



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103003401 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 27

(21) 申请号	201180035537. 6	<i>C10N 10/02</i> (2006. 01)
(22) 申请日	2011. 05. 19	<i>C10N 10/04</i> (2006. 01)
(30) 优先权数据		<i>C10N 30/04</i> (2006. 01)
	61/346, 501 2010. 05. 20 US	<i>C10N 40/25</i> (2006. 01)
		<i>C10N 40/26</i> (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日		
	2013. 01. 21	
(86) PCT申请的申请数据		
	PCT/US2011/037106 2011. 05. 19	
(87) PCT申请的公布数据		
	W02011/146692 EN 2011. 11. 24	
(71) 申请人	卢布里佐尔公司	
	地址 美国俄亥俄州	
(72) 发明人	W • R • S • 巴顿 D • 普赖斯 P • E • 莫热	
(74) 专利代理机构	北京市中咨律师事务所	
	11247	
	代理人 李颖 林柏楠	
(51) Int. Cl.		
	<i>C10M 149/06</i> (2006. 01)	

权利要求书 2 页 说明书 21 页

(54) 发明名称

含分散剂的润滑组合物

(57) 摘要

本发明提供包含共聚物和润滑粘度的油的润滑组合物,所述共聚物包含衍生自单体 (i) α -烯炔和单体 (ii) 烯属不饱和羧酸或其衍生物的经醇和芳族胺分别酯化和酰胺化的单元。本发明进一步涉及所述润滑组合物在内燃发动机中的用途。

1. 润滑组合物,其包含润滑粘度的油和共聚物,所述共聚物包含衍生自单体 (i) α -烯烃和单体 (ii) 烯属不饱和羧酸或其衍生物的经醇和芳族胺分别酯化和酰胺化的单元。

2. 权利要求 1 的润滑组合物,其中所述 α -烯烃是直链或支化烯烃,或它们的混合物。

3. 上述任一权利要求 1-2 的润滑组合物,其中所述 α -烯烃是含 2-20,或 4-16,或 8-12 个碳原子的直链 α -烯烃。

4. 上述任一权利要求 1-2 的润滑组合物,其中所述 α -烯烃是含 4-32,或 6-20,或 8-16 个碳原子的支化 α -烯烃。

5. 上述任一权利要求 1-3 的润滑组合物,其中所述 α -烯烃选自 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、1-十八碳烯或它们的混合物;典型地,所述 α -烯烃是 1-十二碳烯。

6. 上述任一权利要求 1-5 的润滑组合物,其中所述烯属不饱和羧酸或其衍生物是可以部分酯化的酸或酸酐或其衍生物,以及其中当部分酯化时,其它官能团包括酸、盐、酰亚胺和酰胺,或它们的混合物。

7. 上述任一权利要求 1-6 的润滑组合物,其中所述烯属不饱和羧酸或其衍生物选自衣康酸酐、马来酸酐、甲基马来酸酐、乙基马来酸酐、二甲基马来酸酐、(甲基)丙烯酸或它们的混合物;典型地,所述烯属不饱和羧酸或其衍生物是马来酸酐。

8. 上述任一权利要求 1-7 的润滑组合物,其中所述共聚物是通过包括以下步骤的方法获得/可获得的:

- (1) 使单体 (i) α -烯烃和单体 (ii) 烯属不饱和羧酸或其衍生物反应形成共聚物;
- (2) 使 (i) 的共聚物与醇反应形成酯化共聚物;和
- (3) 使步骤 (2) 的产物与芳族胺反应,形成酰胺化和酯化的共聚物。

9. 上述任一权利要求 1-7 的润滑组合物,其中所述共聚物是通过包括以下步骤的方法获得/可获得的:

- (1) 使单体 (i) α -烯烃和单体 (ii) 烯属不饱和羧酸或其衍生物反应形成共聚物;
- (2) 使步骤 (1) 的产物与芳族胺反应;和
- (3) 使步骤 (2) 的共聚物与醇反应,形成酰胺化和酯化的共聚物。

10. 上述任一权利要求 8 或 9 的润滑组合物,其中所述方法进一步包括分别在步骤 (3) 和 (2) 中使非芳族胺反应,或任选地,在任一情况下在步骤 (3) 之后反应。

11. 上述任一权利要求 1-9 的润滑组合物,其中在酰胺化和酯化之前,所述共聚物具有至多 0.15,或至多 0.12,或至多 0.1 或至多 0.08 的减小的比粘度。

12. 上述任一权利要求 1-10 的润滑组合物,其中在酰胺化和酯化之前,所述共聚物具有 0.01-0.15,或 0.015-0.12,或 0.02-0.1,或 0.02-0.08,或 0.02-0.07,或 0.03-0.07 或 0.04-0.06 的减小的比粘度。

13. 上述任一权利要求 1-12 的润滑组合物,其中所述芳族胺按足以为本发明共聚物提供 0.01wt%-2wt%(或 0.05wt%-0.75wt%,或 0.075wt%-0.25wt%) 氮的量存在。

14. 上述任一权利要求 1-13 的润滑组合物,其中所述芳族胺选自苯胺、硝基苯胺、氨基吡啶、4-氨基二苯胺 (ADPA),和 4-氨基二苯胺的偶联产物。

15. 权利要求 14 的润滑组合物,其中所述芳族胺是 4-氨基二苯胺,或 4-氨基二苯胺的偶联产物。

16. 上述任一权利要求 1-15 的润滑组合物,其中所述共聚物按所述润滑组合物的 0.1wt%-70wt%,或 1wt%-65wt%,或 2wt%-60wt%,或 2wt%-20wt% 存在。

17. 上述任一权利要求 1-16 的润滑组合物,其中所述润滑组合物具有占润滑组合物的 0.3wt%-1.2wt%,或 0.5wt%-1.1wt% 的硫酸盐灰分含量。

18. 上述任一权利要求 1-17 的润滑组合物,进一步包含过碱性的含金属清净剂。

19. 权利要求 18 的润滑组合物,其中所述过碱性的含金属清净剂选自不含硫的酚盐、含硫酚盐、磺酸盐、萨利克拉特、水杨酸盐和它们的混合物。

20. 上述任一权利要求 18-19 的润滑组合物,其中所述过碱性的含金属清净剂是钠、钙或镁的酚盐,含硫酚盐,磺酸盐,萨利克拉特或水杨酸盐,其中萨利克拉特、酚盐或水杨酸盐具有 180-450TBN 的总碱值,所述磺酸盐具有 250-600,或 300-500 的总碱值。

21. 上述任一权利要求 1-20 的润滑组合物,进一步包含分散剂,其可以是琥珀酰亚胺分散剂,或它们的混合物。

22. 润滑内燃发动机的方法,包括将包含上述任一权利要求 1-21 的润滑组合物的润滑组合物供给所述内燃发动机。

23. 包含衍生自单体 (i) α -烯烃和单体 (ii) 烯属不饱和羧酸或其衍生物的经醇和芳族胺分别酯化和酰胺化的单元的共聚物在润滑剂中作为内燃发动机润滑剂中的分散剂粘度改进剂的用途;典型地,所述分散剂粘度改进剂用于烟炱分散性。

含分散剂的润滑组合物

发明领域

[0001] 本发明提供润滑组合物,其包含共聚物和润滑粘度的油,所述共聚物包含衍生自单体 (i) α -烯烃和单体 (ii) 烯属不饱和羧酸或其衍生物的经醇和芳族胺分别酯化和酰胺化的单元。本发明进一步涉及所述润滑组合物在内燃发动机中的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 发动机制造商致力于改进发动机设计以使颗粒物和污染物的排放最小化,以及改进清洁度和燃料经济性。发动机设计的改进之一是废气再循环 (EGR) 发动机的使用。重型柴油机动车辆可以使用废气再循环 (EGR) 发动机以降低环境排放。虽然发动机设计和操作方面的改进有助于减少排放物,但是一些发动机设计进展被认为已经产生对润滑剂的其它挑战。例如, EGR 被认为已经导致增加的烟炱和淤渣的形成和 / 或积累。使废气经过发动机再循环的结果包括与没有 EGR 的发动机相比不同的烟炱结构和在较低的烟炱水平下增加的油粘度。

[0004] 增加的烟炱介导的油稠化是重型柴油发动机中普遍的。一些柴油发动机采用 EGR。EGR 发动机中形成的烟炱具有不同的结构并在比没有 EGR 的发动机中的烟炱形成低的烟炱水平下引起发动机润滑剂的粘度增加。

[0005] 粘度改进剂经常用来减小当温度增加时粘度减小的程度或用来减小当温度降低时粘度增加的程度,或这两者。因此,粘度改进剂改善含它的油随温度变化的粘度改变。

[0006] 由被马来酸酐自由基接枝并与各种胺反应的乙烯-丙烯共聚物制成的分散剂粘度改进剂 (DVM) 已经显示出在柴油发动机中防止油稠化的希望性能。在这方面据称芳族胺显示良好的性能。这种类型的 DVM 公开在例如,美国专利 4,863,623、5,264,139、5,264,140、5,620,486、6,107,257、6,107,258 和 6,117,825 中。

[0007] 美国专利 5,409,623 公开了官能化接枝共聚物作为粘度指数改进剂,它包含用烯属不饱和羧酸材料接枝并用包含偶氮基的芳胺化合物衍生的乙烯 α -单烯烃共聚物。

[0008] 美国专利 5,264,139 和 5,264,140 公开了分别用含磺酰基的芳族胺和含酰胺的芳族胺材料衍生的聚合物。

[0009] 其它分散剂粘度改进剂已经在包括美国专利申请 11/568,051 和 61/118,012 ;和国际申请 WO 公开 W02010/014655A1 在内的各种申请中被加以考虑。

[0010] 美国专利申请 11/568,051 公开了衍生自用含氮结构部分官能化的酯化马来酸酐-苯乙烯互聚物的烟炱分散剂。

[0011] 国际公开 W02010/014655A1 公开了可以酯化并进一步用具有至少一个可缩合 N-H 基的胺官能化的 α -烯烃马来酸酐 (AOMA) 互聚物。

