

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 8/32

C10M159/12



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95193624.7

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1120852C

[22] 申请日 1995.5.25 [21] 申请号 95193624.7

[30] 优先权

[32] 1994. 6. 17 [33] US [31] 08/261,554

[86] 国际申请 PCT/US95/06428 1995. 5. 25

[87] 国际公布 WO95/35328 英 1995. 12. 28

[85] 进入国家阶段日期 1996. 12. 16

[71] 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 J·V·库苏马诺

D·C·丹克沃斯 W·D·狄亚纳

W·B·艾克斯特罗姆

J·I·埃莫特 K·R·格尔达

A·古逊里兹 J·E·斯塔纳特

W·A·萨勒 S·苏施马

[56] 参考文献

EP148592 1985.07.17 C08F8/00

US4713188 1987.12.15 C10M129/00

审查员 曹玉荣

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 32 页

[54] 发明名称 由重质多胺衍生的润滑油分散剂

[57] 摘要

具有式 -CO - YR³ 其中 Y 是 O 或 S 和 R³ 是 H, 烃基或取代的烃基的官能基的官能化烃用重质多胺或用重质多胺和第二种胺衍生以获得含酰胺产品。烃选自烃化合物和烃聚合物。官能化烃能通过烃与一氧化碳和亲核捕集试剂反应来制备。重质多胺是含少量低级多胺低聚物如四亚乙基五胺和五亚乙基六胺和主要含有大于 6 个氮原子和更长支链的低聚物的混合物。该含酰胺的产品可在燃料和润滑油中用作添加剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1.一种具有式 $-\text{CO}-\text{Y}-\text{R}^3$ 的官能基的官能化烃与重质多胺或重质多胺和第二种胺反应的含酰胺产品, 式中 Y 是 O 或 S 和 R^3 是 H、烃基或取代的烃基, 其中所述重质多胺每分子平均有至少 7 个氮且当量重量为每当量伯胺 120~160 克, 其中所述官能基的大部分被转化成酰胺基, 所述重质多胺非必要包括小于 1wt% 的五胺以及更低级多胺和小于 25wt% 的六胺, 其中第二种胺是 $\text{N}_2\sim\text{N}_6$ 多胺或其混合物。

2.按照权利要求 1 的产品, 其中在官能化之前, 烃包括一种烃聚合物。

3.按照权利要求 2 的产品, 其中烃聚合物包括乙烯- α -烯烃共聚物。

4.按照权利要求 1 的产品, 其中官能化后的烃有平均至多 2 个官能基。

5.按照权利要求 1 的产品, 其中至少 50mole% 的官能基连到烃骨架的叔碳原子上。

6.按照权利要求 1 的产品, 其中第二种胺包括一种 $\text{N}_2\sim\text{N}_6$ 多胺。

7.按照权利要求 1 的产品, 其中重质多胺包括至少 28wt.% 的氮。

8.按照权利要求 1 的产品, 其中重质多胺当量重量为每当量件胺 125~140 克。

9.一种制备含酰胺产品的方法, 该方法包括将具有式 $-\text{CO}-\text{Y}-\text{R}^3$ 的官能基的官能化烃用重质多胺或重质多胺和第二种胺在能有效生成衍生产品的量和条件下衍生的步骤, 式中 Y 是 O 或 S 和 R^3 是 H、烃基或取代的烃基, 该衍生产品中至少 80% 的官能基转化成酰胺基, 其中所述重质多胺每分子平均有至少 7 个氮且当量重量为每当量伯胺 120~160 克, 其中第二种胺是 $\text{N}_2\sim\text{N}_6$ 多胺或其混合物。

10.按照权利要求 9 的方法, 进一步包括通过在至少一种哈梅特酸度小于 -7 的酸催化剂存在下, 至少一种有至少一个碳-碳双键的烃, 一氧化碳和选自由水、含羟基化合物和含硫醇化合物组成的组中的亲

核捕集试剂反应制备官能化烃，该反应无须在过渡金属催化剂上进行。

11.按照权利要求 10 的方法，其中亲核捕集试剂的 Pka 小于 12。

12.按照权利要求 9 或 10 的方法，其中至少 50mole% 的官能基连到烃骨架的叔碳原子上。

13.按照权利要求 9 的方法，其中在官能化之前，烃包括一种烃聚合物。

14.按照权利要求 9 的方法，其中官能化烃与重质多胺和第二种胺反应，其中第二种胺包括每分子有 2 到 6 个碳原子和 1 到 3 个氨基的轻质胺，至少一个氨基是伯氨基，和衍生的产品的酰胺基包括重质酰胺基和轻质酰胺基。

15.按照权利要求 14 的方法，其中衍生步骤包括 (A) 首先官能化烃与重质多胺在量和条件能有效地生成部分衍生的产品下反应，其中至少 85% 但小于全部的官能基被转化成重质酰胺基和 (B) 然后部分衍生后的产品与过量的轻质胺在能有效地转化基本上所有剩余官能基成轻质酰胺基的条件下反应。

16.一种润滑油组合物，包括一种基础油和权利要求 1-8 任一项的产品。

17.一种润滑油组合物，包括一种基础油和可用权利要求 9 到 15 任一项的方法获得的产品。

由重质多胺衍生的润滑油分散剂

交叉参考

本申请与所有都在 1994 年 6 月 17 递交的下列申请有关： USSN 261507 ， “ Amidation of Ester Functionalized Polymers ; USSN 261559 ， Batch Koch Carbonylation Process ” ,USSN 261534, “ Derivatives of Polyamines With One Primary Amine and Secondary or Tertiary Amines ” ,USSN 261560, “ Continuous Process for Production of Functionalized Olefins ” ,USSN 261557, “ Prestripped Polymer Used to Improve Koch Reaction ” , and UUSN 261558, Functionalized Additives Useful In Two-Cycle Engines ” 。所有这些申请都含有其题目所示的有关主题。

发明领域

本发明涉及含烃基酰胺的分散添加剂，烃基酰胺包括由官能化的烃聚合物与重质多胺反应（例如，衍生）制得的聚酰胺和由官能化烃化合物与重质多胺反应制得的非聚酰胺。用在本文中的“重质多胺”是基本不含五胺、含少量六胺的胺的轻质低聚物的混合物，且主要是有大于 6 个氮原子和更多支链的低聚物的混合物。使用重质多胺比使用现有技术胺能将更大量的氮并入到分散剂分子中。公开于本文中的烃基酰胺分散剂可在燃料油和润滑油中用作添加剂。

术语“烃”用于本文是指含氢和碳的聚合和非聚合组分。聚合组分包括由许多小而简单的化学单元形成的比较大的分子。烃聚合物含主要由氢和碳形成的单元。当仅仅几个这类单元相联时，所得的组分有时称为低聚物。非聚合组分通常是有均匀性质如分子量的化合物，而聚合物是由平均性质定义的；例如数均分子量（ M_n ），虽然该术语可用于聚合和非聚合组分。用于本文时，术语烃包括分别由均匀性质表征的化合物的混合物。

在本领域低聚物与低分子量聚合物没有“明确界线”。低聚物和化合物之间甚或聚合物和化合物之间也不是总能清楚区别开来。但当用于本文时，术语“烃聚合物”指具有 M_n 至少 500 的烃组分和术语“烃化合物”指具有 M_n 小于 500 的烃组分（包括低聚物）。

烃反应生成含羧基的组分及其衍生成。羧基的通式为 $-CO-OR$ ，其中 R 可为 H，烃基，或取代的烃基。相当的硫代羧基也可使用。

发明的背景技术

CA - A - 2110654 公开了用胺将科赫（Koch）反应官能化的聚合物的酰胺化（衍生化）。

聚链烯基琥珀酸亚胺是一类广泛使用的润滑剂和燃料的分散剂。它们通过，例如，聚异丁烯与马来酐反应以生成聚异丁烯基-琥珀酐，然后与亚乙基胺缩合反应来制备。适合用于润滑剂和燃料的琥珀酰亚胺公开在例如，US - A - 3172892，US - A - 4234435，US - A - 5137980，和 EP - A1 - 565285。

使用多于一种胺制备的聚琥珀酰亚胺也被作了公开。US - A - 4735736 公开了聚合的粘度指数改进分散添加剂，通过已用酸残基（例如，马来酐）接枝的烃聚合物与一种多胺反应，随后与氨或单胺反应来制备。US - A - 4219432 公开了稳定的聚合分散添加剂，它们基本上是饱和的乙烯共聚物，所述共聚物在游离基引发剂存在下用烯属不饱和和二元酸接枝，随后与仅有一个伯氨基的叔氨基-胺部分反应，然后与 α ， ω -伯二胺完全反应，然后与有机酸的酐反应。

EP - A1 - 475609 公开了“重质多胺”的用途，该重质多胺是由 Union Carbide Co 以牌号 Polyamine HPA - X 出售的多亚乙基胺的混合物。

US - A - 5230714 公开了由亚烷基多胺混合物衍生的“多胺塔底物”的用途。“多胺塔底物”被表征为有小于 2wt%，通常小于 1wt% 的沸点低于 200 °C 的物料。对亚乙基多胺塔底物，该塔底物被公开含小于约 2wt% 二亚乙基三胺（DETA）或三亚乙基四胺（TETA）。Dow Chemical Company，牌号为“E - 100”的这类亚乙基多胺的典型试样被公开有 33.15wt% 的氮且气相色谱分析表明它含 93% “Light Ends”

(DETA), 0.72%TETA, 21.74%四亚乙基五胺和76.61%五亚乙基六胺和更高者(以重量表示)。

US - A - 4938881 类似地公开了“多胺塔底物”的用途。

US - A - 5164101 公开了多胺的聚异丁烯基琥珀酰亚胺, 其中多胺有一个具体的结构式。

US - A - 5114435 公开了由多亚烷基琥珀酸或酐与一个具体结构式的多亚烷基多胺反应制得的多亚烷基琥珀酰亚胺。六亚乙基七胺被公开是一个适宜的胺。

US - A - 4927551 公开了与 Dow E100 重质多胺(重均分子量(“Mw”) = 303, 由 Dow Chemical Company 商购)反应的聚丁烯基琥珀酸酐。

US - A - 5241003 公开了由有具体分子式的胺衍生的琥珀酰亚胺。各种适宜的低成本多亚乙基多胺混合物可商购各种商牌名如“Polyamine H”, “Polyamine 400”, “Dow Polyamine E-100”和“Dow S-1107”。

