

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01823619.7

[51] Int. Cl.

C08F 255/00 (2006.01)

C08F 255/02 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C10M 145/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1293110C

[22] 申请日 2001.9.14 [21] 申请号 01823619.7

[86] 国际申请 PCT/US2001/028606 2001.9.14

[87] 国际公布 WO2003/025034 英 2003.3.27

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.12

[73] 专利权人 克鲁普顿公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 K·迪克 T·E·纳莱斯尼克

U·T·特兰

[56] 参考文献

US4624992 1986.11.25 C08F255/02

US4929682 1990.5.29 C08F255/04

US4160739 1979.7.10 C10M1/32

审查员 闫 宇

[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 郭建新

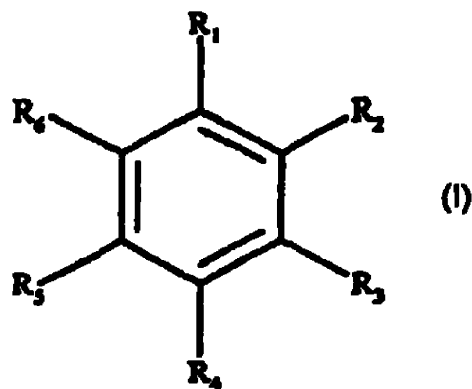
权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

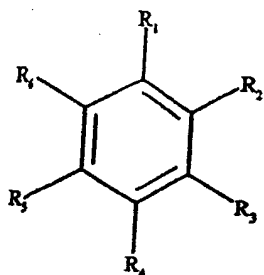
多功能粘度指数改进剂和分散剂

[57] 摘要

本发明公开了一种方法，其包括利用自由基引发剂，用烯属不饱和 $C_3 - C_{10}$ 羧酸物质溶液接枝由至少一种 $C_2 - C_{28}$ 可聚合烃制成的烃聚合物，所述聚合物的数均分子量在约 5,000 - 约 500,000 范围内，该溶液接枝在式 (I) 表示的芳香酯油存在下进行：其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立地选自氢、 $-COOR_7$ 、 $-COOR_8$ 、 $-COOR_9$ 、 $-COOR_{10}$ 、 $-COOR_{11}$ 和 $-COOR_{12}$ ，前提是 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 中不超过 5 个为氢， R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 独立地选自烷基和烷基酯。



1. 一种方法，包括利用自由基引发剂，用烯属不饱和 $C_3 - C_{10}$ 羧酸物质溶液接枝由至少一种 $C_2 - C_{28}$ 可聚合烃制成的烃聚合物，所述聚合物的数均分子量在 5,000-500,000 范围内，该溶液接枝在由至少一种下式表示的芳香酯油组成的溶剂中进行：



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立地选自氢、 $-\text{COOR}_7$ 、 $-\text{COOR}_8$ 、 $-\text{COOR}_9$ 、 $-\text{COOR}_{10}$ 、 $-\text{COOR}_{11}$ 和 $-\text{COOR}_{12}$ ，前提是 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 中不超过 5 个为氢， R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 独立地选自烷基和烷基酯。

2. 权利要求 1 的方法，其中烃聚合物是乙烯和 $C_3 - C_{28}\alpha$ -烯烃的共聚物。

3. 权利要求 2 的方法，其中共聚物含有 15 - 90wt% 的乙烯，以及相应的 85 - 10wt% 的 α -烯烃。

4. 权利要求 2 的方法，其中 $C_3 - C_{28}\alpha$ -烯烃是丙烯。

5. 权利要求 3 的方法，其中 $C_3 - C_{28}\alpha$ -烯烃是丙烯。

6. 权利要求 1 的方法，其中通过将共聚物溶解在芳香酯中，在 25℃ 至 250℃ 的温度下，用 0.1-12 小时加入烯属不饱和羧酸物质和自由基引发剂，而用烯属不饱和羧酸物质接枝所述共聚物。