[0012] 国际公开 WO 2005/103093 公开了衍生自这样的单体的酯化、氮官能化互聚物组合物,即,单体包括:(i) 至少一种选自 (a) 乙烯基芳族单体和 (b) 含 2- 大约 30 个碳原子的脂族烯烃的单体,和 (ii) 至少一种 α , β -不饱和酰化剂,其中所述酰化剂衍生的单元的一部分被酯化,和其中所述酰化剂衍生的单元的一部分与至少一种含至少一个能够与所述酰化剂单体衍生的单元缩合的 $>N-H$ 基团的芳族胺缩合。明确公开的互聚物可衍生自单体

单元苯乙烯和马来酸酐。

[0013] 美国申请 61/118,012(也与国际专利申请 W02010/062842 有关) 公开了通过用不饱和羧酸材料接枝并与具有三个或更多不相邻芳族基团的芳族胺衍生而官能化的烯烃聚合物。

[0014] 其它出版物公开了含芳族基团的分散剂的可能性。

[0015] 美国专利 5,182,041 公开了用烯属不饱和酰化剂官能化并与氨基-芳族多胺反应的聚烯烃基分散剂以制备抗氧化剂分散剂。

[0016] 美国专利 6,051,537 公开了由用单不饱和单酸材料官能化的聚烯烃制造的烃基分散剂,所述单酸材料选自与胺、醇和 / 或氨基醇反应的丙烯酸、甲基丙烯酸和肉桂酸。这些聚烯烃具有 1500-5000 的数均分子量。

[0017] 发明概述

[0018] 本发明的一个目的是提供能够提供以下至少一项的润滑组合物:(i) 能够降低粘度增加(在 6wt% 或更高的烟炘负荷下在 100℃ 下通常具有小于 $12\text{mm}^2/\text{sec}(\text{cSt})$ 的粘度)的润滑组合物,和 / 或 (ii) 在宽的温度范围内保持较稳定粘度的润滑油组合物,这可能是合乎需要的,因为可以采用粘度指数改进剂或 DVM 控制在宽温度范围内的粘度和控制烟炘,和 / 或 (iii) 氧化控制。如果粘度指数改进剂能够达到 (i) 和 (ii),则也可能是合乎需要的。

[0019] 除非另有说明,本文涉及的每种化学物质或组合物应该解释为是商品级材料,它们可以包含异构体、副产物、衍生物和其它通常认为将存在于商品级中的那些材料。然而,在不算任何溶剂或稀释油的情况下给出每种化学成分的量,所述溶剂或稀释油可以通常存在于市售材料中,除非另有说明。

[0020] 在一个实施方案中,本发明提供包含润滑粘度的油和共聚物的润滑组合物,所述共聚物包含衍生自单体 (i) α -烯烃和单体 (ii) 烯属不饱和羧酸或其衍生物的经醇和芳族胺分别酯化和酰胺化的单元。

[0021] 所述共聚物可以任选地用非芳族胺酰胺化。当用非芳族胺酰胺化该共聚物时,所得共聚物用芳族胺和非芳族胺的混合物酰胺化。

[0022] 所述共聚物也可以描述为互聚物。

[0023] 所述醇可以提供平均碳数为 4 或更多,或 6 或更多,或 8 或更多的酯化基团。平均碳原子数可以为 4-40,或 6-20,或 8-16。

[0024] 在一个实施方案中,芳族胺为本发明共聚物提供 0.01wt%-2wt%(或 0.05wt%-0.75wt%,或 0.075wt%-0.25wt%) 氮。

[0025] 在一个实施方案中,本发明提供包含润滑粘度的油和共聚物的润滑组合物,所述共聚物包含衍生自单体 (i) α -烯烃和单体 (ii) 烯属不饱和羧酸或其衍生物的经醇和芳族胺分别酯化和酰胺化的单元(典型地,其中所述芳族胺不是杂环)。

[0026] 在一个实施方案中,本发明提供了润滑组合物,其包含:(a) 润滑粘度的油,(b) 包含衍生自单体 (i) α -烯烃和单体 (ii) 烯属不饱和羧酸或其衍生物的经醇和芳族胺分别酯化和酰胺化的单元的共聚物,和 (c) 过碱性的含金属清净剂。

[0027] 在一个实施方案中,本文所公开的润滑组合物具有占润滑组合物的 0.3wt%-1.2wt%,或 0.5wt%-1.1wt% 的硫酸盐灰分含量。所述硫酸盐灰分含量可以通过 ASTM

D-874 测定。

[0028] 在一个实施方案中,本发明提供润滑组合物,其中所述共聚物可以按润滑组合物的 0.1wt%-70wt%,或 1wt%-65wt%,或 2wt%-60wt%,或 2wt%-20wt% 存在。

[0029] 在一个实施方案中,本发明提供润滑组合物,其包含本文所公开的化合物和烷基化二芳基胺(例如烷基化二苯胺,或烷基化苯基萘胺)。所述烷基化二苯胺可以包括二-壬基化二苯胺、壬基二苯胺、辛基二苯胺、二-辛基化二苯胺、二-癸基化二苯胺、癸基二苯胺和它们的混合物。在一个实施方案中,所述二苯胺可以包括壬基二苯胺、二壬基二苯胺、辛基二苯胺、二辛基二苯胺或它们的混合物。在一个实施方案中,所述二苯胺可以包括壬基、二苯胺或二壬基二苯胺。所述烷基化二芳基胺可以包括辛基、二-辛基、壬基、二-壬基、癸基或二-癸基苯基萘胺。

[0030] 当存在时,所述烷基化二苯胺可以按润滑组合物的 0.05wt%-5wt%,或 0.1wt%-3wt%,或 0.5wt%-2wt% 存在。

[0031] 在一个实施方案中,本发明提供润滑组合物,其中本文公开的化合物可以按 2wt%-12wt%(或典型地 4wt%-9wt%) 存在并且所述烷基化二苯胺可以按润滑组合物的 0.1wt%-3wt%(或典型地,0.5wt%-2wt%) 存在。

[0032] 在一个实施方案中,本发明提供润滑内燃发动机的方法,包括将本文所公开的润滑组合物供给内燃发动机。

[0033] 在一个实施方案中,本发明提供本文描述的化合物在润滑剂中作为分散剂粘度改进剂或分散剂粘度改进剂增效剂的用途。

[0034] 在一个实施方案中,本发明提供本文公开的共聚物在润滑剂中作为分散剂粘度改进剂或分散剂粘度改进剂增效剂用于内燃发动机润滑剂中的用途。典型地,分散剂粘度改进剂可用于减轻发动机润滑剂中的烟炱稠化。

[0035] 发明详述

[0036] 本发明提供润滑组合物,上面公开的润滑发动机的方法,和上面公开的化合物的用途。

[0037] 共聚物

[0038] 本发明的共聚物可以通过使单体 (i) α -烯烃和单体 (ii) 其烯属不饱和羧酸或其衍生物反应制备。

[0039] 所述 α -烯烃可以是直链或支化烯烃,或它们的混合物。如果所述 α -烯烃是直链 α -烯烃,则所述 α -烯烃的碳原子数可以为 2-20,或 4-16,或 8-12。如果所述 α -烯烃是支化 α -烯烃,则所述 α -烯烃的碳原子数可以为 4-32,或 6-20,或 8-16。 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、1-十八碳烯或它们的混合物。有用的 α -烯烃的实例是 1-十二碳烯。

[0040] 所述烯属不饱和羧酸或其衍生物可以是酸或酸酐或其可以部分酯化的衍生物。当部分酯化时,其它官能团包括酸、盐、酰亚胺和酰胺,或它们的混合物。适合的盐包括碱金属、碱土金属或它们的混合物。所述盐包括锂、钠、钾、镁、钙或它们的混合物。所述不饱和羧酸或其衍生物包括顺式-肉桂酸、反式-肉桂酸、丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、马来酸或酸酐、富马酸、衣康酸或酸酐或它们的混合物,或它们的取代的等同物。

[0041] 所述烯属不饱和羧酸或其衍生物的实例包括衣康酸酐、马来酸酐、甲基马来酸酐、

乙基马来酸酐、二甲基马来酸酐、(甲基)丙烯酸或它们的混合物。在一个实施方案中,所述烯属不饱和羧酸或其衍生物包括马来酸酐或其衍生物。

[0042] 所述共聚物可以如国际公开 W02010/014655 A 中描述那样制备。例如,通过使单体 (i) α -烯烃和单体 (ii) 烯属不饱和羧酸或其衍生物反应制备的本发明共聚物描述在 W02010/014655A 的段 [0140]-[0141] 中。在一个实施方案中,所述共聚物可以是衍生自 1-十二碳烯和马来酸酐的共聚物。示例的共聚物包括下面制备的那些。

[0043] 所述共聚物也可以通过类似于国际公开 W02005/103093 中描述的那些的方法制备,不同在于用所述 α -烯烃替换苯乙烯。

[0044] 所述共聚物也可以通过包括以下步骤的方法获得 / 可获得:

[0045] (1) 使单体 (i) α -烯烃和单体 (ii) 烯属不饱和羧酸或其衍生物反应形成共聚物;

[0046] (2) 使 (i) 的共聚物与醇反应形成酯化共聚物;和

[0047] (3) 使步骤 (2) 的产物与芳族胺,和任选的非芳族胺反应,形成酰胺化和酯化的共聚物。

[0048] 所述共聚物也可以通过包括以下步骤的方法获得 / 可获得:

[0049] (1) 使单体 (i) α -烯烃和单体 (ii) 烯属不饱和羧酸或其衍生物反应形成共聚物;

[0050] (2) 使步骤 (1) 的产物与芳族胺和任选的非芳族胺反应;和

[0051] (3) 使步骤 (2) 的共聚物与醇反应,形成酰胺化和酯化的共聚物。

[0052] 在一个实施方案中,所述方法进一步包括分别在步骤 (3) 和 (2) 中使非芳族胺反应,或任选地,在任一情况下在步骤 (3) 后反应。

[0053] 在一个实施方案中,所述芳族胺(和任选的非芳族胺)按足以为本发明共聚物提供 0.01wt%-2wt%(或 0.05wt%-0.1wt%,或 0.075wt%-0.75wt%) 氮的量存在。

