



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101168697 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 12

(21) 申请号 200710167835. 6

审查员 时钢印

(22) 申请日 2007. 10. 26

(30) 优先权数据

11/553, 979 2006. 10. 27 US

(73) 专利权人 切夫里昂奥罗尼特有限责任公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 C · D · 斯托克斯 W · R · 小鲁

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 宁家成

(51) Int. Cl.

C10M 149/12 (2006. 01)

C10M 145/10 (2006. 01)

C10N 30/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2005/103093 A2, 2005. 11. 03, 权利要求
1-30.

US 2003/0130140 A1, 2003. 07. 10, 权利要求
1-50.

权利要求书 11 页 说明书 28 页

(54) 发明名称

润滑油添加剂组合物及其制造方法

(57) 摘要

通过包括使共聚物与至少一种醚化合物、至少一种脂族化合物和至少一种芳族化合物反应的方法制备的油溶性的润滑油添加剂组合物。

1. 油溶性的润滑油添加剂组合物,该组合物通过包括使下述 (A) 与 (B)、(C) 和 (D) 反应的方法制备:

(A) 下述共聚物中的至少一种:

(i) 通过包含下述物质的组分的自由基共聚获得的共聚物:

(a) 至少一种单烯键式不饱和的 C_3-C_{28} 一元羧酸或其酯,或者 C_4-C_{28} 二羧酸、其酸酐或其酯;

(b) 至少一种包含 2-40 个碳原子的 1-烯烃,或至少一种包含 4-360 个碳原子并具有呈乙烯基、亚乙烯基或烷基亚乙烯基形式的可共聚端基的聚烯烃,或它们的混合物;和

(c) 至少一种单烯烃化合物,该单烯烃化合物可与 (a) 和 (b) 的单体共聚,并且选自如下物质组成的组:

(1) 烷基乙烯基醚和烯丙基烷基醚,其中所述烷基是被羟基、氨基、二烷基氨基或烷氧基取代的,或者是未取代的,且含有 1-40 个碳原子;

(2) 3-10 个碳原子的单烯键式不饱和一元羧酸或二羧酸的烷基胺和 N-烷基酰胺,其中所述烷基取代基含有 1-40 个碳原子;

(3) 1-8 个碳原子的羧酸的 N-乙烯基酰胺;

(4) N-乙烯基取代的含氮杂环化合物;和

(5) 至少一种包含 2-40 个碳原子的 1-烯烃,或至少一种包含 4-360 个碳原子并具有呈乙烯基、亚乙烯基或烷基亚乙烯基形式的可共聚端基的聚烯烃,或它们的混合物,条件是所使用的烯烃与在 (i) (b) 中所使用的烯烃不同;

(ii) 通过使化合物 (i) (a) 与化合物 (i) (b) 在自由基引发剂存在下反应获得的共聚物;或

(iii) 通过 (a) 使化合物 (i) (a) 与化合物 (i) (b) 或 (i) (c) 在非自由基催化的反应中在共聚物 (i) 或共聚物 (ii) 或这二者存在下反应获得的共聚物;或者通过 (b) 使共聚物 (i) 或共聚物 (ii) 或这二者与化合物 (i) (a) 和化合物 (i) (b) 或 (i) (c) 的非自由基催化的反应产物接触获得的共聚物;

(B) 至少一种醚化合物,其能够与至少两个一元羧酸或其酯,或者二羧酸、其酸酐或其酯,或者它们的混合物反应;

(C) 至少一种脂族化合物,其能够与至少一个一元羧酸或其酯,或者二羧酸、其酸酐或其酯反应;

(D) 至少一种芳族化合物,其能够与至少一个一元羧酸或其酯,或者二羧酸、其酸酐或其酯反应。

2. 权利要求 1 的润滑油添加剂组合物,其中在共聚物 (iii) (b) 中,所述共聚物 (i) 或共聚物 (ii) 或这二者与化合物 (i) (a) 和化合物 (i) (b) 或 (i) (c) 的非自由基催化的反应产物在组分 (C)、组分 (D) 或这二者存在下接触。

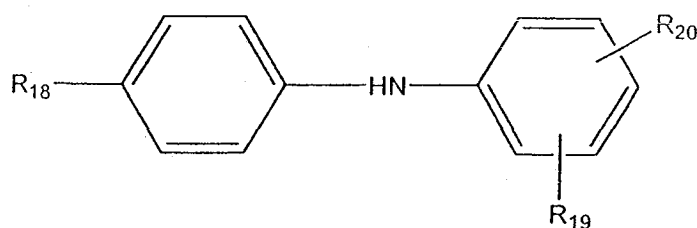
3. 权利要求 1 的润滑油添加剂组合物,其中所述醚化合物 (B) 是聚醚多胺。

4. 权利要求 3 的润滑油添加剂组合物,其中所述聚醚多胺是聚氧亚烷基二胺,其中每一亚烷基单元独立地含有 2-5 个碳原子。

5. 权利要求 4 的润滑油添加剂组合物,其中所述氧亚烷基部分是氧亚乙基或氧亚丙基或它们的混合物。

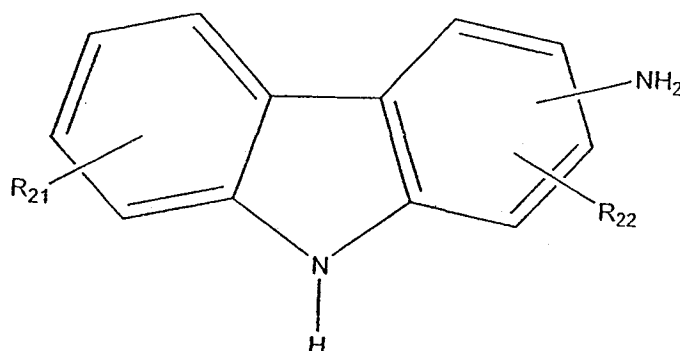
6. 权利要求 5 的润滑油添加剂组合物,其中所述聚醚多胺是聚环氧乙烷二胺。
7. 权利要求 1 的润滑油添加剂组合物,其中所述共聚物是共聚物 (i)。
8. 权利要求 1 的润滑油添加剂组合物,其中所述共聚物是共聚物 (ii)。
9. 权利要求 8 的润滑油添加剂组合物,其中所述共聚物 (ii) 是通过马来酸酐和聚异丁烯的自由基催化的反应获得的聚 PIBSA。
10. 权利要求 1 的润滑油添加剂组合物,其中所述共聚物是共聚物 (iii)。
11. 权利要求 1 的润滑油添加剂组合物,其中所述氨基脂族化合物选自如下化合物组成的组:脂族单胺、脂族二胺和脂族多胺。
12. 权利要求 1 的润滑油添加剂组合物,其中所述氨基脂族化合物是多亚烷基多胺。
13. 权利要求 12 的润滑油添加剂组合物,其中所述脂族化合物是脂族二胺。
14. 权利要求 13 的润滑油添加剂组合物,其中所述脂族二胺是 N,N-二乙基氨基乙胺、N,N-二乙基氨基丙胺、N,N-二甲基氨基丙胺或 1,3-氨基丙基吗啉。
15. 权利要求 12 的润滑油添加剂组合物,其中所述脂族化合物是多亚烷基多胺。
16. 权利要求 1 的润滑油添加剂组合物,其中所述至少一种芳族化合物选自如下化合物组成的组:

(a) 用下式表示的 N-芳基苯二胺:



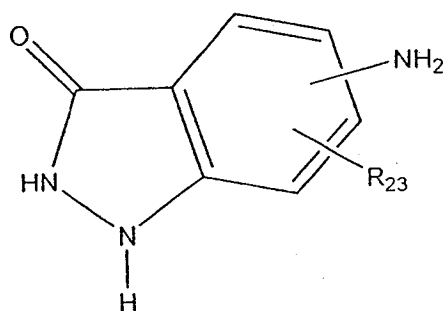
R_{18} 为 H, -NH 芳基, -NH 烷基, 或选自烷基、链烯基、烷氧基、芳烷基或烷基中的具有 4-24 个碳原子的支链或直链烃基; R_{19} 是 $-NH_2$ 、 $-(NH(CH_2)_n)_mNH_2$ 、-NH 烷基、-NH 芳烷基、 $-CH_2-$ 芳基 $-NH_2$, 其中 n 和 m 各自具有 1-10 的值; 和 R_{20} 为氢, 或具有 4-24 个碳原子的烷基、链烯基、烷氧基、芳烷基或烷基;

(b) 用下式表示的氨基咔唑:



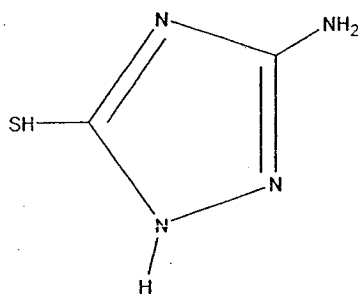
其中 R_{21} 和 R_{22} 各自独立地表示氢, 或具有 1-14 个碳原子的烷基或链烯基;

(c) 由下式表示的氨基吡啶酮:

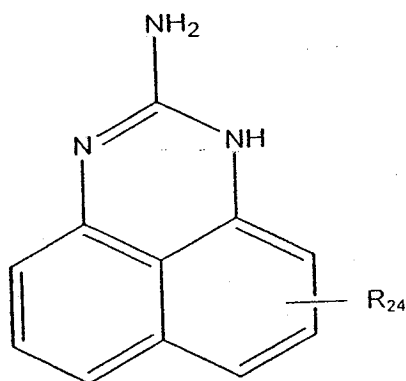


其中 R_{23} 是氢或具有 1-14 个碳原子的烷基 ; 和

(d) 由下式表示的氨基巯基三唑 :

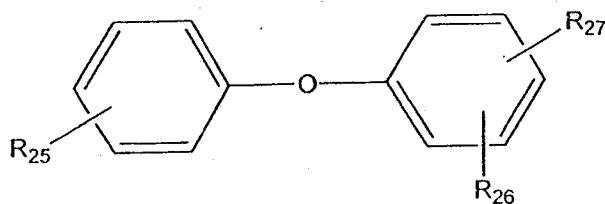


(e) 由下式表示的氨基萘嵌间二氮杂苯 :



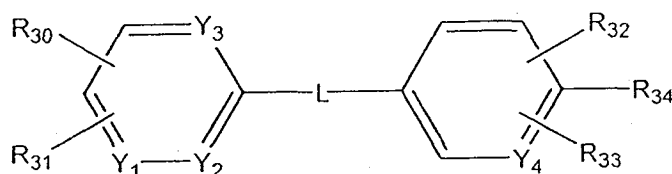
其中 R_{24} 表示氢或具有 1-14 个碳原子的烷基 ;

(f) 由下式表示的芳氧基亚苯基胺 :



其中 R_{25} 是 H, -NH 芳基, -NH 烷芳基, 或具有 4-24 个碳原子的、可以是烷基、链烯基、烷氧基、芳烷基或烷芳基的支链或直链基团 ; R_{26} 是 $-NH_2$ 、 $-(NH(CH_2)_n)_mNH_2$ 、-NH 烷基或 -NH 芳烷基, 其中 n 和 m 各自具有 1-10 的值 ; 和 R_{27} 是氢, 或具有 4-24 个碳原子的烷基、链烯基、烷氧基、芳烷基或烷芳基 ;

(g) 用下式表示的、包含由基团 L 连接的两个芳族基团的芳族胺 :



其中 L 选自 $-O-$ 、 $-N=N-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2NH-$ 、 $-C(O)NR_{28}-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2NR_{29}-$ 或 $-SO_2NH-$ ，其中 R_{28} 和 R_{29} 独立地表示氢，或具有 1-8 个碳原子的烷基、链烯基或烷氧基；

其中 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 和 Y_4 各自独立地为 N 或 CH，条件是 Y_1 和 Y_2 不可以同时为 N；

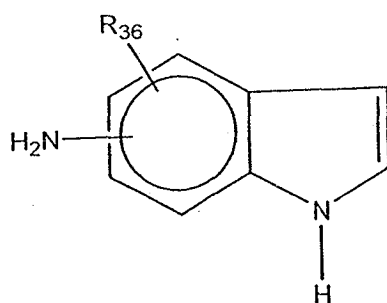
R_{30} 和 R_{31} 独立地表示氢、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、烷氧基、羟基烷基、氨基烷基、 $-OH$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3Na$ 、 $-CO_2H$ 或其盐、 $-NR_{41}R_{42}$ ，其中 R_{41} 和 R_{42} 独立地为氢、烷基、芳基、芳烷基或烷芳基；

R_{32} 和 R_{33} 独立地表示氢，具有 1-8 个碳原子的烷基、链烯基或烷氧基， $-OH$ ， $-SO_3H$ 或 $-SO_3Na$ ；

R_{34} 表示 $-NH_2$ ，其中 R_{35} 是具有 1-8 个碳原子的烷基或链烯基的 $-NHR_{35}$ ， $-CH_2-(CH_2)_n-NH_2$ 或 $-CH_2-$ 芳基 $-NH_2$ ，并且 n 为 0-10；

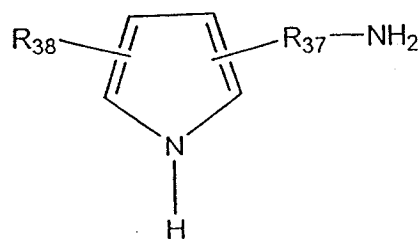
(h) 选自氨基噻唑、氨基苯并噻唑、氨基苯并噻二唑和氨基烷基噻唑中的氨基噻唑；

(i) 由下式表示的氨基吲哚：



其中 R_{36} 表示氢，或具有 1-14 个碳原子的烷基或链烯基；

(j) 由下式表示的氨基吡咯：



其中 R_{37} 表示具有 2-6 个碳原子的二价亚烷基，并且 R_{38} 表示氢，或具有 1-14 个碳原子的烷基或链烯基；

(k) 环取代或未取代的苯胺；

(l) 氨基喹啉；

(m) 氨基苯并咪唑；

(n) N, N-二烷基苯二胺；

(o) 苄胺；和

(p) 苄醇。

17. 权利要求 16 的润滑油添加剂组合物,其中所述芳族胺是 N- 芳基苯二胺。

18. 权利要求 17 的润滑油添加剂组合物,其中所述 N- 芳基苯二胺是 N- 苯基苯二胺。

19. 权利要求 18 的润滑油添加剂组合物,其中所述 N- 苯基苯二胺是 N- 苯基-1,4- 苯二胺。

20. 权利要求 1 的润滑油添加剂组合物,其中共聚物 (i) 的化合物 (i) (b) 是数均分子量 (M_n) 为 112-5000 的聚异丁烯。

21. 权利要求 20 的润滑油添加剂组合物,其中所述数均分子量 (M_n) 为 500-3000。

22. 权利要求 21 的润滑油添加剂组合物,其中所述数均分子量 (M_n) 为 1000-2500。

23. 权利要求 1 的润滑油添加剂组合物,其中 (i) (a) 是二羧酸、其酸酐或其酯。

24. 权利要求 23 的润滑油添加剂组合物,其中 (i) (a) 是马来酸酐或其酯。

25. 权利要求 1 的润滑油添加剂组合物,其中 (i) (c) 的所述单烯烃是 1- 烯烃。

26. 润滑油组合物,该润滑油组合物包含主要量的润滑粘度的油和次要量的润滑油添加剂组合物,所述润滑油添加剂组合物通过包括使下述 (A) 与 (B)、(C) 和 (D) 反应的方法制备:

(A) 下述共聚物中的至少一种:

(i) 通过包含下述物质的组分的自由基共聚获得的共聚物:

(a) 至少一种单烯键式不饱和的 C_3 - C_{28} 一元羧酸或其酯,或者 C_4 - C_{28} 二羧酸、其酸酐或其酯;

(b) 至少一种包含 2-40 个碳原子的 1- 烯烃,或至少一种包含 4-360 个碳原子并具有呈乙烯基、亚乙烯基或烷基亚乙烯基形式的可共聚端基的聚烯烃,或它们的混合物;和

(c) 至少一种单烯烃化合物,该单烯烃化合物可与 (a) 和 (b) 的单体共聚,并且选自如下物质组成的组:

(1) 烷基乙烯基醚和烯丙基烷基醚,其中所述烷基是被羟基、氨基、二烷基氨基或烷氧基取代的,或者是未取代的,且含有 1-40 个碳原子;

(2) 3-10 个碳原子的单烯键式不饱和一元羧酸或二羧酸的烷基胺和 N- 烷基酰胺,其中所述烷基取代基含有 1-40 个碳原子;

(3) 1-8 个碳原子的羧酸的 N- 乙烯基酰胺;

(4) N- 乙烯基取代的含氮杂环化合物;和

(5) 至少一种包含 2-40 个碳原子的 1- 烯烃,或至少一种包含 4-360 个碳原子并具有呈乙烯基、亚乙烯基或烷基亚乙烯基形式的可共聚端基的聚烯烃,或它们的混合物,条件是所使用的烯烃与在 (i) (b) 中所使用的烯烃不同;

(ii) 通过使化合物 (i) (a) 与化合物 (i) (b) 在自由基引发剂存在下反应获得的共聚物;或

(iii) 通过 (a) 使化合物 (i) (a) 与化合物 (i) (b) 或 (i) (c) 在非自由基催化的反应中在共聚物 (i) 或共聚物 (ii) 或这二者存在下反应获得的共聚物;或者通过 (b) 使共聚物 (i) 或共聚物 (ii) 或这二者与化合物 (i) (a) 和化合物 (i) (b) 或 (i) (c) 的非自由基催化的反应产物接触获得的共聚物;