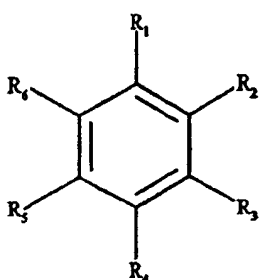
7. 权利要求 6 的方法，其中将 5 - 95% 的共聚物溶解在 95 - 5wt% 的芳香酯中形成溶液，不饱和物质的量以溶液重量计为 0.05-10wt%，引发剂的量以溶液重量计为 0.005-10wt%。

8. 权利要求 7 的方法，在接枝步骤之后还包括如下步骤：加入以溶液重量计 40 - 500wt% 的矿物或合成润滑油，然后加入足以中和所

述酸的胺，并在 100℃ 至 250℃ 下加热 0.5-10 小时。

9. 权利要求 8 的方法，其中不饱和物质是马来酸酐，胺是 N-(4-苯氨基苯基)-3-氨基丁酰胺。

10. 一种方法，包括利用自由基引发剂，用不饱和物质溶液接枝由至少一种 $C_2 - C_{28}$ 可聚合烃制成的烃聚合物，所述聚合物的数均分子量在 5,000-500,000 范围内，该溶液接枝在由至少一种下式表示的芳香酯油组成的溶剂中进行：



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立地选自氢、 $-\text{COOR}_7$ 、 $-\text{COOR}_8$ 、 $-\text{COOR}_9$ 、 $-\text{COOR}_{10}$ 、 $-\text{COOR}_{11}$ 和 $-\text{COOR}_{12}$ ，前提是 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 中不超过 5 个为氢， R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 独立地选自烷基和烷基酯，其中通过将共聚物溶解在芳香酯中，在 25℃ 至 250℃ 的温度下，用 0.1-12 小时加入不饱和物质和自由基引发剂，而用不饱和物质接枝所述共聚物，其中将 5 - 95% 的共聚物溶解在 95 - 5wt% 的芳香酯中形成溶液，不饱和物质的量以溶液重量计为 0.05-10wt%，引发剂的量以溶液重量计为 0.005-10wt%，并且其中不饱和物质是含氮烯属不饱和单体。

11. 权利要求 10 的方法，其中含氮单体选自乙烯基吡啶、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑和含氨基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

多功能粘度指数改进剂和分散剂

发明背景

1. 发明领域

本发明涉及用于润滑油的聚合物粘度指数改进剂/分散剂添加剂。更具体地说，本发明涉及制备接枝的、并且任选地氨基官能化的烃聚合物的方法及其在油组合物中的用途，并且包括通过在含有至少一种芳香酯的溶液介质中进行接枝反应，将不饱和部分接枝到烃聚合物上的一种改进的溶液方法。

2. 现有技术的描述

高分子量的烃聚合物，例如氢化的异戊二烯-丁二烯共聚物、丁二烯-苯乙烯共聚物和乙烯共聚物，特别是乙烯-丙烯共聚物，是已知的用于油组合物，特别是润滑油组合物的粘度指数（VI）改进剂。现有技术的主要方向是进一步反应这些 VI 改进剂以形成多功能 VI 改进剂。多功能 VI 改进剂是这样一种物质，它不但改善油的 VI 性能，而且赋予分散性，以悬浮润滑油操作或使用过程中可能形成的淤渣，并抑制发动机中的积炭（varnish）沉积。

美国专利 3,928,497 公开了一种制备接枝改性的乙烯聚合物或共聚物的方法，该方法包括在自由基引发剂存在下，使乙烯聚合物或共聚物与可接枝共聚的二羧酸或其可接枝共聚的衍生物，在烷基取代的芳烃溶剂中反应，其特征在于，在向其中含有起始乙烯聚合物或共聚物的溶剂中逐渐加入二羧酸或其衍生物的同时进行反应。

