



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95116643.3

[51]Int.Cl⁶

C10M133 / 52

[43]公开日 1996 年 8 月 14 日

[22]申请日 95.8.22

[30]优先权

[32]94.8.24 [33]EP[31]94306237.2

[71]申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 R·M·斯科特

R·W·肖

[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 陈季壮

C10L 1 / 22

权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 多烯的油溶性反应产物

[57]摘要

公开了 (A) 酰化剂, 与 (D) 烯属不饱和羧酸 (C) 的聚链烯基衍生物以及 (E) 含至少两个 $-NH_2$ 和 / 或 $-NH$ 基的多胺, 或与 (F) 试剂 (D) 和 (E) 的预形成产物的反应产物, 其中酰化试剂 (A) 是 (B) C_4-C_{20} 多烯或由其制得的低聚物和 (C) 烯属不饱和羧酸试剂的反应产物。含该反应产物的润滑油组合物, 燃料组合物和添加剂浓缩物, 以及该反应产物作为分散剂添加剂的用途。

权 利 要 求 书

1. (A) 酰化剂, 与(D)烯属不饱和羧酸(C)的聚链烯基衍生物以及(E) 含至少两个 $-NH_2$ 和/或 $-NH$ 基的多胺, 或与(F)试剂(D)和(E)的预形成产物的反应产物, 其中酰化试剂(A)是(B) C_4-C_{20} 多烯或由其制得的低聚物和(C)烯属不饱和羧酸试剂的反应产物。

2. 按照权利要求 1 的反应产物, 其中试剂(B)是由(二)环戊二烯或环戊二烯合物与以下通式化合物反应得到的低聚物

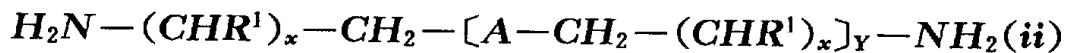


其中 m 是整数 2—6, R 代表烷基或聚氧亚烷基, 它们各含有 2—30 个碳原子且 L 代表离去基团。

3. 按照权利要求 1 或 2 的反应产物, 其中烯属不饱和羧酸(C)选自单烯属不饱和 C_4-C_{10} 二羧酸和酸酐。

4. 按照权利要求 1—3 中任一项的反应产物, 其中试剂(D)是由多烯得到的, 该多烯是至少一种 C_2-C_5 单烯烃的聚合物。

5. 按照前述权利要求任一项的反应产物, 其中多胺(E)是通式(ii)的化合物



其中 A 是 $-NH$ 或 $-O-$, 各 R^1 独立地代表氢原子或甲基, x 是 1—3, 且当 A 是 $-NH$ 时 Y 是 1—10, 或当 A 是 $-O-$ 时 Y 是 1—200。

6. 一种制备按照前述权利要求任一项的反应产物的方法, 该方法包括使

(A) 酰化剂, 与

(D) 烯属不饱和羧酸(C)的聚链烯基衍生物, 以及

(E) 含至少两个 $-NH_2$ 和/或 $-NH$ 基的多胺, 或与

(F) 试剂(D)和(E)的预形成产物反应,

其中酰化剂(A)是(B) C_4-C_{20} 多烯或由其制得的低聚物和(C)烯属不饱和羧酸试剂的反应产物。

7. 一种润滑油组合物, 包括大量的润滑油和少量的按照权利要求 1—5 的反应产物。

8. 一种燃料组合物, 包括大量的燃料和少量的按照权利要求 1—5 的反应产物。

9. 一种添加剂浓缩物, 包括一种惰性载体流体和 10—80% w , 以总浓缩物计, 一种按照权利要求 1—5 任一项的反应产物。

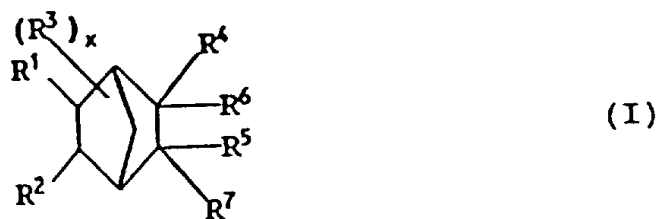
10. 按照权利要求 1—5 任一项的反应产物作为分散添加剂的用途。

说明书

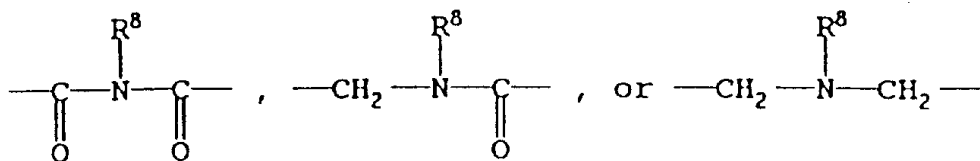
多烯的油溶性反应产物

本发明涉及多烯的反应产物，及其制法，含有这种反应产物的润滑油组合物，燃料组合物和添加剂浓缩物及其作为分散剂添加剂的用途。

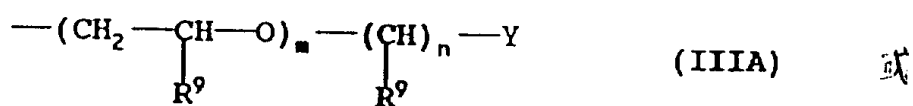
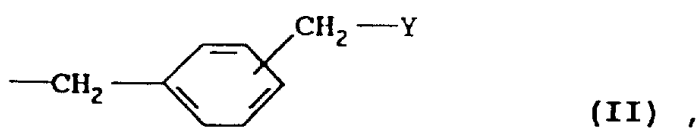
欧洲专利申请 94200496.1 介绍了通式 (I) 的一一和二一环戊二烯衍生物作为润滑油中分散剂添加剂的用途