(B) 至少一种醚化合物,其能够与至少两个一元羧酸或其酯,或者二羧酸、其酸酐或其酯,或者它们的混合物反应;

(C) 至少一种脂族化合物,其能够与至少一个一元羧酸或其酯,或者二羧酸、其酸酐或其酯反应;

(D) 至少一种芳族化合物,其能够与至少一个一元羧酸或其酯,或者二羧酸、其酸酐或其酯反应。

27. 权利要求 26 的润滑油组合物,其中在共聚物 (iii) (b) 中,所述共聚物 (i) 或共聚物 (ii) 或这二者与化合物 (i) (a) 和化合物 (i) (b) 或 (i) (c) 的非自由基催化的反应产物在组分 (C)、组分 (D) 或这二者存在下接触。

28. 权利要求 26 的润滑油组合物,其中所述醚化合物 (B) 是聚醚多胺。

29. 权利要求 28 的润滑油组合物,其中所述聚醚多胺是聚氧亚烷基二胺,其中每一亚烷基单元独立地含有 2-5 个碳原子。

30. 权利要求 29 的润滑油组合物,其中所述氧亚烷基部分是氧亚乙基或氧亚丙基或它们的混合物。

31. 权利要求 30 的润滑油组合物,其中所述聚醚多胺是聚环氧乙烷二胺。

32. 权利要求 26 的润滑油组合物,其中所述共聚物是共聚物 (i)。

33. 权利要求 26 的润滑油组合物,其中所述共聚物是共聚物 (ii)。

34. 权利要求 33 的润滑油组合物,其中所述共聚物 (ii) 是通过马来酸酐和聚异丁烯的自由基催化的反应获得的聚 PIBSA。

35. 权利要求 26 的润滑油组合物,其中所述共聚物是共聚物 (iii)。

36. 权利要求 26 的润滑油组合物,其中所述氨基脂族化合物选自如下化合物组成的组:脂族单胺、脂族二胺和脂族多胺。

37. 权利要求 26 的润滑油组合物,其中所述氨基脂族化合物是多亚烷基多胺。

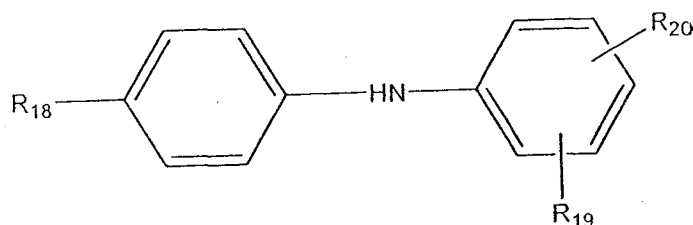
38. 权利要求 37 的润滑油组合物,其中所述脂族化合物是脂族二胺。

39. 权利要求 38 的润滑油组合物,其中所述脂族二胺是 N,N-二乙基氨基乙胺、N,N-二乙基氨基丙胺、N,N-二甲基氨基丙胺或 1,3-氨基丙基吗啉。

40. 权利要求 37 的润滑油组合物,其中所述脂族化合物是多亚烷基多胺。

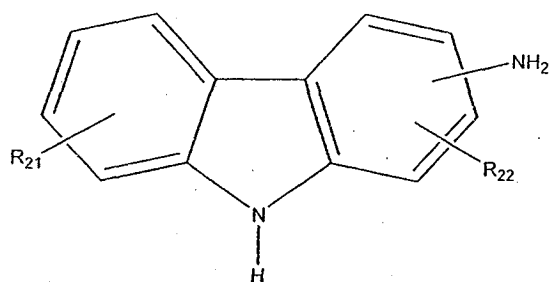
41. 权利要求 26 的润滑油组合物,其中所述至少一种芳族化合物选自如下化合物组成的组:

(a) 用下式表示的 N-芳基苯二胺:



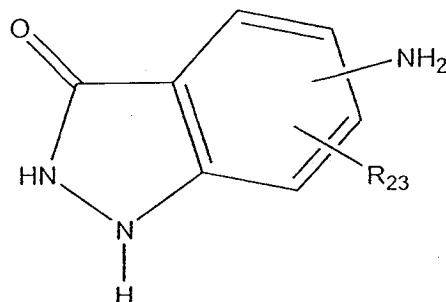
R_{18} 为 H, -NH 芳基, -NH 烷芳基, 或选自烷基、链烯基、烷氧基、芳烷基或烷芳基中的具有 4-24 个碳原子的支链或直链烃基; R_{19} 是 $-NH_2$ 、 $-(NH(CH_2)_n)_mNH_2$ 、-NH 烷基、-NH 芳烷基、 $-CH_2-$ 芳基 $-NH_2$, 其中 n 和 m 各自具有 1-10 的值; 和 R_{20} 为氢, 或具有 4-24 个碳原子的烷基、链烯基、烷氧基、芳烷基或烷芳基;

(b) 用下式表示的氨基吡啶:



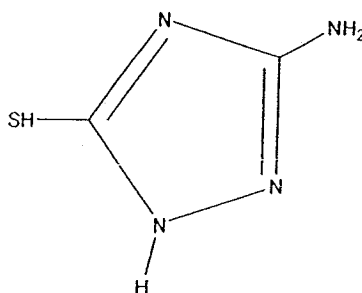
其中 R_{21} 和 R_{22} 各自独立地表示氢,或具有 1-14 个碳原子的烷基或链烯基;

(c) 由下式表示的氨基吡啶酮:

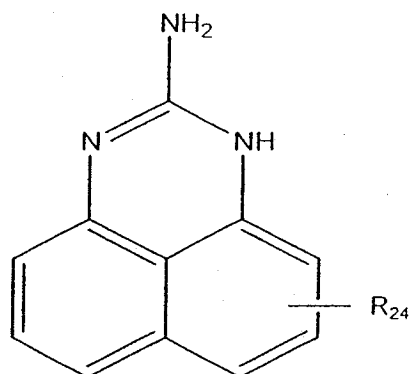


其中 R_{23} 是氢或具有 1-14 个碳原子的烷基;和

(d) 由下式表示的氨基噻基三唑:

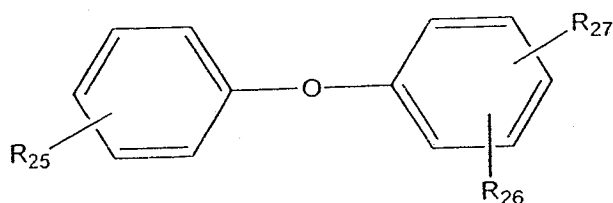


(e) 由下式表示的氨基萘嵌间二氮杂苯:



其中 R_{24} 表示氢或具有 1-14 个碳原子的烷基;

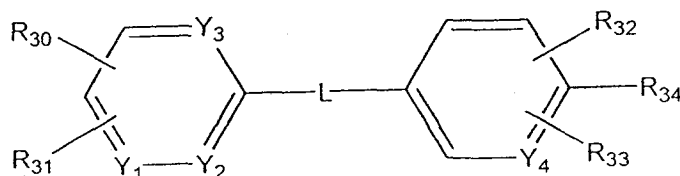
(f) 由下式表示的芳氧基亚苯基胺:



其中 R_{25} 是 H, -NH 芳基, -NH 烷芳基,或具有 4-24 个碳原子的、可以是烷基、链烯基、烷

氧基、芳烷基或烷芳基的支链或直链基团； R_{26} 是 $-NH_2$ 、 $-(NH(CH_2)_n)_mNH_2$ 、 $-NH$ 烷基或 $-NH$ 芳烷基，其中 n 和 m 各自具有 1-10 的值；和 R_{27} 是氢，或具有 4-24 个碳原子的烷基、链烯基、烷氧基、芳烷基或烷芳基；条件是当 R_{25} 是氢，或选自烷基、链烯基、烷氧基、芳烷基或烷芳基的具有 4-24 个碳原子的支链或直链基团时，那么 R_{26} 必须是 $-NH_2$ 、 $-(NH(CH_2)_n)_mNH_2$ 、 $-CH_2-(CH_2)_n-NH_2$ 或 $-CH_2-$ 芳基 $-NH_2$ ；

(g) 用下式表示的、包含由基团 L 连接的两个芳族基团的芳族胺：



其中 L 选自 $-O-$ 、 $-N=N-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2NH-$ 、 $-C(O)NR_{28}-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2NR_{29}-$ 或 $-SO_2NH-$ ，其中 R_{28} 和 R_{29} 独立地表示氢，或具有 1-8 个碳原子的烷基、链烯基或烷氧基；

其中 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 和 Y_4 各自独立地为 N 或 CH，条件是 Y_1 和 Y_2 不可以同时为 N；

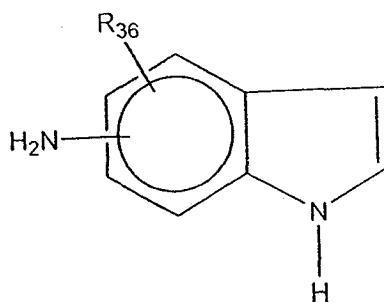
R_{30} 和 R_{31} 独立地表示氢、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、烷氧基、羟基烷基、氨基烷基、 $-OH$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3Na$ 、 CO_2H 或其盐、 $-NR_{41}R_{42}$ ，其中 R_{41} 和 R_{42} 独立地为氢、烷基、芳基、芳烷基或烷芳基；

R_{32} 和 R_{33} 独立地表示氢，具有 1-8 个碳原子的烷基、链烯基或烷氧基， $-OH$ ， $-SO_3H$ 或 $-SO_3Na$ ；

R_{34} 表示 $-NH_2$ ，其中 R_{35} 是具有 1-8 个碳原子的烷基或链烯基的 $-NHR_{35}$ ， $-CH_2-(CH_2)_n-NH_2$ 或 $-CH_2-$ 芳基 $-NH_2$ ，并且 n 为 0-10；

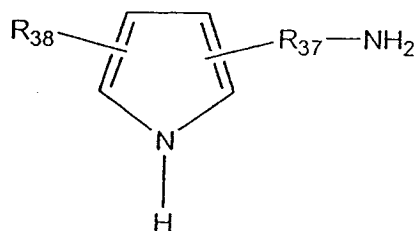
(h) 选自氨基噻唑、氨基苯并噻唑、氨基苯并噻二唑和氨基烷基噻唑中的氨基噻唑；

(i) 由下式表示的氨基吲哚：



其中 R_{36} 表示氢，或具有 1-14 个碳原子的烷基或链烯基；

(j) 由下式表示的氨基吡咯：



其中 R_{37} 表示具有 2-6 个碳原子的二价亚烷基，并且 R_{38} 表示氢，或具有 1-14 个碳原子的烷基或链烯基；

(k) 环取代或未取代的苯胺；

- (l) 氨基喹啉；
 - (m) 氨基苯并咪唑；
 - (n) N, N- 二烷基苯二胺；
 - (o) 苄胺；和
 - (p) 苄醇。
42. 权利要求 41 的润滑油组合物, 其中所述芳族胺是 N- 芳基苯二胺。
43. 权利要求 42 的润滑油组合物, 其中所述 N- 芳基苯二胺是 N- 苯基苯二胺。
44. 权利要求 43 的润滑油组合物, 其中所述 N- 苯基苯二胺是 N- 苯基-1,4- 苯二胺。
45. 权利要求 26 的润滑油组合物, 其中共聚物 (i) 的化合物 (i) (b) 是数均分子量 (M_n) 为 112-5000 的聚异丁烯。
46. 权利要求 45 的润滑油组合物, 其中所述数均分子量 (M_n) 为 500-3000。
47. 权利要求 46 的润滑油组合物, 其中所述数均分子量 (M_n) 为 1000-2500。
48. 权利要求 26 的润滑油组合物, 其中 (i) (a) 是二羧酸、其酸酐或其酯。
49. 权利要求 48 的润滑油组合物, 其中 (i) (a) 是马来酸酐或其酯。
50. 权利要求 26 的润滑油组合物, 其中所述 (i) (c) 的单烯烃是 1- 烯烃。
51. 制备润滑油添加剂组合物的方法, 该方法包括使下述 (A) 与 (B)、(C) 和 (D) 反应：
- (A) 下述共聚物中的至少一种：
 - (i) 通过包含下述物质的组分的自由基共聚获得的共聚物：
 - (a) 至少一种单烯键式不饱和的 C_3 - C_{28} 一元羧酸或其酯, 或者 C_4 - C_{28} 二羧酸、其酸酐或其酯；
 - (b) 至少一种包含 2-40 个碳原子的 1- 烯烃, 或至少一种包含 4-360 个碳原子并具有呈乙烯基、亚乙烯基或烷基亚乙烯基形式的可共聚端基的聚烯烃, 或它们的混合物；和
 - (c) 至少一种单烯烃化合物, 该单烯烃化合物可与 (a) 和 (b) 的单体共聚, 并且选自如下物质组成的组：
 - (1) 烷基乙烯基醚和烯丙基烷基醚, 其中所述烷基是被羟基、氨基、二烷基氨基或烷氧基取代的, 或者是未取代的, 且含有 1-40 个碳原子；
 - (2) 3-10 个碳原子的单烯键式不饱和一元羧酸或二羧酸的烷基胺和 N- 烷基酰胺, 其中所述烷基取代基含有 1-40 个碳原子；
 - (3) 1-8 个碳原子的羧酸的 N- 乙烯基酰胺；
 - (4) N- 乙烯基取代的含氮杂环化合物；和
 - (5) 至少一种包含 2-40 个碳原子的 1- 烯烃, 或至少一种包含 4-360 个碳原子并具有呈乙烯基、亚乙烯基或烷基亚乙烯基形式的可共聚端基的聚烯烃, 或它们的混合物, 条件是所使用的烯烃与在 (i) (b) 中所使用的烯烃不同；
 - (ii) 通过使化合物 (i) (a) 与化合物 (i) (b) 在自由基引发剂存在下反应获得的共聚物；或
 - (iii) 通过 (a) 使化合物 (i) (a) 与化合物 (i) (b) 或 (i) (c) 在非自由基催化的反应中在共聚物 (i) 或共聚物 (ii) 或这二者存在下反应获得的共聚物；或者通过 (b) 使共聚物 (i) 或共聚物 (ii) 或这二者与化合物 (i) (a) 和化合物 (i) (b) 或 (i) (c) 的非自由基催化的反应产物接触获得的共聚物；

(B) 至少一种醚化合物,其能够与至少两个一元羧酸或其酯,或者二羧酸、其酸酐或其酯,或者它们的混合物反应;

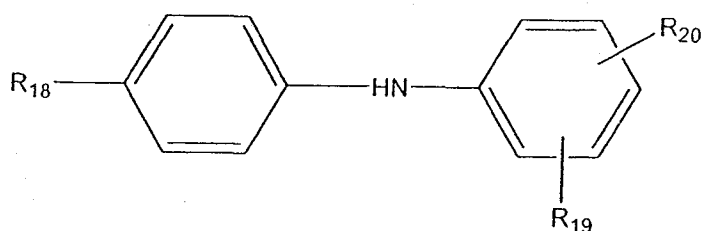
(C) 至少一种脂族化合物,其能够与至少一个一元羧酸或其酯,或者二羧酸、其酸酐或其酯反应;

(D) 至少一种芳族化合物,其能够与至少一个一元羧酸或其酯,或者二羧酸、其酸酐或其酯反应。

52. 权利要求 51 的制备润滑油添加剂组合物的方法,其中在共聚物 (iii) (b) 中,所述共聚物 (i) 或共聚物 (ii) 或这二者与化合物 (i) (a) 和化合物 (i) (b) 或 (i) (c) 的非自由基催化的反应产物在组分 (C)、组分 (D) 或这二者存在下接触。

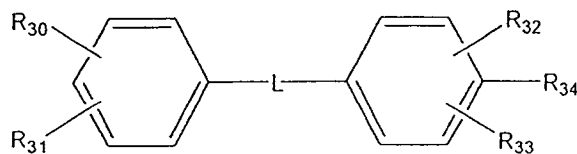
53. 在内燃机内改善烟灰分散性的方法,该方法包括采用润滑油组合物操作发动机,所述润滑油组合物包含主要量的润滑粘度的油和有效量的权利要求 1 的润滑油添加剂组合物。

54. 权利要求 16 的润滑油添加剂组合物,其中所述芳族胺是具有下式的芳族胺:



R_{18} 为 H, -NH 芳基, -NH 烷芳基,或选自烷基、链烯基、烷氧基、芳烷基或烷芳基中的具有 4-24 个碳原子的支链或直链烃基; R_{19} 是 $-NH_2$ 、 $-(NH(CH_2)_n)_mNH_2$ 、-NH 烷基、-NH 芳烷基、 $-CH_2-$ 芳基 $-NH_2$, 其中 n 和 m 各自具有 1-10 的值;和 R_{20} 为氢,或具有 4-24 个碳原子的烷基、链烯基、烷氧基、芳烷基或烷芳基。

55. 权利要求 16 的润滑油添加剂组合物,其中所述化合物具有下式:



其中 L 选自 $-O-$ 、 $-N=N-$ 、 $-NH-$ 或 $-CH_2NH-$;

R_{30} 和 R_{31} 独立地表示氢、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、烷氧基、羟基烷基、氨基烷基、 $-OH$ 、 $-NO_2$ 或 $-NR_{41}R_{42}$, 其中 R_{41} 和 R_{42} 独立地为氢、烷基、芳基、芳烷基或烷芳基;

R_{32} 和 R_{33} 独立地表示氢,具有 1-8 个碳原子的烷基、链烯基或烷氧基,或 $-OH$;