US - A - 4, 713, 188 公开了用环碳酸酯处理烃取代酰胺改进了其润滑油分散性能。用来制备烃基取代酰胺的多胺优选为有2~约12个胺氮原子和2~约40碳原子的多胺。公开了胺混合物, 例如通过氮丙啶聚合或二氯乙烯和氮的反应制备的四乙五胺既有高级胺也有低级胺, 例如三乙四胺, 取代的哌嗪和五乙六胺, 但该组合主要为四乙五胺且整个胺组合物的经验式接近于四乙五胺的分子式。

US - A - 4, 732, 942 公开了有改进分散性的润滑油组合物, 包括乙烯-丙烯共聚物, 接枝在其上的是非环酸二聚体, 其游离的羧基随后被酰胺化, 优选用二亚乙基三胺。五乙六胺被公开为是适合的胺, 但更高级胺的混合物未公开。

GB - A - 2231873 公开可用作润滑油添加剂的油溶性分散剂, 以聚烯烃取代的二羧酸衍生物为基。二羧酸基与聚烯烃取代基的摩尔当量比小于1.3。该产品进一步与胺, 优选四乙五胺和五乙六胺反应。它公开道这些产品的工业来源(它们通常为操作方便而使用), 通常含不同多胺的混合物, 以一种或多种产品为主。缩为 HEPA 的较高级亚乙基多胺

被公开并用在一个实施例中。

US - A - 3, 803, 087 公开了乙烯 - 丙烯酸 - 丙烯酸酐与 2 - 二 - 乙基氨基乙醇的反应产物。该产物作为润滑油分散剂的用途未公开。

发明内容

本发明涉及一种具有式 $-\text{CO}-\text{Y}-\text{R}^3$ 的官能基的官能化烃与重质多胺或重质多胺和第二种胺反应的含酰胺产品，式中 Y 是 O 或 S 和 R^3 是 H、烃基或取代的烃基。

本发明还涉及一种制备含酰胺产品的方法，该方法包括将具有式 $-\text{CO}-\text{Y}-\text{R}^3$ 的官能基的官能化后的烃用重质多胺或重质多胺和第二种胺在能有效生成衍生产品的量和条件下衍生的步骤，式中 Y 是 O 或 S 和 R^3 是 H、烃基或取代的烃基，该衍生产品中大部分官能基转化成酰胺基。

本发明也涉及用重质多胺或用重质多胺或第二个胺衍生的官能化烃制备的分散剂。本发明也涉及官能化烃，它是通过与多胺反应以含至少一个 $-\text{CO}-$ 重质多胺基（例如，至少一个重质酰胺基）而衍生的。

本发明优选的实施方案包括：

如上所述的烃其中所述烃包括烃聚合物；如上所述的烃其中所述烃包括烃化合物；如上所述的官能化烃其中所述官能化烃有平均至多两个官能基；如上所述的官能化烃聚合物其中至少 50mole % 的官能基被连到叔碳原子上（即至少 50mole % 的官能基是新）；如上所述的官能化烃其中所述官能化烃衍生自烃聚合物，优选乙烯/ α -烯烃共聚物；润滑油或润滑油添加剂成套配方形式的含油组合物（包括如上所述的衍生烃和基础油）；如上所述的含酰胺产品（例如，衍生、官能化的烃）其中所述多胺当量重量为每当量伯胺 120 - 160 克和含至少 28wt.% 氮；上述的含酰胺产品其中所述多胺每分子平均至少 7 个氮原子和当量重量为每当量伯胺 125 - 140 克；上述的含酰胺产品其中所述多胺包括小于 1wt.% 五胺和低级多胺和小于 25wt.% 六胺；上述含酰胺产品其中所述多胺基本上不包括氧；和上述含酰胺产品在 2 冲程发动机油中的用途。

在本发明方法的一个优选的实施方案中，该方法进一步包括通过在

至少一种哈梅特酸度小于 -7 的酸催化剂存在下, 至少一种有至少一个碳-碳双键的烃, 一氧化碳和选自由水、含羟基化合物和含硫醇化合物组成的组中的亲核捕集试剂反应制备官能化烃, 该反应无须在过渡金属催化剂上进行; 任选其中亲核捕集试剂的 P_{ka} 小于 12。

在本方法另一个优选实施方案中, 第二种胺包括每分子有 2 到 6 个碳原子和 1 到 3 个氨基的轻质胺, 至少一个氨基是伯氨基和衍生步骤包括 (A) 首先官能化烃与重质多胺在量和条件能有效地生成部分衍生的产品下反应, 其中至少 85% 但小于全部的官能基被转化成重质酰胺基和 (B) 然后部分衍生后的产品与过量的轻质胺在条件能有效地转化基本上所有剩余官能基成轻质酰胺基下反应。

本发明涉及分散剂添加剂, 包括由官能化烃聚合物或官能化烃化合物与“重质多胺”反应(例如衍生)制得的烃基酰胺。本文中所指的“重质多胺”是胺, 特别是亚烷基胺的轻质低聚物的混合物, 基本不含五胺, 含少量六胺, 但主要带大于 6 个氮和更多支链的低聚物的混合物。公开在本文中的烃基酰胺分散剂在燃料和润滑油中是有用的添加剂。烃(例如, 烃聚合物或烃化合物)使用 Koch 反应官能化和使用“重质多胺”衍生化。

本发明包括官能化的烃, 所述烃包括 M_n 小于 500 官能化成含至少一个式 $-CO-Y-R^3$ 的烃化合物其中 Y 是 O 或 S; R^3 是芳基或取代的烃基, 优选芳基或取代的芳基, 和 $-Y-R^3$ 衍生自 P_{Ka} 为 12 或小于 12 的 $H-Y-R^3$; 和任选其中至少 50mole% 的官能基连到叔碳原子(即至少 50mole% 的官能基是新); 和制备这类官能化烃的方法。

另外也公开了衍生化的烃分散剂, 它们是 (1) 一种烃, 包括 M_n 小于 500 官能化成含至少一个式 $-CO-Y-R^3$ 官能基的烃化合物其中 Y 是 O 或 S; R^3 是 H, 烃或取代的烃基, 优选芳基或取代的芳基, 和任选地, 其中至少 50mole% 官能化基连到叔碳原子上; 和 (2) 一种亲核反应试剂的反应产物; 其中至少 80% 的最初在官能化烃中的官能基被衍生化。

术语重质多胺用于本文时指每分子含大于 6 个氮原子但优选每分子含 7 个或 7 个以上氮和每分子带 2 个或 2 个以上伯胺的多胺低聚物。重

质多胺包括全部氮大于 28wt.% (例如>32wt%) 和当量重量为每当量伯胺基 120 - 160 克。工业分散剂是基于羧酸部分与多胺如每分子带 5 个氮原子的四乙五胺 (TEPA) 的反应。工业 TEPA 是蒸馏物且也含带 3 个或 4 个氮的低聚物。通常称为 PAM 的其它工业多胺含亚乙基胺的混合物其中 TEPA 和五乙六胺 (PEHA) 是多胺的主要部分。典型的 PAM 可从供应商如 Dow Chemical Company 以商标名 E - 100 或从 Union Carbide Company 以 HPA - X 商购。该混合物通常由小于 1.0wt% 低分子量胺, 10 - 15wt.% TEPA, 40 - 50wt.% PEHA 和平衡量六乙七胺 (HEHA) 和更高的低聚物。典型的 PAM 每克有 8.7 - 8.9 毫当量伯胺 (当量重量为每当量伯胺 115 - 112 克) 和总氮含量 33 - 34wt.%。

已经发现基本上不含 TEPA 且仅含少量 PEHA 而主要含带大于 6 个氮且有更长支链的 PAM 低聚物较重馏分生产的分散剂与由常规的工业 PAM 在类似条件下获得具有相同烃或聚合物骨架的产品相比具有改进的分散性。这些重质多胺组分之一例子是从 Dow Chemical Company 商购的商品名为 polyamine HA - 2。

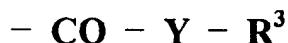
HA - 2 是通过蒸出所有低沸点亚乙基胺低聚物 (轻端物), 包括 TEPA 而制得。TEPA 含量小于 1wt.%。在混合物中仅有少量 PEHA, 小于 25wt.%, 通常 5 - 15wt.%。余下为带有更大支化度的较高氮含量低聚物。重质多胺优选基本不含氧。

HA - 2 通常分析伯氮值为每克多胺有 7.8 毫当量 (meq) (例如 7.7-7.8) 的伯胺。它可换算成每当量的当量重量 (EW) 为 128 克 (g/eq)。总氮含量小于 3.2 - 33.0wt.%。工业 PAM 公析每克 PAM 为 8.7 - 8.9meq 伯胺和氮含量 33 - 34wt.%。

本发明使用“重质”多胺 (它主要含大于六胺的低聚物) 以制备分散剂, 这些分散剂较由含低分子量胺低聚物的常规 PAM 制得的分散剂好。

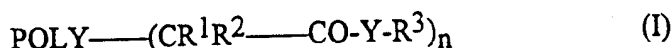
本发明的详细描述

本发明涉及使用重质多胺或重质多胺和第二种胺对官能化烃基衍生化 (酰胺化), 其中烃是烃化合物 (即 $M_n < 500$ 的烃) 或烃聚合物 (即 $M_n \geq 500$ 的烃), 官能化用下式表示



其中 Y 是 O 或 S 和 R³ 是 H, 烃或取代的烃, 和任选地, 至少 50mole % 官能基连到聚合物骨架的叔碳原子上 (即至少 50mole % 的官能基是新取代官能基)。R³ 优选芳基或取代烃基且更优选芳基或取代芳基。

这样, 在本发明一个实施方案中, 官能化烃聚合物可用下式表示:



其中 POLY 是衍生自烃聚合物的骨架, n 是大于 0 的数, R¹ 和 R² 彼此独立地为 H 或烃基, 条件是 R¹ 和 R² 选择应使得在至少 50mole % - CR¹R² - 中 R¹ 和 R² 不同时为 H (即至少 50mole % - CO - Y - R³ 基是“新”基); 和 R³ 定义同上。类似地, 官能化烃化合物可用在式 (1) 中用 HYDROCARB 代替 POLY 表示, HYDROCARB 表示衍生自烃化合物的骨架。

