合物的表面以下加入。在 1 8 4 — 1 8 9 °C 下将另外 5 9 份 (0 . 8 3 摩尔) 氯气经 4 小时加入。通过在 1 8 6 — 1 9 0 °C 下加热并同时用氮气吹使反应混合物汽提 2 6 小时。残余物是所希望的聚异丁烯取代的琥珀酸酐化剂, 该酐化剂的皂化当量值为 8 7 (用 A S T M 方法 D — 9 4 测定)。

实施例 3

将 3 2 5 1 份氯化聚异丁烯 (通过在 8 0 °C 下 4 . 6 6 小时内将 2 5 1 份气态氯加入到 3 0 0 0 份聚异丁烯 ($\bar{M}_n = 1 6 9 6$; $\bar{M}_w = 6 5 9 4$) 中来制备) 和 3 4 5 份马来酐的混合物在 0 . 5 小时内加热到 2 0 0 °C。反应混合物在 2 0 0 — 2 2 4 °C 下保持 6 . 3 3 小时, 然后在 2 1 0 °C 真空下汽提, 并过滤, 滤液是所希望的聚异丁烯取代的琥珀酸酐化剂, 该酐化剂的皂化当量值为 9 4 (用 A S T M 方法 D — 9 4 测定)。

实施例 4

将 3 0 0 0 份 (1 . 6 3 摩尔) 聚异丁烯 ($\bar{M}_n = 1 8 4 5$; $\bar{M}_w = 5 3 2 5$) 和 3 4 4 份 (3 . 5 1 摩尔) 马来酐的混合物加热到 1 4 0 °C。在 5 . 5 小时内将该混合物加热到 2 0 1 °C, 在这期间, 将 3 1 2 份 (4 . 3 9 摩尔) 气态氯从混合物的表面以下加入。该反应混合物在 2 0 1 — 2 3 6 °C 并同时吹入氮气下加热 2 小时, 然后在 2 0 3 °C 下真空汽提。过滤反应混合物, 得到的滤液是所希望的聚异

丁烯取代的琥珀酸酐化剂，该酐化剂的皂化当量值为92（用ASTM方法D—94测定）。

实施例5

将3000份（1.49摩尔）聚异丁烯（ $\bar{M}_n=2020$ ； $\bar{M}_w=6049$ ）和364份（3.71摩尔）马来酐的混合物在220℃下加热8小时。再将反应混合物冷却到170℃，在170—190℃下在8小时内将105份（1.48摩尔）气态氯从混合物的表面以下加入。在190℃并同时吹入氮气下将反应混合物加热2小时。然后，在190℃真空下汽提，过滤反应混合物，得到的滤液是所希望的聚异丁烯取代的琥珀酸酐化剂。

实施例6

将800份本发明权利要求范围内的聚异丁烯（其 \bar{M}_n 为约2000）、646份矿物油和87份马来酐的混合物在2.3小时内加热到179℃。在176—180℃下经19小时将100份气态氯从混合物的表面以下加入。在180℃并同时吹入氮气下将反应混合物汽提0.5小时。残余物是所希望的聚异丁烯取代的琥珀酸酐化剂的含油溶液。

实施例7

除了用聚异丁烯（ $\bar{M}_n=1457$ ； $\bar{M}_w=5808$ ）等摩尔代替聚异丁烯（ $\bar{M}_n=1845$ ； $\bar{M}_w=5325$ ）以外，重复实施例1的方法。

实施例8

除了用聚异丁烯（ $\bar{M}_n=2510$ ； $\bar{M}_w=5793$ ）等摩尔代替聚异丁烯（ $\bar{M}_n=1845$ ； $\bar{M}_w=5325$ ）以外，重复实施例

1 的方法。

实施例 9

除了用聚异丁烯 ($\bar{M}_n = 3220$; $\bar{M}_w = 5660$) 等摩尔代替聚异丁烯 ($\bar{M}_n = 1845$; $\bar{M}_w = 5325$) 以外, 重复实施例 1 的方法。

羧酸衍生物组份 (B):

实施例 B—1

通过在 138°C 下, 将 8.16 份 (0.20 当量) 工业用乙烯多胺 (每摩尔具有约 3 到 10 个氮原子) 的混合物加入到 113 份矿物油和 161 份 (0.25 当量) 实施例 1 制得的取代的琥珀酸酐化剂中, 制得一混合物, 在 2 小时内将该反应混合物加热到 150°C , 然后吹入氮气进行汽提。过滤反应混合物, 得到的滤液是目的产物的油溶液。

实施例 B—2

通过在 $140-145^\circ\text{C}$ 下, 将 45.6 份 (1.10 当量) 工业用乙烯多胺 (每摩尔具有约 3 到 10 个氮原子) 混合物加入到 1067 份矿物油和 893 份 (1.38 当量) 实施例 2 制得的取代的琥珀酸酐化剂中, 制得一混合物。在 3 小时内将反应混合物加热到 155°C , 然后吹入氮气进行汽提。过滤反应混合物, 得到的滤液是目的产物的油溶液。

实施例 B—3

通过在 140°C 下, 将 18.2 份 (0.433 当量) 工业用乙烯多胺 (每摩尔具有约 3 到 10 个氮原子) 混合物加入到 392 份矿物油和 348 份 (0.52 当量) 实施例 2 得到的取代的琥珀酸酐化

剂中，制得一混合物。在 1.8 小时内将该反应混合物加热到 150℃，然后吹入氮气进行汽提。过滤反应混合物，得到的滤液是目的产物的油溶液（55%油）。

实施例 B—4 到 13—17 按照实施例 B—1 中所述的一般方法制备。

实施例 序号	胺 反应物	酰化剂与反应物 的当量比	稀烯剂 百分比
B—4	五亚乙基六胺 ^a	4 : 3	40%
B—5	三(2-氨基乙基)胺	5 : 4	50%
B—6	亚氨基二丙胺	8 : 7	40%
B—7	六亚甲基二胺	4 : 3	40%
B—8	1-(2-氨基乙基) —2—甲基—2— 咪唑啉	5 : 4	40%
B—9	N-氨基丙基吡咯烷酮	8 : 7	40%
B—10	N, N-二甲基— 1, 3-丙二胺	5 : 4	40%
B—11	1, 2-乙二胺	4 : 3	40%
B—12	1, 3-丙二胺	4 : 3	40%
B—13	2-吡咯烷酮	5 : 4	20%
B—14	脲	5 : 4	50%
B—15	二亚乙基三胺 ^b	5 : 4	50%
B—16	三亚乙基四胺 ^c	4 : 3	50%
B—17	乙醇胺	4 : 3	45%

- a 以实验式表示的相当于五亚乙基六胺的工业用乙烯多胺混合物。
- b 以实验式表示的相当于二亚乙基三胺的工业用乙烯多胺混合物。
- c 以实验式表示的相当于三亚乙基四胺的工业用乙烯多胺混合物。

实施例 B—18

将 2 4 8 3 份实施例 3 中所述的酰化剂 (4.2 当量) 和 1 1 0 4 份油的混合物装入到合适尺寸的烧瓶中, 该烧瓶安装有搅拌器、氮气、进口管、加入漏斗和 Deanstark 分离器/冷凝器。将该混合物加热到 2 1 0 °C, 同时氮气慢慢地鼓泡通过混合物。在该温度下, 经约 1 小时慢慢加入乙烯多胺残渣 (1 3 4 份, 3.14 当量)。在约 2 1 0 °C 下温度保持 3 小时, 然后加入 3 6 8 8 份油, 以便使温度降到 1 2 5 °C。在 1 3 8 °C 贮存 1 7.5 小时后, 用硅藻土过滤混合物, 得到所需希望的酰化胺残渣的 6 5 % 油溶液。

实施例 B—19

配制在 4 6 6 4 份稀释剂油中的 3 6 6 0 份 (6 当量) 实施例 1 制得的取代的琥珀酸酰化剂的混合物, 并将该混合物加热到约 1 1 0 °C, 随后通过该混合物吹入氮气。然后, 经 1 小时将 2 1 0 份 (5.25 当量) 工业用乙烯多胺 (每摩尔含有约 3 到 1 0 个氮原子) 的混合物加入到该混合物中, 混合物在 1 1 0 °C 下另外保持 0.5 小时。在 1 5 5 °C 下加热 6 小时, 同时除去水后, 加入滤液, 然后在约 1 5 0 °C 下过滤反应混合物, 其滤液是目的产物的油溶液。

实施例 B—20

除了 0.8 当量实施例 1 中的取代的琥珀酸酰化剂与 0.67 当量工业用乙烯多胺混合物反应以外, 重复实施例 B—19 的一般方法。用此方法得到的产物是含有 5 5 % 稀释剂油的油溶液。

实施例 B—2 1

除了该实施例中所用的多胺是相当量烯烃多胺混合物，该混合物含有 80% 乙烯多胺残渣 (Union Carbide) 和用实验式表示相当于二亚乙基三胺的 20% 工业用乙烯多胺混合物以外，重复实施例 B—1 9 的一般方法，该多胺混合物的特性在于其当量为约 43.3。

实施例 B—2 2

除了该实施例所用的多胺含有 80 份 (重量) 乙烯多胺残渣 (由 DOW 得到) 和 20 份 (重量) 二亚乙基三胺的混合物以外，重复实施例 B—2 0 的一般方法，该胺混合物的当量为约 41.3。

实施例 B—2 3

配制 444 份 (0.7 当量) 由实施例 1 制得的取代的琥珀酸酐化剂和 563 份矿物油的混合物，并将其加热到 140℃，然后，当温度保持在 140℃ 时，经 1 小时加入 22.2 份以实验式表示相当于三亚乙基四胺 (0.58 当量) 的乙烯多胺混合物。当混合物加热到 150℃ 时，向混合物吹入氮气，并在此温度下保持 4 小时，同时除去水。然后在约 135℃ 下用助滤剂过滤混合物，其滤液是含有约 55% 矿物油的目的产物的油溶液。

实施例 B—2 4

配制 422 份 (0.7 当量) 由实施例 1 制得的取代的琥珀酸酐化剂和 188 份矿物油的混合物，并将其加热到 210℃，然后经 1 小时，在吹入氮气的同时，加入 22.1 份 (0.53 当量) (由 DOW 得到) 工业用乙烯多胺残渣的混合物。然后将温度升至约 210—216℃，并在此温度下保持 3 小时。加入矿物油 (625 份)，混合物在 135℃ 下保持约 17 小时，然后过滤混合物，其滤液为目

的产物的油溶液（含油 65%）。

实施例 B—25

除了本实施例所用的多胺为每摩尔（当量为 42）具有约 3 到 10 个氮原子的工业用乙烯多胺混合物以外，重复实施例 B—24 的一般方法。

实施例 B—26

配制 414 份（0.71 当量）由实施例 1 制得的取代的琥珀酸酐化剂和 183 份矿物油的混合物。将该混合物加热至 210℃，随后当温度升至 210—217℃时，经 1 小时加入 20.5 份（0.49 当量）每摩尔具有约 3 到 10 个氮原子的工业用乙烯多胺混合物。反应混合物在此温度下保持 3 小时，同时吹入氮气，并加入 612 份矿物油。在 145—135℃下混合物保持约 1 小时，且在 135℃下保持 17 小时。热过滤混合物，其滤液是目的产物的油溶液（65% 油）。

实施例 B—27

配制 414 份（0.71 当量）由实施例 1 制得的取代的琥珀酸酐化剂和 184 份矿物油的混合物，并将其加热至约 80℃，然后加入 22.4 份（0.534 当量）密胺。经约 2 小时，将混合物加热至 160℃，并在此温度下保持 5 小时。冷却一夜后，经 2.5 小时将混合物加热至 170℃，并经 1.5 小时加热至 215℃。将混合物在约 215℃下保持约 4 小时，并在约 220℃下保持 6 小时。冷却一夜后，在 150℃下用助滤剂过滤反应混合物。其滤液为目的产物的油溶液（30% 矿物油）。

实施例 B—28

将 414 份 (0.71 当量) 实施例 1 制备的取代的酰化剂和 184 份矿物油的混合物加热到 210 °C, 然后当温度保持在约 210—217 °C 时, 经 0.5 小时加入 21 份 (0.53 当量) 以实验式表示相当于四亚乙基五胺的工业用乙烯多胺混合物。多胺加完时, 将混合物在 217 °C 下保持 3 小时, 同时吹入氮气。加入矿物油 (613 份), 在约 135 °C 下混合物保持 17 小时, 然后过滤。其滤液为目的产物的油溶液 (65% 矿物油)。

实施例 B—29

配制 414 份 (0.71 当量) 实施例 1 制备的取代的酰化剂和 183 份矿物油的混合物, 并将其加热至 210 °C, 然后, 经 1 小时加入 18.3 份 (0.44 当量) 亚乙基胺残渣 (DOW), 同时吹入氮气。在约 15 分钟内将混合物加热至约 210—217 °C, 并在此温度下保持 3 小时。另外加入 608 份矿物油, 混合物在约 135 °C 下保持 17 小时。在 135 °C 下用助滤剂过滤混合物, 其滤液是目的产物的油溶液 (65% 油)。

实施例 B—30

除了用相当量的工业用乙烯多胺 (每摩尔具有约 3 到 10 个氮原子) 混合物代替亚乙基胺残渣以外, 重复实施例 B—29 的一般方法。

实施例 B—31

将 422 份 (0.70 当量) 实施例 1 的取代的酰化剂和 190 份矿物油的混合物加热至 210 °C, 然后, 经 1 小时加入 26.75 份 (0.636 当量) 亚乙基胺残渣 (DOW) 同时吹入氮气。所有的亚乙基胺加入后, 在 210—215 °C 下混合物保持约 4 小时, 在

搅拌的同时加入 632 份矿物油。混合物在 135℃ 下保持 17 小时，用助滤剂过滤，其滤液是目的产物的油溶液（65%油）。

实施例 B—3 2

将 468 份（0.8 当量）实施例 1 的取代的琥珀酸酐化剂和 908.1 份矿物油的混合物加热至 142℃，然后，经 1.5—2 小时加入 28.63 份（0.7 当量）亚乙基胺残渣（Dow）。混合物在约 142℃ 下另外搅拌 4 小时，然后过滤，其滤液为目的产物的油溶液（65%油）。

实施例 B—3 3

将 2653 份实施例 1 的取代的酐化剂和 1186 份矿物油的混合物加热至 210℃，然后，当温度保持在 210—215℃ 时，经 1.5 小时加入 154 份亚乙基胺残渣（Dow）。该混合物在 215—220℃ 下保持约 6 小时。在 210℃ 下加入矿物油（3953 份），并混合物在 135—128℃ 下搅拌 17 小时，同时吹入氮气。用助滤剂将混合物热过滤，其滤液是目的产物的油溶液（65%油）。

(C) 碱金属盐：

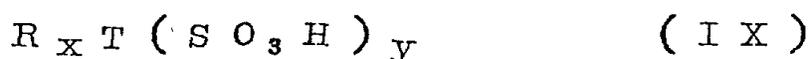
本发明的润滑油组合物的组分 (C) 是至少一种磺酸或羧酸的至少一种碱性碱金属盐。该组分是属于那些在技术上被认为是含有金属的组分，各种这样的组分被称为是“碱性”，“过碱性”和“高碱性”盐或配合物。它们的制备方法一般称为“高碱化 (Overbasing)”。术语“金属比”通常用来表示在这些盐或配合物中相对于有机阳离子数量的金属的数量，并且该“金属比”被定义为金属的当量数与存在于中式盐（以所含化合物的通常化学计量法为基础）中的金属当量数

的比。

在美国专利 4, 326, 972 (Chamberlin) 中包括有一般叙述的用作组份 (C) 的一些碱金属盐。引入该专利作为参考, 它公开了有用的碱金属盐及其盐的制备方法。

存在于碱性碱金属盐 (C) 中的碱金属主要包括锂、钠和钾, 优选的是钠和钾。

在制备组份 (C) 中有用的磺酸包括那些由下式表示的磺酸



和



在这些式中, R' 为脂族或脂族取代的脂环族烃基或无炔属不饱和的并含有多达约 60 个碳原子的基本烃基。当 R' 为脂族烃基时, 它通常含有至少约 15 个碳原子, 当 R' 为脂族取代的脂环族烃基时, 脂族取代基通常含有总计至少为约 12 个碳原子。 R' 的实例是烷基、链烯基和烷氧基烷基, 和其中的脂族取代基为烷基、链烯基、烷氧基、烷氧基烷基、羧烷基等的脂族取代的脂环族基团。通常脂环族的环是由环烷或环烯, 如环戊烷、环己烷、环己烯或环戊烯衍生得到的。 R' 的具体实例是十六烷基环己基、十二烷基环己基、十六烷基氧乙基、十八碳烯基, 和由下列物质得到的基团: 石油, 饱和的和不饱和的石蜡, 和包括聚合的单烯烃和每个烯烃单体单元含有约 2—8 个碳原子的二烯烃的烯烃聚合物。只要 R' 的基本烃特征不被破坏, R' 还可含有其他的取代基, 例如苯基、环烷基、羟基、巯基、卤素、硝基、氨基、亚硝基、低级烷氧基、低级烷巯基、羧基、烷酯基、氧代或硫代, 或间断基团, 如—NH—, —O—, 或—S—。

式 I X 中的 R 通常是烃基或无炔属不饱和的且含有约 4 到约 60 个脂族碳原子的基本烃基，最好是脂族烃基，如烷基或链烯基。然而，它也可以含有取代基或如上述所列举的那些间断基团，条件是保持它的基本烃基的特性。通常，存在于 R' 或 R 中任何非碳原子不超过其总重量的 10%。

T 为环状核，它可以从芳香烃，如苯、萘、蒽或联苯衍生得到，或从杂环化合物，如吡啶、吡咯或异吡咯衍生得到。通常 T 是芳香烃核，特别是苯或萘核。

下标 X 至少为 1，通常为 1—3。下标 r 和 Y 具有每摩尔为约 1—2 的平均值，通常也为 1。

磺酸通常是石油磺酸或合成制备的烷芳基磺酸。在石油磺酸中，最有用的是那些通过磺化适合的石油馏份，并接着除去酸性淤渣，然后提纯而制得的产物。合成的烷芳基磺酸通常是通过烷基化苯而制得，如苯与聚合物（如四聚丙烯）的 Friedel—Crafts 反应产物。

下述的是用于制备盐 (C) 的磺酸的具体实例。当然这些实例也可用来说明用作组份 (C) 的这样的磺酸盐。换句话说，对于列举的每种磺酸，企图也是认为能够说明它的相应碱性碱金属盐。（同样适用于下面列出的羧酸物质）这样的磺酸包括：石油磺酸、光亮油磺酸、矿脂磺酸、单蜡和多蜡取代的萘磺酸、十六烷基氯苯磺酸、十六烷基苯酚磺酸、二硫化十六烷基苯酚磺酸、十六氧基辛基

(Cetoxycapryl) 苯磺酸、联十六烷基噻蒽磺酸、二月桂基 β—萘酚磺酸、二辛基硝基萘磺酸、饱和石蜡磺酸、不饱和石蜡磺酸、羟基取代的石蜡磺酸、四异丁烯磺酸、四戊烯磺酸、氯取代的石蜡磺酸、亚硝基取代的石蜡磺酸、石油萘磺酸、十六烷基环戊基磺酸、

十二烷基环己基磺酸、单蜡和多蜡取代的环己基磺酸、十二烷基苯磺酸、“二聚物烷基化”磺酸等等。

烷基取代的苯磺酸（其中烷基含有至少8个碳原子，包括十二烷基苯“残渣”磺酸）是特别有用的。烷基取代的苯磺酸是由苯得到的，而苯是用四聚丙烯或三聚异丁烯烷基化，在苯环上引入1、2、3或更多个支链C₁₂取代基。十二烷基苯残渣，主要是单和双十二烷基苯的混合物，可从生产家用洗涤剂的付产物得到。从生产直链烷基磺酸盐（LAS）过程中形成的烷基化残渣而得到的类似产物也可用于制备本发明的磺酸盐。

用洗涤剂生产中产生的付产物与，如SO₃，反应来制备磺酸盐，这对本技术领域熟练技术人员来说是已知的。例如，参见

（“Sulfonates” in Kirk—Othmer “Encyclopedia of Chemical Technology”, Second Edition, Vol. 19, pp. 291 et seq. Published by John Wiley & Sons, N. Y. (1969)）