R_{34} 表示 $-NH_2$ 、其中 R_{35} 是具有 1-8 个碳原子的烷基或链烯基的 $-NHR_{35}$ 、 $-CH_2-(CH_2)_n-NH_2$ 或 $-CH_2-$ 芳基 $-NH_2$, 和 n 为 0-10;

条件是当 R_{34} 是其中 R_{35} 是具有 1-8 个碳原子的烷基或链烯基的 $-NHR_{35}$ 时,则 L 是 $-NH-$ 或 $-CH_2NH-$;或者 R_{30} 或 R_{31} 是 OH 或 $-NR_{41}R_{42}$, 其中 R_{41} 或 R_{42} 中的至少一个是氢;或者 R_{32} 或 R_{33} 是 OH 。

56. 权利要求 16 的润滑油添加剂组合物,其中所述芳族化合物是 4- 苯甲酰氨基 -2, 5- 二甲氧基苯胺或 N-(4- 氨基苯基) 乙酰胺。

57. 权利要求 16 的润滑油添加剂组合物,其中所述芳族化合物是 3- 硝基苯胺或 4- 氨

基 -N- 乙酰苯胺。

58. 权利要求 54 的润滑油添加剂组合物,其中所述芳族化合物是 N- 苯基 -1,4- 苯二胺。

59. 权利要求 55 的润滑油添加剂组合物,其中所述芳族化合物是 4-(4- 硝基苯基偶氮) 苯胺或 4- 苯基偶氮苯胺。

60. 权利要求 55 的润滑油添加剂组合物,其中所述芳族化合物是 4- 苯氧基苯胺。

61. 权利要求 41 的润滑油添加剂组合物,其中所述芳族化合物是 3- 硝基苯胺或 4- 氨基 -N- 乙酰苯胺。

润滑油添加剂组合物及其制造方法

[0001] 发明领域

[0002] 本发明涉及在机油中使用的改进的分散剂添加剂组合物；并且本发明还涉及制造所述分散剂添加剂组合物的方法。

[0003] 发明背景

[0004] 在润滑油组合物的配制中使用含氮分散剂和 / 或清净剂是已知的。许多已知的分散剂 / 清净剂化合物基于链烯基琥珀酸或酸酐与胺或多胺的反应，以产生链烯基琥珀酰亚胺或链烯基琥珀酰胺酸，这由选择的反应条件决定。润滑剂制造商面临的一个问题是粒状物质在内燃机内的分散性。不能具有足够的粒状物质分散性可导致过滤器堵塞、淤渣累积和油增稠。

[0005] 相关现有技术的说明

[0006] Liu 等人的美国专利 6117825 公开了一种润滑油组合物，它包括主要量的润滑粘度的油；和少量的抗氧化剂 - 分散剂添加剂和分散剂添加剂的协同组合物，所述组合物包括 (i) 聚异丁烯琥珀酰亚胺 (PIBSAD) 和 (ii) 乙烯 - 丙烯琥珀酰亚胺 (LEPSAD)。

[0007] Nalesnik 的美国专利 5139688 公开了一种添加剂组合物，它包括 C_3 - C_{10} α -单烯烃和任选地非共轭二烯烃或三烯烃的氧化的乙烯共聚物或三元共聚物，该氧化的乙烯共聚物或三元共聚物已经与甲醛化合物并与氨基芳族多胺化合物反应。

[0008] **Günther**等人的美国专利 6512055 公开了一种共聚物，该共聚物通过至少一种单烯键式不饱和 C_4 - C_6 二羧酸或其酸酐、低聚物和一种单烯键式不饱和化合物的自由基共聚获得。

[0009] **Günther**等人的美国专利 6284716 公开了一种润滑油组合物，它包括润滑油和通过至少一种单烯键式不饱和 C_4 - C_6 二羧酸或其酸酐、低聚物和一种单烯键式不饱和化合物的自由基共聚获得的共聚物，其中该共聚物进一步与胺反应。

[0010] Harrison 等人的美国专利 5792729 公开了一种分散剂三元共聚物和衍生自该三元共聚物的聚琥珀酰亚胺组合物。通过不饱和的酸性试剂、1-烯烃和 1,1-二取代烯烃在自由基引发剂存在下的自由基共聚获得所述三元共聚物。

[0011] Barr 等人的美国专利 5670462 公开了一种润滑油添加剂组合物，它是 (i) 使用自由基引发剂的共聚的烯烃和不饱和羧酸酐化剂单体和 (ii) 由无环烷基取代的琥珀酰化剂和多胺制备的琥珀酰亚胺的反应产物，其中所述烷基取代的琥珀酰化剂通过使聚烯烃和酐化剂在使至少 75mol% 的起始聚烯烃转化成烷基取代的琥珀酰化剂的条件下反应来制备。

[0012] Harrison 等人的美国专利 6451920 公开了使聚烯烃和不饱和酸性试剂共聚，接着在升高的温度下，在强酸存在下，使任何未反应的聚烯烃和不饱和酸性试剂反应。

[0013] Chung 等人的美国专利 5427702 和 5744429 公开了衍生化的乙烯 - α 烯烃共聚物的混合物，其中官能团被接枝在所述共聚物上。所述官能化的共聚物与胺、包括多元醇在内的醇、氨基醇等中的至少一种混合，形成多官能团的粘度指数改进剂添加剂组分。

[0014] Harrison 等人的美国专利 5112507 公开了不饱和酸性反应物和高分子量烯烃的新型共聚物，其中全部高分子量烯烃的至少 20% 包括烷基亚乙烯基异构体，所述共聚物可

在润滑油和燃料中用作分散剂,且还可以用于制备可用于润滑油和燃料中的聚琥珀酰亚胺和其它后处理的添加剂。

[0015] 发明概述

[0016] 在本发明的最宽泛的实施方案中,本发明涉及油溶性的润滑油添加剂组合物,该组合物通过包括使下述 (A) 与 (B)、(C) 和 (D) 反应的方法制备:

[0017] (A) 下述共聚物中的至少一种:

[0018] (i) 通过包含下述物质的组分的自由基共聚获得的共聚物:

[0019] (a) 至少一种单烯键式不饱和的 C_3-C_{28} 一元羧酸或其酯,或者 C_4-C_{28} 二羧酸、其酸酐或其酯;

[0020] (b) 至少一种包含约 2-40 个碳原子的 1-烯烃,或至少一种包含约 4-360 个碳原子并具有呈乙烯基、亚乙烯基或烷基亚乙烯基形式的可共聚端基的聚烯烃,或它们的混合物;和

[0021] (c) 至少一种单烯烃化合物,该单烯烃化合物可与 (a) 和 (b) 的单体共聚,并且选自如下物质组成的组:

[0022] (1) 烷基乙烯基醚和烯丙基烷基醚,其中所述烷基是被羟基、氨基、二烷基氨基或烷氧基取代的,或者是未取代的,且含有约 1-约 40 个碳原子;

[0023] (2) 约 3-约 10 个碳原子的单烯键式不饱和一元羧酸或二羧酸的烷基胺和 N-烷基酰胺,其中所述烷基取代基含有约 1-约 40 个碳原子;

[0024] (3) 约 1-约 8 个碳原子的羧酸的 N-乙烯基酰胺;

[0025] (4) N-乙烯基取代的含氮杂环化合物;和

[0026] (5) 至少一种包含约 2-约 40 个碳原子的 1-烯烃,或至少一种包含约 4-约 360 个碳原子并具有呈乙烯基、亚乙烯基或烷基亚乙烯基形式的可共聚端基的聚烯烃,或它们的混合物,条件是所使用的烯烃与在 (i) (b) 中所使用的烯烃不同;

[0027] (ii) 通过使化合物 (i) (a) 与化合物 (i) (b) 在自由基引发剂存在下反应获得的共聚物;

[0028] (iii) 通过 (a) 使化合物 (i) (a) 与化合物 (i) (b) 或 (i) (c) 在非自由基催化的反应中在共聚物 (i) 或共聚物 (ii) 或这二者存在下反应获得的共聚物;或者通过 (b) 使共聚物 (i) 或共聚物 (ii) 或这二者与化合物 (i) (a) 和化合物 (i) (b) 或 (i) (c) 的非自由基催化的反应产物接触获得的共聚物,其中 (i)、(ii) 或 (iii) 的共聚物;

[0029] (B) 至少一种醚化合物,其能够与至少两个一元羧酸或其酯,或者二羧酸、其酸酐或其酯,或者它们的混合物反应;

[0030] (C) 至少一种脂族化合物,其能够与至少一个一元羧酸或其酯,或者二羧酸、其酸酐或其酯反应;

[0031] (D) 至少一种芳族化合物,其能够与至少一个一元羧酸或其酯,或者二羧酸、其酸酐或其酯反应。

[0032] 本发明还涉及润滑油组合物,该润滑油组合物包含主要量的润滑粘度的油和次要量的润滑油添加剂组合物,所述润滑油添加剂组合物通过包括使下述 (A) 与 (B)、(C) 和 (D) 反应的方法制备:

[0033] (A) 下述共聚物中的至少一种:

[0034] (i) 通过包含下述物质的组分的自由基共聚获得的共聚物：

[0035] (a) 至少一种单烯键式不饱和的 C_3-C_{28} 一元羧酸或其酯，或者 C_4-C_{28} 二羧酸、其酸酐或其酯；

[0036] (b) 至少一种包含约 2- 约 40 个碳原子的 1- 烯烃，或至少一种包含约 4- 约 360 个碳原子并具有呈乙烯基、亚乙烯基或烷基亚乙烯基形式的可共聚端基的聚烯烃，或它们的混合物；和

[0037] (c) 至少一种单烯烃化合物，该单烯烃化合物可与 (a) 和 (b) 的单体共聚，并且选自如下物质组成的组：

[0038] (1) 烷基乙烯基醚和烯丙基烷基醚，其中所述烷基是被羟基、氨基、二烷基氨基或烷氧基取代的，或者是未取代的，且含有约 1- 约 40 个碳原子；

[0039] (2) 约 3- 约 10 个碳原子的单烯键式不饱和一元羧酸或二羧酸的烷基胺和 N- 烷基酰胺，其中所述烷基取代基含有约 1- 约 40 个碳原子；

[0040] (3) 约 1- 约 8 个碳原子的羧酸的 N- 乙烯基酰胺；

[0041] (4) N- 乙烯基取代的含氮杂环化合物；和

[0042] (5) 至少一种包含约 2- 约 40 个碳原子的 1- 烯烃，或至少一种包含约 4- 约 360 个碳原子并具有呈乙烯基、亚乙烯基或烷基亚乙烯基形式的可共聚端基的聚烯烃，或它们的混合物，条件是所使用的烯烃与在 (i) (b) 中所使用的烯烃不同；

[0043] (ii) 通过使化合物 (i) (a) 与化合物 (i) (b) 在自由基引发剂存在下反应获得的共聚物；

[0044] (iii) 通过 (a) 使化合物 (i) (a) 与化合物 (i) (b) 或 (i) (c) 在非自由基催化的反应中在共聚物 (i) 或共聚物 (ii) 或这二者存在下反应获得的共聚物；或者通过 (b) 使共聚物 (i) 或共聚物 (ii) 或这二者与化合物 (i) (a) 和化合物 (i) (b) 或 (i) (c) 的非自由基催化的反应产物接触获得的共聚物；

[0045] (B) 至少一种醚化合物，其能够与至少两个一元羧酸或其酯，或者二羧酸、其酸酐或其酯，或者它们的混合物反应；

[0046] (C) 至少一种脂族化合物，其能够与至少一个一元羧酸或其酯，或者二羧酸、其酸酐或其酯反应；

[0047] (D) 至少一种芳族化合物，其能够与至少一个一元羧酸或其酯，或者二羧酸、其酸酐或其酯反应。

[0048] 本发明还涉及制备润滑油添加剂组合物的方法，该方法包括使下述 (A) 与 (B)、(C) 和 (D) 反应：

[0049] (A) 下述共聚物中的至少一种：

[0050] (i) 通过包含下述物质的组分的自由基共聚获得的共聚物：

[0051] (a) 至少一种单烯键式不饱和的 C_3-C_{28} 一元羧酸或其酯，或者 C_4-C_{28} 二羧酸、其酸酐或其酯；

[0052] (b) 至少一种包含约 2- 约 40 个碳原子的 1- 烯烃，或至少一种包含约 4- 约 360 个碳原子并具有呈乙烯基、亚乙烯基或烷基亚乙烯基形式的可共聚端基的聚烯烃，或它们的混合物；和

[0053] (c) 至少一种单烯烃化合物，该单烯烃化合物可与 (a) 和 (b) 的单体共聚，并且选

自如下物质组成的组：

[0054] (1) 烷基乙烯基醚和烯丙基烷基醚，其中所述烷基是被羟基、氨基、二烷基氨基或烷氧基取代的，或者是未取代的，且含有约 1- 约 40 个碳原子；

[0055] (2) 约 3- 约 10 个碳原子的单烯键式不饱和一元羧酸或二羧酸的烷基胺和 N- 烷基酰胺，其中所述烷基取代基含有约 1- 约 40 个碳原子；

[0056] (3) 约 1- 约 8 个碳原子的羧酸的 N- 乙烯基酰胺；

[0057] (4) N- 乙烯基取代的含氮杂环化合物；和

[0058] (5) 至少一种包含约 2- 约 40 个碳原子的 1- 烯烃，或至少一种包含约 4- 约 360 个碳原子并具有呈乙烯基、亚乙烯基或烷基亚乙烯基形式的可共聚端基的聚烯烃，或它们的混合物，条件是所使用的烯烃与在 (i) (b) 中所使用的烯烃不同；

[0059] (ii) 通过使化合物 (i) (a) 与化合物 (i) (b) 在自由基引发剂存在下反应获得的共聚物；

[0060] (iii) 通过 (a) 使化合物 (i) (a) 与化合物 (i) (b) 或 (i) (c) 在非自由基催化的反应中在共聚物 (i) 或共聚物 (ii) 或这二者存在下反应获得的共聚物；或者通过 (b) 使共聚物 (i) 或共聚物 (ii) 或这二者与化合物 (i) (a) 和化合物 (i) (b) 或 (i) (c) 的非自由基催化的反应产物接触获得的共聚物；

[0061] (B) 至少一种醚化合物，其能够与至少两个一元羧酸或其酯，或者二羧酸、其酸酐或其酯，或者它们的混合物反应；

[0062] (C) 至少一种脂族化合物，其能够与至少一个一元羧酸或其酯，或者二羧酸、其酸酐或其酯反应；

[0063] (D) 至少一种芳族化合物，其能够与至少一个一元羧酸或其酯，或者二羧酸、其酸酐或其酯反应。

[0064] 因此，本发明涉及多官能团的润滑油添加剂，它可以在内燃机内用作分散剂。

[0065] 发明详述

[0066] 尽管本发明容许各种改变和替代形式，但这里将详细地描述其具体实施方案。然而，应当理解，这里的具体实施方案的说明并不是要限制本发明到所公开的特定形式，相反，本发明将覆盖落在所附权利要求书所定义的本发明的精神和范围内的所有变例、等价物和替代物。

[0067] 定义

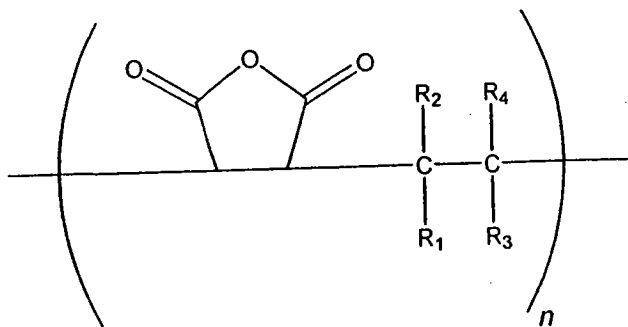
[0068] 在本说明书中使用的下述术语定义如下：

[0069] 术语“PIB”是聚异丁烯的缩写。

[0070] 术语“PIBSA”是聚异丁烯基或聚异丁基琥珀酸酐的缩写。

[0071] 术语“聚 PIBSA”是指在本发明范围内使用的一类共聚物，该类共聚物是聚异丁烯和单烯键式不饱和的 C_3-C_{28} 一元羧酸或其酯，或者 C_4-C_{28} 二羧酸、其酸酐或其酯的共聚物，它们具有羧基，优选琥珀基团，和聚异丁基。优选的聚 PIBSA 是具有下述通式的聚异丁烯和马来酸酐的共聚物：

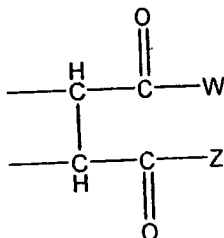
[0072]



[0073] 其中 n 大于或等于 1; R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 选自氢、甲基和具有至少约 8 个碳原子, 优选至少约 30 个碳原子和更优选至少约 50 个碳原子的聚异丁基, 其中 R_1 和 R_2 是氢, 并且 R_3 和 R_4 中一个是甲基和另一个是聚异丁基; 或者 R_3 和 R_4 是氢, 并且 R_1 和 R_2 中一个是甲基和另一个是聚异丁基。聚 PIBSA 共聚物可以是交替、嵌段或无规共聚物。

[0074] 术语“琥珀基团 (succinic group)”是指具有下式的基团:

[0075]



[0076] 其中 W 和 Z 独立地选自 $-OH$ 、 $-Cl$ 、 $-O-$ 烷基, 或者一起是 $-O-$ 以形成琥珀酸酐基。术语“ $-O-$ 烷基”意图包括约 1- 约 40 个碳原子, 优选约 1- 约 8 个碳原子的烷氧基。