这样, 在官能化之前烃也可包括烃聚合物。此外, 至少 50mole % 官能基可连到烃骨架的叔碳上。

用于本文的术语“烃基”表示有直接连到分子余下部分的碳原子和以烃特征为主的烃基且包括聚烃基。这类基团包括: 脂肪, (例如烷基或链烯基), 环脂肪 (例如, 环烷基或环烯基), 芳族, 脂肪和环脂肪取代的芳族, 芳族取代的脂肪和环脂肪基, 等, 以及环基其中环经过分子的另一部分完成 (即两个所示的取代基可一起形成环基)。含芳族的烃基广义地在本文称为“芳基”。烃基可含非烃取代基 (例如卤代, 羟基, 烷氧基, 烷氧羰基, 硝基, 烷基磺酰基) 或杂基, 只要它们不改变该基团以烃为主的特性。

通常, 在烃基基团中每 10 个碳原子有不大于 3 个取代基或杂原子且优选不大于 1 个。

聚烃基是衍生自烃聚合物的基团, 烃聚合物可被取代和/或含杂原子, 只要它们在性质仍以烃为主。

相反用于本文的术语“取代的烃基”表示有直接连到分子其余部分的碳原子的基团, 其中由于非烃取代基如在描述“烃基”中描述的那些取代基, 或杂基的存在, 该基团不以烃特性占主导。任何含芳族基的取

代烃基广义地在本文称为“取代的芳基”。

官能化的烃（即官能化烃化合物或官能化烃聚合物）可衍生自包括非芳族碳-碳双键，也称为烯属不饱和键或乙烯双键的烃。烃在该双键处经 Koch 反应官能化以形成羧酸、羧酸酯、硫代酸或硫代酯。

在本发明中实施的 Koch 方法中，有至少一个乙烯双键的烃与酸催化剂和一氧化碳在亲核试剂如水或醇存在下接触。酸催化剂优选是典型的 Broensted 酸或 Lewis 酸催化剂。这些催化剂可与在先有技术中描述的过渡金属催化剂区别开来。

Koch 反应，当用于本发明时，可获得官能化聚合物的良好的产率，甚至 90mole % 或更大。

在通式 (I) 中，POLY 代表烃聚合物骨架。Mn 可用可获得的方法如凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量。POLY 通常衍生自不饱和聚合物。
烃

用于本发明中的烃是含至少一个碳-碳双键（烯烃或乙烯不饱和）的烃化合物和烃聚合物。这样每分子（如每聚合物链）的官能基最大数由每分子双键数来限制。这类烃已发现对 Koch 机理可接受以使用本发明催化剂和亲核捕集试剂生成羧酸或其衍生物。

在本发明中可用的烃聚合物包括聚烯烃包括均聚物，共聚物（与互聚物 (interpolymer) 可互用）和混合物。均聚物和互聚物包括由有 2 到 16 个碳原子，通常为 2 到 6 个碳原子的可聚合烯烃衍生的。特别优选使用有机金属配位化合物制备的 α -烯烃聚合物。特别优选的一类聚合物是乙烯- α -烯烃共聚物如在 US - A - 5017299 中公开的。聚合物不饱和键可在端位、内部或两者。优选的聚合物有端位不键和，优选高度端位不饱和。端位不饱和是由位于聚合物中的最后一个单体单元提供的。不饱和可位于该端位单体单元任何地方。端烯基包括亚乙烯基不饱和， $R^a R^b C = CH_2$ ；三取代烯烃不饱和度， $R^a R^b C = CR^c H$ ；乙烯不饱和， $R^a HC = CH_2$ ；1, 2-二取代端不饱和， $R^a HC = CHR^b$ ；和四取代端不饱和， $R^a R^b C = CR^c R^d$ 。R^a 和 R^b 至少一个是本发明的聚合基团，和余下的 R^b，R^c 和 R^d 是同上述 R¹，R² 和 R³ 定义的烃基。

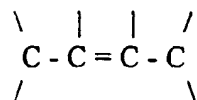
低分子量聚合物，在本文中也称为分散剂范围分子量聚合物，是

Mn 小于 200000，优选 500 到 20000（例如 1000 到 200000），更优选 1500 到 10000（例如 2000 到 8000）和最优选 1500 到 5000 的聚合物。数均分子量用汽相渗透压测定法来测定。低分子量聚合物在形成润滑添加剂用分散剂是有用的。

中等分子量聚合物的 Mn 为从 20000 到 200000，优选 25000 到 100000 和更优选从 25000 到 80000 且对润滑油组合物粘度指数改进剂、粘合涂料，增稠剂和密封剂是有用的。中等 Mn 可用膜渗透压测定法来测定。

较高分子量材料的 Mn 大于约 200000 且能达到 15000000，具体实施方案为 300000 到 10000000 和更具体为 500000 到 2000000。这些聚合物在聚合组合物和掺混物包括弹性体组合物中是有用的。Mn 为 20000 到 15000000 的较高分子量材料用带用校准的凝胶渗透色谱法或光散射法测定。比值 Mw/Mn，称为分子量分布（“MWD”）不是关键的。但通常优选最小 Mw/Mn 值为约 1.1 - 2.0，通常为 1.1 到约 4。

烯烃单体是优选的可聚合端烯烃；即在它们的结构中存在基团 - R - C = CH₂，其中 R 是 H 或烃基。但在它们结构中存在下式基团的可聚合的内烯烃单体（有时在专利文献中称为中间烯烃）也可用来生成聚链烯烃：



当使用内烯烃单体时，它们通常与端烯烃一起生产聚链烯烃（它们为互聚物）。对于本发明，可划分为端烯烃和内烯烃两类特定的聚合后的烯烃单体将视为端烯烃。这样戊二烯 - 1, 3（即戊间二烯）被视为端烯烃。

用于本文时，“烃聚合物”包括含非烃取代基的聚合物（例如，聚链烯烃），如低级烷氧基（低级 = 1 到 7 个碳原子），低级烷硫基，羟基，巯基和羰基，其中非烃基团基本上不受本发明的官能化和衍生化反应的影响。这类取代基通常不超过烃聚合物（例如聚链烯烃）总重量的约 10wt.%。

聚链烯烃可包括芳基和环脂肪基如由可聚合环烯烃或环脂肪取代的

可聚丙烯酸类烯烃获得的。通常优选聚链烯烃无芳基和环脂肪基（但二烯苯乙烯互聚物例外）。进一步优选的聚链烯烃衍生自 2 到 16 个碳原子端烯烃的均聚物和共聚物。该进一步优选附有条件：虽然端烯烃共聚物通常是优选的，但任选含至多 40 % 衍生自有至多 16 个碳原子的内烯烃的聚合物单元也在优选的基团之内。更优选的一类聚链烯选自有 2 到 6 个碳原子，更优选有 2 到 4 个碳原子的端烯烃的均聚物和互聚物。但另一类优选的聚链烯是后者，更优选任选含至多 25 % 衍生自有至多 6 个碳原子的内烯烃的聚合物单元的聚链烯烃。

可用来按常规公知聚合方法制备聚链烯烃的端和内烯烃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；等；丙烯四聚体；二异丁烯；异丁烯三聚体；丁烯-1, 2；丁烯-1, 3；戊二烯-1, 2；戊二烯-1, 3；等。聚链烯烃的具体例子包括聚丙烯，聚丁烯，乙烯/丙烯共聚物，使用上述非共轭二烯的乙烯/丁烯共聚物，丙烯/丁烯共聚物，苯乙烯/异丁烯共聚物，异丁烯/丁二烯-1, 3 共聚物等，和异丁烯/苯乙烯/戊间二烯的三元共聚物和 80 % 乙烯和 20 % 丙烯的共聚物。聚链烯烃有用来源是在路易斯酸催化剂如三氯化铝或三氟化硼存在下聚合丁烯含量约 35 ~ 75wt % 和异丁烯含量约 30 ~ 60wt % 的 C₄ 炼厂料流获得的聚（异丁烯）。在 WO - A - 9413714 描述的高分子量聚正丁烯也是有用的。用于制备聚正丁烯的优选单体来源是石油原料如 Raffinate II。这些原料公开在先有技术如 US - A - 4952739 中。

乙烯/ α -烯烃共聚物

优选的共聚物是乙烯和至少一种式 $\text{H}_2\text{C} = \text{CHR}^4$ 的 α -烯烃的聚合物其中 R^4 是包括 1 到 18 个碳原子的直链或支链烷基和其中聚合物含高度端亚乙烯基不饱和。在上式中优选 R^4 是有 1 到 8 个碳原子的烷基，更优选有 1 - 2 个碳原子的烷基。因此，在本发明中与乙烯可共聚的单体包括丙烯，1-丁烯，己烯-1，辛烯-1 等，和它们的混合物（例如丙烯和 1-丁烯的混合物等）。优选的聚合物是乙烯和丙烯和乙烯和丁烯-1 的共聚物。

共聚物包括含衍生自非共轭二烯如二环戊二烯，1, 4-己二烯和亚乙基降冰片烯及本领域公知的其它二烯的单元的三元聚物。

所用聚合物乙烯摩尔含量优选在 20 和 80 % 之间, 更优选在 30 和 70 % 之间。当丁烯 - 1 用作与乙烯共聚单体时, 这类共聚物的乙烯含量最优选在 20 和 45wt.% 之间, 虽然可有或高或低的乙烯含量。最优选的乙烯 - 丁烯 - 1 共聚物公开在 WO - A - 9419436 中。制备低分子量乙烯/ α - 烯烃共聚物的优选方法描述在 WO - A - 9413715 中。

用作分散剂前体数均分子量优选的范围是 500 到 10000, 优选 1000 到 8000 (例如从 1500 到 5000), 最优选从 2500 到 6000。这类测定的方便的方法是粒度排斥色谱法 (也称为凝胶渗透色谱法), 该方法附加提供分子量分布信息。这类聚合物通常特性粘度 (在 135 °C 下于 1, 2, 3, 4 - 四氢化萘中测定的) 在 0.025 和 0.6dl/g 之间, 优选在 0.05 和 0.5dl/g 之间, 最优选在 0.075 和 0.4dl/g 之间。

优选的乙烯/ α - 烯烃聚合物的进一步特征在于高达 95 % 和更多的聚合物链具有端亚乙烯基型不饱和。这样这类聚合物的一端将有式 $\text{POLY} - \text{C}(\text{R}^{11}) = \text{CH}_2$ 其中 R^{11} 是 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ 烷基, 优选 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷基和更优选甲基或乙基和其中 POLY 代表聚合物链。少量聚合物链含端乙烯不饱和即 $\text{POLY} - \text{CH} = \text{CH}_2$ 和部分聚合物可含内单不饱和如 $\text{POLY} - \text{CH} = \text{CH}(\text{R}^{11})$ 其中 R^{11} 定义同上。