可引入本发明的润滑油组合物中作为组分（C）的碱性磺酸盐以及制备它们的方法的其他叙述可见下述美国专利：2, 174, 110；2, 202, 781；2, 239, 974；2, 319, 121；2, 337, 552；3, 488, 284；3, 595, 790和3, 798, 012。这些专利公开了这方面的内容而被列入作为参考。

可用来制备碱金属盐的适合羧酸包括，无炔属不饱和的脂族、脂环族和芳香一元和多元羧酸，上述的羧酸包括环烷酸、烷基或链烯基取代的环戊酸、烷基或链烯基取代的环己酸和烷基或链烯基取代的芳

香羧酸。脂族酸通常含有约 8 到约 50，最好约 12 到约 25 个碳原子。脂环族和脂族羧酸是优选的，并且它们可以是饱和的或不饱和的。具体实例包括 2-乙基己酸、亚麻酸、四聚丙烯取代的马来酸、二十二烷酸、异硬脂酸、壬酸、癸酸、棕榈油酸、亚油酸、月桂酸、油酸、蓖麻油酸、十一烷酸、二辛基环戊烷羧酸、十四烷酸、二月桂基十氢化萘羧酸、十八烷酰八氢茛羧酸、棕榈酸、烷基和链烯基琥珀酸、由矿脂或烃蜡氧化形成的酸和市场上可买到的两种或多种羧酸（如妥尔油酸，松香酸等）的混合物。

酸性有机化合物的当量是它的分子量除以每摩尔中存在的酸性基（即磺酸基或羧基）的个数。

在一种优选的实施方案中，碱金属盐（C）是金属比为至少约 2，且更一般为约 4 到约 40，优选的为约 6 到约 30，最优选的为约 8 到约 25 的碱性碱金属盐。

在另一种优选的实施方案中，碱性盐（C）是油溶性分散体，该油溶性分散体是在反应混合物的固化温度和它的分解温度之间的温度下，下列物质在足以形成稳定分散体的时间内接触而制备的：

选自二氧化碳、硫化氢和二氧化硫组成的至少一种酸性气态物质（C-1）与

包括如下物质的反应混合物（C-2）接触，这些物质是：

至少一种油溶性磺酸，或它的易于高碱化的衍生物（C-2-a）；

至少一种碱金属或碱性碱金属化合物（C-2-b）；

至少一种低级脂族醇、烷基酚、或硫化烷基酚（C-2-c）；

和

至少一种油溶性羧酸或它的官能衍生物 (C-2-a)。当 (C-2-c) 是烷基酚或硫化烷基酚时, 组份 (C-2-a) 是任选的。在混合物 (C-2) 中有或没有羧酸都可制备出令人满意的磺酸盐。

反应物 (C-1) 是至少一种酸性气体物质, 它可以是二氧化碳、硫化氢或二氧化硫。这些气体的混合物也是有用的, 优选的是二氧化碳。

如上所述, 组分 (C-2) 通常是含有至少 4 种组分的混合物, 其中组分 (C-2-a) 是至少一种如前所述的油溶性磺酸, 或它的易于高碱化的衍生物。也可使用磺酸和/或它们的衍生物的混合物。易于高碱化的磺酸衍生物包括它们的金属盐, 特别是碱土金属、锌和铅盐; 铵盐和胺盐 (如乙胺、丁胺和亚乙基多胺盐); 和酯, 如乙酯、丁酯和甘油酯。

组分 (C-2-b) 是至少一种碱金属或它的碱性化合物。碱性碱金属化合物的例子有氢氧化物、醇盐 (典型的是那些烷氧基含有多达 10, 且最好达 7 个碳原子的醇盐)、氢化物和胺。因此, 有用的碱性碱金属化合物包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、丙醇钠、甲醇锂、乙醇钾、丁醇钠、氢化锂、氢化钠、氢化钾、氨基化锂、氨基化钠和氨基化钾。特别优选的是氢氧化钠和低级烷醇钠 (即那些含有达 7 个碳原子的烷醇钠)。本发明所用的组分 (C-2-b) 的当量等于它的分子量, 因为碱金属是一价的。

组分 (C-2-c) 可以是至少一种低级脂族醇, 最好是一元或二元醇。可举例说明的有甲醇、乙醇、1-丙醇、1-己醇、异丙醇、异丁醇、2-戊醇、2, 2-二甲基-1-丙醇、1, 2-亚乙基二醇、1, 3-丙二醇和 1, 5-戊二醇。该醇也可以是乙二醇醚, 如

乙二醇一甲醚。在这些醇中，优选的醇是甲醇、乙醇和丙醇，甲醇最好。

组分 (C-2-C) 也可以是至少一种烷基酚或硫化烷基酚。硫化烷基酚是优选的，特别是当 (C-2-b) 为钾或一种它的碱性化合物之一，如氢氧化钾时。在本文中所用的术语“酚”包括具有多于 1 个羟基键合到芳香环上的化合物，并且芳香环可以是苯基环或萘基环。术语“烷基酚”包括单烷基化和二烷基化酚，其中每个烷基取代基含有约 6 到约 100 个碳原子，最好约 6 到约 50 个碳原子。

可举例说明的烷基酚包括庚基酚、辛基酚、癸基酚、十二烷基酚、聚丙烯 (\bar{M}_n 为约 150) 取代的酚、聚异丁基 (\bar{M}_n 为约 1200) 取代的酚、环己基酚。

上述酚与至少一种低级醛或酮的缩合产物也是有用的，该术语“低级”是指含有不多于 7 个碳原子的醛和酮。适合的醛包括甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛和苯甲醛。产生醛的反应物例如仲甲醛、三恶烷、羟甲基、Methyl Formceel 和仲乙醛。甲醛和产生甲醛的反应物是特别优选的。

硫化烷基酚包括酚的硫化物，二硫化物或多硫化物。硫化酚可通过本技术领域那些熟练的技术人员已知的方法由任何适合的烷基酚衍生而来，并且许多硫化酚是市场上可以买到的。该硫化烷基酚可通过烷基酚与元素硫和/或一卤代硫（如一氯代硫）反应来制备。该反应可在过量碱的存在下进行，以便产生硫化物、二硫化物或多硫化物的混合物的盐，这些硫化物的产生取决于反应条件。正是该反应生成的产物可用于制备本发明的组分 (C-2)。美国专利 2,971,940 和 4,309,293 公开了举例说明组分 (C-2-C) 的

各种硫化酚，这些专利公开的内容在此引用作为参考。

下面的不受限制的实施例用来说明用作组分 (C—2—C) 的烷基酚和硫化烷基酚的制备。

实施例 1—C

当温度保持在 55 °C 时，100 份苯酚和 68 份磺化聚苯乙烯催化剂 (Rohm 和 Haas 公司生产的作为 Amberlyst—15 牌号销售) 装入安装有搅拌器、冷凝器、温度计和液面下气体入口管的反应器中。然后将反应器内物料加热到 120 °C，同时吹入氮气 2 小时。装入四聚丙烯 (1232 份)，在 120 °C 下将反应混合物搅拌 4 小时，停止搅拌，将该批物料沉淀 0.5 小时。过滤上层清液的反应混合物粗品，真空汽提，直到保持残余的四聚丙烯最多为 0.5 %。

实施例 2—C

在 38 °C 下，将苯 (217 份) 加入到苯酚 (324 份，3.45 摩尔) 中，并加热该混合物至 47 °C。在 38—52 °C 下，经半小时将三氟化硼 (8.8 份，0.13 摩尔) 吹入混合物中。在 52—58 °C 下，经 3.5 小时将聚异丁烯 (1000 份，1.0 摩尔) 加入到混合物中，该聚异丁烯是由主要为异丁烯的 C₄ 单体的聚合而得到的。该混合物在 52 °C 下另外保持 1 小时。加入 26 % 的氨水溶液 (15 份)，并经 2 小时将混合物加热到 70 °C。然后过滤混合物，其滤液为所希望的聚异丁烯取代的苯酚的粗产物。将 1465 份上述的半成品加热汽提至 167 °C，当该物料在 6 小时内加热至 218 °C 时，压力降到 10 mm。得到作为残余物的收率为 64 % 的汽提的聚异丁烯取代苯酚 ($\bar{M}_n = 885$)。

实施例 3—C

将 1 0 0 0 份实施例 1—C 的反应产物装入安装有搅拌器、冷凝器、温度计和液面下入口管的反应器中。将温度调节到 4 8—4 9 °C，并在温度保持低于 6 0 °C 时，加入 3 1 9 份二氯化硫。将该批物料加热到 8 8—9 3 °C，同时吹入氮气直到酸值（用溴酚兰指示剂）小于 4. 0。然后加入稀释油（4 0 0 份），并充份混合该混合物。

实施例 4—C

按照实施例 3—C 的方法，1 0 0 0 份实施例 1—C 的反应产物与 1 7 5 份二氯化硫反应。反应产物用 4 0 0 份稀释油稀释。

实施例 5—C

按照实施例 3—C 的方法，1 0 0 0 份实施例 1—C 的反应产物与 3 1 9 份二氯化硫反应。将稀释油（7 8 8 份）加入到该反应产物中，然后充份混合该物料。

实施例 6—C

按照实施例 4—C 的方法，1 0 0 0 份实施例 2—C 的反应产物与 4 4 份二氯化硫反应，生成硫化苯酚。

实施例 7—C

按照实施例 5—C 的方法，1 0 0 0 份实施例 2—C 的反应产物与 8 0 份二氯化硫反应。

组分（C—2—C）的当量为它的分子量除以每摩尔中羟基的个数。

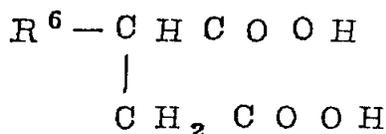
组分（C—2—d）是至少一种如上所述的油溶性羧酸，或其官能衍生物。特别适合的羧酸是那些式为 $R^5(COOH)_n$ 的羧酸，其中 n 是 1 至 6 的整数，最好是 1 至 2 的整数，且 R^5 是具有至少 8 个脂

族碳原子的饱和或基本饱和的脂族基（最好是烃基）。根据 n 的值， R^5 将是一价到六价基。

R^5 可含有非烃取代基，条件是它们基本不改变它的烃基特性。这些取代基的存在量最好不多于约 20%（重量）。典型的取代基包括上文列举的对于组分（C—2—a）的非烃取代基。 R^5 也可含有烯属不饱和烃，最多为约 5%，且最好不大于 2% 的烯键（以存在的碳—碳共价键的总数为基础计）。 R^5 中的碳原子数通常为约 8—700，这取决于 R^5 的来源。如下所述，优选的一系列羧酸和衍生物是这样制备的，将烯烃聚合物或卤化烯烃聚合物与 α 、 β —不饱和酸或它的酐（如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸或富马酸或马来酐）反应，以形成相应的取代酸或其衍生物。这些产物中的 R^5 基具有数均分子量为约 150 至约 10,000，且通常为约 700 至约 5000，对其测定，例如，是用凝胶渗透色谱法。

用作组分（C—2—a）的一元羧酸具有式为 R^5COOH 。这种酸的实例是辛酸、癸酸、棕榈酸、硬脂酸、异硬脂酸、亚油酸和二十二烷酸。特别优选类的一元羧酸是通过卤化烯烃聚合物，如氯化聚丁烯，与丙烯酸或甲基丙烯酸反应制得的。

适合的二羧酸包括具有下式取代的琥珀酸



其中 R^6 同于上述 R^5 的定义， R^6 可以是由像乙烯、丙烯、1—丁烯、异丁烯、1—戊烯、2—戊烯、1—己烯和 3—己烯这样的单体聚合形成的烯烃聚合物的衍生基团。 R^6 也可由高分子量的基本饱和的石油馏分衍生得到。烃取代的琥珀酸和它们的衍生物构成用作组分

(C — 2 — a) 的最优选的羧酸类。

由烯烃聚合物衍生的上述羧酸类和它们的衍生物在本技术领域是已知的，并且它们的生产方法以及用于本发明所代表的实施例的类型详细地描述在一些美国专利中。

用作组分 (C — 2 — a) 的上述酸的官能衍生物包括酐、酯、酰胺、酰亚胺、脒和金属盐或铵盐。烯烃聚合物取代的琥珀酸和单胺或多胺，特别是具有多达约 10 个氨基氮的聚亚烷基多胺的反应产物是特别适合的。这些反应产物通常包含一种或多种酰胺、酰亚胺和脒的混合物。含有至多约 10 个氮原子的聚乙烯胺和聚丁烯取代的琥珀酐（其中聚丁烯基主要含有异丁烯单元）的反应产物是特别有用的。在官能衍生物的这种基团中包括的是组合物，该组合物是通过用二硫化碳、硼化合物、脒、脒、硫脒、胍、烯化氧等后处理胺—酐反应产物而制备的。半酰胺、半金属盐和半酯、这样取代的琥珀酸的半金属盐的衍生物也是有用的。

由取代的酸或酐与单羟基或多羟基化合物，如脂族醇或酚反应制备的酯也是有用的。烯烃聚合物取代的琥珀酸或酐和含有 2 — 10 羟基和至多约 40 个脂族碳原子的多元脂族醇的酯是优选的。这类醇包括乙二醇、丙三醇、山梨糖醇、季戊四醇、聚乙二醇、二乙醇胺、三乙醇胺、N, N' — 二羟乙基乙二胺和类似物。当醇含有反应的氨基时，反应产物可包含由酸基与羟基和氨基两种官能团反应得到的产物。因此，这种反应混合物可包括半酯、半酰胺、酯、酰胺和酰亚胺。

反应物 (C — 2) 组分的当量比的变化可以是很宽的。通常，组分 (C — 2 — b) 与 (C — 2 — a) 之比至少约为 4 : 1，且通常不大于约 40 : 1，优选的是在 6 : 1 和 30 : 1 之间，最优选的是在

8 : 1 和 25 : 1 之间。当这一比值有时大于 40 : 1 时，通常，这样的过量将不适合实用的目的。

组分 (C-2-C) 与组分 (C-2-a) 的当量比是在约 1 : 20 和 80 : 1 之间，具最好在 2 : 1 和 50 : 1 之间。如上所述，当组分 (C-2-C) 是烷基酚或硫化烷基酚时，羧酸 (C-2-d) 的内含物是任意的。当存在于混合物时，组分 (C-2-d) 与组分 (C-2-a) 的当量比通常是约 1 : 1 至约 1 : 20，且最好是约 1 : 2 至约 1 : 10。

达到约化学计算量的酸性物质 (C-1) 与 (C-2) 反应，在一种实施方案中，将酸性物质计量进入 (C-2) 混合物中，并且反应快速进行。加入的 (C-1) 的流量不是关键的，但由于反应是放热的，如果混合物的温度上升太快，就必须减少其流量。

当 (C-2-C) 是醇时，反应温度不是关键的。通常，反应温度在反应混合物的固化温度和分解温度 (即它的任一组分的最低的分解温度) 之间。一般，温度为约 25 °C 至约 200 °C，且最好约为 50 °C 至约 150 °C，反应物 (C-1) 和 (C-2) 在混合物的回流温度下便于接触。这一温度明显取决于各种组分的沸点；于是，当使用甲醇作为组分 (C-2-C) 时，接触温度将是等于或低于甲醇的回流温度。

当反应物 (C-2-C) 是烷基酚或硫化烷基酚时，反应温度必须在等于或大于水稀释的共沸物的温度，以便能够移出在反应中形成的水。

虽然高于大气的压力一般能加快反应并能促进反应物 (C-1) 的最佳利用，但反应通常在大气压下进行。该工艺也可在减压下进行，

但由于实际上明显的理由，这是很少使用的。

通常，反应在基本惰性的，常态为液体有机稀释剂存在下进行，如低粘度的润滑油，它可以起到分散和反应介质的作用。这种稀释剂含有至少约反应混合物总重量的 10%。一般不大于约 80%（重量），最好是约 30—70%。

当反应完成时，最好通过过滤或其它方便的方法除去混合物中的任何固体物。易于除去的稀释剂，醇的促进剂和反应期间形成的水可选用常规技术，如蒸馏法除去。通常，希望从反应混合物中除去基本上全部的水，这是因为水的存在可导致过滤困难和导致在燃料油和润滑剂中形成不希望的乳化液。任何存在的这样的水，通过在大气压或减压下加热或通过共沸蒸馏容易地除去。在一种优选的实施方案中，当希望碱性的磺酸钾作为组分（C）时，使用二氧化碳和作为组分（C—2—C）的硫化烷基酚来制钾盐。使用硫化酚结果形成了较高金属比的碱性盐和形成了更均匀更稳定的盐。

组分（C）的化学结构确实是未知的。碱性盐或配合物可以是溶液，或更可能是稳定的分散体，另外，它们可被认为是由酸性物质（高碱性的油溶性酸）和金属化合物反应形成的聚合物的盐。鉴于上述，参考形成这些组合物的方法，就很容易地对它们加以定义。

上述的使用醇作为组分（C—2—C）制备具有金属比至少大约为 2 和最好金属比大约为 4 至 40 之间的磺酸的碱金属盐的方法更详细地描述在为揭示该方法作为参考而引入的 U. S. 4, 326, 972 中。在本发明的润滑油组合物中用作组分（C）的碱金属磺酸盐的油溶性分散体的制备由如下实施例说明。

实施例 C—1

将 3 2 0 份 (8 当量) 氢氧化钠和 6 4 0 份 (2 0 当量) 甲醇加入到 7 9 0 份 (1 当量) 烷基化苯磺酸和 1 7 6 份矿物油中的含有主要为异丁烯单元的 7 1 份聚丁烯基琥珀酐 (当量约为 5 6 0) 的溶液中。由于放热, 经 1 0 分钟, 混合物的温度升至 8 9 °C (回流)。在此期间, 以 4 立方呎/小时的二氧化碳吹混合物, 当温度逐渐降至 7 4 °C 时, 羧化作用继续进行 3 0 分钟。当温度经 9 0 分钟缓慢升至 1 5 0 °C 时, 通过以 2 立方呎/小时的氮气向其中吹入的方法, 使甲醇和其他挥发性物质从羧化了的混合物中汽提出来。汽提结束后, 残余的混合物在 1 5 5 ~ 1 6 5 °C 下保持约 3 0 分钟, 并过滤得到具有金属比约为 7 . 7 5 的所希望的碱性磺酸钠的油溶液。该溶液含有 1 2 . 4 % 的油。

实施例 C—2

按照实施例 C—1 的方法, 7 8 0 份 (1 当量) 烷基化苯磺酸和在 4 4 2 份矿物油中的 1 1 9 份聚丁烯基琥珀酐的溶液与 8 0 0 份 (2 0 当量) 氢氧化钠和 7 0 4 份 (2 2 当量) 甲醇混合。当温度慢慢升至 9 7 °C 时, 该混合物以 7 立方呎/小时的二氧化碳吹 1 1 分钟。二氧化碳的流量降至 6 立方呎/小时, 然后经约 4 0 分钟慢慢降至 8 8 °C, 二氧化碳的流量降至 5 立方呎/小时, 保持约 3 5 分钟, 然后温度慢慢降至 7 3 °C。当温度慢慢升至 1 6 0 °C 时, 以 2 立方呎/小时的氮气吹入通过羧化了的混合物, 将挥发性物质汽提 1 0 5 分钟。汽提结束后, 在 1 6 0 °C 下混合物另外保持 4 5 分钟, 然后过滤得到具有金属比约 1 9 . 7 5 的所希望的碱性磺酸钠溶液, 该溶液含有 1 8 . 7 % 油。

实施例 C—3

按照实施例 C—1 的方法，将 3 1 2 0 份（4 当量）烷基化苯磺酸和 7 0 4 份矿物油中的 2 8 4 份聚丁烯基琥珀酐的溶液与 1 2 8 0 份（3 2 当量）氢氧化钠和 2 5 6 0 份（8 0 当量）甲醇混合。当温度升至 9 0 °C 时，该混合物以 1 0 立方呎/小时的二氧化碳吹 6 5 分钟，然后温度慢慢降至 7 0 °C。当温度慢慢升至 1 6 0 °C 时，通过以 2 立方呎/小时的氮气吹入的方法，使挥发性物质汽提 2 小时。汽提结束后，在 1 6 0 °C 下将混合物保持 0. 5 小时，然后过滤得到具有金属比约 7. 7 5 的所希望的碱性磺酸钠的油溶液，该溶液的油含量为 1 2. 3 5 % 。