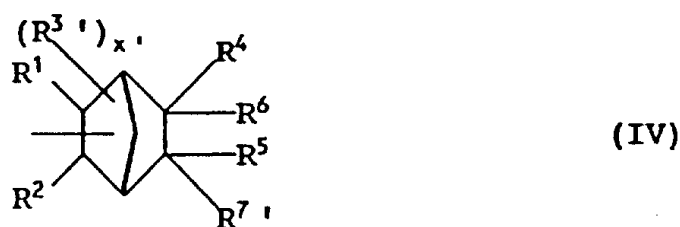
其中 R^1 和 R^2 各代表氢原子或一起代表碳—碳单键； R^4 和 R^5 各独立地代表氢原子或 C_1-C_{20} 烷基或苯基，它们可被任意选择地取代； R^6 代表氢原子或 C_1-C_{20} 烷基或苯基，它们可被任意选择地取代且 R^7 代表 $-CH_2-NHR^8$ ，其中 R^8 代表任意选择取代的烷基，或 $-COX$ 其中 X 代表任意选择取代的烷氧基或 $-NHR^8$ ，其中 R^8 定义如上；或 R^6 和 R^7 一起代表以下基团



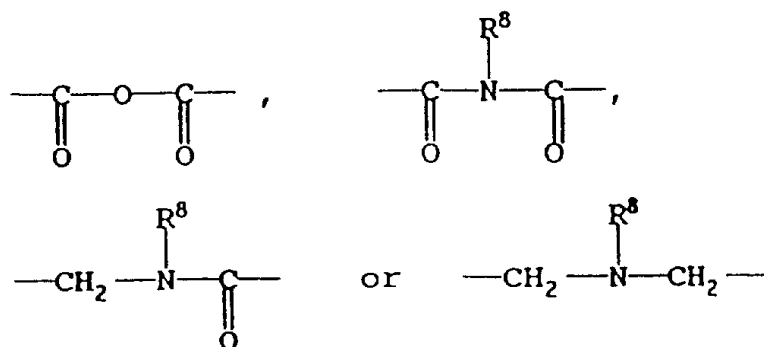
其中 R^8 定义如上, x 是 1—6, 优选 1—4; 且各 R^3 独立地代表任意选择取代的烷基或链烯基或下式基团



其中 m 是 0—25, n 是 1—20, 各 R^9 独立地代表氢原子或甲基或乙基, D 是由饱和或不饱和的 $\text{C}_{20}\text{---}\text{C}_{500}$ 烃得到的, 以及 Y 代表下式基团



其中 R^1, R^2, R^4, R^5 和 R^6 定义如上; x' 是 0—5; $R^{3'}$ 的定义与 R^3 相同, 只是不为式 II、III A 或 III B 基, $R^{7'}$ 代表以上定义的 R^7 或 ---CHO 或 ---COOH , 或 R^6 和 R^7 一起代表下式基团



其中 R^8 定义如上,各 R^3 基共含至多 550 个碳原子,条件是至多 3 个 R^3 基最多可各同时含有总数高于 40 的碳原子。

尽管以上式 I 化合物具有很好的分散性,但现已发现,某些多烯的含氮反应产物具有更好的分散性。

所以,按照本发明,提供了以下:

(A) 酰化试剂,与

(D) 烯属不饱和羧酸试剂(C)的聚链烯基衍生物,以及

(E) 含至少两个 ---NH_2 和/或 ---NH 基的聚胺,或与

(F) 试剂(D)和(E)的预形成产物的反应产物,

其中酰化试剂(A)是(B) $\text{C}_4\text{---C}_{20}$ 多烯或由其制得的低聚物和(C)烯属不饱和羧酸试剂的反应产物。反应可在合适的溶剂存在下,在高温(即,高于室温(20°C)),如 $25^\circ\text{C}\text{---}200^\circ\text{C}$ 的温度下,经常在回流条件下,若需要,在高压下,如 $2\text{---}100 \times 10^5 \text{Pa}$ 下方便地进行。溶剂的例子有烃溶剂,如己烷,环己烷,甲苯和二甲苯;醚溶剂,如乙醚,四氢呋喃和 1,4-二噁烷;酰胺,如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺;腈,如乙腈;醇,如 1-戊醇(戊醇)和 2-甲基-2-丙醇(叔丁醇);以及氯烃,如二氯甲烷。

试剂(B)是 C_4-C_{20} 、优选 C_4-C_{18} 、更优选 C_4-C_{16} 、特别是 C_5-C_{12} 多烯或由其制得的低聚物。多烯含两个或多个、优选 2—4 个碳—碳双键。特别优选的多烯是含 3 个碳—碳双键(三烯)、特别是 2 个碳—碳双键(二烯)的多烯。

C_4-C_{20} 多烯的例子有 1,5—己二烯、1,7—辛二烯、1,9—十一碳二烯, (二)环戊二烯、降冰片二烯、1,2,4—三乙烯基环己烷、1,3,5,7—环辛四烯和 1,5,9—环十二碳三烯; (二)环戊二烯是最优选的多烯。

