

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680013992.5

[51] Int. Cl.

C08F 285/00 (2006.01)

C08F 255/04 (2006.01)

C08F 8/32 (2006.01)

C10M 107/24 (2006.01)

[43] 公开日 2008年4月23日

[11] 公开号 CN 101166771A

[22] 申请日 2006.4.27

[21] 申请号 200680013992.5

[30] 优先权

[32] 2005.4.28 [33] US [31] 60/675,773

[86] 国际申请 PCT/US2006/016182 2006.4.27

[87] 国际公布 WO2006/116663 英 2006.11.2

[85] 进入国家阶段日期 2007.10.25

[71] 申请人 嘉实多有限公司

地址 英国威尔特郡

[72] 发明人 欧文·L·戈德布拉特

谢恩-杰·陈 理查德·P·索尔

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司
代理人 钟 晶

权利要求书 14 页 说明书 37 页

[54] 发明名称

多功能分散接枝聚合物

[57] 摘要

本发明公开了一种接枝的聚合物，包括聚烯烃或聚酯，其含有与沉积物和清漆控制有关的单体和与烟灰处理有关的单体，以提供具有多功能属性的接枝聚合物。还描述了通过溶液和熔融方法制备这些新型多功能接枝聚合物的方法。进一步描述了具有良好的烟灰处理、沉积物和清漆控制以及粘度增加控制性能的含有所述新型多功能聚合物作为添加剂的润滑油组合物。

1. 一种多功能分散聚合物，其包括以下的接枝聚合物：
 - a.至少一种具有可接枝位置的聚合物主链；
 - b.至少一种酰化剂，该酰化剂具有至少一个烯键不饱和位点；
 - c.至少一种烯键不饱和的脂肪族或芳香族单体，该单体具有 2-约 50 个碳原子，以及含有至少一种选自以下组成的组的元素：氮、氧及其组合；以及
 - d.至少一种能够与所述酰化剂进行反应的胺。
2. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物，其中，所述聚合物主链选自以下组成的组：聚烯烃、聚酯及其组合。
3. 如权利要求 2 所述的多功能分散聚合物，其中，所述聚烯烃选自以下组成的组：均聚物、共聚物、三元共聚物、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、含有两种或更多种单体的聚酯、聚异丁烯、聚烷基苯乙烯、丁二烯与苯乙烯的部分氢化的聚烯烃、以及异戊二烯的共聚物、苯乙烯与异戊二烯的共聚物、乙烯-丙烯二烯烃单体聚合物、乙烯-丙烯辛烯三元共聚物和乙烯-丙烯 ENB 三元共聚物及其混合物，所述聚酯选自以下组成的组：聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯及其混合物。
4. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物，其中，所述聚合物主链具有约 10,000-约 1,000,000 的重均分子量。
5. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物，其中，所述聚合物主链具有约 20,000-约 500,000 的重均分子量。
6. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物，其中，所述聚合物主链具有约 1-约 15 的多分散性。
7. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物，其中，所述聚合物主链包括具有约 10,000-约 500,000 的重均分子量和约 1-约 15 的多分散性的聚烯烃。
8. 如权利要求 7 所述的多功能分散聚合物，其中，所述聚合物主链包括具有约 10,000-约 500,000 的重均分子量和约 1-约 15 的多分散性的乙烯-丙烯共聚物。
9. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物，其中，所述聚合物主链包括具有约 10,000-约 1,000,000 的重均分子量的聚酯。
10. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物，其中，所述烯键不饱和的单体还含

有选自以下组成的组的元素：硫、磷、卤素及其组合。

11. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物，其中，所述烯键不饱和的单体选自以下组成的组：1-乙烯基咪唑、1-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-烯丙基咪唑、1-乙烯基吡咯烷酮、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、N-甲基-N-烯丙基乙酰胺、二烯丙基甲酰胺、N-甲基-N-烯丙基甲酰胺、N-乙基-N-烯丙基甲酰胺、N-环己基-N-烯丙基甲酰胺、4-甲基-5-乙烯基噻唑、N-烯丙基二异辛基吩噻嗪、2-甲基-1-乙烯基咪唑、3-甲基-1-乙烯基吡啶、N-乙烯基嘌呤、N-乙烯基哌嗪、乙烯基哌啶、乙烯基吗啉及其组合。

12. 如权利要求 10 所述的多功能分散聚合物，其中，所述烯键不饱和的单体选自以下组成的组：1-乙烯基咪唑、4-乙烯基吡啶、二烯丙基甲酰胺及其组合。

13. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物，其中，所述酰化剂选自以下组成的组：一元羧酸、二元羧酸、多元羧酸、所述羧酸的酸酐、所述羧酸的低级烷基酯、所述羧酸的卤化物及其组合。

14. 如权利要求 13 所述的多功能分散聚合物，其中，所述酰化剂选自以下组成的组：单不饱和的 C_4 - C_{10} 二元羧酸、单不饱和的 C_3 - C_{10} 一元羧酸、它们的酸酐以及两种或更多种所述酰化剂的混合物。

15. 如权利要求 13 所述的多功能分散聚合物，其中，所述酰化剂选自以下组成的组：丙烯酸、丁烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、衣康酸酐、柠康酸、柠康酸酐、中康酸、戊烯二酸、氯代马来酸、乌头酸、甲基丁烯酸、山梨酸、3-己烯酸、10-癸烯酸、2-戊烯-1,3,5-三羧酸、肉桂酸、它们的低级烷基酯、以及它们的组合。

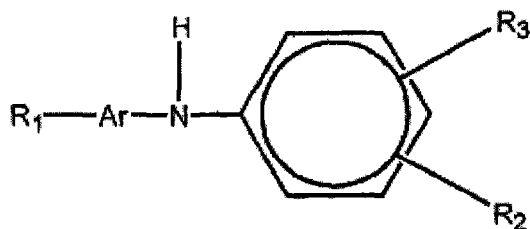
16. 如权利要求 15 所述的多功能分散聚合物，其中，所述酰化剂选自以下组成的组：马来酸、富马酸、马来酸酐及其组合。

17. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物，其中，所述胺选自以下组成的组：伯胺和仲胺。

18. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物，其中，所述胺选自以下组成的组：亚甲基胺类、亚乙基胺类、亚丁基胺类、亚丙基胺类、亚戊基胺类、亚己基胺类、亚庚基胺类、亚辛基胺类、氨基-烷基取代的哌嗪、乙二胺，二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、丙二胺、二(环庚烷)基三胺、三亚丙基四胺、四亚乙基五胺、三亚甲基二胺、五亚乙基六胺、二(三亚甲基)基三胺、3-吗啉丙基

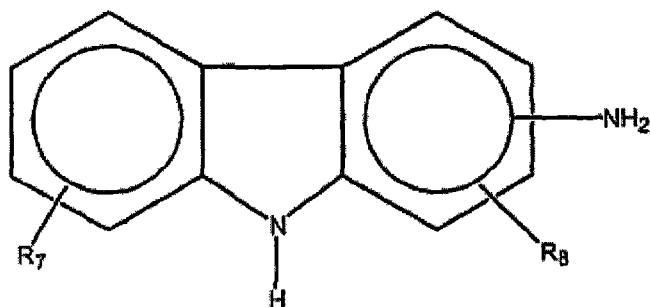
胺、苯胺、4-吗啉苯胺、苯甲胺、苯乙胺和3-苯基-1-丙基胺、N-苯基苯二胺、N-苯基-1,4-苯二胺、N-苯基-1,3-苯二胺、N-苯基-1,2-苯二胺、N-萘基-苯二胺、N-苯基萘二胺、N'-氨基丙基-N-苯基苯二胺、N,N-二甲基氨基丙基胺、N,N-二辛基乙基胺、(2-氨基丙基)哌嗪、1,4-双-(2-氨基乙基)哌嗪和2-甲基-1-(2-氨基丁基)哌嗪，

由下式表示的N-芳基苯二胺：



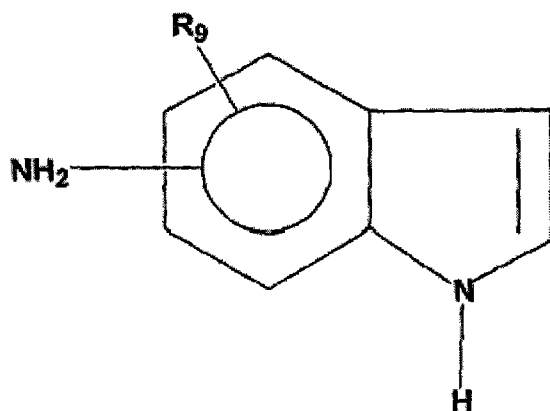
其中，Ar是芳基，R₁是氢、-NH-芳基、-NH-芳烷基、-NH-烷基芳基或具有2-24个碳原子的支链或直链基团，所述基团可以是烷基、烯基、烷氧基、芳基烷基、烷基芳基、羟烷基或氨基烷基基团，R₂是-NH₂、-(NH(CH₂)_n)_m-NH₂、CH₂(CH₂)_n-NH₂、-芳基-NH₂，其中n和m为1-10之间的值，R₃是氢或烷基、烯基、烷氧基、芳基烷基、或烷基芳基基团，所述基团可以具有4-24个碳原子；以及其中，R₄、R₅和R₆是氢或含有1-10个碳原子的直链或支链烃基，所述烃基可以是烷基、烯基、烷氧基、烷基芳基、芳基烷基、羟基烷基或胺烷基基团，R₄、R₅和R₆可以相同或不同；

由下式表示的氨基咔唑：

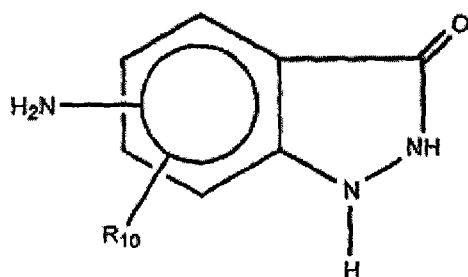


其中，R₇和R₈表示氢或具有1-14个碳原子的烷基、烯基或烷氧基，R₇和R₈可以相同或不同；

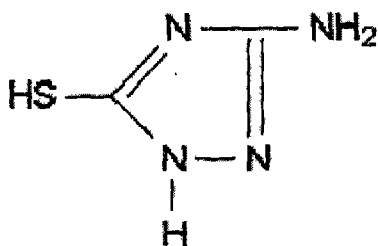
由下式表示的氨基吲哚:



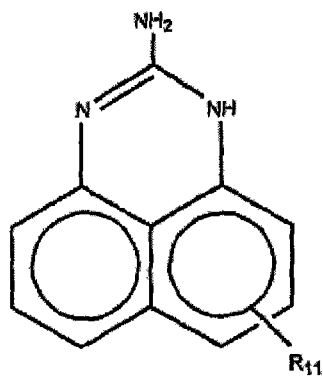
其中, R_9 表示氢或具有 1-14 个碳原子的烷基,
由下式表示的氨基吲唑酮:



其中, R_{10} 是氢或具有 1-14 碳原子的烷基,
由下式表示的氨基巯基三唑:



由下式表示的氨基萘嵌间二氮杂苯:



其中, R_{11} 表示氢或具有 1-14 个碳原子的烷基或烯基,

以及它们的组合。

19. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物, 其中, 所述胺是 N-苯基-1,4-苯二胺

20. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物, 其中, 每摩尔主链聚合物具有至少约 1 摩尔的酰化剂。

21. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物, 其中, 每摩尔主链聚合物具有至少约 7 摩尔的酰化剂。

22. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物, 其中, 每摩尔主链聚合物具有至少约 1 摩尔-约 74 摩尔的酰化剂。

23. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物, 其中, 每摩尔主链聚合物具有至少约 1 摩尔-约 20 摩尔的酰化剂。

24. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物, 其中, 每摩尔主链聚合物具有至少约 1 摩尔烯键不饱和的单体。

25. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物, 其中, 每摩尔主链聚合物具有至少约 7 摩尔的烯键不饱和的单体。

26. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物, 其中, 每摩尔主链聚合物具有至少约 1 摩尔-约 74 摩尔的烯键不饱和的单体。

27. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物, 其中, 每摩尔主链聚合物具有至少约 1 摩尔-约 20 摩尔的烯键不饱和的单体。

28. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物, 其中, 每摩尔主链聚合物具有至少约 1 摩尔的酰化剂, 以及每摩尔主链聚合物具有至少约 1 摩尔的烯键不饱和的单体。

29. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物, 其中, 每摩尔主链聚合物具有至少约 7 摩尔的酰化剂, 以及每摩尔主链聚合物具有至少约 7 摩尔的烯键不饱和的单体。

30. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物, 其中, 每摩尔主链聚合物具有至少约 1 摩尔-约 74 摩尔的酰化剂, 以及每摩尔主链聚合物具有至少约 1 摩尔-约 74 摩尔的烯键不饱和的单体, 其中, 酰化剂和烯键不饱和的单体的总摩尔数不多于 75 摩尔。

31. 如权利要求 29 所述的多功能分散聚合物, 其中, 每摩尔主链聚合物上酰化剂和烯键不饱和的单体的总摩尔数为约 2 摩尔-约 50 摩尔。

32. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物, 其中, 所述多功能分散聚合物具有至少约 1 的 ADT 响应值。

33. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物, 其中, 所述多功能分散聚合物具有至少约 8 的 ADT 响应值。

34. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物, 其中, 所述多功能分散聚合物具有约 1-约 32 的 ADT 响应值。

35. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物, 其中, 所述多功能分散聚合物具有至少约 4-约 16 的 ADT 响应值。

36. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物, 其中, 所述酰化剂与所述烯键不饱和的单体的比例是 1:1。

37. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物, 其中, 所述酰化剂与所述烯键不饱和的单体的比例为约 0.1:1~1:0.1。

38. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物, 其中, 所述酰化剂与所述烯键不饱和的单体的比例为约 0.3:1~1:0.3。

39. 一种制备多功能分散接枝聚合物的方法, 该方法包括步骤:

(a) 具有可接枝位置的聚合物主链与具有至少一个烯键不饱和位点的酰化剂在引发剂存在下进行反应, 以形成酰化剂和聚合物主链的接枝聚合物反应产物;

(b) 步骤 (a) 中所形成的接枝聚合物反应产物与烯键不饱和的脂肪族或芳香族单体在引发剂存在下进行反应, 所述单体具有 2-约 50 个碳原子并且含有至少一种选自以下组成的组的元素: 氮、氧及其组合, 以形成烯键不饱和单体、酰化剂和具有可用于反应的酰基的聚合物主链的接枝聚合物反应产物;

(c) 步骤 (b) 中所形成的接枝聚合物反应产物与能够同所述酰基进行反应的胺进行反应, 以形成多功能分散接枝聚合物。

40. 如权利要求 39 所述的方法, 其中, 所述聚合物主链选自以下组成的组: 聚烯烃、聚酯及其组合。

41. 如权利要求 39 所述的方法, 其中, 所述聚合物主链具有约 10,000-约 1,000,000

的重均分子量。

42. 如权利要求 39 所述的方法, 其中, 所述聚合物主链具有约 20,000-约 500,000 的重均分子量和约 1-约 15 的多分散性。

43. 如权利要求 39 所述的方法, 其中, 所述聚合物主链包括具有约 10,000-约 500,000 的重均分子量和约 1-约 15 的多分散性的聚烯烃。

44. 如权利要求 39 所述的方法, 其中, 所述聚合物主链包括具有约 10,000-约 1,000,000 的重均分子量的聚酯。

45. 如权利要求 39 所述的方法, 其中, 所述烯键不饱和的单体还含有选自以下组成的组的元素: 硫、磷、卤素及其组合。

46. 如权利要求 39 所述的方法, 其中, 所述烯键不饱和的单体选自以下组成的组: 1-乙基咪唑、1-乙基-2-吡咯烷酮、N-烯丙基咪唑、1-乙基吡咯烷酮、2-乙基吡啶、4-乙基吡啶、N-甲基-N-乙基乙酰胺、二烯丙基甲酰胺、N-甲基-N-烯丙基甲酰胺、N-乙基-N-烯丙基甲酰胺、N-环己基-N-烯丙基甲酰胺、4-甲基-5-乙基噻唑、N-烯丙基二异辛基吩噻嗪、2-甲基-1-乙基咪唑、3-甲基-1-乙基吡唑、N-烯丙基嘌呤、N-乙基哌啶、乙基哌啶、乙基吗啉及其组合。

47. 如权利要求 46 所述的方法, 其中, 所述烯键不饱和的单体选自以下组成的组: 1-乙基咪唑、4-乙基吡啶、二烯丙基甲酰胺及其组合。

48. 如权利要求 39 所述的方法, 其中, 所述酰化剂选自以下组成的组: 一元羧酸、二元羧酸、多元羧酸、所述羧酸的酸酐、所述羧酸的低级烷基酯、所述羧酸的卤化物及其组合。

