



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104736685 A

(43) 申请公布日 2015. 06. 24

(21) 申请号 201380054345. 9

代理人 彭立兵 唐秀玲

(22) 申请日 2013. 08. 19

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C10M 157/00(2006. 01)

61/684, 878 2012. 08. 20 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 04. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/055508 2013. 08. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/031508 EN 2014. 02. 27

(71) 申请人 路博润公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 W·R·S·巴顿 M·C·戴维斯

M·R·萨顿 L·希克曼

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

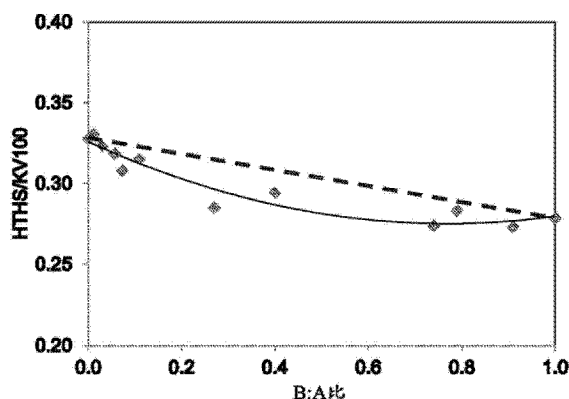
权利要求书2页 说明书24页 附图1页

(54) 发明名称

包含酯化共聚物包含二烯橡胶共聚物的润滑组合物

(57) 摘要

润滑组合物包含 (A) 用伯醇酯化的酯化共聚物, 所述酯化共聚物包含衍生自乙烯基单体的单元 (A1) 和衍生自羧酸单体的单元 (A2), 其中乙烯基单体包含乙烯基脂族单体, 羧酸单体包含烯属不饱和羧酸或其衍生物; 和 (B) 二烯橡胶共聚物, 所述二烯橡胶共聚物包含至少一个衍生自共轭二烯单体的第一链段 (B1) 和至少一个衍生自乙烯基芳族单体的第二链段 (B2)。润滑组合物中二烯橡胶共聚物与酯化共聚物的比 (B:A) 为以重量计 0. 01-0. 9。



1. 润滑组合物,其包含:

A. 用伯醇酯化的酯化共聚物,其包含衍生自乙烯基单体的单元(A1)和衍生自羧酸单体的单元(A2),其中乙烯基单体包含乙烯基脂族单体,羧酸单体包含烯属不饱和羧酸或其衍生物;和

B. 二烯橡胶共聚物,其包含至少一个衍生自共轭二烯单体的第一链段(B1)和至少一个衍生自乙烯基芳族单体的第二链段(B2);和

其中润滑组合物中二烯橡胶共聚物与酯化共聚物的比(B:A)为以重量计0.01-0.9。

2. 根据权利要求1的润滑组合物,其中润滑组合物中二烯橡胶共聚物与酯化共聚物的比(B:A)为0.2-0.85。

3. 根据权利要求2的润滑组合物,其中润滑组合物中二烯橡胶共聚物与酯化共聚物的比(B:A)为0.3-0.8。

4. 根据权利要求1的润滑组合物,其中润滑组合物中二烯橡胶共聚物与酯化共聚物的比(B:A)为至少0.4。

5. 根据权利要求1的润滑组合物,其中酯化共聚物为组合物的1-22重量%,或者2-15重量%,或者3-10重量%。

6. 根据权利要求1的组合物,其中二烯橡胶共聚物为组合物的0.01-18重量%。

7. 根据权利要求1的润滑组合物,其中衍生出二烯橡胶共聚物的至少一个第一链段(B1)的二烯单体包含丁二烯或异戊二烯中的至少一种。

8. 根据权利要求1的润滑组合物,其中衍生出二烯橡胶共聚物的至少一个第二链段(B2)的乙烯基芳族单体包含苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、环上甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、异丙基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、氯苯乙烯、二氯苯乙烯或乙烯基萘中的至少一种。

9. 根据权利要求1的润滑组合物,其中二烯橡胶共聚物(B)具有至少30,000的重均分子量。

10. 根据权利要求1的润滑组合物,其中衍生自共轭二烯单体的至少第一链段(B1)具有至少10,000的重均分子量。

11. 根据权利要求1的润滑组合物,其中衍生自乙烯基芳族单体的至少第二链段(B2)具有至少3,000的重均分子量。

12. 根据权利要求1的润滑组合物,其中二烯橡胶共聚物(B)包含聚(苯乙烯-共聚-丁二烯)、聚(苯乙烯-共聚-丁二烯-共聚-异戊二烯)或聚(苯乙烯-共聚-异戊二烯)中的至少一种。

13. 根据权利要求1的润滑组合物,其中酯化共聚物(A)具有至少5000,或者至多50,000的重均分子量。

14. 根据权利要求1的润滑组合物,其中衍生自乙烯基单体的单元(A1)进一步包含衍生自乙烯基芳族单体的单元。

15. 根据权利要求1的润滑组合物,其中乙烯基脂族单体包含 α -烯烃。

16. 根据权利要求15的润滑组合物,其中 α -烯烃具有至少6个碳原子。

17. 根据权利要求1的润滑组合物,其中共聚物中乙烯基单体单元与羧酸单体单元的摩尔比为1:3-3:1或1:2-2:1或0.6:1-1:1,或者0.7:1-1:1.1。

18. 根据权利要求1的组合物,其中酯化共聚物用在 β -或更高位置上支化的伯醇酯

化。

19. 根据权利要求 1 的组合物,其中羧酸单体包含马来酸酐。

20. 根据权利要求 1 的润滑组合物,其中酯化共聚物 (A) 包含含氮基团。

21. 根据权利要求 1 的润滑组合物,其中至少一些衍生自羧酸单体的单元 (A2) 为用含氮化合物胺化、酰胺化和酰亚胺化的至少一种。

22. 根据权利要求 20 的润滑组合物,其中含氮化合物为选自吗啉、咪唑啉酮、氨基酰胺、 β -丙氨酸烷基酯、脂族胺、芳族胺、脂族多胺、芳族多胺的含胺化合物及其混合物。

23. 根据权利要求 1 的润滑组合物,其中润滑油包含具有在 100℃下至少 3cSt 的运动粘度的聚 α 烯烃 API 组 IV 油。

24. 根据权利要求 1 的润滑组合物,其中润滑组合物具有在 100℃下至少 9.3cSt 或者至多 12.5cSt 的运动粘度。

25. 根据权利要求 1 的润滑组合物,其中润滑组合物具有在 100℃下至少 6.1cSt 或者至多 9.3cSt 的运动粘度。

26. 根据前述权利要求 1-24 中任一项的润滑组合物作为发动机油的用途。

27. 制备润滑组合物的方法,其包括:

将 (A) 酯化共聚物与 (B) 二烯橡胶共聚物、(C) 具有润滑粘度的油和 (D) 任选一种或多种其它性能添加剂混合;

其中酯化共聚物包含衍生自乙烯基单体的单元 (A1) 和衍生自羧酸单体的单元 (A2),乙烯基单体包含乙烯基脂族单体,羧酸单体包含烯属不饱和羧酸或其衍生物,其用伯醇酯化;

二烯橡胶共聚物包含至少一个衍生自共轭二烯单体的第一链段 (B1) 和至少一个衍生自乙烯基芳族单体的第二链段 (B2);且

润滑组合物 (B:A) 中二烯橡胶共聚物与酯化共聚物的重量比为 0.01-0.9。

28. 根据权利要求 26 的方法,其进一步包括:

形成酯化共聚物,包括:

(1) 使 (i) 乙烯基单体和 (ii) 包含烯属不饱和羧酸或其衍生物的羧酸单体反应以形成共聚物;

(2) 使步骤 (1) 的共聚物与醇或醇混合物在酯化条件下反应以形成酯化共聚物;和

(3) 任选使步骤 (1) 或 (2) 的共聚物与含氮化合物以一定量反应以提供给酯化共聚物至少 0.01 重量%氮。

包含酯化共聚物包含二烯橡胶共聚物的润滑组合物

发明领域

[0001] 示例实施方案涉及包含酯化共聚物和二烯橡胶共聚物的润滑组合物。该润滑组合物发现特别用于发动机油如曲轴箱油。还公开了润滑组合物的方法和用途。

[0002] 背景

[0003] 通常将粘度改进剂（也称为粘度指数 (VI) 改进剂）加入润滑油组合物中以改进润滑剂的粘度指数。粘度改进剂取决于特定应用与其它性能添加剂如分散剂、清净剂、摩擦改进剂、腐蚀抑制剂、倾点下降剂等一起在润滑油组合物中与基油组合。典型的粘度改进剂包括甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酸烷基酯、烯烃的聚合物（例如乙烯和丙烯的共聚物）、苯乙烯和共轭二烯的共聚物，和马来酸酐与 α -烯烃或苯乙烯的共聚物，及其酯化衍生物。包含酯基团的粘度改进剂倾向于将酯官能团并入侧 / 接枝 / 支化基团中。酯官能团可衍生自具有 1-40 个碳原子的直链或支化烷基醇。这类聚合物的实例公开于美国专利 No. 5, 435, 928 ; 6, 174, 843 ; 6, 419, 714 ; 6, 544, 935 ; 和 7, 254, 249 ; 以及国际申请 No. WO 07/133999 和 WO 2010/014655 中。

[0004] 润滑油通常经受车辆发动机部分，例如轴承中的高温和高剪切条件。在某些条件下，粘度改进剂可能由于运动部件而机械劣化，并部分地损失其提高基油粘度的能力。劣化导致降低的润滑剂膜厚度，这又可导致加速磨损。当分子量降低时，粘度改进剂的剪切稳定性倾向于提高。然而，当分子量降低时，粘度改进剂的增稠能力也降低。

[0005] 配制组合物以实现最小高温 / 高剪切速率 (HTHS) 粘度，同时保护以防内燃机中的过度磨损。尽管磨损保护良好，高 HTHS 粘度润滑组合物倾向于遭遇差的燃料经济性。相反，具有较低 HTHS 粘度的流体通常还显示出低运动粘度 (KV)，导致较薄润滑膜的形成，这可改进燃料经济性，但负面地影响磨损保护。

[0006] 所以，为增强磨损保护或者为改进燃料效率，有利的是 HTHS/KV 比尽可能地高。以这一关系，可配制：1) 具有相同 KV 但较高 HTHS，或者换言之具有相同燃料效率但改进的磨损保护的润滑油，2) 具有相同 HTHS 但降低的 KV，即相同的磨损保护但改进的燃料效率的润滑油，和 3) 降低 KV 但提高 HTHS。

[0007] 对于 SAE30 级发动机油，润滑组合物可具有如 SAE J300，“Engine Oil Viscosity Classification”所定义 9.3-12.5cSt 的运动粘度 (KV₁₀₀)。这类润滑组合物可具有约 50 至约 70cSt 的 KV₄₀，且必须具有大于 2.9cSt 的 HTHS 粘度。

[0008] 一些发动机油优选使用二烯橡胶共聚物配制以满足上述发动机性能要求，且这些配制剂通常不具有满足 HTHS 粘度极限的问题，例如对于 SAE 10W-30 品级，最小 2.9cP。然而，为使轴承耐久性最大化，通常想要配制具有至少 3.4cP 或至少 3.45cP 或至少 3.5cP 的 HTHS 粘度的 SAE30 级发动机油。例如，大量欧洲原始设备制造商 (OEM) 要求关于 10W-30 粘度等级 3.5cP 的更高最小 HTHS 要求，且用二烯橡胶共聚物配制发动机油以实现这类规格可能是个挑战。

[0009] 理想的是提供润滑组合物，所述润滑组合物包含二烯橡胶并得到这样的组合，即提供关于发动机组件耐久性的良好 HTHS，同时提供低运动粘度以降低摩擦并改进燃料经济

