



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102046671 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 08

(21) 申请号 200980119074. 4

(22) 申请日 2009. 03. 18

(30) 优先权数据

12/102, 827 2008. 04. 14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 11. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/037517 2009. 03. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/129015 EN 2009. 10. 22

(73) 专利权人 雪佛龙奥伦耐有限责任公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 J·J·哈里森

(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 孙爱

(51) Int. Cl.

C08F 210/14 (2006. 01)

C08F 222/06 (2006. 01)

C08F 8/46 (2006. 01)

C08F 255/10 (2006. 01)

C08F 210/10 (2006. 01)

C08F 290/04 (2006. 01)

C10M 145/10 (2006. 01)

C10M 107/10 (2006. 01)

C08F 8/32 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 20060041084 A1, 2006. 02. 23, 摘要, 第 0010-0186 段.

US 20070155911 A1, 2007. 07. 05, 第 0002 段.

US 20070155911 A1, 2007. 07. 05, 第 0002 段.

审查员 黄军生

权利要求书2页 说明书30页

(54) 发明名称

利用准活性聚烯烃和不饱和酸性试剂制备的共聚物、使用所述共聚物的分散剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了由准活性聚烯烃和不饱和酸性反应物制备的共聚物、使用所述共聚物的分散剂及其制备方法。在一个方面中, 提供了不饱和酸性反应物和高分子量聚烯烃的共聚物, 其中所述聚烯烃包含外烯烃封端的准活性聚合产物。准活性聚合产物例如, 通过在适当准活性条件下形成所述准活性阳离子聚合烯烃, 并将所述阳离子聚烯烃与选择的试剂进行接触而将所述阳离子聚烯烃转化成所述外烯烃封端的准活性聚合产物来形成。所述阳离子聚烯烃例如可通过如下方法中的一种方法形成:(a) 在路易斯酸存在下将可阳离子聚合的单体与引发剂接触;(b) 用路易斯酸将叔-卤化物封端的聚烯烃离子化;(c) 将预制的聚烯烃与路易斯酸接触;或(d) 在阳离子聚合条件下, 将可阳离子聚合的单体与携带至少两个叔位

卤素的引发-转移剂接触。

1. 聚琥珀酰亚胺作为润滑油添加剂在改进润滑油的冷启动模拟机粘度和 / 或运动粘度中的用途,其中所述聚琥珀酰亚胺是通过共聚物与胺、具有至少两个碱性氮的多胺、或它们的混合物反应而制备的,所述共聚物是不饱和酸性反应物和高分子量聚烯烃的共聚物,其中所述高分子量聚烯烃包含外烯烃封端的准活性聚烯烃,所述高分子量聚烯烃具有小于 1.4 的分散指数。

2. 权利要求 1 的用途,其中通过如下步骤制备所述准活性聚烯烃:

(a) 在适当的准活性条件下,形成准活性阳离子聚烯烃;和

(b) 将所述准活性阳离子聚烯烃与选择的猝灭剂接触而将所述阳离子聚烯烃转化成所述外烯烃封端的准活性聚烯烃。

3. 权利要求 2 的用途,其中在适当的准活性条件下在路易斯酸和稀释剂存在下通过使至少一种可阳离子聚合的单体与引发剂接触而形成所述阳离子聚烯烃。

4. 权利要求 2 的用途,其中通过用路易斯酸对叔-卤化物封端的聚烯烃进行离子化而形成所述阳离子聚烯烃。

5. 权利要求 2 的用途,其中所述猝灭剂包含取代的吡咯、取代的咪唑、受阻仲胺、受阻叔胺和二烃基单硫醚中的至少一种。

6. 权利要求 1 的用途,其中通过使叔-卤化物封端的聚烯烃与叔丁醇钾接触而形成所述准活性聚烯烃。

7. 权利要求 1 的用途,其中通过在引发剂存在下将所述聚烯烃与所述不饱和酸性反应物接触而形成所述共聚物。

8. 权利要求 7 的用途,其中所述引发剂包含过氧化物。

9. 权利要求 1 的用途,其中所述高分子量聚烯烃具有在 500 和 10000 之间的分子量。

10. 权利要求 1 的用途,其中所述高分子量聚烯烃具有在 900 ~ 5000 之间的分子量。

11. 权利要求 1 的用途,其中所述共聚物具有在 1 和 3 之间的琥珀酸比。

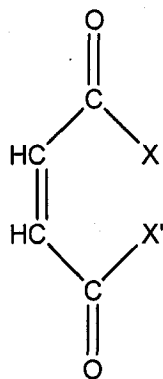
12. 权利要求 1 的用途,其中所述共聚物具有在 1.3 和 1.8 之间的琥珀酸比。

13. 权利要求 1 的用途,其中所述高分子量聚烯烃具有至少 90% 的外烯烃端基含量。

14. 权利要求 1 的用途,其中所述高分子量聚烯烃具有至少 95% 的外烯烃端基含量。

15. 权利要求 1 的用途,其中所述高分子量聚烯烃具有小于 1.1 的分散指数。

16. 权利要求 1 的用途,其中所述不饱和酸性反应物具有下式:



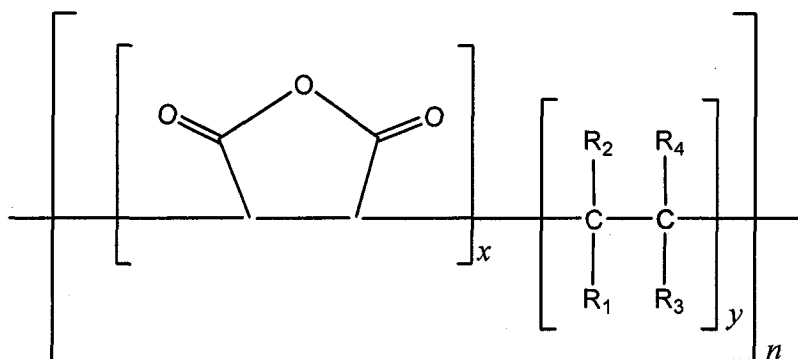
其中 X 和 X' 各自独立地选自 -OH、-Cl、-O- 低级烷基,且当连在一起时,X 和 X' 为 -O-。

17. 权利要求 16 的用途,其中所述酸性反应物包含马来酸酐。

18. 权利要求 1 的用途, 其中所述高分子量聚烯烃包含在沿所述链上每 2 个碳原子具有至少一个分支的高分子量烷基亚乙烯基聚烯烃。

19. 权利要求 3 的用途, 其中所述可阳离子聚合的单体包含异丁烯。

20. 权利要求 1 的用途, 其中所述共聚物具有下式:



其中或者:

a. R_1 和 R_2 为氢且 R_3 和 R_4 中的一个为低级烷基且另一个为高分子量聚烷基, 或者

b. R_3 和 R_4 为氢且 R_1 和 R_2 中的一个为低级烷基且另一个为高分子量聚烷基; 且

其中 x 、 y 和 n 中的每一个各自独立地为 1 或更大, 且其中 $x : y$ 的比例为小于 3 : 1。

21. 权利要求 20 的用途, 其中 x 和 y 中的每一个各自独立地在 1 和 3 之间, 且其中 n 在 1 和 20 之间。

22. 权利要求 20 的用途, 其中所述高分子量聚烷基包含具有至少 30 个碳原子的聚异丁基。

23. 权利要求 20 的用途, 其中所述低级烷基为甲基。

利用准活性聚烯烃和不饱和酸性试剂制备的共聚物、使用 所述共聚物的分散剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本公开的主题涉及使用聚烯烃和不饱和酸性试剂制备的共聚物、使用所述共聚物的分散剂及其制备方法。

[0002] 发明背景

[0003] 聚烯烃和不饱和酸性试剂的共聚物、和由所述共聚物制备的分散剂是润滑剂、燃料和其他应用中的有用成分。例如，通常称作“聚 PIBSA”的聚异丁烯 (PIB) 琥珀酸酐 (SA) 共聚物通常通过 PIB 与马来酸酐和自由基引发剂的反应来制备。任选地，然后将聚 PIBSA 与多胺反应而形成聚琥珀酰亚胺或其他衍生物，以用于各种组合物中。关于制备聚 PIBSA 的方法及其用途的实例，参见例如美国专利 5, 112, 507、5, 175, 225、5, 616, 668、6, 451, 920 和 6, 906, 011，在此通过参考将各个专利的完整内容并入本文中。

[0004] 然而，聚 PIBSA 和使用常规方法由聚 PIBSA 制备的分散剂不会具有可用于各种气候中的适当性质。例如，常规的聚 PIBSA 和 / 或由其制备的分散剂可具有冷启动模拟机 (CCS) 粘度和 / 或运动粘度 (kv)，所述粘度不适合用于各种粘度等级而能够将所述聚 PIBSA 用于的润滑剂中以期望用于残酷的冬天气候。

[0005] 因此，需要诸如聚 PIBSA 的共聚物和由所述共聚物制备的分散剂，所述共聚物和分散剂在各种气候如低于 0°C 下具有适当的性质以用于组合物中。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明提供通过准活性聚烯烃与不饱和酸性试剂进行共聚而制备的共聚物、使用这种共聚物制备的分散剂、及其制备方法。

[0008] 在一个方面中，提供了不饱和酸性反应物和高分子量聚烯烃的共聚物，其中所述聚烯烃包含外烯烃封端的准活性聚烯烃。

[0009] 在某些实施方案中，通过首先在适当准活性条件下形成准活性阳离子聚烯烃，并随后将准活性阳离子聚烯烃与选择的猝灭剂进行接触而将准活性阳离子聚烯烃转化成外烯烃封端的准活性聚烯烃，从而制备外烯烃封端的准活性聚烯烃。所述猝灭剂能够例如取代的聚吡咯、取代的咪唑、受阻仲胺、受阻叔胺和二烷基硫醚中的至少一种。

[0010] 在某些实施方案中，通过如下步骤制备所述准活性阳离子：(a) 在适当的准活性条件下在路易斯酸和稀释剂存在下将至少一种可阳离子聚合的单体（如异丁烯）与引发剂接触或 (b) 用路易斯酸将叔 - 卤化物封端的聚烯烃离子化。

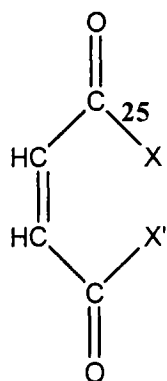
[0011] 通过在自由基引发剂如过氧化物存在下将所述外烯烃封端的聚烯烃与所述不饱和和酸性反应物接触能够形成本发明的共聚物。

[0012] 在某些实施方案中，所述外烯烃封端的聚烯烃具有约 500 ~ 约 10000 如约 900 ~ 约 5000、例如约 900 ~ 约 2500、或者例如约 2000 ~ 约 4000 的数均分子量。在某些实施方案中，所述外烯烃封端的聚烯烃具有至少约 90%、或至少约 91%、或至少约 92%、或至少约 93%、或至少约 94%、或至少约 95%、或至少约 96%、或至少约 97%、或至少约 98%、或至少约 99%、或约 100% 的外烯烃端基含量。在某些实施方案中，所述聚烯烃具有小于约 1.4、或

小于约 1.3、或小于约 1.2、或小于约 1.1、或小于 1.0 的分散指数 (DI)。

[0013] 所述不饱和酸性反应物能够具有式：

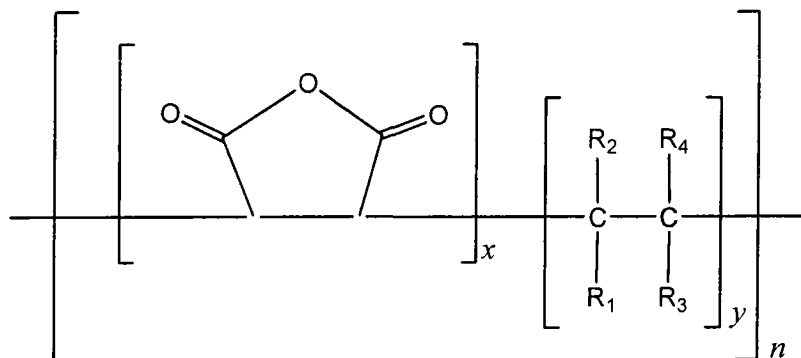
[0014]



[0015] 其中 X 和 X' 各自独立地选自 -OH、-Cl、-O- 低级烷基，且当连在一起时，X 和 X' 为 -O-。例如，所述酸性反应物能够包括马来酸酐。

[0016] 在某些实施方案中，所述共聚物具有式：

[0017]



[0018] 其中 n 为 1 或更大；其中或者：R₁ 和 R₂ 为氢且 R₃ 和 R₄ 中的一个为低级烷基且另一个为高分子量聚烷基，或者 R₃ 和 R₄ 为氢且 R₁ 和 R₂ 中的一个为低级烷基且另一个为高分子量聚烷基；其中 x : y 的比例为小于 3 : 1，其中 x 为至少 1（例如 1 ~ 3），其中 y 为至少 1（例如 1 ~ 3），且其中 n 为大于或等于 1（例如 1 ~ 20、或 1 ~ 10、或 1 ~ 5、或 1 ~ 3、或 2 或更大）。所述高分子量聚烷基能够包括具有至少 30 个碳原子或至少 50 个碳原子的聚异丁基。所述低级烷基能够为甲基。

[0019] 在另一个方面中，提供了通过 (1) 不饱和酸性反应物和高分子量聚烯烃的共聚物与 (2) 胺、具有至少两个碱性氮原子的多胺或它们的混合物的反应而制备的聚琥珀酰亚胺，其中所述聚烯烃包含外烯烃封端的准活性聚合产物。

[0020] 在另一个方面中，提供了一种润滑油组合物，所述润滑油组合物包含大量的润滑粘度的油和少量上述聚琥珀酰亚胺。

[0021] 在另一个方面中，制备共聚物的方法包括形成准活性高分子量的外烯烃封端的聚烯烃；和在自由基引发剂（例如过氧化物）存在下将所述聚烯烃与不饱和酸性反应物接触而形成共聚物。

[0022] 发明详述

[0023] 除非有其他说明，本文中使用的所有技术和科学术语具有与本领域技术人员所通常理解的相同的意思。在本文中使用的术语具有多个定义时，除非有其他说明，以本部分中

提供的说明为准。

[0024] 如本文中所使用的,“醇”是指具有下式的化合物:

[0025] $R-OH$

[0026] 其中 R 为烃基。

[0027] 如本文中所使用的,“烷基”是指含有 1 ~ 20 个碳、或 1 ~ 16 个碳的碳链或基团。这种链或基团可以为直的或支化的。本文中的示例性烷基包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、异丁基、正丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、叔戊基或异己基。如本文中所使用的,“低级烷基”是指具有 1 个碳原子~约 6 个碳原子的碳链或基团。

[0028] 如本文中所使用的,“烯基”是指含有 2 ~ 20 个碳、或 2 ~ 16 个碳的碳链或基团,其中所述链含有一个或多个双键。实例包括但不限于烯丙基。烯基碳链或基团的双键可以与另一个不饱和基团共轭。可以利用一个或多个杂原子取代烯基碳链或基团。烯基碳链或基团可含有一个或多个三键。

[0029] 如本文中所使用的,“炔基”是指含有 2 ~ 20 个碳、或 2 ~ 16 个碳的碳链或基团,其中所述碳链含有一个或多个三键。实例包括但不限于丙炔基。炔基碳链或基团的三键可以与另一个不饱和基团共轭。可以利用一个或多个杂原子对炔基碳链或基团进行取代。炔基碳链或基团可含有一个或多个双键。

[0030] 如本文中所使用的,“芳基”是指含有约 6 ~ 约 30 个碳原子的单环或多环芳族基团。芳基包括但不限于苄基、苯基或萘基。

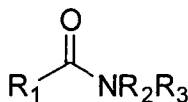
[0031] 如本文中所使用的,“烷芳基”是指利用至少一个烷基、烯基或炔基取代的芳基。

[0032] 如本文中所使用的,“芳烷基”是指利用至少一个芳基取代的烷基、烯基或炔基。

[0033] 如本文中所使用的,“芳族或脂族稠环”是指通过在吡咯或咪唑环上的两个相邻的碳原子形成的环,且由此形成的环稠合到所述吡咯或咪唑环上。稠合芳环的实例为稠合到吡咯环或咪唑环的苯并基团。稠合脂族环可以为稠合到吡咯环或咪唑环的任意环状环结构。

[0034] 如本文中所使用的,“酰胺”是指具有下式的化合物:

[0035]



[0036] 其中 R_1-R_3 各自独立地为氢或烃基。

[0037] 如本文中所使用的,“胺”是指具有下式的化合物:

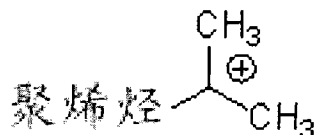
[0038] $R_3-NR_1R_2$

[0039] 其中 R_1-R_3 各自独立地为氢或烃基。

[0040] 如本文中所使用的,“碳阳离子”和“碳正离子”是指带正电的碳原子。

[0041] 如本文中所使用的,“碳阳离子封端的聚烯烃”是指含有至少一个碳阳离子端基的聚烯烃。实例包括但不限于具有下式的化合物:

[0042]



[0043] 如本文中所使用的,“链端浓度”是指烯烃端基、叔-卤化物端基和碳正离子的浓度的总和。当使用单官能引发剂时,链端浓度大致等于引发剂的浓度。关于多官能引发剂,当引发剂的官能度等于 x 时,则链端浓度约等于引发剂浓度的 x 倍。

[0044] 如本文中所使用的,“链转移剂”是指与碳正离子交换其卤化物离子而形成新碳正离子的化合物。

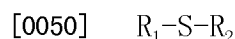
[0045] 如本文中所使用的,“共离子盐”是指任选地添加至在准活性碳阳离子聚合条件下实施的反应中以防止增长的碳正离子和反荷离子对的解离的离子盐。

[0046] 如本文中所使用的,“共离子盐前体”是指任选地添加至在准活性碳阳离子聚合条件下实施的反应中的离子盐,其通过与路易斯酸进行的原位反应而产生与增长的链端相同的反荷阴离子。

[0047] 如本文中所使用的,“耦合的聚烯烃”是指碳阳离子封端的聚烯烃与另一种聚烯烃加成的产物。

[0048] 如本文中所使用的,“稀释剂”是指液体稀释剂或化合物。稀释剂可以为单个化合物或两种或多种化合物的混合物。稀释剂可完全溶解或部分溶解反应组分。实例包括但不限于己烷或氯甲烷、或它们的混合物。

[0049] 如本文中所使用的,“二烷基单硫醚”是指具有下式的化合物:

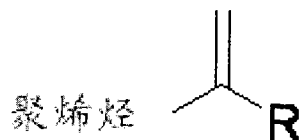


[0051] 其中 R_1 和 R_2 各自独立地为烷基。

[0052] 如本文中所使用的,“给电子体”是指能够向另一个分子提供电子对的分子。实例包括但不限于能够与路易斯酸络合的分子。另外的实例包括但不限于碱和 / 或亲核体。另外的实例包括但不限于能够提取或除去质子的分子。

[0053] 如本文中所使用的,“外烯烃”是指具有下式的化合物:

[0054]



[0055] 其中 R 为烷基如甲基或乙基。

[0056] 如本文中所使用的,“外烯烃端基”或“外烯烃的端基”是指末端烯烃部分。

[0057] 如本文中所使用的,“卤化物”、“卤代”或“卤素”是指 F 、 Cl 、 Br 或 I 。

[0058] 如本文中所使用的,“烷基”是指仅含有碳和氢原子的单价、线状、支化或环状基团。

[0059] 如本文中所使用的,“引发-转移剂”是指充当引发剂和链转移剂两者的化合物。

[0060] 如本文中所使用的,“引发剂”是指提供碳阳离子的化合物。实例包括但不限于具有一个或多个叔端基的化合物或聚烯烃。引发剂可以为单官能或多官能的。如本文中所使用的,“单官能引发剂”是指提供相对于引发剂为约一化学计量当量的碳阳离子的引发剂。如本文中所使用的,“多官能引发剂”是指提供相对于引发剂为约 x 化学计量当量的碳阳离子的引发剂,其中 x 代表引发剂的官能度。当使用单官能引发剂时,链端浓度约等于引发剂的浓度。关于多官能引发剂,当引发剂的官能度等于 x 时,则链端浓度等于引发剂浓度的 x 倍。

[0061] 如本文中所使用的,“离子化聚烯烃”是指含有至少一个碳正离子的聚烯烃。

[0062] 如本文中所使用的,“路易斯酸”是指能够接受一对电子的化学个体。

[0063] 如本文中所使用的,“单体”是指能够与碳阳离子结合而形成另一个碳阳离子的烯烃。

[0064] 如本文中所使用的,“硝基烷”是指 RNO_2 , 其中 R 为烷基、烯基、炔基、芳基、烷芳基或芳烷基。

[0065] 如本文中所使用的,“含氮五元芳环”是指含有位于芳环中的 1 ~ 2 个氮原子且具有连接到环上的含有约 1 个碳原子 ~ 约 20 个碳原子的约 2 ~ 4 个烷基的吡咯和咪唑。含氮五元芳环化合物的实例为取代的吡咯。

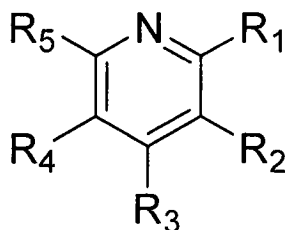
[0066] 如本文中所使用的,“全部产物的摩尔百分比”是指反应的具体产物的摩尔数与反应全部产物的摩尔数的比例乘以 100。

[0067] 如本文中所使用的,“分散指数”或 DI 是指聚合物的重均分子量与聚合物的数均分子量的比例,且其为聚合物中分子质量分布的反映。分散指数为 1 表示聚合物是单分散的。分散指数大于 1 表示在聚合物中存在聚合物链的分子质量分布。

[0068] 如本文中所使用,“质子受体”是指能够提取质子的化合物。

[0069] 如本文中所使用的,“吡啶衍生物”是指具有下式的化合物:

[0070]



[0071] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立的为氢或烃基;或 R_1 和 R_2 、或 R_2 和 R_3 、或 R_3 和 R_4 、或 R_4 和 R_5 独立地形成约 4 ~ 约 7 个碳原子的稠合脂族环或约 5 ~ 约 7 个碳原子的稠合芳环。

[0072] 如本文中所使用的,“准活性碳阳离子聚合条件”是指使得形成准活性碳阳离子聚烯烃的准活性聚合物条件。

[0073] 如本文中所使用的,“准活性碳阳离子聚烯烃”是指在准活性聚合条件下已经形成的碳阳离子聚烯烃。

[0074] 如本文中所使用的,“准活性聚合”是指在不存不可逆断链情况下进行的聚合。通过引发进行准活性聚合且随后发生增长,其中增长(活性)物质与非增长(非活性)聚合物链平衡。

[0075] 如本文中所使用的,“准活性聚合条件”是指使得发生准活性聚合的反应条件。

[0076] 如本文中所使用的,“猝灭”是指碳正离子与猝灭剂发生反应。

[0077] 如本文中所使用的,“猝灭剂”是指能够单独或者以与另一种化合物组合的方式与碳正离子发生反应的化合物。

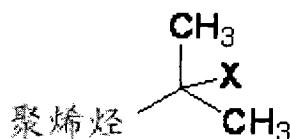
[0078] 如本文中所使用的,“终止”是指通过路易斯酸的破坏而终止聚合过程或猝灭反应的化学反应。

[0079] 如本文中所使用的,“终止剂”是指终止聚合过程或猝灭反应,但不可同时引发新

聚合物链的化学化合物。

[0080] 如本文中所使用的,“叔-卤化物封端的聚烯烃”是指含有至少一个叔-卤化物端基的聚烯烃。实例包括但不限于具有下式的化合物:

[0081]



[0082] 其中 X 为卤素。

[0083] 除非有其他说明,所有的百分比都为重量百分比。

[0084] 本申请涉及下列申请,各个申请的完整内容通过参考并入本文中:

[0085] 2005 年 8 月 19 日提交的且名称为“Method for Preparation of Polyolefins Containing Exo-Olefin Chain Ends”的美国专利申请 11/207366;

[0086] 2005 年 8 月 19 日提交的且名称为“Method for Preparation of Polyolefins Containing Exo-Olefin Chain Ends”的美国专利申请 11/207377;

[0087] 2005 年 8 月 19 日提交的且名称为“Method for Preparing Polyolefins Containing a High Percentage of Exo-Olefin Chain Ends”的美国专利申请 11/207264; 以及

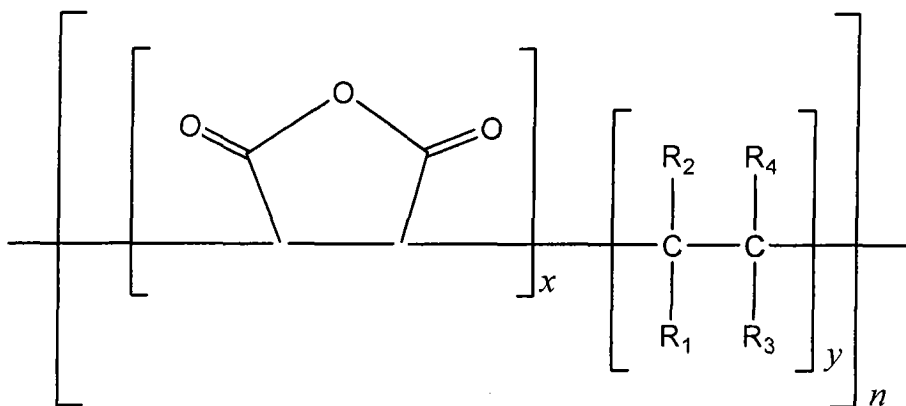
[0088] 2008 年 3 月 25 日提交的且名称为“Production of Vinylidene-Terminated Polyolefins Via Quenching with Monosulfides”的美国专利申请 12/055281。

[0089] 方法

[0090] 在某些实施方案中,形成诸如本文中所述的共聚物的方法包括如下步骤:(1) 提供高分子量的聚烯烃,其为准活性聚合产物、和 (2) 在引发剂存在下将所述聚烯烃与不饱和酸性试剂反应而形成所述共聚物。

[0091] 在某些实施方案中,所述聚烯烃为具有外烯烃链端的准活性聚烯烃,所述引发剂为过氧化物,且所述不饱和酸性反应物为马来酸酐。在某些实施方案中,制得的共聚物具有下式:

[0092]



[0093] 其中 n 为 1 或更大;其中或者:

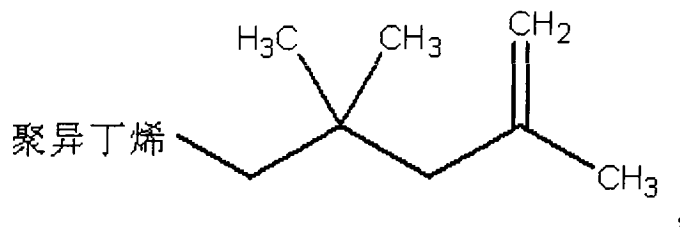
[0094] a. R₁ 和 R₂ 为氢且 R₃ 和 R₄ 中的一个为低级烷基且另一个为高分子量聚烷基,或者

[0095] b. R₃ 和 R₄ 为氢且 R₁ 和 R₂ 中的一个为低级烷基且另一个为高分子量聚烷基。在

某些实施方案中, $x : y$ 的比例为小于 3 : 1, 其中 x 为至少 1 (例如 1 ~ 3), 其中 y 为至少 1 (例如 1 ~ 3), 且其中 n 为大于 1 (例如 1 ~ 20、或 1 ~ 10、或 1 ~ 5、或 1 ~ 3、或 2 或更大)。在某些实施方案中, R_1 和 R_2 为氢, R_3 为甲基, 且 R_4 为高分子量聚异丁烯链。

[0096] 例如, 在形成聚 PIBSA 的方法的某些实施方案中, 聚烯烃为具有下式的准活性 PIB :

[0097]



[0098] 且具有相对高的外烯烃端基百分比如大于 90%、或大于 91%、或大于 92%、或大于 93%、或大于 94%、或大于 95%、或大于 96%、或大于 97%、或大于 98%、或大于 99%、甚至 100% 的外烯烃端基。所述准活性 PIB 还具有相对低的 DI 如约 1.4 ~ 1.0、或约 1.3 ~ 1.0、或约 1.2 ~ 1.0、或约 1.1 ~ 1.0、或约 1.0。所述准活性 PIB 与自由基引发剂如过氧化物像二叔戊基过氧化物、和不饱和酸性反应物马来酸酐接触。