美国专利 4,089,794 公开了衍生自约 2-98wt% 乙烯和一种或多种 $C_3 - C_{28}\alpha$ -烯烃的乙烯共聚物，例如乙烯-丙烯共聚物，它在惰性气氛和高温下，在可高温分解的自由基引发剂存在下，与烯属不饱和羧酸进行溶液接枝反应，随后与可与羧基反应的多官能团物质例如(a)多

胺，或(b)多元醇，或(c)羟基胺，或它们的混合物反应，形成羧基接枝的聚合物衍生物，该衍生物在燃料和润滑油中具有好的发动机淤渣和积炭控制能力。如果分子量高于 10,000，那么这些聚合物还可以用作多功能粘度指数改进剂。

美国专利 4,517,104 公开了油溶性的改进粘度指数的乙烯共聚物，例如乙烯-丙烯共聚物和乙烯、丙烯和二烯共聚物等，其与烯属不饱和羧酸部分，优选马来酸酐部分进行反应或接枝，并与带有两个或多个伯氨基团的多胺和羧酸组分（优选亚烷基多胺和链烯基琥珀酸酐如聚异丁烯基琥珀酸酐）反应。或者接枝的乙烯共聚物可以与所述多胺和酸组分的已经生成的盐、酰胺、酰亚胺等（优选亚烷基多胺和链烯基琥珀酸酐的酰亚胺）反应。据说，这些反应将积炭抑制作用和分散作用引入到乙烯共聚物中，同时抑制造成粘度增加、浑浊或胶凝的交联。上述接枝反应可以通过加热进行，或者更优选地是在矿物润滑油中利用诸如过氧化物的自由基引发剂进行，在这种情况下，酸组分优选还起到增溶副反应生成的难溶性化合物，例如与胺反应的马来酸酐接枝的油分子，这样就抑制了变浑浊现象，特别是当制备用于以后加入到润滑油中的 VI-分散剂添加剂的油浓缩物时。

美国专利 4,693,838 公开了烃聚合物例如乙烯共聚物，它可以在诸如过氧化物的自由基引发剂存在下，在合成烃润滑油中与不饱和含氮单体或不饱和羧酸反应。直接用含氮单体接枝的共聚物可以用作油组合物的添加剂，特别是润滑油组合物的 VI-分散剂添加剂。与羧酸反应的聚合物还可以进一步与胺或氨基醇反应，以生成多功能 VI-分散剂添加剂。

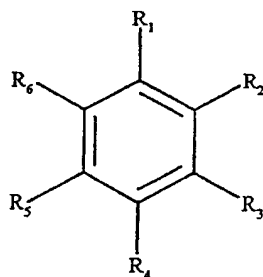
上述的专利公开的内容全部通过引用结合在本文中。

发明简述

根据本发明，诸如乙烯- α -烯烃共聚物 and 三元共聚物的烃聚合物，在诸如过氧化物的自由基引发剂存在下，在至少一种芳香酯溶剂和/或稀释剂中与不饱和羧酸反应。与羧酸反应后，该聚合物可进一步与胺

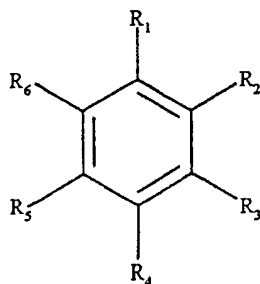
或氨基醇反应，以生成多功能 VI-分散剂添加剂。在诸如过氧化物的自由基引发剂存在下，烃聚合物如乙烯- α -烯烃共聚物 and 三元共聚物还可以在芳香酯中与不饱和含氮单体反应。直接用含氮单体接枝的共聚物可以用作油组合物的添加剂，特别是润滑油组合物的 VI-分散剂添加剂。

更具体地说，本发明涉及一种方法，包括利用自由基引发剂，用烯属不饱和 C_3-C_{10} 羧酸物质溶液接枝由至少一种 C_2-C_{28} 可聚合烃制成的烃聚合物，所述聚合物的数均分子量在约 5,000-约 500,000 范围内，该溶液接枝在下式表示的芳香酯油存在下进行：