49. 如权利要求 48 所述的方法, 其中, 所述酰化剂选自以下组成的组: 单不饱和的 C₄-C₁₀ 二元羧酸、单不饱和的 C₃-C₁₀ 一元羧酸、它们的酸酐以及两种或更多种所述酰化剂的组合。

50. 如权利要求 48 所述的方法, 其中, 所述酰化剂选自以下组成的组: 丙烯酸、丁烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、衣康酸酐、柠康酸、柠康酸酐、中康酸、戊烯二酸、氯代马来酸、乌头酸、甲基丁烯酸、山梨酸、3-己烯酸、10-癸烯酸、2-戊烯-1,3,5-三羧酸、肉桂酸、它们的低级烷基酯、以及它们的组合。

51. 如权利要求 50 所述的方法, 其中, 所述酰化剂选自以下组成的组: 马来酸、富马酸、马来酸酐及其组合。

52. 如权利要求 39 所述的方法, 其中, 所述胺选自以下组成的组: 伯胺和仲胺。

53. 如权利要求 39 所述的方法, 其中, 所述胺选自以下组成的组: 亚甲基胺类、亚乙基胺类、亚丁基胺类、亚丙基胺类、亚戊基胺类、亚己基胺类、亚庚基胺类、亚辛基胺类、氨基-烷基取代的哌嗪、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、丙二胺、二(环庚烷)三胺、三亚丙基四胺、四亚乙基五胺、三亚甲基二胺、五亚乙基六胺、二(三亚甲基)三胺、3-吗啉丙基胺、苯胺、4-吗啉苯胺、苯甲胺、苯乙胺和 3-苯基-1-丙基胺、N-苯基苯二胺、N-苯基-1,4-苯二胺、N-苯基-1,3-苯二胺、N-苯基-1,2-苯二胺、N-萘基-苯二胺、N-苯基萘二胺、N'-氨基丙基-N-苯基苯二胺以及氨基咪唑、氨基吡啶、氨基吡啶酮、氨基巯基三唑、氨基萘嵌间二氮杂苯及其组合。

54. 如权利要求 39 所述的方法, 其中, 所述胺是 N-苯基-1,4-苯二胺。

55. 如权利要求 39 所述的方法, 其中, 所述多功能分散接枝聚合物具有每摩尔主链聚合物至少约 1 摩尔的酰化剂, 以及每摩尔主链聚合物至少约 1 摩尔烯键不饱和的单体。

56. 如权利要求 39 所述的方法, 其中, 所述多功能分散接枝聚合物具有每摩尔主链聚合物至少约 1 摩尔-约 74 摩尔的酰化剂, 以及每摩尔主链聚合物至少约 1 摩尔-约 74 摩尔烯键不饱和的单体, 其中, 酰化剂和烯键不饱和的单体的总摩尔数不多于 75 摩尔。

57. 如权利要求 39 所述的方法, 其中, 所述多功能分散接枝聚合物具有至少约 1-约 32 的 ADT 响应值。

58. 如权利要求 39 所述的方法, 其中, 所述多功能分散接枝聚合物具有至少约 4-约 16 的 ADT 响应值。

59. 如权利要求 39 所述的方法, 其中, 所述酰化剂与所述烯键不饱和的单体比例为约 0.1 : 1 ~ 1 : 0.1。

60. 根据权利要求 39 所述的制备多功能分散接枝聚合物的方法, 该方法包括步骤:

(a) 将具有可接枝位置的聚合物主链与具有至少一个烯键不饱和位点的酰化剂在引发剂存在下进行熔融反应, 以形成酰化剂和聚合物主链的接枝聚合物反应产物;

(b) (i) 将步骤 (a) 中所形成的接枝聚合物反应产物与烯键不饱和的脂肪族或芳香族单体在引发剂存在下进行熔融反应, 所述单体具有 2-约 50 个碳原子并且含有选自至少一种选自以下组成的组的元素: 氮、氧及其组合, 以形成烯键不饱和的单体、酰化剂和具有可用于反应的酰基的聚合物主链的接枝聚合物反应产物; 和

(ii) 将步骤 (b) 中所形成的接枝聚合物反应产物与能够与所述酰基进行反应的胺进行反应, 以形成多功能分散接枝聚合物;

或者, 可选择地,

(c) (i) 将步骤 (a) 中所形成的接枝聚合物反应产物与烯键不饱和的脂肪族或芳香族单体在引发剂存在下和在溶剂中进行反应, 所述单体具有 2-约 50 个碳原子并且含有至少一种选自以下组成的组的元素: 氮、氧及其组合, 以形成烯键不饱和的单体、酰化剂和具有可用于反应的酰基的聚合物主链的接枝聚合物反应产物; 和

(ii) 将步骤 (c) 中所形成的接枝聚合物反应产物与能够与所述酰基进行反应的胺进行反应, 以形成多功能分散接枝聚合物。

61. 如权利要求 60 所述的方法, 其中, 所述聚合物主链选自以下组成的组: 聚烯烃、聚酯及其组合;

所述烯键不饱和的单体选自以下组成的组: 1-乙烯基咪唑、1-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-烯丙基咪唑、1-乙烯基吡咯烷酮、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、N-甲基-N-乙烯基乙酰胺、二烯丙基甲酰胺、N-甲基-N-烯丙基甲酰胺、N-乙基-N-烯丙基甲酰胺、N-环己基-N-烯丙基甲酰胺、4-甲基-5-乙烯基噻唑、N-烯丙基二异辛基吩噻嗪、2-甲基-1-乙烯基咪唑、3-甲基-1-乙烯基吡啶、N-乙烯基嘌呤、N-乙烯基哌嗪、乙烯基哌啶、乙烯基吗啉及其组合;