多烯可原样使用, 也可以低聚物的形式使用。在本说明书上下文中, 术语“低聚体”代表包括至少两个二烯烃单体单元的二烯的均低聚体或共低聚体。低聚体可具有至多 3000 的数均分子量(M_n), 例如 100—3000, 优选 200—2500, 更优选 300—2000, 特别是 400—1500。

优选的低聚体是使(二)环戊二烯或环戊二烯合物, 如环戊二烯合碱金属(优选钠)与通式(i)的化合物反应得的共低聚体:



其中 m 是整数 2—6, R 代表烷基或聚氧亚烷基, 它们各含有 C_2-C_{30} 、优选 C_4-C_{22} 、更优选 C_4-C_{12} 、最佳 C_5-C_8 碳原子, L 代表离去基团。 R 基最好是烷基或二甲苯基。离去基 L 的例子是甲磺酸盐(酯)或甲苯磺酸盐(酯)或羟基, 但最好是卤原子、特别是氯原子。

式(i)化合物的例子有 α, α' —二卤代二甲苯(如, α, α' —二溴二甲苯, α, α' —二氯二甲苯), $\alpha, \alpha', \alpha''$ —三卤苯(如, $\alpha, \alpha', \alpha''$ —三氯苯), 季戊四醇四溴化物, C_6 或高级二卤代烷烃(如, 1,6—二溴己烷, 1,7—二溴庚烷, 1,8—二溴—辛烷, 1,9—二溴壬烷, 1,10—二溴癸烷, 1,

11—二溴十一烷,1,12—二溴十二烷,1,6—二氯己烷,1,8—二氯辛烷,1,9—二氯壬烷,1,10—二氯癸烷),乙二醇,甘油和季戊四醇。

低聚物可在低温下如 $-5-5^{\circ}\text{C}$ 、在合适的溶剂如烃溶剂如甲苯或二甲苯或醚溶剂如四氢呋喃存在下方便地制备。当环戊二烯用作试剂时,可在相转移催化剂,如以商标“Adogen464”市售的催化剂存在下方便地制备低聚物。

烯属不饱和羧酸试剂(C)含有总共至少3个碳原子、优选共3—50、更优选3—30、进一步优选4—20、特别优选4—10个碳原子。

烯属不饱和羧酸试剂(C)可以是EP—B—0285609第6页,15—48行,或EP—B—0287569第6页,11—39行介绍的 α — β —烯属不饱和羧酸试剂,例如丙烯酸(C_3),甲基丙烯酸(C_4),肉桂酸(C_9),巴豆酸(C_4),2—苯基丙烯酸(C_9),马来酸(C_4),富马酸(C_4),戊二酸(C_5),中康酸(C_5),衣康酸(亚甲基琥珀酸)(C_5),柠康酸(甲基马来酸),(C_5)和它们的官能衍生物,如酸酐(如马来酸酐(C_4),戊二酸酐(C_5),柠康酸酐(C_5)),酯(如,丙烯酸甲酯(C_4)),酰胺,酰亚胺,盐,酰卤化物和腈。

优选烯属不饱和羧酸试剂(C)选自单烯属不饱和 C_4 — C_{10} 二羧酸和酸酐,其中马来酸酐为最佳。

在制备酰化试剂(A)和聚链烯基衍生物(D)中,可采用相同或不同的烯属不饱和羧酸试剂(C)。在本发明的优选方面中,在制备试剂(A)和(D)中均使用马来酸酐。

试剂(D)是烯属不饱和羧酸试剂(C)的聚链烯基衍生物,其制备是本领域公知的。例如,如果试剂(D)是烯属不饱和羧酸试剂的衍生物(如马来酸酐),则通过使聚烯烃与规定量的马来酸酐混合并使

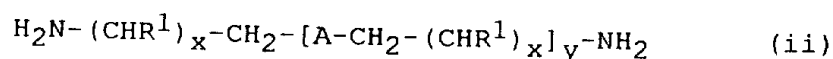
氯通过混合物而方便地制备(例如参见 GB—A—949,981)。另外,例如按 GB—A—1,483,729 中介绍的方法,在适当温度下,使聚烯烃与规定量的马来酸酐进行热反应也可制备该酸酐。EP—A—0542380 介绍的制备这种衍生物的特别优选的方法涉及使聚烯烃与马来酸酐以马来酸酐与聚烯烃高于 1:1 的摩尔比在 150—260℃ 及加聚抑制量的磺酸存在下进行反应。

衍生试剂(D)的聚烯烃可以是例如至少一种 C_2-C_{10} 单烯烃的均聚物或共聚物。优选,聚烯烃是至少一种 C_2-C_5 单烯烃聚合物(如乙丙共聚物)。单烯烃最好是 C_3-C_4 烯烃、特别是丙烯或异丁烯,且由此得到的聚烯烃包括聚异丁烯和无规立构或全同立构的丙烯低聚物。对于本发明来说,特别优选使用聚异丁烯,例如由 BASF 以商标“GLISSOPAL”出售的物质和由英国石油公司以商标“UL travis”,“Hyis”和“Napvis”出售的物质,如“Hyvis75”,“Hyvis120”“Hyvis200”和“Napvis120”聚异丁烯。