实施例 C—4

按照实施例 C—1 的方法，将 3 2 0 0 份（4 当量）烷基化苯磺酸和 6 2 3 份矿物油中的 2 8 4 份聚丁烯基琥珀酐的溶液与 1 2 8 0 份（3 2 当量）氢氧化钠和 2 5 6 0 份（8 0 当量）甲醇混合。该混合物以 1 0 立方呎/小时的二氧化碳吹约 7 7 分钟，在此期间，温度升至 9 2 °C，然后逐渐降至 7 3 °C。当反应混合物的温度慢慢升至 1 6 0 °C 时，通过以 2 立方呎/小时的氮气吹入的方法，将挥发性物质汽提约 2 小时。最后痕量的挥发性物质进行真空汽提，并且残余物保持在 1 7 0 °C 下，然后过滤得到具有金属比约 7. 7 2 的所希望的钠盐的纯油溶液，该溶液的油含量为 1 1 % 。

实施例 C—5

按照实施例 C—1 的方法，将 7 8 0 份（1 当量）烷基化苯磺酸和 2 5 4 1 份矿物油中的 8 6 份聚丁烯基琥珀酐的溶液与 4 8 0 份（1 2 当量）氢氧化钠和 6 4 0 份（2 0 当量）甲醇混合，该反应混

合物以 6 立方呎/小时的二氧化碳吹约 4 5 分钟。在此期间，温度升至 9 5 °C，然后逐渐降至 7 4 °C。当温度升至 1 6 0 °C 时，通过以 2 立方呎/小时的氮气吹入的方法，将挥发性物质汽提约 1 小时，汽提结束后，该混合物在 1 6 0 °C 下保持 0. 5 小时，然后过滤得到具有金属比为 1 1. 8 的所希望的钠盐的油溶液。该溶液的油含量为 1 4. 7 % 。

实施例 C—6

按照实施例 C—1 的方法，将 3 1 2 0 份（4 当量）烷基化苯磺酸和 1 0 1 6 份矿物油中的 3 4 4 份聚丁烯基琥珀酐的溶液与 1 9 2 0 份（4 8 当量）氢氧化钠和 2 5 6 0 份（8 0 当量）甲醇混合。该混合物以 1 0 立方呎/小时的二氧化碳吹约 2 小时。在此期间，温度升至 9 6 °C，然后逐渐降至 7 4 °C。当通过外面加热使温度从 7 4 °C 升至 1 6 0 °C 时，通过以 2 立方呎/小时的氮气吹入的方法，将挥发性物质汽提约 2 小时。在 1 6 0 °C 下，汽提混合物另外加热 1 小时并且过滤。滤液在真空下汽提，以便除去少量的水，再经过滤得到具有金属比约 1 1. 8 的所希望的钠盐溶液。该溶液的油含量为 1 4. 7 % 。

实施例 C—7

按照实施例 C—1 的方法，将 2 8 0 0 份（3. 5 当量）烷基化苯磺酸和在 8 1 8 份矿物油中的 3 0 2 份聚丁烯基琥珀酐的溶液与 1 6 8 0 份（4 2 当量）氢氧化钠和 2 2 4 0 份（7 0 当量）甲醇混合。该混合物以 1 0 立方呎/小时的二氧化碳吹约 9 0 分钟，在此期间，温度升至 9 6 °C，然后缓慢降至 7 6 °C。当通过外面加热使温度从 7 6 °C 缓慢升至 1 6 5 °C 时，通过以 2 立方呎/小时的氮气吹入的方法，将挥发性物质汽提。用真空汽提除去水份。经过滤，得到所希

望的碱性钠盐的油溶液，它具有约 10.8 的金属比，且其油含量为 13.6%。

实施例 C—8

按照实施例 C—1 的方法，将 780 份（1 当量）烷基化苯磺酸和在 350 份矿物油中的 103 份聚丁烯基琥珀酐的溶液与 640 份（16 当量）氢氧化钠和 640 份（20 当量）甲醇混合。该混合物以 6 立方呎/小时的二氧化碳吹约 1 小时，在此期间，温度升至 95℃，然后逐渐降至 75℃。通过用氮气吹入的方法，将挥发性物质汽提。在汽提期间，经 30 分钟温度开始降至 70℃，然后经 15 分钟缓慢升至 78℃。经 80 分钟混合物加热至 155℃。在 155—160℃下，汽提混合物再另外加热 30 分钟并过滤。滤液是具有金属比约为 15.2 的所希望的碱性磺酸钠的油溶液，该溶液的油含量为 17.1%。

实施例 C—9

按照实施例 C—1 的方法，将 2400 份（3 当量）烷基化苯磺酸和在 991 份矿物油中的 308 份聚丁烯基琥珀酐的溶液与 1920 份（48 当量）氢氧化钠和 1920 份（60 当量）甲醇混合。该混合物以 10 立方呎/小时的二氧化碳吹 110 分钟，在此期间，温度升至 98℃，然后经 95 分钟缓慢降至 76℃。当混合物的温度缓慢升至 165℃时，通过以 2 立方呎/小时的氮气吹入的方法来汽提甲醇和水。最后痕量的挥发性物质进行真空汽提，并过滤其残余物，得到具有金属比为 15.1 的所希望的钠盐的油溶液，该溶液的油含量是 16.1%。

实施例 C—10

按照实施例 C—1 的方法，将 780 份（1 当量）烷基化苯磺酸和 442 份矿物油中的 119 份聚丁烯基琥珀酐的溶液与 800 份（20 当量）氢氧化钠和 640 份（20 当量）甲醇很好地混合，该混合物以 8 立方呎/小时的二氧化碳吹约 55 分钟，在此期间，混合物的温度升至 95℃，然后缓慢降至 67℃。当温度缓慢升至 160℃ 时，通过以 2 立方呎/小时的氮气吹入的方法，将甲醇和水汽提约 40 分钟。汽提后，混合物的温度在 160—165℃ 下保持约 30 分钟。然后过滤该产物，得到具有金属比约为 16.8 的相应的磺酸钠的溶液，该溶液含有 18.7% 的油。

实施例 C—11

按照实施例 C—1 的方法，将含在 48% 的油和 63 份聚丁烯基琥珀酐的油溶液中的 836 份（1 当量）石油磺酸钠加热至 60℃，并用 280 份（7 当量）氢氧化钠和 320 份（10 当量）甲醇进行处理。反应混合物以 4 立方呎/小时的二氧化碳吹约 45 分钟。在此期间，温度升至 85℃，然后缓慢降至 74℃。当温度逐渐升至 160℃ 时，通过以 2 立方呎/小时的氮气吹入的方法，汽提挥发性物质。汽提结束后，在 160℃ 下，将混合物另外加热 30 分钟，然后过滤得到钠盐溶液，该产物金属比为 8，且油含量为 22.2%。

实施例 C—12

按照实施例 C—11 的方法，将含在 48% 的油和 95 份聚丁烯基琥珀酐的油溶液中的 1256 份（1.5 当量）石油磺酸钠加热至 60℃，并用 420 份（10.5 当量）氢氧化钠和 960 份（30 当量）甲醇进行处理。混合物以 4 立方呎/小时的二氧化碳吹约 60

分钟。在此期间，温度升至90℃，然后缓慢降至70℃。用氮气吹入的方法将挥发性物质汽提，并且温度缓慢升至160℃。汽提结束后，在160℃下使反应混合物放置30分钟，然后过滤得到具有金属比约为8.0的磺酸钠的油溶液。该溶液的油含量是22.2%。

实施例 C—13

配制584份(0.75摩尔)市售的二烷基芳族磺酸、144份(0.37摩尔)在实施例3—C制备的硫化四丙烯基酚、93份实施例C—1使用的聚丁烯基琥珀酐、500份二甲苯和549份油的混合物，将其在搅拌的同时加热至70℃，随后加入97份氢氧化钾。混合物加热至145℃，同时水和二甲苯共沸。经10分钟另外加入氢氧化钾(368份)，在大约145—150℃下继续加热，然后该混合物以1.5立方呎/小时的二氧化碳吹110分钟。通过用氮气吹入的方法使挥发性物质汽提，并且温度缓慢升至160℃，汽提后，过滤反应混合物，得到具有金属比约为10的所希望的磺酸钾的油溶液。加入另外的油到反应产物中，以便使最终溶液的油含量达到39%。

实施例 C—14

配制如下物质的混合物：705份(0.75摩尔)市售的直链和支链的烷基芳族磺酸的混合物、98份(0.37摩尔)在实施例1—C中制备的四丙烯基酚、97份实施例C—1中使用的聚丁烯基琥珀酐、750份二甲苯和133份油。在搅拌的同时将上述的混合物加热至约50℃，随后加入溶于100份水中的65份氢氧化钠。该混合物被加热至约145℃，并且同时除去水和二甲苯的共沸物。反应混合物冷却一夜后，加入279份的氢氧化钠。加热混合物至

145℃，然后以2立方呎/小时的二氧化碳吹1.5小时，水和二甲苯的共沸物被除去。在混合物被搅拌时，第二次补加17.9份氢氧化钠，并将其加热至145℃，随后该混合物以2立方呎/小时流量的二氧化碳吹约2小时。20分钟后，向混合物中加入另外一部分油（13.3份）。除去二甲苯：水的共沸物。将残余物在压力为50 mm Hg 下汽提至170℃。用助滤剂过滤反应混合物，其滤液是含有17.01%钠和1.27%硫的目的产物。

实施例 C—15

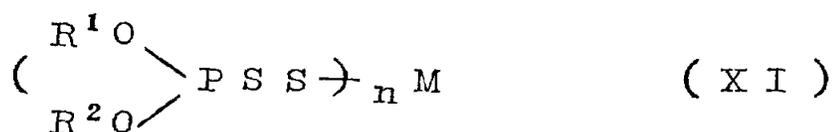
配制38.6份（0.75摩尔）市售的主要为支链单烷基芳族磺酸、5.8份（0.15摩尔）实施例3—C制备的硫化四丙烯基酚、9.26克油和700克二甲苯的混合物，将其加热至70℃，然后在15分钟内加入9.7份氢氧化钾。加热混合物至145℃，同时除去水。在10分钟内加入另外的3.68份氢氧化钾，将搅拌的混合物加热至145℃，随后该混合物以1.5立方呎/小时的二氧化碳吹约2小时。混合物汽提至150℃，并且最后温度为150℃，压力为50 mmHg。过滤残余物，其滤液是目的产物。

本发明的润滑油组合物包括至少约60%（重量）润滑粘度的油（A）、至少约2%（重量）上述的羧基衍生物组分（B）和约0.01至约2%（重量）的至少一种上述的磺酸或羧酸的碱性碱金属盐（C）。一般本发明的润滑油组合物将含有至少70%至80%的油。在本发明润滑油组合物中所包含的组分（B）的量可以在很宽的范围内变化，条件是油组合物含有至少2%（重量）（在化学上，以无油为基准）羧基衍生物组分（B）。在其它实施方案中，本发明油的组合物可含有至少约2.5%（重量）或甚至至少含3%（重量）

羧基衍生物组分 (B)。在一种实施方案中, 本发明的润滑油可含高达 10% (重量) 和甚至高达 15% (重量) 组分 (B)。羧基衍生物组分 (B) 为本发明的润滑油组合物提供了所希望的 VI 和分散剂的特性。

(D) 二烷基二硫代磷酸金属盐

在另一种实施方案中, 本发明的油的组合物也可以含有至少一种特征为下式的二烷基二硫代磷酸金属盐 (D)



其中 R^1 和 R^2 每一个独自为含有 3 至 13 个碳原子的烷基, M 是金属, 和 n 等于 M 化合价的整数。

通常, 本发明的油组合物将含有变化量的一种或多种上面表示的二硫代磷酸金属盐, 例如其含量可约为 0.01 至约 2% (重量), 更一般的约为 0.01 至约 1% (按油组合物的总重量计)。二硫代磷酸金属盐加入本发明的润滑油组合物中, 以便改进油组合物的抗磨和抗氧化剂性能。

在二硫代磷酸盐式 XI 中的烷基 R^1 和 R^2 可以是烷基、环烷基、芳烷基或烷芳基或相似结构的基本烷基。“基本烷基”是指含有取代基的烷基, 例如这种取代基可以是实际上不影响基的烷基特性的醚、酯、硝基或卤素。

可举例说明的烷基包括异丙基、异丁基、正丁基、仲丁基、各种戊基、正己基、甲基异丁基羰基、庚基、2-乙基己基、二异丁基、异辛基、壬基、二十二烷基、癸基、十二烷基、十三烷基等。可举例说明的低级烷基苯基包括丁苯基、戊苯基、己苯基等。环烷基同样是

可使用的，并且这些环烷基主要包括环己基和低级烷基环己基。许多取代烃基也可以被使用，如氯戊基、二氯苯基和二氯癸基。

用来制每本发明使用的金属盐的二硫代磷酸是众所周知的。二烷基二硫代磷酸和金属盐的实例以及制备这种酸和盐的方法可以在例如 U. S. 4, 263, 150、4, 289, 635、4, 308, 154 和 4, 417, 990 中找到。因此，可参考这些引入的公开文献。

二硫代磷酸是通过五硫化二磷与醇或酚或醇的混合物的反应来制备，每摩尔五硫化二磷需要 4 摩尔醇或酚进行反应，该反应可在约 50 °C 至约 200 °C 的温度范围内进行。于是，0, 0-二正己基二硫代磷酸的制备是在约 100 °C 下使五硫化二磷与 4 摩尔正己醇反应约 2 小时。释放出硫化氢，残余物便是定义的酸。这种酸的金属盐的制备可以通过与金属氧化物反应来实现。简单混合和加热这二种反应物便足以引起反应的发生，并且所形成的产物足以达到本发明的目的所要求的纯度。

用于本发明的二烷基二硫代磷酸金属盐包括含有 I 族金属、II 族金属、铝、铅、锡、钼、锰、钴和镍的那些盐。II 族金属、铝、锡、铁、钴、铅、钼、锰、镍和铜是属优选金属。锌和铜是特别有用的金属。可以与酸反应的金属化合物的实例包括氧化锂、氢氧化锂、氢氧化钠、碳酸钠、氢氧化钾、碳酸钾、氧化银、氧化镁、氢氧化镁、氧化钙、氢氧化锌、氢氧化镉、氧化镉、氢氧化镉、氧化钡、氧化铝、碳酸铁、氢氧化铜、氢氧化铅、丁酸锡、氢氧化钴、氢氧化镍、碳酸镍等。

在某些情况下，引入某些成份，如少量的乙酸金属盐或乙酸与金

属反应物一起将促进反应的进行，其结果改进了产物。例如，使用约 5 % 的乙酸锌与需要量的氧化锌结合便促进了二硫代磷酸锌的形成。

在一种优选的实施方案中，烷基 R^1 和 R^2 是由仲醇，如异丙醇、仲丁醇、2-戊醇、2-甲基-4-戊醇、2-己醇、3-己醇等衍生而来。

特别有用的二硫代磷酸金属盐能够从二硫代磷酸来制备，而二硫代磷酸又可通过五硫化二磷与醇的混合物反应来制备。此外，使用这种混合物能够利用价格较便宜的醇，该醇其本身不能产生油溶性二硫代磷酸。因此，可以使用异丙醇和己醇的混合物，以便产生很有效的油溶性的二硫代磷酸金属盐。由于同样的理由，二硫代磷酸的混合物能够与金属化合物反应，以形成较小费用的油溶性盐。

醇的混合物可以是不同的伯醇的混合物、不同的仲醇的混合物或伯醇和仲醇的混合物。有用的混合物的实例包括：正丁醇和正辛醇；正戊醇和 2-乙基-1-己醇；异丁醇和正己醇；异丁醇和异戊醇；异丙醇和 2-甲基-4-戊醇；异丙醇和仲丁醇；异丙醇和异辛醇等。特别有用的醇的混合物是含有至少 20 % (摩尔) 异丙醇的仲醇的混合物，并且在优选的实施方案中，这种醇的混合物含有至少 40 % (摩尔) 异丙醇。

下述实施例说明了由醇的混合物制备二硫代磷酸金属盐的方法。

实施例 D-1

二硫代磷酸可通过含有 6 摩尔的 4-甲基-2-戊醇和 4 摩尔的异丙醇的醇混合物与五硫化二磷反应来制备，然后，二硫代磷酸与氧化锌的油的浆液反应。在浆液中氧化锌的数量是完全中和二硫代磷酸所需理论量的 1.08 倍。用这种方法得到的二硫代磷酸锌的油溶液

(10%油)含有9.5%磷、20.0%硫和10.5%锌。

实施例 D—2

二硫代磷酸是通过细粉状的五硫化二磷与含有11.53摩尔(按重量计为692份)异丙醇和7.69摩尔(按重量计为1000份)异辛醇的混合物反应来制备。用这种方法得到的二硫代磷酸具有的酸值约为178—186,并含有10.0%磷和21.0%硫。然后,该二硫代磷酸与氧化锌的油浆反应。在油浆中含有的氧化锌的量是二硫代磷酸的酸值的理论当量的1.10倍。按此方法制备的锌盐油溶液含有12%油,8.6%磷,18.5%硫和9.5%锌。

实施例 D—3

二硫代磷酸是通过1560份(12摩尔)异辛醇和180份(3摩尔)异丙醇的混合物与756份(3.4摩尔)五硫化二磷反应来制备。反应进行是将醇混合物加热至约55℃,此后,在保持反应温度在约60—75℃,在1.5小时内加入五硫化二磷。五硫化二磷全部加入后,将该混合物加热,并在70—75℃下另外搅拌1小时,然后,用助滤剂进行过滤。

氧化锌(282份,6.87摩尔)放入装有278份矿物油的反应器中。上述制备的二硫代磷酸(2305份,6.28摩尔)在30分钟内加入到氧化锌油浆中,同时由于放热使温度升至60℃,然后,将混合物加热至80℃,并在此温度下保持3小时。汽提至温度为100℃,压力为6 mmHg后,混合物用助滤剂过滤二次,其滤液是所希望的锌盐的油溶液,该溶液含10%油,7.97%锌(理论值7.40),7.21%磷(理论值7.06)和15.64%硫(理论值14.57)。

实施例 D—4

将异丙醇（396份，6.6摩尔）和1287份（9.9摩尔）异辛醇装入到反应器中，并在搅拌的同时加热至59℃，然后在氮吹扫下，加入五硫化二磷（833份，3.7摩尔），在反应温度为59—63℃下，在约2小时内，完成五硫化二磷的添加操作。然后，在45—63℃下，将混合物搅拌约1.45小时，并将其过滤。滤液是所希望的二硫代磷酸。

向反应器内装入312份（7.7当量）氧化锌和580份矿物油。在室温下搅拌的同时，在约1.26小时内加入上述制备的二硫代磷酸（2287份，6.97当量），同时因放热使温度升至54℃。加热混合物至78℃，并在78—85℃下保持3小时。反应混合物在压力为19 mm Hg下，真空汽提至温度为100℃。使用助滤剂过滤残余物，其滤液是所希望的锌盐油溶液（19.2%油），该溶液含7.86%锌，7.76%磷和14.8%硫。

实施例 D—5

除了异丙醇与异辛醇之比是1：1外，重复实施例 D—4 的一般工艺。用此方法获得的产物是二硫代磷酸锌的油溶液（10%油），该溶液含8.96%锌，8.49%磷和18.05%硫。

实施例 D—6

利用含有520份（4摩尔）异辛醇和360份（6摩尔）异丙醇的醇混合物与504份（2.27摩尔）五硫化二磷，按照实施例 D—4 的一般步骤来制备二硫代磷酸。通过116.3份矿物油的油浆和141.5份（3.44摩尔）氧化锌与950.8份（3.20摩尔）上述制备的二硫代磷酸反应来制备锌盐。用此方法制备的产物

是所希望锌盐的油溶液(10%矿物油),该溶液含9.36%锌、8.81%磷和18.65%硫。

实施例D—7

配制520份(4摩尔)异辛醇和559.8份(9.33摩尔)异丙醇的混合物,并加热至60℃,此时,在搅拌的同时,分几次加入672.5份(3.03摩尔)五硫化二磷。然后,使反应在60—65℃下保持约1小时,并将其过滤,滤液是所希望的二硫代磷酸。