[0054] 在一个实施方案中,所述芳族胺可以按满足存在 1mol%-20mol%,或 3mol%-10mol% 芳族胺 / 不饱和酸单体的量存在。

[0055] 形成步骤 (1) 的产物的聚合方法可以通过溶液自由基聚合进行。步骤 (1) 的产物可以通过本领域中已知的方法形成。例如, α -烯烃和 (ii) 烯属不饱和羧酸或其衍生物的摩尔比可以是 1:2-3:1,或 1:1。

[0056] 在酰胺化和酯化之前,所述共聚物可以具有至多 0.15,或至多 0.12,或至多 0.1 或至多 0.08 的减小的比粘度(RSV)。RSV 范围的实例可以包括 0.01-0.15,或 0.015-0.12,0.02-0.1,或 0.02-0.08,或 0.02-0.07,0.03-0.07 或 0.04-0.06。典型地,本文描述的 RSV 范围基于对所述共聚物作出的三次测量的平均值。

[0057] 代替 RSV,所述共聚物可以以重均分子量限定。典型地,所述重均分子量是对最终的酯化和酰胺化共聚物测量的。所述重均分子量可以是 5000-30,000,或 8000-21,000。

[0058] 共聚物减小的比粘度(RSV)通过式 $RSV = (\text{相对粘度} - 1) / \text{浓度}$ 测量,其中所述相对粘度是通过利用稀释粘度计测量 1.6g 所述共聚物在 100cm³ 丙酮中的溶液的粘度和丙酮在 30°C 的粘度而测定的。RSV 的更详细描述提供在下面。对 α -烯烃和 (ii) 烯属不饱和羧酸或其衍生物的共聚物在酯化之前测定 RSV。

[0059] 共聚物主链制备:通过在 3 升烧瓶中使 1 摩尔马来酸酐和 Y 摩尔(下面限

定) 1-十二碳烯在 60wt% 甲苯溶剂存在下反应制备共聚物。为所述烧瓶装备法兰盖和夹子、PTFE 搅拌器密封套、棒和顶部搅拌器、热电偶、氮气入口和水冷冷凝器。让氮气按 $0.028\text{m}^3/\text{hr}$ (或 1SCFH 或 28L/hr) 吹过该烧瓶。向具有侧臂的另一 500ml 烧瓶中加入 0.05 摩尔过氧-2-乙基己酸叔丁酯引发剂(得自 Akzo Nobel 的市售引发剂, Trigonox® 21S), 任选的正十二烷基硫醇(链转移剂, CTA) 和附加的甲苯。将氮气管线装配到所述臂上并按 $0.0085\text{m}^3/\text{hr}$ (或 0.3SCFH) 施加氮气 30 分钟。将该 3 升烧瓶加热到 105°C 。经由 Masterflex™ 泵(流速设置在 $0.8\text{mL}/\text{min}$) 在 5 小时期间内将所述 Trigonox 21S 引发剂/甲苯混合物从所述 500mL 烧瓶泵送到所述 3 升烧瓶中。在冷却到 95°C 之前将所述 3 升烧瓶的内容物搅拌 1 小时。将所述 3 升烧瓶的内容物搅拌过夜。典型地, 获得透明的无色凝胶。每种试剂的量示于下表中。

[0060] 所制备的共聚物通过上面描述中描述的 RSV 方法表征。RSV 数据在表中给出。

[0061]

共聚物制备 实施例	Y 摩尔 1-十二碳烯	CTA 与引发剂的 摩尔比	RSV
Cpp1	1	0:1	0.058
Cpp2	0.95	0:1	0.071
Cpp3	0.93	0:1	0.077
Cpp4	0.91	0:1	0.065
Cpp5	0.90	0:1	0.060
Cpp6	0.85	0:1	0.071
Cpp7	0.80	0:1	0.067
Cpp8*	1	0.6:1	N/M

[0062]

[0063] 脚注:

[0064] N/M 是未测量。

[0065] 对于 Cpp8, 所添加的甲苯溶剂的量是 55wt% 并不是对于其它合成所述的 60wt%。

[0066] 任选地可以在自由基引发剂、溶剂、链转移剂或它们的混合物存在下制备所述共聚物。本领域技术人员将领会, 改变引发剂和 / 或链转移剂的量将改变本发明共聚物的数均分子量和 RSV。

[0067] 所述溶剂是已知的并通常是液态有机稀释剂。一般而言, 所述溶剂具有足够高以提供所要求的反应温度的沸点。示例性的稀释剂包括甲苯、叔丁基苯、苯、二甲苯、氯苯和沸点大于 125°C 的各种石油馏分。

[0068] 所述自由基引发剂是已知的并包括热分解以提供自由基的过氧化物、过氧化物、氢过氧化物和偶氮化合物。其它适合的实例描述在 J. 和 E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 第二版, John Wiley 和 Sons, New York (1975), 第 II-1 至 II-40 页。自由基引发剂的实例包括衍生自产生自由基的试剂的那些, 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、过氧化叔丁基、过氧化二碳酸仲丁酯、偶氮二异丁腈、过氧化叔丁基、氢过氧化叔丁基、过氧化叔戊基、过氧化枯基、过辛酸叔丁酯、间氯过苯甲酸叔丁酯、偶氮双异戊腈或它们的混合物。在一个实施方案中,产生自由基的试剂是过氧化叔丁基、氢过氧化叔丁基、过氧化叔戊基、过氧化枯基、过辛酸叔丁酯、间氯过苯甲酸叔丁酯、偶氮双异戊腈或它们的混合物。市售自由基引发剂包括以商标 Trigonox®-21 从 Akzo Nobel 销售的那些类别的化合物。

[0069] 链转移剂是本领域技术人员已知的。可以将链转移剂添加到聚合中作为控制聚合物分子量的手段。所述链转移剂可以包括含硫链转移剂例如正和叔十二烷基硫醇、2-巯基乙醇、3-巯基丙酸甲酯。也可以使用萘烯。典型地,链转移剂可以是正和叔十二烷基硫醇。

[0070] 所述醇可以是直链或支化醇、环状或无环醇,或它们的特征的组合。所述醇典型地与烯属不饱和和羧酸或其衍生物反应形成酯化基团。

[0071] 所述酯化基团可衍生自直链或支化醇。所述醇可以具有 1-150, 或 4-50, 2-20, 8-20 (例如 4-16, 或 8-12) 个碳原子。典型地,碳原子的数足以使本发明共聚物可分散或可溶于油中。

[0072] 在不同实施方案中,所述醇可以是在 β - 或更高的位置支化的伯醇并可以具有至少 12 (或至少 16, 或至少 18 或至少 20) 个碳原子。碳原子的数可以为至少 12-60, 或至少 16-30。

[0073] 所述醇可以是各种链长度 (典型地, 含 6-20, 或 8-18, 或 10-15 个碳原子) 的脂肪醇。脂肪醇包括 Monsanto 的 Oxo Alcohol® 7911、Oxo Alcohol® 7900 和 Oxo Alcohol® 1100; ICI 的 Alphanol® 79; Condea (现为 Sasol) 的 Nafol® 1620、Alfol® 610 和 Alfol® 810; Ethyl Corporation 的 Epal® 610 和 Epal® 810; Shell AG 的 Linevol® 79、Linevol® 911 和 Dobanol® 25L; Condea Augusta Milan 的 Lial® 125; Henkel KGaA (现为 Cognis) 的 Dehydral® 和 Lorol® 以及 Ugine Kuhlmann 的 Linopol® 7-11 和 Acropol® 91。

[0074] 酯化基团可衍生自在 β - 或更高的位置支化的支化醇。在一个实施方案中,所述支化醇可以是 Guerbet 醇,或它们的混合物。Guerbet 醇典型地具有在 β - 位分支的碳链。所述 Guerbet 醇可以含有 10-60, 或 12-60, 或 16-40 个碳原子。制备 Guerbet 醇的方法公开在美国专利 4,767,815 (参见第 5 栏第 39 行至第 6 栏第 32 行) 中。

[0075] Guerbet 醇可以具有烷基,烷基包括下列:

[0076] 1) 含 C_{15-16} 多亚甲基的烷基,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);

[0077] 2) 含 C_{13-14} 多亚甲基的烷基,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);

[0078] 3) 含 C_{10-12} 多亚甲基的烷基,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);

[0079] 4) 含 C_{6-9} 多亚甲基的烷基,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);

[0080] 5) 含 C_{1-5} 多亚甲基的烷基, 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

[0081] 6) 两种或更多种支化烷基的混合物, 例如对应于丙烯低聚物(从六聚物至十一聚物)、乙烯/丙烯(摩尔比 16:1-1:11) 低聚物、异丁烯低聚物(五聚物至八聚物)、 C_{5-17} α -烯烃低聚物(二聚物至六聚物)的羰基合成醇的烷基残基。

[0082] 在 β -或更高的位置处分支的适合的伯醇的实例包括 2-乙基己醇、2-丁基辛醇、2-己基癸醇、2-辛基十二烷醇、2-癸基十四烷醇或它们的混合物。

[0083] 在一个实施方案中, 所述醇包括 (i) Guerbet 醇和 (ii) 除 Guerbet 醇以外的直链醇的混合物。其它醇可以是上述脂肪醇。

[0084] 本发明共聚物可以在上述醇存在下酯化。所述醇与烯属不饱和羧酸或其衍生物的酯化反应概括在下面。

[0085] 酯化共聚物: 直链醇和在 β -或更高的位置分支的伯醇。所述酯化共聚物在配备用冷凝器封盖的 Dean-Stark 分水器的烧瓶中制备。在烧瓶中将一定量含 1 摩尔羧基的共聚物加热至 110°C 并搅拌 30 分钟。添加 1 摩尔醇。如果在 β -或更高的位置分支的伯醇的量大于 1 摩尔, 则此时仅添加 1 摩尔。相反地, 如果存在少于 1 摩尔在 β -或更高的位置分支的伯醇, 则使用足够的直链醇提供总共 1 摩尔当量的醇。经由蠕动泵在 35 分钟期间内将所述醇泵送入烧瓶。然后在 5 小时期间内将催化量的甲磺酸连同其余摩尔的醇泵送入烧瓶, 同时加热至 145°C 并保持在 145°C 并在 Dean-Stark 分水器中除去水。