聚烯烃的数均分子量(M_n)优选为 300—7000,更优选 500—5000,进一步优选 1000—4000,最佳为 2000—3000。

多胺(E)含有至少两个 $-NH_2$ 和/或 $-NH$ 基,其上各具有至少一个活泼氢。用于本发明多胺的例子在 EP—B—0287569 第 16 页 21 行—19 页 53 行中有说明。

优选,多胺(E)是通式(ii)的化合物:



其中 A 是 $-NH$ 或 $-O-$, 各 R^1 基独立地代表氢原子或甲基, x 是 1—3, 当 A 是 $-NH$ 时 y 是 1—10, 当 A 是 $-O-$ 时 y 是 1—200。

在上式(ii)中,优选当A是 $-NH$ 时, x 是1,各 R^1 独立地是氢原子, y 是1—8;或当A是 $-O-$ 时, x 是1,各 R^1 代表甲基且 Y 是1—50。

试剂(F)是试剂(D)和(E)的预形成产物,并按照本技术领域传统的技术制备。因此,例如如果(D)是马来酐的聚链烯基衍生物且(E)是亚乙基多胺,则它们可方便地以(D)与(E)摩尔比1—4:1、在烃溶剂中、于100—250°C一起反应(例如参见EP—A—0587250)。

本发明进一步提供了一种制备本发明反应产物的方法,它包括使

(A)酰化剂,与

(D)烯属不饱和羧酸试剂(C)的聚链烯基衍生物,以及

(E)含至少两个 $-NH_2$ 和/或 $-NH$ 基的多胺,或与

(F)试剂(D)和(E)的预形成产物反应,

其中酰化试剂(A)是(B) C_4-C_{20} 多烯或由其制得的低聚物,和(C)烯属不饱和羧酸试剂的反应产物。

该方法可在溶剂不存在下进行,但在溶剂存在下(即,任何上述溶剂),在高温(即高于室温(20°C)),例如30—200°C下可方便地进行。最好在回流条件下进行该方法。

用于本方法的试剂(A)与试剂(D)的重量比最好为1:2—1:1000,更优选1:4—1:500,特别优选1:5—1:100,尤其是1:5—1:50。

用于本方法的试剂(A)加(D)与试剂(E)的重量比(即,试剂(A)和(D)的总结合重与试剂(E)重之比)最好为0.5:1—200:1,更优选2:1—100:1,特别优选2:1—50:1,尤其是5:1—30:

1。

用于本方法的试剂(A)和试剂(F)的重量比最好为1:2—1:1000,更优选1:4—1:500,特别优选1:5—1:200,尤其是1:10—1:100。

试剂(A)、(D)和(E)或试剂(A)和(F)的反应产物可用作润滑油中的分散剂添加剂。因此,本发明提供了一种润滑油组合物,它包括大量(高于50%w)的润滑油和少量(低于50%W)、优选0.1—10%W、特别是0.5—5%W(活性物)的本发明的反应产物,其中重量%均以组合物的总重计。

合适的润滑油是天然、矿物或合成润滑油。

天然润滑油包括动物和植物油,例如蓖麻油。矿物油包括由原油、煤和页岩得到的润滑油级分,这些级分本来可进行某些处理,如粘土酸、溶剂或加氢处理。合成的润滑油包括烃的合成聚合物、改性烯化氧聚合物以及酯润滑剂,它们在本领域中是已知的。这些润滑油最好是火花点火和压缩点火内燃机用的曲轴箱润滑油,但也包括液压润滑剂、金属切削液和自动传递液。

最好,本发明组合物的润滑基油组分是矿物润滑油或矿物润滑油混合物,例如由 *Royal Dutch/Shell Group* 子公司以牌号“HVI”或“XHVI”(商标)出售的产品。

本发明组合物中存在的润滑基油的粘性可在宽范围内变化,一般于100℃为3—35mm²/s。

本发明的润滑油组合物可含有各种本领域中已知的其它添加剂,例如粘度指数改进剂,如二烯烃(如异戊二烯或丁二烯)线形或星形聚合物,或这类二烯烃与任意取代的苯乙烯的共聚物。这些共

聚物宜是嵌段共聚物且最好氢化到一定程度，以饱和大多数烯不饱和键。其它合适的添加剂包括分散剂 V.I. 改进剂，如基于嵌段共聚物的物质，或聚甲基丙烯酸酯，特压/抗磨添加剂，如二硫代硫酸锌或钠，无灰分散剂，如聚烯烃取代的琥珀酰亚胺，如 GB-A-2,231873 中介绍的物质，抗氧化剂，摩擦改进剂或含金属的洗涤剂，如酚盐，磺酸盐，烷基水杨酸盐或环烷酸盐，所有这些洗涤剂可以是过碱性的。

试剂(A)，(D)和(E)或试剂(A)和(F)的反应产物也可用作燃料中的分散剂添加剂。因此，本发明进一步提供了一种燃料组合物，它包括大量的(高于 50%W)燃料和少量的(低于 50%W)、优选 0.001—2%W、更优选 0.001—0.5%W，特别是 0.002—0.2%W(活性物)的本发明的反应产物，其中重量%均以组合物的总重计。