性。

[0010] 附图简述

[0011] 图 1 显示来自实施例 2 中的表 2 和 3 中的数据的 HTHS: 运动粘度比的图示。

[0012] 概述

[0013] 在示例实施方案的一个方面中,润滑组合物包含:(A) 用伯醇(直链或支化)酯化的酯化共聚物,其包含衍生自乙烯基单体的单元(A1)和衍生自羧酸单体的单元(A2),其中乙烯基单体包含乙烯基脂族单体,羧酸单体包含烯属不饱和羧酸及其衍生物;和(B)二烯橡胶共聚物,其包含至少一个衍生自共轭二烯单体的第一链段(B1)和至少一个衍生自乙烯基芳族单体的第二链段(B2)。润滑组合物中二烯橡胶共聚物与酯化共聚物的比(B:A)为以重量计 0.01-0.9。

[0014] 另一方面,制备润滑组合物的方法包括将(A)酯化共聚物与(B)二烯橡胶共聚物、(C)具有润滑粘度的油和(D)任选一种或多种其它性能添加剂混合。酯化共聚物包含衍生自乙烯基单体的单元(A1)和衍生自羧酸单体的单元(A2)。乙烯基单体包含乙烯基脂族单体。羧酸单体包含用伯醇(直链或支化)酯化的烯属不饱和羧酸或其衍生物。二烯橡胶共聚物包含至少一个衍生自共轭二烯单体的第一链段(B1)和至少一个衍生自乙烯基芳族单体的第二链段(B2)。润滑组合物中二烯橡胶共聚物与酯化共聚物的重量比(B:A)为 0.01-0.9。

[0015] 详述

[0016] 用于测定润滑组合物的粘度指数(VI)的方法根据 ASTM D2270,“由 40 和 100℃ 下的运动粘度计算粘度指数的标准实践”,ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI:10.1520/D2270-10E01 中所列程序。

[0017] 运动粘度(KV)根据 ASTM D445。KV 可表示为 KV₁₀₀ 或 KV₄₀(KV 指运动粘度,且 100 或 40 指测量油粘度时的摄氏温度)。除非另外指出,KV 值通过该方法测定并以厘沱(cSt)报告。 $1\text{cSt} = 1\text{mm}^2/\text{s}$ 。

[0018] 测定润滑组合物的高温高剪切(HTHS)粘度的方法根据程序 ASTM D4683-10,“通过锥形轴承模拟器粘度计在 150℃ 下测量新和废发动机油在高剪切速率和高温下的粘度的标准试验方法”,ASTM International, West Conshohocken, PA。该试验方法使用称为锥形轴承模拟器(TBS)粘度计的具有轻微锥形的转子和定子的粘度计测定油在 150℃ 和 $1.0 \cdot 10^6 \text{s}^{-1}$ 下的粘度。除非另外指出,HTHS 通过该方法测定并以厘泊(cP)报告。1 厘泊 = 1mPa·秒。

[0019] 对于一些应用,润滑组合物具有达 2.6-3.6 的运动粘度(KV₁₀₀):HTHS 比。

[0020] 在低温下的粘度可使用如 ASTM 方法 D5293-10,“使用冷启动模拟器的发动机油在 -5 至 -35℃ 下的表观粘度的标准试验方法”,DOI:10.1520/D5293-10ASTM International, West Conshohocken, PA 所述冷启动模拟器(CCS)试验测量。对于 SAE 0W 油,根据 SAE J300,润滑组合物必须具有根据该方法测定在 -35℃ 下小于 6200cP 的 CCS 粘度。

[0021] 发明人发现酯化共聚物与二烯橡胶的组合可提供在提供给润滑剂可接受或改进的 HTHS、KV、剪切稳定性、可接受或改进的粘度指数控制和可接受或改进的低温粘度中的至少一种(或者至少两种,或者全部)方面的协同效果。

[0022] 因此,示例发动机油润滑组合物包含 (A) 酯化共聚物, (B) 二烯橡胶共聚物和 (C) 具有润滑粘度的油。配制酯化共聚物 (A) 以提供给润滑组合物高的高温 / 高剪切速率 (HTHS) 与运动粘度 (KV) 的比。二烯橡胶共聚物包含衍生自共轭二烯单体的单体和衍生自乙烯基芳族单体的单体。所得润滑组合物可提供改进的磨损保护,同时提供低运动粘度以改进燃料效率。

[0023] 示例润滑组合物用作内燃机,例如机动车发动机中的发动机油。在一个实施方案中,润滑组合物用作曲轴箱润滑剂。曲轴箱润滑剂为用于其中油底壳通常位于发动机的曲轴箱以下且循环油返回那里的内燃机中的一般润滑的油。

[0024] 润滑组合物中二烯橡胶共聚物 (B) 与示例粘度改进剂 (酯化共聚物) (A) 的比 (B:A) 以重量计表示可以为例如 0.01-0.9 或 0.2-0.85,或者 0.3-0.8,或者至少 0.4。

[0025] 示例润滑组合物可包含 0.1-50 重量%,或者 1.0-20 重量%,或者 1.5-10 重量% 示例粘度改进剂 (A),例如小于 5 重量%粘度改进剂。

[0026] 示例润滑组合物可包含 0.1-10 重量%,或者 0.2-5 重量%,例如 0.5-1.5 重量% 二烯橡胶共聚物 (B)。

[0027] 另一方面,根据示例实施方案的润滑组合物可通过将 (A) 粘度改进剂与 (B) 二烯橡胶共聚物、(C) 具有润滑粘度的油 (其在本文中可称为基油) 和 (D) 任选一种或多种其它性能添加剂混合而形成。

[0028] 另一方面,根据示例实施方案的润滑剂浓缩物可通过将 (A) 粘度改进剂与 (B) 二烯橡胶共聚物、(C) 任选比润滑组合物中更少量的具有润滑粘度的油和 (D) 任选一种或多种其它性能添加剂混合而形成。

[0029] 在示例实施方案的另一方面中,本文所述润滑组合物在内燃机中的用途包括提供给发动机润滑组合物。

[0030] 在示例实施方案的另一方面中,提供给润滑组合物可接受或改进的剪切稳定性、可接受或改进的粘度指数控制、可接受或改进的氧化控制和可接受或改进的低温粘度中的至少一种 (或者至少两种,或者全部) 的方法包括以例如以重量计 0.01-0.9 或 0.2-0.85,或者 0.3-0.8,或者至少 0.4 的润滑组合物中二烯橡胶共聚物: 示例粘度改进剂组分比 (B:A) 向润滑组合物提供酯化共聚物 (A) 和二烯橡胶共聚物 (B)。这提供给润滑组合物可接受或改进的剪切稳定性、可接受或改进的粘度指数控制、可接受或改进的低温粘度和可接受或改进的氧化控制中的至少一种 (或至少两种,或全部)。

[0031] I. 粘度改进剂 (A)

[0032] 示例粘度改进剂为酯化共聚物。本文所述示例酯化共聚物 (A) 包含含有衍生自乙烯基单体的单元 (A1) 和衍生自羧酸单体的单元 (A2) 的聚合物骨架,所述羧酸单体可以为烯属不饱和羧酸及其衍生物。乙烯基单体可选自可聚合芳族和脂族乙烯基单体。示例脂族乙烯基单体包括 α -烯烃。例如,示例共聚物可包含衍生自 1-十二碳烯和马来酸酐作为羧酸单体的聚合物骨架。

[0033] 在示例共聚物中,骨架大部分 (例如骨架中至少 60%,或者至少 70%,或者至少 80%,或者至少 90%,或者至少 95%,例如 70-95%且至多 100%的单元) 衍生自乙烯基单体和羧酸单体。侧基可接枝在骨架上。骨架上的羧酸单体单元可以为酯化和 / 或酰胺化 / 酰亚胺化的。

[0034] 一般而言,聚合物骨架可以为交替结构,由此各羧酸单元由至少一个衍生自乙烯基单体如 α -烯烃的单元与下一个羧酸单元隔开。示例酯化共聚物可在其骨架中具有至少 20 或至少 100 个衍生自这些单体的单元。在一个实施方案中,衍生自所选择单体的单体单元的骨架链具有不多于 10,000 个这类单体单元,或者不多于 1000 个这类单体单元。

[0035] 共聚物中乙烯基单体单元 (A1) 与羧酸单体单元 (A2) 的摩尔比可以为例如 1:3-3:1 或 1:2-2:1,或者 0.6:1-1:1。在一个实施方案中,共聚物中的摩尔比为约 0.7:1-1:1.1。然而,应当理解用于制备共聚物的摩尔比可能与共聚物中的那些不同。

[0036] 共聚物骨架任选包含衍生自不同于本文公开的乙烯基单体 (A1) 和羧酸单体 (A2) 的单元。例如,骨架可包含衍生自一种或多种能够与乙烯基单体和羧酸单体中的一种或两种聚合的单体如丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的单元。在一个实施方案中,衍生自这些其它单体的单元构成共聚物中单体衍生单元的不多于 30 摩尔%或不多于 20 摩尔%或不多于 10 摩尔%。例如,骨架中 1-5%的单元可由这些其它单体形成。

[0037] 示例酯化共聚物进一步包含酯侧基,所述酯侧基例如通过将共聚物的羧酸单元用伯醇,例如直链醇和支化醇、环状或无环醇或其组合中的一种或多种酯化而形成。

[0038] 示例酯化共聚物可进一步包含含氮基团(例如氨基、酰胺基和/或酰亚胺基)或者含氮盐。

[0039] 在一个实施方案中,酯基团和含氮基团(例如氨基、酰胺基和/或酰亚胺基)足以提供给酯化共聚物 0.01 重量%至 1.5 重量%(或者 0.02 重量%至 0.75 重量%,或者 0.04 重量%至 0.25 重量%)氮。

[0040] 如本文所用重均分子量 (M_w) 通过凝胶渗透色谱法 (GPC),也称为尺寸排阻色谱法,使用聚苯乙烯标准测量。通常,重均分子量在任选与含氮化合物反应的最终酯化共聚物上测量。在酯化以前,示例聚合物的 M_w 可以为 3000-50,000,或者 5000-30,000,或者 5000-25,000,或者 10,000-17,000。在酯化以前,示例聚合物的 M_w 也可以为约 5000-10,000,或者 12,000-18,000,或者 9000-15,000,或者 15,000-20,000,或者 8000-21,000,在一个实施方案中,可以为至少 10,000。在酯化并任选与含氮化合物反应以后,示例酯化聚合物的 M_w 可以为 5000-50,000,在一个实施方案中,可以为 5000-35,000。

[0041] A. 粘度改进剂的乙烯基单体单元

[0042] 酯化共聚物 (A) 包含衍生自乙烯基芳族单体或乙烯基脂族单体中的至少一种的乙烯基单体单元 (A1)。在一个实施方案中,乙烯基单体单元至少包含衍生自乙烯基脂族单体的单元。

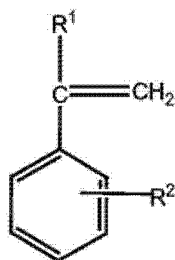
[0043] 当都存在时,骨架中乙烯基单体单元的排列可以为大致随机的且取决于两种乙烯基单体的比。

[0044] 示例乙烯基脂族单体为可聚合脂族单体,具体而言,被乙烯基 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) 取代的脂族化合物。乙烯基脂族单体的实例包括选自 C_6 - C_{30} α -烯烃如 C_8 - C_{20} α -烯烃,或者 C_{10} - C_{18} α -烯烃或 C_{10} - C_{14} α -烯烃的 α -烯烃。 α -烯烃可以为直链或支化的。合适直链 α -烯烃的实例包括 1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯及其混合物。有用乙烯基脂族单体的实例为 1-十二碳烯。在一个实施方案中,乙烯基脂族单体为烃且不包含杂原子,例如 O、N 或 S。在一个实施方案中,乙烯基脂族单体为 α -烯烃。

[0045] 如果存在的话,示例乙烯基芳族单体为可聚合芳族单体,具体而言,用乙烯基($-\text{CH}=\text{CH}_2$)取代的芳族化合物。

[0046] 合适的乙烯基芳族单体为对应于式 I 的那些:

[0047]