[0099] 尽管制备聚 PIBSA 的常规方法典型地涉及将商购获得或其他常规 PIB 与马来酸酐和自由基引发剂反应, 但是与可能使用的常规 PIB 相比, 使用准活性 PIB 可提供多种优势。“常规 PIB”是指具有相对低的外烯烃端基的百分比如小于约 80%, 并具有相对高的分散指数 (DI) 如大于 1.4 的 PIB。有时将这种常规 PIB 称作“高甲基亚乙烯基 PIB”或“高活性 PIB”。

[0100] 其中, 在聚 PIBSA 的形成中使用准活性 PIB 提供了具有高收率如大于 80%、或大于 85%、或大于 90%、或大于 91%、或大于 92%、或大于 93%、或大于 94%、或大于 95%、或大于 96%、或大于 97%、或大于 98%、或大于 99%、甚至 100% 收率的聚合产物。与之相比, 使用常规 PIB 形成的聚 PIBSA 典型地具有相对低的收率如低于约 60 ~ 80%。另外, 在聚 PIBSA 的形成中使用准活性 PIB 可提供具有相对低的 DI 如约 1.4 ~ 1.0、或约 1.3 ~ 1.0、或约 1.2 ~ 1.0、或约 1.1 ~ 1.0 的聚合产物。与之相比, 使用常规 PIB 形成的聚 PIBSA 典型地具有相对高的 DI 如大于约 1.4。聚 PIBSA 的收率提高是有用的, 因为这意味着在产物中存在更少量的未反应的 PIB。这是有利的, 因为未反应的 PIB 是昂贵的稀释剂且聚 PIBSA 中大量未反应的 PIB 增加了产物的总成本。此外, 存在较少未反应的 PIB 是有用的, 因为 PIB 能够具有较低有用的粘度性质, 导致较少有用的低温性能。用于制备聚 PIBSA 的准活性 PIB 具有约 1.4 ~ 1.0 的 DI 是有用的, 因为尽管不期望受理论的束缚, 但是认为更低的 DI 会导致由准活性 PIB 制备的聚 PIBSA 和聚琥珀酰亚胺的低温性能提高。

[0101] 除了提高的收率和更低的分散指数之外, 使用准活性 PIB 形成的聚 PIBSA 及其衍生物也展示了改进的粘度性能。多效机油 (例如 10W30 油) 满足低温下 SAE 10W 的粘度限制和高温下的 SAE 30 的粘度限制。满足期望粘度目标的方式包括使用 : 1) 将不同粘度的基油 (例如 100 中性 (neutral) 加 600 中性油) 进行共混 ; 2) 具有高粘度指数 (VI) 的非常规基油 ; 3) 利用更低的冷启动模拟机 (CCS) 增稠的清净剂 / 抑制剂添加剂包装 ; 和 4) 提高调配油的粘度指数的粘度指数改进剂 (VI 改进剂)。使用这四种不同的正确组合能够制

备在 100℃下具有高运动粘度 (kv) 且在例如 -20℃下具有低 CCS 粘度的调配油。

[0102] 使用由准活性 PIB 制备的聚 PIBSA 和聚琥珀酰亚胺为满足期望粘度目标的实例, 所述实例使用具有如上述 3) 所述的改进 CCS 和 kv 性能的清淨剂 / 抑制剂添加剂包装。在特定条件下, 例如关于高燃料经济轿车发动机油 (PCMO) 制剂, 可期望分散剂具有低 CCS 粘度和低 kv 两者。这可通过测量溶解在稀释油中的 CCS 和 kv 来确定。具有更低 CCS 和 kv 的分散剂可具有最佳性能。

[0103] 在其他条件下, 有时分散基油高 kv 和低 CCS 粘度而使得需要较少 VI 改进剂以满足期望的粘度等级是有用的。通过绘制 CCS 与 kv 之间的关系并测量斜率能够确定这种条件。具有最低斜率的分散剂具有提高的性能。

[0104] 例如, 在下面“实施例”部分中所详细描述, 我们的结果表明, 对于 ~ 1000MW PIB 的聚 PIBSA 和 ~ 2300MW PIB 两者, 与得自非准活性 PIB 的聚 PIBSA 相比, 得自准活性 PIB 的聚 PIBSA 具有更低的 CCS 粘度和 kv。不期望受理论的束缚, 认为这是由于用于制备实施例 1 和 3 中的聚 PIBSA 的准活性 PIB 的分散指数 ($DI = 1.05 \sim 1.11$) 比用于制备实施例 2 和 4 中的聚 PIBSA 的非准活性 PIB 具有更低的分散指数 ($DI = 1.71 \sim 1.89$)。这表明, 在期望高燃料经济 PCMO 制剂的油中由准活性 PIB 制备的聚 PIBSA 预计会比由非准活性 PIB 制备的聚 PIBSA 具有更好的性能。

[0105] 如下表 2 中所示, 由准活性 PIB (~ 1000MW) 制备的聚 PIBSA 的 CCS 与 kv 之间曲线的斜率比由非准活性 PIB (~ 1000MW) 制备的聚 PIBSA 的斜率低。这意味着, 在需要较少 VI 改进剂以满足期望的粘度等级的油中, 由准活性 PIB (~ 1000MW) 制备的聚 PIBSA 预计会比由非准活性 PIB (~ 1000MW) 制备的聚 PIBSA 的性能好。

[0106] 另外, 如下面“实施例”部分中所详细描述, 结果显示, 由 2300 分子量的准活性 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺的 CCS 粘度和 kv 两者比由 2300 分子量的非准活性 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺的 CCS 粘度和 kv 两者低。这表明, 在期望高燃料经济 PCMO 制剂的油中, 由 2300 分子量的准活性 PIB 制备的聚 PIBSA 预计会比由 2300 分子量的非准活性 PIB 制备的聚 PIBSA 提供更好的性能。这不是由 1000 分子量的准活性 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺的情况。在此情况中, CCS 粘度大约与由 1000 分子量的非准活性 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺的 CCS 粘度相同。此外, 由 1000 分子量的准活性 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺的 kv 比由 1000 分子量的非准活性 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺的 kv 大。这表明, 在期望高燃料经济 PCMO 制剂中, 由 1000 分子量的准活性 PIB 制备的聚 PIBSA 不会比由 1000 分子量的非准活性 PIB 制备的聚 PIBSA 提供更好的性能。

[0107] 如下表 4 中所示, 由 1000 分子量的准活性 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺的 CCS 与 kv 之间曲线的斜率 (斜率 = 186) 比由 1000 分子量非准活性 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺的斜率 (斜率 = 271) 低。这意味着, 在需要较少 VI 改进剂以满足期望粘度等级的油中, 由 1000 分子量的准活性 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺预计会比由 1000 分子量的非准活性 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺的性能好。这在需要较少 VI 改进剂以满足期望的粘度等级的油中对于由 2300 分子量的准活性 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺不是真的。

[0108] 现在将更详细的对能够用于形成由准活性烯烃和不饱和酸性反应物制备的共聚物的不同反应物和稀释剂的各种实施方案、以及形成这种共聚物的反应条件的有用范围进行说明。然后, 对使用这种共聚物制备分散剂的某些示例性方法进行说明, 并提供了几个示

例性实例。

[0109] (I) 准活性、外烯烃封端的聚烯烃

[0110] 使用各种合适的方法能够制备利用外烯烃基团封端的准活性烯烃如具有外烯烃端基的准活性 PIB。下面对某些示例性方法做进一步说明。

[0111] 在某些实施方案中,所述准活性聚烯烃能够为单种烯烃的聚合物或其能够为两种以上烯烃的共聚物,只要所述烯烃具有相对高百分比的外烯烃端基(例如,大于约 90%、或大于约 91%、或大于约 92%、或大于约 93%、或大于约 94%、或大于约 95%、或大于约 96%、或大于约 97%、或大于约 98%、或大于约 99%、或大于约 100%)并具有相对低的 DI(例如,约 1.0~1.4、或约 1.0~1.3、或约 1.0~1.2、或约 1.0~1.1、或约 1)即可。

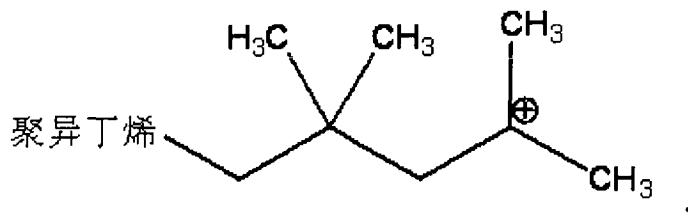
[0112] 在某些实施方案中,准活性聚烯烃具有“高分子量”。术语“高分子量聚烯烃”是指向它们的反应产物赋予润滑油中的溶解度的足够分子量和链长度的聚烯烃(包括具有残余不饱和现象的聚烯烃)。术语“在润滑油中的溶解性”是指物质基本上以任意比例溶于脂族和芳族烃如润滑油或燃料中的能力。典型地,认为具有约 30 个碳以上、或 50 个碳以上的聚烯烃具有“高分子量”并溶于润滑油和燃料中。

[0113] 在某些实施方案中,准活性聚烯烃具有约 500~约 10000、或约 900~约 5000、或约 900~约 2500、或约 2000~约 4000 的数据分子量(M_n)。

[0114] (A) 通过猝灭离子化聚烯烃形成的准活性外烯烃封端的聚烯烃

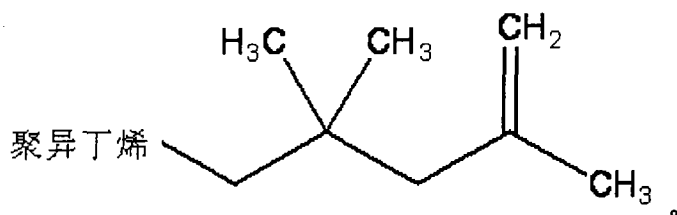
[0115] 在某些实施方案中,准活性聚烯烃为通过对具有例如一个、两个、三个或多个阳离子端基的离子化聚烯烃进行猝灭以形成外烯烃端基而形成的外烯烃封端的聚烯烃。在某些实施方案中,离子化聚烯烃为具有阳离子端基的聚异丁烯如具有下式的聚烯烃:

[0116]



[0117] 且准活性聚烯烃为例如具有下式的外烯烃封端的聚异丁烯:

[0118]



[0119] (1) 离子化聚烯烃

[0120] (a) 由叔-卤化物形成的离子化聚烯烃

[0121] 在某些实施方案中,离子化聚烯烃得自叔-卤化物封端的聚烯烃如叔-氯化物封端的聚烯烃、叔-溴化物封端的聚烯烃和/或叔-碘化物封端的聚烯烃。具体地,在某些实施方案中,将叔-卤化物封端的聚烯烃与路易斯酸接触。所述路易斯酸从聚烯烃中提取叔-卤化物基团,形成碳阳离子聚烯烃。

[0122] 通过任意合适方法如根据本领域中已知的引发-转移剂法可制备叔-卤化物封端

的聚烯烃。

[0123] (b) 由预制的聚烯烃制备的离子化聚烯烃

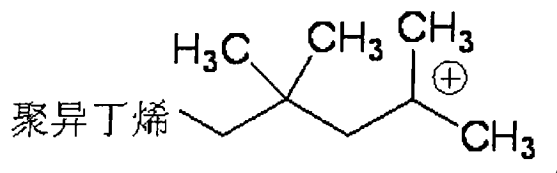
[0124] 在某些实施方案中,离子化聚烯烃得自预制的聚烯烃如具有一个或多个双键的预制聚烯烃,其一部分或基本上全部为“内 (endo)”式、或一部分或基本上全部为“外”式。例如,能够使用预制的聚异丁烯或其衍生物。将预制的聚烯烃与路易斯酸接触而产生离子化聚烯烃。

[0125] (c) 在准活性碳阳离子聚合条件下由烯烃单体制备的离子化聚烯烃

[0126] 在某些实施方案中,在准活性碳阳离子条件下由烯烃单体得到所述离子化聚烯烃。在这种条件下,产生准活性碳阳离子聚烯烃。通过任意合适的方法可实现这种条件。在 EP 206756 B1 和 WO 2006/110647 A1 中,描述了这种方法的非限制性实例,通过参考将所述两者的完整内容都并入到本文中。

[0127] 在某些实施方案中,使用单体、引发剂和路易斯酸来形成准活性离子化聚烯烃如准活性碳阳离子聚异丁烯,例如具有下式的化合物:

[0128]



[0129] (i) 用于准活性碳阳离子聚合的引发剂

[0130] 在某些实施方案中,引发剂为具有一个或多于一个的叔端基的化合物或聚烯烃。例如,引发剂能够为具有式 $(X' - CR_aR_b)_nR_c$ 的化合物,其中 R_a 、 R_b 和 R_c 独立地为烷基、芳基、烷芳基中的至少一个,且其能够相同或不同, X' 为乙酰基、烷氧基、羟基或卤素。在某些实施方案中, R_c 为 n 价,且 n 为 1 ~ 4 的整数。在某些实施方案中, R_a 、 R_b 和 R_c 为含有 1 个碳原子 ~ 约 20 个碳原子的烃基。在某些实施方案中, R_a 、 R_b 和 R_c 为含有 1 个碳原子 ~ 约 8 个碳原子的烃基。在某些实施方案中, X' 为卤素。在某些实施方案中, X' 为氯。在某些实施方案中, R_a 、 R_b 和 R_c 的结构与生长物种或单体类似。在某些实施方案中,这种结构对于聚苯乙烯为 1- 苯乙基衍生物或对于聚异丁烯为 2,4,4- 三甲基戊基衍生物。在某些实施方案中,引发剂为异丙苯基、二异丙苯基或三异丙苯基卤化物。在某些实施方案中,使用氯化物。