[0086] 将反应温度降低到 135°C, 并顺序地添加足够的丁醇至该烧瓶中直到总酸值(TAN) 不高于 4mg KOH/g。将该烧瓶加热到 150°C 并添加足够的氢氧化钠以将甲磺酸淬灭。将该烧瓶冷却至环境温度, 得到酯化共聚物。

[0087] 所述程序可以采用下表列出的材料。

[0088]

酯共聚物	共聚物制备	直链醇的摩尔	支化醇的摩尔		
			B1	B2	B3
Esc1	Cpp1	1.8	0.2		
Esc2	Cpp2	1.8	0.2		
Esc3	Cpp3	1.8	0.2		
Esc4	Cpp4	1.8	0.2		
Esc5	Cpp5	1.8	0.2		
Esc6	Cpp6	1.8	0.2		
Esc7	Cpp7	1.8	0.2		
Esc8	Cpp8	1.8	0.2		
Esc9	Cpp8	1.6		0.4	
Esc10	Cpp8	1.4			0.6
Esc11	Cpp8	1.6	0.4		
Esc12	Cpp8	1.4		0.6	
Esc13	Cpp8	1		1	
Esc14	Cpp1	1			1
Esc15	Cpp1	1	1		
Esc16	Cpp2	0.5			1.5
Esc17	Cpp5	0	2		
Esc18	Cpp5	0		2	
Esc19	Cpp5	0			2
Esc20	Cpp3	0	2		
Esc22	Cpp1	0	2		
Esc23	Cpp8	1.4	0.6		

[0089] 脚注：

[0090] 直链醇是可以以 Alfol [®] 810 商购的 C₈₋₁₀ 混合物

[0091] B1 是 2-己基癸醇

[0092] B2 是 2-乙基己醇

[0093] B3 是 2-辛基十二烷醇

[0094] 芳族胺

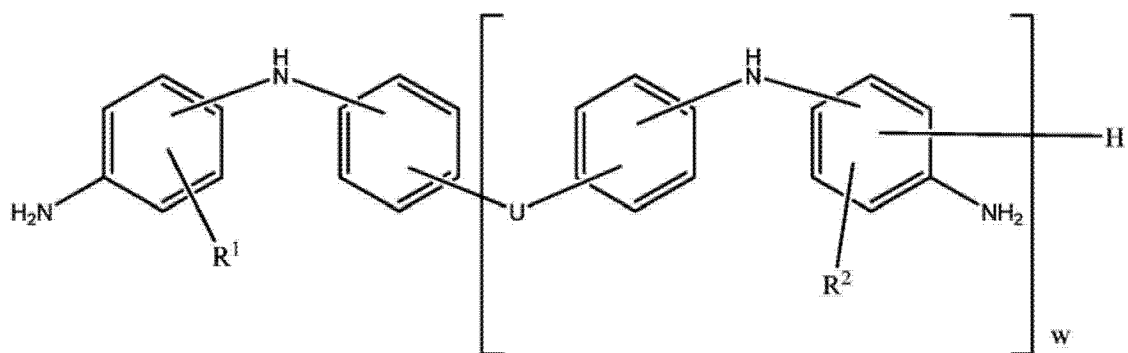
[0095] 所述芳族胺可以是单胺或多胺。

[0096] 所述芳族胺可以包括苯胺、硝基苯胺、氨基二苯胺、氨基-烷基吩噻嗪、苯氧基苯胺（亦称苯氧基苯胺）、4-氨基二苯胺（ADPA）、偶联的 4-氨基二苯胺或它们的混合物。

[0097] 在一个实施方案中，所述胺可以是芳族胺（典型地其中所述芳族胺不是杂环）。所述芳族胺包括苯胺、硝基苯胺、氨基吡啶、4-氨基二苯胺（ADPA）和 ADPA 的偶联产物。在一个实施方案中，所述胺可以是 4-氨基二苯胺（ADPA），或 ADPA 的偶联产物（也称为偶联的产物）。

[0098] ADPA 的偶联产物可以由以下式 (1) 表示：

[0099]



式(1)

[0100] 其中独立地,每个变量,

[0101] R^1 可以是氢或 C_{1-5} 烷基 (通常是氢) ;

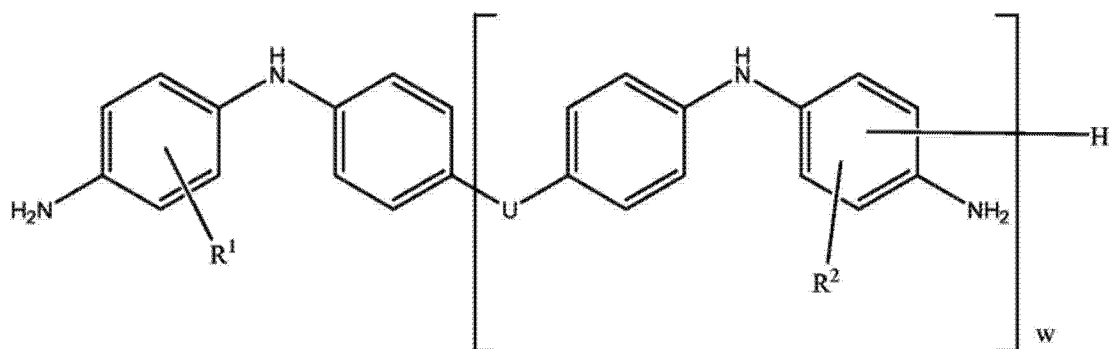
[0102] R^2 可以是氢或 C_{1-5} 烷基 (通常是氢) ;

[0103] U 可以是脂族、脂环族或芳族基团,条件是当 U 是脂族基团时,所述脂族基团可以是含 1-5,或 1-2 个碳原子的直链或支化亚烷基 ;和

[0104] w 可以是 1-10、或 1-4,或 1-2 (通常 1) 。

[0105] 在一个实施方案中,式 (1) 的偶联的 ADPA 可以由以下式 (1a) 表示：

[0106]



式(1a)

[0107] 其中独立地,每个变量,

[0108] R^1 可以是氢或 C_{1-5} 烷基 (通常氢) ;

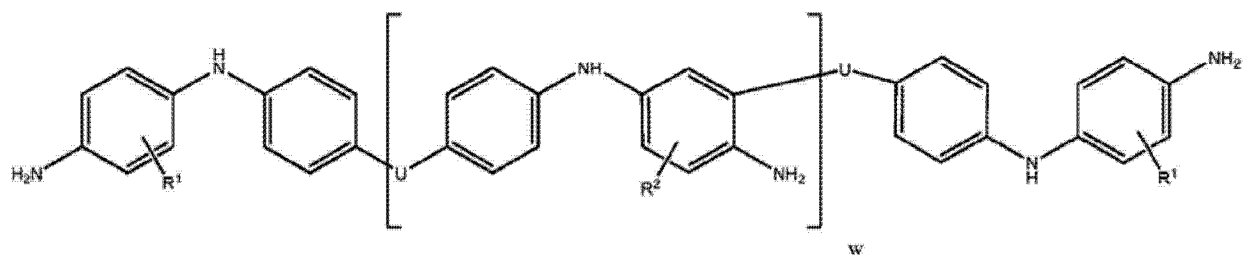
[0109] R^2 可以是氢或 C_{1-5} 烷基 (通常氢) ;

[0110] U 可以是脂族、脂环族或芳族基团,条件是当 U 是脂族基团时,所述脂族基团可以是含 1-5,或 1-2 个碳原子的直链或支化亚烷基 ;和

[0111] w 可以是 1-10,或 1-4,或 1-2 (通常 1) 。

[0112] 或者,式 (1a) 的化合物也可以由以下式表示：

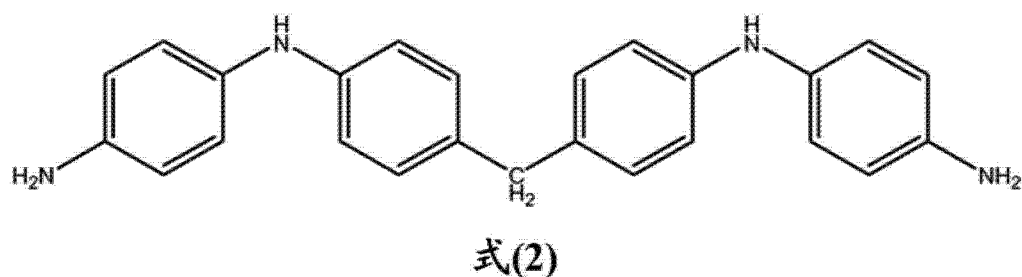
[0113]