优选的乙烯/ α - 烯烃聚合物包括聚合物链, 其中至少 30 % 具有端亚乙烯基不饱和。优选至少 50 %, 更优选至少 60 % 和最优选至少 75 % (例如 75 到 98 %) 这类聚合物链呈现端亚乙烯基不饱和。呈现端亚乙烯基不饱和聚合物链的百分比可用 FTIR 分光镜分析法, 滴定法, HNMR 或 C - 13NMR 法来测定。

另一类优选的聚合物是 α - 烯烃聚合物; 即式 $\text{H}_2\text{C} = \text{CHR}^4$ 的 α - 烯烃的均聚物和两个或多个式 $\text{H}_2\text{C} = \text{CHR}^4$ 的烯烃的互聚物其中 R^4 定义同上。优选的 α - 烯烃单体是丁烯 - 1 和丙烯和优选的 α - 烯烃聚合物是聚丙烯, 聚丁烯 - 1 和丁烯 - 1 - 丙烯共聚物 (例如有 5 到 40mole % 丙烯的丁烯 - 1 - 丙烯共聚物)。优选的 α - 烯烃聚合物包括具有高度端不饱和聚合物链的聚合物; 即至少 30 %, 优选至少 50 %, 更优选至少 60 % 和最优选 75 % (例如 75 到 98 %) 的链具有端亚乙烯基不饱和。

聚合物可通过在金属茂催化剂体系 (包括至少一种金属茂 (例如环

戊二烯基过渡金属化合物)) 和活化剂如铝恶烷存在下聚合包括相应单体的单体混合物(例如乙烯与其它单体如 α -烯烃, 优选有3到4个碳原子)。共聚单体的含量可通过选择金属茂催化剂组分和通过控制单体的分压来控制。

用于本发明的聚合物可包括嵌段和标记共聚物, 由包括至少一种共轭二烯的与至少一种单乙烯基芳族单体, 优选苯乙烯获得。这类聚合物不应完全氢化以使得聚合物组分含烯烃双键, 优选每分子至少一个双键。本发明也可包括星形聚合物如公开在专利如 US - A - 5070131; 4108945; 3711406 和 5049204。

烃化合物

在本发明中有用的烃化合物包括有5~30个碳原子, 优选有10~35个碳原子的直链或支链单一和二烯烃。适宜的单烯烃包括链烯烃如十二烯-1, 2-丙基壬烯-1, 十四烯-1, 十四烯-7, 5, 9, 13-三甲基十四烯-1, 十八烯-1, 十八烯-9和二十二烯-1。适宜的二烯烃的示例为1, 15-十六碳二烯和2, 19-二甲基-1, 19-二十碳二烯。C₃-C₁₂烯烃, 优选C₃-C₈烯烃, α -烯烃和内烯烃二者的低聚物也是有用的如五异丁烯, 丙烯四聚体, 丙烯八聚体, 和1-癸烯三聚体。适宜的低聚物也包括丁烯-1的低聚物(例如八聚物, 七聚物, 六聚物, 五聚物等和它们的混合物)和丁烯-1与乙烯的共低聚物。

官能化烃

烃可用任何适宜的官能化化学法如通过烃与不饱和羧酸化合物在热“烯”条件下或在自由基引发剂存在下反应, 官能化成含-CO-Y-R₃基团。烃优选通过公开在 CA - A - 2110654 经 Koch 反应羰基化来官能化。

参见式(I), 字母n为大于0且代表官能度(F)或每个烃链(即每个聚合物链或当HYDROCARB代替式(I)中POLY时, 每个烃化合物分子链)的官能基平均数。这样, 官能度可表达为每“烃摩尔”官能基的摩尔平均数。应当理解术语“烃摩尔”既包括官能化也包括未官能化烃, 因而虽然F等于式(I)的n但官能化烃将包括无官能基的分

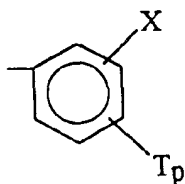
子。n 具体优选的实施方案包括 $1 > n > 0$ ； $2 > n > 1$ ；和 $n > 2$ 。n 可用 C-13NMR 测定。对所希望的性能所需官能基最佳数通常随烃数均分子量增加而增大。n 的最大值将将由未官能化烃或聚合物中每烃链的双键数决定。

在具体和优选的实施方案中，“离去基” ($-YR^3$) PKa 小于或等于 12，优选小于 10 和更优选小于 8。PKa 由在水中的相应酸 $HY-R^3$ 在室温下确定。当离去基是一个简单酸或烷基酯时，官能化烃是很稳定的特别是当新取代%增加时。

用于本发明的“新”官能化烃通常比异结构更稳定。在优选的实施方案中，烃可以至少 50，优选至少 60，更优选至少 80mole % 新官能化。聚合物可大于 90 或 99 或甚至 100mole % 新。

在式 (I) 定义的烃的一个优选组分中，Y 是 O (氧)， R^1 和 R^2 可相同或不同且选自 H，烃基和聚合基。在另一个优选实施方案中，Y 是 O 或 S， R^1 和 R^2 可相同或不同且选自 H，烃基，取代烃基和聚合基团，和 R^3 选自芳基和取代烃基，或选自芳基和取代的芳基。该实施方案通常对用本发明重质胺衍生化更活泼，特别当 R^3 取代基含吸电子原子时。现已发现在该实施方案中，优选的离去基团， $-YR^3$ 有一个相应的酸性物 HYR^3 ，其 PKa 小于 12，优选小于 10 和更优选 8 或更小。PKa 值通常为 5 ~ 12，优选 6 ~ 10 和最优选 6 ~ 8。离去基团的 PKa 决定了体系与衍生化合物反应制备衍生生产物的难易程度。

在一个特别优选的组分中， R^3 用下式表示：



其中 X 可相同或不同为吸电子取代基，T 可相同或不同，代表非吸电子取代基 (例如供电子) 和 m 和 p 为 0 ~ 5 且 m 和 p 之和为 0 ~ 5。在一个特别优选的实施方案中，X 选自卤素，优选 F 或 Cl, CF_3 , 氨基和硝基和 $p = 0$ 。优选 R^3 衍生自 2, 4-二氯苯酚。

本发明组分包括衍生烃，它是 Koch 官能化烃和衍生化合物 (例如重

质胺) 的反应产物。衍生化烃或聚合物通常含至少一个酰胺基。对具体最终用途的适宜性可通过适当选择用于下面将讨论的衍生化烃中的分子量和官能度来改进。

Koch 反应可控制不饱和烃(例如不饱和烃化合物和聚合物)的官能化。当碳-碳双键的 2 个碳被至少一个氢取代时, 它将获得“异”官能基, 即式 I 中 R^1 和 R^2 之一是 H。当双键的碳被全部用烷基取代时, 它将获得新官能基, 即式 I 中 R^1 或 R^2 皆是非氢基。

用可获得端不饱和链方法制得的烃可按本发明的 Koch 反应官能化成比较高的产率。现已发现新酸官能化烃(例如新酸官能化烃聚合物)能衍生成比较高产率。

Koch 方法也使用比较便宜的物料即在比较低的温度和压力下的一氧化碳。另外, 当用重质胺衍生 Koch 官能化烃后离去基化合物 HYR^3 可除去或再循环。

本发明衍生化烃可用作润滑剂添加剂如分散剂, 粘度改进剂和多功能粘度改进剂。本发明包括含上述衍生化烃的含油组合物。这类组合物包括润滑油组合物和浓缩物。

官能化烃的方法包括催化反应混合物:

- (a) 至少一种烃;
- (b) 一氧化碳,
- (c) 至少一种酸催化剂, 和
- (d) 亲核捕集试剂, 选自水, 含羟基化合物和含硫醇化合物, 反应在 a) 不使用过渡金属化催化剂; 或 b) 用至少一种哈梅特酸度小于 -7 的酸催化剂; 或 c) 其中官能基在至少 40mole % 乙烯双键处形成; 或 d) 其中亲核捕集试剂 Pka 小于 12。

本方法涉及有至少一个乙烯双键经 Koch 机理反应的烃以生成含羰基或含硫醇羰基的烃, 它可随后被衍生化。烃与一氧化碳在酸催化剂或优选与亲核捕集试剂配合的催化剂存在下反应。优选的催化剂是 BF_3 和优选的催化剂配合物包括 $BF_3 \cdot H_2O$ 和与 2, 4-二氯苯酚配合的 BF_3 。原料烃与一氧化碳在不饱和处反应以生成或为异-或为新-酰基再与亲核试剂例如与水, 醇(优选取代的酚)或硫醇反应分别生成羧酸,

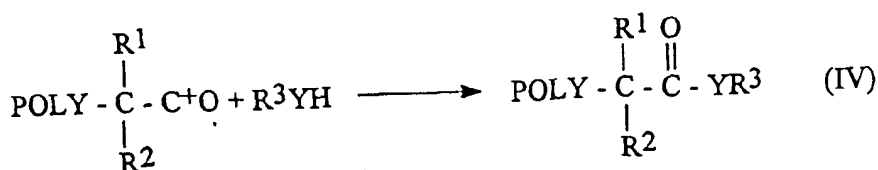
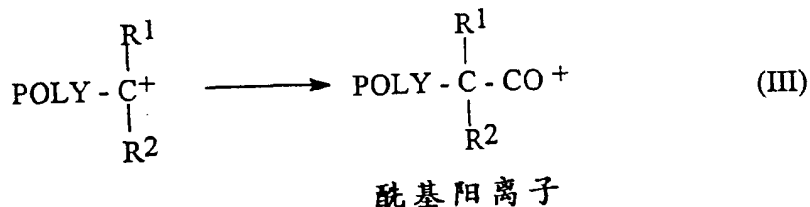
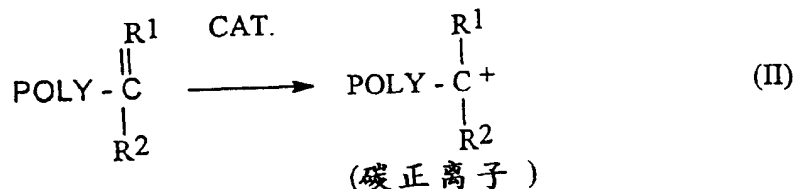
羧酸酯基或硫化酯。

在一优选方法中，至少一种有至少一个碳-碳双键的烃与哈梅特酸度值小于 -7，优选 -8.0 ~ -11.5 和最优选从 -10 到 -11.5 的酸催化剂或催化剂配合物接触。不希望被任何具体理论束缚，据信碳正离子可在碳-碳双键之一处形成。碳正离子然后与一氧化碳反应以生成酰基阳离子。酰基阳离子可与至少一种如本文定义的亲核试剂反应。