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立地选自氢、 $-\text{COOR}_7$ 、 $-\text{COOR}_8$ 、 $-\text{COOR}_9$ 、 $-\text{COOR}_{10}$ 、 $-\text{COOR}_{11}$ 和 $-\text{COOR}_{12}$ ，前提是 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 中不超过 5 个为氢， R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 独立地选自烷基和烷基酯。

另一方面，本发明涉及一种分散剂-粘度指数改进剂，其通过包括下述步骤的方法制备：利用自由基引发剂，用烯属不饱和 C_3-C_{10} 羧酸物质溶液接枝由至少一种 C_2-C_{28} 可聚合烃制成的烃聚合物，所述聚合物的数均分子量在约 5,000-约 500,000 范围内，该溶液接枝在下式表示的芳香酯油存在下进行：



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立地选自氢、 $-\text{COOR}_7$ 、 $-\text{COOR}_8$ 、

-COOR₉、-COOR₁₀、-COOR₁₁和-COOR₁₂，前提是 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅和 R₆中不超过 5 个为氢，R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁和 R₁₂独立地选自烷基和烷基酯。

优选实施方案的描述

本发明通过在自由基引发剂存在下，在芳香酯中将不饱和酸接枝到高分子量烃聚合物上，然后任选地将产物进一步与胺或多元醇反应，提供了一种分散剂-粘度指数改进剂。所述高分子量烃聚合物即使在接枝温度下也具有高的粘度，这样为了加工就需要稀释。用不饱和酸接枝后，可以加入矿物（或合成）润滑油以形成成品添加剂浓缩物，或者如果产物要进一步反应，例如形成官能化衍生物，矿物（或合成）油可以用作另一种稀释剂，以进行附加的反应并形成有用的添加剂浓缩物。

所述芳香酯优选是具有低的粘度指数和好的氧化稳定性的物质。优选邻苯二甲酸酯、苯六甲酸酯或对苯二甲酸酯。酯的脂肪族部分优选衍生自线性或支化醇并含有 1-22 个碳原子。更优选的是，酯的脂肪族部分优选衍生自线性 C₄-C₁₃ 醇。通过在芳香酯中接枝，似乎即使存在也是极少的酯发生了接枝。因此，即使不是所有的，也是大多数的发生的接枝是在烃聚合物上。这比使用矿物油作溶剂提供了显著的改进，因为矿物油可以进行接枝。接枝的矿物油分子的分子量一般太低，不能有效用作分散剂，并且事实上，一般对分散性具有负面的影响。

用矿物油作为接枝溶剂还产生油不溶性副产物，引起过量沉降物并要求更进一步的过滤。通过使用与矿物润滑油相容的酯，并由此将低分子量不溶性组分降低至最小，能显著降低沉降物和浑浊度，并且不饱和羧酸和如果存在的含氮物能被更有效地利用。

本发明实施中所用的聚合物，数均分子量一般为约 5000 至约 500,000，优选 10,000 至 200,000，更优选约 20,000 至 100,000，并且一般具有窄范围的分子量。

合适的烃聚合物的实例包括： C_2-C_{28} 、优选 C_2-C_8 烯烃的均聚物和两种或多种 C_2-C_{28} 、优选 C_2-C_8 烯烃的共聚物，所述烯烃既包括 α -烯烃又包括内烯烃，可以是直链或支链的，脂肪族、芳族、烷基芳族、环脂族的等。优选的是，它们是乙烯与 C_3-C_{28} 烯烃的共聚物，更优选乙烯和丙烯的共聚物。可以使用的其它烃包括苯乙烯、丁烯、异丁烯、 C_6 和更高级 α -烯烃、无规立构异戊二烯、丁二烯等。