配制188.6份(4摩尔)氧化锌和144.2份矿物油的油浆,保持混合物在约70℃时,分几次加入1145份上述制备的二硫代磷酸,将酸全部加入后,混合物在80℃下加热3小时。然后汽提出反应混合物中的水至110℃,用助滤剂过滤残余物,其滤液是目的产物的油溶液(10%矿物油),该溶液含9.99%锌、19.55%硫和9.33%磷。

实施例D—8

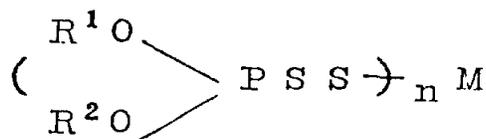
利用260份(2摩尔)异辛醇、480份(8摩尔)异丙醇和504份(2.27摩尔)五硫化二磷,通过实施例D—4的一般步骤来制备二硫代磷酸。在30分钟内,将二硫代磷酸(1094份,3.84摩尔)加入到含有181份(4.41摩尔)氧化锌和135份矿物油的油浆中。加热混合物至80℃,并在此温度下保持3小时。汽提至100℃和19 mmHg后,用助滤剂将混合物过滤两次,其滤液是锌盐的油溶液(10%矿物油),该溶液含有10.06%锌、9.04%磷、和19.2%硫。

在本发明的润滑油中用作组分(D)的二硫代磷酸金属盐的另外一些特殊的实施例列入下述的表中。实施例D—9至D—14是由单

一醇制备的，而实施例 D—15 至 D—19 是由醇混合物按照以下实施例 D—1 的一般步骤制备的。

表

组分 D：二硫代磷酸金属盐



实施例	R ¹	R ²	M	n
D—9	正壬基	正壬基	Ba	2
D—10	环己基	环己基	Zn	2
D—11	异丁基	异丁基	Zn	2
D—12	己基	己基	Ca	2
D—13	正癸基	正癸基	Zn	2
D—14	4—甲基—2—戊基	4—甲基—2—戊基	Cu	2
D—15	(正丁基+十二烷基)(1:1)重量		Zn	2
D—16	(异丙基+异辛基)(1:1)重量		Ba	2
D—17	(异丙基+4—甲基—2—戊基) (40:60)摩尔		Cu	2
D—18	(异丁基+异戊基)(65:35)摩尔		Zn	2
D—19	(异丙基+仲丁基)(40:60)摩尔		Zn	2

企图用于本发明润滑油组合物中的另一类的二硫代磷酸盐的添加剂包括上述的二硫代磷酸金属盐与环氧化物的加合物。在制备这种加合物中使用的二硫代磷酸金属盐多半是二硫代磷酸锌。环氧化物可以是烯化氧或芳基烯化氧。通过氧化苯乙烯、对乙基氧化苯乙烯、2—

甲基氧化苯乙烯、3-β-萘基-1,1,3-环氧丁烷、间十二烷基氧化苯乙烯和对氯代氧化苯乙烯可用来说明芳基烯化氧。烯化氧包括主要是其中的亚烷基含有8个或少于8个碳原子的低级烯化氧。这样的低级烯化氧的实例是环氧乙烷、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、氧杂环丁烷、四氢呋喃、丁二烯单环氧化物、1,2-环氧己烷和表氯醇。本发明使用的其他环氧化物包括,如9,10-环氧硬脂酸丁酯、环氧化豆油、环氧化桐油、苯乙烯与丁二烯的环氧化共聚物。

通过简单混合二硫代金属盐和环氧化物可得的加合物。该反应通常是放热的,并且可以在大约0℃至大约300℃的很宽的温度范围内进行。因为反应是放热的,为了易于控制反应温度,反应进行最好是,在添加反应物时,通常将环氧化物以少量增加的方式加入到其他反应物中。反应可以在溶剂中,如苯、矿物油、石脑油或正己烯中进行。

加合物的化学结构是未知的。已经发现,通过1摩尔二硫代磷酸盐与约0.25摩尔至5摩尔,通常达0.75摩尔或约0.5摩尔的低级烯化氧,特别是环氧乙烷和环氧丙烷进行反应而得到的加合物,就为达到本发明的目的来说,是特别有用的,因此是优选的。

这种加合物的制备,更准确地说,是通过如下的实施例来说明的。

实施例 D-21

将实施例D-2制备的2365份(3.33摩尔)二硫代磷酸锌装入反应器中,并在室温下进行搅拌的同时,加入38.6份(0.67摩尔)环氧丙烷,同时因放热使温度由24℃升至31℃。在80—90℃下,混合物保持3小时,然后在压力为7 mmHg下,真空汽提至101℃。用助滤剂过滤残余物,其滤液是所希望盐的油

溶液 (1 1 . 8 % 油) , 该溶液含有 1 7 . 1 % 硫, 8 . 1 7 % 锌和 7 . 4 4 % 磷。

实施例 D—2 2

在 7 5—8 5 °C 下, 在 2 0 分钟内, 将 1 3 份环氧丙烷 (每摩尔二硫代磷酸锌为 0 . 5 摩尔) 加入到具有磷含量为 7 % 的 3 9 4 份 (重量) 二硫代磷酸锌中, 在 8 2—8 5 °C 下, 混合物加热 1 小时, 并将其过滤。滤液 (3 9 9 份) 被测定含 6 . 7 % 磷, 7 . 4 锌和 4 . 1 % 硫。

在一种实施方案中, 在本发明的润滑油组合物中用作组分 (D) 的二烷基二硫代磷酸金属盐特征是至少有一个烷基 (R^1 或 R^2) 通过仲碳原子连到氧原子上。在一种优选的实施方案中, R^1 和 R^2 二个烷基通过仲碳原子连在二硫代磷酸盐的氧原子上。在另外的实施方案中, 制备金属盐中使用的二烷基二硫代磷酸是通过五硫化二磷与脂族醇的混合物 (其中至少混合物的 2 0 % (摩尔) 是异丙醇) 反应得到。更一般的是, 这种混合物含有至少 4 0 % (摩尔) 的异丙醇。在混合物中的其他的醇既可以是伯醇, 也可以是仲醇。在某些应用中, 例如在客车的曲轴箱润滑油中, 由异丙醇和另一种仲醇 (如 2—甲基—4—戊醇) 的混合物而得到的二硫代磷酸金属盐看来达到了改进效果。在内燃机的应用中, 当二硫代磷酸是由异丙醇和伯醇, 如异辛醇的混合物来制备时, 获得了改进的效果 (即耐磨性) 。

企图在本发明润滑油组合物中用作另一类二硫代磷酸盐添加剂 (D) 包括至少一种上述定义和举例说明的式 X I 二硫代磷酸 (a) 和至少一种脂族或脂环族羧酸 (b) 的混合金属盐。羧酸可以是单羧酸或多羧酸, 通常含有约 1 至 3 个羧基和最好仅为一个羧基。羧酸可

含有约 2 至约 40 个碳原子，较好的是约 2 至约 20 个碳原子，并更好的是约 5 至约 20 个碳原子。优选的羧酸是具有式 R^3COOH 的那些羧酸，式中 R^3 最好是非卤属基不饱和基的脂族或脂环族的烃基。适合的酸包括丁酸、戊酸、己酸、辛酸、壬酸、癸酸、十二烷酸、十八烷酸和二十烷酸，以及烯属酸，如油酸、亚油酸、亚麻酸和亚油酸的二聚物。 R^3 大部分为饱和的脂族基、并且特别是支链烷基，如异丙基或 3-庚基。可举例说明的多羧酸是琥珀酸、烷基和链烯基琥珀酸、己二酸、癸二酸和柠檬酸。

混合金属盐只是将二硫代磷酸的金属盐与羧酸的金属盐以希望的比例进行混合来制备。二硫代磷酸与羧酸盐的当量比约为 0.5 : 1 至约 400 : 1 之间，可取的约为 0.5 : 1 至约 200 : 1，有利的是约 0.5 : 1 至约 100 : 1，优选的是约 0.5 : 1 至约 50 : 1，更优选的是约 0.5 : 1 至约 20 : 1，最优选的是约 0.5 : 1 至约 4.5 : 1，最最优选的是约 2.5 : 1 至约 4.25 : 1，在此，二硫代磷酸的当量是其分子量除以其中一 PS_2H 基的个数，并且羧酸的当量是其分子量除以其中羧基的个数。

为制备用于本发明混合金属盐的第二种和优选的方法是按希望的比例配制酸的混合物，并且使该酸的混合物与适合的金属碱反应。当使用这种制备方法时，制备含有相对于所存在的酸的当量数过量的金属盐常常是可能的。于是，可制备每当量酸含有多达 2 当量并特别是达约 1.5 当量金属的混合金属盐。在此，金属的当量等于金属的原子量除以它的化合价。

经变化的上述各种方法也可以用来制备用于本发明的混合金属盐。例如，任何一种酸的金属盐可以与另一种酸相混合，而形成的混合物

与另外的金属碱反应。

为制备混合金属盐的适合的金属碱包括前面列举的单体金属和它们的氧化物、氢氧化物、醇盐和碱式盐。实例是氢氧化钠、氢氧化钾、氧化镁、氢氧化钙、氧化锌、氧化铅、氧化镍和类似物。

制备混合金属盐的温度通常是在约 30 °C 和约 150 °C 之间，最好约 125 °C。如果是通过酸的混合物与金属碱进行中和来制备混合金属盐，优选的是使用高于约 50 °C 并且特别是高于 75 °C 的温度。反应在基本惰性的普通液体有机稀释剂，如石脑油、苯、二甲苯、矿物油等的存在下进行常常是有利的。如果稀释剂是矿物油或者在物理上和化学上相似于矿物油，那末在使用混合金属盐作为用于润滑剂或官能流体的添加剂之前，该稀释剂通常不需要除去。

U. S. 4, 308, 154 和 4, 417, 970 叙述了为制备这些混合金属盐的工艺并揭示了一些这种混合盐的实施例。因此，引入这些专利上公开的内容作为参考。

通过下述实施例来说明混合盐的制备。所有的份数和百分数都是以重量计的。

实施例 D—23

在室温下，搅拌 67 份（1.63 当量）氧化锌和 48 份矿物油的混合物，在 10 分钟以内，加入 401 份（1 当量）二（2—乙基己基）二硫代磷酸和 36 份（0.25 当量）2—乙基己酸的混合物。在加入期间，温度升至 40 °C，当添加结束时，温度经 3 小时升至 80 °C。然后，在 100 °C 下，将混合物真空汽提，以便得到在矿物油中作为 91 % 溶液的所希望的混合金属盐。

实施例 D—24

按照实施例 D—23 的步骤，由 383 份 (1.2 当量) 含有 65% 异丁基和 35% 戊基的二烷基二硫代磷酸、43 份 (0.3 当量) 2-乙基己酸、71 份 (1.73 当量) 氧化锌和 47 份矿物油制备一种产物。在矿物油中作为 90% 溶液得到的所形成的混合金属盐，含有 11.07% 锌。

(E) 羧酸酯衍生物组分

本发明润滑油组合物也可含有至少一种由至少一种取代的琥珀酸酐化剂 (E—1) 与至少一种下述通式的醇或酚 (E—2) 反应而产生的羧酸酯衍生物组分 (E)，



其中 R^3 是通过碳键连接到 $-OH$ 上的一价或多价有机基， m 是从 1 至约 10 的整数。羧酸酯衍生物 (E) 包含在油的组合物中，以便提供附加分散力，并且在某些应用中，存在于油中的羧酸衍生物 (B) 与羧酸酯 (E) 的比例影响油组合物的性能，如抗磨性能。

与醇或酚形成羧酸酯衍生物 (E) 的取代的琥珀酸酐化剂 (E—1)，除一种是例外的，都相同于在制备上述的羧酸衍生物 (B) 中使用的酐化剂 (B—1)。能衍生得到取代基的聚烯烃可以表征为具有数均分子量至少为约 700，从约 700 至约 5000 的数均分子量是优选的。在一种优选的实施方案中，酐化剂的取代基基团是由聚烯烃衍生而来的，上述的聚烯烃的特点在于 \bar{M}_n 值约为 13000 至 50000，且 \bar{M}_w/\bar{M}_n 的比值约为 1.5 至约 4.5。就制备用作上述组分 (B) 的羧酸衍生物的组分而言，这种实施方案的酐化剂相同于较前叙述的酐化剂。因此，对于上述组分 (B) 所述的任何酐化

剂能够利用在作为组分 (E) 的羧酸酯衍生物组分的制备中。当用于制备羧酸酯 (E) 的酰化剂是与用于制备组分 (B) 的那些酰化剂相同时, 羧酸酯组分 (E) 也将表征为具有 VI 性能的分散剂。同样将在本发明油中使用的组分 (B) 和这些优选类的组分 (E) 相结合可对本发明油提供良好的抗磨性能。然而, 其他取代的琥珀酸酰化剂也可利用在作为本发明组分 (E) 的羧酸酯衍生物组分的制备中。

羧酸酯衍生物组分 (E) 是上述的琥珀酸酰化剂与羟基化合物产生的那些物质, 其中的羟基化合物可以是脂族化合物, 如一元醇和多元醇, 或是芳族化合物, 如酚和萘酚。可以衍生出酯的芳族羟基化合物通过如下的具体实例来说明, 这些实例是: 苯酚、 β -萘酚、 α -萘酚、甲酚、间苯二酚、儿茶酚、P, P'-二羟基联苯、2-氯苯酚、2, 4-二丁基苯酚等。

可衍生出酯的醇最好含有多达约 40 个脂族碳原子。它们可以是一元醇, 如甲醇、乙醇、异辛醇、十二烷基醇、环己醇、环戊醇、二十二醇、三十六烷醇、新戊醇、异丁醇、苄醇、 β -戊基乙醇、2-甲基环己醇、 β -氯乙醇、乙二醇的一甲基醚、乙二醇的一丁基醚、二甘醇的一丙基醚、三甘醇的单十二醚、乙二醇的一油酸酯、二甘醇的一硬脂酸酯、仲戊醇、叔丁基醇、5-溴十二烷醇、硝基十八烷醇和丙三醇的二油酸酯。多元醇最好含有 2 至约 10 个羟基, 它们可以通过如下实例来说明, 这些实例是: 乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、二丙二醇、三丙二醇、二丁二醇、三丁二醇和其他烯羟基二元醇 (其中, 烯羟基含有 2 至约 8 个碳原子)。其他有用的多元醇包括丙三醇、丙三醇的一油酸酯、丙三醇的一硬脂酸酯、丙三醇的一甲基醚、季戊四醇、9, 10-二羟基硬脂酸、1, 2-丁二醇、2, 3-己

二醇、2,4-己二醇、频哪醇、赤藓醇、阿糖醇、山梨糖醇、甘露糖醇、1,2-环己二醇和亚二甲苯基二甲醇。

那些特别优选类的多元醇具有至少三个羟基，其中某些羟基已用一元羧酸酯化，该一元羧酸具有约8至约30个碳原子，如辛酸、油酸、硬脂酸、亚油酸、十二烷酸或妥尔油酸。这种部分酯化的多元醇的实例是山梨糖醇的一油酸酯、山梨糖醇的二硬脂酸酯、丙三醇的一油酸酯、丙三醇的一硬脂酸酯、赤藓醇的双十二酸酯。

酯也可以由不饱和醇，如烯丙醇、肉桂醇、炔丙醇、1-环己烯-3-醇和油醇得到。本发明能够产生酯的其他种类的醇还包括醚醇和氨基醇，这些醇包括，例如具有一个或多个氧化亚烷基、氨基亚烷基或氨基亚芳基、氧化亚芳基的氧化亚烷基、氧化亚芳基、氨基亚烷基和氨基亚烷基取代的醇。它们可举例说明的是2-乙氧基乙醇、乙氧乙氧基乙醇、苯氧基乙醇、单(庚基苯基氧化亚丙基)取代的丙三醇、聚氧化苯乙烯、氨基乙醇、3-氨基乙基戊醇、二羟基乙基胺、对氨基苯酚、三羟丙基胺、N-羟乙基乙二胺、N,N,N',N'-四羟基亚丙基二胺和类似物。对于大部分来说，具有高达约150个氧化亚烷基(其中，亚烷基含有1至8个碳原子)的醚醇是优选的。

酯可以是琥珀酸的双酯类或酸性酯，即部分酯化的琥珀酸，以及部分酯化的多元醇或酚的酯，即具有游离的醇或羟基或酚或羟基的酯。上述酯的混合物也考虑在本发明的范围内。

用于本发明润滑油组合物的适合种类的酯是琥珀酸和具有至多约9个脂族碳原子和具有至少一种选自由氨基和羧基组合的取代基的醇而产生的那些二酯，其中，琥珀酸的烃基取代基具有数均分子量约为700至约5000的聚丁烯取代物。

可以通过几种已知的方法之一来制备酯 (E)。该方法是优选的，这是因为方法简便和用其方法产生的酯具有良好的性能，该方法包括适合的醇或酚与基本上羟基取代的琥珀酐反应。通常酯化进行在温度高于约 100 °C，最好在 150 °C 和 300 °C 之间。在酯化进行的同时，除去作为付产物而形成的水。

在大多数情况下，羧酸酯衍生物是酯的混合物，要测定该产物中的各种酯的准确的化学组成和相对比例是困难的，因此，这样的反应产物最好通过生成它的方法来描述。

上述方法的改进包括用相应的琥珀酸代替取代的琥珀酐，然而，在高于约 100 °C 下，琥珀酸容易进行脱水，于是它们转化成酐，然后酐与醇反应物进行酯化反应，对于这一点来说，在该方法中，琥珀酸可认为是其酐的实际等同物。

所使用的琥珀酸反应物和羟基反应物的相对比例在很大程度上取决于所希望产物的类型和存在于羟基反应物分子中羟基的个数。例如，琥珀酸半酯的形成，即在琥珀酸中，2 个酸基仅有 1 个被酯化，其半酯的形成是对于每摩尔取代琥珀酸的反应需要使用 1 摩尔的一元醇。而琥珀酸双酯的形成是对于每摩尔的酸需要使用 2 摩尔的醇。另一方面，1 摩尔的六元醇可以与多达 6 摩尔的琥珀酸化合，以形成酯，在该酯中，醇中的 6 个羟基的每一个与琥珀酸的 2 个酸基中的 1 个进行酯化。因此，所使用的琥珀酸与多元醇的最大比例通过存在于羟基反应物分子中的羟基个数来确定的。在一种实施方案中，琥珀酸反应物和羟基反应物进行等摩尔量的反应而得到的酯是优选的。

在某些情况下，有利的是酯化进行在催化剂存在下，这些催化剂，如硫酸、盐酸吡啶、盐酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、羧酸或任何其他已

知的酯化催化剂。在反应中催化剂的用量可少达0.01%（以反应混合物重量计）更常用约为0.1%至约5%。

酯（E）可以通过取代的琥珀酸或酐与环氧化物或环氧化物和水的混合物反应得到，这种反应相似于酸或酐与二元醇的反应。例如，可以通过取代的琥珀酸与1摩尔环氧乙烷反应来制备酯。同样，可以通过取代的琥珀酸与2摩尔的环氧乙烷反应得到酯。用于这种反应通常可得到的其他环氧化物包括，例如，环氧丙烷、氧化苯乙烯、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、表氯醇、环己烯氧化物、1,2-环氧辛烷、环氧化豆油、9,10-环氧硬脂酸的甲基酯和丁二烯单环氧化物。通常，环氧化物是其中的亚烷基具有2至约8个碳原子的烯化氧，或是环氧化脂肪酸酯，其中，脂肪酸基具有高达30个碳原子并且酯基是由具有多达8个碳原子的低级醇衍生而来。