[0131] 某些示例性引发剂包括 2- 氯 -2- 苯基丙烷即异丙苯基氯;1,4- 二 (2- 氯 -2- 丙基) 苯即二 (异丙苯基氯);1,3,5- 三 (2- 氯 -2 丙基) 苯即三 (异丙苯基氯);2,4,4- 三甲基 -2- 氯戊烷;2- 乙酰基 -2- 苯基丙烷即乙酸异丙苯酯;2- 丙酰基 -2- 苯基丙烷即丙酸异丙苯酯;2- 甲氧基 -2- 苯基丙烷即异丙苯基甲基醚;1,4- 二 (2- 甲氧基 -2 丙基) 苯即二 (异丙苯基甲基醚);1,3,5- 三 (2- 甲氧基 -2 丙基) 苯即三 (异丙苯基甲基醚);2- 氯 -2,4,4- 三甲基戊烷 (TMPCl);1,3- 二 (2- 氯 -2 丙基) 苯;和 1,3- 二 (2- 氯 -2 丙基) -5- 叔丁基苯 (bDCC)。

[0132] 在某些实施方案中,引发剂能够为单官能、双官能或多官能的。单官能引发剂的一部分实例包括 2- 氯 -2- 苯基丙烷、2- 乙酰基 -2- 苯基丙烷、2- 丙酰基 -2- 苯基丙烷、2- 甲氧基 -2- 苯基丙烷、2- 乙氧基 -2- 苯基丙烷、2- 氯 -2,4,4- 三甲基戊烷、2- 乙酰基 -2,4,4- 三甲基戊烷、2- 丙酰基 -2,4,4- 三甲基戊烷、2- 甲氧基 -2,4,4- 三甲基戊烷、2- 乙氧

基-2,4,4-三甲基戊烷和2-氯-2,4,4-三甲基戊烷。双管能引发剂的一部分实例包括1,3-二(2-氯-2-丙基)苯、1,3-二(2-甲氧基-2-丙基)苯、1,4-二(2-氯-2-丙基)苯、1,4-二(2-甲氧基-2-丙基)苯和5-叔丁基-1,3-二(2-氯-2-丙基)苯。多官能引发剂的一部分实例包括1,3,5-三(2-氯-2-丙基)苯和1,3,5-三(2-甲氧基-2-丙基)苯。

[0133] (ii) 用于准活性聚合反应的单体

[0134] 在某些实施方案中,所述单体为烃类单体,即仅含有氢和碳原子的化合物,包括但不限于烯烃和二烯烃、以及具有约2~约20个碳原子如约4~约8个碳原子的那些物质。某些示例性单体包括异丁烯、苯乙烯、 β -蒎烯、异戊二烯、丁二烯、和上述类型的取代化合物如2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、或 β -蒎烯。还能够使用单体的混合物。

[0135] 在某些实施方案中,单体发生聚合而制备不同的聚合物,但分子量基本上均匀。在某些实施方案中,聚合物的分子量为约300~超过百万g/mol。在某些实施方案中,这种聚合物为具有约200~10000g/mol的低分子量液体或粘性聚合物、或固体蜡至塑料、或具有约100000~1000000g/mol以上分子量的弹性材料。

[0136] (d) 由引发-转移剂法制备的离子化聚烯烃

[0137] 在某些实施方案中,离子化聚烯烃为例如使用本领域中技术人员已知的方法而得自引发-转移剂。在美国专利4276394和4568732中对这种方法的非限制性实例进行了描述,通过参考将各个专利的完整内容并入本文中。在某些实施方案中,在阳离子聚合条件下,将单体与携带至少两个叔-卤素的引发-转移剂发生反应。在某些实施方案中,所述引发-转移剂为双引发-转移剂或三引发-转移剂。在某些实施方案中,所述引发-转移剂为三异丙苯基氯、对二异丙苯基氯或三异丙苯基溴。

[0138] (e) 路易斯酸

[0139] 在本文中提供的方法中,在某些实施方案中,路易斯酸为非质子酸如金属卤化物或非金属卤化物。

[0140] 金属卤化物路易斯酸的一些实例包括卤化钛(IV)、卤化锌(II)、卤化锡(IV)和卤化铝(III)如四溴化钛、四氯化钛、氯化锌、 $AlBr_3$ 和烷基铝卤化物如二氯乙基铝和溴化甲基铝。非金属卤化物路易斯酸的一些实例包括卤化锑(VI)、卤化镓(III)或卤化硼(III)如三氯化硼或三烷基铝化合物如三甲基铝。

[0141] 还能够使用两种或两种以上路易斯酸的混合物。在一个实例中,使用卤化铝(III)和三烷基铝化合物的混合物。在某些实施方案中,卤化铝(III)与三烷基铝的化学计量比大于1,而在其他实施方案中,卤化铝(III)与三烷基铝的化学计量比小于1。例如,能够使用卤化铝(III)与三烷基铝约1:1的化学计量比;卤化铝(III)与三烷基铝2:1的化学计量比;或卤化铝(III)与三烷基铝1:2的化学计量比。在另一个实例中,使用三溴化铝和三甲基铝的混合物。

[0142] 在某些实施方案中,能够以合适的部分数如一部分或超过一部分如两部分的方式添加路易斯酸。

[0143] (f) 给电子体

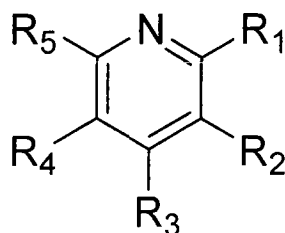
[0144] 在某些实施方案中,使用给电子体将传统的聚合体系转化成准活性聚合和/或提高对准活性聚合反应的控制。如同本领域技术人员所理解的,一部分给电子体能够将传统

的聚合体系转化成准活性聚合体系和 / 或提高对准活性聚合反应的控制。

[0145] 在某些实施方案中,给电子体能够与路易斯酸络合。在某些实施方案中,所述给电子体为碱和 / 或亲核体如有机碱。在某些实施方案中,给电子体能够提取或除去质子。一部分示例性给电子体包括酰胺如 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、和 / 或 N,N-二乙基乙酰胺;亚砷如二甲基亚砷;酯如乙酸甲酯和 / 或乙酸乙酯;磷酸酯化合物如磷酸三甲酯、磷酸三丁酯和 / 或六甲基磷酸三酰胺 (triamide hexamethylphosphate);和含氧金属化合物如钛酸四异丙酯。

[0146] 在某些实施方案中,给电子体为例如具有下式的吡啶或吡啶衍生物:

[0147]



[0148] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立的为氢或烃基;或 R_1 和 R_2 、或 R_2 和 R_3 、或 R_3 和 R_4 、或 R_4 和 R_5 独立地形成约 3 ~ 约 7 个碳原子的稠合脂族环或约 5 ~ 约 7 个碳原子的稠合芳环。在某些实施方案中, R_1 和 R_5 各自独立地为烃基、且 R_2 - R_4 为氢。用作给电子体的一部分示例性吡啶衍生物包括 2,6-二叔丁基吡啶、2,6-二甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,4,6-三甲基吡啶、2-甲基吡啶和 / 或吡啶。其他示例性给电子体包括 N,N-二甲基苯胺和 / 或 N,N-二甲基甲胺。

[0149] (g) 共离子盐和离子盐前体

[0150] 在本文中提供的方法中,在某些实施方案中,除了给电子体之外或作为给电子体的替代,可任选地向反应混合物中添加共离子盐或盐前体。在某些实施方案中,可使用这种盐以提高离子强度、抑制自由离子并与配体交换互相作用。四正丁基氯化铵和四正丁基碘化铵是共离子盐前体的实例。在某些实施方案中,在全部反应混合物中共离子盐或盐前体的浓度为约 0.0005 摩尔 / 升 ~ 约 0.05 摩尔 / 升如约 0.0005 摩尔 / 升 ~ 约 0.025 摩尔 / 升,例如约 0.001 摩尔 / 升 ~ 约 0.007 摩尔 / 升。

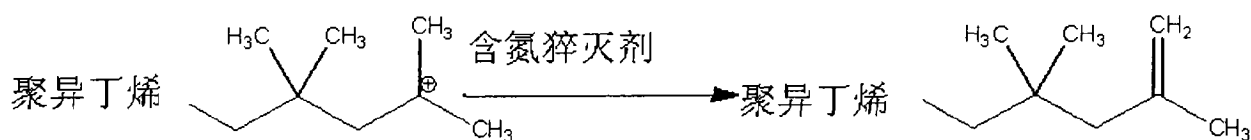
[0151] (2) 用于从离子化聚烯烃产生外烯烃封端的聚烯烃的试剂

[0152] 在形成具有碳阳离子端基的离子化的聚烯烃之后,通过将离子化的聚烯烃与合适的反应物反应能够将碳阳离子端基转化成外烯烃端基。下面提供了适用于将碳阳离子端基转化成外烯烃端基的一部分实例;然而应承认,能够适当使用许多其他类型的试剂以提供具有外烯烃端基的聚烯烃。

[0153] (a) 氨基猝灭剂

[0154] 在某些实施方案中,在外烯烃聚烯烃的制备中,将氨基猝灭剂如含氮的五元芳环化合物例如取代的吡咯或取代的咪唑;受阻仲胺或叔胺;或含氮五元芳环和受阻仲胺或叔胺的混合物用作猝灭剂。不期望受到任何理论的限制,通过下列方案可进行反应:

[0155]

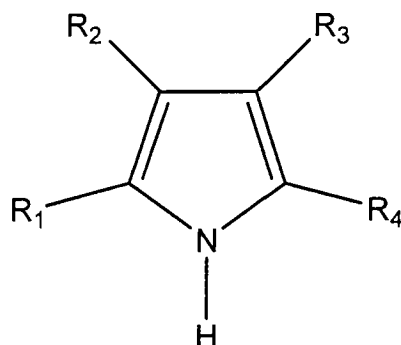


[0156] 不受任何理论限制,在某些实施方案中,含氮猝灭剂如取代的吡咯或咪唑与路易斯酸(例如卤化钛相反离子)络合并将聚烯烃的阳离子端基转化成外烯烃端基。在某些实施方案中,这种转化使得含氮猝灭剂再生。

[0157] 现在对某些示例性含氮猝灭剂进行说明。

[0158] 在某些实施方案中,取代的吡咯具有下式:

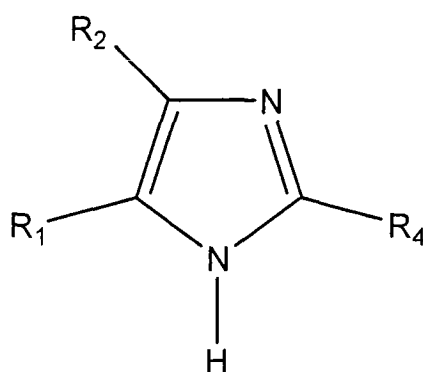
[0159]



[0160] 在某些实施方案中, R_1 和 R_4 独立地为烷基;且 R_2 和 R_3 独立地为氢或烷基、环烷基、芳基、烷芳基。在其他实施方案中, R_1 和 R_2 形成约 6 ~ 10 个碳原子的稠合芳环、或约 4 ~ 8 个碳原子的脂族环,且 R_4 为烷基、环烷基、芳基、烷芳基或芳烷基。在其他实施方案中, R_2 和 R_3 形成约 6 ~ 10 个碳原子的稠合芳环或约 4 ~ 8 个碳原子的脂族环,且 R_1 和 R_4 独立地为烷基。在另外其他实施方案中, R_1 和 R_2 , R_3 和 R_4 两者成对,独立地形成约 6 ~ 10 个碳原子的稠合芳环或约 4 ~ 8 个碳原子的脂族环。

[0161] 在某些实施方案中,取代的咪唑具有下式:

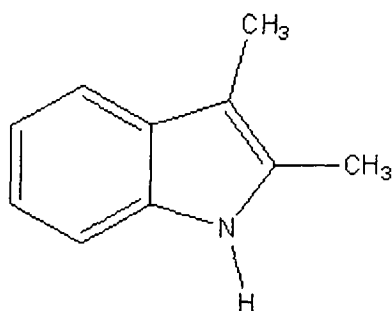
[0162]



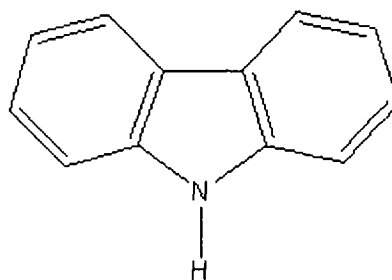
[0163] 其中 R_3 为支化的烷基,且其中或者 R_1 和 R_2 独立地为氢、烷基、环烷基、芳基、烷芳基或芳烷基;或 R_1 和 R_2 形成约 6 ~ 10 个碳原子的稠合芳环或 4 ~ 8 个碳原子的脂族环。

[0164] 合适的含氮五元芳环化合物的某些非限制性实例包括 2,5-二甲基吡咯、2,3-二甲基咪唑、和咪唑。

[0165]



2,3-二甲基吲哚

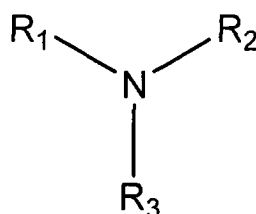


咔唑

[0166] 所述含氮五元芳环化合物不是下列化合物中的一种：2,4-二甲基吡咯；1,2,5-三甲基吡咯；2-苯基吲哚；2-甲基苯并咪唑；1,2-二甲基咪唑；2-苯基咪唑；或2,4,5-三苯基咪唑。

[0167] 受阻仲胺和叔胺具有下式：

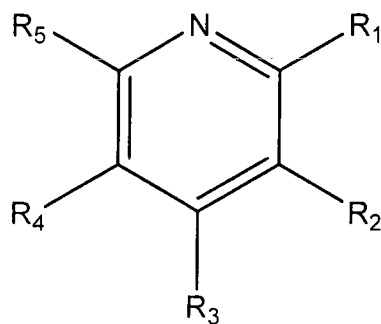
[0168]



[0169] 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 独立地为氢和烃基如烷基、环烷基、芳基、烷芳基、芳烷基，或者 R_1 和 R_2 、 R_2 和 R_3 或 R_1 和 R_3 中的至少一对独立地形成约 4 ~ 8 个碳原子的稠合芳环。

[0170] 在某些实施方案中，受阻仲胺或叔胺具有下式：

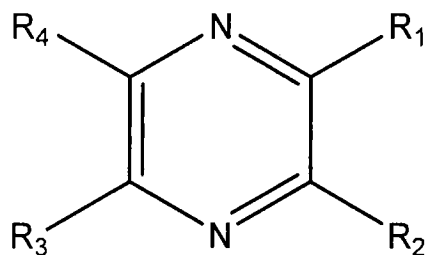
[0171]