优选的聚合物是由乙烯和烯属不饱和烃制成的，所述烯属不饱和烃包括含有 3-28 个碳原子，优选 3-18 个碳原子的环状的、脂环的和无环的物质。这些乙烯共聚物可以含有 15-90wt% 的乙烯，优选 30-80wt% 的乙烯，和 10-85wt%，优选 20-70wt% 的一种或多种 C_3-C_{28} 、优选 C_3-C_{18} 、更优选 $C_3-C_8\alpha$ -烯烃。乙烯和丙烯的共聚物是最优选的。适合代替丙烯以形成共聚物，或者与乙烯和丙烯结合使用以形成三元共聚物、四元共聚物等的其它 α -烯烃包括 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯等，还包括支链 α -烯烃，例如 4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、5-甲基戊烯-1、4,4-二甲基-1-戊烯和 6-甲基庚烯-1 等，和它们的混合物。

术语“聚合物”意欲包括用于本发明实施中的共聚物、三元共聚物、四元共聚物等，它可以包括一种或多种非共轭二烯烃。以烃的总量计，例如以存在的乙烯和 α -烯烃的总量计，非共轭二烯烃的量一般为约 0.5-20mol%，优选约 1-约 7mol%。

可以使用的非共轭二烯的代表性实例包括 1,4-己二烯、1,5-庚二烯、1,6-辛二烯、5-甲基-1,4-己二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯、3,7-二甲基-1,7-辛二烯、二氢月桂烯和二氢伞花烯的混合异构体、1,4-环己二烯、1,5-环辛二烯、1,5-环十二碳二烯、4-乙烯基环己烯、1-烯丙基-4-亚异丙基环己烷、3-烯丙基-环戊烯、4-烯丙基环己烯、1-异丙烯基-4-(4-丁烯基)环己烷、4,4'-二环戊烯基二烯、4,4'-二环己烯基二烯、四氢茛、甲基四氢茛、二环戊二烯、二环(2.2.1)庚-2,5-二烯、乙基降冰片烯、5-亚甲基-6-甲基-2-降冰片烯、5-亚甲基-6,6-二甲基-2-降冰片烯、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-(3-环戊烯基)-2-降冰片烯、5-亚环己基-2-降冰片烯、

降冰片二烯、等。

可以接枝到烃聚合物上的化合物优选含有 3-10 个碳原子，具有烯属不饱和度，带有至少一个、优选两个羧酸基团，或者酸酐基团，或者可以通过例如氧化或水解转变为这种羧基的极性基团。由于马来酸酐或其衍生物不明显均聚而是连接到聚合物上以提供两个羧酸官能团，因此是优选的。其它实例包括氯代马来酸酐、衣康酸酐、hemic anhydride、马来酸、富马酸、上述酸的单酯、等。

如美国专利 4,160,739 和 4,161,452 所教导的那样，其它多种不饱和和共聚单体可以同所述不饱和酸组分一起接枝到烃聚合物上。可以使用一种或多种这样的共聚单体，所述共聚单体不同于所述不饱和酸组分，含有一个可共聚双键，并且可与不饱和酸组分共聚。这样的共聚单体一般不含有游离的羧酸基团，但是可以是在酸或醇部分含有 α,β -烯属不饱和键的酯；含有 α,β -烯属不饱和键的烃，包括脂肪烃和芳香烃，例如 $C_4 - C_{12}\alpha$ -烯烃，如异丁烯、己烯、壬烯、十二碳烯等；苯乙烯类，例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对仲丁基苯乙烯等；和乙烯基单体，例如醋酸乙烯酯、氯乙烯、甲基乙烯基酮、乙基乙烯基酮、等。

含氮不饱和化合物众所周知可用于制备用作油添加剂的聚合物。这些单体可以接枝到烃聚合物上，并且除其它外，包括含有 6-30 个碳原子和 1-4 个氮原子的那些。

这种含氮单体的实例包括：甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯、N-(1,1-二甲基-3-氧代丁基)丙烯酰胺、N-(1,2-二甲基-1-乙基-3-氧代丁基)丙烯酰胺、N-(1,3-二苯基-1-甲基-3-氧代丙基)丙烯酰胺、N-(1-甲基-1-苯基-3-氧代丁基)甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基氨基乙基丙烯酰胺、2-羟乙基丙烯酰胺、丙烯酰胺、N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基硫代吡咯烷酮、3-甲基-1-乙烯基吡咯烷酮、4-甲基-1-乙烯基吡咯烷酮、5-甲基-1-乙烯基吡咯烷酮、3-乙基-1-乙烯基吡咯烷酮、3-丁基-1-乙烯基吡咯烷酮、3,3-二甲基-1-乙烯基吡咯烷酮、4,5-二甲基-1-乙烯基吡咯