取代的琥珀酸卤化物可代替琥珀酸或酐用于上述制备酯的方法中。这种酸的卤化物可以是酸的二溴化物、酸的二氯化物、酸的一氯化物和酸的一溴化物。取代的琥珀酐或酸的制备，例如，可通过马来酐与高分子量的烯烃或前面叙述的由烯烃聚合物的氯化这样得到的卤代烃反应来进行。该反应仅仅是在最好约为100℃至约250℃下加热反应物，由这种反应得到的产物是烯基琥珀酐。这种烯基可加氢成为烷基，而酐用水或蒸汽处理可水解成为相应的酸。用于制备琥珀酸或酐的另一种方法是衣康酸或酐与烯烃或氯化烃在温度通常为约100℃至约250℃的范围内进行反应。琥珀酸卤化物可以通过它的酸或酐与卤化剂，如三溴化磷、五氯化磷或亚硫酸氯反应来制备。制备羧酸酯（E）的这些方法和其他方法在本技术领域都是众所周知的，因此，在此不需要做进一步的详细说明。例如，参见引入的U. S

3, 522, 179, 参考它所揭示的用作组分 (E) 的羧酸酯的制备方法。由酰化剂 (其中的取代基由聚烯烃衍生而来) 制备的羧酸酯衍生物组分的特征在于 \bar{M}_n 至少约 1300 直到约 5000, 且 \bar{M}_w / \bar{M}_n 的比值为 1.5 至约 4 (叙述在引入的作为参考的 U. S 4, 234, 435 中)。在 U. S 4, 234, 435 中所述的酰化剂也可表征为, 在其结构中, 对于每当量的取代基具有平均至少 1.3 个琥珀酸基。

下述的实施例说明了酯 (E) 和制备这种酯的方法。

实施例 E-1

基本上烃取代的琥珀酐是通过氯化具有数均分子量为 1000 的聚异丁烯, 使之氯含量达 4.5%, 然后在 150—200°C 下, 将氯化异丁烯与 1.2 摩尔比例的马来酐一起加热来制备的。在 240—250°C / 30 mm Hg 下, 874 克 (1 摩尔) 琥珀酐和 104 克 (1 摩尔) 新戊二醇的混合物保持 12 小时, 其残余物是由该二元醇中一个羟基和二个羟基都酯化而形成的酯的混合物。

实施例 E-2

实施例 E-1 的基本上烃取代的琥珀酐的二甲基酯是通过在 50—60°C 下加热 2186 克酐、480 克甲醇和 1000 毫升甲苯的混合物, 同时将氯化氢通入反应混合物鼓泡 3 小时来制备的。然后, 在 60—65°C 下, 混合物被加热 2 小时。将其溶于苯中, 用水洗涤、干燥和过滤, 在 150°C / 60 mm Hg 下加热滤液, 以便除去挥发性组分, 其残余物是所希望的二甲基酯。

实施例 E-3

按照如下方法将实施例 E-1 中基本上由烃取代的琥珀酐用醚醇

部分地酯化。550克(0.63摩尔)的酸酐和分子量为600的190克(0.32摩尔)的市售聚乙二醇在240~250℃,大气压下加热8小时,然后在30 mmHg柱压力下加热12小时,直到反应混合物的酸值减少到约为28,残余物即为需要的酸酯。

实施例E-4

将酸值为121的926克聚异丁烯取代的琥珀酸酐,1023克矿物油和124克(每摩尔酸酐为2摩尔)乙二醇的混合物在50~170℃下加热1.5小时,同时将氯化氢气体鼓泡通入反应混合物中。然后将混合物加热到250℃/30 mmHg,残余物用氢氧化钠水溶液洗净,再用水洗,然后过滤并干燥。滤液即为所需要酯的50%的油溶液。

实施例E-5

将如实施例E-1所述制备的438克聚异丁烯取代的琥珀酸酐和333克分子量为1000的市售聚乙二醇的混合物在150~160℃下加热10小时。残余物即为需要的酯。

实施例E-6

将如实施例E-1所述制备的645克基本上由烃取代的琥珀酸酐和44克1,4-丁二醇的混合物在100~130℃下加热2小时。向该混合物中加入51克醋酸酐(酯化催化剂),并且在回流,130~160℃下将得到的混合物加热2.5小时。通过将混合物加热到196~270℃/30 mmHg蒸馏出混合物中的挥发组份,然后在240℃/0.15 mmHg下加热10小时,残余物即为需要的酸酯。

实施例 E—7

将如实施例 E—1 所述制备的 456 克聚异丁烯取代的琥珀酐和分子量为 1000 的 350 克 (0.35 摩尔) 聚乙二醇单苯基醚的混合物在 150~155℃ 下加热 2 小时, 产物即为需要的酯。

实施例 E—8

按以下方法制备二油酯: 将按实施例 E—1 制备的 1 摩尔聚异丁烯取代的琥珀酐, 2 摩尔市售油醇, 305 克二甲苯和 5 克对一甲苯磺酸 (酯化催化剂) 的混合物, 在 150~173℃ 下加热 4 小时, 直至收集到 18 克水馏份为止。用水洗涤残余物, 将有机层干燥并过滤。加热滤液至 175℃/20 mm Hg, 残余物即为需要的酯。

实施例 E—9

以 9 摩尔环氧乙烷与 0.9 摩尔聚异丁烯取代的苯酚反应制备醚醇, 其中的聚异丁烯取代基的数均分子量为 1000。这种醚醇的基本上由烃取代的琥珀酸酯是通过在 157℃, 催化量对一甲苯磺酸存在下加热两种反应物的等摩尔混合物的二甲苯溶液得到的。

实施例 E—10

按实施例 E—1 所述来制备基本由烃取代的琥珀酐, 但以 90% (重量) 的异丁烯和 10% (重量) 的 1,3 戊二烯共聚物代替聚异丁烯, 该共聚物数均分子量为 66000。酸酐的酸值约为 22。上述酸酐和基本为市售 C₁₂₋₁₄ 醇的等摩尔混合物的甲苯溶液, 在回流温度, 加热 7 小时下来制备酯, 同时通过共沸蒸馏除去水。残余物在 150℃/3 mm Hg 下加热除去挥发组分并用矿物油稀释, 可得到酯的 50% 油溶液。

实施例 E-11

在实施例 2 中制备的 3225 份 (5.0 当量) 的聚异丁烯取代的琥珀酰化剂, 289 份 (8.5 当量) 的季戊四醇和 5204 份矿物油的混合物, 在 224~235 °C 下加热 5.5 小时, 在 130 °C 过滤反应混合物得到油状液的需要产品。

由上述酰化剂与羟基化合物如醇或酚的反应而得到的羧酸酯衍生物可进一步与胺 (E-3), 特别是多胺, 按前述的酰化剂 (B-1) 与胺 (B-2) 反应制备组份 (E) 的方法进行反应。上式 (B-2) 表示的任何胺均可用作 (E-3) 的胺。在一个实施方案中, 与酯反应的胺 (E-3) 的量, 对于在与醇的反应中, 每当量起始酰化剂至少使用 0.01 当量胺。而酰化剂与醇反应时, 每当量酰化剂至少要一个当量的醇, 这一小量的胺足以同可能存在的少量未酯化的羧基发生反应。在一个优选方案中, 用作组份 (E) 的胺改性羧酸酯是通过每当量酰化剂与 1.0~2.0 当量, 优选的是 1.0~1.8 当量的羟基化合物和最多 0.3 当量, 优选的是 0.02~0.25 当量的多胺反应来制备的。

在另一个方案中, 羧酸酰化剂 (E-1) 可以同时与醇 (E-2) 和胺 (E-3) 反应。一般至少 0.01 当量的醇和至少 0.01 当量的胺, 不过对于每当量的酰化剂上述当量的总和至少为 0.5 当量。用作组份 (E) 的羧酸衍生物组份是属于公知技术。这些衍生物的制备已记载于, 如 U. S. 3, 957, 854 和 4, 234, 435 中, 可结合以上文献作为参考。以下具体的实施例将说明酰化剂既与醇又与胺反应制备酯的方法。

实施例 E—1 2

3 3 4 份 (0. 5 2 当量) 在实施例 E—2 中制备的聚异丁烯取代的琥珀酰化剂, 5 4 8 份矿物油, 3 0 份 (0. 8 8 当量) 的季戊四醇和 8. 6 份 (0. 0 0 5 7 当量) 的聚乙二醇 1 1 2—2 反乳化剂 (由 D o w 化学公司制造) 的混合物在 1 5 0 °C 下加热 2. 5 小时。在 5 小时内将反应混合物加热到 2 1 0 °C, 并在 2 1 0 °C 下保持 3. 2 小时。反应混合物冷却到 1 9 0 °C 并加入 8. 5 份 (0. 2 当量) 乙烯多胺的市售混合物, 该乙烯多胺每个分子平均有 3 ~ 1 0 个氮原子。反应混合物在 2 0 5 °C 下用氮气流并加热汽提 3 小时, 然后过滤, 得到的油状滤液即为需要的产物。

实施例 E—1 3

在 1 9 0 ~ 2 0 0 °C 下通过将 1 4 份的氨丙基二乙醇胺加到 8 6 7 份由实施例 E—1 1 制备的油状液中, 制备一种混合物。反应混合物在 1 9 5 °C 下保持 2. 2 5 小时, 然后冷却到 1 2 0 °C 并过滤。滤液即为所需要的产物的油状液。

实施例 E—1 4

在 1 9 0 °C 下通过将 7. 5 份哌嗪加到 8 6 7 份由实施例 E—1 1 制备的油状液产物中, 制备一种混合物。反应混合物在 1 9 0 ~ 2 0 5 °C 下加热 2 小时, 然后冷却到 1 3 0 °C 并过滤。滤液即为所需要的产物的油状液。

实施例 E—1 5

3 2 2 份 (0. 5 当量) 的由实施例 E—2 制备的聚异丁烯取代的琥珀酰化剂, 6 8 份 (2. 0 当量) 季戊四醇和 5 0 8 份矿物油的混合物, 在 2 0 4 ~ 2 2 7 °C 下加热 5 小时。反应混合物冷却到

162℃，并加入5.3份(0.13当量)市售乙烯多胺混合物，该乙烯多胺每个分子平均有3~10个氮原子。反应混合物在162~163℃加热1小时，然后冷却到130℃，并过滤。滤液即为所需要的产物的油状液。

实施例Ⅱ—16

除了用2.1份(0.175当量)的三-(羟甲基)氨基甲烷代替5.3份(0.13当量)乙烯多胺外，重复实施例Ⅱ—15的步骤。

实施例Ⅱ—17

1480份由实施例Ⅱ—6制备的聚异丁烯取代的琥珀酰化剂、115份(0.53当量)市售C₁₂₋₁₈直链伯醇混合物、87份(0.594当量)市售C₈₋₁₀直链伯醇混合物、1098份矿物油和400份甲苯的混合物加热到120℃。在120℃下加入1.5份硫酸，并将反应混合物加热到160℃，保持3小时。然后向反应混合物中加入158份(2.0当量)的正丁醇和1.5份硫酸。反应混合物在160℃加热15小时，并加入12.6份(0.088当量)氮丙基吗啉。反应混合物在160℃下再保持6小时。在真空、150℃下汽提，过滤后得到所需产物的油状液。

实施例Ⅱ—18

1869份当量重量约为540的聚异丁烯取代的琥珀酰(由反应氯化了的聚异丁烯制备，其特征是数均分子量为1000且氯含量为4.3%)，等摩尔量的马来酰和67份稀释油的混合物，在向反应物料通入氮气下加热到90℃。然后将132份聚乙烯多胺混合物(其平均组成相当于四乙烯戊胺，其中氮含量约为36.9%且当量

重量约为 38) 和 33 份三醇反乳化剂在约半小时内加到预热油和酰化剂中。三醇反乳化剂的数均分子量约为 4800，它是由 1, 2-环氧丙烷与丙三醇反应制备的，然后产物与环氧乙烷反应生成 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-$ 基占反乳化剂平均分子量的 13% (重量) 的产物。由于是放热反应致使温度升高到 120℃。然后混合物被加热到 170℃，并在此温度下保持约 4.5 小时。加入附加油 (666 份) 并过滤产物。滤液即为需要的含酯组合物的油溶液。

实施例 E-19

(a). 一种混合物含有 1885 份 (3.64 当量) 在实施例 E-18 中所述的酰化剂，248 份 (7.28 当量) 季戊四醇和 64 份 (0.03 当量) 的聚亚氧烷基二醇反乳化剂，其数均分子量约为 3800，且基本上是由带有亲水端基 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 的疏水基 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}-$ 组成，亲水基含量约为反乳化剂的 10% (重量)，在 1 小时内，在向物料中通入氮气下将此混合物从室温加热到 200℃，然后将物料在约 200~210℃ 下再保持 8 小时，同时连续地通入氮气。

(b). 向如上 (a) 制备的含酯组合物中，在 0.3 小时内 (同时保持温度在 200~210℃ 及吹入氮气的条件下) 加入 39 份 (0.95 当量) 聚乙烯多胺混合物，该混合物当量重量约为 41.2。然后将得到的物料在约 206~210℃ 下保持 2 小时，此间连续通入氮气。接着，加入 1800 份低粘度矿物油作为稀释剂，并在约 110~130℃ 下过滤得到的物料。滤液即为需要的含酯组合物的 45% 的油溶液。

实施例 E—20

(a). 含酯组合物是由以下方法制备的: 将 3215 份 (6.2 当量) 在实施例 E—18 中描述的聚异丁烯基取代的琥珀酐, 422 份 (12.4 当量) 的季戊四醇, 55 份 (0.029 当量) 在实施例 E—19 中描述的聚亚氧烷基二醇, 和 55 份 (0.034 当量) 数均分子量为 4800 的三醇反乳化剂 (它是由 1,2-环氧丙烷与丙三醇进行第一步反应, 然后该产物与环氧乙烷反应得到带有一 $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{O—}$ 基的产物, 该基团占反乳化剂平均分子量的约 18% (重量)) 的混合物在通入氮气下加热到 $200\sim 210^\circ\text{C}$ 。得到的反应混合物即为含酯的组合物。

(b). 接着, 将 67 份 (1.63 当量) 当量重量约为 41.2 的聚乙烯多胺混合物在 0.6 小时内, 保持温度在 $200\sim 210^\circ\text{C}$ 及通氮气下, 加到按照 (a) 方法制备的组合物中。得到的物料在 $207\sim 215^\circ\text{C}$ 并连续通入氮气的条件下, 再加热 2 小时, 之后将 2950 份低粘度矿物稀释油加到反应物中, 经过滤, 得到含酯和胺组合物 45% 的油溶液。

实施例 E—21

(a). 将 3204 份 (6.18 当量) 由实施例 E—18 制备的酰化剂, 422 份 (12.41 当量) 季戊四醇, 109 份 (0.068 当量) 实施例 E—20 所述的三醇的混合物, 在通入氮气下, 在 1.5 小时内加热到 200°C , 然后, 连续通入氮气流下, 在 $200\sim 212^\circ\text{C}$ 保持 2.75 小时。

(b). 接着, 将 67 份 (1.61 当量) 当量重量为 41.2 的聚乙烯多胺混合物加到由上述 (a) 制备的含酯组合物中。物料在

210~215℃下保持约1小时。将低粘度的矿物稀释油(3070份)加到该物料中,并且在约为120℃下过滤此物料,其滤液即为胺改性羧酸酯的45%的油溶液。

实施例 E—2 2

1000份数均分子量约为1000的聚异丁烯和108份(1.1摩尔)马来酐的混合物被加热至约190℃,然后在液面之下,4小时之内加入100份(1.43摩尔)氯,同时保持温度在185~190℃。然后,在此温度下将氮气吹入混合物中,持续几个小时,残余物即为需要的聚异丁烯取代的琥珀酰化剂。

在857份矿物油中的1000份上述制备的酰化剂溶液,在不断搅拌下加热到150℃,并在不断搅拌下加入109份(3.2当量)季戊四醇。氮气通入混合物中,并在约14小时内将混合物加热到约200℃,以便生成需要的羧酸酯中间体的油状液。向上述中间体中加入19.25份(0.46当量)市售乙烯多胺混合物,该乙烯多胺每个分子平均有约3~10个氮原子。在205℃下通过加热用氮气流气提反应混合物,并过滤。滤液即为需要的含有0.35%氮的胺改性的羧酸酯的油溶液(45%油)。

实施例 E—2 3

将1000份(0.495摩尔)数均分子量为2020和重均分子量为6049的聚异丁烯和115份(1.17摩尔)马来酐混合物在6小时之内加热到184℃。此间,在液面下加入85份(1.2摩尔)氯。在184~189℃,4小时之内再补加59份(0.83摩尔)氯。在186~190℃下将氮气通入混合物中,通入时间为26小时。残余物即为聚异丁烯取代的琥珀酐,其总酸值

为 95.3。

在 191 份矿物油中的 409 份 (0.66 当量) 取代的琥珀酐溶液被加热到 150°C, 并且在 145~150°C 不断搅拌下, 10 分钟内加入 42.5 份 (1.19 当量) 季戊四醇。将氮气通入混合物中, 并且在约 14 小时内加热到 205~210°C, 得到需要的聚酯中间体的油状液。

将 4.74 份 (0.138 当量) 二乙烯三胺在 160°C, 一个半小时内, 不断搅拌下加到 988 份聚酯中间体中 (含有 0.69 当量取代的琥珀酐化剂和 1.24 当量季戊四醇)。在 160°C 下连续搅拌 1 小时, 然后加入 289 份矿物油。混合物在 135°C 加热 16 小时, 在同一温度下使用一种助滤剂进行过滤。滤液即是需要的胺改性的聚酯 35% 矿物油溶液。其氮含量为 0.16%, 残余酸值为 2.0。

实施例 E—24

按照实施例 E—23 的步骤, 988 份该实施例中的聚酯中间体与 5 份 (0.138 当量) 的三乙基四胺反应。用 290 份矿物油稀释产物, 得到需要的胺改性聚酯的 35% 的溶液。它含有 0.15% 氮, 残余酸值为 2.7。

实施例 E—25

将 42.5 份 (1.19 当量) 季戊四醇在 150°C, 5 分钟内加到 448 份 (0.7 当量) 聚异丁烯取代的琥珀酐的 208 份矿物油溶液中, 琥珀酐类似于实施例 E—23, 但其总酸值为 92。混合物在 10 小时内加热到 205°C, 并在 205~210°C 通入氮气 6 小时。然后用 384 份矿物油稀释并冷却到 165°C, 在 155~

160℃, 30分钟内加入5.89份(0.14当量)市售乙烯多胺混合物, 该混合物中每个分子平均含有3~7个氮原子。继续通入氮气1小时, 之后, 混合物用304份附加油稀释。在混合物冷却后, 在130~135℃下继续混合1.5小时, 并用助滤剂过滤。滤液即为需要的胺改性聚酯在矿物油中的3.5%的溶液。它含有0.147%氮, 残余酸值为2.07。

实施例E-26

将417份(0.7当量)如实施例E-23中所述的聚异丁烯取代的琥珀酐在194份矿物油中的溶液加热至153℃, 并加入42.8份(1.26当量)季戊四醇。混合物在153~228℃下加热约6小时。然后冷却到170℃并用375份矿物油稀释。进一步冷却到156~158℃并在一个半小时内加入5.9份(0.14当量)实施例E-25中所述的乙烯多胺混合物。混合物在158~160℃下搅拌1小时, 再用295份矿物油稀释。在135℃通氮气1.6小时, 并在135℃用助滤剂过滤。滤液即为需要的胺改性聚酯在矿物油中的3.5%的溶液。它含有0.16%氮, 总酸值为2.0。

实施例E-27

基本按照实施例E-26的步骤, 由421份(0.7当量)总酸值为93.2的聚异丁烯取代的琥珀酐, 43份(1.26当量)季戊四醇和7.6份(0.18当量)市售乙烯多胺混合物制备的产物。最初加入196份油, 后又补加372份和296份。产物(在矿物油中的3.5%的溶液)含有0.2%氮, 残余酸值为2.0。

本发明的润滑油组合物也可以含有, 且优选地含有至少一种摩擦

调节剂以提供具有适当的摩擦特性的润滑油。各种胺，特别是叔胺是有效的摩擦调节剂。叔胺摩擦调节剂包括 N—脂肪烷基—N，N—二乙醇胺，N—脂肪烷基—N，N—二乙氧基乙醇胺等。这类叔胺可以通过脂肪烷基胺与适当摩尔数的环氧乙烷反应来制备。自天然存在的物质，例如，椰子油和油胺得到的叔胺可从 Armour 化学公司买到，其商标名为“Ethomeen”。特殊的例子是 Ethomeen—C 和 Ethomeen—O 系列。