所述酰化剂选自以下组成的组: 一元羧酸、二元羧酸、多元羧酸、所述羧酸的酸酐、所述羧酸的低级烷基酯、所述羧酸的卤化物及其组合; 和

所述胺选自以下组成的组: 伯胺和仲胺。

62. 如权利要求 60 所述的方法, 其中, 所述聚合物主链选自以下组成的组: 具有约 10,000-约 500,000 的重均分子量和约 1-约 15 的多分散性的聚烯烃、具有约 10,000-约 1,000,000 的重均分子量的聚酯、及其组合。

63. 如权利要求 60 所述的方法, 其中, 所述烯键不饱和的单体还含有选自以下组成的组的元素: 硫、磷、卤素及其组合。

64. 如权利要求 60 所述的方法, 其中, 所述酰化剂选自以下组成的组: 单不饱和的 C₄-C₁₀ 二元羧酸、单不饱和的 C₃-C₁₀ 一元羧酸、它们的酸酐、以及两种或更多种所述酰化剂的混合物; 和

所述胺选自以下组成的组: 亚甲基胺类、亚乙基胺类、亚丁基胺类、亚丙基胺类、亚戊基胺类、亚己基胺类、亚庚基胺类、亚辛基胺类、氨基-烷基取代的哌嗪、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、丙二胺、二(环庚烷)三胺、三亚丙基四胺、四亚乙基五胺、三亚甲基二胺、五亚乙基六胺、二(三亚甲基)三胺、3-吗啉丙基胺、苯胺、4-吗啉苯胺、苯甲胺、苯乙胺和 3-苯基-1-丙基胺、N-苯基苯二胺、N-苯基-1,4-苯二胺、N-苯基-1,3-苯二胺、N-苯基-1,2 苯二胺、N-萘基-苯二胺、N-苯基萘二胺和 N'-氨基丙基-N-苯基苯二胺以及氨基咪唑、氨基吡啶、氨基吡啶酮、氨基巯基三唑、氨基萘嵌间二氮杂苯以及其组合。

65. 如权利要求 60 所述的方法, 其中, 所述烯键不饱和的单体是 1-乙烯基咪唑;

所述酰化剂选自以下组成的组: 马来酸、富马酸、马来酸酐及其组合; 和
所述胺是 N-苯基-1,4-苯二胺。

66. 如权利要求 60 所述的方法, 其中, 所述多功能分散接枝聚合物具有每摩尔主链聚合物至少约 1 摩尔的酰化剂, 以及每摩尔主链聚合物至少约 1 摩尔的烯键不饱和的单体。

67. 如权利要求 60 所述的方法, 其中, 所述多功能分散接枝聚合物具有每摩尔主链聚合物至少约 1 摩尔-约 74 摩尔的酰化剂, 以及每摩尔主链聚合物至少约 1 摩尔-约 74 摩尔的烯键不饱和的单体, 其中, 酰化剂和烯键不饱和单体的总摩尔数不多于 75 摩尔。

68. 如权利要求 60 所述的方法, 其中, 所述多功能分散接枝聚合物具有至少约 1-约 32 的 ADT 响应值。

69. 如权利要求 60 所述的方法, 其中, 所述多功能分散接枝聚合物具有至少约 2-约 16 的 ADT 响应值。

70. 如权利要求 60 所述的方法, 其中, 所述酰化剂与所述烯键不饱和的

单体的比例为约 0.1 : 1 ~ 1 : 0.1。

71. 如权利要求 39 所述的方法, 其中, 胺与酰基的摩尔比为约 0.1 : 1 ~ 约 6 : 1。

72. 如权利要求 39 所述的方法, 其中, 胺与酰基的摩尔比为约 0.6 : 1 ~ 约 4 : 1。

73. 如权利要求 39 所述的方法, 其中, 胺与酰基的摩尔比为约 0.6 : 1 ~ 约 2 : 1。

74. 如权利要求 60 所述的方法, 其中, 胺与酰基的摩尔比为约 0.1 : 1 ~ 约 6 : 1。

75. 如权利要求 60 所述的方法, 其中, 胺与酰基的摩尔比为约 0.6 : 1 ~ 约 4 : 1。

76. 如权利要求 60 所述的方法, 其中, 胺与酰基的摩尔比为约 0.6 : 1 ~ 约 2 : 1。

77. 根据权利要求 39 所述的制备多功能分散接枝聚合物的方法, 该方法包括步骤:

(a) 将具有可接枝位置的聚合物主链与具有至少一个烯键不饱和位点的酰化剂在引发剂存在下和在溶剂中进行反应, 以形成酰化剂和聚合物主链的接枝聚合物反应产物;

(b) 将步骤 (a) 中所形成的接枝聚合物反应产物与烯键不饱和的脂肪族或芳香族单体在引发剂存在下和在溶剂中进行反应, 所述单体具有 2-约 50 个碳原子并且含有至少一种选自以下组成的组的元素: 氮、氧及其组合, 以形成烯键不饱和的单体、酰化剂和具有可用于反应的酰基的聚合物主链的接枝聚合物反应产物; 和

(c) 将步骤 (b) 中所形成的接枝聚合物反应产物与能够与所述酰基进行反应的胺在溶剂中进行反应, 以形成多功能分散接枝聚合物。

78. 根据权利要求 39 所述的制备多功能分散接枝聚合物的方法, 该方法包括步骤:

(a) 将具有可接枝位置的聚合物主链与具有至少一个烯键不饱和位点的酰化剂在引发剂存在下进行熔融反应, 以形成酰化剂和聚合物主链的接枝聚合

物反应产物;

(b) 将步骤(a)中所形成的接枝聚合物反应产物与烯键不饱和的脂肪族或芳香族单体在引发剂存在下和在溶剂中进行反应,所述单体具有2-约50个碳原子并且含有至少一种选自以下组成的组的元素:氮、氧及其组合,以形成烯键不饱和的单体、酰化剂和具有可用于反应的酰基的聚合物主链的接枝聚合物反应产物;和