[0172] 其中 R_1 和 R_5 中的一个为氢且另一个为约 3 ~ 20 个碳原子的支化烷基、约 10 ~ 30 个碳原子的芳基、或约 11 ~ 30 个碳原子的芳烷基； R_2 、 R_3 和 R_4 独立地为氢、烷基、环烷基、芳基、烷芳基、芳烷基；或成对的 R_2 和 R_3 、 R_2 和 R_4 、 R_3 和 R_4 、以及 R_4 和 R_5 中的至少一对独立地形成约 5 ~ 7 个碳原子的稠合芳环、或约 4 ~ 8 个碳原子的脂族环；条件是如果 R_1 和 R_2 形成稠合脂族环或芳环，则 R_5 为约 3 ~ 20 个碳原子的支化烷基、约 10 ~ 30 个碳原子的芳基、或约 11 ~ 30 个碳原子的芳烷基，且条件是如果 R_4 和 R_5 形成稠合脂族环或芳环，则 R_1 为约 3 ~ 20 个碳原子的支化烷基、约 10 ~ 30 个碳原子的芳基、或约 11 ~ 30 个碳原子的芳烷基。

[0173] 其他杂芳环结构式是可能的。例如，受阻仲胺或叔胺能够具有下式：

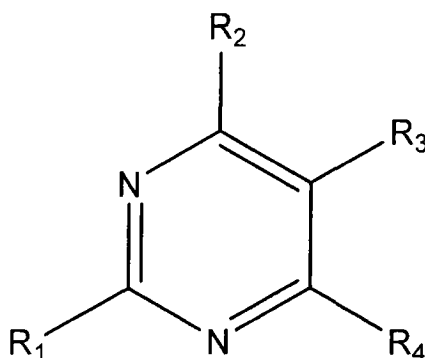
[0174]



[0175] 其中 R_1 和 R_4 中的一个为氢且另一个为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基； R_2 和 R_3 中的一个为氢且另一个为烷基、芳基、芳烷基或烷芳基；或成对的 R_1 和 R_2 、和 R_3 和 R_4 中的至少一对独立地形成约 5 ~ 7 个碳原子的稠合芳环或约 4 ~ 8 个碳原子的脂族环。

[0176] 或者，例如，受阻仲胺或叔胺能够具有下式：

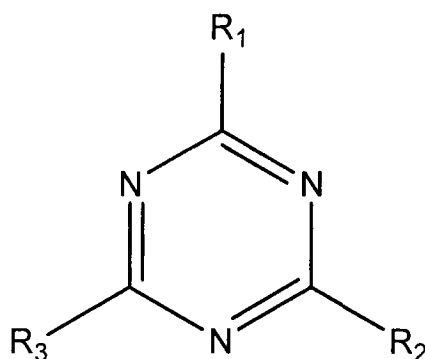
[0177]



[0178] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地为氢、烷基、环烷基、芳基、烷芳基、芳烷基；或其中成对的 R_2 和 R_3 、或 R_3 和 R_4 中的至少一对独立地形成约 5 ~ 7 个碳原子的稠合芳环、或约 4 ~ 8 个碳原子的脂族环；条件是如果 R_1 为氢，则 R_2 和 R_4 独立地为烷基、环烷基、芳基、烷芳基或芳烷基；且条件是如果 R_2 或 R_4 为氢，则 R_1 为烷基、环烷基、烷芳基或芳烷基。

[0179] 或者，例如，受阻仲胺或叔胺能够具有下式：

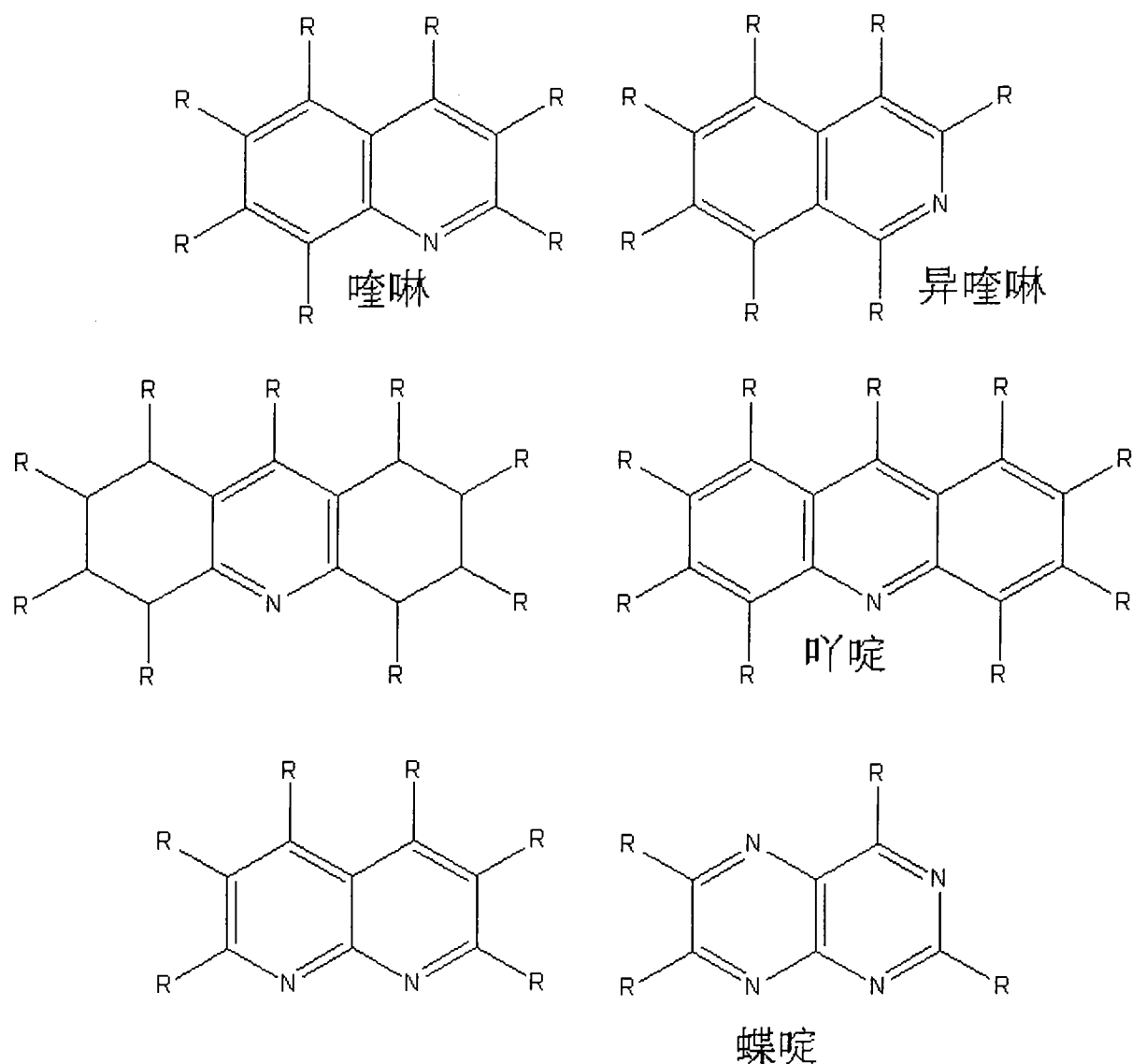
[0180]



[0181] 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 独立地为氢、烷基、环烷基、烷芳基或芳烷基。

[0182] 合适的位阻仲胺或叔胺的某些非限制性实例包括：

[0183]



[0184] 其中 R 独立地为氢或烃基。

[0185] 受阻仲胺或叔胺不是下列化合物中的一种：三乙胺；三正丁胺；三己胺；三异辛胺；2-苯基吡啶；2,3-cyclododenopyridine；二对甲苯胺；喹哪啶；或 1-pyrrodino-1-环戊烷。

[0186] 关于进一步的细节，参加 2005 年 8 月 19 日提交的且名称为“Method for Preparation of Polyolefins Containing Exo-Olefin Chain Ends”的美国专利申请 11/207366，其全部内容通过参考并入本文中；2005 年 8 月 19 日提交的且名称为“Method for Preparation of Polyolefins Containing Exo-Olefin Chain Ends”的美国专利申请 11/207377，其全部内容通过参考并入本文中；和 2005 年 8 月 19 日提交的且名称为“Method for Preparing Polyolefins Containing a High Percentage of Exo-Olefin Chain Ends”的美国专利申请 11/207264，其全部内容通过参考并入本文中。

[0187] (b) 单硫醚试剂和质子受体

[0188] 在某些方案中，将单硫醚试剂与离子化聚烯烃络合，所述单硫醚试剂为例如具有

下式的二烷基单硫醚试剂：

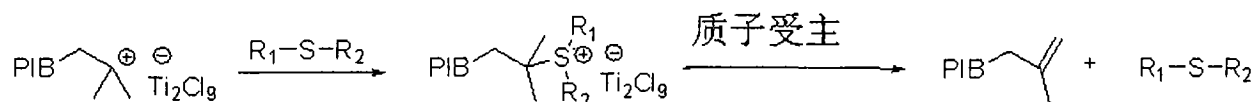


[0190] 其中 R_1 和 R_2 各自独立地为烃基。然后,引入质子受体而产生具有外烯烃端基的聚烯烃,且任选地再生所述单硫醚试剂。

[0191] 在某些实施方案中, R_1 和 R_2 各自独立地为烷基、烯基、炔基、芳基、烷芳基、芳烷基或环烷基。在某些实施方案中,二烷基单硫醚为二乙基硫醚、二丙基硫醚、二异丙基硫醚、二烯丙基硫醚、二异戊基硫醚、二仲丁基硫醚、二异戊基硫醚、二甲基烯丙基硫醚、甲基叔辛基硫醚、二壬基硫醚、二十八烷基硫醚、二戊基硫醚、二叔十二烷基硫醚或二烯丙基硫醚。

[0192] 不受任何理论限制,在某些实施方案中,二烷基单硫醚与离子化聚烯烃反应而形成稳定的硫离子封端的聚烯烃。所述硫离子封端的聚烯烃可以与路易斯酸衍生的相反离子例如卤化钛如 Ti_2Cl_9 成为离子对。与质子受体的络合反应产生外烯烃聚烯烃,并再生二烷基单硫醚。不受任何理论限制,在某些实施方案中,质子受体从硫离子封端的聚烯烃中提取质子。不受任何理论限制,在某些实施方案中,通过下列方案所述的反应路径,实施二烷基单硫醚、离子化聚烯烃和质子受体之间的反应：

[0193]



[0194] 所述质子受体能够具有与上述给电子体相同或不同的式子。在某些实施方案中,质子受体为有机碱如具有下式的胺：



[0196] 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地为氢或烃基如烷基、烯基、炔基、环烷基、烷芳基、芳烷基或芳基。在某些实施方案中, R_1 和 R_2 一起形成约 3 ~ 约 7 个碳原子的环。在某些实施方案中,质子受体具有多于一个的 $-NR_1R_2$ 基团。在某些实施方案中,所述质子受体为伯胺、仲胺或叔胺。合适的胺的某些实例包括二甲胺、二乙胺、二丙胺、正丁胺、叔丁胺、仲丁胺、二正丁胺、苯胺、环己胺、环戊胺、叔戊胺、三甲胺、三乙胺、三丙胺和三丁胺。

[0197] 在某些实施方案中,所述质子受体为具有下式的醇：



[0199] 其中 R 为烃基,例如 R 为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基或芳基。在某些实施方案中, $-OH$ 连接到伯碳、仲碳或叔碳上。在某些实施方案中,质子受体具有多于一个的 $-OH$ 基团。合适的醇的实例包括甲醇、乙醇、1- 丙醇、异丙醇、1- 丁醇、2- 丁醇、叔丁醇、环己醇、环戊醇和苯酚。

[0200] 关于进一步的细节,参见 2008 年 3 月 25 日提交的且名称为“Production of Vinylidene-Terminated Polyolefins Via Quenching with Monosulfides”的美国专利申请,其全部内容通过参考并入本文中。

[0201] (B) 利用叔丁醇钾形成的准活性、外烯烃封端的聚烯烃

[0202] 通过叔-卤化物封端的聚烯烃(参见上述)与叔丁醇钾($t-BuOK$)的反应也能够形成准活性、外烯烃封端的聚烯烃。简而言之,在一个实施方案中,将叔-卤化物封端的聚烯烃(例如氯化物封端的 PIB)在四氢呋喃(THF)(3.0g/100ml)中进行回流,且在 10 分钟

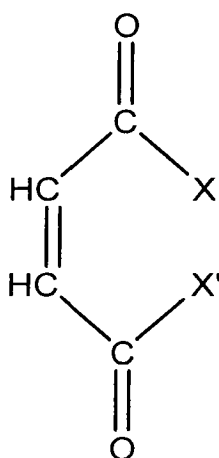
的时间内滴加 $t\text{-BuOK}$ 在 THF 中的溶液 (2.0g/30ml), 搅拌 20 小时, 然后冷却至室温。随后, 添加 50ml 的正己烷, 搅拌几分钟, 引入 50ml 蒸馏水, 搅拌 10 分钟; 然后利用每次 150ml 的蒸馏水对有机层洗涤三次, 分离并用无水硫酸镁进行干燥。最后对产物进行过滤, 通过蒸发除去溶剂, 并在 75°C 下的真空中干燥过夜。

[0203] 关于进一步的细节, 参见“New Telechelic Polymers and Sequential Copolymers by Polyfunctional Initiator-Transfer Agents(Inifers)V. Synthesis of α -tert-Butyl- ω -isopropenylpolyisobutylene and α, ω -Di(isopropenyl)polyisobutylene,” Joseph P. Kennedy, Victor S. C. Change, Robert Alan Smith, Bela Ivan, Polymer Bulletin 1, 575-580 (1979), 其全部内容通过参考并入本文中。

[0204] (II) 不饱和酸性反应物

[0205] 术语“不饱和酸性试剂”是指具有下列通式的马来酸或富马酸反应物:

[0206]