[0048] 式 I

[0049] 其中 R^1 和 R^2 独立地表示氢原子、具有 1-4 个碳原子的烷基或含卤素基团。乙烯基芳族单体可选自苯乙烯、 α -烷基苯乙烯、环上烷基苯乙烯 (nuclear alkylstyrenes)、氯苯乙烯、二氯苯乙烯、乙烯基萘和这些的混合物。具体实例包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α -乙基苯乙烯、 α -异丙基苯乙烯、对-叔丁基苯乙烯、环上烷基苯乙烯如邻-甲基苯乙烯、间-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、邻-甲基- α -甲基苯乙烯、间-甲基- α -甲基苯乙烯、对-甲基- α -甲基苯乙烯、间-异丙基- α -甲基苯乙烯、对-异丙基- α -甲基苯乙烯、间-异丙基苯乙烯、对-异丙基苯乙烯、乙烯基萘及其混合物。

[0050] 在示例实施方案中,大部分 A1 的乙烯基单体单元 (至少 50% 的乙烯基单体单元或至少 80%, 或者至少 90%, 或者 100% 的乙烯基单体单元) 衍生自乙烯基脂族单体。

[0051] B. 粘度改进剂的羧酸单元

[0052] 用于形成示例酯化共聚物 (A) 的羧酸单元 (A2) 中的示例烯属不饱和羧酸及其衍生物可以为单-或二羧酸或其酐, 或者可全部酯化、部分酯化的其它衍生物, 或其混合物。当部分酯化时, 其它官能团可包括酸、盐或其混合物。合适的盐包括碱金属、碱土金属及其混合物。盐可包括锂、钠、钾、镁、钙或其混合物。

[0053] 可用于形成共聚物的羧酸单元中的示例不饱和 α, β -烯属不饱和羧酸或其衍生物包括丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、 α -亚甲基戊二酸及其酐和混合物, 及其取代等价物。用于形成羧酸单元的单体的合适实例包括衣康酸酐、马来酸酐、甲基马来酸酐、乙基马来酸酐、二甲基马来酸酐及其混合物。在一个实施方案中, 羧酸单元包括衍生自马来酸酐或其衍生物的单位。

[0054] 在示例不饱和羧酸或其衍生物中, 碳-碳双键通常在相对于至少一个羧基官能团 (例如在衣康酸、其酐或酯的情况下) 的 α, β -位上, 可以在相对于 α, β -二羧酸、其酐或酯的两个羧基官能团 (例如在马来酸酐或富马酸或其酯的情况下) 的 α, β -位上。在一个实施方案中, 这些化合物的羧基官能被至多 4 个碳原子, 例如 2 个碳原子隔开。

[0055] 用于形成示例酯化共聚物的羧酸单体单元的其它合适单体描述于美国公开 No. 20090305923 中。

[0056] C. 用于羧酸单元酯化的醇

[0057] 示例酯化共聚物 (A) 的羧酸单元可用伯醇全部或部分酯化。酯基团通常通过使含羧基共聚物与醇反应而形成, 但在一些实施方案中, 尤其是对于低级烷基酯, 酯基团可由用

于制备共聚物的单体中的一种并入。

[0058] 适用于本文中的伯醇可包含 1-150 个碳原子,或者 4-50、2-20,或者 8-20(例如 4-20,或者 4-16,或者 8-12 个碳原子)。伯醇可以为直链或者可在 α -或 β -或更高位置上支化、环状或无环、或其组合。在一个实施方案中,直链和支化醇的混合物用于形成本文所述酯化共聚物中。在一个示例实施方案中,共聚物中至少 0.1%的羧酸单元用在 β -或更高位置上支化的醇酯化。

[0059] 在一个实施方案中,基于共聚物中羧基的总摩尔数 10、20 或 30 至 100 摩尔%,或者 30-70 摩尔%包含烷基中具有 12-19 个碳原子的酯基团(即在酯的醇衍生或烷氧基部分中),和基于酯化共聚物中羧基的总摩尔数 70 或 80 至 0 摩尔%,或者 80-30 摩尔%包含醇部分中具有 8-10 个碳原子的酯基团。在一个实施方案中,酯包含基于酯化共聚物中羧基的摩尔数至少 45 摩尔%的醇部分中具有 12-18 个碳原子的酯基团。在一个任选实施方案中,酯化共聚物具有基于共聚物中羧基的总摩尔数至多 20 摩尔%或者 0-5%或 1-2%的醇部分中具有 1-6 个碳原子的酯基团。在一个实施方案中,组合物基本不含包含 3-7 个碳原子的酯基团。

[0060] 在一个实施方案中,0.1-99.89(或者 1-90,或者 2-50,或 2.5-20,或者 5-15)%的酯化羧酸单元用在 β -或更高位置上支化的伯醇酯化,0.1-99.89(或者 1-90,或者 2-50,或者 2.5-20,或者 5-15)%的酯化羧酸单元用直链醇或 α -支化醇酯化,且 0.01-10%(或者 0.1-20%,或者 0.02-7.5%,或者 0.1-5%,或者 0.1 至少于 2%)的羧酸单元具有至少一个含氮基团,例如如下文所述氨基-、酰氨基-和/或酰亚氨基基团。作为实例,共聚物的 5-15%羧酸单元用在 β -或更高位置上支化的伯醇酯化,0.1-95%的羧酸单元用直链醇或 α -支化醇酯化,且 0.1 至少于 2%的羧酸单元具有至少一个含氮基团。

[0061] 有用伯醇的实例包括丁醇、庚醇、辛醇、2-乙基己醇、癸醇、十二醇、十三醇、十四醇、十五醇、十六醇、十七醇、十八醇及其组合。

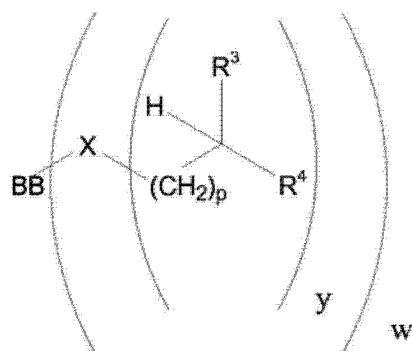
[0062] 其它示例伯醇包括市售的醇混合物。这些包括羰基合成醇,其可包含例如具有 8-24 个碳原子的醇的各种混合物。在本文所用各种市售醇中,一种包含 8-10 个碳原子,另一种包含 12-18 个脂族碳原子。混合物中的醇可包括例如辛醇、癸醇、十二醇、十四醇、十五醇和十八醇中的一种或多种。这些醇混合物的几个合适来源为以名称 **NEODOL**[®] 醇 (Shell Oil Company, Houston, Tex.) 和名称 **ALFOL**[®] 醇 (Sasol, Westlake, La.) 出售的工业级醇,和衍生自动物和植物脂肪并例如由 Henkel、Sasol 和 Emery 市售的脂肪醇。

[0063] 叔链烷醇胺,即 N,N-二-(低级烷基)氨基链烷醇胺为可用于制备酯化共聚物的其它醇。实例包括 N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、5-二乙基氨基-2-戊醇及其组合。

[0064] 在 β -或更高位置上支化的示例伯醇可包括格尔伯特醇。制备格尔伯特醇的方法公开于美国专利 No. 4,767,815 中(参见第 5 栏第 39 行至第 6 栏第 32 行)。

[0065] 在一个实施方案中,在 β -或更高位置上支化的伯醇可用于提供如式 II 的 (O)_w 内表示的侧基:

[0066]



[0067] 式 II

[0068] 其中：

[0069] (BB) 为衍生自羧酸单体单元和乙烯基单体单元的共聚物骨架，即不包含羧基的碳骨架；

[0070] X 为这样的官能团，即其 (i) 包含碳和至少一个氧或氮原子，或 (ii) 为具有 1-5 个碳原子的亚烷基（通常 $-\text{CH}_2-$ ），其连接共聚物骨架和 $(\text{ })_y$ 内所含支化烷基；w 为连接在共聚物骨架上的侧基数目，其可以为 2-2000，或者 2-500，或者 5-250；

[0071] y 为 0、1、2 或 3，条件是在至少 1 摩尔%的侧基中，y 不为 0；且条件是当 y 为 0 时，X 以足以满足 X 的化合价的方式结合在端基上，其中端基选自氢、烷基、芳基、金属（通常在酯反应的中和期间引入的。合适的金属包括钙、镁、钡、锌、钠、钾或锂）或铵阳离子及其混合物；

[0072] p 为 1-15（或者 1-8，或者 1-4）的整数；

[0073] R^3 和 R^4 独立地为直链或支化烷基，且存在于 R^3 和 R^4 中的总组合碳原子数为至少 12（或者至少 16，或者至少 18 或至少 20）。

[0074] 在不同的实施方案中，具有侧基的共聚物可包含 0.10-100%，或者 0.5-20%，或者 0.75-10% 的由式 II 的 $(\text{ })_y$ 内的基团表示的支化烷基，表示为侧基总数的%。式 II 的侧基也可用于定义如以上由短语“在 β -或更高位置上支化的伯醇”所定义的酯基团。

[0075] 在不同的实施方案中，通过上式 II 中的 X 定义的官能团可包含 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N} =$ 或 $-(\text{CH}_2)_v-$ 中的至少一个，其中 v 为 1-20，或者 1-10，或者 1-2 的整数。

[0076] 在一个实施方案中，X 衍生自 α ， β -烯属不饱和二羧酸或其衍生物。合适羧酸或其衍生物的实例可包括马来酸酐、马来酸、（甲基）丙烯酸、衣康酸酐或衣康酸。在一个实施方案中，烯属不饱和羧酸或其衍生物可以为马来酸酐或马来酸中的至少一种。

[0077] 在一个实施方案中，X 不同于亚烷基，其连接共聚物骨架和支化烷基。

[0078] 在不同的实施方案中，侧基可以为酯化、酰胺化或酰亚胺化官能团。

[0079] 式 II 中 R^3 和 R^4 的合适基团的实例包括：包含 C_{15-16} 聚亚甲基的烷基，例如 2- C_{1-15} 烷基-十六烷基（例如 2-辛基十六烷基）和 2-烷基-十八烷基（例如 2-乙基十八烷基、2-十四烷基-十八烷基和 2-十六烷基十八烷基）；包含 C_{13-14} 聚亚甲基的烷基，例如 1- C_{1-15} 烷基-十四烷基（例如 2-己基十四烷基、2-癸基十四烷基和 2-十一烷基十三烷基）和 2- C_{1-15} 烷基-十六烷基（例如 2-乙基-十六烷基和 2-十二烷基十六烷基）；包含 C_{10-12} 聚亚甲基的烷基，例如 2- C_{1-15} 烷基-十二烷基（例如 2-辛基十二烷基）和 2- C_{1-15} 烷基-十二烷基（2-己基十二烷基和 2-辛基十二烷基）、2- C_{1-15} 烷基-十四烷基（例如 2-己基十四烷

基和 2-癸基十四烷基);包含 C_{6-9} 聚亚甲基的烷基,例如 2- C_{1-15} 烷基-癸基(例如 2-辛基癸基)和 2,4-二- C_{1-15} 烷基-癸基(例如 2-乙基-4-丁基-癸基);包含 C_{1-5} 聚亚甲基的烷基,例如 2-(3-甲基己基)-7-甲基-癸基和 2-(1,4,4-三甲基丁基)-5,7,7-三甲基-辛基;和两种或更多种支化烷基的混合物,例如相当于丙烯低聚物(六聚物至十一聚物)、乙烯/丙烯(摩尔比 16:1-1:11)低聚物、异丁烯低聚物(从五聚物至八聚物)和 C_{5-17} α -烯炔低聚物(从二聚物至六聚物)的羰基合成醇的烷基残基。

[0080] 式 II 中的侧基可包含 12-60,或者 14-50,或者 16-40,或者 18-40,或者 20-36 的 R^3 和 R^4 上的总组合碳原子数。

[0081] R^3 和 R^4 各自可单独地包含 5-25,或者 8-32,或者 10-18 个亚甲基碳原子。在一个实施方案中,各个 R^3 和 R^4 基团上的碳原子数可以为 10-24。