烷酮、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、2-甲基-4-乙烯基吡啶、2-乙烯基-5-乙基吡啶、2-乙烯基-6-甲基吡啶、等。

接枝是利用一种或多种自由基引发剂进行的，所述引发剂是例如偶氮二异丁腈、2,5-二甲基-己-3-炔-2,5-二(叔丁基过氧化物)或其己烷同系物、二叔丁基过氧化物、二枯基过氧化物、等。引发剂优选是过氧化物，并且以聚合物溶液的总重量计，其用量一般为约 0.005% 至约 1%，温度为约 25°C - 250°C，优选约 100°C - 250°C。

以初始溶液的重量计，烯属不饱和羧酸物质（优选是马来酸酐）的用量一般为约 0.05% - 约 10%，优选 0.1% - 4.0%。所用羧酸物质和自由基引发剂的重量比一般为约 3: 1 至约 30: 1，优选约 1: 1 至约 6: 1。

引发剂接枝优选在惰性气氛例如氮气保护下进行。尽管接枝可以在空气存在下进行，但是与在基本上不含有氧气的惰性气氛下进行接枝相比，希望的接枝聚合物的产量一般降低。接枝时间一般为约 0.1-12 小时，优选约 0.5-10 小时，更优选 0.5-3 小时。

接枝的聚合物可以用常规方法，利用本领域已知的反应物和条件与合适的胺进行反应。有用的胺化合物包括分子中含有约 2 - 约 60 个、优选约 3 - 约 20 个总碳原子和约 1 - 约 12 个、优选约 2 - 约 7 个氮原子的一元胺和多元胺。这些胺可以是烷基胺或含有其它基团例如烷氧基、酰氨基、咪唑啉基等的烷基胺。

有用的胺包括 1,2-二氨基乙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、1,2-亚丙基二胺、二-(1,2-亚丙基)二胺、二-(1,2-亚丙基)三胺、二-(1,3-亚丙基)三胺、N,N-二甲基-1,3-二氨基丙烷、N,N-二(2-氨基乙基)乙二胺、N,N-二(2-羟乙基)-1,3-丙二胺、3-十二烷氧基-丙胺、N-十二烷基-1,3-丙烷二胺、三羟甲基氨基甲烷、二异丙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、单-、二-和三牛油胺、N-(3-氨基丙基)吗啉、3-十二烷氧基丙胺、N-(2-氨基乙基)吗啉、2-氨基吡啶、2-甲基氨基吡啶、3-甲基氨基吡啶、2-氨基噻唑、2-氨基-2-噻唑啉、2-氨基嘧啶、2-氨基苯并噻唑、甲基-1-苯基胍、

对-吗啉子基苯胺、N-氨基丙基咪唑和其变体、N-氨基丙基吡咯烷酮和其变体、N-氨基丙基哌啶和其变体、N-苯基苯二胺、等。

特别优选的是带有一个伯氨基团而存在的其它氨基是叔氨基团的胺。这抑制交联，当聚合物具有较高的酸度，例如 0.1 毫当量/g 聚合物以上时，抑制交联是特别重要的。可以使用含有约 70wt% 或更多的仅含有一个伯氨或仲氨基团的胺和少量带有两个或多个伯氨或仲氨基团的胺的混合物。低于 0.1 毫当量/g 聚合物的酸度对交联不太敏感，此时可以使用带有两个或更多反应性基团，即伯氨基团或仲氨基团，或者伯氨基团和仲氨基团二者，或者一个伯氨基团和一个醇基的胺。