(c) 将步骤(b)中所形成的接枝聚合物反应产物与能够与所述酰基进行反应的胺在溶剂中进行反应,以形成多功能分散接枝聚合物。

79. 根据权利要求39所述的制备多功能分散接枝聚合物的方法,该方法包括步骤:

(a) 将具有可接枝位置的聚合物主链与具有至少一个烯键不饱和位点的酰化剂在引发剂存在下进行熔融反应,以形成酰化剂和聚合物主链的接枝聚合物反应产物;

(b) 将步骤(a)中所形成的接枝聚合物反应产物与烯键不饱和的脂肪族或芳香族单体在引发剂存在下进行熔融反应,所述单体具有2-约50个碳原子并且含有至少一种选自以下组成的组的元素:氮、氧及其组合,以形成烯键不饱和的单体、酰化剂和具有可用于反应的酰基的聚合物主链的接枝聚合物反应产物;和

(c) 将步骤(b)中所形成的接枝聚合物反应产物与能够与所述酰基进行反应的胺在溶剂中进行反应,以形成多功能分散接枝聚合物。

80. 根据权利要求39所述的制备多功能分散接枝聚合物的方法,该方法包括步骤:

(a) 具有可接枝位置的聚合物主链与具有至少一个烯键不饱和位点的酰化剂在引发剂存在下进行熔融反应,以形成酰化剂和聚合物主链的接枝聚合物反应产物;

(b) 将步骤(a)中所形成的接枝聚合物反应产物与烯键不饱和的脂肪族或芳香族单体在引发剂存在下进行熔融反应,所述单体具有2-约50个碳原子并且含有至少一种选自以下组成的组的元素:氮、氧及其组合,以形成烯键不饱和的单体、酰化剂和具有可用于反应的酰基的聚合物主链的接枝聚合物反应

产物；和

(c) 将步骤(b)中所形成的接枝聚合物反应产物与能够与所述酰基进行反应的胺进行熔融反应，以形成多功能分散接枝聚合物。

81. 一种润滑油，包括：

a. 润滑基油；

b. 为组合物重量的至少约 0.05wt% - 约 15wt% 的如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物；和

c. 为组合物重量的 0wt% - 约 20wt% 的其它润滑油添加剂。

82. 根据权利要求 81 所述的润滑油，包括：

a. 润滑基油；

b. 为组合物重量的至少约 0.05wt% - 约 10wt% 的如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物；和

c. 为组合物重量的 0wt% - 约 20wt% 的其它润滑油添加剂。

83. 如权利要求 77 所述的方法，其中，所述溶剂选自直链或支链的脂烃或脂环烃、芳香族烃及其混合物。

84. 如权利要求 77 所述的方法，其中，所述溶剂是基于氢化裂解的基油。

85. 如权利要求 77 所述的方法，其中，所述溶剂是含有 0-约 25wt% 的芳香族化合物的基油。

86. 如权利要求 77 所述的方法，其中，所述溶剂是含有 0-约 15wt% 的芳香族化合物的基油。

87. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物，该多功能分散聚合物通过权利要求 39 所述的方法来制备。

88. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物，该多功能分散聚合物通过权利要求 78 所述的方法来制备。

89. 一种提高润滑油的烟灰处理、粘度控制、沉积物控制和清漆控制的方法，该方法包括将有效量的权利要求 1 所述的多功能分散聚合物引入所述油中。

90. 如权利要求 88 所述的方法，其中，该方法包括将有效量的权利要求 4 所述的多功能分散聚合物引入所述油中。

91. 如权利要求 88 所述的方法，其中，该方法包括将有效量的权利要求 11 所述

的多功能分散聚合物引入所述油中。

92. 如权利要求 88 所述的方法, 其中, 该方法包括将有效量的权利要求 15 所述的多功能分散聚合物引入所述油中。

93. 如权利要求 88 所述的方法, 其中, 该方法包括将有效量的权利要求 18 所述的多功能分散聚合物引入所述油中。

94. 如权利要求 88 所述的方法, 其中, 该方法包括将有效量的权利要求 28 所述的多功能分散聚合物引入所述油中。

95. 如权利要求 88 所述的方法, 其中, 该方法包括将有效量的权利要求 30 所述的多功能分散聚合物引入所述油中。

96. 如权利要求 1 所述的多功能分散聚合物, 其中, 所述烯键不饱和的单体是 1-乙基咪唑; 所述酰化剂选自以下组成的组: 马来酸、富马酸、马来酸酐及其组合; 以及所述胺是 N-苯基-1,4-苯二胺。

97. 如权利要求 39 所述的方法, 其中, 所述烯键不饱和的单体是 1-乙基咪唑; 所述酰化剂选自以下组成的组: 马来酸、富马酸、马来酸酐及其组合; 以及所述胺是 N-苯基-1,4-苯二胺。

98. 如权利要求 80 所述的方法, 其中, 将聚合物主链首先熔融, 然后与所述酰化剂和所述引发剂混合。

99. 如权利要求 90 所述的方法, 其中, 在引发剂与聚合物主链混合之前, 将至少部分酰化剂与聚合物主链混合。

100. 如权利要求 90 所述的方法, 其中, 仅在基本上所有酰化剂已经加入聚烯烃混合物之后, 将所述引发剂添加到聚合物主链中。

101. 如权利要求 90 所述的方法, 其中, 所述引发剂以与酰化剂基本相同的速率添加到聚烯烃混合物中。

102. 如权利要求 90 所述的方法, 其中, 所述引发剂以低于酰化剂的速率添加到混合物中。

103. 如权利要求 80 所述的方法, 其中, 在挤压机中进行熔融反应。

104. 如权利要求 95 所述的方法, 其中, 所述酰化剂被加入到挤压机的第一区域, 所述引发剂被加入到挤压机的第二区域。

105. 如权利要求 95 所述的方法, 其中, 挤压机具有多个供料口, 所述聚烯烃、所述酰化剂和所述引发剂分别供料到不同的进料点。

多功能分散接枝聚合物

本申请要求于2005年4月28日提交的美国临时申请60/675,773的优先权，在此通过参考进行全文引用。

技术领域

本发明涉及新型多功能接枝聚合物以及它们的制备和用途，其中主链聚合物是聚烯烃或聚酯。聚烯烃和聚酯主链聚合物接枝有与沉积物（sludge）和清漆（varnish）控制有关的单体以及与烟灰处理（soot handling）和粘度控制有关的单体，以提供具有多功能属性的接枝聚合物。