[0082] 在不同的实施方案中,在 β -或更高位置上支化的伯醇可具有至少 12(或者至少 16,或者至少 18 或至少 20)个碳原子。碳原子的数目可以为至少 12-60 或至少 16-30。

[0083] 合适的在 β -或更高位置上支化的伯醇的实例包括 2-乙基己醇、2-丁基辛醇、2-己基癸醇、2-辛基十二醇、2-癸基十四醇及其混合物。

[0084] D. 粘度改进剂的含氮基团

[0085] 示例酯化共聚物 (A) 包含含氮基团,例如氨基-、酰氨基-和/或酰亚氨基基团。含氮基团可衍生自能够在共聚期间,或者通过与羧酸单元与含氮反应物如胺反应以形成盐、酰胺、酰亚胺或其混合物而并入的含氮化合物。

[0086] 合适的能够并入共聚物中的含氮化合物的实例包括 N,N-二甲基丙烯酰胺、N-乙烯基碳酰胺如 N-乙烯基-甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基丙酰胺、N-乙烯基羟基乙酰胺、乙烯基吡啶、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、二甲基氨基丁基丙烯酰胺、甲基丙烯酸二甲基氨基丙酯、二甲基氨基丙基丙烯酰胺、二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、二甲基氨基乙基丙烯酰胺及其混合物。

[0087] 共聚物可包含可与酯化共聚物骨架反应,通常用于封端共聚物骨架的含氮基团。封端可产生具有酯、酰胺、酰亚胺和/或胺基团的共聚物。

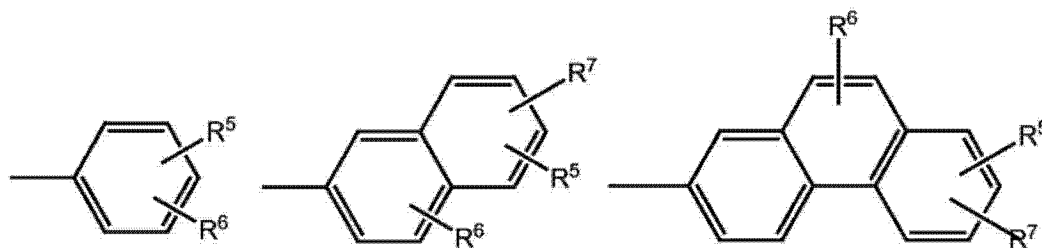
[0088] 含氮基团可衍生自伯或仲胺,例如脂族胺、芳族胺、脂族多胺、芳族多胺、聚芳族多胺或其组合。

[0089] 在一个实施方案中,含氮基团可衍生自脂族胺,例如 C_1 - C_{30} 或 C_1 - C_{24} 脂族胺。合适脂族胺的实例包括可以为直链或环状的脂族单胺和二胺。合适伯胺的实例包括甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、庚胺、辛胺、癸胺、十二烷基胺、十四烷基胺、十六烷基胺、十八烷基胺、油胺、二甲基氨基丙基胺、二乙基氨基丙基胺、二丁基氨基丙基胺、二甲基氨基乙基胺、二乙基氨基乙基胺和二丁基氨基乙基胺。合适仲胺的实例包括二甲基胺、二乙基胺、二丙胺、二丁胺、二戊胺、二己胺、二庚胺、甲基乙胺、乙基丁胺、二乙基己胺和乙基戊胺。仲胺可以为环胺,例如氨基乙基吗啉、氨基丙基吗啉、1-(2-氨基乙基)吡咯烷酮、哌啶、1-(2-氨基乙基)哌啶、哌嗪和吗啉。合适脂族多胺的实例包括四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺和聚乙烯亚胺。

[0090] 在另一实施方案中,含氮基团可衍生自芳族的胺。芳族胺包括可由一般结构 NH_2-Ar 或 $T-NH-Ar$ 表示的那些,其中 T 可为烷基或芳族的,Ar 为芳族基团,包括含氮芳族基

团,且 Ar 基团包括以下结构中的任一个:

[0091]

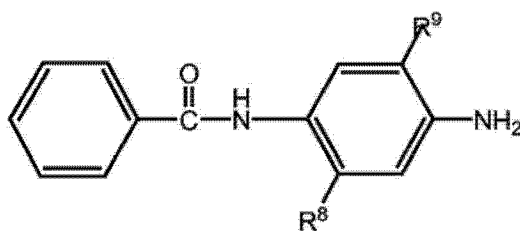


[0092] 以及多个非缩合或连接芳环。在这些和相关结构中, R^5 、 R^6 和 R^7 可独立地选自,连同本文公开的其它基团一起, -H、 $-C_{1-18}$ 烷基、硝基、 $-NH-Ar$ 、 $-N=N-Ar$ 、 $-NH-CO-Ar$ 、 $-OOC-Ar$ 、 $-OOC-C_{1-18}$ 烷基、 $-COO-C_{1-18}$ 烷基、 $-OH$ 、 $-O-(CH_2CH_2-O)_n-C_{1-18}$ 烷基和 $-O-(CH_2CH_2O)_nAr$ (其中 n 为 0-10)。

[0093] 示例芳族胺包括其中芳环结构的碳原子直接连接在氨基氮上的那些胺。芳族胺可以为单胺或多胺。芳环可以为单核芳环(即衍生自苯的芳环),但可包括稠合芳环,尤其是衍生自萘的那些。芳族胺的实例包括苯胺、 N -烷基苯胺如 N -甲基苯胺和 N -丁基苯胺、二-(对-甲基苯基)胺、4-氨基二苯胺、 N,N -二甲基苯二胺、萘胺、4-(4-硝基苯偶氮基)苯胺(分散橙 3)、磺胺二甲嘧啶(sulfamethazine)、4-苯氧基苯胺、3-硝基苯胺、4-氨基 N -乙酰苯胺(4-aminoacetanilide, N -(4-氨基苯基)乙酰胺)、4-氨基-2-羟基-苯甲酸苯基酯(水杨酸苯基氨基酯)、 N -(4-氨基-苯基)-苯酰胺、各种苄胺如 2,5-二甲氧基苄胺、4-苯偶氮基苯胺(4-phenylazoaniline),及这些的组合和取代变体。其它实例包括对-甲氧基苯胺、对-十二烷基苯胺、环己基取代萘胺和噻吩基取代苯胺。其它合适芳族胺的实例包括氨基取代芳族化合物和其中胺氮为芳环的一部分的胺,例如 3-氨基喹啉、5-氨基喹啉和 8-氨基喹啉。还包括芳族胺,例如 2-氨基苯并咪唑,其包含直接连接在芳环上的一个仲氨基和连接在咪唑环上的伯氨基。其它胺包括 N -(4-苯胺基苯基)-3-氨基丁酰胺和 3-氨基丙基咪唑和 2,5-二甲氧基苄胺。

[0094] 其它芳族胺和相关化合物公开于美国专利 No. 6, 107, 257 和 6, 107, 258 中。这些的实例包括氨基咪唑、苯并咪唑(benzoimidazoles)、氨基吡啶、氨基吡咯、氨基-吡唑啉酮(amino-indazolinone)、氨基嘧啶、巯基三唑、氨基吩噻嗪、氨基吡啶、氨基吡嗪、氨基嘧啶、吡啶、吡嗪、嘧啶、氨基噻二唑、氨基硫代噻二唑和氨基苯并三唑。其它合适的胺包括 3-氨基- N -(4-苯胺基苯基)- N -异丙基丁酰胺和 N -(4-苯胺基苯基)-3-[(3-氨基丙基)-(椰油烷基)氨基]丁酰胺(N -(4-anilinophenyl)-3-[(3-aminopropyl)-(cocoalkyl)amino]butanamide)。可使用的其它芳族胺包括包含通过例如酰胺结构连接的多个芳环的各种芳族胺染料中间体。实例包括以下一般结构的材料:

[0095]



[0096] 及其异构物变体,其中 R^8 和 R^9 独立地为烷基或烷氧基,例如甲基、甲氧基或乙氧基。

[0097] 在一种情况下, R^8 和 R^9 都为 $-OCH_3$,且该材料称为坚固蓝 RR[CAS#6268-05-9]。在另一情况下, R^9 为 $-OCH_3$ 且 R^8 为 $-CH_3$,该材料称为 Fast Violet B[99-21-8]。当 R^8 和 R^9 都为乙氧基时,该材料称为坚固蓝 BB[120-00-3]。美国专利 No. 5,744,429 公开了用于此处的其它芳族胺化合物,特别是氨基烷基吩噻嗪。N-芳族取代酸酰胺化合物,例如美国公开 No. 20030030033 公开的那些也可用于本文中。合适的芳族胺包括其中胺氮为芳族羧酸化合物上的取代基,即芳环内的氮不是 sp^2 杂化的那些。

[0098] 芳族胺可以具有能够与含羰基侧基缩合的 N-H 基团。某些芳族胺通常用作抗氧化剂。这些的实例为烷基化二苯胺,例如壬基二苯胺和二壬基二苯胺。就这些材料会与聚合物链的羧酸官能团缩合的程度而言,它们也适用于本文中。然而,认为连接在胺氮上的两个芳族基团降低其反应性。因此,合适的胺包括具有伯氮原子 ($-NH_2$) 或其中烷基取代基中的一个为较短链烷基、例如甲基的仲氮原子的那些,这类芳族胺为 4-苯偶氮基苯胺、4-氨基二苯胺 (ADPA)、2-氨基苯并咪唑和 N,N-二甲基苯二胺。除分散力和其它性能外,这些和其它芳族胺中的一些也可赋予共聚物抗氧化剂性能。

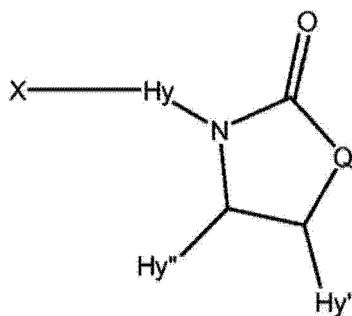
[0099] 在一个实施方案中,共聚物的胺组分进一步包含具有至少两个能够与共聚物的羧酸官能团缩合的 N-H 基团的胺。该材料在下文中称为“连接胺”,因为它可用于将两种包含羧酸官能团的共聚物连接在一起。观察到较高分子量材料可提供改进的性能,且这是提高材料的分子量的一种方法。连接胺可以为脂族胺或芳族胺;如果它是芳族胺,则认为它是除上述芳族胺外和不同于上述芳族胺的元素,其通常具有仅一个可缩合或反应性 NH 基团以避免聚合物链的过度交联。这类连接胺的实例包括具有 3 个或更多芳环的芳族胺,例如甲醛偶联 ADPA 或 W02011146692, the Lubrizol Corporation, 2011 年 11 月 24 日公开,例如第一段中公开的类似类型的芳族胺。连接胺的其它实例可包括乙二胺、苯二胺和 2,4-二氨基甲苯;其它包括丙二胺、六亚甲基二胺及其它、 $\alpha-\omega$ -聚亚甲基二胺。如果想要的话,这类连接胺上的反应性官能团的量可通过与少于化学计量量的封端材料如烷基取代琥珀酸酐反应而降低。

[0100] 在一个实施方案中,胺包括能够与共聚物骨架直接反应的含氮化合物。合适胺的实例包括 N-对-二苯胺、4-苯胺基苯基甲基丙烯酸酰胺、4-苯胺基苯基马来酰亚胺、4-苯胺基苯基衣康酰胺、4-羟基二苯胺的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,和对-氨基二苯胺或对-烷基氨基二苯胺与甲基丙烯酸缩水甘油酯的反应产物。

[0101] 在一个实施方案中,示例共聚物提供氧化控制。通常,具有氧化控制的共聚物包含并入的含胺化合物如吗啉、吡咯烷酮、咪唑啉酮、氨基酰胺(例如乙酰胺)、 β -丙氨酸烷基酯及其混合物的残基。合适含氮化合物的实例包括 3-吗啉-4-基-丙胺、3-吗啉-4-基-乙基胺、 β -丙氨酸烷基酯(通常烷基酯具有 1-30,或者 6-20 个碳原子)或其混合物。