[0077] 术语“聚合度”是指在聚合物链内重复结构单元的平均数目。

[0078] 术语“三元共聚物”是指衍生自至少 3 种单体的自由基共聚的聚合物。

[0079] 术语“1- 烯炔”是指在 1- 位上具有双键的单不饱和的烯炔。它们也可以被称为 α - 烯炔, 并具有下述结构:

[0080] $CH_2 = CHR$

[0081] 其中 R 是烯炔分子的其余部分。

[0082] 术语“1, 1- 二取代的烯炔”是指也称为亚乙烯基烯炔的、具有下述结构的二取代烯炔:

[0083] $CH_2 = CR_5R_6$

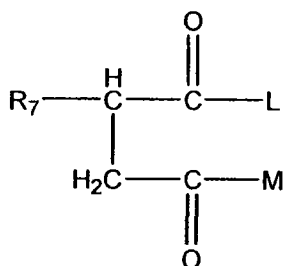
[0084] 其中 R_5 和 R_6 相同或不同, 并构成烯炔分子的其余部分。优选地, R_5 或 R_6 中的一个为甲基, 而另一个不是。

[0085] 术语“琥珀酰亚胺”在本领域中被理解为包括通过琥珀酸酐与胺的反应一起形成的许多酰胺、酰亚胺等物种。然而, 主要的产物是琥珀酰亚胺, 并且这一术语已经被广泛接受为是指链烯基或烷基取代的琥珀酸或酸酐与胺的反应产物。链烯基或烷基琥珀酰亚胺被在许多参考文献中公开, 并且是本领域中众所周知的。美国专利 2992708、3018291、3024237、3100673、3219666、3172892 和 3272746 中教导了术语“琥珀酰亚胺”所包括的某些基本类型的琥珀酰亚胺和相关材料, 所述专利公开的内容通过引用引入本文。

[0086] 术语“聚琥珀酰亚胺”是指含琥珀基团的共聚物与胺的反应产物。

[0087] 术语“链烯基或烷基琥珀酸衍生物”是指具有下式的结构:

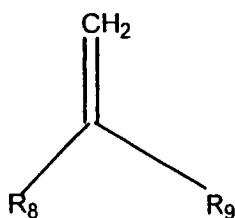
[0088]



[0089] 其中 R_7 选自氢、甲基和具有至少约 8 个碳原子, 优选至少约 30 个碳原子和更优选至少约 50 个碳原子的聚异丁基; 其中 L 和 M 独立地选自 $-\text{OH}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{O}-$ 烷基, 或者一起为 $-\text{O}-$ 以形成链烯基或烷基琥珀酸酐基。

[0090] 术语“烷基亚乙烯基”或“烷基亚乙烯基异构体”是指具有下述亚乙烯基结构的烯烃:

[0091]



[0092] 其中 R_8 是烷基或取代的烷基。 R_8 通常具有至少约 5 个碳原子, 优选至少约 30 个碳原子, 和更优选至少约 50 个碳原子, 和 R_9 是约 1- 约 6 个碳原子的低级烷基。

[0093] 术语“在润滑油内可溶的”是指材料以基本上所有比例溶解在脂族和芳族烃如润滑油或燃料中的能力。

[0094] 术语“高分子量烯烃”是指分子量和链长足以使它们的反应产物具有在润滑油中的溶解性的烯烃 (包括具有残留不饱和度的聚合的烯烃)。典型地, 具有大于或等于约 30 个碳的烯烃是足够的。

[0095] 术语“高分子量聚烷基”是指分子量足够大, 使得所制备的具有这样的足够大分子量的产物可溶于润滑油中的聚烷基。典型地, 这些高分子量聚烷基具有至少约 30 个碳原子, 优选至少约 50 个碳原子。这些高分子量聚烷基可以衍生自高分子量的聚烯烃。

[0096] 术语“氨基”是指 $-\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$, 其中 R_{10} 和 R_{11} 独立地为氢或烃基。

[0097] 术语“烷基”是指直链和支链的烷基。

[0098] 术语“低级烷基”是指具有约 1- 约 6 个碳原子的烷基, 并包括伯、仲和叔烷基。典型的低级烷基包括例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基等。

[0099] 术语“聚烷基”是指通常衍生自聚烯烃的烷基, 所述聚烯烃是单烯烃, 特别是 1- 单烯烃, 例如乙烯、丙烯、丁烯等的聚合物或共聚物。优选地, 所使用的单烯烃具有约 2- 约 24 个碳原子, 更优选地, 具有约 3- 约 12 个碳原子。更优选的单烯烃包括丙烯、丁烯 (特别是异丁烯)、1- 辛烯和 1- 癸烯。由这样的单烯烃制备的优选的聚烯烃包括聚丙烯、聚丁烯, 特别是聚异丁烯。

[0100] 润滑油添加剂组合物

[0101] 本发明的一个实施方案是油溶性的润滑油添加剂组合物, 该润滑油添加剂组合物

通过包括使下述 (A) 与 (B)、(C) 和 (D) 反应的方法制备：

[0102] (A) 下述共聚物中的至少一种：

[0103] (i) 通过包含下述物质的组分的自由基共聚获得的共聚物：

[0104] (a) 至少一种单烯键式不饱和的 C_3-C_{28} 一元羧酸或其酯，或者 C_4-C_{28} 二羧酸、其酸酐或其酯；

[0105] (b) 至少一种包含约 2-40 个碳原子的 1- 烯烃，或至少一种包含约 4-360 个碳原子并具有呈乙烯基、亚乙烯基或烷基亚乙烯基形式的可共聚端基的聚烯烃，或它们的混合物；和

[0106] (c) 至少一种单烯烃化合物，该单烯烃化合物可与 (a) 和 (b) 的单体共聚，并且选自如下物质组成的组：

[0107] (1) 烷基乙烯基醚和烯丙基烷基醚，其中所述烷基是被羟基、氨基、二烷基氨基或烷氧基取代的，或者是未取代的，且含有 1-40 个碳原子；

[0108] (2) 3-10 个碳原子的单烯键式不饱和一元羧酸或二羧酸的烷基胺和 N- 烷基酰胺，其中所述烷基取代基含有 1-40 个碳原子；

[0109] (3) 1-8 个碳原子的羧酸的 N- 乙烯基酰胺；

[0110] (4) N- 乙烯基取代的含氮杂环化合物；和

[0111] (5) 至少一种包含约 2-40 个碳原子的 1- 烯烃，或至少一种包含约 4- 约 360 个碳原子并具有呈乙烯基、亚乙烯基或烷基亚乙烯基形式的可共聚端基的聚烯烃，或它们的混合物，条件是所使用的烯烃与在 (i) (b) 中所使用的烯烃不同；

[0112] (ii) 通过使化合物 (i) (a) 与化合物 (i) (b) 在自由基引发剂存在下反应获得的共聚物；

[0113] (iii) 通过 (a) 使化合物 (i) (a) 与化合物 (i) (b) 或 (i) (c) 在非自由基催化的反应中在共聚物 (i) 或共聚物 (ii) 或这二者存在下反应获得的共聚物；或者通过 (b) 使共聚物 (i) 或共聚物 (ii) 或这二者与化合物 (i) (a) 和化合物 (i) (b) 或 (i) (c) 的非自由基催化的反应产物接触获得的共聚物；

[0114] (B) 至少一种醚化合物，其能够与至少两个一元羧酸或其酯，或者二羧酸、其酸酐或其酯，或者它们的混合物反应；

[0115] (C) 至少一种脂族化合物，其能够与至少一个一元羧酸或其酯，或者二羧酸、其酸酐或其酯反应；

[0116] (D) 至少一种芳族化合物，其能够与至少一个一元羧酸或其酯，或者二羧酸、其酸酐或其酯反应。

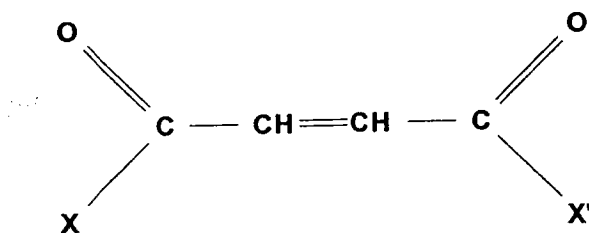
[0117] 共聚物 (i)

[0118] (a) 单烯键式不饱和的一元羧酸或其酯，或二羧酸、其酸酐或其酯

[0119] 在本发明中，使用至少一种单烯键式不饱和的 C_3-C_{28} 一元羧酸或其酯，或者 C_4-C_{28} 二羧酸、其酸酐或其酯，以制备共聚物 (i) 的共聚物。优选地，所述至少一种单烯键式不饱和的 C_3-C_{28} 一元羧酸或其酯，或者 C_4-C_{28} 二羧酸、其酸酐或其酯是二羧酸、其酸酐或其酯。

[0120] 优选的二羧酸、其酸酐或其酯的通式如下：

[0121]



[0122] 其中 X 和 X' 相同或不同,条件是 X 和 X' 中的至少一个是能够反应以酯化醇,与氨或胺形成酰胺或胺盐,与反应性金属或碱性反应性金属化合物形成金属盐,和在其它情况下起酰化剂作用的基团。典型地, X 和 / 或 X' 是 -OH、-O- 烃基、其中 M⁺ 表示一当量的金属、铵或胺阳离子的 OM⁺、-NH₂、-Cl、-Br, 并且 X 和 X' 一起可以是 -O-, 以形成酸酐。优选地, X 和 X' 是这样的基团,使得两个羧酸官能团可以参与酰化反应。马来酸酐是优选的反应物。其它合适的反应物包括贫电子 (electron-deficient) 的烯烃,例如单苯基马来酸酐;单甲基、二甲基、单氯、单溴、单氟、二氯和二氟马来酸酐;N- 苯基马来酰亚胺和其它取代的马来酰亚胺,异马来酰亚胺;富马酸,马来酸,马来酸单烷基酯和富马酸单烷基酯,富马酸二烷基酯和马来酸二烷基酯,富马酸一酰替苯胺 (fumaronilic acid) 和马来酸一酰替苯胺 (maleanilic acid);和马来腈 (maleonitrile) 和富马腈 (fumaronitrile)。

[0123] 用作 (a) 的合适单体是选自如下物质组成的组的、约 4-28 个碳原子的单烯键式不饱和和二羧酸或酸酐:马来酸、富马酸、衣康酸、中康酸、亚甲基丙二酸、柠康酸、马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐和亚甲基丙二酸酐,和这些化合物彼此的混合物,其中马来酸酐是优选的。

[0124] 其它合适的单体是选自如下物质组成的组的、单烯键式不饱和 C₃-C₂₈ 一元羧酸:丙烯酸、甲基丙烯酸、二甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、巴豆酸、烯丙基乙酸和乙烯基乙酸,其中丙烯酸和甲基丙烯酸是优选的。

[0125] 另一组合适的单体是单烯键式不饱和的 C₃-C₁₀ 一元羧酸或 C₄-C₁₀ 二羧酸的 C₁-C₄₀ 烷基酯,例如丙烯酸乙酯,丙烯酸丁酯,丙烯酸 2- 乙基己酯,丙烯酸癸酯,丙烯酸十二烷基酯,丙烯酸十八烷基酯和约 14-28 个碳原子的工业醇混合物的酯,甲基丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸 2- 乙基己酯,甲基丙烯酸癸酯,甲基丙烯酸十八烷基酯,马来酸单丁酯,马来酸二丁酯,马来酸单癸酯,马来酸双十二烷基酯,马来酸单十八烷基酯和马来酸双十八烷基酯。

[0126] (b) 1- 烯烃或聚烯烃

[0127] 在本发明中,使用至少一种包含约 2-40 个碳原子的 1- 烯烃或者至少一种包含约 4-360 个碳原子并具有呈乙烯基、亚乙烯基或烷基亚乙烯基的形式可共聚端基的聚烯烃。

[0128] 用于制备共聚物 (i) 的合适的 1- 烯烃包含约 2- 约 40 个碳原子,优选约 6- 约 30 个碳原子,例如癸烯、十二碳烯、十八碳烯和 C₂₀-C₂₄-1- 烯烃与 C₂₄-C₂₈-1- 烯烃的混合物,更优选约 10- 约 20 个碳原子。优选地,具有在 100 至 4500 或更大的范围内的数均分子量的 1- 烯烃 (也被称为 α 烯烃) 是优选的,其中在 200 至 2000 的范围内的分子量是更优选的。例如,由石蜡的热裂解获得的 α 烯烃。一般地,这些烯烃的长度在约 5- 约 20 个碳原子的范围内。α 烯烃的另一来源是乙烯生长工艺,该工艺给出偶数个碳的烯烃。烯烃的另一来源是通过 α 烯烃在合适的催化剂如公知的齐格勒催化剂上的二聚。通过 α 烯烃在合适的催化剂如二氧化硅上的异构化,容易获得内烯烃。优选使用 C₆-C₃₀ 的 1- 烯烃,因为这些材料可以容易地商购得到,而且因为它们提供了所需的分子尾部长度和三元共聚物在非极性

溶剂内溶解度的平衡。也可以使用烯烃的混合物。

[0129] 用于制备共聚物 (i) 的合适的聚烯烃是包含约 4- 约 360 个碳原子的聚烯烃。这些聚合物的数均分子量 (M_n) 为约 56- 约 5000g/mol。这些聚烯烃的实例是乙烯的低聚物, 丁烯 (包括异丁烯) 的低聚物, 和戊烯、己烯、辛烯和癸烯的支化异构体的低聚物, 所述低聚物的可共聚端基以乙烯基、亚乙烯基或烷基亚乙烯基的形式存在, 约 9- 约 200 个碳原子的低聚丙烯和低聚丙烯的混合物, 并且特别地, 可以例如根据相应于美国专利 4152499 的 DE-A2702604 获得的低聚异丁烯是优选的。所述低聚物的混合物也是合适的, 例如乙烯和其它 α 烯烃的混合物。在美国专利 6030930 中公开了其它合适的聚烯烃, 所述专利通过引用结合在本文中。可以通过凝胶渗透色谱法按照常规方式测定所述低聚物的分子量。

[0130] 与不饱和一元羧酸或二羧酸反应物反应的可共聚的聚烯烃是包含主要量的 C_2-C_8 单烯烃, 例如乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯和戊烯的聚合物。这些聚合物可以是均聚物, 例如聚异丁烯, 以及 2 种或更多种这样的烯烃的共聚物, 例如乙烯与丙烯、丁烯和异丁烯等的共聚物。

[0131] 所述聚烯烃聚合物通常含有约 4- 约 360 个碳原子, 但优选 8-200 个碳原子, 更优选约 12- 约 175 个碳原子。

[0132] 由于用于制备本发明共聚物的所述高分子量烯烃通常是不同分子量的各个分子的混合物, 因此所得的各个共聚物分子通常含有不同分子量的高分子量聚烷基的混合物。而且, 将产生具有不同聚合度的共聚物分子的混合物。

[0133] 本发明的共聚物的平均聚合度大于或等于 1, 优选为约 1.1- 约 20, 和更优选为约 1.5- 约 10。

[0134] (c) 单烯烃化合物

[0135] 本发明使用至少一种单烯烃化合物, 该单烯烃化合物可与 (a) 和 (b) 的单体共聚, 并且选自如下物质组成的组:

[0136] (1) 烷基乙烯基醚和烯丙基烷基醚, 其中所述烷基是被羟基、氨基、二烷基氨基或烷氧基取代的, 或者是未取代的, 且含有约 1- 约 40 个碳原子;

[0137] 合适的单体包括下述单体: 乙烯基和烯丙基烷基醚, 其中所述烷基是约 1- 约 40 个碳原子的烷基是合适的, 并且所述烷基可以带有进一步的取代基, 例如羟基、氨基、二烷基氨基或烷氧基。实例是甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、2- 乙基己基乙烯基醚、癸基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚、十八烷基乙烯基醚、2- (二乙基氨基) 乙基乙烯基醚、2- (二正丁基氨基) 乙基乙烯基醚, 和相应的烯丙基醚。

[0138] (2) 约 3- 约 10 个碳原子的单烯键式不饱和一元羧酸或二羧酸的烷基胺和 N- 烷基酰胺, 其中烷基取代基含有约 1- 约 40 个碳原子;

[0139] 另一组单体包括单烯键式不饱和 C_3-C_{10} 一元羧酸或二羧酸的 C_1-C_{40} 烷基胺和 C_1-C_{40} -N- 烷基酰胺, 例如丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸二丁基氨基乙酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N- 叔丁基丙烯酰胺、N- 辛基丙烯酰胺、N, N'- 二丁基丙烯酰胺、N- 十二烷基甲基丙烯酰胺和 N- 十八烷基甲基丙烯酰胺。

[0140] (3) 约 1- 约 8 个碳原子的羧酸的 N- 乙烯基酰胺;

[0141] 另一组单体包括如下单体: 约 1- 约 8 个碳原子的羧酸的 N- 乙烯基酰胺, 例如 N- 乙烯基甲酰胺、N- 乙烯基 -N- 甲基甲酰胺、N- 乙烯基乙酰胺、N- 乙烯基 -N- 甲基乙酰胺、N- 乙

烯基-N-乙基乙酰胺、N-乙基-N-甲基丙酰胺和N-乙基丙酰胺。

[0142] (4)N-乙基取代的含氮杂环化合物；

[0143] 另一组单体包括如下单体：含氮杂环化合物的N-乙基化合物，例如N-乙基咪唑、N-乙基甲基咪唑、N-乙基吡咯烷酮和N-乙基己内酰胺。

[0144] (5)至少一种包含约2-40个碳原子的1-烯烃，或至少一种包含约4-约360个碳原子并具有呈乙烯基、亚乙烯基或烷基亚乙烯基形式的可共聚端基的聚烯烃，或它们的混合物，条件是所使用的烯烃与在(i)(b)中所使用的烯烃不同；