[0114] 其中每个变量 U、R¹ 和 R² 与上述相同且 w 是 0-9 或 0-3 或 0-1 (通常 0)。

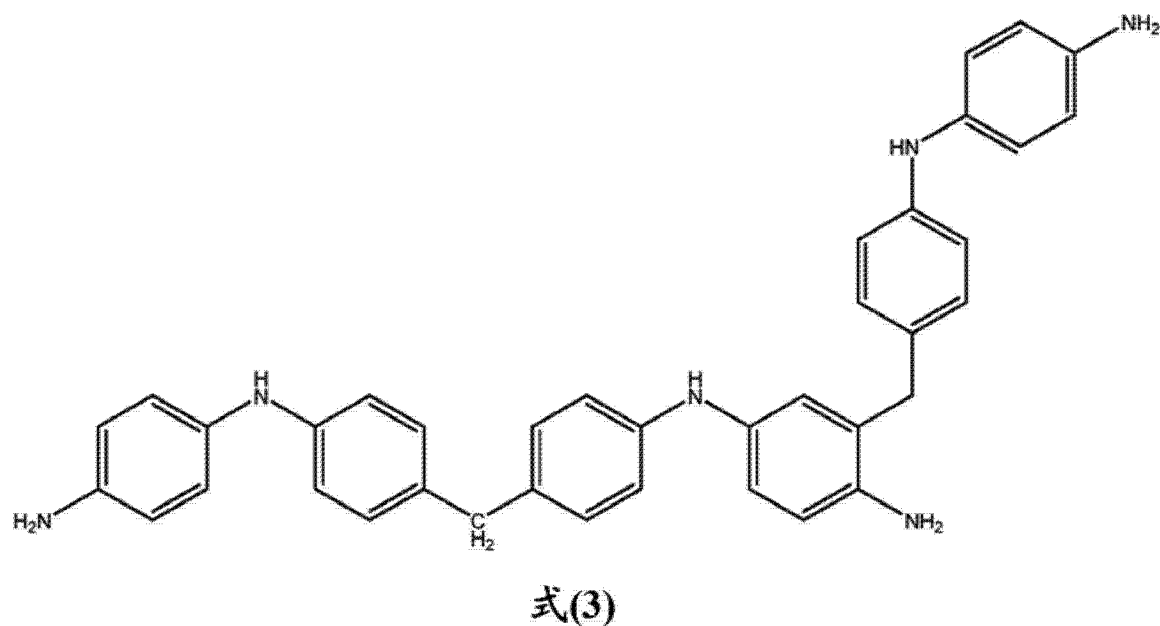
[0115] 在一个实施方案中, 芳族胺可以具有至少 3 个芳族基团。具有至少 3 个芳族基团的胺的实例可以由以下式 (2) 和 / 或 (3) 中任一个表示:

[0116]



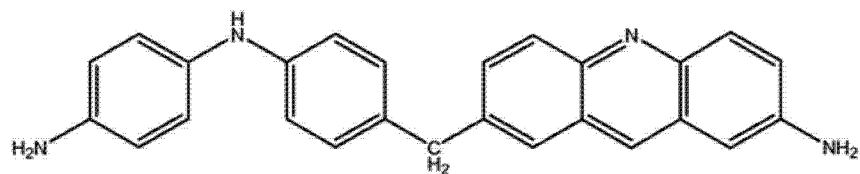
[0117] 或

[0118]

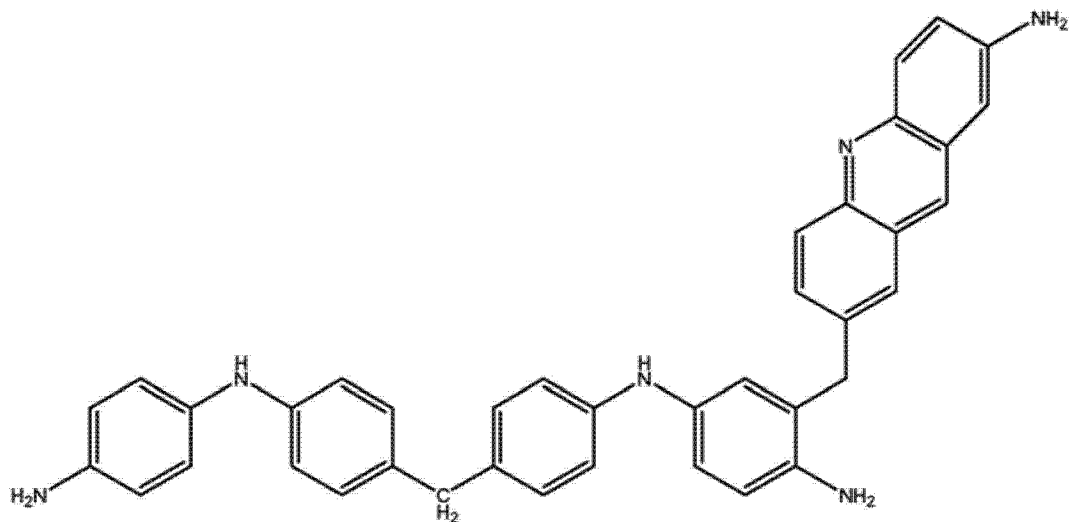


[0119] 偶联的芳族胺可以通过使芳族胺与醛 (例如甲醛) 反应制得。本领域技术人员将领会, 式 (2) 和 (3) 的化合物也可以与下述醛反应形成吡啶衍生物。可以形成的吡啶衍生物包括由下面式 (2a) 或 (3a) 表示的化合物。除了这些结构式表示的这些化合物之外, 本领域技术人员还将领会其它吡啶结构是可能的, 其中醛与用 >NH 基桥联的其它芳基反应。吡啶结构的实例包括由式 (2a) 和 (3a) 表示的那些:

[0120]



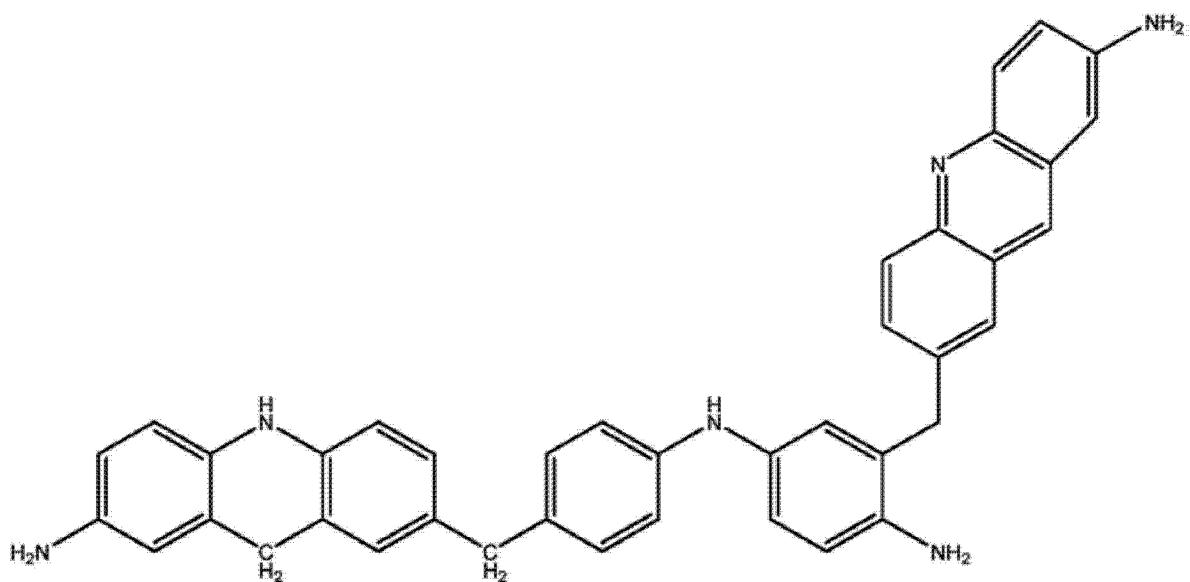
式(2a)



式(3a)

[0121] 任何或全部 N- 桥联的芳族环能够进行此种进一步缩合以及可能芳构化。其它许多可能的结构之一示于式 (3b) 中。

[0122]



式(3b)

[0123] 偶联的 ADPA 的实例包括双 [对 (对氨基苯胺基) 苯基]- 甲烷、2-(7-氨基-吡啶-2-基甲基)-N-4-{4-[4-(4-氨基-苯基氨基)-苄基]-苯基}苯-1,4-二胺、N⁴-{4-[4-(4-氨基-苯基氨基)-苄基]-苯基}-2-[4-(4-氨基-苯基氨基)-环己-1,5-二烯基甲基]-苯-1,4-二胺、N-[4-(7-氨基-吡啶-2-基甲基)-苯基]-苯-1,4-二胺或

它们的混合物。

[0124] 偶联的ADPA可以通过包括使芳族胺与醛反应的方法制备。醛可以是脂族、脂环族或芳族醛。脂族醛可以是直链或支化的。适合的芳族醛的实例包括苯甲醛或邻香草醛。脂族醛的实例包括甲醛（或它们的反应性等价物例如福尔马林或低聚甲醛）、乙醛或丙醛。典型地，醛可以是甲醛或苯甲醛。

[0125] 上述方法可以在 40°C -180°C 或 50°C -170°C 的反应温度下进行。

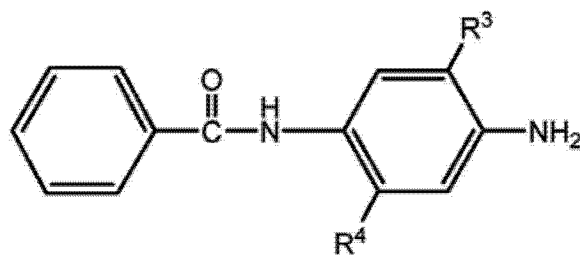
[0126] 所述反应可以在或可以不在溶剂存在下进行。适合的溶剂的实例包括稀释油、苯、叔丁基苯、甲苯、二甲苯、氯苯、己烷、四氢呋喃、水或它们的混合物。

[0127] 所述反应可以在空气或惰性气氛中进行。适合的惰性气氛的实例包括氮气或氩气，通常是氮气。

[0128] 或者，偶联的ADPA也可以通过 *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* (1910), 43, 728-39 中描述的方法制备。

[0129] 所述芳族胺可以衍生自含多个芳族环的染料中间体，该多个芳族环由例如，酰胺结构连接。实例包括以下通式 (4) 的材料：

[0130]



式(4)

[0131] 和其异构化变型，其中 R^3 和 R^4 独立地是烷基或烷氧基例如甲基、甲氧基或乙氧基。在一种情况下， R^4 和 R^3 都是 $-OCH_3$ 且所述材料称为 Fast Blue RR [CAS 号 6268-05-9]。所述连接性酰胺基的取向可以反向成 $-NR-C(O)-$ 。