[0102] 在一个实施方案中,基于咪唑啉酮、环状氨基甲酸酯或吡咯烷酮的化合物可衍生自以下一般结构的化合物:

[0103]



[0104] 其中：

[0105] $X = -OH$ 或 NH_2 ；

[0106] Hy'' 为氢或烃基（通常烷基，或者 C_{1-4} ，或者 C_2 烷基）；

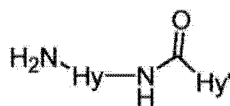
[0107] Hy 为亚烃基（通常亚烷基，或者 C_{1-4} ，或者 C_2 亚烷基）；

[0108] $Q = >NH$ 、 $>NR$ 、 $>CH_2$ 、 $>CHR$ 、 $>CR_2$ 或 $-O-$ （通常 $>NH$ 或 $>NR$ ），且 R 为 C_{1-4} 烷基。

[0109] 在一个实施方案中，咪唑啉酮 (imidazolidinone) 包括 1-(2-氨基-乙基)-咪唑烷-2-酮 (1-(2-amino-ethyl)-imidazolidin-2-one, 也可称为氨基亚乙基脒)、1-(3-氨基-丙基)-咪唑烷-2-酮 (1-(3-amino-propyl)-imidazolidin-2-one)、1-(2-羟乙基)-咪唑烷-2-酮 (1-(2-hydroxy-ethyl)-imidazolidin-2-one)、1-(3-氨基-丙基)吡咯烷-2-酮 (1-(3-amino-propyl)-pyrrolidin-2-one)、1-(3-氨基-乙基)-吡咯烷-2-酮 (1-(3-amino-ethyl)-pyrrolidin-2-one) 或其混合物。

[0110] 在一个实施方案中，酰胺可由以下一般结构表示：

[0111]



[0112] 其中：

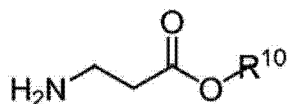
[0113] Hy 为亚烃基（通常亚烷基，或者 C_{1-4} ，或者 C_2 亚烷基）；且

[0114] Hy' 为烃基（通常烷基，或者 C_{1-4} ，或者甲基）。

[0115] 合适酰胺的实例包括 N-(2-氨基-乙基)-乙酰胺或 N-(2-氨基-丙基)-乙酰胺。

[0116] 在一个实施方案中， β -丙氨酸烷基酯可由以下一般结构表示：

[0117]



[0118] 其中：

[0119] R^{10} 为具有 1-30 或 6-20 个碳原子的烷基。

[0120] 合适 β -丙氨酸烷基酯的实例包括 β -丙氨酸辛酯、 β -丙氨酸癸酯、 β -丙氨酸 2-乙基己酯、 β -丙氨酸十二烷基酯、 β -丙氨酸十四烷基酯或 β -丙氨酸十六烷基酯。

[0121] 在一个实施方案中，共聚物可与胺反应，所述胺选自 1-(2-氨基-乙基)-咪唑烷-2-酮、4-(3-氨基丙基)吗啉、3-(二甲基氨基)-1-丙胺、N-苯基-对-苯二胺、N-(3-氨基丙基)-2-吡咯烷酮、氨基乙基乙酰胺、 β -丙氨酸甲酯、1-(3-氨基丙基)咪唑及其混合物。

[0122] 在一个实施方案中,共聚物可与选自吗啉、咪唑啉酮及其混合物的含胺化合物反应。在一个实施方案中,含氮化合物选自 1-(2-氨基乙基)咪唑啉酮、4-(3-氨基丙基)吗啉、3-(二甲基氨基)-1-丙胺、N-苯基-对-苯二胺、N-(3-氨基丙基)-2-吡咯烷酮、氨基乙基乙酰胺、 β -丙氨酸甲酯、1-(3-氨基丙基)咪唑及其组合。

[0123] 酯基团和/或含氮基团可足以提供给共聚物 0.01 重量%至 1.5 重量%(或者 0.02 重量%至 0.75 重量%,或者 0.04 重量%至 0.25 重量%)氮。

[0124] E. 酯化共聚物 (A) 的形成

[0125] 酯化共聚物 (A) 可通过一种方法形成,所述方法包括:

[0126] (1) 使 (i) 乙烯基单体和 (ii) 包含 α , β -烯属不饱和二羧酸或其衍生物的羧酸单体反应以形成共聚物骨架,其中羧酸单体任选具有酯基团,

[0127] (2) 任选将步骤 (1) 的共聚物骨架酯化以形成酯化共聚物,和

[0128] (3) 任选使步骤 (1) 或 (2) 的共聚物与含氮化合物以提供给酯化共聚物至少 0.01 重量%氮的量反应;由此将所得共聚物 (A) 在 (1)、(2) 和 (3) 中的至少一个中酯化。

[0129] 1. 共聚物骨架的形成

[0130] 酯化共聚物 (A) 的共聚物骨架可任选在自由基引发剂、溶剂或其混合物的存在下制备。应当理解改变引发剂的量可改变示例共聚物的数均分子量和其它性能。

[0131] 共聚物骨架可通过羧酸单体与乙烯基单体反应而制备。

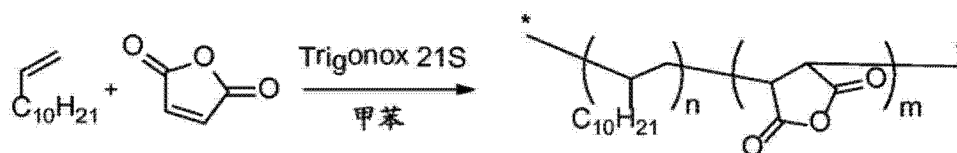
[0132] 溶剂可以为液体有机稀释剂。一般而言,溶剂具有高得足以提供所需反应温度的沸点。说明性稀释剂包括甲苯、叔丁苯、苯、苯、二甲苯、氯苯、沸点在 125°C 以上的各种石油馏分及其混合物。

[0133] 自由基引发剂可包括一种或多种过氧化物,例如过氧化物、氢过氧化物,和热分解以提供自由基的偶氮化合物。其它合适的实例描述于 J. Brandrup 和 E. H. Immergut 编,“Polymer Handbook”,第 2 版,John Wiley&Sons, New York (1975),第 II-1 至 II-40 页中。自由基引发剂的实例包括衍生自自由基生成试剂的那些,实例包括过氧化苯甲酰、过苯甲酸叔丁酯、间氯过苯甲酸叔丁酯、叔丁基过氧化物、过氧化二碳酸仲丁酯、偶氮双异丁腈、叔丁基过氧化物、叔丁基过氧化氢、叔戊基过氧化物、异丙基苯过氧化物、过辛酸叔丁酯、间氯过苯甲酸叔丁酯、偶氮双异戊腈及其混合物。在一个实施方案中,自由基生成试剂为叔丁基过氧化物、叔丁基过氧化氢、叔戊基过氧化物、异丙基苯过氧化物、过辛酸叔丁酯、间氯过苯甲酸叔丁酯、偶氮双异戊腈或其混合物。市售自由基引发剂包括以商标 **Trigonox**[®]-21 由 Akzo Nobel 出售的化合物类。

[0134] 示例骨架聚合物可如下形成:使 α -烯烃与马来酸酐在自由基引发剂的存在下以及任选在溶剂的存在下反应。溶剂如甲苯可用于通过稀释单体浓度以及通过链转移至苄基质子上而降低骨架长度。示意图 1 显示其中 α -烯烃为 1-十二碳烯,引发剂为过氧化-2-乙基己酸叔丁酯(以商标名 Trigonox21S 由 Akzo Nobel 出售)且溶剂为甲苯的一个实例。

[0135] 示意图 1:

[0136]



[0137] 其中在共聚物的各链段（通过两个星号表示）中，n 和 m 独立地为至少 1，例如 1-10，或者 1-5，或者 1-3 的整数。如应当理解，所得骨架共聚物可具有 n 和 m 的随机变化。

[0138] 1-十二碳烯和马来酸酐在甲苯中在常规自由基聚合技术下共聚导致低分子量共聚物。

[0139] 2. 共聚物骨架的酯化

[0140] 示例共聚物骨架的酯化（或者当共聚物骨架已包含酯基团且想要不同类型的那些时，酯交换）可通过将上述共聚物中的任一种和一种或多种所需醇和 / 或烷氧基化物在通常用于进行酯化的条件下加热而实现。这类条件包括例如至少 80℃，例如至多 150℃ 或更高的温度，条件是温度保持在反应混合物中的任何组分或其产物的最低分解温度以下。水或低级醇通常在酯化进行时除去。这些条件可任选包括使用基本惰性，通常液体的有机溶剂或稀释剂，例如矿物油、甲苯、苯、二甲苯等，和酯化催化剂如甲苯磺酸、硫酸、氯化铝、三氟化硼 - 三乙胺、甲烷磺酸、三氟 - 甲烷磺酸、盐酸、硫酸铵和磷酸中的一种或多种。进行酯化的其它细节可在美国专利 No. 6, 544, 935 第 11 栏中找到。

[0141] 在一个实施方案中，共聚物的至少 2%，或者至少 5%，或者在某些实施方案中，10-20% 的羧基官能团保持未转化成酯基团。这些中的多数随后会转化成含氮基团。与羧基官能团完全酯化的化学计量要求相比过量的醇和 / 或烷氧基化物可用于酯化方法中，条件是聚合物的酯含量保持在合适范围如 90-99% 范围内。过量醇和烷氧基化物或未反应醇和烷氧基化物的除去并非必需，因为这类醇和烷氧基化物可例如用作示例润滑组合物中的稀释剂或溶剂。类似地，任选反应介质如甲苯的除去并非必需，因为它们可类似地用作润滑组合物中的稀释剂或溶剂。在其它实施方案中，未反应的醇、烷氧基化物和稀释剂通过熟知的技术如蒸馏除去。

[0142] 3. 共聚物骨架上含氮基团的形成

[0143] 含氮化合物可通过胺或其它含氮官能团 (i) 在使用溶剂的溶液中，或者 (ii) 在反应性挤出条件下在存在或不存在溶剂下接枝在共聚物骨架上而直接反应到共聚物骨架上。胺官能单体可以以多种方法接枝在共聚物骨架上。在另一实施方案中，接枝以溶液或固体形式通过自由基引发剂进行。溶液接枝是制备接枝共聚物的熟知方法。在这类方法中，将试剂纯物质或者作为在合适溶剂中的溶液引入。然后可将所需共聚物产物通过合适的提纯方法与反应溶剂和 / 或杂质分离。

[0144] 在一个实施方案中，含氮化合物可通过共聚物在溶剂，例如有机溶剂如苯、叔丁苯、甲苯、二甲苯、己烷或其组合中自由基催化接枝而直接反应到共聚物骨架上。反应可在 100-250℃，或者 120-230℃，或者 160-200℃，例如 160℃ 以上的升高的温度下在溶剂如包含基于初始总油溶液例如 1-50 或 5-40 重量 % 共聚物的矿物润滑油溶液以及任选在惰性环境中进行。

[0145] 在一个实施方案中，胺可具有多于一个氮，并可选择脂族胺和芳族胺使得连接在与羧酸单体衍生基团反应的胺上的 R 基团包含至少一个任选被烃基取代的氮原子。烃基可

选自脂族、芳族、环状和无环烃基。作为胺,可使用以下一种或多种:1-(2-氨基-乙基)-咪唑烷-2-酮、4-(3-氨基丙基)吗啉、3-(二甲基氨基)-1-丙胺、N-苯基-对-苯二胺、N-(3-氨基丙基)-2-吡咯烷酮、氨基乙基乙酰胺、 β -丙氨酸甲酯和1-(3-氨基丙基)咪唑。

[0146] 在另一实施方案中,含氮化合物可以为可与乙烯基单体和羧酸单体聚合使得含氮单体并入骨架中的单体。例如,使用自由基催化反应。

[0147] II. 二烯橡胶共聚物 (B)