至少 40mole %，优选至少 50mole %，更优选至少 80mole % 和最优选 90mole % 双键将反应生成酰基，其中酰基的非羧基部分由亲核试剂的同一性决定即水生成酸，醇生成酸酯和硫醇生成硫代酯。用上述方法官能化的烃可使用氟盐分离。氟盐可选自氟化铵和氟化钠。

优选的亲核捕集试剂选自水，一元醇，多元醇，含羟基芳族化合物和杂取代的酚化合物。催化剂和亲核捕集试剂可单独或混合加入以形成催化剂配合物。

下列是端不饱和烃聚合物经 Koch 机理反应生成酸或酯的反应顺序的例子。聚合物与一氧化碳或适宜的一氧化碳源如甲酸在酸催化剂存在下接触。催化剂提供一个质子给碳-碳双键以生成碳正离子。随后加入 CO 以生成酰基阳离子，它与亲核捕集试剂反应。POLY，Y，R¹，R² 和 R³ 定义同上。



Koch 反应对官能化使用金属茂类型催化剂形成的聚(α -烯烃)和乙烯/ α 烯共聚物特别有用。这些聚合物含端亚乙烯基。这类端基有可能产生新一型(叔)碳正离子。为形成碳正离子, 酸催化剂优选比较强。但酸催化剂的强度优选抵销当酸太强时可能产生的付反应。

Koch 催化剂可通过用建议的亲核捕集试剂预形成催化剂配合物或通过分别将催化剂和捕集试剂加到反应混合物中来使用。这后一个实施方案是特别有利的因为它消除了制备催化剂配合物步骤。

下列是具有相应的哈梅特酸度值范围的酸性催化剂和催化剂配合物材料: 60% H_2SO_4 , - 4.32; $\text{BF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, - 4.5, $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, - 7.0; $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, 小于 - 8.2; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 小于 - 8.2; HF , - 10.2; $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, - 11.4 到 - 11.94; ZrO_2 小于 - 12.7; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, - 12.7 到 - 13.6; AlCl_3 , - 13.16 到 - 13.75; $\text{AlCl}_3/\text{CuSO}_4$ - 13.75 到 - 14.52。

现已发现 $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对经 Koch 机理官能化烃聚合物是有效的。相反 $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 对相同的反应获得高羧酸产率。使用 H_2SO_4 作催化剂在于控制酸浓度以获得所需的哈梅特酸度值范围。优选的催化剂是 H_2SO_4 和 BF_3 催化剂体系。

适宜用于本发明中的 BF_3 催化剂配合物用下式表示:



其中 R 可代表 H, 烃基(如下对 R^1 的定义) - $\text{CO} - \text{R}^1$, - $\text{SO}_2 - \text{R}^1$, - $\text{PO} - (\text{OH})_2$, 和它们的混合物其中 R^1 是烃基, 通常为烷基, 例如 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 烷基和例如 $\text{C}_6 - \text{C}_{14}$ 芳基, 芳烷基和烷芳基和 x 小于 2。

在与 CO 反应后, 反应混合物进一步与水或另一种亲核捕集试剂如醇或酚或硫醇化合物反应。使用水稀放催化剂以形成酸。使用羟基捕集试剂释放催化剂以形成酯, 使用硫醇释放催化剂以形成硫醇酯。

Koch 产品, 在本文也称为官能化烃(即官能化烃聚合物或官能化烃化合物)通常按下述衍生化。涉及酯官能化烃的衍生化反应通常必须从其中置换醇衍生的残基。因此, Koch 官能化烃的醇衍生部分在本文有时

称为离去基团。在衍生化期间离去基团被置换的难易程度取决于其酸度值，即酸度越高，它越容易被置换。醇的酸度最终用它的 PKa （在 25 $^{\circ}\text{C}$ 的水中）表达。

优选的亲核捕集试剂包括水和含羟基化合物。有用的羟基捕集试剂包括脂肪族化合物如一元醇和多元醇或芳族化合物如苯酚和萘酚。可制备本发明酯的芳族羟基化合物用下列具体例子说明：苯酚，萘酚，甲苯酚，间苯二酚，儿茶酚，2-氯苯酚，2-氯甲苯酚，和2,4-二氯苯酚和其它甲苯酚和氯苯酚。

醇优选含至多40个脂肪碳原子。它们可为一元醇如甲醇，乙醇，苄醇，2-甲基环己醇， β -氯乙醇，1,2-亚乙基二醇的单甲醚等。多元醇优选含2到5个羟基；例如，乙二醇，二乙二醇。其它有用的多元醇包括丙三醇，丙三醇单醚，和季戊四醇。有用的不饱和醇包括烯丙基醇和炔丙醇。

特别优选的醇包括式 R^*CHOH 的醇其中 R^* 独立地为氢，烷基，芳基，羟烷基或环烷。具体的醇包括链烷醇如甲醇，乙醇等。另外优选有用的醇包括芳醇，酚化合物和多元醇及一元醇如1,4-丁二醇。

现已发现新-酸酯官能化烃或聚合物极稳定，据信是由于存在空间位阻。因此，由其可获得的衍生烃或聚合物的产率将随衍生化合物能置换官能化烃或聚合物的离去基团的难易程度而变化。

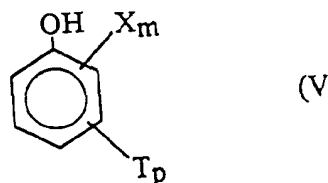
衍生烃的产率可通过控制离去基团例如酯官能化聚合物醇衍生部分的酸度来大大地提高。这样，虽然能使式(I)离去基团在衍生化时被置换出的任何酸度值都可使用，希望这类有效酸度值，表达为在25 $^{\circ}\text{C}$ 下水中化合物 HYR^3 的 PKa ，通常不大于12，优选不大于10，和最优选不大于8，该 PKa 值通常为从5到12，优选从6到10，和最优选从6到8。

虽然官能化烃本身具有一些分散剂特性且能在润滑剂和燃料中用作分散剂添加剂，但当相当大部分官能基被衍生化时可获得较好的结果；换句话说，至少80，优选至少90，最优选至少95%，例如大于98%和最理想大于99%的官能基被衍生化。此外不需要将官能化烃的所有官能基衍生化成相同产品或甚至相同类型产品。这样官能化烃可首先与一

种或多种醇反应以转化部分酸官能基成酯基，然后该酯产品可与一种或多种胺和/或一种或多种金属反应试剂反应以转化全部或部分余下的羧基官能基成衍生化胺基如酰胺、酰亚胺、脒，胺盐基等或金属盐基。

最优选的醇捕集试剂可通过用至少一个吸电子取代基取代苯酚来获得，从而使得取代后的苯酚具有在上述优选 PKa 范围内的 PKa 。另外，苯酚也可用至少一种非吸电子取代基（例如供电子取代基）取代，优选在与吸电子取代基间位位置以阻止在 Koch 反应期间苯酚被聚合物不希望的烷基化。这进一步改进了希望的酯官能化烃或聚合物的产率。

因此，且如上所述理由，最优选的捕集试剂是用下式表示的酚和取代的酚化合物。



其中 X，可相同或不同，是吸电子取代基，和 T，可相同或不同，是非吸电子取代基；m 和 p 为 0 到 5；m 和 p 之和为 0 到 5，和 m 优选为 1 到 5，更优选 m 是 1 或 2，X 优选是选自卤素、氟基和硝基的基团，优选位于 2 和/或 4 位，和 T 优选位于 4 和/或 6 位。更优选 X 选自 Cl，F，Br，氟基或硝基和 m 优选 1 到 5，更优选 1 到 3，再优选 1 到 2，最优选 2 相对于 -OH 位于 2 和 4 位。

反应试剂和催化剂的相对量和条件的控制应足以官能化通常至少 40，优选至少 80，更优选至少 90 和最优选至少 95mole % 的最初在未官能化烃中的碳-碳双键。

H_2O ，醇或硫醇的用量优选至少为与酰基阳离子反应所需的化学计量的量。优选使用较化学计量量过量的醇。醇对反应起着反应物和稀释剂的双重作用。但，所用醇或水的量应足以提供所希望的产率同时不将酸催化剂稀释成对哈梅特酸度值有不良影响的程度。

加到反应物体系中的烃通常是液相。任选地，烃可溶解在惰性溶剂中。产率可在反应完成后通过分离含酰基的极性分子来测定，因为所述

分子含极性酰基，因而很容易与未反应的非极性化合物分离开。分离可使用本领域已知的吸收技术来进行。最初碳-碳双键和反应后余下的碳-碳双键的量可用 C - ¹³NMR 技术测定。

按照本方法，将烃加热到所希望的温度范围，通常在 - 20 到 200 °C，优选 0 °C 到 80 °C，更优选 40 °C 到 65 °C 之间。温度可通过安装在反应器上的加热或冷却设备控制。因为反应是放热的，通常需要冷却设备。在整个反应期进行搅拌以确保均匀的反应介质。反应可在间歇反应器或优选在连续反应器，例如连续搅拌槽式反应器（CSTR）或最优选在管式反应器中进行。

催化剂（和亲核捕集试剂）可预处理以形成催化剂配合物或分别在一步中加入反应器以在所希望的温度和压力下，优选在氮气下就地形成催化剂配合物。在一优选的系统中，亲核捕集试剂是一种用于与 BF₃ 化合的取代苯酚。反应器物料可连续搅拌然后用高压一氧化碳源迅速加压到所希望的操作压力。可用的压力可高达 138000KPa（20,000Psig），通常至少为 2070KPa（300Psig），优选至少 5520KPa（800Psig）和最优选至少 6900KPa（1000Psig），和通常将为 3450 ~ 34500KPa（500 ~ 5000Psig），优选 4485 ~ 20700KPa（650 ~ 3000Psig）和最优选 4485 ~ 13800KPa（650 ~ 2000Psig）。一氧化碳压力可通过加催化剂如铜化合物来降低。催化剂与聚合物体积比可从 0.25 到 4，优选 0.5 到 2 和最优选 0.75 到 1.3。

优选地，烃、催化剂、亲核捕集试剂和 CO 一步加到反应器中。然后将反应器物料在一氧化碳压力下保持所希望的时间。反应时间可高达 5 小时，通常 0.7 到 4；更优选 0.5 ~ 2 小时。然后卸出反应器物料并分离产品，它是 Koch 官能化烃或聚合物，包括羧酸或羧酸酯或硫醇酯官能基。在卸出料后，未反应的 CO 可放空。CO 可用来吹洗反应器和容器以收集聚合物。