[0132] 在另一种情况下， R^4 是 $-OCH_3$ 且 R^3 是 $-CH_3$ ，所述材料称为 Fast Violet B [99-21-8]。当 R^3 和 R^4 都是乙氧基时，所述材料是 Fast Blue BB [120-00-3]。美国专利 5,744,429 公开了其它封端性胺化合物，尤其是氨基烷基酚噻嗪。N-芳族取代酸的酰胺化合物，例如美国专利申请 2003/0030033 A1 中公开的那些，也可以用于本发明目的。适合的封端性胺包括其中胺氮是芳族碳环化合物上的取代基（即氮在芳族环内不是 sp^2 杂化的）的那些。

[0133] 在一个实施方案中，使所述共聚物进一步与非芳族胺，或其混合物反应。在某些实施方案中，可以通过共聚或通过接枝向所述非芳族胺引入含胺单体。

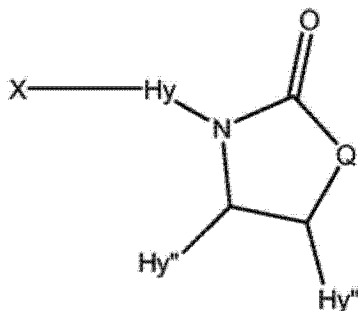
[0134] 所述非芳族胺（或单体）可以包括 N,N-二甲基丙烯酰胺，N-乙烯基碳酰胺（例如 N-乙烯基-甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基丙酰胺、N-乙烯基羟基乙酰胺、乙烯基吡啶、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、二甲氨基丁基丙烯酰胺、甲基丙烯酸二甲氨基丙酯、二甲氨基丙基丙烯酰胺、二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺、二甲氨基乙基丙烯酰胺或它们的混合物。

[0135] 非芳族胺还可以包括吗啉、吡咯烷酮、咪唑烷酮、氨基烷基酰胺例如乙酰胺、 β -丙

氨酸烷基酯或它们的混合物。适合的含氮化合物的实例包括 3- 吗啉 -4- 基 - 丙胺、3- 吗啉 -4- 基 - 乙胺、 β - 丙氨酸烷基酯（典型地，烷基酯含 1-30，或 6-20 个碳原子）或它们的混合物。

[0136] 在一个实施方案中，咪唑烷酮、环状氨基甲酸酯或吡咯烷酮可以衍生自以下一般性结构的化合物：

[0137]



[0138] 其中

[0139] $X = -OH$ 或 $-NH_2$ ；

[0140] Hy'' 是氢或烃基（典型地，烷基或 C_{1-4} - 或 C_2 - 烷基）；

[0141] Hy 是亚烃基（典型地，亚烷基，或 C_{1-4} - 或 C_2 - 亚烷基）；

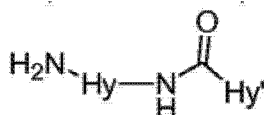
[0142] $Q = >NH$ 、 $>NR$ 、 $>CH_2$ 、 $>CHR$ 、 $>CR_2$ 或 $-O-$ （典型地， $>NH$ 或 $>NR$ ）和

[0143] R 是 C_{1-4} 烷基。

[0144] 在一个实施方案中，咪唑烷酮包括 1-(2- 氨基 - 乙基) - 咪唑烷 -2- 酮（也可以称作氨基乙基亚乙基脲）、1-(3- 氨基 - 丙基) - 咪唑烷 -2- 酮、1-(2- 羟基 - 乙基) - 咪唑烷 -2- 酮、1-(3- 氨基 - 丙基) - 吡咯烷 -2- 酮、1-(3- 氨基 - 乙基) - 吡咯烷 -2- 酮或它们的混合物。

[0145] 在一个实施方案中，酰胺例如乙酰胺可以由以下一般性结构表示：

[0146]



[0147] 其中

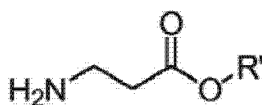
[0148] Hy 是亚烃基（典型地，亚烷基，或 C_{1-4} - 或 C_2 - 亚烷基）；和

[0149] Hy' 是烃基（典型地，烷基、 C_{1-4} - 烷基或甲基）。

[0150] 适合的乙酰胺的实例包括 N-(2- 氨基 - 乙基) - 乙酰胺或 N-(2- 氨基 - 丙基) - 乙酰胺。

[0151] 在一个实施方案中， β - 丙氨酸烷基酯可以由以下一般性结构表示：

[0152]



[0153] 其中

[0154] R' 是含 1-30，或 6-20 个碳原子的烷基。

[0155] 适合的 β -丙氨酸烷基酯的实例包括 β -丙氨酸辛基酯、 β -丙氨酸癸基酯、 β -丙氨酸 2-乙基己基酯、 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。

[0156] 在一个实施方案中,可以使所述共聚物与胺反应,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、氨乙基乙酰胺、 β -丙氨酸甲基酯、1-(3-氨基丙基)咪唑和它们的混合物。

[0157] 可以使本发明共聚物与下面所示的胺反应。

[0158] 与胺 (Ecca) 反应的酯化共聚物的制备实施例:使如上的每种酯化共聚物与胺在配备用冷凝器封盖的 Dean-Stark 分水器的烧瓶中反应。添加足够的胺以为所述酯化共聚物提供下表所示的重量百分数氮含量。在 30 分钟期间内将所述胺加入所述烧瓶并在 150°C 下搅拌 16 小时。将所述烧瓶冷却至 115°C 并排出。在 150°C 下真空汽提所得产物并保持 2.5 小时。所述程序采用下表列出的材料。下表给出用胺混合物封端的酯化共聚物的代表性编号的信息。在每种情况下,使用第一标识的胺和所述 ADPA 按 10:1、4:1、3:1、1:1、1:3、1:4 和 1:10 的独立重量比制备所述胺混合物。在这些范围内的比例可以一般性地用于任选的非芳族胺和芳族胺。

[0159]

Ecca	酯化的共聚物	胺	氮含量(wt%)
Ecca1	Esc1	1	0.1
Ecca2	Esc1	2	0.1
Ecca3	Esc1	3	0.1
Ecca4	Esc1	4	0.1
Ecca5	Esc2	5	0.1
Ecca6	Esc3	6	0.1
Ecca7	Esc4	7	0.1
Ecca8	Esc5	8	0.1
Ecca9	Esc8	1	0.4
Ecca10	Esc9	2	0.4
Ecca11	Esc10	3	0.4
Ecca12	Esc11	1	0.4
Ecca13	Esc12	5	0.4
Ecca14	Esc13	5	0.4
Ecca15	Esc14	2	0.1
Ecca16	Esc15	1	0.1
Ecca17	Esc1	1	0.2
Ecca18	Esc7	2	0.1
Ecca19	Esc10	3	0.1
Ecca20	Esc11	4	0.1
Ecca21	Esc13	5	0.1
Ecca22	Esc14	6	0.1
Ecca23	Esc15	7	0.1
Ecca24	Esc16	8	0.1
Ecca25	Esc19	1	0.1
Ecca26	Esc20	3	0.1
Ecca27	Esc21	2	0.1
Ecca28	Esc14	1	0.1
Ecca29	Esc22	1	0.1
Ecca30	Esc23	2	0.1
Ecca31	Esc8	2	0.1

[0160] 脚注：

[0161] 胺 1 是 1-(2-氨基-乙基)-咪唑烷-2-酮和 ADPA

[0162] 胺 2 是 4-(3-氨基丙基)吗啉和 ADPA

[0163] 胺 3 是 3-(二甲基氨基)-1-丙胺和 ADPA

[0164] 胺 4 是 N-苯基-对苯二胺和 ADPA

[0165] 胺 5 是 N-(3-氨基丙基)-2-吡咯烷酮和 ADPA

[0166] 胺 6 是氨乙基乙酰胺和 ADPA

[0167] 胺 7 是 β -丙氨酸甲基酯和 ADPA

[0168] 胺 8 是 1-(3-氨基丙基)咪唑和 ADPA

[0169] 润滑粘度的油

[0170] 润滑组合物包含润滑粘度的油。这些油包括天然和合成油,衍生自加氢裂解、加氢和加氢精制的油,未精炼的、精炼的、再精炼的油或它们的混合物。未精炼的、精炼的和再精炼的油的更详细描述提供在国际公开 W02008/147704 第 [0054]-[0056] 段中和 US-2010-0197536 的相应段中。天然和合成润滑油的更详细描述分别描述在 W02008/147704 的段落 [0058]-[0059] 中。合成油也可以通过费-托反应 (Fischer-Tropsch reactions) 制备并且通常可以是加氢异构化的费-托烃或蜡。在一个实施方案中,油可以通过费-托气-液合成程序以及其它气-液油制备。

[0171] 润滑粘度的油也可以如“Appendix E-API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils”的 2008 年 4 月版本 1.3 节小标题 1.3. “Base Stock Categories”中规定那样定义。在一个实施方案中,润滑粘度的油可以是 API 第 II 组或第 III 组油。

[0172] 润滑粘度的油的存在量通常是在从 100wt% 中减去本发明化合物和其它性能添加剂的总量之后剩余的量。

[0173] 润滑组合物可以呈浓缩物和 / 或完全配制润滑剂形式。如果本发明的润滑组合物 (包含本文公开的添加剂) 呈浓缩物 (它们可以与额外的油合并而完全或部分地形成成品润滑剂) 形式,则这些添加剂与润滑粘度的油和 / 或稀释油的比例包括按重量 1:99-99:1, 或按重量 80:20-10:90 的范围。

[0174] 可以任选地在其它性能添加剂 (如下文描述) 存在下,通过将本文描述的方法的产物添加到润滑粘度的油中制备润滑组合物。

[0175] 其它性能添加剂

[0176] 组合物任选地包含其它性能添加剂。其它性能添加剂包括金属钝化剂、粘度改进剂、清净剂、摩擦改进剂、抗磨剂、缓蚀剂、分散剂、(除本发明化合物以外的) 分散剂粘度改进剂、极压剂、抗氧化剂、泡沫抑制剂、破乳剂、倾点下降剂、密封溶胀剂和它们的混合物中的至少一种。通常,完全配制的润滑油将含有这些性能添加剂中的一种或多种。