[0145] 合适的1-烯烃包含约2-40个碳原子，优选约8-约30个碳原子，例如癸烯、十二碳烯、十八碳烯，和 C_{20} - C_{24} -1-烯烃与 C_{24} - C_{28} -1-烯烃的混合物。优选地，具有在约28-约560范围内的数均分子量的1-烯烃（也称为 α 烯烃）是优选的，其中在约112-约420的范围内的分子量是更优选的。例如，可以使用由石蜡的热裂解获得的 α 烯烃。一般地，这些烯烃的长度在约5-约20个碳原子的范围内。 α 烯烃的另一来源是乙烯生长工艺，该工艺给出偶数个碳的烯烃。烯烃的另一来源是通过 α 烯烃在合适的催化剂如公知的齐格勒催化剂上的二聚。通过 α 烯烃在合适的催化剂如二氧化硅上的异构化，容易获得内烯烃。优选使用 C_{10} - C_{30} 的1-烯烃，因为这些材料可以容易地商购得到，而且因为它们提供了所需的分子尾部长度和三元共聚物在非极性溶剂内溶解度的平衡。也可以使用烯烃的混合物。

[0146] 共聚物(i)的制备

[0147] 可以由现有技术中公开的公知方法制备共聚物反应物(i)，所述方法包括但不限于在下列专利中公开的那些方法：Harrison等人的美国专利5792729；**Günther**等人的美国专利6284716和**Günther**等人的美国专利6512055，所述专利通过引用结合在本文中。

[0148] 在本发明的一个实施方案中，所述共聚物反应物是聚链烯基琥珀酸酐三元共聚物。这些三元共聚物由此处所述的单体(a)-(c)中的至少一种组成。

[0149] 典型地，本发明的三元共聚物含有选自(a)-(c)中每一组的至少一种单体。一般地，这些组分反应，形成三元共聚物，所述三元共聚物可以是无规三元共聚物或者交替三元共聚物或者嵌段三元共聚物，且可以通过用于制造共聚物的已知程序制备。另外，可能形成小百分数的由单体(a)和(b)组成的共聚物和由单体(a)和(c)组成的共聚物。组分(a)，即所述一元羧酸或其酯，或者二羧酸或其酸酐或其酯，选自上面公开的那些，优选马来酸酐。组分(b)，即所述1-烯烃或聚烯烃，优选是聚丁烯。组分(c)，即所述单烯烃，优选是含有约12-18个碳原子的直链 α 烯烃。

[0150] 所述三元共聚物的聚合度可以在宽范围内变化。优选地，所述聚合度为约2-约10。一般地，当聚合温度增加时，三元共聚物的聚合度下降。

[0151] 在合适的自由基引发剂存在下进行三元聚合。合适的聚合引发剂的实例是过氧化物化合物，例如过新戊酸叔丁酯、过新癸酸叔丁酯、过乙基己酸叔丁酯、过异丁酸叔丁酯、过氧化二叔丁基、过氧化二叔戊基、diacetyl peroxydicarbonate和dicyclohexyldicarbonate，或者偶氮化合物，例如2,2'-偶氮二异丁腈。所述引发剂可以单独使用或者以彼此的混合物的形式使用。也可以存在氧化还原共引发剂。优选地，所述引发剂是过氧化物型引发剂，例如过氧化二叔丁基、过氧化二枯基，或者偶氮型引发剂，例如异丁腈型引发剂。例如在美国专利3560455和4240916中公开了制备聚1-烯烃共聚物的程序，通过引用所述专利全文结合到本文中。可以使用这些程序来制备三元共聚物。这两

篇专利也公开了多种引发剂。

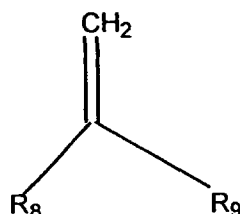
[0152] 可以与以下所述的共聚物 (ii) 相同的方式制备其中在反应中使用第二烯烃的共聚物 (i)。

[0153] 共聚物 (ii)

[0154] 在本发明的另一实施方案中,所述共聚物反应物是通过在自由基引发剂存在下使下述 (a) 和 (b) 反应得到的共聚物:(a) 至少一种单烯键式不饱和的 C_3-C_{28} 一元羧酸或其酯,或者 C_4-C_{28} 二羧酸、其酸酐或其酯;(b) 至少一种由至少三个烯烃分子组成的、丙烯或约 4- 约 10 个碳原子的支化 1- 烯烃的可共聚聚合物,该可共聚聚合物具有约 112- 约 5000 的数均分子量 M_n ,并且具有乙烯基、亚乙烯基或烷基亚乙烯基形式的可共聚的端基。

[0155] 因此,本发明的优选的共聚物通过使“反应性的”高分子量烯烃与不饱和酸性反应物在自由基引发剂存在下反应来制备,在所述“反应性的”高分子量烯烃中,至少约 20% 的高比例的不饱和度存在在烷基亚乙烯基结构内,例如

[0156]

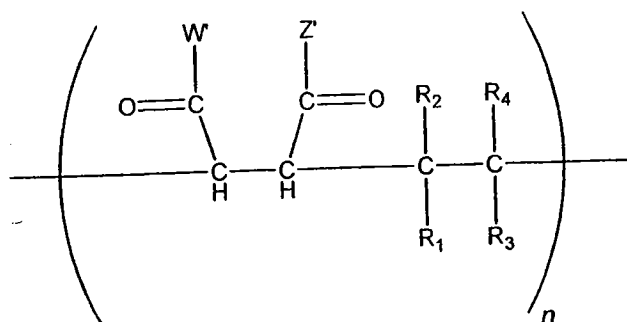


[0157] 其中 R_8 和 R_9 是链长足以使得到的分子具有在润滑油和燃料中的溶解性的烷基或取代烷基,因此 R_8 通常具有至少约 30 个碳原子,优选至少约 50 个碳原子,和 R_9 是约 1- 约 6 个碳原子的低级烷基。

[0158] 典型地,所述共聚物产物具有交替的聚亚烷基和琥珀基团,且平均聚合度大于或等于 1。

[0159] 本发明的优选的共聚物 (ii) 具有如下通式:

[0160]

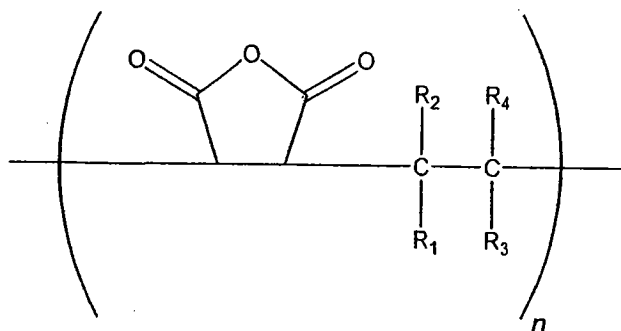


[0161] 其中 W' 和 Z' 独立地选自 $-OH$ 、 $-O-$ 烷基,或者一起是 $-O-$ 以形成琥珀酸酐基, n 大于或等于 1;并且 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 选自氢、约 1- 约 40 个碳原子的烷基和高分子量聚烷基,其中 R_1 和 R_2 是氢,并且 R_3 和 R_4 中一个是具有约 1- 约 6 个碳原子的低级烷基,另一个是高分子量聚烷基;或者 R_3 和 R_4 是氢,并且 R_1 和 R_2 中一个是具有约 1- 约 6 个碳原子的低级烷基,另一个是高分子量聚烷基。

[0162] 共聚物 (ii) 可以是交替、嵌段或无规共聚物。

[0163] 在一个优选的实施方案中,当马来酸酐用作反应物时,所述反应主要产生下式的共聚物:

[0164]



[0165] 其中 n 为约 1- 约 100, 优选约 2- 约 20, 更优选约 2- 约 10, 并且 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 选自氢、约 1- 约 6 个碳原子的低级烷基和较高分子量的聚烷基, 其中 R_1 和 R_2 是氢, 并且 R_3 和 R_4 中一个是具有约 1- 约 6 个碳原子的低级烷基, 另一个是高分子量聚烷基; 或者 R_3 和 R_4 是氢, 并且 R_1 和 R_2 中一个是低级烷基, 另一个是高分子量聚烷基。

[0166] 优选地, 所述高分子量聚烷基具有至少约 30 个碳原子 (更优选至少约 50 个碳原子)。优选的高分子量聚烷基包括聚异丁基。优选的聚异丁基包括数均分子量为约 500- 约 5000, 更优选约 900- 约 2500 的那些。优选的低级烷基包括甲基和乙基, 特别优选的低级烷基包括甲基。

[0167] 特别优选的一类烯烃聚合物包括通过异丁烯的聚合制备的聚丁烯。这些聚丁烯是本领域技术人员公知的、容易获得的商品材料。对该材料的公开可见于例如美国专利 4152499 和 4605808 中, 所述专利因对合适的聚丁烯的公开而通过引用结合在本文中。

[0168] 优选地, 使用 1,1- 二取代的烯烃, 以提供三元共聚物中的高分子量的油溶性尾部。优选地, 所述 1,1- 二取代的烯烃具有约 500- 约 5000 的数均分子量 M_n 。一种特别有用的 1,1- 二取代的烯烃是 1,1- 二取代的聚异丁烯, 例如甲基亚乙烯基聚异丁烯。

[0169] 优选地, 所述可共聚的聚合物包含高分子量聚烷基, 所述高分子量聚烷基衍生自高分子量的烯烃。在本发明共聚物的制备中使用的所述高分子量的烯烃具有足够长的链长度, 使得所得组合物可溶于矿物油、燃料等内并与矿物油、燃料等相容; 并且所述高分子量的烯烃的烷基亚乙烯基异构体占总烯烃组合物的至少约 20%。优选地, 烷基亚乙烯基异构体占总烯烃组合物的至少 50%, 更优选至少 70%。

[0170] 这样的高分子量烯烃通常是具有不同分子量的分子的混合物, 并且可以沿着所述链每 6 个碳原子具有至少一个支链, 优选地, 沿着所述链每 4 个碳原子具有至少一个支链, 特别优选地, 沿着所述链每 2 个碳原子有约一个支链。这些支链烯烃可以合适地包括通过约 3- 约 6 个碳原子的烯烃, 优选约 3- 约 4 个碳原子的烯烃, 更优选丙烯或异丁烯的聚合制备的聚烯烃。所使用的可加聚的烯烃通常是 1- 烯烃。所述支链可以是约 1- 约 4 个碳原子的, 更通常是约 1- 约 2 个碳原子的, 优选是甲基。

[0171] 优选的烷基亚乙烯基异构体包括甲基- 或乙基亚乙烯基异构体, 更优选甲基亚乙烯基异构体。

[0172] 用于制备本发明的共聚物的特别优选的高分子量烯烃是聚异丁烯, 该聚异丁烯包括至少约 20%, 优选至少约 50%, 更优选至少约 70% 的反应性较大的甲基亚乙烯基异构体。合适的聚异丁烯包括使用 BF_3 催化剂制备的那些。在美国专利 4152499 和 4605808 中公开了其中甲基亚乙烯基异构体占总组合物的百分比的这种聚异丁烯的制备。

[0173] 共聚物 (ii) 的制备

[0174] 如上所述,通过使烯烃和不饱和的酸性反应物在自由基引发剂存在下反应,来制备本发明的共聚物 (ii)。Harrison 的美国专利 5112507 中公开了制备共聚物 (ii) 的方法,通过引用将所述专利全文引入本文。

[0175] 所述反应可以在约 -30°C 到约 210°C , 优选约 40°C 到约 160°C 范围内的温度下进行。聚合度与温度成反比。因此,为了获得优选的高分子量共聚物,使用较低的反应温度是有利的。

[0176] 所述反应可以净进行,即以合适的比例混合高分子量烯烃、酸性反应物和自由基引发剂,然后在反应温度下搅拌。

[0177] 或者,所述反应可以在溶剂中进行。合适的溶剂包括反应物和自由基引发剂可溶于其中的那些溶剂,且包括丙酮、四氢呋喃、氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷、甲苯、二噁烷、氯苯、二甲苯等。在反应完成之后,可以汽提掉挥发性组分。当使用溶剂时,优选其对反应物和所形成的产物是惰性的,且通常以足以确保有效混合的量使用。

[0178] 或者,所述反应可以在稀释剂如矿物油中进行,只要所述稀释剂不含有干扰自由基聚合的成分,例如硫化合物、抗氧化剂等即可。

[0179] 一般地,所述共聚可以通过任何自由基引发剂引发。这样的引发剂是本领域公知的。然而,自由基引发剂的选择可能受所使用的反应温度影响。

[0180] 优选的自由基引发剂是过氧化物型聚合引发剂和偶氮型聚合引发剂。如果需要,也可以使用辐射来引发所述反应。

[0181] 过氧化物型自由基引发剂可以有机的或无机的,其中有机引发剂具有如下通式: $\text{R}_{12}\text{OOR}_{13}$, 其中 R_{12} 是任何有机基团,和 R_{13} 选自氢和任何有机基团。 R_{12} 和 R_{13} 二者可以是有机基团,优选烷基、芳基和酰基,所述基团如果需要带有取代基,例如卤素等。优选的过氧化物包括过氧化二叔丁基、过氧化二枯基和过氧化二叔戊基。

[0182] 其它合适的过氧化物的实例(它们决不是限制性的)包括过氧化苯甲酰;过氧化月桂酰;其它叔丁基过氧化物;过氧化 2,4-二氯苯甲酰;叔丁基氢过氧化物;氢过氧化枯烯;过氧化二乙酰基;乙酰基氢过氧化物;过碳酸二乙酯;过苯甲酸叔丁酯;等。

[0183] 以 α, α' -偶氮二异丁腈为典型代表的偶氮型化合物也是公知的自由基促进物质。这些偶氮化合物可以被定义为在分子内存在基团 $-\text{N}=\text{N}-$ 的那些化合物,其中其余部分由有机基团来满足,所述有机基团中的至少一个优选连接到叔碳上。其它合适的偶氮化合物包括但不限于氟硼酸对溴苯重氮盐;对甲苯基重氮氨基苯;氢氧化对溴苯重氮物;偶氮甲烷和卤化苯基重氮物。可以在 1951 年 5 月 8 日授予 Paul Pinkney 的美国专利 2551813 中找到偶氮型化合物的合适列举。

[0184] 当然,所使用的引发剂(除辐射外)的量在很大程度上取决于所选择的特定引发剂,所使用的高分子烯烃和反应条件。引发剂的常见浓度在 0.001mol 引发剂/mol 酸性反应物和 0.2mol 引发剂/mol 酸性反应物之间,优选用量在 0.005mol 引发剂/mol 酸性反应物和 0.10mol 引发剂/mol 酸性反应物之间。

[0185] 聚合温度必须足够高以使引发剂分解,产生所需的自由基。例如,使用过氧化苯甲酰作为引发剂时,反应温度可以在约 75°C 和约 90°C 之间,优选在约 80°C 和约 85°C 之间,可以使用更高和更低的温度,温度的合适的宽范围是约 20°C 至约 200°C , 其中优选的温度在

约 50℃和约 150℃之间。

[0186] 反应压力应当足以维持溶剂处于液相。因此压力可以在约大气压至 100psig 或更高之间变化。

[0187] 反应时间通常足以导致所述酸性反应物和高分子量烯烃至共聚物的基本上完全的转化。反应时间合适地在 1 和 24 小时之间,优选的反应时间在 2 和 10 小时之间。

[0188] 如上所述,本发明的反应是溶液型聚合反应。可以以任何合适的方式将所述高分子量烯烃、酸性反应物、溶剂和引发剂混合在一起。重要的因素是高分子量烯烃和酸性反应物在自由基产生物质存在下的紧密接触。所述反应例如可以在间歇体系内进行,其中将高分子量烯烃在开始时全部加入到酸性反应物、引发剂和溶剂的混合物中,或者可以将高分子量烯烃间歇地或者连续地加入到反应器内。或者,可以按照其它顺序结合反应物;例如,可以将酸性反应物和引发剂加入到在反应器内的高分子量烯烃中。在另一方式中,可以将反应混合物内的各组分连续加入到搅拌的反应器中,并且连续除去一部分产物到回收设备组或者到串联的其它反应器中。按照再一方式,所述反应可以在间歇工艺中进行,其中首先将高分子量烯烃加入到反应器中,然后随着时间流逝逐渐添加酸性反应物和引发剂。所述反应也可以合适地在管式反应器中进行,其中在沿管道的一个或更多个点添加各组分。

[0189] 共聚物 (iii)

[0190] 在一个实施方案中,共聚物反应物 (iii) 是通过 (a) 使化合物 (i) (a) 与化合物 (i) (b) 或 (i) (c) 在非自由基催化的反应中,在共聚物 (i) 或共聚物 (ii) 或二者存在下反应获得的共聚物;或者是通过 (b) 使共聚物 (i) 或共聚物 (ii) 或二者与化合物 (i) (a) 与化合物 (i) (b) 或 (i) (c) 的非自由基催化的反应产物接触获得的共聚物。