本发明还涉及用于制备这些新型多功能接枝聚合物的方法。

本发明还涉及含有这些新型多功能聚合物作为添加剂的润滑油组合物，它具有关于良好的烟灰处理、和沉积物与清漆的控制以及及粘度增加的控制的性能特征。

背景技术

目前，使用各种添加剂以控制润滑油的具体性能特性。例如，清洁剂例如高碱性金属盐被用于保持不溶颗粒材料悬浮在发动机或其它机械装置中。例如具有约700-约10000分子量的琥珀酰亚胺的分散剂也保持油不溶并悬浮在液体中，从而阻止沉积物絮凝和颗粒物在金属部件上的沉积或沉淀。例如二辛基苯胺和苯- α -萘胺的抗氧化剂减少了矿物油在使用中的恶化趋势。这种恶化可以通过氧化产物例如金属表面上的沉积物和清漆状沉淀，以及烟灰形成和由油中的烟灰引起的相应粘度增加得以证实。

含有含氮和/或含氧的单体并用于分散剂粘度指数改进剂的接枝聚烯烃也是已知的。美国专利5,523,008（在此通过参考该专利全文进行引用）描述了每摩尔接枝聚烯烃主链含有至少约13摩尔N-乙烯基咪唑或其它烯键不饱和的含氮和/或含氧单体的接枝聚烯烃。也描述了包括滑油基油和上述润接枝聚烯烃的润滑油，以及制备分散剂粘度指数改进剂的方法。N-乙烯基咪唑或其它烯键不饱和的含氮和/或含氧单体和接枝烯烃与足够引发剂反应，以使每摩尔聚

烯烃上接枝至少约 13 摩尔的单体。

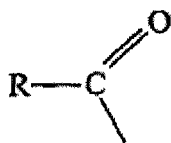
美国专利 5,663,126 和美国专利 6,686,321 (在此通过参考其公开全部内容进行引用) 描述了一种接枝聚烯烃, 其含有接枝到聚烯烃共聚物的 N-乙烯基咪唑、4-乙烯基吡啶或其它烯键不饱和的含氮和/或含氧可接枝单体中的一种或多种。也描述了包括润滑油基油和上述接枝聚合物的润滑油组合物, 以及制备分散剂粘度指数改进剂的方法。

每种添加剂是配制润滑油的单独组分, 并增加成本。因此, 具有控制多种润滑油性能特性的多功能添加剂将是有益的。

现在我们公开一种用作润滑油组合物的添加剂的新型多功能接枝聚合物, 它可以控制烟灰、沉积物和清漆以及粘度的增加。

发明内容

本发明的一个实施方式是含有两组接枝到聚烯烃或聚酯的主链的单体的多功能接枝聚合物, 一组单体赋予分散性, 另一组单体赋予烟灰处理。通常, 使用包括烯键不饱和、具有 2-约 50 碳原子、含氧和/或含氮的脂肪族或芳香族单体的一组单体被用作为赋予与沉积物和清漆处理有关的分散性的可接枝单体。另一组单体“可接枝的偶联剂”如“酰基”可以提供用于反应的酰基基团, 它与胺反应形成适于赋予烟灰处理性能的取代基。通常, 所述胺包括能与适合的酰化剂(向分子中引入酰基的试剂)进行缩合反应的伯胺和仲胺。酰基由下式表示:



本发明的多功能接枝聚合物每摩尔聚合物含有约 2-约 75 摩尔总接枝单体。

本发明的另一实施方式是包括烃基油和上述多功能接枝聚合物的润滑油。多功能的接枝聚烯烃或聚酯作为添加剂以控制沉积物、清漆和烟灰以及粘度的增加。这种润滑油利用 (a) 优异的分散性和 (b) 本发明的多功能接枝聚合物的烟灰控制性能, 因此需要较少的添加剂。

本发明的一些优点包括通过选择单体和选择单体与聚合物主链的摩尔比

来控制或调节产物潜力的能力以及制造“适于使用”的生产线的能力。本发明提供获得添加剂成本控制的方法，本发明的多功能接枝聚合物与添加剂的物理混合物相比，还提供沉积物和清漆的控制以及烟灰和粘度控制的优点。

本发明的另一实施方式是制备含有两组接枝到聚烯烃或聚酯主链的单体多功能接枝聚合物的方法，一组单体赋予分散性，另一组单体赋予烟灰处理。在该实施方式中，为了生成此处描述的多功能接枝聚合物，接枝顺序是重要的。为了获得好的关于烟灰处理和沉积物和清漆控制的性能，重要的是，首先在聚合物主链上接枝可接枝的偶联剂，例如酰化剂如马来酸酐，形成含有酰基，例如琥珀酸酐基团的聚合物。然后，引入与沉积物和清漆处理有关的单体或单体组，例如 N-乙烯基咪唑。最后，引入能够与酰基例如琥珀酸酐基团进行反应的胺，并且与酰化的聚合物反应，从而赋予该接枝聚合物以烟灰处理性能。