[0207] 其中 X 和 X' 相同或不同, 条件是 X 和 X' 中的至少一个为能够反应以酯化醇而形成酰胺、或与氨水或胺反应形成胺盐、或与活性金属形成金属盐或基本与金属化合物和其他充当酰化试剂物质反应的基团。典型地, X 和 / 或 X' 为 $-\text{OH}$; $-\text{O}-$ 烃基; $-\text{OM}^+$, 其中 M^+ 代表一价的金属、铵或胺阳离子; $-\text{NH}_2$; $-\text{Cl}$; $-\text{Br}$; 且将 X 和 X' 连在一起能够为 $-\text{O}-$ 而形成酐。在某些实施方案中, X 和 X' 使得两种羧酸功能能够进入酰化反应中。马来酸酐是有用的不饱和酸性反应物的一个实例。其他合适的饱和酸性反应物包括缺电子的烯烃如单苯基马来酸酐; 单甲基、二甲基、单氯、单溴、单氟、二氯和 / 或二氟马来酸酐; N-苯基马来酰亚胺和 / 或其他取代的马来酰亚胺; 异-马来酰亚胺; 富马酸; 马来酸; 马来酸烷基氢酯和 / 或富马酸烷基氢酯; 富马酸二烷基酯和 / 或马来酸二烷基酯; fumaronic acids and/or maleic acids; 和顺丁烯二腈和 / 或反丁烯二腈。

[0208] 在共聚物如本文中上述那些物质中使用马来酸酐特别有用, 因为随后能够对在整个共聚物中所得的琥珀酸酐基团进行改性, 例如如同下面所详细描述, 从而进一步改进共聚物的特性。

[0209] (III) 共聚反应引发剂

[0210] 可适当使用各种引发剂来引发准活性聚烯烃和不饱和酸性反应物的共聚。在某些实施方案如通过在引发剂存在下对单体进行聚合而制造准活性聚烯烃的实施方案中, 不需要另外的引发剂来引发共聚反应。在这种实施方案中, 还能够将准活性反应的引发剂用作共聚反应的引发剂 (注意, 也可添加共聚引发剂)。在其他实施方案中, 能够添加共聚引发

剂。

[0211] 在某些实施方案中,通过任意合适的自由基引发剂能够引发共聚。这种引发剂在本领域内是熟知的。

[0212] 过氧化物型聚合引发剂、偶氮型聚合引发剂和辐射是用于共聚反应的有用引发剂的实例如本文中所述的那些物质。

[0213] 所述过氧化物型引发剂能够为有机或无机物质,在某些实施方案中,所述有机物具有式 $R^3OOR^{3'}$, 其中 R^3 为任意的有机自由基且 $R^{3'}$ 选自氢和任意的有机自由基。 R^3 和 $R^{3'}$ 两者能够为有机自由基如烃、芳基、酰基自由基,任选地含有取代基如卤素。有用的过氧化物的部分非限制性实例包括二叔戊基过氧化物、二叔丁基过氧化物、叔丁基过氧化苯甲酸酯、二异丙苯基过氧化物、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、其他叔丁基过氧化物、2,4-二氯-过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化氢、乙酰基过氧化氢、二乙基过氧化碳酸酯、叔丁基过苯甲酸酯等。

[0214] 偶氮型化合物,典型地为 α, α' -偶氮二异丁腈,也是熟知的自由基促进物质。能够将偶氮化合物定义为在分子基团中存在 $-N=N-$ 的物质,其中通过有机自由基满足平衡,至少一个 N 连接到叔碳上。其他合适的偶氮化合物包括但不限于,对溴重氮苯正离子氟硼酸盐、对 topydiazaminobenzene、对溴重氮苯正离子氢氧化物、偶氮甲烷和苯基二重盐卤化物。

[0215] (IV) 稀释剂

[0216] 所述共聚反应能够纯粹(未稀释)进行,即以适当比例将准活性聚烯烃、不饱和和酸性反应物和引发剂进行合并,然后在反应温度下进行搅拌。能够在一定时间内或一次添加所述不饱和和酸性反应物。

[0217] 或者,能够在稀释剂中进行反应。例如,将反应物合并入溶剂中。所述稀释剂能够为单化合物或两种或多种化合物的混合物,所述化合物或混合物完全、几乎完全或部分地溶解反应组分。在某些实施方案中,所述稀释剂具有低沸点和/或低凝固点。

[0218] 能够使用各种合适的稀释剂如烷、烷基单卤化物、或烷基多卤化物。合适的正链烷烃的实例包括丙烷、正丁烷、正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷和/或正癸烷。合适的支化烷烃的实例包括异丁烷、异戊烷、新戊烷、异己烷、3-甲基戊烷、2,2-二甲基丁烷、和/或 2,3-二甲基丁烷。合适的卤代烷的实例包括氯仿、乙基氯、正丁基氯、二氯甲烷、氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、四氯化碳、1,1-二氯乙烷、正丙基氯、异丙基氯、1,2-二氯丙烷、和/或 1,3-二氯丙烷。

[0219] 还能够将烯烃和/或卤代烯用作稀释剂如氯乙烯、1,1-二氯乙烯或 1,2-二氯乙烯。取代的苯也是合适的。

[0220] 在某些实施方案中,稀释剂为二硫化碳、二氧化硫、乙酸酐、乙腈、苯、甲苯、乙苯、甲基环己烷、氯苯和硝基烷中的一种或多种。

[0221] 能够使用稀释剂的多种混合物如己烷和氯甲烷的混合物。在某些实施方案中,这种混合物为约 30/70 ~ 约 70/30 体积比的己烷/氯甲烷、或例如约 50/50 ~ 约 100/0 的体积比的己烷/氯甲烷、或例如约 50/50 ~ 约 70/30 的体积比的己烷/氯甲烷、或例如约 60/40 体积比的己烷/氯甲烷、或例如约 50/50 体积比的己烷/氯甲烷。

[0222] 在反应完成之后,除去挥发性成分。

[0223] (V) 反应条件

[0224] 在某些实施方案中,选择不同的反应物的量和反应温度以提供具有期望特性的最终的聚合物(例如聚 PIBSA)。

[0225] 除了辐射之外,使用的引发剂的量在很大程度上取决于选择的具体引发剂、使用的烯烃和反应条件。在某些实施方案中,引发剂溶于反应介质中。引发剂的示例性浓度为每摩尔酸性反应物中引发剂为 0.001 : 1 ~ 0.20 : 1 摩尔,例如 0.005 : 1 ~ 0.10 : 1。

[0226] 在某些实施方案中,聚合温度足够高以分解引发剂而产生期望的自由基并将反应物保持在反应压力(如大气压)下的液相中。

[0227] 在某些实施方案中,反应时间足够长,导致酸性反应物和准活性聚烯烃基本上完全转化成共聚物。反应时间的实例为 1 ~ 24 小时如 2 ~ 10 小时。

[0228] 如上所述,在液相中发生目标反应。以任意合适的方式将准活性聚烯烃、不饱和和酸性反应物和引发剂混合在一起,例如使得准活性聚烯烃和不饱和酸性反应物在由引发剂产生的自由基存在下进行密切接触。例如,能够在间歇式系统中进行反应,其中最初将全部准活性聚烯烃添加至不饱和酸性反应物和引发剂的混合物中;或者,间歇地或连续地将准活性聚烯烃添加至反应罐中。还能够以其他顺序添加反应物。例如,能够向含有准活性聚烯烃的反应罐中添加引发剂和不饱和酸性反应物。以另一种方式,在连续地向回收列或串联的其他反应器中除去一部分产物的条件下,连续地向搅拌的反应器中添加反应混合物中的组分。另外,还能够适当地在盘反应器中发生反应,其中沿着盘管在一个或多个点处添加所述组分。

[0229] 在基本完成共聚之后,任选地使用常规技术如通过降低共聚物上的压力以基本除去反应物将残余的不饱和酸性反应物除去。

[0230] 使用由准活性聚烯烃和不饱和酸性反应物制备的共聚物的分散剂、以及包括所述分散剂的组合物

[0231] 为了提供期望的官能度和/或调节共聚物的其他特性,能够将例如使用上述方法由准活性聚烯烃和不饱和酸性反应物制备的聚 PIBSA 与各种反应物反应。然后,能够将制得的聚 PIBSA 衍生物用于各种组合物如润滑油、燃料和浓缩物中。

[0232] (I) 用酸对聚 PIBSA 进行后处理以提高收率

[0233] 在某些实施方案中,通过在强酸存在下,在高温下将聚 PIBSA 与不饱和酸性试剂反应,能够提高共聚物如 PIBSA 的收率。不受任何理论的限制,不饱和酸性反应物与共聚物中残留的未反应的聚烯烃发生反应,由此提高了共聚物的收率。所述不饱和酸性反应物能够与最初用于形成共聚物(例如,如上所述的)相同或不同。制得的产物为聚 PIBSA 和酸催化的热 PIBSA 的混合物。

[0234] 术语“强酸”是指具有小于约 +4 如约 -10 ~ 小于 +4、例如约 -3 ~ +2 的 pK_a 的酸。在某些实施方案中,所述强酸为油溶性强有机酸。油溶性强酸的代表种类为马来酸、丙二酸、磷酸、硫代磷酸、膦酸、硫代膦酸、磺酸、硫酸和 α -取代的或次氨基羧酸,其中油溶性基团或多个基团为烃基且含有 10 ~ 76 个碳原子如 24 ~ 40 个碳原子,例如 28 ~ 36 个碳原子,且芳基为例如苯基。在一个实例中,强酸为磺酸如烷基芳基磺酸,例如其中所述烷基具有 4 ~ 30 个碳原子。

[0235] 在强酸存在下,在高温下,利用过量的不饱和酸性反应物进行反应。在本文中将反

应产物称作“酸催化的热 PIBSA”。

[0236] 在某些实施方案中,强酸存在的量按未反应的聚烯烃的总重量计为 0.0025%~1.0%。能够在一定时间如 0.3~3 小时内向共聚物(具有剩余的聚烯烃)中添加不饱和酸性反应物或一次全部添加所述不饱和酸性反应物。所述不饱和酸性反应物与未反应的聚烯烃的摩尔比为至少 1.0:1 如 1.0:1~4.0:1。温度能够在宽范围内变化如 180℃~240℃,且压力能够为大气压、低于大气压或高于大气压。

[0237] 当反应完成时,将未反应的不饱和酸性反应物除去,并对反应介质进行冷却,任选地进行过滤。

[0238] 关于进一步的细节,参见美国专利 6451920,其全部内容通过参考并入本文中。

[0239] (II) 聚琥珀酰亚胺

[0240] 在反应条件下,将按本文中所述制备的共聚物如由准活性 PIB 和马来酸酐制备的聚 PIBSA 与胺或者多胺进行反应能够制备聚琥珀酰亚胺。典型地,以使得在聚 PIBSA/酸催化的热 PIBSA 混合物中每当量的酸性基团具有 0.1~1.5 当量的胺或多胺的量来使用所述胺或多胺。在某些实施方案中,使用具有至少三个氮原子和 4~20 个碳原子的多胺。

[0241] 在惰性有机溶剂中进行反应适当的。有用的溶剂可以变化且能够根据文献来源或例行实验确定所述溶剂。典型地,在约 60℃~180℃如 150℃~170℃的温度下进行反应并持续约 1~10 小时如约 2~6 小时。典型地,在约大气压下进行反应;然而,也能够使用更高或更低的压力,这取决于期望的反应温度和反应物或溶剂的沸点。

[0242] 在反应过程期间,通过共沸或蒸馏能够将存在于系统中的或因该反应而产生的水从反应系统中除去。在反应完成之后,在高温(典型地为 100℃~250℃)和减压下对系统进行汽提以将可能存在于产物中的所有挥发性组分除去。

[0243] 使用胺或多胺如每个分子中具有至少三个胺氮原子如每个分子中具有 4~12 个胺氮的多胺。还能够使用每个分子中具有约 6~10 个氮原子的多胺。一些有用的聚亚烷基多胺在每个亚烷基单元中还含有约 4~20 个碳原子如 2~3 个碳原子,且在某些实施方案中碳与氮之比为 1:1~10:1。

[0244] 能够用于形成如本文中所述的那些共聚物的琥珀酰亚胺的合适多胺的非限制性实例包括下列物质:四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、Dow E-100 重质多胺($M_n = 303$, 得自 Dow Chemical Company)和 Union Carbide HPA-X 重质多胺($M_n = 275$, 得自 Union Carbide Corporation)。这种多胺包含异构体如支链多胺和取代的多胺,包括烷基取代的多胺。HPA-X 重质多胺在每个分子中含有平均约 6.5 个胺氮原子。

[0245] 所述多胺反应物能够为单化合物或反映商购多胺的化合物的混合物。典型地,商购多胺是一种混合物,其中一种或几种化合物具有所示的平均组成。例如,通过吡啶的聚合或二氯乙烯和氨的反应而制备的四亚乙基五胺典型地包括更低和更高的胺成员如三亚乙基四胺、取代的哌嗪和五亚乙基六胺,但是所述组合物主要为四亚乙基五胺且全部胺组合物的经验式接近四亚乙基五胺。

[0246] 合适的多胺的其他实例包括各种分子量的胺的混合物。包括二亚乙基三胺和重质多胺的混合物。一种示例性多胺混合物为含有 20wt%二亚乙基三胺和 80wt%重质多胺的混合物。

[0247] 在使用胺如单胺的某些实施方案中,所述胺为伯胺、仲胺或它们的混合物且能够

具有至少 10 个碳原子如 12 ~ 18 个碳原子。可以使用芳族、脂族、饱和和不饱和胺。有用的胺包括脂族伯胺。合适的胺的实例包括但不限于十八胺和十二胺。胺的合适混合物的实例为牛油脂肪胺（主要包括 C₁₈ 胺的胺的部分饱和混合物）。