[0191] 共聚物 (iii) 的制备

[0192] 制备共聚物 (iii) 的方法被公开在例如 Harrison 等人的美国专利 6451920 中,该专利的全文通过引用结合到本文中。

[0193] 在上面的工艺步骤 (a) 中,在自由基条件下不能容易地与单烯键式不饱和 C_3-C_{28} 一元羧酸或其酯或者 C_4-C_{28} 二羧酸或酸酐或其酯反应的任何未反应的烯烃,通常是位阻较大的烯烃,即 β -亚乙烯基,在热条件下,即在约 180℃-约 280℃的温度下与单烯键式不饱和 C_3-C_{28} 一元羧酸或其酯或者 C_4-C_{28} 二羧酸或酸酐或其酯反应。这些条件与用于制备热工艺 PIBSA 的那些条件类似。任选地,该反应在强酸如磺酸存在下发生。参见例如美国专利 6156850。

[0194] 任选地,可以使用溶剂溶解所述反应物。所述反应溶剂必须是溶解酸性反应物和高分子量烯烃二者的溶剂。必须溶解所述酸性反应物和高分子量烯烃,以使它们在溶液聚合反应中紧密接触。已发现,溶剂还必须是所得共聚物可溶于其中的溶剂。

[0195] 合适的溶剂包括具有约 6-约 20 个碳原子的液体饱和烃或芳族烃;具有约 3-约 5 个碳原子的酮;和每分子具有约 1-约 5 个碳原子,优选每分子具有约 1-约 3 个碳原子的液体饱和脂族二卤代烃。“液体”是指在聚合条件下为液体。在所述二卤代烃中,卤素优选在相邻的碳原子上。“卤素”是指 F、Cl 和 Br。溶剂的用量必须使得它可以溶解酸性反应物和高分子量烯烃以及得到的共聚物。溶剂与高分子量烯烃的体积比合适地在 1 : 1 和 100 : 1 之间,优选在 1.5 : 1 和 4 : 1 之间。

[0196] 合适的溶剂包括具有约 3-约 6 个碳原子的酮,和具有约 1-约 5,更优选约 1-约 3

个碳原子的饱和和二氯代烃。

[0197] 合适的溶剂的实例包括但不限于：

[0198] 1. 酮，例如丙酮、甲乙酮、二乙酮和甲基异丁基酮；

[0199] 2. 芳烃，例如苯、二甲苯和甲苯；

[0200] 3. 饱和二卤代烃，例如二氯甲烷、二溴甲烷、1-溴-2-氯乙烷、1,1-二溴乙烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,3-二溴丙烷、1,2-二溴丙烷、1,2-二溴-2-甲基丙烷、1,2-二氯丙烷、1,1,1-三氯丙烷、1,3-二氯丙烷、1-溴-2-氯丙烷、1,2-二氯丁烷、1,5-二溴戊烷和 1,5-二氯戊烷；或

[0201] 4. 上述物质的混合物，例如苯、甲乙酮。

[0202] 通过常规的方法，例如相分离、溶剂蒸馏、沉淀等，将所述共聚物与溶剂和任何未反应的酸性反应物方便地分离。如果需要，在反应过程中可以使用分散剂和 / 或共溶剂。

[0203] 可以直接加入到共聚物反应物 (i) 或 (ii) 中的聚异丁烯基琥珀酸酐 (PIBSA) 通常通过许多众所周知的方法（包括在这里公开的方法）制备。例如，有众所周知的热方法（参见例如美国专利 3361673），同样众所周知的氯化方法（参见例如美国专利 3172892），热和氯化方法的组合（参见例如美国专利 3912764），催化的强酸方法（参见例如美国专利 3819660 和 6156850），和自由基方法（参见例如美国专利 5286799 和 5319030）。这样的组合物包括一对一单体加合物（参见例如美国专利 3219666 和 3381022），以及高琥珀酸比例的产物，具有与至少 1.3 个琥珀基团 / 链烯基衍生的取代基加成的链烯基衍生的取代基的加合物（参见例如美国专利 4234435）。

[0204] 聚亚烷基琥珀酸酐也可以由高甲基亚乙烯基聚丁烯，也通过热方法生产，如在美国专利 4152499 中所公开的。对于其中琥珀酸的比值小于 1.3 的情况，在美国专利 5241003 中进一步讨论了这一方法；对于其中琥珀酸的比值大于 1.3 的情况，在 EP0355895 中进一步讨论了这一方法。欧洲申请 EP0602863 和 EP0587381 以及美国专利 5523417 公开了用于从由高甲基亚乙烯基聚丁烯制备的聚亚烷基琥珀酸酐中洗掉聚马来酸酐树脂的方法。琥珀酸的比值为 1.0 的聚亚烷基琥珀酸酐已被公开。得自高甲基亚乙烯基聚丁烯的聚亚烷基琥珀酸酐的一个优点是，它可以在基本上没有氯的情况下制备。美国专利 4234435 教导了数均分子量 (M_n) 在约 1500-约 3200 范围内的优选的聚烯烃衍生的取代基。对于聚丁烯来说，特别优选的数均分子量 (M_n) 范围为约 1700-约 2400。这一专利还教导：琥珀酰亚胺必须具有至少 1.3 的琥珀酸比值。即，应当有至少 1.3 个琥珀基团 / 当量聚烯烃衍生的取代基。最优选地，所述琥珀酸比值应当为 1.5-2.5。

[0205] 其它合适的链烯基琥珀酸酐包括在美国专利 6030930 中公开的那些。在所述制备中使用的典型的链烯基是乙烯和 1-丁烯的共聚物。

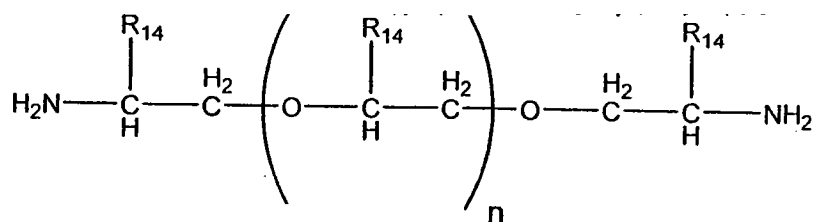
[0206] (B) 醚化合物

[0207] 在本发明的一个实施方案中，所述共聚物可以进一步与能够连接两个琥珀酰亚胺基团的醚化合物反应。合适的醚化合物包括但不限于下述化合物：

[0208] 聚醚多胺

[0209] 合适的聚醚胺的实例包括具有下述结构的化合物：

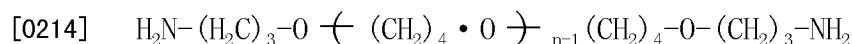
[0210]



[0211] 其中 R_{14} 独立地为氢或具有约 1- 约 4 个碳的烃基, 和 n 是聚合度。一般地, 适合于本发明中使用的聚醚多胺含有至少约 1 个醚单元, 优选约 5- 约 100 个醚单元, 更优选约 10-50 个醚单元, 甚至更优选约 15- 约 25 个醚单元。

[0212] 所述聚醚多胺可基于衍生自 C_2 - C_6 环氧化物如环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷的聚合物。聚醚多胺的实例被以商标 Jeffamine[®] 销售, 且可商购自位于 Houston, Texas 的 Huntsman Corporation。

[0213] 合适的聚醚胺的其它实例包括具有下述结构的聚氧四亚甲基多胺化合物:



[0215] 其中 n 是聚合度 (即单体醚单元的数目)。

[0216] 聚醚胺衍生物

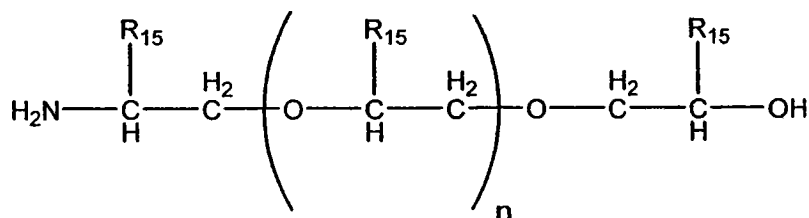
[0217] 此外, 所述共聚物反应物可以与聚醚氨基醇或氨基硫醇反应。

[0218] 聚醚氨基醇

[0219] 典型地, 当在诸如还原胺化之类的反应过程中化合物的醇端基没有完全转化成胺时, 可以形成氨基醇。还有, 人们可以由氨基引发聚合物链 (即生长环氧丙烷或环氧乙烷), 并因此具有在聚合物链的一端上的氨基 (即引发剂) 和醇端基, 或者在具有醇端基的分子内具有胺。

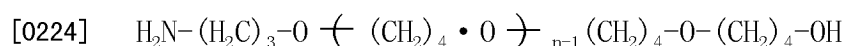
[0220] 合适的聚醚氨基醇的实例包括具有下述结构的化合物:

[0221]



[0222] 其中 R_{15} 独立地为氢或具有约 1- 约 4 个碳的烃基, 和 n 是聚合度。一般地, 适合于在本发明中使用的聚醚氨基醇含有至少约 1 个醚单元, 优选约 5- 约 100 个醚单元, 更优选约 10- 约 50 个醚单元, 甚至更优选约 15- 约 25 个醚单元。

[0223] 合适的聚醚氨基醇的其它实例包括具有下述结构的聚氧四亚甲基氨基醇化合物:

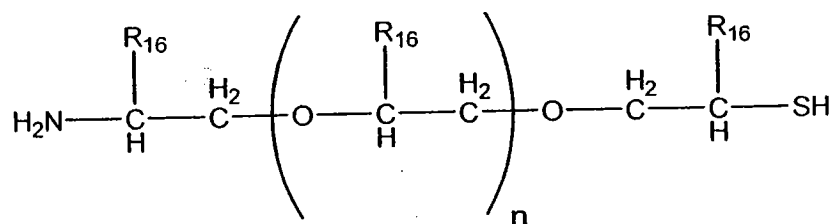


[0225] 其中 n 为聚合度。

[0226] 聚醚氨基硫醇

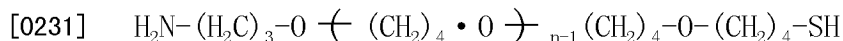
[0227] 合适的聚醚氨基硫醇的实例包括具有下述结构的化合物:

[0228]



[0229] 其中 R_{16} 独立地为氢或具有约 1- 约 4 个碳的烃基, 和 n 是聚合度。

[0230] 合适的聚醚氨基硫醇的其它实例包括具有下述结构的聚氧四亚甲基氨基硫醇:



[0232] 其中 n 是聚合度。

[0233] 一般地, 适合于在本发明中使用的聚醚氨基硫醇含有至少约 1 个醚单元, 优选约 5- 约 100 个醚单元, 更优选约 10- 约 50 个醚单元, 甚至更优选约 15- 约 25 个醚单元。

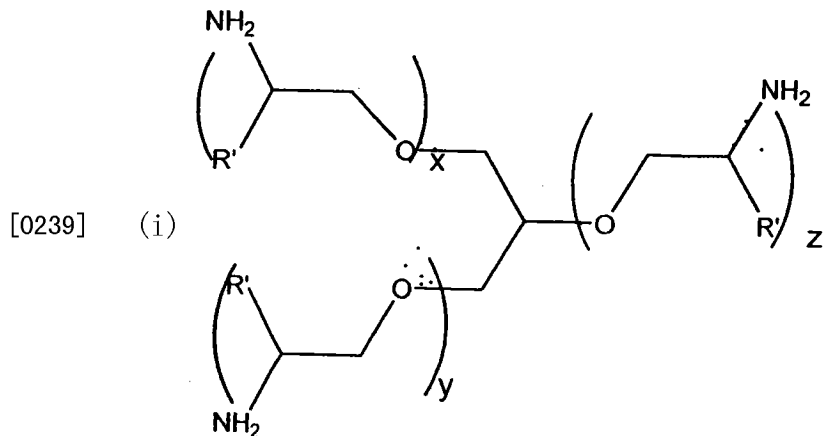
[0234] 醚多胺

[0235] 醚二胺

[0236] 在本发明的再一实施方案中, 所述共聚物可以与醚二胺反应。合适的二胺与所述共聚物反应, 所述二胺是例如癸氧基丙基-1,3-二氨基丙烷、异癸氧基丙基-1,3-二氨基丙烷、异十二烷氧基丙基-1,3-二氨基丙烷、十二烷基/十四烷基氧基丙基-1,3-二氨基丙烷、异十三烷氧基丙基-1,3-二氨基丙烷、十四烷氧基丙基-1,3-二氨基丙烷。

[0237] 醚三胺

[0238] 在本发明的再一实施方案中, 所述共聚物可以与醚三胺反应。合适的三胺包括如下化合物:

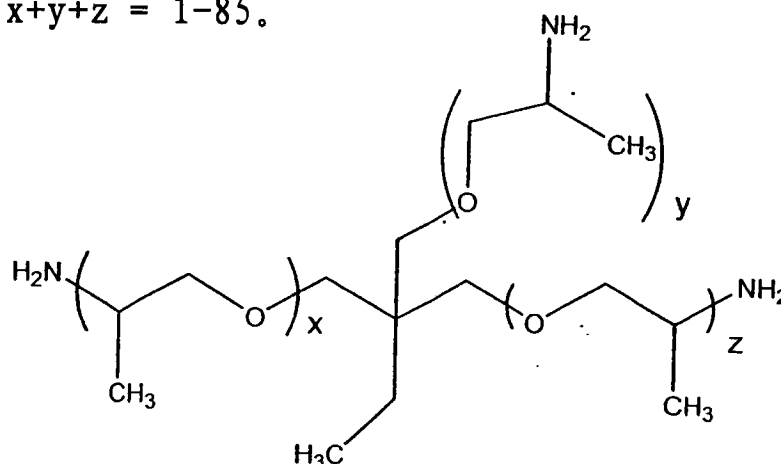


[0240] 其中 R' 是 C_1-C_6 ;

[0241]

其中 $x+y+z = 1-85$ 。

(ii)



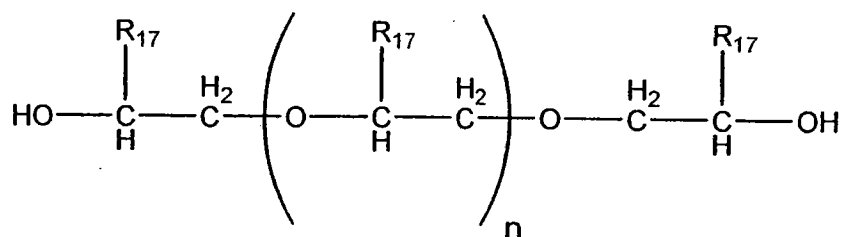
[0242] 其中 $x+y+z =$ 约 5-6。

[0243] 这种类型的三胺可以购自 Huntsman Petrochemical Corporation, Woodlands, Texas。

[0244] 聚醚多元醇

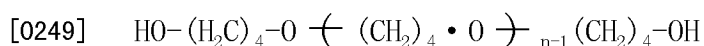
[0245] 在本发明的又一实施方案中,所述共聚物可以与含有至少两个羟基端基的聚醚反应以形成酯。所述聚醚多元醇具有下述结构:

[0246]



[0247] 其中 R_{17} 独立地为氢或具有约 1-约 4 个碳的烃基,和 n 是聚合度。

[0248] 合适的聚醚多元醇的其它实例包括具有下述结构的聚氧四亚甲基多元醇化合物:



[0250] 其中 n 是聚合度,例如可购自 DuPont Corporation, Wilmington, Delaware 的、被称为 Terathane[®] 的那些聚醚多元醇。

[0251] 合适的聚醚多元醇包括但不限于下列化合物:聚乙二醇、聚氧化丙烯二醇、聚氧化丁烯二醇和聚氧四亚甲基二醇。

[0252] 本发明所使用的聚醚多元醇的数均分子量通常在约 150-约 5000 的范围内,优选在约 500-约 2000 的范围内。

[0253] 一般地,适合于本发明中使用的所述聚醚化合物含有至少一个醚单元,优选约 5-约 100 个醚单元,更优选约 10-约 50 个醚单元,甚至更优选约 15-约 25 个醚单元。

[0254] 一般地,适合于本发明中使用的所述聚醚化合物可以衍生自仅一种类型的醚或者多种类型的醚的混合物,例如环氧乙烷-环氧丙烷共聚物二胺。醚单元的混合物可以是嵌段、无规或交替共聚物。本发明所使用的醚化合物能够与至少两个羧酸基团或其酸酐衍生物反应。

[0255] 一般地,所述共聚物可以与聚醚多胺、聚醚氨基醇、聚醚氨基硫醇、聚醚多元醇或醚二胺的混合物反应,以形成酰亚胺、酰胺和酯的混合物。

[0256] (C) 脂族化合物

[0257] 除了上述醚化合物(即聚醚多胺、聚醚多胺衍生物、聚醚多元醇、醚二胺和醚三胺)以外,所述共聚物还与至少一种脂族化合物反应,所述脂族化合物能够与至少一个一元羧酸或其酯,或者二羧酸、其酸酐或其酯反应。优选地,所述脂族化合物含有一个或更多个氨基官能团,或者一个或更多个羟基官能团,或者二者。

[0258] 氨基脂族化合物

[0259] 任选地,除了上述醚化合物(即聚醚多胺、聚醚多胺衍生物、聚醚多元醇、醚二胺和醚三胺)以外,所述共聚物还可以与至少一种脂族化合物反应,所述脂族化合物可以是氨基脂族化合物。

[0260] 所述氨基脂族化合物可选自如下化合物组成的组:(a) 脂族单胺,(b) 脂族二胺,(c) 脂族多胺,或(d) 多亚烷基多胺。脂族单胺包括甲胺、乙胺、丙胺和各种更高级胺。也可以使用二胺或多胺。优选地,它们仅具有一个反应性氨基,即伯或仲氨基,并且优选伯氨基。二胺的合适的实例包括二甲基氨基丙胺、二乙基氨基丙胺、二丁基氨基丙胺、二甲基氨基乙胺、二乙基氨基乙胺、二丁基氨基乙胺、1-(2-氨基乙基)哌啶、1-(2-氨基乙基)吡咯烷酮、氨乙基吗啉和氨丙基吗啉。优选地,所述具有一个反应性氨基的脂族胺是N,N-二甲基氨基丙胺或氨丙基吗啉。