[0148] 示例润滑组合物中的示例二烯橡胶共聚物 (B) 包含衍生自二烯单体的聚二烯组分 (B1), 和衍生自乙烯基芳族单体的聚乙烯基芳族组分 (B2) (聚(乙烯基芳烃))。示例二烯橡胶共聚物包含嵌段共聚物, 所述嵌段共聚物包含一个或多个链段, 其中至少一个链段主要是聚二烯 (B1) (例如至少 50% 的单元衍生自二烯单体), 和一个或多个聚(乙烯基芳族)链段, 其中至少一个链段主要是聚(乙烯基芳烃) (B2) (例如小于 50% 单元衍生自乙烯基芳族单体)。

[0149] 二烯橡胶共聚物 (B) 的 M_w 可以为 30,000 至小于 200,000, 或者 100,000-200,000, 或者 30,000-100,000。在一个实施方案中, 二烯橡胶共聚物 M_w 为至少 30,000, 或者至少 50,000, 或者至少 80,000 或至少 100,000。在一个实施方案中, 二烯橡胶共聚物 M_w 为 100,000-150,000, 例如约 120,000。

[0150] 某些合适嵌段共聚物 (B) 的分子量分布 (M_w/M_n 比) 通常为 1.0-1.2。

[0151] 二烯橡胶共聚物 (B) 的乙烯基芳族单体含量通常为 10-60 重量%, 或者 15-60%, 或者 30-60 重量%。这些共聚物的二烯单体含量 (其余含量) 通常为 40-90 重量%, 或者 40 或 50 至 85 或 70 重量%。

[0152] A. 二烯橡胶共聚物的二烯单体

[0153] 二烯包含通常以 1,3 关系共轭布置的 2 个双键。包含多于 2 个双键的烯烃, 有时称为聚烯烃, 也包括在如本文所用的“二烯”的定义中。

[0154] 用于形成二烯橡胶共聚物 (B) 的聚二烯组分 (B1) 的合适二烯单体包括包含 4-20 个碳原子的共轭二烯。实例二烯单体包括 1,3-共轭二烯, 例如丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯 (异戊二烯)、戊间二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯、氯丁二烯及其混合物。在一个实施方案中, 二烯单体包含 4-6 个碳原子, 例如 1,3-丁二烯。例如, 二烯橡胶共聚物包含一个或多个衍生自 1,3-丁二烯、无规共聚丁二烯和异戊二烯的聚二烯链段, 或者一个或多个丁二烯和异戊二烯各自的链段, 但通常二烯橡胶共聚物中的聚二烯链段为均聚物链段。还预期星形聚合物。

[0155] 在一个实施方案中, 聚二烯组分 (B1) 具有至少约 10,000, 或者至少 20,000 的 M_w 。聚二烯组分 (B1) 可具有至多约 200,000, 或者至多 150,000, 或者至多 100,000 的 M_w 。

[0156] B. 二烯橡胶共聚物的乙烯基芳族单体

[0157] 用于形成二烯聚合物 (B) 的聚(乙烯基芳族)组分 (B2) 的合适乙烯基芳族单体具有通式:

[0158] $\text{Ar}-\text{C}(\text{R})_5\text{CH}_2$

[0159] 其中 R 为氢或烷基, Ar 为具有 1-3 个芳环且具有或不具有烷基、卤素或卤代烷基取代的芳环结构, 且其中任何烷基包含 1-6 个碳原子, 且可以被官能团如卤素、硝基、氨基、羟

基、氰基、羰基和羧基单取代或多取代。在一个实施方案中，Ar 为苯基或烷基苯基、卤代苯基、烷基苯基、烷基卤代苯基、萘基、吡啶基或蒽基。乙烯基取代芳烃通常包含 8 至约 20 个碳，或者 8-12 个碳原子，例如 8 或 9 个碳原子。

[0160] 在一个实施方案中，Ar 为苯基或烷基苯基。示例乙烯基芳族单体包括苯乙烯， α -低级烷基取代苯乙烯如 α -甲基苯乙烯和 α -乙基苯乙烯，具有环取代，例如低级烷基环取代基的苯乙烯，例如邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯和对叔丁基苯乙烯，乙烯基苯磺酸，和对低级烷氧基苯乙烯、1,3-二甲基苯乙烯，乙烯基甲苯，例如对-乙烯基甲苯、乙基苯乙烯、丙基苯乙烯、丁基苯乙烯、乙烯基联苯、乙烯基萘、乙烯基蒽，乙烯基取代芳烃，包括取代乙烯基蒽、取代乙烯基萘和取代乙烯基苯（苯乙烯），包括取代苯乙烯，及其混合物。取代苯乙烯包括在环或乙烯基上具有取代基的苯乙烯。这类取代基包括卤素-、氨基-、烷氧基-、羧基-、羟基-、磺酰基-、烃基-，其中烃基具有 1 至约 12 个碳原子，和其它取代基。可使用两种或更多种乙烯基芳族单体的混合物。在一个实施方案中，乙烯基芳族单体选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、环上甲基苯乙烯 (nuclear methylstyrene) (例如 2-、3- 或 4- 甲基苯乙烯)、乙基苯乙烯、异丙基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、氯苯苯乙烯、二氯苯苯乙烯、乙烯基萘和这些的混合物。合适的乙烯基芳族单体为对应于上式 I 的那些。在一个实施方案中，使用苯乙烯或取代苯乙烯。

[0161] 例如，乙烯基芳族链段可仅衍生自苯乙烯或者衍生自无规共聚的苯乙烯和其它乙烯基芳族单体，例如 α -甲基苯乙烯，但链段通常为均聚物链段。如果存在多于一个聚乙烯基芳族链段，则链段可衍生自相同或不同的单体。

[0162] 各个聚（乙烯基芳族）链段的重均分子量 (M_w) 可以为约 3,000 至约 40,000，在一个实施方案中，小于 20,000。 M_w 可通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 在 THF 中基于用聚苯乙烯标准校准的机器上测量。如果存在多于一个聚（乙烯基芳族）链段，则至少一个聚（乙烯基芳族）链段具有至少 5,000 的 M_w 。

[0163] 氢化苯乙烯 / 二烯嵌段共聚物是特别有用的。在氢化芳烃 / 二烯嵌段共聚物中，它通常为选择性氢化的包含二烯单体的链段，其中芳族部分通常更耐氢化。

[0164] C. 二烯橡胶共聚物 (B) 的形成

[0165] 使二烯和乙烯基芳族化合物在链转移剂、引发剂和 / 或共聚单体的存在下聚合的方法是熟知的，并且任何合适的方法可用于制备示例润滑组合物中所用二烯橡胶共聚物。聚丁二烯 / 聚苯乙烯共聚物可例如通过使丁二烯和苯乙烯在引发剂，例如烷基锂如丁基锂的存在下阴离子聚合而制备。例如，使第一单体进料在反应器中在合适的溶剂中在合适的反应温度下在阴离子引发剂的存在下聚合以形成第一链段。将第二单体的进料引入反应器中并使其与第一链段在合适的反应温度下共聚以形成二链段。第一单体为二烯单体或乙烯基芳族单体，且第二单体为二烯和乙烯基芳族单体中的另一种。应当理解可加入其它单体进料以形成三嵌段或多嵌段聚合物。通过顺续加入苯乙烯以得到较大均聚物链段 (B2)，其后加入二烯以得到较大均聚物链段 (B1) 而制备的嵌段共聚物是示例的。

[0166] 用于反应的合适溶剂包括与单体、共聚物和二烯橡胶共聚物形成溶液的通常液体有机材料。示例溶剂包括芳族和取代的芳族烃，例如苯、乙苯、甲苯和二甲苯，具有 5 个或更多碳原子的取代或未取代、直链或支链饱和脂族烃，例如庚烷、己烷和辛烷，以及具有 5 或 6 个碳原子的脂环族或取代脂环族烃，例如环己烷。

[0167] 起初得到的不饱和嵌段聚合物的氢化产生更加氧化和热稳定的聚合物。还原通常作为聚合方法的一部分,使用细碎或者负载型镍催化剂进行。其它过渡金属也可用于进行转变。通常进行氢化以使初始聚合物的约 95-99.5% 的烯烃不饱和还原。由于氧化稳定性,可形成具有基于在氢化以前存在于聚合物 (B) 中的烯属双键总量不多于 5%,或者不多于 0.5% 的残余烯属不饱和的氢化共聚物 (B)。该不饱和通过多种方法,例如红外或核磁共振光谱测量。

[0168] III. 发动机油润滑组合物

[0169] 根据本发明一个方面的发动机油润滑组合物包含酯化共聚物 (A)、二烯橡胶共聚物 (B)、具有润滑粘度的油 (或者“基油”) (C) 和任选其它性能添加剂,例如其它粘度改进剂、分散剂、清净剂、极压剂、抗磨剂、抛光剂 (antiscuffing agent)、倾点下降剂、腐蚀抑制剂等。

[0170] 润滑组合物可包含具有润滑粘度的油作为其次要或主要组分,例如润滑组合物的至少 5 重量%,或者至少 20 重量%,或者至少 30 重量%,或者至少 40 重量%,或者至少 60 重量%。

[0171] 在一个实施方案中,酯化共聚物 (A) 为润滑组合物的至少 0.1 重量%,或者至少 1 重量%,或者至多 10 重量%或者至多 5 重量%。

[0172] 示例润滑组合物可包含 0.1-10 重量%,或者 0.2-5 重量%,例如 0.5-1.5 重量% 二烯橡胶共聚物 (B)。

[0173] 润滑组合物中的基油 (C) 可以为例如 10-95 重量%或 20-80 重量%。其它性能添加剂 (不同于粘度改进剂 (A) 和二烯橡胶共聚物 (B)) 可以为例如润滑组合物的 0.2-40 重量%,或者 0.5-5 重量%。

[0174] 示例润滑组合物包含至少 1 重量%示例粘度改进剂 (A),至少 0.2 重量%二烯橡胶共聚物 (B),至少 40 重量%聚 α 烯烃 (PAO)-基基油 (C),任选小于 1 重量%的倾点下降剂,和任选一种或多种性能添加剂。

[0175] A. 润滑组合物的形成

[0176] 润滑组合物可通过将酯化共聚物 (A) 与二烯橡胶共聚物 (B)、基油 (C) 和任选其它性能添加剂组合而形成。在一个实施方案中,制备示例润滑组合物的方法包括:

[0177] (1) 形成 (或得到) 如上所述酯化共聚物 (A),和

[0178] (2) 将在 (1) 中形成的酯化共聚物与二烯橡胶共聚物 (B)、具有润滑粘度的油 (C) 和任选一种或多种不同于酯化共聚物 (A) 和二烯橡胶共聚物 (B) 的性能添加剂以足够的量混合以提供润滑组合物,其中润滑组合物或润滑剂浓缩物中二烯橡胶共聚物 (B) 与示例粘度改进剂 (A) 组分的比 (B:A) 为 0.01-0.9 或 0.2-0.85,或者 0.3-0.8,或者至少 0.4。

[0179] IV. 具有润滑粘度的油

[0180] 合适的具有润滑粘度的油 (C) 包括天然和合成油、衍生自加氢裂化、氢化和加氢精制的油、未精炼、精炼和再精炼油及其混合物。

[0181] 未精炼油为通常不经 (或很少) 进一步提纯处理,直接由天然或合成来源得到的那些。

[0182] 精炼油类似于未精炼油,不同的是已将它们在一个或多个提纯步骤中进一步处理以改善一种或多种性能。提纯技术是本领域中已知的,包括溶剂萃取、二次蒸馏、酸或碱萃

取、过滤、渗滤等。

[0183] 再精炼油也称作再生或再加工油,通过类似于用于得到精炼油的方法得到并通常另外通过旨在除去废添加剂和油分解产物的技术加工。

[0184] 用作具有润滑粘度的油的天然油包括动物油或植物油(例如蓖麻油或猪油)、矿物润滑油如液体石油和链烷烃、环烷烃或混合链烷烃-环烷烃型的溶剂处理或酸处理的矿物润滑油,和衍生自煤或页岩的油,或其混合物。