[0177] 在一个实施方案中,润滑组合物还包括其它添加剂。在一个实施方案中,本发明提供了进一步包含分散剂、抗磨剂、(除本发明化合物以外的) 分散剂粘度改进剂、摩擦改进剂、粘度改进剂、抗氧化剂、过碱性清净剂或它们的混合物中的至少一种的润滑组合物。在一个实施方案中,本发明提供了润滑组合物,其还包含聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂、抗磨剂、分散剂粘度改进剂、摩擦改进剂、粘度改进剂 (通常烯烃共聚物例如乙烯-丙烯共聚物)、抗氧化剂 (包括酚类和胺类抗氧化剂)、过碱性清净剂 (包括过碱性磺酸盐和酚盐) 或它们的混合物中的至少一种。

[0178] 分散剂可以是琥珀酰亚胺分散剂,或它们的混合物。在一个实施方案中,分散剂可以作为单一分散剂存在。在一个实施方案中,分散剂可以作为两种或三种不同分散剂的混合物存在,其中至少一种可以是琥珀酰亚胺分散剂。

[0179] 琥珀酰亚胺分散剂可以衍生自脂族多胺,或它们的混合物。脂族多胺可以是脂族多胺例如亚乙基多胺、亚丙基多胺、亚丁基多胺或它们的混合物。在一个实施方案中,脂族多胺可以是亚乙基多胺。在一个实施方案中,脂族多胺可以选自乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、多胺釜脚和它们的混合物。

[0180] 分散剂可以是 N- 取代的长链烯基琥珀酰亚胺。N- 取代的长链烯基琥珀酰亚胺的实例是聚异丁烯琥珀酰亚胺。通常, 聚异丁烯琥珀酸酐衍生自的聚异丁烯具有 350-5000, 或 550-3000 或 750-2500 的数均分子量。琥珀酰亚胺分散剂和它们的制备例如公开在美国专利 3, 172, 892; 3, 219, 666; 3, 316, 177; 3, 340, 281; 3, 351, 552; 3, 381, 022; 3, 433, 744; 3, 444, 170; 3, 467, 668; 3, 501, 405; 3, 542, 680; 3, 576, 743; 3, 632, 511; 4, 234, 435、Re 26, 433 和 6, 165, 235; 7, 238, 650 和 EP 专利申请 0 355 895 A 中。

[0181] 分散剂还可以通过常规方法通过与各种试剂中的任一种反应加以后处理。这些试剂包括硼化合物、脲、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃取代琥珀酸酐、马来酸酐、腈、环氧化物和磷化合物。

[0182] 分散剂可以按占润滑组合物的 0.01wt%-20wt%, 或 0.1wt%-15wt%, 或 0.1wt%-10wt%, 或 1wt%-6wt%, 或 1wt%-3wt% 存在。

[0183] 在一个实施方案中, 本发明的润滑组合物还包含(除本发明共聚物以外的)分散剂粘度改进剂。所述分散剂粘度改进剂可以按占润滑组合物的 0wt%-5wt%, 或 0wt%-4wt%, 或 0.05wt%-2wt%, 或 0.2wt%-1.2wt% 存在。

[0184] 分散剂粘度改进剂可以包括官能化的聚烯烃, 例如用酰化剂例如马来酸酐和胺官能化的乙烯-丙烯共聚物; 用胺官能化的聚甲基丙烯酸酯, 或与胺反应的苯乙烯-马来酸酐共聚物。分散剂粘度改进剂的更详细描述公开在国际公开 W02006/015130 或美国专利 4, 863, 623; 6, 107, 257; 6, 107, 258 和 6, 117, 825 中。在一个实施方案中, 分散剂粘度改进剂可以包括描述在美国专利 4, 863, 623(参见第 2 栏第 15 行到第 3 栏第 52 行)或国际公开 W02006/015130(参见第 2 页第 [0008] 段, 制备实施例描述在第 [0065]-[0073] 段中)描述的那些。

[0185] 在一个实施方案中, 本发明提供了还包括含磷抗磨剂的润滑组合物。典型地, 含磷抗磨剂可以是二烷基二硫代磷酸锌、亚磷酸盐、磷酸盐、膦酸盐、磷酸铵盐或它们的混合物。二烷基二硫代磷酸锌盐是本领域中已知的。所述抗磨剂可以按 0wt%-3wt%, 或 0.1wt%-1.5wt%, 或 0.5wt%-0.9wt% 存在于润滑组合物中。

[0186] 在一个实施方案中, 本发明提供了还包含钼化合物的润滑组合物。钼化合物可以选自二烷基二硫代磷酸钼、二硫代氨基甲酸钼、钼化合物的胺盐和它们的混合物。所述钼化合物可以为润滑组合物提供 0-1000ppm, 或 5-1000ppm, 或 10-750ppm, 5ppm-300ppm, 或 20ppm-250ppm 钼。

[0187] 在一个实施方案中, 本发明提供了进一步包含过碱性的含金属清净剂的润滑组合物。所述含金属的清净剂的金属可以是锌、钠、钙或镁。

[0188] 所述过碱性的含金属清净剂可以选自不含硫的酚盐、含硫酚盐、磺酸盐、萨利克拉特(salixarates)、水杨酸盐和它们的混合物。

[0189] 所述过碱性的含金属清净剂还可以包括与混合表面活性剂体系形成的“混杂”清净剂, 该混合表面活性剂体系包括酚盐和/或磺酸盐组分, 例如酚盐/水杨酸盐、磺酸盐/酚盐、磺酸盐/水杨酸盐、磺酸盐/酚盐/水杨酸盐, 例如, 美国专利 6, 429, 178; 6, 429, 179; 6, 153, 565 和 6, 281, 179 中所述那样。例如, 当采用混杂磺酸盐/酚盐清净剂时, 该混杂清净剂将被视为相当于分别导入类似量的酚盐皂和磺酸盐皂的相异的酚盐和磺酸盐清净剂的量。

[0190] 通常,过碱性的含金属清净剂可以是锌、钠、钙或镁的酚盐、含硫酚盐、磺酸盐、萨利克拉特或水杨酸盐。过碱性萨利克拉特、酚盐和水杨酸盐通常具有 180-450TBN 的总碱值。过碱性磺酸盐通常具有 250-600,或 300-500 的总碱值。过碱性清净剂是本领域中已知的。在一个实施方案中,磺酸盐清净剂可以是具有至少 8 的金属比的主要直链的烷基苯磺酸盐清净剂,如美国专利申请 2005065045(以 US 7,407,919 授权)的 [0026]-[0037] 段中描述那样。所述主要直链的烷基苯磺酸盐清净剂可以尤其用于帮助改进燃料经济性。

[0191] 典型地,过碱性的含金属清净剂可以是钙或镁过碱性清净剂。

[0192] 过碱性清净剂是本领域中已知的。过碱性材料,或者称为过碱性或者超碱性盐,一般是单相均匀的牛顿体系,其特征在于金属含量超过按照化学计量中和金属和与金属反应的特定酸性有机化合物所存在的量。所述过碱性材料是通过使酸性材料(典型地是无机酸或者低级羧酸,优选二氧化碳)与包含酸性有机化合物、含有至少一种对所述酸性有机材料而言惰性的有机溶剂(例如矿物油、石脑油、甲苯、二甲苯等)的反应介质、化学计量过量的金属碱,和促进剂例如酚或醇的混合物反应而制得的。所述酸性有机材料往往将具有足够数目的碳原子,以在油中提供溶解度程度。过量金属的量通常按照金属比表示。术语“金属比”是金属的总当量与酸性有机化合物当量的比值。中性金属盐的金属比为 1。金属含量是正盐中所存在金属的 4.5 倍的盐具有 3.5 当量的金属过量,或者金属比为 4.5。术语“金属比”还在标题为“Chemistry and Technology of Lubricants”的标准教科书,第二版(由 R. M. Mortier 和 S. T. Orszulik 所编, Copyright 1997) 中进行了说明。在一个实施方案中,所述润滑剂组合物包含至少一种具有至少 3,或至少 8,或至少 15 的金属比的过碱性清净剂。

[0193] 过碱性清净剂可以按 0wt%-15wt%,或 0.1wt%-10wt%,或 0.2wt%-8wt%,或 0.2wt%-3wt% 存在。例如,在重型柴油发动机中,清净剂可以按 2wt%-3wt% 存在于润滑组合物中。对于小客车发动机,清净剂可以按 0.2wt%-1wt% 存在于润滑组合物中。

[0194] 在一个实施方案中,润滑组合物包含抗氧化剂,或它们的混合物。所述抗氧化剂可以按 0wt%-15wt%,或 0.1wt%-10wt% 或 0.5wt%-5wt%,存在于所述润滑组合物中。

[0195] 抗氧化剂包括硫化烯烃、烷基化二苯胺(如此前描述的那样)、位阻酚、钼化合物(例如二硫代氨基甲酸钼)或它们的混合物。

[0196] 位阻酚抗氧化剂通常含有仲丁基和/或叔丁基作为空间位阻基团。酚基团可以进一步被烃基(通常直链或支链化基)和/或连接到第二芳族基团的桥联基取代。适合的位阻酚抗氧化剂的实例包括 2,6-二-叔丁基苯酚、4-甲基-2,6-二-叔丁基苯酚、4-乙基-2,6-二-叔丁基苯酚、4-丙基-2,6-二-叔丁基苯酚或 4-丁基-2,6-二-叔丁基苯酚或 4-十二烷基-2,6-二-叔丁基苯酚。在一个实施方案中,受阻酚抗氧化剂可以是酯并且可以包括,例如得自 Ciba 的 Irganox™L-135。适合的含酯受阻酚抗氧化剂化学的更详细描述参见美国专利 6,559,105。