根据所用具体反应物，含反应混合物的官能化烃可为单相，可分层的烃或聚合物和酸相的混合，或带烃或聚合物相或酸相为连续相的乳液。在反应完成后，烃用适当的方法回收。

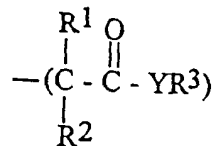
当混合物是乳液，适当的方法可用来分离烃。分离烃聚合物的优选

方法是使用氟化物盐，如氟化钠或氟化铵与醇如丁醇或甲醇组合以中和催化剂和相分离反应配合物。氟化物离子有助于捕集配合到官能化聚合物的 BF_3 并有助于破碎用水洗涤粗产品产生的乳液。醇如甲醇和丁醇和工业破乳剂也有助于破碎乳液特别是与氟化物离子组合时。当用来分离聚合物时，优选亲核捕集试剂与氟化物盐和醇组合。亲核捕集试剂作为溶剂的存在将官能化聚合物的酯交换反应降至最低。

当亲核捕集试剂 PKa 小于 12 时，官能化烃能从亲核捕集试剂和催化剂中通过减压和蒸馏来分离。现已发现当亲核捕集试剂有较低的 PKa 时，催化剂即 BF_3 更容易从反应混合物中释出。

如上所述，进行了 Koch 反应的烃在本文也称为官能化烃。这样，官能化烃包括已用至少一个官能基化学改性的分子以使得官能化烃 (a) 能再进一步进行化学反应 (例如衍生化) 或 (b) 有所需性能，除未进行这类化学改性烃本身具有的性能之外。

从式 I 的讨论中将看出官能剂用下列括号中的表达来表征：



该表达式含酰基 $-\text{CO}-\text{YR}^3$ 。可看出虽然 $-\text{CR}^1\text{R}^2$ 残基在从独立的反应物衍生的意义上未加到烃上，为便于讨论和说明，它仍称为官能基的一部分。严格说来，它是构成官能基的酰基，因为它是在化学改性期间加入的基团。此外， R^1 和 R^2 表示在官能化之前，最初在 2 碳桥联双键上或是其组成部分。但 R^1 和 R^2 也包括在括号内，因而根据 R^1 和 R^2 的同一性新酰基可与式中异酰基不同。

通常，当烃的最终用途是用来制备分散剂，例如作衍生烃，该烃通常是具有分散剂范围分子量 (M_n) 的烃聚合物且官能度通常远低于打算用来制备衍生多官能 V.I. 改进剂的烃，此时烃将具有如下所述的粘度改进剂范围的分子量 (M_n)。

因此，虽然任何有效的官能度能赋预用来随后衍生化的官能化烃，用 F 表示，对于分散剂最终用途，F 通常不大于 3，优选不大于 2，且通常为从 0.5 - 3，优选以 0.8 - 2.0 (例如 0.2 - 1)。

类似地，以粘度改进剂为最终用途的衍生烃的有效官能度F希望通常大于3，优选大于5，且通常范围为5到10。涉及很高分子量烃聚合物的最终用途期望官能度范围通常大于20，优选大于30，和最优选大于40，且通常范围为从20到60，优选从25到55，和最优选从30到50。

官能化烃与重质多胺反应（衍生），或与重质多胺和第二种胺反应，或次序地首先与重质多胺反应，然后与轻质多胺反应，以获得含酰胺基的产品，酰胺基包括重质酰胺基或重质酰胺基和第一酰胺基，或重质酰胺基和轻质酰胺基。

用重质多胺衍生

重质多胺含>28% N，更优选>30% N，例如，>32% N，和伯胺基当量重量在120 ~ 160g/eg，更优选120 ~ 150g/eg，例如125 ~ 140g/eg。当多胺平均每分子含大于6个氮原子（更优选平均每分子>7，例如>8个氮原子）和平均每分子大于2个伯胺氮（优选>2.2，例如>2.4）时，可获得最好的结果。氮之间理想的间距是C₂ ~ C₃，在多胺端位C₃是优选的。

具有这些特征的多胺可商购和能通过从标准的多亚乙基胺馏分（来自标准的多亚乙基胺混合物）蒸出四乙五胺和大部分五乙六胺来制备。另外，它们也可以将多亚乙基或多亚丙基五胺或六胺的伯胺基氨基乙基化，随后加氢来合成。

在本发明方法中，含官能基（即，取代烷基酯官能基和/或芳酯官能基）的官能化烃和重质多胺之间的反应进行一定时间且在条件足以在官能化烃上生成酰胺基并伴随释出羟基化合物下进行。通常，大部分，更通常至少80%，和优选至少90%（例如95 ~ 100%）的酯基在衍生产品中转化成酰胺基（即重质酰胺基）。

重质多胺和官能化烃聚合物的反应通常在140 ~ 260℃，优选180 ~ 240，和最优选200 ~ 240（例如210 ~ 230℃）的温度范围下进行。

反应时间将随温度和欲衍生的官能基比例而变化但通常在约1 ~ 64小时范围内，对于较低反应温度通常需要更长的反应时间。

通常，用于反应混合物中胺的选择应使得在官能化烃聚合物中每当

量酯基提供至少相等当量数伯胺。具体地说，加到混合物中胺的总量通常每当量酯基含 1 - 10，优选 1 - 6，更优选 1.1 - 2 和最优选 1.1 - 1.5（例如 1.2 - 1.4）当量伯胺。过量的伯胺基是希望确保基本上完全转化酯基成酰胺。

可使用对反应物和所得衍生产品为惰性的溶剂。但通常使用溶剂是不优选的，以避免在反应后步骤中分离溶剂。

反应可在任何适宜的压力下进行，从部分真空到常压或高于常压。

在一个实施方案中，反应可按 USSN（1994 年 6 月 17 日递交的）公开的方式同时选择性地除去离去基化合物（即由于酰胺的生成释放出的 HYR^3 化合物）。同时除去某些离去基化合物（例如 2, 4 - 二氯苯酚）发现缩短了为完成给定转化率所需的反应时间。同时选择除去离去基可例如通过用惰性气体（用或不用部分减压）汽提或蒸馏（用或不用部分减压）来完成。重质多胺组分的低挥发性特别适合用后一种方法。

现已发现分散剂胺片断对新一酰胺分散剂的产品性能和位阻苯酯的酰胺化方法都很关键。用来制备润滑剂分散剂的多胺反应物的典型公开物教导了每分子氮原子范围为 1 - 12，氮之间的各种空间基，和胺基上各种取代方式。我们发现由下面将描述的优选的组合物衍生的烃基酰胺与先有技术比较呈现出惊人地提高了的分散性和/或测粘性能。

具体地说，本发明一个实施方案包括用新一酸/酯基官能化的 $\text{C}_2 - \text{C}_{18} \alpha -$ 烯烃聚合物或共聚物的油溶性衍生组分。

优选的聚合物组分是衍生自结构 $\text{RHC} = \text{CH}_2$ 的烯烃其中 R 是 H 或含 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 的烃取代基，至少 30% 的烯烃残基包括亚乙烯基。

随着分散剂骨架分子量的增加，分子的极性片断成为先有技术多胺体系如三乙四胺和四乙五胺的分散性能的限制因素。增加胺与聚合物的化学计量比提高了单体氮含量，但导致大量游离未反应多胺，它对柴油发动机和弹性体密封性能是有害的。新颖优选的组合物能实现高分子量分散剂骨架高水力学体积而无须依靠限制极性基团中氮含量。这样，这些组合物当骨架的聚合度增至大于 25（特别是大于 40，例如大于 50）时是特别有价值的。

烯烃聚合物转化成新一酸和酯描述在 CA - A - 211654 中。衍生

成新酰胺能在标准条件下于 150 - 220 °C 下如在 CA - A - 2110654 所述进行。

用重质多胺和第二种胺衍生化

本发明另一类分散剂可通过 Koch 官能化或其它官能化的聚合物(例如, 通过热烯化学) 与上述重质多胺和第二种胺反应来制备, 所述第二种胺是一种更常规的单胺或多胺。这获得了按其在润滑剂或燃料中应用所需改进性能的分散剂。适合用于本发明的其它胺的内容可在 CA - A - 2110654 中找到。

官能化烃聚合物可与重质多胺和第二种胺同时或以任何次序反应。在一优选的实施方案中, 官能化聚合物与重质多胺和第二种胺混合物(例如混合物包括 10 - 90wt.% 重质多胺) 反应。上述用于反应重质多胺的反应条件可用于反应重质多胺和第二种胺的混合物和用于在与重质多胺反应前或反应后以分开的步骤与第二种胺反应。

加到混合物中的胺的总量(即重质多胺和第二种胺) 通常每当量官能基为至少 1 当量, 通常为 1 - 10 当量(例如 1.1 - 2 当量) 伯胺。

常规的多胺可为二胺或高级胺, 带 2 - 6 个氮 ($N_2 - N_6$)。包括在这一组中的是亚乙基二胺, 亚丙基二胺, 二亚乙基三胺, 三亚乙基四胺, 四亚乙基五胺, 五亚乙基六胺, 二甲基氨基丙胺, 二亚丙基三胺, 三亚丙基四胺等, 以及高级多亚烷基多胺和混合亚烷基多胺。也可用的是多氧化烯多胺。各种环和混合环/非环单-和多胺也可用作胺, 如哌嗪和各种哌嗪基多胺。还有其它胺包括那些所谓有单个伯胺的“一臂”胺, 公开在 USSN 2015534 (1994 年 6 月 17 日递交的) 中。

按照本发明将第二种胺与重质多胺一起使用缓和了这类分散剂对橡胶密封脆性, 特别是对 Viston 含氟弹性体的强的胺作用。

在一个实施方案中, 第二种胺包括轻胺(下面将描述)。

用重质多胺和轻胺衍生化

一种有用类型的分散剂可通过下列方法制备: 顺序将官能化烃(其中至少 50mole % 官能基是新基) 与重质多胺反应以获得部分衍生产品, 然后与包括轻胺的第二种胺反应以完全衍生化。

在第一方法步骤中, 如上所述的官能化聚合物与重质多胺以量和条

件能有效地生成衍生产品下反应，其中至少 85%，优选至少 90%（例如 92 - 97%），更优选至少 95%（例如 95 - 98%），但不是全部官能基被衍生化即转化成重酰胺基。