[0248] 能够使用单胺和多胺的混合物。此外，还能够适当使用聚氧化亚烷基多胺（例如，在商品名称 Jeffamine 下供应的物质）和氨基醇。

[0249] (III) 聚酯

[0250] 通过在反应条件下将按本文中所述制备的共聚物如由准活性 PIB 和马来酸酐制备的聚 PIBSA 与多元醇进行反应，能够制备聚酯。所述多元醇具有式 R'' (OH)_x，其中 R'' 为烃基且 x 为代表羟基数目的整数并具有 2 ~ 约 10 的值。在某些实施方案中，所述多元醇含有小于 30 个碳原子并具有 2 ~ 约 10 如 3 ~ 6 个羟基。通过例如通过两摩尔或更多的乙二醇、丙二醇、辛二醇或在亚烷基中具有高达 12 个碳原子的类似二醇发生缩合而形成的亚烷基二醇和聚（氧化亚烷基）二醇如乙二醇、二（乙二醇）、三（乙二醇）、二（丙二醇）、三（丁二醇）、五（乙二醇）和其他聚（氧化亚烷基）二醇来说明它们。其他有用的多羟基醇包括丙三醇、季戊四醇、2,4-己二醇、频哪醇、赤藻糖醇、阿拉伯糖醇、山梨糖醇、甘露醇、1,2-环己二醇、二甲苯二醇和 1,3,5-环己三醇。在 1977 年 7 月 5 日授予 Vogel 的美国专利 4034038 中公开了其他有用的多元醇，通过参考以其完整的形式将其并入本文中。

[0251] 例如在约 100°C ~ 180°C 如 150°C ~ 约 160°C 下能够进行酯化。通常，基本上在大气压下进行反应，尽管例如具有更多挥发性的反应物能够使用大气压以上的压力。在某些实施方案中，使用化学计量的反应物。能够在不使用催化剂、或在酸型催化剂如无机酸、磺酸、路易斯型酸等存在下进行反应。在 1964 年 11 月 3 日授予 Pri11 等人的美国专利 3,155,686 中公开了合适的反应条件和催化剂，通过参考以其完整的形式将其并入本文中。

[0252] (IV) 聚琥珀酰亚胺的后处理

[0253] 通过与环状碳酸酯的反应能够进一步改进按如上所述制备的聚琥珀酰亚胺如使用由准活性 PIB 和马来酸酐制备的聚 PIBSA 制备的聚琥珀酰亚胺的分散性和其他性能。制得的后处理产物在利用羟基烷基氧羰基、烷基聚（氧化亚烷基）氧羰基、羟基亚烷基、羟基亚烷基聚（氧化亚烷基）或它们的混合物取代的多胺部分中具有一个或多个氮。

[0254] 在某些实施方案中，在足以造成环状碳酸酯与多氨基取代基的仲胺基发生反应的条件下进行环状碳酸酯的后处理。典型地，在约 0°C ~ 250°C 如约 100°C ~ 200°C 如约 150°C ~ 180°C 下进行反应。

[0255] 反应能够纯粹进行，且任选地在催化剂（如酸性、碱性或路易斯酸催化剂）存在下进行。根据反应物的粘度，使用惰性有机溶剂或稀释剂如甲苯或二甲苯进行反应是有用的。合适催化剂的实例包括磷酸、三氟化硼、烷基或芳基磺酸、和碱或碱土金属碳酸盐。

[0256] 有用的环状碳酸酯的一个实例为 1,3-二氧杂环戊-2-酮（碳酸亚乙基酯），其提供合适的结果且易于商购获得。

[0257] 在某些实施方案中，用于后处理反应中的环状碳酸酯的摩尔电荷取决于在琥珀酰亚胺的多氨基取代基中含有的碱性氮原子的理论数。不期望受理论的束缚，当一当量的四亚乙基五胺与二当量的琥珀酸酐反应时，制得的二-琥珀酰亚胺理论上含有三个碱性氮原子。因此，摩尔电荷比为 2 理论上需要为每个碱性氮添加两摩尔的环状碳酸酯，或者在此情况中，每摩尔当量的琥珀酰亚胺需要 6 摩尔的环状碳酸酯。环状碳酸酯与碱性胺氮的摩尔

比典型地为约 1 : 1 ~ 约 4 : 1, 优选约 2 : 1 ~ 约 3 : 1。

[0258] 通过与硼酸或类似硼化合物的反应而形成硼化的分散剂, 能够进一步对按如上所述制备的聚琥珀酰亚胺如使用由准活性 PIB 和马来酸酐制备的聚 PIBSA 制备的聚琥珀酰亚胺的分散性和其他性能进行改进。除了硼酸之外, 合适的硼化合物的实例包括硼的氧化物、硼的卤化物和硼酸的酯。在某些实施方案中, 在本发明的组合物中每当量的碱性氮或羟基可使用约 0.1 当量 ~ 约 1 当量的硼化合物。

[0259] (V) 润滑油组合物和浓缩物

[0260] 根据由准活性 PIB 和马来酸酐制备的聚 PIBSA 制备的聚琥珀酰亚胺如上述物质可用作润滑油中的清净剂和分散剂添加剂。典型地, 当用于曲轴箱用油时, 能够以全部组合物的约 1 ~ 约 10wt% (基于活性基) 如少于约 5wt% (基于活性基) 的量使用这种聚琥珀酰亚胺。活性基是指当确定添加剂相对于组合物其余物质的量时仅考虑聚琥珀酰亚胺的活性成分。稀释剂和任何其他非活性物质如未反应的聚烯烃除外。除非另有说明, 在对润滑油和最终组合物或浓缩物的描述中, 活性成分的含量针对琥珀酰亚胺。

[0261] 与聚琥珀酰亚胺使用的润滑油可以为润滑粘度的矿物油或合成油并优选适当用于内燃机的曲轴箱中。曲轴箱润滑油典型地具有在 0 °F (-17.8 °C) 下约 1300cSt ~ 在 210 °F (99 °C) 下约 22.7cSt 的粘度。有用的矿物油包括适用于润滑油组合物中的链烷烃、环烷烃和其他油类。合成油包括烃合成油和合成酯两者。有用的合成烃油包括具有适当粘度的 α -烯烃的聚合物, 例如 $C_6 \sim C_{12}$ 的 α -烯烃的加氢液体低聚物如 1-癸烯三聚体。同样地, 能够使用适当粘度的烷基苯如二十二烷基苯。有用的合成酯包括单羧酸和多羧酸两者以及单羟基烷醇和多元醇的酯。实例为己二酸二十二烷基酯、四己酸季戊四醇酯、己二酸二-2-乙基己基酯、癸二酸二月桂酯等。还能够使用由单和二羧酸与单和二羟基烷醇的混合物制备的复合酯。

[0262] 还可使用烃油和合成油的共混物。例如, 10 ~ 25wt% 的加氢 1-癸烯三聚体与 75 ~ 90wt% 的 150 SUS (100 °F) 的共混物提供优异的润滑油基础。

[0263] 在配方中存在的其他添加剂包括清净剂 (高碱性的和非高碱性的)、防锈剂、消泡剂、金属失活剂、倾点抑制剂、抗氧化剂、抗磨损剂、二硫代磷酸锌和各种其他已知的添加剂。

[0264] 还可预期, 能够将按如上所述制备的聚琥珀酰亚胺用作液压液、船舶曲轴箱润滑剂等中的分散剂和清净剂。在某些实施方案中, 向所述液体中添加 0.1 ~ 5wt% (根据活性聚琥珀酰亚胺成分), 优选 0.5 ~ 5wt% (根据活性聚琥珀酰亚胺成分) 的聚琥珀酰亚胺。

[0265] 还能够将聚琥珀酰亚胺用于添加剂浓缩物中, 在某些实施方案中, 所述添加剂浓缩物包括 90 ~ 10% 如 20 ~ 60wt% 的有机液体稀释剂和 10 ~ 90wt% 如 80 ~ 40wt% (按干基计) 的聚琥珀酰亚胺。典型地, 所述浓缩物含有足够的稀释剂以使得它们在船运和储存期间易于进行处理。用于浓缩物的合适稀释剂包括所有惰性稀释剂、优选润滑粘度的油, 使得易于将浓缩物与润滑油混合以制备润滑油组合物。尽管能够使用润滑粘度的油, 但是能够用作稀释剂的合适润滑油典型地具有 0 °F (-17.8 °C) 约 1300cSt ~ 210 °F (99 °C) 下 22.7cSt 的粘度。

[0266] (E) 燃料组合物和浓缩物

[0267] 当用于燃料中时, 为了获得期望的去垢性, 按如上所述制备的聚琥珀酰亚胺的有

用浓度取决于多种因素,包括所使用燃料的类型、是否存在其他清净剂或分散剂或其他添加剂等。在某些实施方案中,在基础燃料中聚琥珀酰亚胺的浓度范围为 10 ~ 10000 重量 ppm 如 30 ~ 5000ppm。如果存在其他清净剂,可以使用更少量的聚琥珀酰亚胺。使用约 150 ~ 400 °F (65.6 ~ 204.4 °C) 沸点的惰性稳定亲油溶剂,还能够将聚琥珀酰亚胺配成燃料浓缩物。有用的溶剂在汽油或柴油燃料范围内沸腾。在某些实施方案中,使用脂族或芳族烃溶剂如苯、甲苯、二甲苯或更高沸点的芳族或芳族稀释剂。约 3 ~ 8 个碳原子的脂族醇如异丙醇、异戊醇、正丁醇等与烃溶剂合并,也适合与聚琥珀酰亚胺一起使用。在燃料浓缩物中,聚琥珀酰亚胺的量在某些实施方案中为至少 5wt% 且不超过 70wt% 如 5 ~ 50wt%、例如 10 ~ 25wt%。

实施例

[0268] 通过下列实施例对本发明做进一步说明,但不应将所述实施例用于限制本发明的范围。

[0269] 实施例 A

[0270] 合成外烯烃封端的准活性聚异丁烯

[0271] 将安装有顶部搅拌器和热电偶的四口 5L 圆底烧瓶浸入保持在 -60 °C 下的庚烷浴中。将所述设备和浴放在含有无水氮气作为惰性气氛的手套箱内。向圆底烧瓶中加入下列物质: 2144.7mL 己烷、1429.8mL 氯甲烷、422.5mL 异丁烯 (5.17mol)、19.95g 2-氯-2,4,4-三甲基戊烷 (0.134mol)、14.2mL 2,6-二甲基吡啶和 1.14g 四正丁基氯化铵。对所述混合物进行搅拌直至溶液在 -60 °C 下达到热平衡。然后,向反应器中加入 64.7mL (0.59mol) TiCl_4 以引发异丁烯的聚合。聚合 15 分钟后,向反应器中加入 23.2mL (0.228mol) 2,5-二甲基吡咯。将混合物搅拌另外的 57 分钟,然后,利用 107.5mL (2.657mol) 甲醇终止反应。

[0272] 从手套箱中取出混合物并在环境条件下蒸发挥发物并过夜。利用 5% HCl/去离子水溶液对有机层进行反复萃取,利用去离子水洗涤直至呈中性,然后在硫酸镁上进行干燥。然后,通过 C 盐和二氧化硅凝胶对有机层进行过滤,最后,通过真空蒸馏除去己烷而得到约 275g PIB。含有 97% 外烯烃端基含量的产物的 $M_n = 2278$ 且 $DI = 1.05$ 。

[0273] 实施例 B

[0274] 合成外烯烃封端的准活性聚异丁烯

[0275] 除了使用 1002.8mL 己烷、936.5mL 氯甲烷、402mL 异丁烯 (4.80mol)、43.249g 2-氯-2,4,4-三甲基戊烷 (0.291mol)、1.248mL 2,6-二甲基吡啶和 1.668g 四正丁基氯化铵之外,使用与实施例 A 相同的程序制备了准活性 PIB ($M_n = 1007$)。向 -45 °C 下的这种混合物中,添加 13.8g TiCl_4 (0.073mol)。聚合 60 分钟,此时添加 46.29mL 异丙基硫醚 (0.319mol),随后添加另外的 96.05g TiCl_4 (0.506mol)。将混合物搅拌另外四分钟,此时添加正丁胺 185.99g (2.543mol)。暂时将温度升至 -15 °C。在另外的六分钟之后,将温度冷却至 -24 °C 并添加 94.15mL 甲醇 (2.327mol) 以终止反应。通过利用稀盐酸溶液,然后利用水进行的洗涤对源自该反应的产物进行提纯,然后利用无水硫酸镁对所述产物进行干燥,随后进行过滤。通过将这种物质通过 200 ~ 450 目的二氧化硅凝胶 (100g) 的柱并利用己烷进行洗脱对产物进一步进行提纯。在真空中除去己烷以提供 PIB 产物。源自该反应的 PIB 产物的 $M_n = 1007$ 、 $DI = 1.10$ 且具有 94% 的外烯烃端基含量。

[0276] 实施例 1

[0277] 由准活性聚异丁烯制备的聚 PIBSA

[0278] 向安装有冷凝器、顶部搅拌器、加热套和两个注射泵的 500mL 烧瓶中添加源自实施例 B 的准活性 PIB (86g, 0.085mol, $M_n = 1007$, $DI = 1.10$ 且外烯烃端基含量为 94%)。将温度升至 150℃。借助于两个注射泵在 2 小时时间内分开添加二叔戊基过氧化物 (1.59g, 0.0091mol) 和马来酸酐 (15.44g, 0.157mol)。将马来酸酐加热至 80℃ 以上使得试样为液体。两个注射针位于液面以下, 使得针的尖端刚好相互接触。对反应进行加热并持续另外 2 小时。然后, 在减压下于 180℃ 下在 2 小时内通过蒸馏将过量的马来酸酐除去。所述聚 PIBSA 具有 141.4mg KOH/g 的 SAP 数 (通过 ASTM D94 确定的皂化数) 且含有 90.2wt% 的活性物质。琥珀酸的比例为 1.6。所述琥珀酸的比例是指根据美国专利 5334321 的第 5 和 6 栏中提出的程序和数学方程计算的比例, 其内容通过参考以其完整的形式并入本文中。通常, 琥珀酸的比例是指每个聚丁烯尾部 (tail) 中的琥珀酸基团的数目。在本申请的上下文中, 琥珀酸的比例是指存在于聚 PIBSA 共聚物中琥珀酸酐基团与聚丁烯尾部的比例。

[0279] 实施例 2 (比较)

[0280] 由非准活性聚异丁烯制备聚 PIBSA

[0281] 除了使用 100g 由 BF_3 催化的异丁烯聚合制备的非准活性 PIB (0.096mol, $M_n = 1046$, $DI = 1.71$, 83% 的外烯烃端基含量)、1.74g 二叔戊基过氧化物 (0.01mol) 和 15g 马来酸酐 (0.153mol) 之外, 以与实施例 1 中所述相同的方式制备了得自非准活性 PIB 的聚 PIBSA。所述聚 PIBSA 具有 123.7mg KOH/g 的 SAP 数且含有 81.6wt% 的活性物质。琥珀酸的比例为 1.6。