含硫化合物如硫化的 C_{12—24} 的脂肪，烷基硫化物和多硫化物，其中烷基含 1~8 个碳原子，和硫化聚链烯也能在本发明的润滑油组合中起摩擦调节剂的作用。

(F) 多元醇的偏脂肪酸酯：

在一个实施方案中，包括在本发明的润滑油组合中的优选摩擦调节剂，至少为一种多元醇的偏脂肪酸酯，而且一般地，达到 1%（重量）的偏脂肪酸酯才显示出所需的摩擦调节剂的特性。羟基脂肪酸酯选自二元或多元醇的羟基脂肪酸酯或其油溶的烷氧基化的衍生物。

在说明书和权利要求书中使用的术语“脂肪酸”是指可通过自然界存在的蔬菜或动物脂肪或油的水解得到的酸。这些酸通常含有 8~22 个碳原子，包括如辛酸、己酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸等。一般优选的是含 10~22 个碳原子的酸，在某些实施方案中，最为优选的是含 16~18 个碳原子的酸。

可用来制备偏脂肪酸酯的多元醇含 2~8 或 10 个羟基，特别是 2~4 个羟基。适宜的多元醇的实例包括乙二醇，丙二醇，新戊二醇，丙三醇，季戊四醇等。优选的是乙二醇和丙三醇。含有低级烷氧基如甲氧基和/或乙氧基的多元醇也可用于制备偏脂肪酸酯。

适宜的多元醇偏脂肪酸酯包括如乙二醇单酯，丙三醇单和双酯，和季戊四醇二和/或三酯。优选的是丙三醇的偏脂肪酸酯，也常使用丙三醇酯，单酯，或单酯和双酯的混合物。多元醇的偏脂肪酸酯可以用本领域公知的方法制备，如直接使酸与多元醇酯化，脂肪酸与环氧化物反应等。

一般优选的偏脂肪酸酯包括烯烃未饱和物，且这种烯烃未饱和物通常出现在酯中酸的部分。含烯烃不饱和物的除了天然脂肪酸如油酸之外，辛烯酸、十四烯酸等也可用于形成酯。

在本发明的润滑油组合物中用作摩擦调节剂（组份（F））的偏脂肪酸酯可以混合物组份存在，该组合物中含有各种其他组份如未反应的脂肪酸，完全酯化了的多元醇及其他物质。市售部分脂肪酸酯常常是含有一种或多种这些组份的混合物，如丙三醇的单和双酯的混合物。

从脂肪和油制备脂肪酸单甘油酯的方法在 Birnbaum U. S. 2, 875, 221 中已作了描述。此篇专利中记述的方法是连续使丙三醇和脂肪反应，而得到高比例的单甘油酯。市售的丙三醇酯是酯的混合物，该混合物至少含有30%重量的单酯，而一般是含35%~65%重量的单酯，并约有30%~50%重量的二酯，从整个平衡看一般还有不少于15%的三酯、游离脂肪酸和其他组份的混合物。市售的含丙三醇脂肪酸酯的具体例子包括 Emery 2421（Emery 工业公司），Cap City GMO（Capital），DUR-EM 114，DUR-EM GMO 等。（Durkee 工业食品公司）和各种标记为 MAZOL GMO 的物质（Mazer 化学公司）。多元醇的偏脂肪酸酯的其他例子见 K. S. Markley 编辑的“脂肪酸”

第二版第 I 和 V 部分, Interscience Publishers (1968)。多数市售的多元醇脂肪酸酯是以商标名和 McCutcheons' Emulsifiers 和 Detergents, North American and International Combined Editions (1981) 制造商名被列举出来。

下面的实施例说明了丙三醇的偏脂肪酸酯的制备。

实施例 F-1

使 882 份高油酸含量的葵花油, 它含有约 80% 的油酸, 约 10% 的亚油酸和平衡量的饱和三甘油酯, 和 499 份丙三醇在催化剂 (溶在丙三醇中的氢氧化钾) 存在下进行反应来制备丙三醇油酸酯的混合物。在鼓泡通入氮气下, 加热混合物至 155°C 进行反应, 而后, 通氮气 155°C 下加热 13 小时。冷却混合物至低于 100°C, 并加入 9.05 份 85% 磷酸以中和催化剂。将中和的反应混合物移到 2 升的分液漏斗中, 分出下层并弃去。上层即为产物。通过分析它含有 56.9% 重量的丙三醇单油酸酯, 33.3% 重量的丙三醇二油酸酯 (主要是 1, 2-) 和 9.8% 重量的丙三醇三油酸酯。

(G) 中性和碱性的碱土金属盐:

本发明的润滑油组合物也含有至少一种酸性有机化合物的至少一种中性或碱性的碱土金属盐。这些盐化合物一般称为含灰洗涤剂。酸性有机化合物至少为一种含硫酸、羧酸、磷酸、或酚, 或它们的混合物。

钙、镁、钡和锶是优选的碱土金属。可以使用含有两种或多种这些碱土金属离子的混合物的盐。

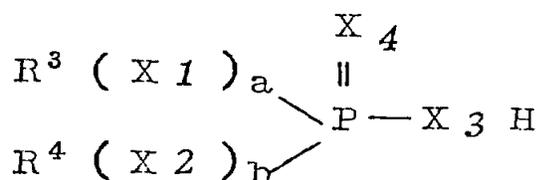
用作组分 (G) 的盐可以是中性或碱性的。中性盐含有的碱土金

属的量应恰好足以中和盐阴离子的酸性团，而碱性盐含有过量的碱土金属阳离子。一般地，优选的是碱性或高碱性盐。碱性或高碱性盐具有离子比达约40，且特别是约2~30或40。

一般采用的制备碱性（或高碱性）盐的方法包括使酸的矿物油溶液与化学计量过量的金属中和剂，例如，金属氧化物，氢氧化物，碳酸盐，碳酸氢盐，硫化物等在高于50℃下一起加热。此外，在中和过程中也可使用各种促进剂以帮助结合大大过量的金属。这些促进剂包括如酚类物质，例如：苯酚，萘酚，烷基酚，硫酚，硫化烷基酚和甲醛与酚类物质的各种缩合产物；醇类，例如：甲醇，2-丙醇，辛醇，溶纤剂，卡必醇，乙二醇，硬脂酰醇和环己醇；胺类，例如：苯胺，苯二胺，吩噻嗪，苯基-β-萘胺和十二胺等。制备碱性盐的特别有效的方法是将酸与过量的碱性碱土金属在酚类促进剂和少量水存在下进行混合，然后在升高温度下，例如从60℃到200℃，羧化该混合物。

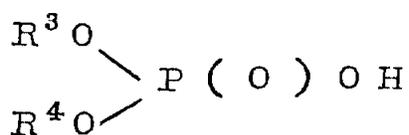
如上所述，构成组份（G）的盐的酸性有机化合物至少为一种含硫酸，羧酸，磷酸，或酚或它们的混合物。这些酸性有机化合物（磺酸和羧酸）在前面关于碱金属盐（组份（C））的制备中已作了描述，而且上述所有的酸性有机化合物均可按照本领域的公知技术用于碱土金属盐的制备中。除了磺酸以外，含硫酸还包括硫代磺酸，亚磺酸，次磺酸，部分酯化的硫酸，亚硫酸和硫代硫酸。

用于制备组份（G）的五价磷酸用下式代表。



其中，每个 R^3 和 R^4 是氢或烃或主要是优选地具有 4 ~ 25 个碳原子的烃基。 R^3 和 R^4 至少有一个是烃或基本是烃；每个 X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 是氧或硫；每个 a 和 b 是 0 或 1。因此，这将被理解为含磷酸可以是有机磷酸，膦酸或次膦酸，或其硫代类似物。

含磷酸可用下式表示：



其中， R^3 是苯基或（优选的）是具有至多 18 个碳原子的烷基， R^4 是氢或类似的苯基或烷基。这些含磷酸的混合物是优选的，因为它们易于制备。

组份 (G) 可自酚类，也就是含有与芳环直接相连的羟基的化合物来制备。此处所用的术语“酚”包括具有一个以上连在芳环上的羟基的化合物，如邻苯二酚，间苯二酚和对苯二酚。它还包括烷基酚，如甲苯酚类和乙苯酚类，以及链烯基酚类。优选的是含有至少一个烷基取代的（该烷基含约 3 ~ 100，特别是约 6 ~ 50 个碳原子）酚，如庚基酚，辛基酚，十二烷基酚，四聚丙烯烷基化酚，十八烷基酚和聚丁烯基酚。也可以使用含有多于一个烷基取代的酚，但是，优选的是使用一烷基酚，因为它们具有实用性并易于制备。

也可以使用上述酚与至少一个低碳醛或酮的缩合物，术语“低碳”是指含有不多于 7 个碳原子的醛和酮。适宜的醛有甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛和苯甲醛。也可以使用醛产生剂如仲甲醛、三恶烷、羟甲基、Methyl Formcel 和仲乙醛。特别优选的是甲醛和能产生甲醛的试剂。

酸性有机化合物的当量重量为其分子量除以每个分子存在的酸性

基团（如磺酸或羧基）数。

包含在本发明润滑剂中的组份（G）的量可以在很宽的范围内变动，该领域技术人员可以很容易地确定任一特定润滑油组合物的使用量。组份（G）起一种辅助剂或补充的净化剂的作用。含在本发明润滑剂中组份（G）的量可以在约0%~5%或更大的范围内变化。

以下的例子说明了作为组份（G）的中性和碱性碱土金属盐的制备。

实施例 G—1

906份烷基苯磺酸的油溶液（具有数均分子量450），564份矿物油，600份甲苯，98.7份氧化镁和120份水的混合物，在78~85℃，以每小时约3立方英尺的速率将二氧化碳通入混合物中，通入时间为7小时。整个羧化过程中不断搅拌反应混合物。羧化后，在165℃/20 mmHg下汽提反应混合物，并过滤残余物。滤液即为需要的金属比约为3的高碱性磺酸镁的油溶液（34%油）。

实施例 G—2

通过氯化了的聚异丁烯（平均氯含量为4.3%且聚异丁烯的数均分子量为1150）与马来酐在约200℃下反应来制备聚异丁烯琥珀酐。在25℃下将76.6份氧化钡加到1246份这种琥珀酐和1000份甲苯的混合物中。混合物加热至115℃，并在1小时内滴加125份水。然后，在150℃回流混合物直到所有的氧化钡反应完全为止。汽提并过滤含有需要的产物。

实施例 G—3

通过氢氧化钙，中性石油磺酸钠，氯化钙、甲醇和一种烷基酚的混合物以增量形式的羧化，制备具有金属比约为1.5的碱性磺酸钙。

实施例 G—4

3 2 3 份矿物油，4. 8 份水，0. 7 4 份氯化钙，7. 9 份石灰和 1 2 8 份甲醇的混合物加热到 5 0 °C，在搅拌下，向这种混合物中加入 1 0 0 0 份数均分子量为 5 0 0 的烷基苯磺酸。然后在约 5 0 °C 下以每小时约 5. 4 磅的速率通入二氧化碳约 2. 5 小时。羧化后，再加入 1 0 2 份油，在 1 5 0 ~ 1 5 5 °C，5 5 m m Hg 压力下汽提混合物中的挥发性物质。过滤残余物，滤液即为需要的高碱性磺酸钙的油溶液，其钙含量约为 3. 7 %，金属比约为 1. 7。

实施例 G—5

4 9 0 份（按重量）矿物油，1 1 0 份水，6 1 份庚基苯酚，3 4 0 份石油磺酸钡（barium inahogany sulfonate）和 2 2 7 份氧化钡的混合物，在 1 0 0 °C 下加热 0. 5 小时，然后升温至 1 5 0 °C。再向混合物通入二氧化碳直至混合物基本呈中性。过滤混合物，滤液中含有 2 5 % 的硫酸盐灰。

实施例 G—6

数均分子量为 5 0, 0 0 0 的聚异丁烯与 1 0 % 重量的五硫化二磷在 2 0 0 °C 下混合 6 小时。在 1 6 0 °C 用蒸汽水解处理得到的产物而得一酸性中间体。然后酸性中间体通过与两倍于其体积的矿物油，2 摩尔氢氧化钡和 0. 7 摩尔苯酚混合，转化为碱性盐，并在 1 5 0 °C 下羧化该混合物以得到液体产物。

(H). 酚硫化物的中性和碱性盐

在一个实施方案中，本发明的油含有至少一种烷基酚硫化物的中性或碱性的碱土金属盐。油组合物中含上述酚硫化物约 0 ~ 2 % 或 3 %。更常用的，油中含酚硫化物碱性盐约 0. 0 1 ~ 2 % (重量)。

本文所使用的术语“碱性”与用在上述其他组份的定义中的相同，即指金属比大于1的盐。酚硫化物的中性和碱性盐是油组合物中的洗净剂和抗氧化剂，一般也能改进Caterpillar检验中油的性能。

用来制备硫化物盐的烷基酚一般包括酚，该酚含有至少约6个碳原子的烃取代基；该取代基可以含有至多到7000脂肪族碳原子。也包括如以上所定义的基本上为烃基取代物。优选的烃取代物是由以下烯烃的聚合衍生而来，如：乙烯、丙烯，1—丁烯，异丁烯，1—己烯，1—辛烯，2—甲基—1—庚烯，2—丁烯，2—戊烯，3—戊烯和4—辛烯。在约50~200℃，在适当的催化剂如三氯化铝，三氯化硼，氯化锌或类似物存在下，通过混合烃和酚而将烃取代基引到酚上。这一取代基也可通过现有技术中其他的烷基化方法而被引到酚上。

术语“烷基酚硫化物”意味着包括二—（烷基酚）—硫化物、二硫化物、多硫化物以及由烷基酚与一氯化硫、二氯化硫或元素硫反应而得到的其他产物。酚对硫化物的摩尔比约从1:0.5至1:1.5或更高。例如，在高于60℃下，通过混合1摩尔烷基酚和0.5~1.5摩尔二氯化硫很容易地得到了酚硫化物。反应混合物通常在约100℃下保持2~5小时，之后，将得到的硫化物干燥并过滤。当使用元素硫时，有时需约200℃或更高的温度。其干燥操作也需在氮气或类似的惰性气体下进行。

通过酚硫化物与金属碱在典型促进剂，如列举在组份(G)制备中的促进剂存在下进行反应，可以容易地制备酚硫化物的碱性盐。温度和反应条件类似于包含在本发明润滑剂中的三种碱性产物的制备。最好是，碱性盐在形成后用二氧化碳处理。

作为附加的促进剂也常常优选地使用含有约 1~100 个碳原子羧酸或它的碱金属、碱土金属、锌或铅的盐。特别优选的是低级烷一元羧酸，包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸及其类似物。这酸或盐的用量一般为用以形成碱性盐的每当量金属碱约 0.002~0.2 当量。

制备这些碱性盐的另一种方法是烷基酚同时与硫和金属碱反应。应在至少约 150℃ 下进行，优选的是 150~200℃。经常使在此温度范围内沸腾的化合物作溶剂，优选的是聚乙二醇的单（低基）醚，如二甘醇。二甘醇的甲基醚和乙基醚（它们以商标名 "Methyl Carbitol" 和 "Carbitol" 出售）更适用于此的。

相应的碱性烷基酚硫化物已披露在 U. S. 3,372,116, 3,410,798 中，可结合这些文献作为参考。

下面的实施例说明了这些碱性物质的制备方法。

实施例 H—1

用二氯化硫与聚异丁烯基酚（其中的聚异丁烯取代基具有约 330 数均分子量）在醋酸钠（用于避免产物脱色的酸受体）存在下进行应制备酚硫化物。1755 份这种酚硫化物，500 份矿物油，35 份氢氧化钙和 407 份甲醇的混合物加热到约 43~50℃，将二氧化碳鼓泡通入混合物中约 7.5 小时。然后加热混合物驱出发性物质，再另外加 422.5 份油制得 60% 油溶液。这种溶液有 5.6% 的钙和 1.59% 的硫。

实施例 H—2

在 90~95℃ 下，向 6072 份（22 当量）四聚丙烯取代的

酚中（在 138°C ，在用硫酸处理过的白土存在下，通过混合酚和四聚丙烯而制备的）加入 1134 份（ 22 当量）的二氯化硫。在 4 小时内加完，随后向混合物鼓泡通入氮气 2 小时，加热到 150°C ，并过滤。在 70°C 下，向 861 份（ 3 当量）的上述产物， 1068 份矿物油和 90 份水中加入 122 份（ 3.3 当量）的氢氧化钙。混合物在 110°C 下保持 2 小时，加热到 165°C 并在此温度下保持到干燥，随后冷却混合物到 25°C ，并加入 180 份矿物油。混合物加热到 50°C ，并加入 366 份（ 9.9 当量）氢氧化钙和 50 份（ 0.633 当量）醋酸钙。混合物搅拌 45 分钟，然后在 $50\sim 70^{\circ}\text{C}$ 下，以每小时 $2\sim 5$ 立方英尺的速率通入二氧化碳 3 小时。混合物在 165°C 下干燥，并过滤残余物。滤液中钙的含量为 8.8% ，中和值为 39 （碱性）和金属比为 4.4 。

实施例H—3

在 2.5 小时内， $90\sim 100^{\circ}\text{C}$ 下，向 5880 份（ 12 当量）聚异丁烯取代的酚（在 54°C ，三氯化硼存在下，通过混合等摩尔量的酚和数均分子量约为 350 的聚异丁烯而制备的）和 2186 份矿物油中加入 618 份（ 12 当量）二氯化硫。将混合物加热至 150°C ，并鼓泡通入氮气。在 70°C 下，向 3449 份（ 5.25 当量）上述产物， 1200 份矿物油和 130 份水中加入 147 份（ 5.25 当量）氧化钙。混合物在 $95\sim 110^{\circ}\text{C}$ 下保持 2 小时，加热至 160°C 并保持在此温度 1 小时，然后冷却到 60°C ，随后加入 920 份 1 -丙醇， 307 份（ 10.95 当量）氧化钙和 46.3 份（ 0.78 当量）醋酸。然后以每小时 2 立方英尺的速率向混合物中通二氧化碳 2.5 小时。混合物在 190°C 下干燥，过滤残余物，得到需要的产物。

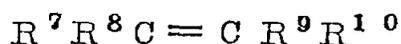
实施例 H—4

485份(1当量)聚异丁烯取代酚, 其中的取代基数均分子量约为400, 32份(1当量)硫, 111份(3当量)氢氧化钙, 16份(0.2当量)醋酸钙, 485份二甘醇单甲基醚和414份矿物油的混合物, 在120~205℃氮气流中加热4小时。当温度升高到125℃时开始有硫化氢放出。蒸馏此物料, 并以氢氧化钠溶液吸收硫化氢。当不再吸收硫化氢时停止加热。在95℃/10 mmHg下通过蒸馏除去残余的挥发物。过滤蒸馏残余物。这样便得到需要的产物在矿物油中的60%的溶液。

(I) 硫化烯烃:

本发明的油组合物可包括一种或多种含硫组合物(I), 用以改进润滑油组合物的抗磨损、极端压力和抗氧化性能。油组合物可以包括约0.01~2%(重量)的硫化烯烃。可以使用由含有烯烃的各种有机物质的硫化而制备的含硫组合物。烯烃可以是含有3~30个碳原子的脂肪族、芳脂肪族、脂环烯烃。

烯烃含有至少一个非芳族定义的双键的烯烃双键, 即与两个脂肪族碳原子相连的烯基。广义上, 这种烯烃可由下式确定:



其中, 每个 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 是氢或烃基(特别是烷基或链烯基)。 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 的任意两个可以一起形成烷烯或取代的烷烯基; 即这些烯烃化合物也可以为脂环化的。

单和双烯烃化合物, 特别是前者为优选的, 更为优选的是末端单烯烃, 即其中 R^9 和 R^{10} 是氢而 R^7 和 R^8 是烷基(即烯烃为脂肪族的)的那些化合物。烯烃化合物最好含3~20个碳原子。

丙烯、异丁烯和它们的二聚物，三聚物和四聚物，以及它们的混合物是特别优选的烯烃化合物。这些化合物中，最好是异丁烯和二异丁烯，因为它们易于得到，而且可以由它们制备特别高的含硫组合物。