[0197] 在一个实施方案中,摩擦改进剂可以选自胺的长链脂肪酸衍生物、长链脂肪酯、或长链脂肪环氧化物;脂肪咪唑啉;烷基磷酸的胺盐;脂肪烷基酒石酸盐;脂肪烷基酒石酰亚胺和脂肪烷基酒石酰胺。摩擦改进剂可以按占润滑组合物的 0wt%-6wt%,或 0.05wt%-4wt%,或 0.1wt%-2wt% 存在。

[0198] 摩擦改进剂还可以涵盖诸如硫化脂肪族化合物和烯烃、二烷基二硫代磷酸钼、二

硫代氨基甲酸铝、向日葵油或多元醇和脂族羧酸的单酯的材料。

[0199] 在一个实施方案中,摩擦改进剂可以选自胺(例如油基酰胺)、脂肪酯或脂肪环氧化物的长链脂肪酸衍生物;脂肪烷基酒石酸酯;脂肪烷基酒石酰亚胺;和脂肪烷基酒石酰胺。所述摩擦改进剂可以选自脂肪烷基酒石酸酯;脂肪烷基酒石酰亚胺;和脂肪烷基酒石酰胺。

[0200] 本文所使用的术语“脂肪烷基”是指含 10-22 个碳原子的碳链,典型地,可以不饱和或可以饱和的未支化碳链。

[0201] 在一个实施方案中,摩擦改进剂可以是长链脂肪酸酯。在另一个实施方案中,长链脂肪酸酯可以是单酯,在另一个实施方案中,长链脂肪酸酯可以是甘油三酯。

[0202] 其它性能添加剂例如缓蚀剂包括 W02006/047486 的 5-8 段中描述的那些,辛酸辛酸盐、十二碳烯基琥珀酸或酸酐和脂肪酸例如油酸与多胺的缩合产物。在一个实施方案中,缓蚀剂包括 Synalox[®] 缓蚀剂。Synalox[®] 缓蚀剂可以是氧化丙烯的均聚物或共聚物。Synalox[®] 缓蚀剂更详细地描述在由 Dow Chemical Company 出版的产品手册 Form No. 118-01453-0702 AMS 中。该产品手册标题为“SYNALOX Lubricants, High-Performance Polyglycols for Demanding Applications”。

[0203] 可能是有用的是:金属钝化剂包括苯并三唑的衍生物(通常为甲基苯并三唑)、二巯基噻二唑衍生物、1,2,4-三唑、苯并咪唑、2-烷基二硫代苯并咪唑或 2-烷基二硫代苯并噻唑;泡沫抑制剂包括丙烯酸乙酯和丙烯酸 2-乙基己酯和任选的乙酸乙烯酯的共聚物;破乳剂包括磷酸三烷基酯、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;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。可用于本发明组合物的泡沫抑制剂包括丙烯酸乙酯和丙烯酸 2-乙基己酯和任选的乙酸乙烯酯的共聚物;破乳剂包括磷酸三烷基酯、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。

[0204] 可用于本发明组合物的倾点下降剂包括聚 α -烯烃、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。

[0205] 在不同的实施方案中,润滑组合物可以具有以下表中所述的组成:

[0206]

添加剂	实施方案(wt %)		
	A	B	C
本发明共聚物	1-65	2-60	2-20
分散剂	0-12	0 - 8	0.5 - 6
分散剂粘度改进剂	0 - 5	0 - 4	0.05 - 2
过碱性清净剂	0-15	0.1-10	0.2 - 8
抗氧化剂	0-13	0.1-10	0.5 - 5
抗磨剂	0-15	0.1-10	0.3 - 5
摩擦改进剂	0 - 6	0.05 - 4	0.1 - 2
粘度改进剂	0-10	0.5 - 8	1 - 6
任何其它性能添加剂	0-10	0 - 8	0 - 6
润滑粘度的油	到 100 %的 余量	到 100 %的 余量	到 100 %的 余量

[0207] 工业应用

[0208] 所述润滑组合物可以用于内燃发动机。发动机组件可以具有钢或铝表面（通常钢表面）。

[0209] 铝表面可以源自铝合金，所述铝合金可以是共晶或超共晶铝合金（例如源自硅酸铝、氧化铝或其它陶瓷材料的那些）。铝表面可以存在于气缸孔、气缸柱或具有铝合金或铝复合材料的活塞环上。

[0210] 所述内燃发动机可以具有或不具有废气再循环系统。所述内燃发动机可以装备有排放控制系统或涡轮增压器。排放控制系统的实例包含柴油机颗粒过滤器 (DPF)，或采用选择性催化还原 (SCR) 的系统。

[0211] 在一个实施方案中，内燃发动机可以是柴油燃料发动机（通常是重型柴油发动机）、汽油燃料发动机、天然气燃料发动机或混合汽油 / 醇燃料发动机。在一个实施方案中，内燃发动机可以是柴油燃料发动机，在另一个实施方案中，可以是汽油燃料发动机。在一个实施方案中，内燃发动机可以是重型柴油发动机。在一个实施方案中，内燃发动机可以是配备有废气再循环的重型柴油发动机。

[0212] 内燃发动机可以是 2- 冲程或 4- 冲程发动机。适合的内燃发动机包括船用柴油发动机、航空活塞发动机、低负荷柴油发动机、和汽车和卡车发动机。

[0213] 用于内燃发动机的润滑剂组合物可以适合于任何发动机润滑剂，不管硫、磷或硫酸盐灰分 (ASTM D-874) 含量如何。发动机油润滑剂的硫含量可以是 1wt% 或更低，或 0.8wt% 或更低，或 0.5wt% 或更低，或 0.3wt% 或更低。在一个实施方案中，硫含量可以在 0.001wt%-0.5wt%，或 0.01wt%-0.3wt% 的范围内。磷含量可以是 0.2wt% 或更低，或 0.12wt% 或更低，或 0.1wt% 或更低，或 0.085wt% 或更低，或 0.08wt% 或更低，或甚至 0.06wt% 或更低，0.055wt% 或更低，或 0.05wt% 或更低。在一个实施方案中，磷含量可以是 0.4wt%-0.12wt%。在一个实施方案中，磷含量可以是 100ppm-1000ppm，或 200ppm-600ppm。总硫酸盐灰分含量可以是润滑组合物的 0.3wt%-1.2wt%，或 0.5wt%-1.1wt%。在一个实施方案中，硫酸盐灰分

含量可以是润滑组合物的 0.5wt%-1.1wt%。

[0214] 在一个实施方案中,润滑组合物可以是发动机油,其中该润滑组合物可以表征为具有以下性质中至少一种:(i)0.5wt%或更低的硫含量,(ii)0.12wt%或更低的磷含量,和(iii)占润滑组合物 0.5wt%-1.1wt%的硫酸盐灰分含量。

[0215] 下列实施例提供对本发明的说明。这些实施例并非穷举并且不打算限制本发明的范围。

实施例

[0216] 制备实施例 1(EX1):将 1611g Esc10(如上所述)与催化量的甲磺酸加入 3L 烧瓶。为所述烧瓶装备法兰盖和夹子、PTFE 搅拌器密封套、棒和顶部搅拌器、具有 Eurotherm™ 加热系统的热电偶、氮气入口和用冷凝器封盖的 Dean-Stark 分水器。施加氮气 $472\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ (或大约 1SCFH)并在 310rpm 搅拌下将所述烧瓶加热到 150℃。表面下加入丁醇(37.6g)并搅拌 2 小时。表面下将另外的丁醇(37.6g)加入所述烧瓶并搅拌该混合物 2 小时。加入另外的丁醇(37g)并将所述烧瓶维持在 150℃。添加氢氧化钠溶液(40.6mol% NaOH,在 H_2O 中)以淬灭所述甲磺酸并搅拌一小时。以为最终共聚物递送 0.1wt% 氮的量添加 4-氨基二苯胺。然后将所述烧瓶冷却到 105℃。然后使用水冷冷凝器、真空接收接头和 1L 接收瓶真空蒸馏所得共聚物。施加真空并将温度提高到 150℃并保持 3.5 小时。然后将该烧瓶冷却到 100℃,移除真空并让产物滤过 FAX5 过滤器两次。所得产物是棕色粘性液体。

[0217] 制备实施例 2(EX2):类似于 EX1,不同在于 4-氨基二苯胺和 4-(3-氨基丙基)吗啉都按足以为共聚物提供 0.68wt% 氮的量添加。

[0218] 已知的是上述一些材料可以在最终配方中相互作用,以致最终配方的组分可能不同于最初添加的那些。由此形成的产物,包括本发明润滑剂组合物在其目标应用中使用形成的产物,可能不容易描述。虽然如此,所有这些改进和反应产物包括在本发明范围内;本发明涵盖通过混合上述组分制备的润滑剂组合物。

[0219] 上面涉及的每篇文献通过引用并入本文。除了实施例中,或当另有明确说明时,本说明书中规定材料量、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数值应理解由“大约”修饰。应该理解的是,本文给出的任何上限和下限量、范围和比例限值可以独立地结合。类似地,本发明每种要素的范围和量可以与任何其它要素的范围或量一起使用。

[0220] 本文所使用的术语“烃基取代基”或“烃基基团”以本领域技术人员熟知的普通意义使用。具体来说,它是指这样的基团,即其具有直接连接到分子其余部分的碳原子并主要具有烃性质。烃基的实例包括:烃取代基,包括脂族、脂环族和芳族取代基;取代的烃取代基,即,含有在本发明范围内不会改变取代基的主要为烃基的性质的非烃基团的取代基;和杂取代基,即相似地具有主要是烃的性质但是在环或链中含有除碳以外的原子的取代基。术语“烃基取代基”或“烃基”的更详细定义描述在国际公开 W02008147704 的 [0118]-[0119] 段中。

[0221] 虽然已经根据本发明的优选实施方案对其进行了说明,但是应该理解的是,本发明的各种修改将对阅读了本说明书的本领域技术人员是显而易见的。因此,应该理解的是,在此公开的本发明旨在涵盖属于所附权利要求书范围内的那些修改。