[0261] 另外,所述氨基脂族化合物可以是含有一个氨基端基的聚醚。

[0262] 优选地,所述多亚烷基多胺每分子具有大于4个胺氮原子,最多每分子具有约12个胺氮原子。最优选的是每分子具有约5-约7个氮原子的多胺。每分子多胺中胺氮原子的数目计算如下:

[0263] 每分子多胺中氮原子的数目 = $\% N \times M_{pa} / (14 \times 100)$

[0264] 其中

[0265] $\% N$ = 多胺或多胺混合物的氮%

[0266] M_{pa} = 多胺或多胺混合物的数均分子量。

[0267] 合适的脂族多胺包括多亚烷基多胺。优选的多亚烷基多胺还含有约4-约40个碳原子,每个亚烷基单元优选具有2-3个碳原子。所述多胺优选具有约1:1到约10:1的碳与氮之比。

[0268] 合适的实例包括下列物质:四亚乙基五胺,五亚乙基六胺,和重多胺,即HPA(可得自Dow Chemical Company, Midland, Michigan)。这样的胺包括异构体,例如支链多胺和前面提及的取代的多胺,包括烃基取代的多胺。

[0269] 当多于一个伯或仲氨基存在时,反应条件和/或化学计量应当使得油溶性被保持。

[0270] 羟基脂族化合物

[0271] 除了上述醚化合物(即聚醚多胺、聚醚多胺衍生物、聚醚多元醇、醚二胺和醚三胺)以外,任选地,所述共聚物还可以与至少一种脂族化合物反应,所述脂族化合物可以是羟基脂族化合物。

[0272] 按照本发明方法使用的单或多官能羟基化合物可以含有伯、仲或叔醇。

[0273] 合适的羟基脂族化合物包括但不限于乙醇、异丙醇、异丁醇、叔丁醇、甘油等。另外,所述羟基脂族化合物可以是含有单一羟基端基的聚醚。

[0274] 所述羟基化合物可以还含有杂原子,例如硫(例如, β -巯基乙醇)。

[0275] 含有氨基官能团和羟基官能团的脂族化合物

[0276] 在本发明的另一个实施方案中,所述脂族化合物可以具有至少一个氨基和至少一个羟基。这样的化合物的实例包括但不限于乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等。

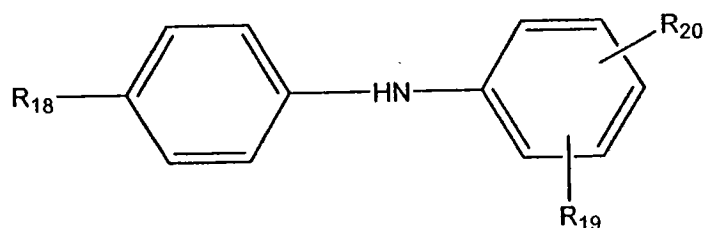
[0277] (D) 芳族化合物

[0278] 除了上述醚化合物(即聚醚多胺、聚醚多胺衍生物、聚醚多元醇、醚二胺和醚三胺)和所述脂族化合物以外,所述共聚物还可以与至少一种芳族化合物反应。

[0279] 优选地,所述芳族化合物选自由以下化合物组成的芳族化合物组:

[0280] (a) 用下式表示的 N-芳基苯二胺:

[0281]

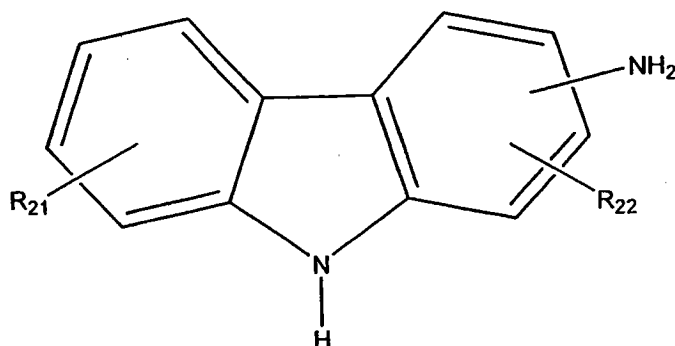


[0282] R_{18} 为 H, -NH 芳基, -NH 烷芳基,或选自烷基、链烯基、烷氧基、芳烷基或烷芳基的具有约 4- 约 24 个碳原子的支链或直链烃基; R_{19} 是 $-NH_2$ 、 $-(NH(CH_2)_n)_mNH_2$ 、-NH 烷基、-NH 芳烷基、 $-CH_2$ - 芳基 $-NH_2$, 其中 n 和 m 各自具有约 1- 约 10 的值;和 R_{20} 为氢,或具有约 4- 约 24 个碳原子的烷基、链烯基、烷氧基、芳烷基或烷芳基。

[0283] 特别优选的 N-芳基苯二胺是 N-苯基苯二胺(NPPDA),例如 N-苯基-1,4-苯二胺、N-苯基-1,3-苯二胺和 N-苯基-1,2-苯二胺,和 N-萘基-1,4-苯二胺。也可以包括 NPPDA 的其它衍生物,例如 N-丙基-N'-苯基苯二胺。

[0284] (b) 用下式表示的氨基咪唑:

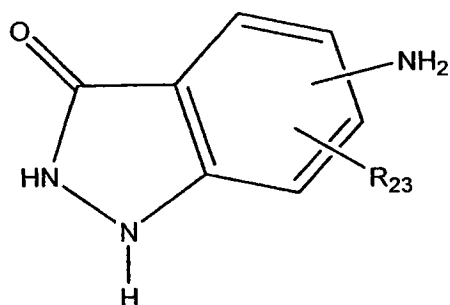
[0285]



[0286] 其中 R_{21} 和 R_{22} 各自独立地表示氢,或具有约 1- 约 14 个碳原子的烷基或链烯基,

[0287] (c) 由下式表示的氨基吡啶啉酮:

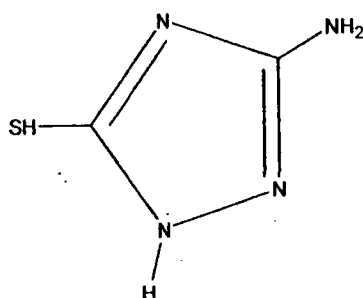
[0288]



[0289] 其中 R_{23} 是氢或具有约 1- 约 14 个碳原子的烷基 ; 和

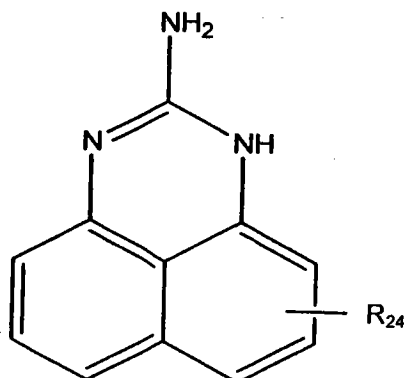
[0290] (d) 由下式表示的氨基巯基三唑 :

[0291]



[0292] (e) 由下式表示的氨基萘嵌间二氮杂苯 :

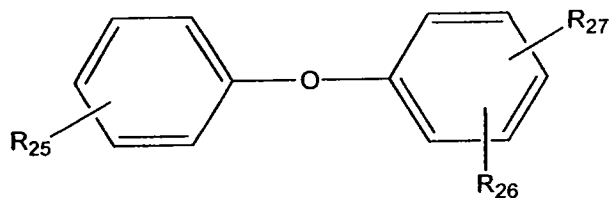
[0293]



[0294] 其中 R_{24} 表示氢或具有约 1- 约 14 个碳原子的烷基 ;

[0295] (f) 由下式表示的芳氧基亚苯基胺 :

[0296]

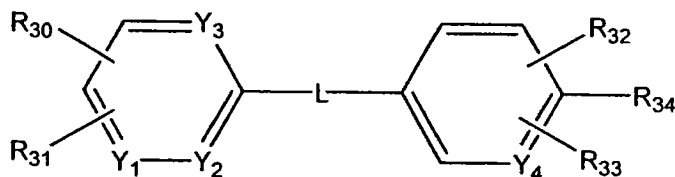


[0297] 其中 R_{25} 是 H, -NH 芳基, -NH 烷芳基, 或具有约 4- 约 24 个碳原子的、可以是烷基、链烯基、烷氧基、芳烷基或烷芳基的支链或直链基团 ; R_{26} 是 $-NH_2$ 、 $-(NH(CH_2)_n)_mNH_2$ 、-NH 烷基或 -NH 芳烷基, 其中 n 和 m 各自具有约 1- 约 10 的值 ; 和 R_{27} 是氢, 或具有约 4- 约 24 个碳原子的烷基、链烯基、烷氧基、芳烷基或烷芳基 ; 条件是当 R_{25} 是氢, 或选自烷基、链烯基、烷氧基、芳烷基或烷芳基的具有约 4- 约 24 个碳原子的支链或直链基团时, 那么 R_{26} 必须是 $-NH_2$ 、 $-(NH(CH_2)_n)_mNH_2$ 、 $-CH_2-(CH_2)_n-NH_2$ 或 $-CH_2-$ 芳基 $-NH_2$ 。

[0298] 特别优选的芳氧基亚苯基胺是 4- 苯氧基苯胺；

[0299] (g) 用下式表示的、包含由基团 L 连接的两个芳族基团的芳族胺：

[0300]



[0301] 其中 L 选自 $-O-$ 、 $-N=N-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2NH-$ 、 $-C(O)NR_{28}-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2NR_{29}-$ 或 $-SO_2NH-$ ，其中 R_{28} 和 R_{29} 独立地表示氢，或具有约 1- 约 8 个碳原子的烷基、链烯基或烷氧基；

[0302] 其中 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 和 Y_4 各自独立地为 N 或 CH，条件是 Y_1 和 Y_2 不可以同时为 N；

[0303] R_{30} 和 R_{31} 独立地表示氢、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、烷氧基、羟基烷基、氨基烷基、 $-OH$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3Na$ 、 CO_2H 或其盐、 $-NR_{41}R_{42}$ ，其中 R_{41} 和 R_{42} 独立地为氢、烷基、芳基、芳烷基或烷芳基；

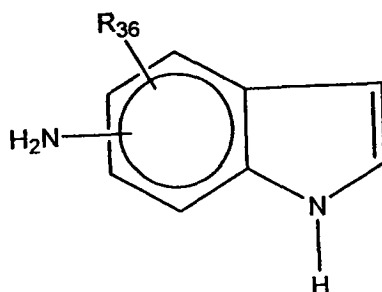
[0304] R_{32} 和 R_{33} 独立地表示氢，具有约 1- 约 8 个碳原子的烷基、链烯基或烷氧基， $-OH$ 、 $-SO_3H$ 或 $-SO_3Na$ ；

[0305] R_{34} 表示 $-NH_2$ ，其中 R_{35} 是具有约 1- 约 8 个碳原子的烷基或链烯基的 $-NHR_{35}$ 、 $-CH_2-(CH_2)_n-NH_2$ 或 $-CH_2-$ 芳基 $-NH_2$ ，并且 n 为 0- 约 10；

[0306] (h) 选自氨基噻唑、氨基苯并噻唑、氨基苯并噻二唑和氨基烷基噻唑中的氨基噻唑；

[0307] (i) 由下式表示的氨基吲哚：

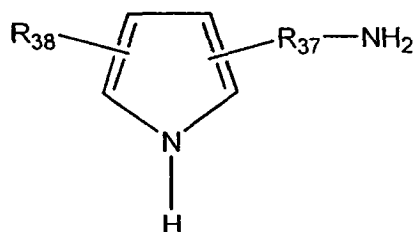
[0308]



[0309] 其中 R_{36} 表示氢，或具有约 1- 约 14 个碳原子的烷基或链烯基；

[0310] (j) 由下式表示的氨基吡咯：

[0311]



[0312] 其中 R_{37} 表示具有约 2- 约 6 个碳原子的二价亚烷基，并且 R_{38} 表示氢，或具有约 1- 约 14 个碳原子的烷基或链烯基；

[0313] (k) 环取代或未取代的苯胺，例如硝基苯胺或 4- 氨基 -N- 乙酰苯胺；

[0314] (l) 氨基喹啉；

[0315] (m) 氨基苯并咪唑；

[0316] (n) N, N- 二烷基苯二胺；

[0317] (o) 苄胺；和

[0318] (p) 苄醇。

[0319] 以上在 (g)-(o) 中所述的化合物基本上被公开于例如已公布的美国专利申请 US20060025316 中, 所述专利申请公开的内容通过引用结合在本文中。

[0320] 以上所述的胺化合物可以单独使用或彼此组合使用。其它芳族胺可以包括诸如氨基二苯基胺之类的胺。可以因各种理由包括这些另外的胺。

[0321] 在一个实施方案中, 优选的芳族胺化合物是 N- 芳基苯二胺或者苯氧基苯胺。更优选地, 芳族胺化合物是 N- 芳基苯二胺。尤其优选的 N- 芳基苯二胺是 N- 苯基苯二胺, 例如 N- 苯基 -1,4- 苯二胺、N- 苯基 -1,3- 苯二胺和 N- 苯基 -1,2- 苯二胺。

[0322] 在一个实施方案中, 优选的芳族化合物是 4-(4- 硝基苯基偶氮) 苯胺、4- 苯基偶氮苯胺、N-(4- 氨基苯基) 乙酰胺、4- 苯甲酰基氨基 -2,5- 二甲氧基苯胺、4- 苯氧基苯胺或 3- 硝基苯胺。

[0323] 制造润滑油添加剂组合物的方法

[0324] 通过包括下述步骤的方法制备润滑油添加剂组合物: 任选在氮气流下, 将反应物共聚物 (例如, 在这里所述的共聚物 (i)、(ii) 和 (iii) 中的至少一种) 加入到反应器内, 并且在约 80°C - 约 170°C 的温度加热。任选地, 可以将稀释油任选在氮气流下加入到同一反应器内, 从而产生稀释的共聚物反应物。在所述稀释的共聚物中稀释油的量最多为约 80wt%, 更优选为约 20- 约 60wt%, 最优选为约 30- 约 50wt%。任选在氮气流下, 将脂族化合物、芳族化合物和醚化合物加入到所述反应器中。在氮气流下加热该混合物到在约 130°C - 约 200°C 范围内的温度。任选地, 对所述混合物施加真空约 0.5- 约 2.0 小时, 以除去过量的水。

[0325] 也可以使用包括下述步骤的方法制造润滑油添加剂组合物: 以需要的比例将所有的反应物 (反应物共聚物 (i)、(ii) 或 (iii); 所述脂族化合物; 所述芳族化合物; 和所述醚化合物) 同时加入到反应器内。反应物中的一种或更多种可以在升高的温度下加入, 以促进混合和反应。当反应物被加入到反应器内时, 可以使用静态混合器以促进反应物的混合。所述反应在约 130°C - 约 200°C 的温度进行约 0.5- 约 2 小时。任选地, 在所述反应时间段内, 对反应混合物施加真空。

[0326] 当在本发明中使用脂族化合物、芳族化合物或这二者并且当多于一个官能团存在于所述化合物上时, 反应条件和 / 或化学计量应当使得油溶性被保持。例如, 当使用多官能团脂族化合物、芳族化合物或这二者时, 优选首先将连接剂基团 (即所述聚醚化合物) 和所述共聚物加入到反应器中并允许它们反应, 然后添加所述多官能团化合物。而且, 化学计量应当使得当所述多官能团脂族化合物、芳族化合物或这二者被加入到反应器中时, 相对于每分子所述多官能团化合物, 通常有约 1 分子的反应性单烯键式不饱和一元羧酸或二羧酸。通过限制相对于在所述多官能团脂族化合物、芳族化合物或这二者上的反应性位点数目的未反应的单烯键式不饱和一元羧酸或二羧酸位点的数目, 这一反应顺序和化学计量减少了过度交联。过度交联的减少可以降低凝胶形成的几率并因此增加油溶性的几率。

[0327] 在本发明的一个实施方案中, 与共聚物 (i) 或共聚物 (ii) 或这二者接触的化合物

(i) (a) 与化合物 (i) (b) 或 (i) (c) 的非自由基催化的反应产物,可以在添加组分 (B) (即所述醚化合物) 之前,在组分 (C) 和 (D) (即所述脂族化合物和所述芳族化合物) 存在下接触。

[0328] 润滑油组合物

[0329] 以上所述的润滑油添加剂组合物通常被添加到足以润滑移动部件,例如内燃机、齿轮和变速箱的基础油中。典型地,本发明的润滑油组合物包含主要量的润滑粘度的油和次要量的润滑油添加剂组合物。

[0330] 所使用的基础油可以是很多种润滑粘度的油中的任何一种。在这样的组合物中使用的润滑粘度的基础油可以是矿物油或合成油。具有至少 2.5cSt 的 40°C 粘度和低于 20°C,优选 0°C 或低于 0°C 的倾点的基础油是理想的。所述基础油可以衍生自合成源或天然源。