硫化剂可以是硫，卤化硫如：一氯化硫或二氯化硫，硫化氢和硫或二氧化硫或它的类似物的混合物。硫—硫化氢混合物是优选的，并经常地在以后提及；然而，其它的硫化剂在合适时也可以取代它们。

对于每摩尔烯烃化合物，硫和硫化氢的量通常分别约为 0.3 ~ 3.0 克原子和约为 0.1 ~ 1.5 摩尔。优选的范围分别是约 0.5 ~ 2.0 克原子和约 0.5 ~ 1.25 摩尔。而最好的范围分别是约 1.2 ~ 1.8 克原子和约 0.4 ~ 0.8 摩尔。

硫化反应的温度范围通常是约 50 ~ 350 °C。优选范围是约 100 ~ 200 °C，而约 125 ~ 180 °C 更为适宜。反应常在加压下进行，这也可以且通常是自生的压力（即，在反应过程中自然产生的压力）。但也可施以外加压力。在反应过程中产生的确切的压力取决于系统的设计和操作，反应温度和反应物与产物的蒸汽压等因素，并可以在反应过程中改变。

在反应混合物中结合使用硫化催化剂物质更为有利。这些物质可以是酸、碱或中性物，但是优选的是碱性物质，特别是含有氨、胺，最好是烷基胺的氮碱。一般催化剂的使用量约为烯烃化合物重量的 0.01 ~ 2.0 %。在优选地使用氨和胺催化剂时，每摩尔烯烃优选的是 0.005 ~ 0.5 摩尔，最优选的是 0.001 ~ 0.1 摩尔。

随着硫化混合物的制备，最好除去基本上所有的低沸点物质，典型的方法是通过反应器的放空，或在大气压下蒸馏，减压蒸馏或汽提，

或在适宜的温度和压力下，通惰性气体如氮气到混合物中的方法。

制备组份 (I) 的进一步选择的步骤是处理上面得到的硫化产物，以便减少活性硫。一种说明的方法是用碱金属硫化物处理。可以使用其他的处理方法以除去不溶的副产物并改进硫化组合物的性质如气味、颜色和着色的特性。

U. S. 4, 119, 549 中披露了用在本发明润滑油中的适宜的硫化烯烃，此篇专利可结合作为参考。几个具体的硫化组合物已在它们的使用实施例中作了描述。下面的实施例说明了两种此类化合物的制备。

实施例 I—1

将硫 (629 份, 19.6 摩尔) 加到带有夹套的高压反应器中，该反应器装有搅拌器和内部冷却盘管。在引入气相反应物之前，将冷冻盐水循环通入盘管中以使反应器冷却。密封反应器后，抽真空到 6 mm Hg 柱，并冷却。将 1100 份 (9.6 摩尔) 异丁烯，334 份 (9.8 摩尔) 硫化氢和 7 份亚丁基胺加入反应器中。用在外部夹套中的蒸汽，在约 1.5 小时内加热反应器到 171°C。在加热使温度升高时，在 138°C 达到最大压力为 720 psig。由于气相反应物被消耗，在达到最高反应温度之前，压力开始降低并一直继续降低。4.75 小时后，在约 171°C 下，将未反应的硫化氢和异丁烯放空到回收体系中。在反应器的压力降到大气压后，回收液体硫化产物。

实施例 I—2

基本上按照实施例 I—1 的步骤，773 份二异丁烯和 428.6 份硫和 143.6 份硫化氢，在 2.6 份正丁胺存在下，在自生压力，150~155°C 下进行反应。除去挥发物并回收液态硫化产物。

含硫组合物也可以用在本发明润滑油组合物的组份 (I) 中, 含硫组合物的特征是存在至少一个环脂基通过二价硫与一个环脂基的至少两个环碳原子或不同的环脂基上的两个环碳原子键合在一起。这些典型的硫化化合物描述在如 *Yeissul Patent Re 27, 331* 中, 可结合披露的这些内容作为参考。硫键含有至少二个硫原子, 而硫化了的 Diels—Alder 加合物是这类组合物的例证。

一般地, 硫化的 Diels—Alder 加合物是通过硫与至少一种 Diels—Alder 加合物在 110°C 至恰低于加合物分解温度的范围内的温度下进行反应制备的。硫对加合物的摩尔比一般是 $0.5:1$ 到 $10:1$ 。Diels—Alder 加合物是通过共轭二烯与烯或炔不饱和化合物 (亲双烯体) 反应的公知技术制备的。共轭二烯的实例包括异戊二烯, 甲基异戊二烯, 氯丁二烯和 $1, 3$ —丁二烯。相应的烯类不饱和化合物的实例包括丙烯酸烷基酯如丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸丁酯。由于现有技术对于各种硫化 Diels—Alder 加合物的制备已进行了广泛地讨论, 所以在此没有必要再详尽地讨论这类硫化产物的制备。下面的实施例说明了两种此类组合物的制备。

实施例 I—3

(a) 将含有 400 克甲苯和 66.7 克氯化铝的混合物加到 2 升烧瓶中, 该烧瓶装有的搅拌器, 氮气进气管和以固体二氧化碳冷却的回流冷凝管。第二种含有 640 克 (5 摩尔) 丙烯酸丁酯和 240.8 克甲苯的混合物, 在 0.25 小时内, 保持在 $37\sim 38^{\circ}\text{C}$ 温度范围内, 加入到 AlCl_3 浆液中。然后将 313 克 (5.8 摩尔) 丁二烯在 2.75 小时内加入到该浆液中, 并通过外部冷却保持反应物料温度在 $60\sim 61^{\circ}\text{C}$ 。向物料通氮气 0.33 小时, 然后将其转移到 4

升的分液漏斗中，用 150 克浓盐酸在 1100 克水中的溶液洗涤。然后每次用 1000 毫升水再将产物洗涤两次。接着，对洗涤过的产物进行蒸馏以除去未反应的丙烯酸丁酯和甲苯。第一步蒸馏的剩余物在压力 9—10 毫米汞柱下进一步蒸馏，收集的 105~115℃ 温度范围内的馏份 785 克即为需要的加合物。

(b) 将上述制备的丁二烯—丙烯酸丁酯加合物 (4550 克, 25 摩尔) 和 1600 克 (50 摩尔) 的硫华加入 12 升烧瓶中，该烧瓶装有搅拌器，回流冷凝器和氮气进气管。反应混合物在 150~155℃ 温度范围内加热 7 小时，同时以每小时约 0.5 立方英尺的速率通入氮气。加热后，物料冷却到室温并过滤，滤液即为含硫的产物。

实施例 I—4

(a) 在旋转式高压釜中，通过混合 136 克异戊二烯，172 克丙烯酸甲酯和 0.9 克氢醌 (阻聚剂) 来制备异戊二烯和丙烯酸甲酯的加合物，然后在 130~140℃ 下加热 16 小时。给高压釜放空，并将内容物倾出，可得到 240 克浅黄色液体。该液体在 90℃ 和 10 毫米汞柱压力下被汽提后，得到的残余物即为需要的液体产物。

(b) 将 255 克 (1.65 摩尔) 异戊二烯—丙烯酸甲酯加合物 (a) 加热到 110~120℃，在 45 分钟内向其中加入 53 克 (1.65 摩尔) 硫华。在 130~160℃ 温度范围内继续加热 4.5 小时。冷却到室温后，反应混合物通过中级烧结玻璃板漏斗进行过滤。滤液含 301 克需要的含硫产物。

(c) 在 (b) 部分中，硫对加合物的比例是 1:1。在本例中，该比例为 5:1。在 3 升烧瓶中的 640 克 (20 摩尔) 硫华，

在 170 °C 加热 0.3 小时。然后，将 600 克 (4 摩尔) 异戊二烯-丙烯酸甲酯加合物 (a) 滴加到熔融的硫中，温度保持在 174 ~ 198 °C。冷却到室温后，按上述方法过滤反应物料，滤液即为需要的产物。

还包括极端压力剂和抗腐蚀及抗氧化剂，例如，氯代脂肪烃如氯化石蜡；有机硫化物和多硫化物如苄基二硫化物，双(氯苄基)二硫化物，二丁基四硫化物，油酸的硫化甲基酯，硫化烷基酚，硫化二戊烯，和硫化萘烯；磷硫化的烃如硫化磷与松节油或油酸甲酯反应的产物；磷酸酯，主要包括亚磷酸的二烷基和三烷基酯如亚磷酸二丁酯，亚磷酸二庚酯，亚磷酸二环己基酯，亚磷酸戊基苯基酯，亚磷酸二戊基苯基酯，亚磷酸三癸酯，亚磷酸二硬脂酸酯，亚磷酸二甲基萘酯，亚磷酸油基 4-戊基苯基酯，聚丙烯 (分子量为 500) 取代的亚磷酸苯酯，二异丁基取代的亚磷酸苯酯；金属硫代氨基甲酸酯，如锌二辛基二硫代氨基甲酸酯和钡庚基苯基二硫代氨基甲酸酯。

倾点下降剂是用在上述润滑油中的典型添加剂。为了改进油基组合物的低温性能而使用在油基组合物中的倾点下降剂已为公知技术。见 C. V. Smalheer 和 R. Kennedy Smith 所著“润滑剂添加剂” (Lubricant Additives) 的第 8 页 (Lezius-Hiles Co. publishers, Cleveland, Ohio, 1967)。

倾点下降剂的实例有聚丙烯酸甲酯；聚丙烯酸酯类；聚丙烯酰胺；卤代石蜡与芳族化合物的缩合产物；羧酸乙烯基酯聚合物；和富马二烷基酯、脂肪酸乙烯基酯和烷基乙烯基醚的三元共聚物。用于本发明目的的倾点下降剂；其制备技术及使用已描述在 U. S. 2,387,501; 2,015,748; 2,655,479; 1,815,

0 2 2; 2, 1 9 1, 4 9 8; 2, 6 6 6, 7 4 6; 2, 7 2 1, 8 7 7; 2, 7 2 1, 8 7 8; 和 3, 2 5 0, 7 1 5 中, 可以结合它们披露的有关内容作为参考。

使用抗泡剂以减少或防止形成稳定的泡沫。典型的抗泡剂包括聚硅氧烷或有机聚合物。其它抗泡组合物在 Henry . T. Kerner 的 “Foam Control Agents” (Noyes Data Corporation, 1976), P P. 125—162 中做了介绍。

本发明的润滑油组合物, 特别是当将此润滑油组合物调配成多级油时, 还可包括一种或多种市场上可以买到的粘度改进剂。粘度改进剂一般为具有数均分子量约 25,000—500,000, 更常用的为约 50,000—200,000 的烃基聚合物的聚物质。

聚异丁烯已被用作润滑油中的粘度改进剂。聚甲基丙烯酸酯 (PMA) 由具有不同烷基的甲基丙烯酸单体的混合物来制备。大多数 PMA 是粘度改进剂及降凝剂。烷基可以是含 1—约 18 个碳原子的直链或支链基团。

当少量含氮单体同甲基丙烯酸烷基酯共聚时, 分散性能也被引入产物。于是, 这样的产物具有粘度改进、降凝和分散性多重功能。在该领域内, 这类产物已被称作分散剂型粘度改进剂或简称为分散剂—粘度改进剂。乙烯基吡啶、N—乙烯基吡咯烷酮和 N, N'—二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯均为含氮单体的实例。通过一种或多种丙烯酸烷基酯的聚合和共聚作用得到的聚丙烯酸酯也可用作粘度改进剂。

一般称作 OCP 的乙烯—丙烯共聚物可通过乙烯和丙烯在烃溶剂中用齐格勒—纳塔 (Ziegler-Natta) 引发剂发生共聚作用来制备。聚合物中乙烯与丙烯的比例影响油溶性、油的稠化能力、低温粘

度、降凝能力和产品的发动机性能。一般的乙烯含量为 45—60% (重), 典型的为 50—约 55% (重)。某些工业的 OCP 为乙烯、丙烯和少量非共轭二烯如 1, 4-己二烯的三元共聚物。在橡胶工业中, 这类三元共聚物被称作 EPDM (乙烯丙烯二烯单体)。大约自 1970 年以来将 OCP 用作润滑油的粘度改进剂已迅速增加, 目前 OCP 是车用机油最广泛使用的粘度改进剂之一。

苯乙烯和马来酸酐在自由基引发剂存在下共聚, 然后用 C_{4-18} 醇的混合物酯化该共聚物而得到的酯也可用作车用机油的粘度改进剂。一般认为苯乙烯酯是多功能的高级粘度改进剂。在去掉某些未反应的酐或羧酸基团完成之前停止酯化时, 苯乙烯酯除具有改进粘度的性能外, 还是降凝剂并且呈现分散性能。然后这些酸性基团通过与伯胺反应可被转化成酰亚胺。

氢化的苯乙烯—共轭二烯共聚物是另一类市场上可买到的车用机油的粘度改进剂。苯乙烯类的实例包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯等。优选的共轭二烯含 4—6 个碳原子。共轭二烯的实例包括戊间二烯、2, 3-二甲基-1, 3-丁二烯、氯丁二烯、异戊二烯和 1, 3-丁二烯, 其中特别优选异戊二烯和丁二烯。也可使用这些共轭二烯的混合物。

这些共聚物的苯乙烯含量范围约为 20%—70% (重), 优选范围约为 40—60% (重)。这些共聚物的脂肪共轭二烯含量范围约为 30—80% (重), 优选范围约为 40—60% (重)。

这些共聚物可通过本领域已知的方法来制备。这样的共聚物通常是通过用, 例如, 碱金属烃 (如, 仲丁基锂) 作为聚合催化剂的阴离

子聚合作用而制备的。也可使用其它的聚合方法如乳液聚合法。

这些共聚物在溶液中被氢化以除去它们的大部分烯双链。完成这种氢化的方法是本领域技术人员公知的，在此不详述。简单地说，氢化是通过将共聚物与氢气在正压并有催化剂如胶态镍、载于活性炭上的钯等存在下接触来完成。

一般地，由于氧化稳定性的缘故，这些共聚物含有不大于5%，最好不大于0.5%的剩余的烯不饱和度（按平均分子内碳碳共价键总数计）。这种不饱和度可通过本领域技术人员已知的一些方法，如红外、核磁共振等加以测定。最好的是，当用上述分析手段测定时，测不出这些共聚物的不饱和度。

这些共聚物典型的数均分子量范围在约30,000~500,000，优选的在约50,000—200,000。它们的重均分子量范围一般在约50,000—500,000，优选范围约为50,000—300,000。

上述氢化的共聚物在现有技术中已有介绍。例如，U. S. P 3,554,911中描述了一种氢化的无规丁二烯—苯乙烯共聚物、它的制备及氢化。这一专利公开的内容在此作为参考。在本发明的润滑油组合物中用作粘度改进剂的氢化的苯乙烯—丁二烯共聚物是市场上可以买到的，例如，可从BASF买到商品名为“Glissoviscol”的上述共聚物。详细的例子是以商品名为Glissoviscol 5260买到的氢化的苯乙烯—丁二烯共聚物，其数均分子量约为120,000。用作粘度改进剂的氢化的苯乙烯—异戊二烯共聚物也可在市场上从例如Shell化学公司以一般商品名为“Shellvis”买到。Shell化学公司的Shellvis 40被鉴定为苯乙烯和异戊二烯的

双嵌段共聚物，其数均分子量约为 155,000，苯乙烯含量约为 19 摩尔%，异戊二烯含量约为 81 摩尔%。Shellvis 50 也是从 Shell 化学公司买到的，并且被鉴定为苯乙烯和异戊二烯的双嵌段共聚物，其数均分子量约为 100,000，苯乙烯含量约为 28 摩尔%，异戊二烯含量约为 72 摩尔%。

用在本发明的润滑油组合物中的聚合的粘度改进剂的量可在一很宽的范围内变化，尽管由于羧酸衍生物组分 (B) (和某些羧酸酯衍生物 (E)) 除了具有分散剂功能外，尚具有粘度改进剂功能，所以所用粘度改进剂的量可较正常的少。一般，包含在本发明润滑油组合物中的聚合的粘度改进剂的量可高达 10% (按成品润滑油重量计)。更常用的聚合粘度改进剂的浓度约为 0.2—8%，优选的约为 0.5—6% (按成品润滑油重量计)。

本发明的润滑油可以通过将各个组分与其它可用的添加剂在一起直接溶解或悬浮在基础油中的方法来制备。经常，用基本惰性的、一般为液态的有机稀释剂如矿物油来稀释本发明的化学组分以形成一添加浓缩物。这些浓缩物通常约含 0.1~80% (重) 上述添加组分，此外，也可含有一种或多种其它的上述添加剂。所采用的浓度可以为 15%、20%、30% 或 50% 或更高。

下面的润滑油实例说明了依据本发明的典型的润滑油组合物。

在下面的润滑油实例 I 至 XVIII 中，百分比为体积%，它是指用以形成润滑油组合物的所示添加剂的一般的油稀释溶液的量。例如，润滑剂 I 含 6.5% (体) 的实施例 B—20 的产物，该产物是一种含 55% 稀释油的所示羧酸衍生物 (B) 的油溶液。

润滑油—表 I

组分/实施例 (% 体积)	I	II	III	IV	V	VI
基础油	(a)	(b)	(a)	(b)	(c)	(c)
等级	10W-30	5W-30	10W-30	10W-40	10W-30	30
VI 类型 *	(1)	(1)	(1)	(m)	(1)	—
实施例 B—20 的产物	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
实施例 C—2 的产物	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
实施例 D—1 的产物	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
实施例 D—18 的产物						
(10%油)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
碱性烷基苯磺酸镁						
(32%油, MR 为 14.7)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
实施例 G—1 的产物	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
碱性烷基苯磺酸钙						
(48%油, MR 为 12)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40

润滑油—表 I (续)

组分/实施例 (%体积)	I	II	III	IV	V	VI
碱性硫酚钙	—	—	—	—	—	—
(38%油 MR为2.3)	0.6	0.6	—	0.6	—	—
一油酸和二油酸甘油酯	—	—	—	—	—	—
混合物 * *	—	0.2	—	—	—	—
<u>聚硅氧烷抗泡剂</u>	100 ppm					
(a) 中东原料						
(b) 北海原料						
(c) 加氢处理的美国中洲油						
(d) 溶剂精制的美国中洲油						
(1) 一种苯乙烯—异戊二烯双嵌段共聚物, 数均分子量为155,000						
(m) 一种聚异戊二烯, 星形高聚物						

* 含在每种润滑油中的聚合物的 V I 的量是使成品润滑油符合指定的多级要求所需要的量

* * Emerest 2421

润滑油—表 II

组分/实施例 (% 体积)	VII	VIII	IX	X	XI	XII
基础油	(b)	(a)	(a)	(d)	(d)	(d)
等级	10W-30	5W-30	10W-40	10W-30	5W-30	10W-30
V. I. 类型*	(1)	(1)	(1)	(1)	(m)	(1)
实施例 B—20 的产物	6.5	7.5	6.5	6.5	6.5	6.5
实施例 C—2 的产物	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
实施例 D—1 的产物	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
实施例 D—1 8 的产物 (10%油)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
碱性烷基苯磺酸镁 (32%油, MR 为 14.7)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
实施例 G—1 的产物 碱性烷基苯磺酸钙 (48%油, MR 为 12)	0.45	0.77	0.45	1.76	0.45	0.45
	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40

润滑剂—表 II (续)

组分/实施例 (% 体积)	VII	VIII	IX	X	XI	XII
硫性硫酚钙	—	0.6	0.6	0.6	0.6	—
(38%油, MR 为 2.3)	—	—	—	—	—	—
硫酚钙	—	—	—	—	1.0	—
(55%油, MR 为 1.1)	—	—	—	—	—	—
—油酸和二油酸甘油酯	—	0.2	—	—	0.2	—
的混合物 * *	—	—	—	—	—	—
烷基酚与二氯化硫反应	—	—	—	—	—	—
的产物	0.6	0.15	0.61	—	—	—
实施例 I—3 的产物	0.45	—	—	—	—	—
二壬基二苯基胺	0.15	—	—	—	—	—
<u>聚硅氧烷抗泡剂</u>	100 ppm					

润滑油—表 II (续)