[0282] 实施例 3

[0283] 由准活性聚异丁烯制备的聚 PIBSA

[0284] 除了使用 90.1g (0.04mol) 具有 2278 数均分子量、 $DI = 1.05$ 且 97% 外烯烃端基含量的准活性 PIB、1.2g 二叔戊基过氧化物 (0.007mol) 和 6.32g 马来酸酐 (0.06mol) 之外, 以与实施例 1 中所述相同的方式制备了实施例 A 中制备的准活性 PIB 的聚 PIBSA。所述聚 PIBSA 具有 58.6mg KOH/g 试样的 SAP 数、84.7wt% 的活性物质和 1.5 的琥珀酸比例。

[0285] 实施例 4 (比较)

[0286] 由非准活性聚异丁烯制备聚 PIBSA

[0287] 除了使用 97.5g (0.041mol) 由 BF_3 催化的异丁烯聚合制备的非准活性 PIB (数均分子量为 2389, $DI = 1.89$, 85% 的外烯烃端基含量)、1.28g 二叔戊基过氧化物 (0.0074mol) 和 6.4g 马来酸酐 (0.07mol) 之外, 以与实施例 1 中所述相同的方式制备了得自非准活性 PIB 的聚 PIBSA。所述产物聚 PIBSA 具有 56.1mg KOH/g 试样的 SAP 数、73.7wt% 的活性物质和 1.7 的琥珀酸比例。

[0288] 将实施例 1 ~ 4 的数据总结于表 1 中。

[0289] 表 1 实施例 1 ~ 4 中聚 PIBSA 的化学和物理性质

[0290]

试样	PIB M _n	PIB DI	PIB %外烯烃端基	聚 PIBSA SAP, mg KOH/g	聚 PIBSA %活性物质	聚 PIBSA 琥珀酸比例
实施例 1	1007	1.10	94	141.4	90.2	1.6
实施例 2 (比较)	1046	1.71	83	123.7	81.6	1.6
实施例 3	2278	1.05	97	58.6	84.7	1.5
实施例 4 (比较)	2389	1.89	85	56.1	73.7	1.7

[0291] 结果显示,在大约相同琥珀酸比例下,由准活性 PIB 制备的聚 PIBSA 比由非准活性 PIB 制备的聚 PIBSA 具有更高的 SAP 数和更高的%活性物质。不期望受理论的束缚,认为更高的%活性物质和更高的 SAP 数至少部分是因为准活性 PIB 比非准活性 PIB 含有更高的%外烯烃端基含量。1000 分子量的聚 PIBSA 也通常具有比 2300 分子量的聚 PIBSA 更高的 SAP 数;不期望受理论的束缚,认为这是因为,与 2300 分子量的聚 PIBSA 相比,1000 分子量的聚 PIBSA 具有更大的酸酐基团的总重量百分比。1000 分子量的聚 PIBSA 比 2300 分子量的 PIBSA 具有更高的%活性物质;不期望受理论的束缚,认为这是因为,1000 分子量的 PIB 的双键浓度 (mmol/mL) 比 2300 分子量 PIB 的大,因此 1000 分子量的 PIB 在更高速率下反应。

[0292] 实施例 1 ~ 4 的结果的比较

[0293] 多级通用润滑油(例如 10W30 油)满足低温下的 SAE 10W 的粘度限制和高温下的 SAE 30 的粘度限制。满足期望粘度目标的方式的实例是使用:1) 将不同粘度的基油(例如 100 中性加 600 中性油)进行共混;2) 具有高粘度指数 (VI) 的非常规基油;3) 利用更低的冷启动模拟机 (CCS) 增稠的清净剂/抑制剂添加剂包装;和 4) 提高调配油的粘度指数的粘度指数改进剂 (VI 改进剂)。使用这四种变量的适当组合能够制造在 100°C 下具有高运动粘度 (kv) 且在例如 -20°C 下具有低 CCS 粘度的调配油。

[0294] 在一定条件下,例如关于高燃料经济轿车发动机油 (PCMO) 配方,既具有低 CCS 粘度和又具有低 kv 的分散剂可能是有用的。这可通过测量溶于稀释油中的分散剂的 CCS 和 kv 来确定。具有更低 CCS 和 kv 的分散剂可展示改进的性能。

[0295] 在其他条件下,有时具有高 kv 和低 CCS 粘度的分散剂是有用的以使得需要较少 VI 改进剂以满足期望的粘度等级。这可通过绘制 CCS 与 kv 之间的曲线并测量斜率来确定。具有最低斜率的分散剂具有提高的性能。

[0296] 为了证实得自准活性 PIB 的聚 PIBSA 比得自非准活性 PIB 的聚 PIBSA 具有改进的上述低温性能,对实施例 1 ~ 4 的产物测量了冷启动模拟 (CCS) 粘度和运动粘度 (kv)。将

结果示于表 2 中。为了这种分析,首先在 4wt%和 8wt%剂量下将实施例 1 ~ 4 中聚 PIBSA 溶于 Chevron 100 中性稀释油中。Chevron 100 中性稀释油为第 2 组稀释油。使用 ASTM D445 测量了运动粘度 (100℃下的 kv)。使用 ASTM D5293 测量了冷启动模拟机 (CCS)。将这些结果示于表 2 中。

[0297] 表 2

[0298]

实施例	PIB 来源	PIB M _n	DI	剂量 (wt %)	CCS (cP)	kv (cSt)	CCS 与 kv 之间 曲线的斜率
1	准活性	1007	1.10	4	1075	4.692	440
				8	1475	5.526	
2 (比较)	非准活性	1046	1.71	4	1163	4.851	494
				8	1714	5.851	
3	准活性	2278	1.05	4	1276	5.003	495
				8	2053	6.267	
4 (比较)	非准活性	2389	1.89	4	1479	5.582	437
				8	2643	7.563	

[0299] 结果表明,对于得自~ 1000MW PIB 的聚 PIBSA 和得自~ 2300MW 的 PIB 的两种聚 PIBSA,得自准活性 PIB 的聚 PIBSA 的 CCS 粘度和 kv 比得自非准活性 PIB 的聚 PIBSA 的低。不期望受理论的束缚,认为这是由于用于制备实施例 1 和 3 中聚 PIBSA 的准活性 PIB 的分散指数 (DI = 1.05 ~ 1.11) 比用于制备实施例 2 和 4 中聚 PIBSA 的非准活性 PIB 的分散指数 (DI = 1.71-1.89) 更低。这表明,在期望高燃料经济 PCMO 配方的油中,期望由准活性 PIB 制备的聚 PIBSA 比由非准活性 PIB 制备的聚 PIBSA 提供更好的性能。

[0300] 在表 3 中,由准活性 PIB (~ 1000MW) 制备的聚 PIBSA 的 CCS 与 kv 之间曲线的斜率比由非准活性 PIB (~ 1000MW) 制备的聚 PIBSA 的斜率低。这意味着,在需要较少的 VI 改进剂来满足期望的粘度等级的油中,期望由准活性 PIB (~ 1000MW) 制备的聚 PIBSA 比由非准活性 PIB (~ 1000MW) 制备的聚 PIBSA 提供更好的性能。

[0301] 实施例 5

[0302] 由使用准活性 PIB 制备的聚 PIBSA 制备双 TEPA 聚琥珀酰亚胺

[0303] 向安装有顶部搅拌器、冷凝器、迪安斯达克分水器、加热套、温度控制器和氮气导入管的 4 口 250mL 圆底烧瓶中添加源自实施例 1 的 26.62g(33.5mmol) 聚 PIBSA (“准活性”)。向其中添加 21.38gChevron 100N 稀释油。将温度升至 150℃并向其中添加 3.17g TEPA(16.8mmol)。胺 / 酐的 CMR = 0.5。将温度升至 170℃并将其保持过夜。颜色变为褐

色。然后,对反应进行冷却。产物聚琥珀酰亚胺(52%的活性物质)具有 2.9%的 N 且在 100℃下的粘度为 6725cSt。

[0304] 实施例 6(比较)

[0305] 由使用非准活性 PIB 制备的聚 PIBSA 制备双 TEPA 聚琥珀酰亚胺

[0306] 向安装有顶部搅拌器、冷凝器、迪安斯达克分水器、加热套、温度控制器和氮气导入管的 4 口 500mL 圆底烧瓶中添加源自实施例 2 的 43.54g(48.0mmol) 聚 PIBSA(“非准活性”)。向其中添加 27.52gChevron 100N 稀释油。将温度升至 150℃并向其中添加 4.53g TEPA(24.0mmol)。胺/酐的 CMR = 0.5。将温度升至 170℃并将其保持过夜。颜色变为黑褐色。然后,对反应进行冷却。产物聚琥珀酰亚胺(52%的活性物质)具有 2.5%的 N 且在 100℃下的粘度为 672.1cSt。

[0307] 实施例 7

[0308] 由使用准活性 PIB 制备的聚 PIBSA 制备双 HPA 聚琥珀酰亚胺

[0309] 向安装有顶部搅拌器、冷凝器、迪安斯达克分水器、加热套、温度控制器和氮气导入管的 4 口 250mL 圆底烧瓶中添加源自实施例 3 的 25.37g(13.2mmol) 聚 PIBSA(“准活性”)。向其中添加 17.61g Chevron 100N 稀释油。将温度升至 150℃并向其中添加 1.64g HPA(6.0mmol)。胺/酐的 CMR = 0.45。将温度升至 170℃并将其保持 7 个小时。然后,对反应进行冷却。产物聚琥珀酰亚胺(52%的活性物质)具有 1.2%的 N 且在 100℃下的粘度为 492cSt。

[0310] 实施例 8(比较)

[0311] 由使用非准活性 PIB 制备的聚 PIBSA 制备双 HPA 聚琥珀酰亚胺

[0312] 向安装有顶部搅拌器、冷凝器、迪安斯达克分水器、加热套、温度控制器和氮气导入管的 4 口 250mL 圆底烧瓶中添加源自实施例 4 的 30.45g(15.2mmol) 聚 PIBSA(“非准活性”)。向其中添加 14.43g Chevron 100N 稀释油。将温度升至 150℃并向其中添加 1.88g HPA(6.8mmol)。胺/酐的 CMR = 0.45。将温度升至 170℃并将其保持 7 个小时。然后,对反应进行冷却。产物聚琥珀酰亚胺(51%的活性物质)具有 1.5%的 N 且在 100℃下的粘度为 1414cSt。

[0313] 表 3 实施例 5 ~ 8 中聚 PIBSA 的化学和物理性质

[0314]

试样	PIB M _n	PIB DI	胺	%N	聚琥珀酰亚胺 %活性物质	100℃下的粘度 cSt
实施例 5	1007	1.10	TEPA	2.9	52	6725
实施例 6 (比较)	1046	1.71	TEPA	2.5	52	672
实施例 7	2278	1.05	HPA	1.2	52	492
实施例 8 (比较)	2389	1.89	HPA	1.5	51	1414

[0315] 表 3 中的数据表明,在相等的活性物质下,由 1000 分子量 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺的 %N 比由 2300 分子量 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺的 %N 高。由 1000 分子量“准活性”PIB 制备的聚琥珀酰亚胺在 100℃下的粘度 (6725cSt, 实施例 5) 比由 1000 分子量非准活性 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺在 100℃下的粘度 (672cSt, 实施例 6) 高得多。由 2300 分子量“准活性”PIB 制备的聚琥珀酰亚胺的粘度 (492cSt, 实施例 7) 比由 2300 分子量非准活性 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺的粘度 (1414cSt, 实施例 8) 低。

[0316] 实施例 5 ~ 8 的结果的比较

[0317] 为了展示由准活性 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺改进的低温性能,测量了实施例 5 ~ 8 的产物的冷启动模拟机 (CCS) 粘度和运动粘度 (kv)。将结果示于表 4 中。关于这种分析,首先在 4wt% 和 8wt% 的剂量下,将实施例 5 ~ 8 的聚琥珀酰亚胺溶于 Chevron 100 中性稀释油中。Chevron 100 中性稀释油为组 2 的稀释油。

[0318] 表 4

[0319]

聚琥珀酰亚胺	PIB	PIB M _n	胺	剂量 (wt%)	CCS (cP)	kv (cSt)	CCS 与 kv 之间 关系的斜率
实施例 5	准活性	1007	TEPA	4	1028	5.023	186
				8	1290	6.369	
实施例 6 (比较)	非准活性	1046	TEPA	4	1034	4.761	271
				8	1293	5.659	
实施例 7	准活性	2278	HPA	4	1070	4.779	335
				8	1390	5.641	
实施例 8 (比较)	非准活性	2389	HPA	4	1114	5.048	297
				8	1531	6.323	

[0320] 结果表明,由 2300 分子量准活性 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺的 CCS 粘度和 kv 比由 2300 分子量非准活性 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺的 CCS 粘度和 kv 都低。这表明,在期望高燃料经济 PCMO 配方的油中,可以预期由 2300 分子量的准活性 PIB 制备的聚 PIBSA 比由 2300 分子量的非准活性 PIB 制备的聚 PIBSA 提供更好的性能。对 1000 分子量的准活性 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺不是这种情况。在此情况中,CCS 粘度大约与由 1000 分子量非准活性 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺的 CCS 粘度相同。此外,由 1000 分子量准活性 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺的 kv 比由 1000 分子量非准活性 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺的 kv 大。这表明,在期望高燃料经济 PCMO 制剂的油中,可以预期由 1000 分子量的准活性 PIB 制备的聚 PIBSA 不会比由 1000 分子量的非准活性 PIB 制备的聚 PIBSA 提供更好的性能。

[0321] 由 1000 分子量的准活性 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺的 CCS 与 kv 之间曲线的斜率(斜率 = 186)比由 1000 分子量非准活性 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺的斜率(斜率 = 271)低。这意味着,在需要较少的 VI 改进剂来满足期望的粘度等级的油中,可以预期由 1000 分子量的准活性 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺比由 1000 分子量的非准活性 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺提供更好的性能。但在需要较小的 VI 改进剂来满足期望的粘度等级的油中,对由 2300 分子量准活性 PIB 制备的聚琥珀酰亚胺不是这种情况。

[0322] 尽管已经参考具体实施方案对本发明进行了说明,但是本申请倾向于覆盖在不背离附属权利要求书的主旨和范围下由本领域技术人员完成的各种变化和替代。