以烃聚合物重量计，胺的用量一般为约 0.1-约 10wt%，优选约 0.5-约 5wt%。胺优选以通过形成酰胺、酰亚胺或盐中和所述酸部分的量使用。

优选地，胺的用量为，反应每当量摩尔的二羧酸就有 1-2 摩尔的多元胺。例如，对于数均分子量为 40,000，每个分子上平均接枝 4 个马来酸酐基团的乙烯-丙烯共聚物来说，优选每分子接枝的乙烯-丙烯共聚物使用约 4-8 分子的胺。

通过在约 100°C 至 250°C，优选约 120°C 至 230°C 的温度下加热约 0.5 至约 10 小时，优选约 1 至约 6 小时，优选在一般含有约 5 至高达 50wt%、优选 10-30wt% 聚合物的溶液中的、用酸性物质接枝的聚合物可容易地与胺反应。优选进行加热以有利于酰亚胺和酰胺的形成。根据反应物、过量的多少、形成的键的类型等，反应比变化很大。

在一个优选的实施方案中，将约 5-95% 的共聚物溶解在 95-5wt% 的芳香酯中，与以溶液重量计约 0.05-10wt% 的不饱和物质和约 0.005-10wt% 的引发剂一起形成溶液。接着，在接枝步骤之后，加入以溶液重量计约 40-500wt% 的矿物或合成润滑油，随后加入足以中和所述酸的胺并在 100°C 至 250°C 温度下加热 0.5-10 小时。

下面的实施例更明显地显示本发明的优点和重要特征。

实施例

如下面实施例 1-3 中所述那样，制备了一系列产物。所有实施例中的方法都是分两步进行。

第一步，按照 1 至 3 的比例，将接枝溶剂介质加入到 375g 乙烯-丙烯共聚物 (EP) (其中聚合物基质是由约 57mol% 乙烯和 43mol% 丙烯组成，数均分子量为约 20,000)，并在氮气气氛下一边搅拌一边加热至约 180℃，直到 EP 溶解。以 0.604g/min 的速率将马来酸酐用 1 小时加入，所述马来酸酐是在载体溶剂中的 30% 的浓缩物。以与加入的马来酸酐呈 2.43 的比例同时加入过氧化物催化剂 (二叔丁基过氧化物)。加完后，将反应物后反应一段时间，该时间足以确保所有的过氧化物分解。随后进行真空汽提，同时氮气吹洗以除去残余马来酸酐。接枝反应完成后，加入足量的溶剂中性油 100 (SN100)，即一种石蜡族矿物油，将聚合物浓度稀释至 50% 以便于处理。

第二步，在氮气气氛下，将油中的马来酸化聚合物与等量 SN100 油一起搅拌，并加热到 160℃。接着用与加入的马来酸酐等摩尔量的胺进行中和，然后氮气吹洗 3 小时，以汽提出反应生成的水。然后按与加入的胺的比为 2 的比例加入二壬基酚作为助溶剂。然后冷却各产物，并用 100 目筛子过滤。

实施例 1

按照上述方法，在作为接枝溶剂介质的邻苯二甲酸二丁酯存在下接枝 EP，并用 N-(4-苯氨基苯基)-3-氨基丁酰胺衍生化。其产物在此称作 Prodex 1。

实施例 2

按照上述方法，在作为接枝溶剂介质的邻苯二甲酸二(十一烷基酯)存在下接枝 EP，并用 N-(4-苯氨基苯基)-3-氨基丁酰胺衍生化。其产物在此称作 Prodex 2。

实施例 3

按照上述方法，在作为接枝溶剂介质的邻苯二甲酸二异癸基酯存在下接枝 EP，并用 N-(4-苯氨基苯基)-3-氨基丁酰胺衍生化。其产物在此称作 Prodex 3。

实施例 4 - 对比实施例

按照美国专利 4,517,104 所述方法，在作为接枝溶剂介质的溶剂中性油 100 (SN100) 存在下接枝 EP，并用 N-(4-苯氨基苯基)-3-氨基丁酰胺衍生化。其产物在此称作 Prodex 4。