- (a) 中东原料
- (b) 北海原料
- (c) 加氢处理的美国中洲油
- (d) 溶剂精制的美国中洲油
- (l) 一种苯乙烯—异戊二烯的双嵌段共聚物，数均分子量约为 155,000
- (m) 一种聚异戊二烯，星形高聚物

* 含在每种润滑油中的聚合物的 VI 的量是使成品润滑油符合指定的多级要求所需要的量

** Emrest 2421

润滑剂—表 III

组分/实施例 (% 体积)	X III
基础油	(d)
等级	1 0 W—3 0
V. I. 类型 *	(n)
实施例 B—2 0 的产物	6 . 5
实施例 C—2 的产物	0 . 2 5
实施例 D—1 的产物	0 . 7 5
实施例 D—1 8 的产物 (1 0 % 油)	0 . 0 6
碱性烷基苯磺酸镁 (3 2 % 油, M R 为 1 4 . 7)	0 . 2 0
实施例 G—1 的产物	0 . 4 5
碱性烷基苯磺酸钙 (4 8 % 油, M R 为 1 2)	0 . 4 0
碱性硫酚钙 (3 8 % 油, M R 为 2 . 3)	0 . 6
聚硅氧烷抗泡剂	1 0 0 p p m

(d) 溶剂精制的美国中洲油

(n) 一种乙烯—丙烯共聚物 (O C P)

* 含在每种润滑剂中的聚合的 V I 的量是使成品润滑剂符合指定的多级要求所需要的量

实施例 X I V	% W
实施例 B—1 的产物	6. 2
实施例 C—1 的产物	0. 5 0
1 0 0 中性石蜡油	余额

实施例 X V	
实施例 B—3 2 的产物	6. 8
实施例 G—2 的产物	0. 5 0
1 0 0 中性石蜡油	余额

实施例 X V I	
实施例 B—3 2 的产物	5. 5
实施例 C—2 的产物	0. 4 0
实施例 D—1 的产物	0. 8 0
1 0 0 中性石蜡油	余额

实施例 X V II	
实施例 B—2 9 的产物	4. 8
实施例 C—5 的产物	0. 4
实施例 D—1 的产物	0. 7 5
实施例 G—1 的产物	0. 4 5
实施例 G—3 的产物	0. 3 0
1 0 0 中性石蜡油	余额

实施例 X V III

实施例 B—2 1 的产物

4 . 7

实施例 C—4 的产物

0 . 3

实施例 D—6 的产物

0 . 8

实施例 G—1 的产物

0 . 5

实施例 G—3 的产物

0 . 2

1 0 0 中性石蜡油

余额

本发明的润滑油组合物在所使用的条件下，具有减少变质的趋向，因此它能降低磨损并减少不需要的沉积物如漆膜、淤渣、含碳物及胶质的形成，这些物质势必粘附于发动机的各个零部件上，从而降低发动机的效率。根据本发明也可配制当用于客车的曲轴箱时导致节省燃料的润滑油。在一个实施方案中，在本发明范围内配制的润滑油能通过 S G 等级的油所要求的各项试验。

通过对润滑油组合物进行一系列的发动机油试验（这些试验被设计用来评价发动机油的各种性能特性），来评价本发明的润滑油组合物的性能特性。如上所述，为使润滑油符合 A P I 内燃机润滑油使用条件分类 S G 的要求，润滑油必须通过某些特定的发动机油试验。但是，仅通过了一个或几个单项试验的润滑油组合物也可用于某些用途。

目前已经建立了 A S T M 序列、III E 发动机油试验，用来确定 S G 发动机油的高温磨损、油的稠化和防止沉积的能力。代替序列 III D 试验的 III E 试验，对于抗高温凸轮轴和挺杆磨损及控制油稠化提供了改进的鉴别方法。III E 试验使用 Buick 3 . 8 L V—6 型发动机，

它用加铅燃料在 67.8 制动马力 (b h p) 和 3000 转/分 (r p m) 及最长试验时间 64 小时的条件下工作。所用阀弹簧负载为 230 磅。由于发动机工作温度很高, 需使用 100% 乙二醇冷却剂。在 30 磅/平方吋 (p s i) 油压下, 冷却剂出口温度保持在 118 °C, 油温保持在 149 °C。空气对燃料比为 16.5, 内燃机活塞及活塞环漏气速率为 1.6 立方英尺/分 (c f m)。起始油的填充量为 146 盎司。

在任何的 8 小时的检测间隔, 当油面达到 28 盎司那么低时停止试验。由于低油液面的缘故, 试验应在低油液面 64 小时之前结束, 低油液面一般是由于深度氧化的油通过发动机时的挂料以及在 49 °C 油检验温度下, 它不能排到油箱中所引起的。用每 8 小时的油样测出粘度, 以这些数据绘制粘度增长百分比对发动机工作时间的曲线。在 40 °C, 64 小时测定的最大粘度增长 37.5% 是 A P I 等级分类 S G 级所要求的。根据 C R C 性能评价法, 要求发动机淤渣最小评分为 9.2, 活塞漆膜最小评分为 8.9, 环槽沉积最小评分为 3.5。关于现行的序列 III E 试验的详细说明包括在 “ S e q u e n c e I I I D S u r v e i l l a n c e P a n e l R e p o r t o n S e q u e n c e I I I T e s t t o t h e A S T M O i l C l a s s i f i c a t i o n P a n e l ” (1987.11.30, 修订日期为 1988.1.11) 中。

下面的表 I V 汇总了对润滑剂 X II 进行序列 III E 试验的结果。

表 I V

A S T M 序列 III—E 试验

试验结果

润滑剂	粘度增加%	发动机 淤 渣	活塞 漆膜	环槽 沉积	V T M ^a 最大/平均
X II	1 5 2	9 . 6	8 . 9	6 . 7	8 / 4

a 在千分之十吋内

Ford 序列 V E 试验在“Report of the A S T M Sludge and Wear Task Force and the Sequence V D Surveillance Panel—Proposed P V₂ Test” (1 9 8 7 . 1 0 . 1 3) 中作了说明。

该试验使用装有多点式电子燃料喷射系统且压缩比是 9 . 5 : 1 的 2 . 3 升 (1 4 0 C I D) 四缸上凸轮发动机。试验程序与具有三个不同阶段的四小时循环的序列 V D 试验的程序相同。I、II、III 阶段的油温 (° F) 分别为 1 5 5 / 2 1 0 / 1 1 5 , 水温 (° F) 分别为 1 2 5 / 1 8 5 / 1 1 5 。试验油料的体积为 1 0 6 盎司, 为控制发动机上部温度, 将摇杆盖装夹套。与序列 V D 试验相比三个阶段的速度和负载没有改变。I 阶段的漏气速度从 1 . 8 立方英尺/分增加到 2 . 0 0 立方英尺/分 (C F M) , 试验时间为 1 2 天。在此试验中 P C V 阀门每 4 8 小时换一次。

在试验结束时, 评定发动机淤渣、摇杆盖淤渣、活塞漆膜、平均漆膜和阀系磨损情况。

下面的表 V 汇总了对本发明的润滑油 I V 进行 Ford 序列 V E 试

验的结果。S G 级的性能要求如下：发动机淤渣最小为 9.0，摇杆盖淤渣最小为 7.0；平均漆膜最小为 5.0；活塞漆膜最小为 6.5；V T M 最大为 15/5。

表 V
Ford 序列 V E 试验
试验结果

润滑剂	发动机	摇杆盖	平均	活塞	V T M ^a
	淤渣	淤渣	漆膜	漆膜	最大/平均
I V	9.2	8.3	5.5	7.2	6.3/2.2

a 在密耳即千分之一吋内

C R C L-38 试验是由美国研究协调咨议会开发的。这种试验方法用来测定在高温操作条件下曲轴箱润滑油的下面一些特性：抗氧化性、腐蚀性趋势、产生淤渣和漆膜的趋势和粘度稳定性。C L R 发动机的特征是有固定的设计，它为单缸、液冷、火花点火的发动机，且在固定速度和燃料流下工作。此发动机的曲轴箱容量为一夸脱。试验程序要求 C L R 单缸发动机在 3150 转/分、大约 5 制动马力、油沟温度 290°F、冷却剂出口温度 200°F 下运转 40 小时。试验每 10 小时停止一次以取出油样并加油。测定这些油样的粘度，这些数据作为试验结果的一部分发表。

在试验前后称量一特定的铜—铅试验轴承以测定腐蚀引起的失重。试验之后，也评定发动机的淤渣和漆膜沉积物，最重要的是活塞裙漆膜。A P I 内燃机润滑油使用条件分类 S G 的基本性能标准为轴承失重最大 40 毫克，活塞裙漆膜最小评分 9.0。

下面的表 V I 汇总了用本发明的两种润滑剂进行 L—3 8 试验的结果。

表 V I
L—3 8 试验

润滑剂	轴承失重 (mg)	活塞裙漆膜评分
I	9 . 6	9 . 4
V	1 0 . 4	9 . 7

Oldsmobile 序列 II D 试验用来评价车用机油的锈蚀和腐蚀特性。该试验和试验条件在 ASTM Special Technical Publication 3 1 5 H (Part 1) 中已作了说明。这一试验涉及在美国遇到的冬季驾驶条件下的短程运行。序列 II D 用 Oldsmobile 5 . 7 升 (3 5 0 C I D) V—8 型发动机, 在低速 (1 5 0 0 r p m)、低负载 (2 5 b h p) 条件下运转 2 8 小时, 发动机冷却剂入口温度 4 1 °C、出口温度 4 3 °C。然后, 试验在 1 5 0 0 r p m、冷却剂入口温度 4 7 °C、出口温度 4 9 °C 的条件下运转 2 小时。在汽化器和火花塞更换后, 发动机在高速 (3 6 0 0 r p m)、中等负载 (1 0 0 b h p) 条件下运转最后的两小时, 冷却剂入口温度 8 8 °C、出口温度 9 3 °C。试验完成时 (3 2 小时), 用 CRC 评定技术对发动机作锈蚀检查。也记录粘着的气门挺杆数, 其表示出锈蚀等级。如通过 II D 试验, 最小平均锈蚀评分为 8 . 5。当使用上述确定的润滑油组合物 X III 进行序列 II D 试验时, 平均 CRC 锈蚀评分为 8 . 5。

在 ASTM Special Technical Publication

509 A, Part II 中介绍的 Caterpillar 1 H 2 试验用来测定在 Caterpillar 发动机中润滑油对活塞粘环、环和汽缸磨损及活塞沉积物的聚集的影响。该试验包括在特定的超载的、单缸柴油试验机在固定的速度 1800 r p m 和固定的热量输入的情况下总共运转 480 小时。高热阀的热量输入为 4950 b t u / 分, 低热阀的热量输入为 4647 b t u / 分。试验油用作润滑剂, 柴油燃料是常规方法炼制的含天然硫 0.37—0.43 % (重) 的柴油燃料。

试验完毕时, 检验柴油机以确定是否出现粘环, 确定汽缸、汽缸套及活塞环磨损的程度、和出现的活塞沉积物的数量和性质。特别是, 以沉积物的覆盖面积和位置为基准把顶环槽充碳 (T G F) 和加权评分 (W T D) 记作该试验中柴油机润滑剂的主要性能标准。1 H 2 试验的指标值为在 480 小时后 T G F 最大 45 % (体积) 和最大 W T D 评分为 140。

下面的表 V II 汇总了用本发明的几种润滑油组合物进行的 Caterpillar 1 H 2 试验的结果。

表 V II

Caterpillar 1 H 2 试验

润滑剂	小时	顶环槽充碳 (T G F)	加权评分 (W T D)
V	1 2 0	3 9	6 5
	4 8 0	4 4	9 0
V II	1 2 0	7	1 0 5
	4 8 0	2 4	1 4 0
V III	1 2 0	3 7	6 8
	4 8 0	3 3	6 9
X I	4 8 0	4 2	1 1 4

使用本发明的润滑油组合物，特别是使用组分 (B) 所产生的优点和改进的性能通过用对照润滑油组合物进行的 Caterpillar 1 H 2 试验加以说明。该对照物与上面的润滑油 V III 不同之处在于对照物中实施例 B—2 0 的产物被等当量的现有技术的羧酸衍生物代替，此羧酸衍生物与 B—2 0 相同，只是酰化剂与氮的当量比为 1 : 1，而在实施例 B—2 0 中该当量比为 6 : 5。对照润滑剂在 1 2 0 小时便不能进行 Caterpillar 1 H 2 试验了。顶环槽充碳 (T G F) 为 5 7，加权评分 (W T D) 为 2 2 1。相反，甚至在 4 8 0 小时后润滑剂 V III 的评分仍是合格的。见表 V II。

同时，Caterpillar 1 H 2 试验被认为是适用于轻负荷柴油机的试验 (A P I 内燃机润滑油使用条件分类 C C)，在 A S T M Special Technical Publication 5 0 9 A, Part I 中介绍的 Caterpillar 1 G 2 试验是关于重负载柴油机的 (A P I

内燃机润滑油使用条件分类C D)。除了试验条件有更多的要求外，1 G 2 试验与 Caterpillar 1 H 2 试验类似。高热阀的热量输入为 5 8 5 0 b t u / 分，低热阀热量输入为 5 4 9 0 b t u / 分。发动机以 4 2 制动马力 (b h p) 运转。运转温度也很高：汽缸盖出来的水温约 8 8 °C，到轴承的油温约 9 6 °C。发动机进口空气保持在约 1 2 4 °C，排气温度为 5 9 4 °C。鉴于这种柴油机试验的严格性，其指标值也比 1 H 2 的高。最大允许的顶环槽充碳为 8 0，最大 W T D 为 3 0 0。

下面的表 V III 汇总了本发明的组合物 I X 进行 Caterpillar 1 G 2 试验的结果。

表 V III
Caterpillar 1 G 2 试验

润滑剂	小 时	顶环槽充碳	加权评分
I X	1 2 0	7 2	1 7 1
	4 8 0	7 9	2 9 8

在 A P I / S A E / A S T M Energy Conserving Category 中序列 V I 试验用来检验客车和轻型卡车油。在该项试验中美通用汽车公司 3 . 8 L V—6 发动机在严格控制的条件下运转，使制动燃料比耗 (B S F C) 测量精确，以指示出现于发动机内的与润滑剂相关的摩擦。采用现代化的微信息处理机控制和数据获取 / 处理系统以达到最大精度。

每一试验均需用下面特定的 A S T M 油进行发动机 / 系统标定：S A E 2 0 W—3 0 钼胺摩擦修正 (F M)，S A E 5 0 (L R) 和

SAE 20W—30 高基准 (HR)。在确定了合适的精度和标定后,把选用的油连续地注满发动机,在中温、轻载、稳态条件下进行40小时老化试验。老化试验结束后,在具有由低(150° F)到高(275° F)的温度范围、全部1500 rpm、8 bhp的两个试验阶段的每一阶段,重复进行BSFC测定。将这些BSFC数据同用新鲜(非老化的)参照油HR所测定的相应的数据进行比较,新鲜油HR是在老化的选用油的测定结果记录后直接注入发动机内的。

为了把由选用油带出的添加剂的作用减到最小,在使用HR油前把一种异常高效的清净剂冲洗油(FO)放在发动机内进行短暂的运转。在试验前发动机标定期间也用冲洗油。试验期约为3.5天,运转65小时。

由选用油得到的燃料消耗的减少表示为单一阶段百分变化的重量平均值(Δ)(在150° F和275° F)。以用Five Car试验结果的重量试验结果的综合相互关系为基准,用一个变换方程来表示节省当量燃料的改进(EFEI)结果。

所用变换方程如下:

$$E F E I = \frac{[0.65(150 \text{ 阶段 } \Delta) + 0.35(275 \text{ 阶段 } \Delta)] - 0.61}{1.38}$$

例如,如果在150阶段观测到有3%的改进,在275阶段有6%的改进,那么用上述变换方程得到的EFEI为2.49%。

用本发明的润滑油组合物(润滑剂V、X和XI)进行的序列VI燃料有效发动机功率计试验的结果汇总于下表IX。Fuel Economy 规定的最小指标为1.5%,在API/SAE/ASTM Energy Conserving Category 要求的Fuel

Economy 方面的最小改进指标为 2.7%。

表 I X

序列 V I 试验

润滑剂	燃料节省增长 (%)	指标
V	2.3	1.5
X	2.1	1.5
X I	3.2	2.7

虽然在有关它们优选实施方案中已对本发明作了解释，但要了解，对本领域的技术人员，通过阅读说明书，其各种改进就变得很明显。因此，要了解此处介绍的本发明是用来包括附加权利要求范围之内的那些改进。

说明书附图

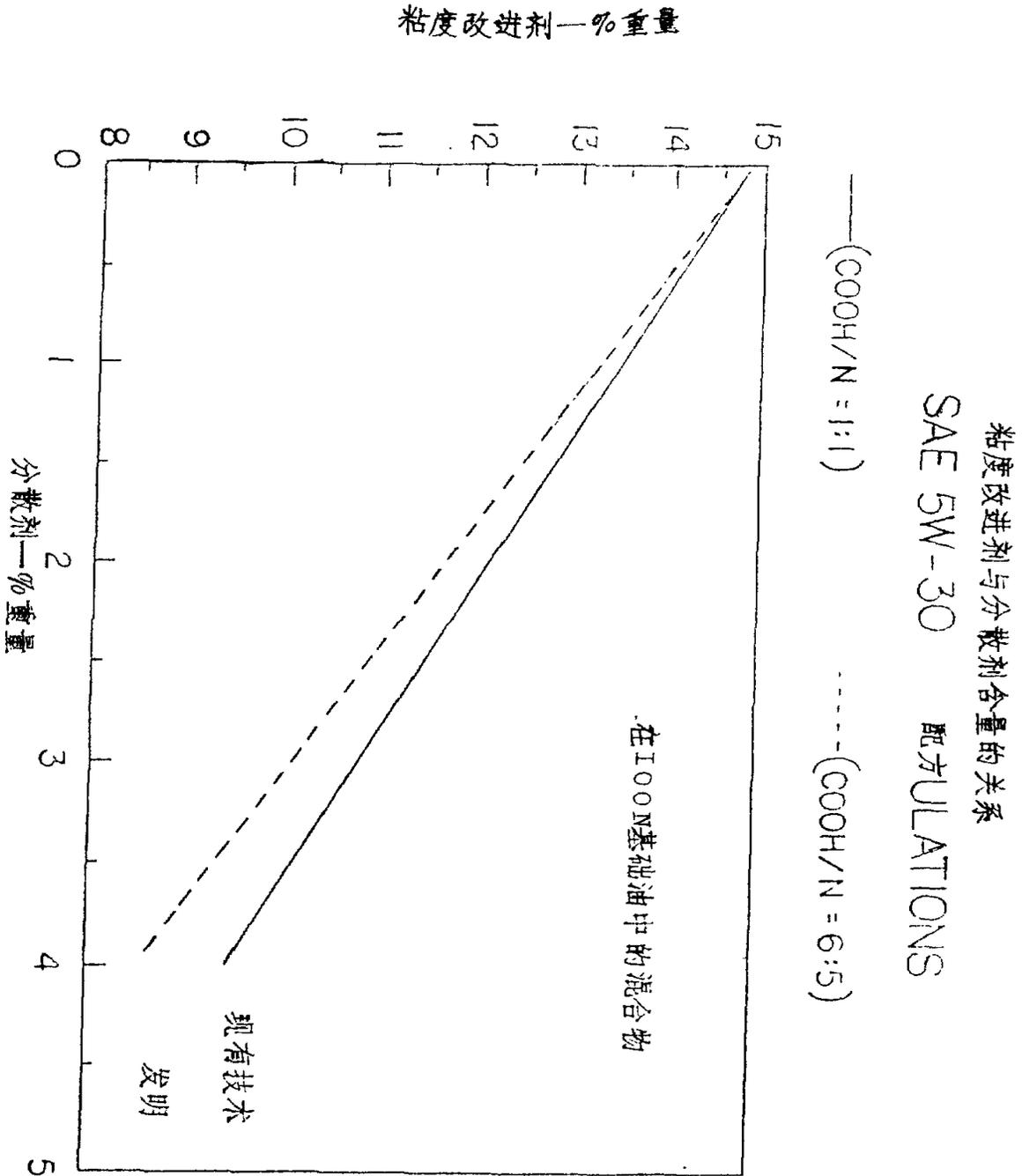


图 1