[0185] 用作具有润滑粘度的油的合成润滑油包括烃油,例如聚合和共聚烯烃(例如聚丁烯、聚丙烯、丙烯异丁烯共聚物);聚(1-己烯)、聚(1-辛烯)、聚(1-癸烯)及其混合物;烷基苯(例如十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯、二-(2-乙基己基)苯);聚苯(polyphenyl,例如联苯、三联苯、烷基化聚苯);烷基化二苯醚和烷基化二苯硫及其衍生物、类似物和同系物及其混合物。

[0186] 其它合成润滑油包括含磷酸的液体酯(例如磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯和癸烷膦酸的二乙基酯)、多元醇酯(例如 **Priolube**[®] 3970)、二酯,或聚四氢呋喃。合成油可通过费托反应制备,通常可以为加氢异构的费托合成烃或蜡。在一个实施方案中,油可通过费托气至液(gas to liquid)合成程序制备以及其它气至液(GTL)油。

[0187] 具有润滑粘度的油也可如 American Petroleum Institute(API) Base Oil Interchangeability Guidelines 所述定义。五组基油如下:组 I(硫含量 >0.03 重量%,和 / 或 <90 重量%饱和物,粘度指数 80-120);组 II(硫含量 ≤ 0.03 重量%,且 ≥ 90 重量%饱和物,粘度指数 80-120);组 III(硫含量 ≤ 0.03 重量%,且 ≥ 90 重量%饱和物,粘度指数 ≥ 120);组 IV(所有聚 α 烯烃(PAO));和组 V(所有不包括在组 I、II、III 或 IV 中的其它油)。示例的具有润滑粘度的油包括 API 组 I、组 II、组 III、组 IV、组 V 油或其混合物。在一些实施方案中,具有润滑粘度的油为 API 组 I、组 II、组 III 或者组 IV 油或其混合物。在一些实施方案中,具有润滑粘度的油为 API 组 I、组 II 或者组 III 油或其混合物。

[0188] 在一些实施方案中,润滑组合物的至少 5 重量%,或者至少 10 重量%,或者至少 20 重量%,或者至少 40 重量%为聚 α 烯烃(组 IV)。

[0189] V. 性能添加剂

[0190] 在一个实施方案中,润滑组合物或润滑剂浓缩物包含至少一种性能添加剂(不同于上述粘度改进剂和二烯橡胶共聚物,就本说明书和权利要求书的方便而言,上述粘度改进剂不认为是“性能添加剂”)。其它性能添加剂可包括以下至少一种:金属减活剂、清净剂、分散剂、极压剂、抗磨剂、抗氧化剂、腐蚀抑制剂、泡沫抑制剂、反乳化剂、倾点下降剂、其它粘度改进剂、摩擦改进剂、密封溶胀剂和 / 或其混合物。在一个实施方案中,性能添加剂可单独或组合使用。

[0191] 存在的性能添加剂的总组合量为润滑组合物的 0 重量%至 30 重量%,或者 1 重量%至 25 重量%,或者 2 重量%至 20 重量%,或者 3 重量%至 10 重量%。尽管可存在一种或多种性能添加剂,通常性能添加剂以相对于彼此不同的量存在。

[0192] 在润滑剂浓缩物(其可与其它油组合以全部或部分地形成最终润滑组合物)的情况下,各种性能添加剂与具有润滑粘度的油和 / 或稀释油的比包括以重量计 80:20-10:90 范围。

[0193] 示例摩擦改进剂包括脂肪胺、酯如硼酸化甘油酯、脂肪亚磷酸酯、脂肪酸酰胺、脂

肪环氧化物、硼酸化脂肪环氧化物、烷氧基化脂肪胺、硼酸化烷氧基化脂肪胺、脂肪酸的金属盐、脂肪咪唑啉、羧酸和聚亚烷基多胺的缩合产物、烷基磷酸的胺盐、二硫代氨基甲酸铝或其混合物。

[0194] 用作氧化抑制剂的示例抗氧化剂包括硫化烯烃、受阻酚、二芳基胺（例如二苯胺，例如烷基化二苯胺和苯基- α -萘胺）、二硫代氨基甲酸铝及其混合物和衍生物。抗氧化剂化合物可单独或组合使用。

[0195] 示例清净剂包括碱、碱土和过渡金属与以下一种或多种的中性或过碱性、牛顿或非牛顿碱性盐：酚盐、硫化酚盐、磺酸盐、羧酸、含磷酸、单-和/或二硫代磷酸、水杨苷、烷基水杨酸酯、salixarate 或其混合物。

[0196] 示例分散剂通常称为无灰型分散剂，因为在混入润滑油组合物中以前它们不包含成灰金属且在加入润滑剂和聚合分散剂中时它们通常不会贡献任何成灰金属。无灰型分散剂通过连接在较高分子量烃链上的极性基团表征。典型的无灰分散剂包括琥珀酰亚胺、膦酸盐及其组合。

[0197] 示例琥珀酰亚胺分散剂可包括 N-取代长链链烯基琥珀酰亚胺以及其后处理变体。美国专利 No. 3, 215, 707 ; 3, 231, 587 ; 3, 515, 669 ; 3, 579, 450 ; 3, 912, 764 ; 4, 605, 808 ; 4, 152, 499 ; 5, 071, 919 ; 5, 137, 980 ; 5, 286, 823 ; 5, 254, 649 描述了形成这类分散剂及其组分的方法。后处理分散剂包括通过与材料如脲、硼、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃取代琥珀酸酐、腈、环氧化物和磷化合物反应而进一步处理的那些。

[0198] 例如，这类分散剂可如下制备： C_3 - C_6 聚亚烷基（例如聚丙烯、聚异丁烯、聚戊烯、聚庚烯；最通常聚异丁烯）或其衍生物（例如氯化衍生物）与单-或 α , β 不饱和二羧酸或其酐（例如马来酸酐或琥珀酸酐）反应以产生酰化 C_3 - C_6 聚亚烷基化合物，使其与胺如伯胺或多胺如聚乙烯胺反应以制备分散剂。

[0199] 其它示例分散剂可衍生自聚异丁烯、胺和氧化锌以形成与锌的聚异丁烯琥珀酰亚胺配合物。

[0200] 另一类无灰分散剂为美国专利 No. 5, 330, 667 所述类型的酰化聚亚烷基多胺。

[0201] 另一类无灰分散剂包括曼尼希碱。曼尼希分散剂为烷基苯酚与醛（尤其是甲醛）和胺（尤其是聚亚烷基多胺）的反应产物。烷基通常含至少 30 个碳原子。

[0202] 抗磨剂可包括化合物，例如金属硫代磷酸盐，尤其是二烷基二硫代磷酸锌（ZDDP）；磷酸酯或其盐；亚磷酸酯；和含磷羧酸酯、醚和酰胺；抛光剂，包括有机硫化物和聚硫化物，例如苄基二硫化物、双-(氯苄基)二硫化物、二丁基四硫化物、二叔丁基聚硫化物、二叔丁基硫化物、硫化迪尔斯阿尔德加合物，或者烷基硫酰 N' N'-二烷基二硫酸氨基甲酸酯。

[0203] 可溶于油中的极压剂 (EP) 包括含硫和含氯硫的 EP 剂、氯化烃 EP 剂和含磷 EP 剂。这类 EP 剂的实例包括氯化蜡；硫化烯烃（例如硫化异丁烯）、有机硫化物和多硫化物，例如二苄基二硫化物、双-(氯苄基)二硫化物、二丁基四硫化物、硫化的油酸甲酯、硫化烷基酚、二巯基噻二唑、硫化二戊烯、硫化萘和硫化第尔斯阿尔德加成物；磷硫化烃，例如硫化磷与松节油或油酸甲酯的反应产物；含磷酯 (phosphorus ester)，例如二烃和三烃亚磷酸酯，例如亚磷酸二丁酯、亚磷酸二庚酯、亚磷酸二环己酯、亚磷酸戊基苯酯；亚磷酸二戊基苯酯、亚磷酸十三烷基酯 (tridecyl phosphite)、亚磷酸二硬脂基酯和聚亚丙基取代苯酚亚磷酸酯；金属硫代氨基甲酸盐如二辛基二硫代氨基甲酸锌和庚基苯酚二酸钡；烷基和二烷基磷

酸或衍生物的铵盐,包括例如二烷基二硫代磷酸与氧化丙烯、随后与 P_2O_5 进一步反应的反应产物的胺盐;及其混合物(如例如美国专利 No. 3, 197, 405 所述)。

[0204] 示例腐蚀抑制剂可包括辛酸辛胺,十二碳烯基琥珀酸或酐和脂肪酸如油酸与多胺的缩合产物;金属减活剂,包括苯并三唑的衍生物、噻二唑如二巯基噻二唑及其衍生物、1, 2, 4- 三唑、苯并咪唑、2- 烷基二硫代苯并咪唑和 2- 烷基二硫代苯并噻唑。

[0205] 合适的抑泡剂包括硅氧烷,乙酸乙酯和丙烯酸 2- 乙基己酯的共聚物,其任选进一步包含乙酸乙烯酯;和反乳化剂,包括聚乙二醇、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯和(氧化乙烯-氧化丙烯)聚合物。

[0206] 倾点下降剂,包括马来酸酐-苯乙烯的酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯或聚丙烯酰胺;和密封溶胀剂,包括 Exxon Necton-37™(FN 1380) 和 Exxon Mineral Seal Oil(FN 3200);也可用于示例润滑组合物或润滑剂浓缩物中。

[0207] 在一个实施方案中,示例润滑组合物或润滑剂浓缩物不含硫化烯烃和胺磷酸盐。“不含”意指这些成分单独或组合地合计为润滑组合物的小于 0.001%。

[0208] 在不同的实施方案中,润滑组合物可包含如下表所述配制中的其它添加剂:

[0209]

其它添加剂	实施方案(重量%)		
	A	B	C
分散剂	0.05-12	0.75-8	0.5-6
抗氧化剂	0.05-1	0.2-3	0.5-2
过碱性清净剂	0 或 0.05 至 15	0.1-10	0.2-8
抗磨剂	0 或 0.05 至 15	0.1-10	0.3-5
摩擦改进剂	0 或 0.05 至 6	0.05-4	0.1-2
粘度改进剂	0 或 0.05 至 10	0.5-8	1-6
任何其它 性能添加剂	0 或 0.05 至 10	0 或 0.05 至 8	0 或 0.05 至 6

[0210] VI. 工业应用

[0211] 使用酯化共聚物和苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)的协同方法和示例润滑组合物可适于致冷润滑剂、润滑脂、齿轮油、车轴油、驱动轴油、牵引用油、手动变速器用油、自动变速器用油、金属加工流体、液压油和内燃机油。发现特定应用为车辆发动机油,例如曲轴箱油。可将示例润滑组合物供入机械装置如汽车的发动机中,并用于在机械装置正常操作期间的润滑。

[0212] 在几个实施方案中,合适的发动机油润滑组合物包含以表 I 所示范围存在的组分(基于活性物质)。

[0213] 表 1

[0214]

	实施方案(润滑组合物的重量%)		
	A	B	C
酯化共聚物	1-25	1-15	1-10
二烯橡胶共聚物	0.01-4.0	0.05-2.0	0.1-1.8
其它性能添加剂	0-20	0.5-20	0.5-15
具有润滑粘度的油	98.89-51.0	98.45-63.0	98.4-73.2
组分总计	100	100	100

[0215] 以下实施例提供对本发明的阐述。这些实施例为非详尽的且不意欲限制本发明的范围。

实施例

[0216] 实施例 1: 酯化共聚物的制备

[0217] 将 5L 反应烧瓶中装入 490.3g 马来酸酐 (MAA)、841.6g 1-十二碳烯和 860.2g 甲苯。1-十二碳烯：马来酸酐的摩尔比为 1:1。烧瓶装配有 PTFE 垫圈和装配有顶入式搅拌器的 5 口法兰盖、搅拌器导杆、热电偶、氮气入口 (250cm³/min 氮气)、具有经由套管连接的蠕动泵的硅胶塞和水冷凝器。将反应烧瓶和它的内容物加热至 105℃。