沉积控制测试 - 热氧化机油模拟测试 (TEOST)

TEOST 配方

测试所述添加剂在马达油配方中的效果 (参见表 1 所述，并与相同配方进行比较)。

表 1	
SAE 10W-30 马达油配方 (基础混合物)	
	重量百分含量
溶剂中性油 100	余量
高碱性磺酸钙清洁剂	1.3
防锈剂/缓蚀剂	0.75
抗氧剂	0.5
倾点下降剂	0.1
OCP VI 改进剂	5.5
ZDDP	0.8
实施例 X	2.5

上述实施例的沉积控制性能是在热氧化机油模拟测试 (TEOST) 中测定的。该测试用于测定由汽车机油形成的沉淀物的量，并按照 ASTM D6335-98 的一种版本进行，其增加了循环次数以提高该测试的严格性。

在该测试中，将 100℃ 的机油样品通过称定重量的沉淀器棒，所述机油含有环烷酸铁，并与一氧化二氮接触，以给定流速泵入湿空气。将该棒以电阻加热方式进行时间为 9.5 分钟的、从 200℃ 至 480℃ 的温度循环。当所有循环结束时，将棒洗去残余油并干燥得到总重量。将油样品从系统中清洗出来并通过称定重量的过滤器。棒上和过滤器上

沉积物的质量是沉积物的总质量。性能表示为以毫克表示的沉积物总质量，其结果一般在 10 至 100 之间。与参考数值相比，该数值越低，油配方的性能越好。表 2 列出了进行 TEOST 的参数，在矿物油样品中的接枝和衍生化的聚合物（实施例 1-4）的结果参见表 3。所述结果是两种单独混合物在两次操作中的平均值。

表 2 TEOST 参数	
条件	设定值
反应器温度	100℃
温度循环	200-400℃
循环次数	25
循环时间	9.5 分钟
油流动速率	0.45ml/min
油体积	116ml
N ₂ O/湿空气流动速率	3.5ml/min
催化剂（环烷酸铁）	100ppm

表 3 TEOST 的结果			
实施例	描述	沉积物（mg）	沉积物减少 %
5	基础混合物 ¹	70.2	N.A
6	用 Prodex 1 的基础混合物	37.5	46.6
7	用 Prodex 2 的基础混合物	36.4	48.1
8	用 Prodex 3 的基础混合物	34.8	50.0
9	用 Prodex 4 的基础混合物	42.6	39.3

¹ 基础混合物是指表 1 中的配方。

从上面的数据可以看出，利用邻苯二甲酸酯作为接枝溶剂介质进行接枝降低了总沉积物质量。例如，向基础混合物中加入 Prodex 3 使沉积物形成降低了 50%，而向基础混合物中加入 Prodex 4（对比实施

例)使沉积物形成仅降低了 39.3%。

物理性能

运动粘度/亨特比色计浊度试验

测试了实施例 1-4 的产物的运动粘度和浊度值。运动粘度是在 210°F(约 100°C)下测定的,单位是厘沲。将添加剂浓缩物放入 2-cm 聚苯乙烯组织培养烧瓶中,用亨特比色计测定浊度值。

表 4 浊度和运动粘度			
实施例	描述	浊度值	粘度
10	Prodex 1	20.6	679
11	Prodex 2	12.9	792
12	Prodex 3	12.9	811
13	Prodex 4	59.0	651

可以看出,利用邻苯二甲酸酯作为接枝溶剂介质对最终产物的粘度没有明显影响,但是与利用矿物油作为接枝溶剂介质相比明显改善了浊度值。

考虑到在不偏离本发明原则的前提下可以作出的许多改变和改进,因此应当参考后面的权利要求来理解本发明所寻求保护的范围。