合适的燃料包括汽油和柴油。这些基础燃料可包括饱和烯烃和芳烃的混合物。它们可由直馏汽油、合成的芳烃混合物、热催化裂解烃原料、加氢裂化的石油馏分或催化重整的烃得到。

本发明的燃料组合物可含有各种本领域已知的其它添加剂，如作为抗振添加剂的铅化合物；铅化合物以外的抗振添加剂，如甲基环戊二烯基—镁三羰基或邻—叠氮基苯基；助抗振添加剂，如苯甲酰丙酮；去雾剂(如乙氧基化甘油，如以“SURDYNE”(商标)M155 市售的产品(ex Shell Chemicals, UK)或烷氧基化酚甲醛聚合物，如以“NALCO”(商标)7DO7(ex Nalco)，“TOLAD”(商标)2683(ex Petrolite)或“SURDYNE”(商标)D265, M153, M154 或 M156(ex Shell Chemicals, UK)市售的产品)，消泡剂(如聚醚改性的聚硅氧烷，其以“TEGOPREN”(商标)5851, Q25907(ex Dow Corning)或

“RHODORSIL”(商标)ex Rhone Poulenc)市售);燃烧改进剂(如硝酸 2-乙基己酯,硝酸环己酯,二叔丁基过氧化物和美国专利申请 4208190 第 2 列 27 行到第 3 列 21 行中公开的物质);防锈剂(如, Rhein Chemie, Mannheim, Germany 以“RC 4801”市售的产品,或琥珀酸衍生物的多元醇酯,在其至少一个 α -碳原子上有未取代的或取代的 $C_{20}-C_{500}$ 脂肪烃基的琥珀酸衍生物,例如聚异丁烯取代的琥珀酸的季戊四醇二酯);抗香味剂(reodorant);抗磨剂;抗氧化剂(如,酚类化合物,例如 2, 6-二叔丁基苯酚或苯二胺,如 N,N' -二叔丁基对苯二胺);金属减活剂;润滑剂(如,以 EC831(ex Paramins)或“HITEC”(商标)580(ex Ethyl Corporation)市售的产品);或载液,如聚醚,如 $C_{12}-C_{15}$ 烷基取代的丙二醇(“SAP 949”,可由 the Royal Dutch/Shell group 子公司获取),“HVI”或 XHVI”基油,由 C_2-C_6 单体得到的聚烯烃,如具有 20-175 个、特别是 35-150 个碳原子的聚异丁烯,或聚 α -烯烃,其 100°C 粘度为 $2 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ (2-20 厘泊),是由至少一种 C_8-C_{18} α -烯烃单体得到的 $C_{18}-C_{80}$ 氢化低聚物。

通过将试剂(A)、(D)和(E)或试剂(A)和(F)单独加到润滑油或燃料中可制备本发明的润滑油和燃料组合物。添加剂浓缩物与润滑油或燃料混合很方便。这种浓缩物一般包括一种惰性载液和一种或多种增浓形式的添加剂。因此,本发明还提供了一种添加剂浓缩物,它包括一种惰性载液和 10-80%W(活性物)一种本发明的反应产物,其中重量%均以浓缩物的总重计。

惰性载液的例子包括烃和烃与醇或醚的混合物,如甲醇、乙醇、丙醇、2-丁氧基乙醇或甲基叔丁基醚。举例来说,载液可以是芳

烃溶剂,如甲苯、二甲苯、其混合物或甲苯或二甲苯与醇的混合物。另外,载液可以是矿物基油,如由 *the Royal Dutch/Shell Group* 的子公司以牌号“HVI”或“XHVI”(商标)出售的产品,如“HVI60”基油。

本发明还提供了本发明的反应产物作为分散剂添加剂的用途。

本发明将从以下说明的实施例进一步理解。在这些实施例中,在聚异丁烯基琥珀酸酐/琥珀酰亚胺中的聚异丁烯基部分规定的数均分子量(M_n)是在假定各低聚物链含有一个双键的条件下与臭氧定量反应确定的,这对于本领域专业人员来说是很容易理解的。在所有其它情况下,所引用的数均分子量是由现代凝胶渗透色谱法,采用聚苯乙烯作标准确定的(例如参见 *W. W. Yau, J. J. Kirkland 和 D. D. Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography", John Wiley and Sons, New York, 1979*)。

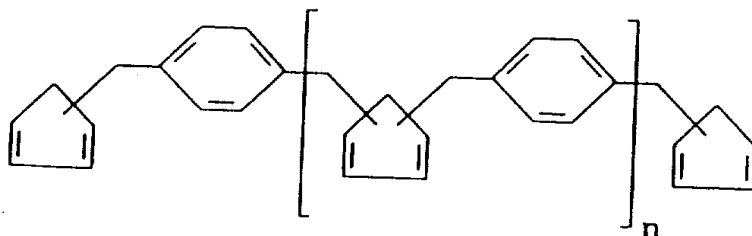
活性物含量是通过从氧化铝柱上的所需活性物中分离惰性物(用乙醚作洗脱剂)测定的;酸值是按照 *ASTM D664* 测定的;总碱值(调节到 100%活性物)是按照 *ASTM D2896* 测定的。

实施例 1

(i) 制备聚酐(相转移催化剂方法)