上述的用多胺衍生的反应条件（时间，温度，压力，任选使用惰性溶剂，和同时选择性除去离去基化合物）可用于此。重质多胺通常用量为每当量官能化烃聚合物中官能基（例如酯基）为 0.8 - 6，优选 0.9 - 3，更优选 1.1 - 2（例如 1.2 - 1.6）和最优选 1.1 - 1.5（例如 1.2 - 1.4）当量伯胺。

由第一反应步骤获得的并非官能化烃聚合物的所有的官能基转化成酰胺基的部分衍生产品，然后在第二反应步骤中与过量轻胺在能完全衍生化的条件下反应即转化基本上所有余下官能基成轻酰胺基。完全衍生意味着至少 97%，优选至少 98%（例如 98 - 100%），更优选至少 99%（例如 99.2 - 100%）和最优选至少 99.5% 被转化成包括重酰胺基和轻酰胺基的酰胺基。

轻质胺是有 2 到 6，优选 2 - 5 个碳原子和 1 到 3，优选 2 个氨基，其中至少一个是伯胺基的胺，或这类胺的混合物。胺可含除氨基以外的官能基（例如，羟基），但优选是脂肪或环脂肪烃基胺。适宜的轻胺包括乙胺，羟基乙胺，亚乙基二胺，N，N - 二甲基氨基乙基胺，正丙基胺，异丙基胺，1，3 - 二氨基丙烷（也称为亚丙基二胺或 PDA），1，2 - 二氨基丙烷，N，N - 二甲基氨基丙烷（或 DMAP），正丁基胺，仲丁基胺，异丁基胺，1，4 - 二氨基丁烷，正戊基胺，正己基胺，2 - 氨基己烷，环己基胺，二亚乙基三胺和氨基乙基吡啶。

优选的轻胺是选自 C₂ - C₅ 二胺的脂肪胺。C₂ - C₃ 二胺是特别优选的，和 PDA 和 DMAP 是最优选的轻胺。

轻胺也可用它们的沸点表征，即它们的沸点通常小于 220 °C，更通常小于 180 °C。

轻胺在本文中也称为挥发性胺，因为相对于用于第一反应步骤中的重质多胺和相对于由本发明方法获得的衍生产品而言它们是挥发性的。

轻胺与由第一反应步骤获得的部分衍生产品的反应通常在常压或高压下在 100 到 240 °C，优选约 140 - 220 °C 和更优选 180 °C - 220 °C（例

如 190 ~ 210 °C) 下进行。反应时间将随所用反应温度, 部分衍生产品中官能基的含量, 所用轻胺过量的量等变化, 但通常在 0.5 ~ 24 小时, 更通常在 2 ~ 12 小时 (例如 2 ~ 10 小时)。轻胺的用量应足以提供在部分衍生产品中每当量官能基大于 1 当量, 优选至少 10 当量 (例如 20 ~ 220 当量) 伯胺。

在典型的方法中, 反应顺序在相同反应器系统中进行, 其中在第一步完成所希望的酯转化成重质酰胺后, 轻胺加到反应器中并在如上所述的条件下与部分衍生产品反应。反应器系统既可是间歇也可为连续系统。酯转化成重质然后成轻质酰胺的速率可在顺序反应时使用红外光谱 (例如 FTIR) 跟踪以确定何时后加轻质胺和何时衍生反应完全。

另外, 对每个反应步骤可使用不同反应器系统。例如, 可使不同的间歇反应器, 其中含部分衍生产品的反应混合物, 任选在除去未反应重质多胺, 溶剂和/或反应产物的处理后, 在加轻胺之前、期间或后从第一间歇反应器转移到第二间歇反应器。

在本发明方法的一个优选实施方案中, 该方法进一步包括从完全衍生化产品 (即聚酰胺) 中除去未反应轻胺。除去步骤通常包括在有或没有部分或全部减压的条件下通过蒸馏或气体汽提分离轻胺。该方法的一个例子是进行反应到 95 + % 的产率, 然后加入过量的挥发性胺如二甲基氨基丙胺以完全反应。过量的胺然后用蒸馏除去。

本发明的方法的该实施方案较其中官能化聚合物与重质多胺一步反应的方法有几个优点。该方法有降低总循环时间的优点, 因为二次反应在反应尾端大大地降低除非反应物之一过量存在。不能转化成高氮分散剂的少量酯 (5 %) 常可忽略。

当在一步反应中使用化学计量或接近化学计量的多胺时, 因为重质多胺耗尽因而二次反应大大降低。可使用长的反应时间和/或高的反应温度以促使衍生化反应完全, 但长时间使用高温能导致重质多胺反应物或酰胺产品的酰胺-胺片断的分解, 损失氮含量。

比较大过量的重质多胺可用在一步方法以促使官能化聚合物完全衍生化。但在反应产品混合物中将有大量未反应重质多胺。在产品中存在大量未反应多胺对该产品在某些应用中如在柴油燃料和涉及与弹性体密

封接触的分散剂中是有害的。从聚酰胺产品中分离未反应多胺是困难和/或昂贵的。例如，用蒸馏或汽提除去重质多胺由于其低挥发性常常是不实际的。

从衍生化产品用作燃料和润滑油中添加剂的性能来看，完全或完结衍生化不是必须的。例如在一步中用重质多胺（如上所述）衍生官能化聚合物以转化大部分官能基（例如 85 - 95 %）以获得在分散剂应用中有效氮含量的酰胺产品。但在产品中未转化官能基的存在在某些情形下是不希望的。例如对于通过部分衍生官能化成含 $-CO - YR^3$ 基的聚合物获得的酰胺产品其中 R^3 衍生自用式 (V) 表示的卤代苯酚，如卤代苯基（例如，2 - 氯苯基和 4 - 氯苯基），二卤苯基（2, 4 - 二氯苯基），卤烷苯基（2 - 氯 - 4 - 甲基苯基和 2 - 甲基 - 4 - 氯苯基）等。这类部分衍生化产品将含残余卤（氯），这使得因为环境问题该产品在添加剂应用中是不希望的。

这些问题通过使用次序两步法衍生来解决，其中大部分官能基用重质多胺衍生化，因此将足够量氮并入到用于添加剂（例如分散剂）应用中的酰胺产品中；余下的官能基用轻质胺官能化，借此提供某些附加氮且基本上从衍生产品中消除了环境上不希望的 $-CO - R^3$ （例如酯）基，且总的反应时间大大降低。

分散剂

分散剂维持由油的应用获得的油不溶物以悬浮液形式在流体中以防止淤泥絮凝或沉淀。适宜的添加剂包括例如生灰分散剂（也称为去垢剂）和无灰型分散剂，后者是优选的。本发明衍生化烃组分可在润滑剂和燃料油组合物中用作无灰分散剂和多功能粘度指数改进剂。

后处理

衍生化烃可后处理（例如硼化处理）。CA - A - 2110871 公开了后处理方法。

润滑油组合物

本发明添加剂可通过并入到油料如燃料油和润滑油中使用。CA - A - 2110654 描述了含衍生自官能化聚合物的燃料和润滑油组合物和浓缩物和制备这些组合物和浓缩物的方法。描述在其中的组合物和浓缩物

通过用本发明添加剂代替 CA - A - 2110654 的添加剂而可用于本文。具体地说, 本发明包括燃料组合物, 包括一种燃料和 0.01 ~ 0.5wt.% 的本发明添加剂, 和润滑油组合物, 包括主要量的基础油和次要量, 优选 0.1 ~ 10wt % 的本发明添加剂。

本发明添加剂也可用在用于双循环(双冲程)内燃机的润滑剂中。这类发动机包括旋转发动机(例如 Wankel 型)及在电力草坪剪草机和其它电力驱动花园设备, 电力链锯, 泵, 发电机, 海艇外发动机, 摩托雪橇, 摩托车等中的发动机(参见例如, US - A - 4708809; 4740321 和 5221491)。这些添加剂也可用于船用柴油双冲程发动机中, 如公开在 US - A - 4253294 和 GB - A - 1353034。

在一些双循环发动机中, 润滑油可直接与燃料一道注入燃烧室中或在燃料刚要进入燃烧室之前注入燃料中。在其它类型发动机中, 燃料和油可分别注入燃烧室。正如本领域技术人员公知的, 双循环发动机润滑油常常直接加到燃料中以形成油和燃料混合物, 然后加入到发动机中。这类润滑剂-燃料掺混物含每 1 份油 15 ~ 250 份燃料, 通常 1 份油到 50 ~ 100 份燃料。对于使用烃聚合物的润滑添加剂组合物, 聚合物 Mn 为 500 ~ 1500 是优选的。对烃化合物基添加剂, 分子量 Mn 优选为 200 ~ 500。

可用于双循环发动机的燃料对本领域技术人员是已知的, 且通常含主要量常规液体燃料如烃质石油蒸馏物燃料(例如按 ASTM 规范 D - 439 - 73 定义的马达汽油)。这类燃料也含非烃材料如醇, 醚, 有机硝基化合物等(例如甲醇, 乙醇, 二乙醚, 甲乙醚, 硝基甲烷), 它们也在本发明范围内, 因为是由植物或矿物源如谷物、苜蓿、页岩和煤衍生的液体燃料。这类燃料混合物的例子是汽油和乙醇, 柴油燃料和乙醚, 汽油和硝基甲烷等的组合。当使用汽油时, 优选在 10 % 蒸馏点时 ASTM 沸点为 60 °C 到在 90 % 蒸馏点时 205 °C 的烃的混合物。

通过下列包括优选实施方案的实施例可进一步理解本发明。在下列实施例中聚合物的 Mn 和乙烯含量用 C - 13NMR 测定。

实施例

下列实施例是经 Koch 反应官能化和使用重质多胺 (HA - 2) 衍生化烃的代表例

实施例 1

在 50 °C 下于连续搅拌槽式反应器中于 BF_3 和 2,4-二氯苯酚存在下将经济格勒-纳塔聚合反应用铈金属茂催化剂和甲基铝恶烷助催化剂按已知方法制备的乙烯/丁烯共聚物 (46% 乙烯, $M_n = 3300$) 用一氧化碳羰基化。所得酯用先有技术多胺 (34.3% N 和伯胺当量重量 111), 使用每当量酯 1.2 当量伯胺的化学计量, 在 150 - 230 °C 下回流加热 14 - 20 小时酰胺化, 然后用蒸馏除去生成的苯酚。产品用基础油稀释并使用 7.9 份 30% 在基础油中的硼酸淤浆, 11.86 份胺化聚合物和 98 份基础油在 150 °C 硼化处理 1 - 2 小时。