[0218] 将 6.55g 的 **Trigonox**[®] C (来自 Akzo Nobel 的市售过氧苯甲酸叔丁酯引发剂) 和 124.5g 甲苯的混合物混合在一起, 并借助蠕动泵经 480 分钟加入反应烧瓶中。将反应混合物在 105℃ 下搅拌几小时。

[0219] 将 19.65g 的 **Trigonox**[®] C 和 373.35g 甲苯的另一混合物混合在一起并借助蠕动泵经 480 分钟加入反应烧瓶中。将反应混合物在 105℃ 下搅拌几小时。

[0220] 反应烧瓶装配有迪安斯达克分水器并随着搅拌将反应混合物加热至 110℃。经 80 分钟加入 725g 的 Alfol 810™, 并将所得反应混合物搅拌 1 小时。另外, 将另外 725g 的 Alfol 810™ 和 34.3g 的 70% 甲烷磺酸水溶液经 80 分钟加入反应烧瓶中, 同时使温度逐步提高至 145℃。在几小时以后, 加入 72g 正丁醇和 17.2g 的 70% 甲烷磺酸水溶液并搅拌 3 小时。加入另外 72g 正丁醇并将反应搅拌 2 小时。加入另外 72g 正丁醇并将反应搅拌几小时。加入另外 72g 正丁醇并将反应搅拌 3-4 小时。加入另外 72g 正丁醇并将反应搅拌 2-3 小时。加入足够的氢氧化钠 (50% 氢氧化钠水溶液) 以将甲烷磺酸淬灭 (quench), 并将混合物搅拌 1 小时, 其后加入 10.15g 的 3-(二甲基氨基)-1-丙胺并搅拌另外 2 小时。加入 309.1g 的 Nexbase 3050 (油) 并搅拌。装配反应烧瓶以真空分离 (vacuum-strip), 并将所得产物在 150℃ 下真空分离 (-26, Hg) 并保持 3 小时。除去真空并将烧瓶冷却至 120℃。

[0221] 使用 fax-5 和滤布将所得反应混合物过滤两次。在四氢呋喃中相对于聚苯乙烯标准的运行的 GPC 显示 24,100 的 M_w, 16,000 的 M_n。

[0222] 实施例 2: 示例润滑组合物的制备

[0223] 使用根据实施例 1 制备的胺封端酯化共聚物制备如表 2 所示润滑组合物。所有量以重量%表示。试样 A 和 L 为对比例。

[0224] 酯化共聚物为 98-100 重量%纯的,即表 2 所示重量包含次要量的来自反应的试剂。

[0225] 使用在 5cSt(100℃)API 组 III 基油中的 8 重量%氢化 SBR 溶液,Lubrizol™7408A。SBR 溶液通过将共聚物在抗氧化剂 (0.1%,BHT) 的存在下在基油中加热至 120℃,同时使用 Silverson 高剪切型混合器提供搅拌而得到。

[0226] 标准商业发动机油性能包用作所有试样中的性能包。

[0227] 在所有实施例中使用倾点下降剂。

[0228] 作为具有润滑粘度的油,使用具有在 100℃下 4cSt 的运动粘度的聚 α 烯烃(Nexbase 2004)。

[0229] B:A 为润滑组合物中二烯橡胶共聚物(表示为未经稀释的 SBR)与酯化共聚物(表示为未经稀释的酯化共聚物)的重量比。

[0230] 表 2

[0231]

试样	酯化 共聚物	8%SBR 溶液	性能包	4CSt PAO	倾点 下降剂	B:A 重量比
A	17.33	0	18	64.47	0.2	--
B	16.26	2.45	18	63.09	0.2	0.012
C	13.8	5.1	18	62.9	0.2	0.030
D	11.16	8.0	18	62.64	0.2	0.057
E	10.3	9.4	18	62.1	0.2	0.073
F	8.25	11.12	18	62.43	0.2	0.11
G	4.7	15.8	18	61.3	0.2	0.27
H	3.22	16.29	18	62.29	0.2	0.40
I	2.0	18.5	18	61.3	0.2	0.74
J	1.8	17.8	18	62.2	0.2	0.79
K	1.66	18.8	18	61.34	0.2	0.91
L	0	19.5	18	62.3	0.2	--

[0232] 测试表 2 所示试样的各种粘度性能:

[0233] 运动粘度根据 ASTM 方法 D445 在 100℃下 (KV₁₀₀) 和在 40℃下 (KV₄₀) 测定,并以厘沱表示。

[0234] 在 100℃下的粘度指数 (VI) 根据 ASTM 方法 D2270 测量。

[0235] 在 150℃下的高温高剪切速率粘度根据 ASTM 方法 D4683 测量。

[0236] 冷启动模拟器 (Cold Cranking Simulator, CCS) 粘度在 -35℃下根据 ASTM 方法 D5293 测量,以 cP 表示。

[0237] 表 3

[0238]

试样	在 40°C 下的 粘度(cSt)	在 100°C 下的 粘度(cSt)	VI	HTHS (cP)	在-35°C 下 的 CCS(cP)
A	59.16	10.5	169	3.44	8800
B	60.44	10.83	172	3.58	8480
C	59.78	10.77	173	3.48	7820
D	60.06	10.93	176	3.48	7200
E	61.73	11.14	175	3.43	7440
F	60.97	11.17	179	3.52	6660
G	66.03	12.04	182	3.43	6460
H	64.4	11.86	183	3.49	5900
I	68.11	12.49	185	3.42	5890
J	66.51	12.22	184	3.46	5800
K	69.48	12.67	184	3.46	5900
L	68.67	12.61	186	3.51	5550

[0239] 图 1 显示 B:A 比对 HTHS 粘度：运动粘度比的影响，数据来自表 2 和 3。即，图 1 显示将酯化共聚物加入 SBR 中导致比通过简单混合原则预期的更大的 HTHS/KV100 降低。这意指对于在相同 HTHS 下混合的两种油，加入酯化共聚物会导致相对于单独的 SBR 混合油的 KV100 提高。

[0240] 实施例 3：示例润滑组合物性能

[0241] 在下表 4 中提供酯化共聚物相对于在相同 HTHS 下的 SBR 流体的效果对比。

[0242] 表 4

[0243]

		实施例 1 的 酯化共聚物	实施例 1 的 酯化共聚物 加 SBR	SBR
组 III 油		67.65	69.85	75.42
组 IV 油		10		
分散剂		5.6		
清净剂		1.09		
抗磨剂		0.89		
抗氧化剂		1.81		
消泡剂		0.01		
摩擦改进剂		0.05		
反乳化剂		0.12		
稀释油		余量		
实施例 1 的酯		8.145	5.805	0
SBR		0	0.4	1.284
		运动粘度		
D2270	在 40 下的 粘度 cSt	60.11	62.26	68.04
	在 100 下的 粘度 cSt	10.6	10.99	12.13
	VI	168	170	178
		在-35°C 下的 MRV		
D4684 (-35)	在-35 C 下的 MRV cP	17600	17000	15300
	在-35°C 下的 YIELD STRS	<35	<35	<35
		在-30°C 下的冷启动模拟器		
D5293 (-30)	在-30°C 下的 CCS cP	6470	6060	4950
		高温高剪切		
L-36-90	HTHSR cP	3.49	3.49	3.51

[0244] 将以上参考的各文件通过引用并入本文中。除实施例中,或另外明确说明外,在本说明书中描述材料的量、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数量应当理解被措辞“约”修饰。除非另有说明,本文提及的各个化学品或组合物应当理解为可含有异构体、副产物、衍生物和通常理解存在于商品级中的其它这类材料的商品级材料。然而,除非另有说明,各个化学组分的量表示为排除了通常可存在于商业材料中的任何溶剂或稀释油。应当理解本文所述量、范围和比的上限和下限可独立地组合。类似地,本发明各个元素的范围和量可以与

任何其它元素的范围或量一起使用。如本文所用,表述“基本由...组成”容许包括不实质地影响所考虑的组合物的基本和新的特征的物质。如本文所用,种类(或清单)的任何元素可不包括在权利要求书中。

[0245] 如本文所用,术语“(甲基)丙烯酸”和相关术语包括丙烯酸和甲基丙烯酸基团。

[0246] 如本文所用,术语“在 β -或更高位置上支化的伯醇”涉及具有在2-位或更高位置(例如3-,或者4-,或者5-,或者6-,或者7-位等)上的支链的醇。

[0247] 如本文所用,术语“烃基取代基”或“烃基”以其本领域技术人员熟知的常用意义使用。具体而言,它指具有直接连接在分子其余部分上的碳原子且主要具有烃性质的基团。烃基的实例包括:

[0248] a. 烃取代基,即脂族(例如烷基或链烯基)、脂环族(例如环烷基、环烯基)取代基,和芳族-、脂族-和脂环族取代的芳族取代基,以及其中环通过该分子的另一部分完成(例如两个取代基一起形成环)的环状取代基;

[0249] b. 取代的烃取代基,即含有在本发明上下文中不改变取代基的主要烃性质的非烃基团(例如卤素(尤其是氯和氟)、羟基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基和次硫酸基(sulfoxy))的取代基;

[0250] c. 杂取代基,即在本发明上下文中,在具有主要烃性质的同时在由碳原子组成的环或链中含有不同于碳的取代基;和

[0251] d. 杂原子,包括硫、氧和氮,且包括取代基如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基。一般而言,对于每10个碳原子,在烃基中存在不多于2,一方面不多于1个非烃取代基;通常,烃基中不存在非烃取代基。

[0252] 应当理解上述和其它特征和功能的变化方案或其可选方案可组合成许多其它不同的体系或应用。随后可由本领域技术人员作出本文各目前未预见或未预料的可选方案、改进、变化或改进,其也意欲包括在以下权利要求书中。

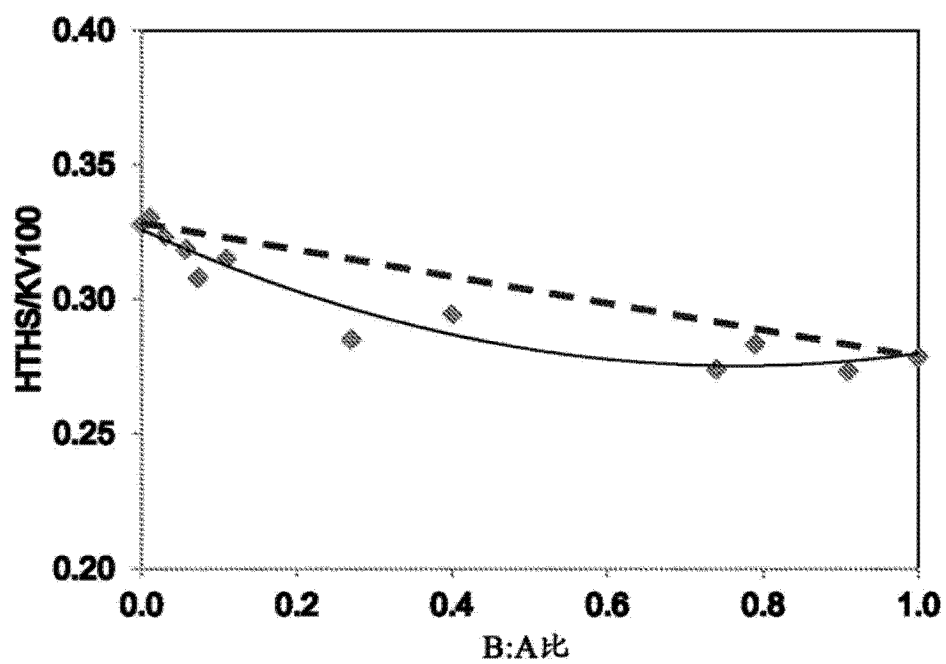


图 1