将冰冷的氢氧化钾水溶液(50%水溶液, 375g)加到环戊二烯(105g, 1.59mol)、 α, α' -二氯二甲苯(255g, 1.73mol)和甲基三烷基(C_8-C_{10})氯化铵(10g)(一种以商标“Adogen 464”市售的相转移催化剂)于甲苯(200ml)中的冰冷搅拌的溶液中。让反应混合物升到室温(20°C),然后于 80°C 搅拌 2 小时。然后,冷却反应混合物并用石油溶剂油(1000ml)稀释。用水(5×1000ml)洗涤溶液。直至获得中性

pH, 然后用硫酸镁干燥。减压除去任何未反应的环戊二烯和石油溶剂油, 得到粗产物, 即以下通式的二甲苯基桥环戊二烯低聚物:



将粗产物和马来酐(170g, 1.73mol)溶于甲苯(1000ml)并在氮气保护下回流加热2小时。汽提(180℃, 10mmHg, 3小时)甲苯和任何未反应的马来酐, 得到二甲苯基桥环戊二烯低聚物的聚酐衍生物, 其为棕色固体(360克), M_n 为 800—1100。产品的红外光谱分析表明于 $1851\text{cm}^{-1}(\text{s})$ 和 $1785\text{cm}^{-1}(\text{s})$ 有 V_{max} 。

(ii) 制备聚酰亚胺

往上步(i)中获得的聚酐衍生物溶于四氢呋喃(1200ml)的溶液中加入按 EP—按 0542380 介绍的方法制得的聚异丁烯基琥珀酸酐(PIBSA; 聚异丁烯基 M_n 2400)的二甲苯溶液(2454g)。(该 PIBSA/二甲苯溶液含有 42.3%W 二甲苯和 37.6%W 活性物 PIBSA。经实测, PIBSA 的酸值(除去二甲苯之后)为 0.486meq/g)。如此形成的混合物与甲苯(4.5l)一起搅拌, 直至均匀为止。然后加入含四亚乙基五胺、五亚己基六胺和高级亚乙基多胺(重量比 1:2:1)的多胺混合物(92.81g)(可由 Delamine B. V., Netherlands 买到), 所得组合物用 4 小时加热到 120℃, 采用 Dean 和 Stark 塌分水器除

去水和四氢呋喃。减压萃取溶剂(400Pa, 130℃), 得到所需(粗的)目的产物, 即二甲苯基桥环戊二烯低聚物的聚酰亚胺衍生物(1495g)。目的产物的红外光谱分析表明于 1770cm^{-1} (m) 和 1700cm^{-1} (vs) 有 $V_{\max}$ 。目的产物具有 66% 活性物, 总碱值为 0.94mg KOH/g, 氮含量 2.09%W。

实施例 2—7

采用以上实施例 1 介绍的类似方法, 制备本发明的进一步的聚酰亚胺衍生物。它们具有 59% 活性物。表 I 中提供了所用试剂的种类和用量的细节以及, 在已知情况下, 如此获得的聚酰亚胺的总碱值和氮含量, 其中采用以下缩略语:

PIBSA: 含 37.6%W 聚异丁烯基琥珀酸酐活性物的二甲苯溶液, 其中聚异丁烯部分具有 $M_n 2400$; 其制备是采用 EP—A—0542380 介绍的方法, 该酐具有酸值(除去二甲苯后) 0.486meq/g 。

PEHA: 五亚乙基六胺

S75: 含四亚乙基五胺、五亚乙基六胺和高级亚乙烯基多胺且重量比为 1:2:1 的多胺混合物, 可由 *Delamine B. V., Netherlands* 买到。

HEPA: 含六亚乙基七胺和高级亚乙基多胺的多胺混合物, 可由 *Delamine B. V., Netherlands* 买到。

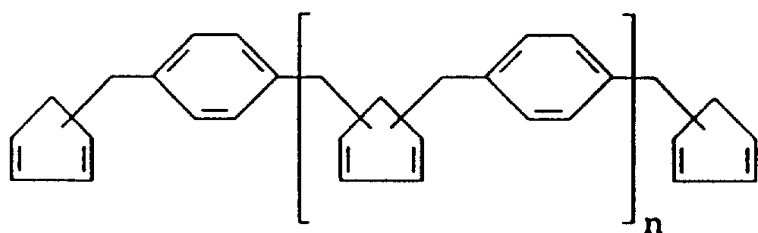
表 1

实施例号	试剂			聚酰亚胺衍生物	
	实施例 1 (i) 产物 (g)	PIBSA (g)	多胺 (g)	总碱值 (mg KOH/g)	氮含量 (%w)
2	2.03	39	PEHA (1.9)	1.66	2.6
3	1.27	49	PEHA (1.8)	1.34	2.0
4	2.54	49	S75 (2.5)	1.80	2.8
5	1.27	49	S75 (1.8)	1.23	2.2
6	2.54	49	HEPA (2.9)	2.0	3.2
7	1.27	49	HEPA (2.2)	1.86	2.6

实施例 8

(i) 制备聚酐(环戊二烯合阴离子方法)

将环戊二烯合钠 $2M(50ml, 0.1mol)$ 加到 α, α' -二溴甲苯($13.2g, 0.05mol$) 于四氢呋喃($200ml$) 中的冰冷搅拌的溶液, 历时 1 小时。反应混合物于 $0^{\circ}C$ 搅拌半小时, 过滤和用二甲苯($200ml$) 稀释。减压仔细浓缩混合物以除去任何未反应的环戊二烯和四氢呋喃, 得到以下通式的二甲苯基桥环戊二烯低聚物的二甲苯溶液($230ml$)