[0331] 在本发明中用作基础油的矿物油包括例如在润滑油组合物中常用的石蜡油、环烷油和其它油。合成油包括例如具有所需粘度的烃合成油和合成酯及它们的混合物。烃合成油可以包括例如由乙烯聚合制备的油,聚 α 烯烃或 PAO 油,或者使用一氧化碳和氢气由烃合成方法制备的油,例如在费托工艺中制备的油。有用的合成烃油包括具有合适粘度的 α 烯烃的液体聚合物。特别有用的是氢化的 C_6-C_{12} α 烯烃的液体低聚物,例如 1-癸烯三聚物。同样地,可以使用合适粘度的烷基苯,例如双十二烷基苯。有用的合成酯包括一元羧酸和多元羧酸以及单羟基链烷醇和多元醇的酯。典型的实例是己二酸双十二烷基酯、四己酸季戊四醇酯、己二酸双(2-乙基己)酯、癸二酸二月桂酯等。也可以使用由一元羧酸和二羧酸以及单羟基链烷醇和二羟基链烷醇的混合物制备的复合酯。矿物油和合成油的调和物也是有用的。

[0332] 因此,所述基础油可以是润滑粘度的精制的烷属烃类基础油,精制的环烷属基础油,或合成烃或非烃油。所述基础油也可以是矿物油和合成油的混合物。

[0333] 其它添加剂

[0334] 下列添加剂组分是可以在本发明中有利地使用的某些组分的实例。提供这些添加剂的实例是为了举例说明本发明,但是它们不是用来限制本发明。

[0335] 1. 金属清净剂

[0336] 硫化或未硫化的烷基或链烯基酚盐,烷基或链烯基芳族磺酸盐,含硼的磺酸盐,硫化或未硫化的多羟基烷基或链烯基芳族化合物的金属盐,烷基或链烯基芳族磺酸盐,硫化或未硫化的烷基或链烯基环烷酸盐,链烷酸的金属盐,烷基或链烯基多酸的金属盐,和它们的化学和物理混合物。

[0337] 2. 抗氧化剂

[0338] 抗氧化剂降低矿物油在使用中劣化的趋势,所述劣化由氧化产物如淤渣和在金属表面上的漆样沉积物以及粘度增加显示。可用于本发明的抗氧化剂的实例包括但不限于酚类氧化抑制剂,例如 4,4'-亚甲基-二(2,6-二叔丁基苯酚),4,4'-联(2,6-二叔丁基苯酚),4,4'-联(2-甲基-6-叔丁基苯酚),2,2'-亚甲基-二(4-甲基-6-叔丁基苯酚),4,4'-亚丁基-二(3-甲基-6-叔丁基苯酚),4,4'-亚异丙基-二(2,6-二叔丁基苯酚),2,2'-亚甲基-二(4-甲基-6-壬基苯酚),2,2'-亚异丁基-二(4,6-二甲基苯酚),2,2'-亚甲基-二(4-甲基-6-环己基苯酚),2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚,2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚,2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚,2,6-二(二甲基氨基)-4-甲基苯酚,2,

6-二叔丁基-4-(N,N-二甲基氨基甲基)苯酚,4,4'-硫-双(2-甲基-6-叔丁基苯酚),2,2'-硫-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚),二(3-甲基-4-羟基-5-叔丁基苄基)硫化物,和二(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)。二苯胺类氧化抑制剂包括但不限于烷基化的二苯胺,苯基- α -萘基胺,和烷基化的 α -萘基胺。其它类型的氧化抑制剂包括金属二硫代氨基甲酸盐(例如二硫代氨基甲酸锌)和15-亚甲基双(二丁基二硫代氨基甲酸酯)。

[0339] 3. 抗磨添加剂

[0340] 如它们的名称所暗示的,这些添加剂减少移动的金属部件的磨损。这样的添加剂的实例包括但不限于磷酸酯和硫代磷酸酯以及它们的盐,氨基甲酸盐,酯,和钼络合物。

[0341] 4. 抗腐蚀添加剂(防锈剂)

[0342] a) 非离子型聚环氧乙烷表面活性剂:聚环氧乙烷月桂基醚,聚环氧乙烷高级醇醚,聚环氧乙烷壬基苯基醚,聚环氧乙烷辛基苯基醚,聚环氧乙烷辛基硬脂基醚,聚环氧乙烷油基醚,聚环氧乙烷山梨醇单硬脂酸酯,聚环氧乙烷山梨醇单油酸酯,和聚乙二醇单油酸酯。

[0343] b) 其它化合物:硬脂酸和其它脂肪酸,二羧酸,金属皂,脂肪酸胺盐,重磺酸的金属盐,多元醇的部分羧酸酯,和磷酸酯。

[0344] 5. 破乳剂

[0345] 烷基酚与环氧乙烷的加成产物、聚环氧乙烷烷基醚和聚环氧乙烷失水山梨醇酯。

[0346] 6. 极压抗磨剂(EP/AW 添加剂)

[0347] 硫化的烯烃,二烷基-1-二硫代磷酸锌(伯烷基、仲烷基和芳基型),二苯基硫醚,三氯硬脂酸甲酯,氯代萘,氟烷基聚硅氧烷,环烷酸铅,中和或部分中和的磷酸盐,二硫代磷酸盐,和无硫磷酸盐。

[0348] 7. 摩擦改进剂

[0349] 脂肪醇,脂肪酸(硬脂酸、异硬脂酸、油酸和其它脂肪酸或它们的盐),胺,含硼的酯,其它酯,磷酸酯,亚磷酸三和二烷基酯以及其它亚磷酸酯,和膦酸酯。

[0350] 8. 多功能添加剂

[0351] 硫化的二硫代氨基甲酸氧钼,硫化的有机二硫代磷酸氧钼,氧钼单甘油酯,氧钼二乙基化酰胺,胺-钼络合物,和含硫的钼络合物。

[0352] 9. 粘度指数改进剂

[0353] 聚甲基丙烯酸酯类聚合物,乙烯-丙烯共聚物,苯乙烯-异戊二烯共聚物,氢化的苯乙烯-异戊二烯共聚物,聚异丁烯,和分散剂型粘度指数改进剂。

[0354] 10. 倾点下降剂

[0355] 聚甲基丙烯酸甲酯。

[0356] 11. 抑泡剂

[0357] 甲基丙烯酸烷基酯聚合物和二甲基硅氧烷聚合物。

[0358] 12. 金属减活剂

[0359] 双亚水杨基丙二胺,三唑衍生物,巯基苯并噻唑,噻二唑衍生物,和巯基苯并咪唑。

[0360] 13. 分散剂

[0361] 链烯基琥珀酰亚胺,用其它有机化合物改性的链烯基琥珀酰亚胺,通过后处理用碳酸亚乙酯或硼酸改性的链烯基琥珀酰亚胺,多元醇和聚异丁烯基琥珀酸酐的酯,酚

盐-水杨酸盐和它们的后处理过的类似物,碱金属或混合的碱金属、碱土金属硼酸盐,水合碱金属硼酸盐的分散体,碱土金属硼酸盐的分散体,聚酰胺无灰分散剂等,或这样的分散剂的混合物。

[0362] 本发明的使用方法

[0363] 将本发明的润滑油添加剂组合物添加到润滑粘度的油中,由此生产润滑油组合物。所述润滑油组合物接触发动机,改善分散性。因此,本发明还涉及在内燃机内改善烟灰分散性或淤渣分散性或这二者的方法,该方法包括采用本发明的润滑油组合物操作发动机。

[0364] 任选地,以上所述的润滑油添加剂组合物可以被用作燃料添加剂。当在燃料中使用,实现所需清净性所需要的添加剂的合适浓度取决于多种因素,包括所使用的燃料的类型,其它清净剂或分散剂或其它添加剂的存在等。然而,一般地,在基础燃料内所述添加剂的浓度的范围为 10-10,000ppm(重量),优选 30-5000ppm(重量)。如果存在其它清净剂,则可以使用更小量的所述添加剂。可以使用在约 150-400 °F (65.6-204.4°C) 的范围内沸腾的、惰性的、稳定的亲油溶剂,将这里所述的添加剂配制成燃料浓缩物。优选的溶剂在汽油或柴油机燃料范围内沸腾。优选地,使用脂族或芳族烃溶剂,例如苯、甲苯、二甲苯或更高沸点的芳族化合物或芳烃稀料。与烃溶剂组合的约 3-8 个碳原子的脂族醇,例如异丙醇、异丁基甲醇、正丁醇等也适合于与所述燃料添加剂一起使用。在燃料浓缩物中,所述添加剂的量通常为至少 5wt%,并且通常不超过 70wt%,优选为 5-50wt%,更优选为 10-25wt%。

[0365] 给出下列实施例以举例说明本发明的具体实施方案,并且所述实施例决不应解释为限制本发明的范围。

[0366] 实施例

[0367] 实施例 1-三元共聚物的制备

[0368] 将 2513g 数均分子量 (M_n) 为约 2300 和甲基亚乙烯基含量为约 78% 的高甲基亚乙烯基聚异丁烯 (它可以以 Glissopal® 2300 的名称得自 BASF) 加入到配有搅拌器、温度控制器及顶冷凝器和接收器的 4 升反应器中。还将 27.3g 1-十六碳烯加入到所述反应器中,并加热搅拌的混合物到 150°C。通过使 250scm³/min 的氮气鼓泡通过所述混合物约 1 小时,来除去痕量的湿气。在干燥之后,以 30scm³/min 的速度将氮气进料到所述反应器的顶部空间内。用 2 小时时间将 178.8g 马来酸酐和在 50% 甲苯溶液内的 16.4g 过氧化二枯基同时进料到反应器中。在完成马来酸酐和过氧化二枯基的加料之后,将反应器的温度在 150°C 再维持 1.5 小时。将反应器加热到 190°C。在加热反应器的过程中,压力逐渐降低到 20mmHg,此时反应器的温度达到 180°C。温度保持在 190°C 和压力保持在 20mmHg 下 1 小时,在此期间收集了 15g 冷凝物。冷却产物,并获得 2693g 产量的共聚物 (i)。

[0369] 实施例 2-聚 PIBSA(共聚物 (ii)) 的制备

[0370] 将 4005g 数均分子量 (M_n) 为约 1000 和甲基亚乙烯基含量为约 76% 的高甲基亚乙烯基聚异丁烯 (它可以商购自 BASF,并且被称为 Glissopal 1000) 加入到反应器中,并加热反应器到约 150°C 的温度。将 589g 马来酸酐和 54.14g 过氧化二枯基进料到所述反应器中。在将马来酸酐和过氧化二枯基加入到反应器中之后,将反应器的温度在 150°C 维持 1.5 小时。将反应器加热到约 200°C。然后过滤产物以提供纯的产物。

[0371] 实施例 3- α -烯烃 / 马来酸酐共聚物的制备

[0372] 将 100 重量份 Exxon 150 溶剂 (C₁₀ 芳族溶剂) 和 81.94 重量份 C₁₄₋₂₄ α 烯烃混合物 (平均分子量 -215.3 道尔顿) 加入到搅拌的反应器中。加热所述混合物到 150℃, 并维持该温度约 30 分钟以使混合物脱水。冷却所述混合物到 65℃, 并将 36.5 份马来酸酐加入到所述反应混合物中。用氮气吹扫反应器的顶部空间。加热反应混合物到 150℃。将 0.13 份过氧化二叔丁基加入到反应混合物中。允许反应器的温度增加 (放热) 到约 180℃。一旦温度开始下降 (放热过去), 冷却反应混合物到 150℃。再重复所述过氧化物添加步骤 5 次。在第六次过氧化物添加之后, 加热反应器到 170℃, 并维持该温度 1 小时。然后在真空下从产物中汽提掉所述芳族溶剂, 并且然后将约 276 份 100N 中性油加入到所述产物中。

[0373] 实施例 4- 热 PIBSA 的制备

[0374] 使用美国专利 5872083 (‘083 专利) 中的制备 2 的程序, 所不同的是使用 2300Mn 的聚丁烯 (作为 Glissopal ® 2300 得自 BASF) 替代在 ‘083 专利中所使用的 2200Mn 的聚丁烯。

[0375] 实施例 A

[0376] 将 160g 如实施例 1 中制备的三元共聚物加入到 500ml 搅拌的玻璃反应器中。然后开启通过反应器顶部空间的 180ml/min 的恒定氮气流。加热反应器到 160℃。当反应器温度达到 160℃时, 相继添加 1.97gN- 苯基 -1,4- 苯二胺, 1.09g3- 二甲基氨基 -1- 丙基胺和 20.14g 环氧乙烷 - 环氧丙烷共聚物二胺到反应器中。将反应混合物在 160℃保持 1.5 小时。然后将反应器压力降低到 < 20mmHg (绝压), 以除去在反应过程中生成的任何水。所述真空条件维持 30 分钟。将反应温度再维持 16.5 小时, 因为反应似乎没有完成。将反应器压力再降低到 < 20mmHg (绝压) 并维持 30 分钟, 以除去在反应过程中生成的任何水。

[0377] 实施例 B 采用与实施例 A 相同的工艺步骤和条件。实施例 B 中的反应物的量公开在表 1 中。

[0378] 实施例 C

[0379] 将 303.4g 热 PIBSA (皂化值 = 35.4mg KOH/g) 和 113.7g α 烯烃 / 马来酸酐共聚物 (皂化值 = 94.5mg KOH/g) 加入到 500ml 搅拌的玻璃反应器中。然后开启通过反应器顶部空间的氮气流 (约 180ml/min)。加热反应器到约 160℃。当反应器温度接近 160℃时, 向反应器中添加 58.27gHuntsman XTJ-501 (一种基于环氧乙烷和环氧丙烷的聚氧亚烷基二胺)、7.76g N- 苯基 -1,4- 苯二胺和 2.15g 3- 二甲基氨基 -1- 丙基胺。反应混合物然后在 160℃保持 1.5 小时。然后将反应器压力降低到 < 20mmHg (绝压), 以除去在反应过程中生成的任何水。所述真空条件维持 30 分钟。对产物的分析显示, 其含有 0.759wt% 的氮和 2.61mgKOH/g 的总碱值 (ASTM D2896)。

[0380] 表 1

[0381]

实施 例	共聚物	共聚物 (g)	PIBSA	PIBSA (g)	聚醚	聚醚 (g)	芳族化合物	芳族化合物 (g)	脂族化 合物	脂族化合物 (g)	稀释油 (g)
A	实施例 1	160		0	PED	20.14	NPPDA	1.97	DMAPA	1.09	14.05
B	实施例 2	110		0	PED	39.13	NPPDA	3.75	DMAPA	2.08	47.46
C	实施例 3	113.7	实施例 4	303.4	PED	58.27	NPPDA	7.76	DMAPA	2.15	0

[0382] PED = 1000g/mol 环氧乙烷 - 环氧丙烷共聚物二胺

[0383] DPPDA = N- 苯基 -1,4- 苯二胺

[0384] DMAPA = 3- 二甲基氨基 -1- 丙基胺

[0385] 使用测量复配物分散和控制因添加炭黑（一种烟灰代用品）导致的粘度增加的能力的烟灰增稠台架试验，评价例示本发明的润滑油添加剂组合物的实施例 A 和 C 的粘度增加百分数。使用所述烟灰增稠台架试验，测量新鲜油的粘度（单位厘沲）。然后用 Columbia Chemical Co. 供应的 2wt% Vulcan XC 72R 炭黑处理所述新鲜油，以形成含有约 2gVulcan XC 72R 炭黑和 98g 新鲜油的混合物（试验油）。然后将所述含有炭黑的试验油静置过夜。然后使用高速组织均化器均化所述试验油约 60 秒，以彻底混合炭黑与新鲜油。然后将得到的含有炭黑的试验油在 100℃脱气 30 分钟。然后按照本领域中公知的方法测量所述含有炭黑的油的粘度。按照如下公式计算粘度增加百分数：

[0386] $\% \text{粘度增加} = [(\text{粘度}_{\text{cbo}} - \text{粘度}_{\text{fo}}) / (\text{粘度}_{\text{fo}}) \times 100]$

[0387] 粘度_{cbo}：炭黑在油内的分散体的粘度

[0388] 粘度_{fo}：新鲜油的粘度

[0389] 使用所述烟灰增稠台架试验，比较含有实施例 A 和 C 的添加剂组合物的复配油和不含有本发明的润滑油添加剂组合物的复配油的计算的粘度增加百分数。本发明的复配油包含 0.66wt% 的氧化抑制剂包，0.33wt% 的倾点抑制剂，4.07wt% 的含有酚盐和磺酸盐的钙基清净剂包，2.41wt% 的二硫代磷酸锌，0.03wt% 的抑泡剂，7.7wt% 的粘度指数改进剂和 85.10wt% 的润滑油调和物（它是由 69.24wt% 的 Exxon 150N 油和 30.76wt% 的 Exxon 600N 油组成的基本油料的混合物）（所有这些可以购自 ExxonMobil Corporation, Fairfax, Virginia），以提供对比油复配物。为了制备本发明的复配的润滑油组合物，从上面向所述复配的对比油中加入约 7.6wt% 的实施例 A 和 C 的添加剂组合物。

[0390] 表 2 中概括了烟灰增稠台架试验的结果。

[0391] 表 2：烟灰增稠台架试验的结果

[0392]

实施例	%粘度增加
A	31.14
C	27.3
没有分散剂	283.9

[0393] 所述烟灰增稠台架试验的结果表明，使用本发明的润滑油添加剂组合物的粘度增加百分数低于在不含有本发明的润滑油添加剂组合物的复配油中的粘度增加百分数，后者产生约 284% 的粘度增加。该试验表明，本发明的润滑油添加剂组合物具有好的分散性能。

[0394] 应该理解，尽管在不脱离本发明的精神和范围的情况下可以对本发明进行修饰和改变，但是应当仅有如所附权利要求书中所指明的限制可以加到本发明上。