过滤后, 产品含 0.52% N 和 0.18% B。

实施例 2

另一个分散剂由实施例 1 所述的相同官能化聚合物通过与本发明多胺 (32.4% N 和伯胺当量重量 129), 使用每当量酯 1.2 当量伯胺的化学计量, 反应。将胺于 220 °C 历时 3 小时加到酯中并将反应混合物在 220 °C 下保温 3 小时。加入过量二甲基氨基丙胺 (每当量最初酯 1.5 当量) 并将反应混合物再保温 3 小时, 然后汽提除去过量的胺。产品用基础油稀释, 并如上用 11.2 份 30% 硼酸淤浆, 140 份胺化聚合物和 110.4 份基础油硼化处理以获得过滤后含 0.57% N 和 0.26% B 的产品。

实施例 3

在间歇反应器中由己羰基化成二氯苯基酯的乙烯/丁烯共聚物 (35% 乙烯, $M_n = 4000$) 制备另一种分散剂。在 300 °C 下用本发明多胺 (32.8% N 和伯胺当量重量 131), 使用每当量酯 1.4 当量伯胺的计学计量进行胺化, 在 2 - 4mm 压力下除去生成的苯酚。最后痕量的苯酚在 200 °C, 常压下用氨气汽提 1 小时除去。产品被稀释并如上使用 1.33 份 30% 在基础油中硼酸淤浆, 16.4 份胺化聚合物和 13.5 份基础油硼化处理以获得含 0.72% N 和 0.21% B 的产品。

实施例 4

由己如在实施例 1 中羰基化成二氯苯基酯的乙烯/丁烯共聚物 (51% 乙烯, $M_n = 55000$) 制备分散剂。在 200 °C, 2 - 4mm 压力下用与实施例 2 相同的多胺和计学计量胺化 12 小时。在用氨气汽提残留苯酚 1 小

时后，将产品用每份胺化产品 1.1 份基础油稀释并过滤得有 0.48 % N 的产品。

实施例 5

在 50 °C 下于连续搅拌槽式反应器中于 BF_3 和 2, 4 - 二氯苯酚存在下将经济格勒 - 纳塔聚合反应在铬金属茂催化剂和甲基铝噻烷助催化剂存在下由乙烯和丁烯 - 1 单体制得的乙烯/丁烯 - 1 共聚物 (46mole % 乙烯, $M_n = 3300$) 羧基化以获得含 2, 4 - 二氯苯基酯官能基 (基本上 100 % 新酯) 的共聚物。通过在 220 °C 下加热 6 小时将聚酯 (当量重量 = 4483) 用多胺 (每克聚酯 0.034 克多胺) 胺化, 所述多胺含 32.8wt % 氮和每克多胺 7.65 毫当量伯胺, 使用每当量酯 1.2 当量伯胺的化学计量, 随后通过蒸馏汽提 2, 4 - 二氯苯酚离去基。产品含 3 % 未反应酯。产品然后与 DMAP 混合 (每克聚酯 0.040g DMAP), 加热到 200 °C 并在 200 °C 下维持 3 小时, 在 200 °C 使用氮气汽提 2 小时。据 FTIR 分析产品基本不含酯。最终残留物用基础油稀释并在 150 °C 下用 111.6g 在矿物油中 30wt.% 硼酸淤浆硼化处理 3 小时。过滤后的产品含 1.15wt.% N, 0.26wt.% B 和 316ppm Cl。

实施例 6

在 50 °C 下于连续搅拌反应器中在 BF_3 和 2 - 氯 - 4 - 甲基苯酚存在下将按类似于实施例 5 的乙烯/丁烯聚合物方式制得的乙烯/丁烯共聚物 (45mole % 乙烯, $M_n = 1800$) 用一氧化碳羧基化以获得含 2 - 氯 - 4 - 甲基苯基酯基 (基本上 100 % 为新酯) 的共聚物。使用每当量酯为 1.4 当量伯胺的化学计量通过在 200 °C, 减压 (0.5 - 1.0mmHg) 下加热 24 小时以将 300 g 聚酯与重质多胺 (33.1wt.% N 和 7.88meq 伯胺/g) 反应。该中间体酰胺产品分析含 2.80wt.% N 和 0.31wt.% Cl 且用 FTIR 分析含 3.98 % 未反应酯。126g 产品用 12.6g PDA 加热 6 小时, 在 160 °C 下开始在约 2 小时后温升至 172 °C 和在 6 小时结束时升至 180 °C。最终酰胺产品含 0.6 % 酯 (FTIR) 且在 180 °C 下汽提 2 小时后, 分析为 2.87wt % N 和 0.2wt % Cl。

100g 最终酰胺产品用 118.65g S150N 矿物油稀释并加热到 150 °C。将 8.7g 在油中 30wt.% 的硼酸淤浆加到稀释后的产品中, 将混合物在该

温度下保持 2 小时。汽提 (在 150 °C 下 1 小时), 过滤后的产品含 1.26wt. % N, 0.03wt. % Cl 和 0.179wt. % 硼且在 100 °C 下的动力粘度为 71.85 厘沲。

实施例 7

将 126g 实施例 6 的中间酰胺产品和 12.6g DMAP 在回流下加热 6 小时在此期间回流温度逐渐从 180 °C 升到 200 °C。最终酰胺产品含 0.6 % 酯 (FTIR) 和在 200 °C 下汽提 2 小时后, 含 2.71wt % N 和 0.11wt. % Cl。汽提后的最终酰胺产品按实施例 6 所述的方式硼化处理。过滤后的产品含 1.21wt. % N, 0.03wt. % Cl 和 0.178wt. % B 且在 100 °C 动力粘度为 77.35cst。

实施例 8

用另一种乙烯/丁烯共聚物 (45wt. % 乙烯, $M_n = 3300$, 其中基本上 100 % 新酯) 重复实施例 6 的方法制备有 3.55 % 未反应酯, 2.76wt. % N 和 0.68wt. % Cl 的中间酰胺产品。将中间酰胺 (125g) 和 PDA (12.5g) 的混合物回流 6 小时, 在回流期间温度逐渐从 160 升到 164 °C, 之后, 仅剩有 0.8 % 酯 (FTIR)。汽提后的最终酰胺产品 (220 °C 下 2 小时) 含 1.61wt. % N 和 0.29% Cl。然后使用实施例 6 所述的方法获得有 1.26wt. % N, 0.046wt. % Cl 和 0.179wt. % B 和在 100 °C 下动力粘度为 71.85Cst 的硼化产品。

实施例 9

将 125g 实施例 8 的中间酰胺产品和 12.5g DMAP 在回流下加热 6 小时, 在此期间回流温度逐渐从 172 °C 升到 192 °C。最终酰胺产品含 0.68 % 酯 (FTIR) 和在 200 °C 下汽提 2 小时后, 含 1.48wt. % N 和 0.14wt. % Cl。汽提后的最终酰胺产品按实施例 6 描述的方法硼化。过滤后的产品含 0.69wt. % N, 0.044wt. % Cl 和 0.17wt. % B 和在 100 °C 下动力粘度为 221。

实施例 10 对比

用 39 % 二氯苯酚 (DCP) 和摩尔比 2:1 的 BF_3 : DCP 在 60 °C 和 10350KPa (1500psi) 下使用实施例 2 的一般羰基化方法, 将线性 C_{18} 端取代的烯烃羰基化成 2, 4 - 二氯苯基酯。产率为约 71 %。该酯可转

化成上述重质多胺分散剂。

实施例 11

按实施例 1 制备分散剂，不同之处在于 50 % 重质多胺用四乙五胺 (TEPA) 代替。所得的硼化分散剂有相同的硼含量且有较小的氮且是有效的发动机油分散剂。

粘度测量

通过将实施 1 和 2 的分散剂及通常用于客车发动机油中的去垢剂、抗氧化剂、抗磨剂等并入而配制 2 种 5W30 油。相同的添加剂组分和活性成分的处理比率用于每种情况中，除了在油 A 中使用实施例 1 的分散剂，在油 B 中使用实施例 2 的分散剂。在油 B 中的分散剂另外也以相对于油 A 的低浓度 (95 %) 掺混。在 100 °C 的动力粘度和在 -25 °C 下的 CCS 粘度通过调节乙烯丙烯粘度调节剂和基础油的量来调整成相等值。尽管油 B 比油 A 含更少的活性分散剂，为达到相同的动力粘度目标而需要更少的粘度调节剂 (92 %)。

发动机试验

油 A 和 B 用标准 ASTM 次序 V - E 发动机试验 (该试验是分散剂性能的工业测量) 来比较。油 B 尽管有更少的分散剂但在与分散剂性能有关的每一方面都与油 A 相当或高于油 A。

| 油 | 平均淤泥 | PSV | 平均积炭 |
|---|------|-----|------|
| A | 9.0 | 6.7 | 5.8 |
| B | 9.0 | 7.2 | 6.1 |

平均淤泥、活塞裙积炭 (PSV) 和平均积炭是考绩，数值越大结果越高。

表 1 示出了由重质多胺获得的分散剂在典型的 SAE10W30 润滑油配方 (使用 Exxon 基础油) 中的实验结果。当与参考油比较时，试验的配方在淤泥和积炭两方面性能 (用 ASTM 次序 V - E 发动机试验) 都表现出了明显改进。平均淤泥、积炭和活塞裙积炭是考绩，数值越大结果越好。另外，结果表明这种改进性能是在与参考相等或较参考低的处理比率下获得的。使用实验分散剂，为满足 SAE10W30 测粘目标所需的粘度调节剂处理比率也下降了。

表 1

使用 EXXON 基础油 SAE10W30 润滑油

| 分散剂类型 | 对比 | 实施例 A | 实施例 B | 实施例 C |
|---------------------|-------|-------------|-------------|-------------|
| | 参考 | 用重质多 胺实验 | 用重质多 胺实验 | 用重质多 胺实验 |
| 分散剂处理比率@50 % Al 质量% | 5.77 | 5.77 | 4.62 | 5.17 |
| V - E 发动机试验结果 | | | | |
| 平均淤泥 | 9.07 | 9.43 | 9.47 | 9.41 |
| 平均积炭 | 5.12 | 6.74 | 6.75 | 6.72 |
| 活塞裙积炭 | 6.68 | 6.95 | 6.68 | 7.06 |
| 所需粘度调节剂质量% | 6.0 | 2.0 | 1.5 | 2.0 |
| 动力粘度@100 ℃ | 10.45 | 10.39 | 10.60 | 10.81 |
| 冷曲柄模拟器(CCS)@ - 20 ℃ | 3249 | 3276 | 3262 | 3376 |