将马来酐($20g, 0.2mol$) 加到该低聚物的二甲苯溶液中, 并将反应混合物回流 1 小时。减压除去二甲苯和任何未反应的马来酐, 得到二甲苯基桥环戊二烯低聚物的聚酐衍生物, 其为棕色固体($20g$), $M_n 1400$ 。产物的红外光谱分析表明于 $1850cm^{-1}(s)$ 和 $1785cm^{-1}(s)$ 有 V_{max} 。

(ii) 制备聚酰亚胺

在搅拌下, 将以上(i)中得到聚酐衍生物($0.8g$) 加到反应器中, 该反应器中含有甲苯($300ml$)、四氢呋喃($50ml$)、三亚乙基四胺

(0.6g, 4.1mmol)和聚异丁烯基琥珀酸酐(22g)(65%W 活性物, 聚异丁烯基 Mn2400; 酸值 0.486meq/g; 由 EP-A-0542380 介绍的方法制备)。反应混合物回流 1.5 小时, 用 Dean 和 Stark 榻分水器除水。减压萃取溶剂后得到所需(粗的)目的产物, 即二甲苯基桥环戊二烯低聚物的聚酰亚胺衍生物(22g)。目的产物的红外光谱分析表明于 $1770\text{cm}^{-1}(\text{m})$ 和 $1700\text{cm}^{-1}(\text{vs})$ 有 V_{max} 。目的产物的活性物为 65%, 总碱值 0.34mg KOH/g, 氮含量 0.9%W。

实施例 9

采用 0.72g 聚酐衍生物、0.9g 五亚乙基六胺和 19g 聚异丁烯基琥珀酸酐, 重复实施例 8(ii) 的工序。目的产物的红外光谱分析表明于 $1770\text{cm}^{-1}(\text{m})$ 和 $1770\text{cm}^{-1}(\text{vs})$ 有 V_{max} 。目的产物的活性物为 65%, 总碱值为 0.73mg KOH/g 且氮含量为 1.3%W。

实施例 10

制备聚酰亚胺

将 0.31g 实施例 1(i) 介绍的方法制得的聚酐衍生物加到按 EP-A-0587250 制备的聚异丁烯(PIB)琥珀酰亚胺(62.7g)(47.8%W 活性物, 聚异丁烯基 Mn2400)于甲苯(400ml)中的搅拌的溶液中。反应混合物回流 1.5 小时, 用 Dean 和 Stark 榻分水器除水和四氢呋喃。随后减压萃取溶液, 得到所需(粗的)目的产物, 即二甲苯基桥环戊二烯低聚物(62.9g)的聚酰亚胺衍生物(62.9g)。目的产物的红外光谱分析表明于 $1770\text{cm}^{-1}(\text{m})$ 和 $1700\text{cm}^{-1}(\text{vs})$ 有 V_{max} 。目的产物的活性物为 48%, 总碱值 0.7mg KOH/g, 氮含量 1.19%W。

实施例 11—15

在这些实施例中, 采用下表 II 指出的不同用量的聚酐衍生物和/

或聚异丁烯琥珀酰亚胺，重复实施例 10 的工序。表 II 还表明所得聚酰亚胺衍生物的总碱值和氮含量。

表 II

实施例号	试剂		聚酰亚胺衍生物	
	实施例 I (i) 的产物 (g)	PIB 琥珀酰亚胺 (g)	总碱值 (mg KOH/g)	氮含量 (%w)
11	3	62.7	0.27	1.16
12	0.88	29.3	0.51	1.18
13	1.5	62.7	0.49	1.17
14	1.5	62.7	0.58	1.17
15	0.31	31	0.35	1.13

实施例 16

(i) 制备聚酐(相转移催化剂方法)

将冰冷的氢氧化钾(50aq, 100g)水溶液加到环戊二烯(21g, 0.32mol)、五季戊四醇基四溴化物(12g, 0.032mol)和甲基三烷基(C_8-C_{10})氯化铵(5g)(以商标“Adogem464”出售的相转移催化剂)于甲苯(200ml)中的冰冷搅拌的溶液中。让反应混合物升到室温(20℃), 然后于 80℃ 搅拌 2 小时。之后, 冷却反应混合物, 并用石油溶剂油(500ml)洗涤。用水($5 \times 500ml$)洗涤溶液, 直至获得中性 pH 为止, 然后用硫酸镁干燥。减压除去任何未反应的环戊二烯和石油溶剂油, 得到粗产物, 即烷基化环戊二烯低聚物。

粗产物和马来酐(40g, 0.41mol)溶于甲苯(400ml)并在氮气保护下回流加热 2 小时。汽提掉(180℃, 10mmHg, 3 小时)甲苯和任何未反应的马来酐, 得到烷基化环戊二烯低聚物的聚酐衍生物, 其为棕色固体(23.3g), $M_n 440$ 。产物的红外光谱分析表明于 $1851cm^{-1}(s)$ 和 $1785cm^{-1}(s)$ 有 V_{max} 。

(ii) 制备聚酰亚胺

上面(i)得到的 0.31g 聚酐衍生物加到实施例 10 介绍的聚异丁烯基琥珀酰胺(62.7g)于甲苯(400ml)和四氢呋喃(25ml)中的搅拌的溶液。反应混合物回流 1.5 小时, 采用 Dean 和 Stark 榻分水器除水。减压萃取溶剂后得到所需(粗)且产物, 即烷基化环戊二烯低聚物的聚酰亚胺衍生物(62.9g)。目的产物的红外光谱分析表明于 $1770cm^{-1}(m)$ 和 $1700cm^{-1}(vs)$ 有 V_{max} 。目的产物的活性物为 48%, 总碱值 0.71mg KOH/g 且氮含量 1.19%W。

实施例 17 和 18

在这些实施例中,采用下表Ⅲ所示的不同用量的聚酞衍生物,重复实施例 16(ii)的工序。目的产物仍都具有 48%的活性物。表Ⅲ中还示出了所得聚酞亚胺衍生物的总碱值和氮含量。

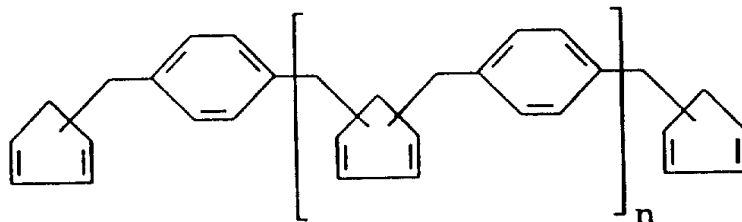
表 Ⅲ

实施例号	试剂		聚酞亚胺衍生物	
	实施例 16(i) 的产物 (g)	PIB 琥珀酞亚胺 (g)	总碱值 (mg KOH/g)	氮含量 (%w)
17	3	62.7	0.66	1.16
18	1.5	62.7	0.7	1.18

实施例 19

冰冷的氢氧化钾(50%aq, 50g)水溶液加到环戊二烯(10ml, 0.125mol)、 α, α' -二氯二甲苯(11g, 0.063mol)和甲基三烷基(C_8-C_{10})氯化铵(1g)(以商标“Adogen464”市售的相转移催化剂)于甲苯(20ml)中的搅拌的溶液中。让反应混合物升到室温(20℃),然后于 80℃搅拌 2 小时。随后,冷却反应混合物并用石油溶剂油(100ml)稀释。用水(5×100ml)洗涤溶液,直至获得中性 pH,然后用

硫酸镁干燥。减压除去任何未反应的环戊二烯和石油溶剂油,得到粗产物,即以下通式的二甲基桥环戊二烯低聚物:



粗产物和丙烯酸甲酯(17g, 0.2mol)溶于甲苯(100ml)并在氮气保护下回流加热2小时。汽提掉(180℃, 10mmHg, 3小时)甲苯和任何未反应的丙烯酸甲酯,得到二甲苯基桥环戊二烯低聚物的聚(丙烯酸甲酯)衍生物,其为棕色固体(15g)。产物的红外光谱分析表明于 $1737\text{cm}^{-1}(\text{s})$ 有 V_{max} 。

实施例 20

于 180℃ 密封的高压釜中加热 1, 5-己二烯(10g, 0.122mol)和马来酐(50g, 0.51mol)的甲苯(20nml)溶液。减压(140℃, 500Pa)除去溶剂和任何未反应的马来酐,得到粗品双烯 *Diels—alder* 加合物(15g)。产物的红外光谱分析表明于 $1858\text{cm}^{-1}(\text{s})$ 和 $1777\text{cm}^{-1}(\text{s})$ 有 V_{max} 。

实施例 19 和 20 的产物与试剂(D)和(E)或上述试剂(D)和(E)的预形成产物的反应会得到本发明进一步的反应产物。

实施例 21

(i) 炭黑分散性试验(CBDT)(British Rail Publication BR 669: 1984)

含有二烷基二硫代磷酸锌、高碱性烷基水杨酸钙和 VI 改进剂工业包装的 SAE15W40 中在润滑油样通过加入实施例 1—18 的聚酰亚胺衍生物进行改性,得到含浓度为 1%活性物的衍生物的油。然后各油中加 3%炭黑并使用 *Ubbelohde* 粘度计测定运动粘度(百分)增量。低的结果表明性能良好。获得的绝对值取决于所用炭黑的活性表面积,所以,应用等同的炭黑样品测定比较组。使用“*Flamruss*”(商标)炭黑进行试验。

(ii) 氟弹性体密封相容性试验(FSCT)

将实施例 1 和 8—18 的聚酰亚胺衍生物掺入润滑油中得到 1.5%W 活性物浓度,并按照 *DIN53504*,尤其是 *Daimher Benz* 说明书 *DB6615* 的方法测定与氟弹性体密封材料的相容性。确定抗拉强度(TS)和断裂延伸率(EB)的降低%。试验结果取决于所用的具体密封材料,因此,应该用一致批料的密封材料进行比较组检测。低的结果表明性能良好。

下表 IV 给出了这些试验的结果。

表 N

实施例的聚 酰胺衍生物	CBDT (%)	FSCT	
		TS (%)	EB (%)
1	15	30	29
2	15	-	-
3	21	-	-
4	20	-	-
5	15	-	-
6	19	-	-
7	22	-	-
8	29	9	8
9	15	19	20
10	21.5	19	18
11	23.6	7*	1*
12	17.4	3*	4
13	16.6	16	19
14	24.3	12	11
15	18.3	5	11
16	17	24	21
17	17.1	0.5*	2.7
18	17.9	8	10

* 抗拉强度/断裂延伸率的增长%