具体实施方式

尽管将结合一个或多个优选实施方式描述本发明，但应了解的是本发明不限制于那些实施方式。相反，本发明包括可包含在所附权利要求的精神和范围内的所有替换、改进和等价。

本发明的实施方式涉及多功能分散聚合物，其包括接枝组合物：

- a. 至少一种具有可接枝位置的聚合物主链；
- b. 至少一种具有至少一个烯键不饱和位点的酰化剂；
- c. 至少一种烯键不饱和的脂肪族或芳香族单体，其具有 2-约 50 碳原子和含有氮、氧和其组合中的至少一种；和
- d. 至少一种能够与所述酰化剂进行反应的胺。

在本发明的多功能分散聚合物中，聚合物主链可以选自以下组成的组：聚烯烃、聚酯和其组合。

本发明的另一实施方式涉及润滑油，包括：

- a. 润滑基油；
- b. 至少部分权利要求 1 所述的多功能分散聚合物；以及任选地，
- c. 其它润滑油添加剂。

本发明的另一实施方式涉及改进润滑油烟灰处理、粘度控制、以及沉积物和清漆控制的方法，其包括向所述油中引入有效量的本发明多功能分散聚合

物。

通过溶解在烃基原料中或以熔体状态的可接枝的聚烯烃或聚酯与可接枝的偶联剂例如酰化剂在引发剂存在下进行反应，以形成烃基酰基组合物，来制备根据本发明的新多功能聚合物；例如，当酰化剂是马来酸酐时，形成具有酸酐基团的酰化聚合物。然后由此形成的酰化聚合物与一种或多种能够赋予沉积物和清漆处理性能有关的单体在引发剂存在下进行反应。最后，一种或多种适于赋予烟灰处理性能的胺与酸酐基团进行反应以提供本发明的多功能聚合物。

在制备上述本发明的多功能接枝聚合物中，可以使用多种的聚烯烃或聚酯、或者一种或多种聚烯烃和/或聚酯的混合物。也可以使用多种酰化剂、能够赋予沉积物和清漆处理性能的单体、引发剂和胺。

本发明的另一实施方式涉及制备多功能分散接枝聚合物的方法，其包括步骤：

(a) 具有可接枝位置的聚合物主链与具有至少一烯烃不饱和位点的酰化剂在引发剂存在下进行反应，以形成酰化剂与聚合物主链的接枝聚合物反应产物；

(b) 将步骤(a)中所形成的接枝聚合物反应产物与烯键不饱和的脂肪族或芳香族单体在引发剂存在下反应，所述单体具有2-约20个碳原子和含有选自氮、氧和其组合中至少一种，以形成烯键不饱和的单体、酰化剂与具有可用于反应的酰基的聚合物主链的接枝聚合物反应产物；和

(c) 将步骤(b)中所形成的接枝聚合物反应产物与能够与所述酰基进行反应的胺反应，以形成多功能分散接枝聚合物。

反应材料

可以使用下面实例的聚合物、酰化剂、赋予分散性的可接枝含氮和/或含氧化合物以及能够与例如酰化剂的可接枝偶联剂进行反应以生成适于处理烟灰产物的胺来制备本发明的多功能分散接枝聚合物。

聚合物

可使用各种聚烯烃、改性聚烯烃、聚酯和改性聚酯（有和没有侧链不饱和度）用作为接枝的主链。这种聚烯烃和聚酯的实例包括均聚物、共聚物、三元共聚物和高聚物，例如有但不限于聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、含有

两种或多种单体的聚酯、聚异丙烯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚烷基苯乙烯、丁二烯和苯乙烯的部分加氢聚烯烃、和异戊二烯的共聚物，例如苯乙烯和异戊二烯的聚合物。EPDM（乙烯/丙烯/二烯烃的单体）聚合物、乙烯-丙烯-辛烯三元共聚物和乙烯-丙烯-ENB 三元共聚物也可以用于此处。也可以使用聚烯烃混合物和聚酯混合物来制备本发明的多功能接枝聚合物。也可以使用聚烯烃和聚酯的化学和物理混合物。在此使用的聚烯烃可以具有约 10,000-约 750,000，或者约 20,000-约 500,000 的重均分子量。优选的聚烯烃可以具有约 1-约 15 的多分散性。在此使用的聚酯可以具有约 10,000-约 1,000,000，或者约 20,000-约 750,000 的重均分子量。

在此使用的具体材料包括乙烯/丙烯/二烯烃的聚烯烃，其以数量计含有约 30-约 80% 乙烯和约 70%-约 20% 丙烯部分，任选地用 0-约 15% 的二烯烃单体改性。二烯烃单体的几个实例是 1,4-丁二烯、异戊二烯、1,4-己二烯、二环戊二烯、2,5-降冰片二烯、亚乙基降冰片烯、在美国专利 4,092,255 第 2 栏第 36-44 行（在此引用作为参考）所述的二烯烃或者它们中的多种的组合。其它可使用的材料是由混合的烷基丙烯酸酯或混合的烷基甲基丙烯酸酯或其组合所获得的聚合物。

在此使用的具体材料包括日本东京三井石化工业有限公司销售的 VISNEX 聚烯烃，它是由乙烯和丙烯组成的聚烯烃；由总部在德克萨斯州休斯顿市的 Chevron Oronite 有限公司（Chevron Oronite Company, L.L.C.）销售的、主要由乙烯和丙烯组成的 PARATONE 聚烯烃族，例如 Paratone8910、Paratone8941；也可以使用由英国 abingdon 的 Infineum 国际有限公司（abingdon Infineum International, Ltd）或新泽西 Infineum USA LP, Linden 公司销售的 Infineum SV200、infineum SV250、infineum SV145、infineum SV160、infineum SV300 和 infineum SV150，它们是基于乙烯和/或丙烯和/或异戊二烯的烯烃共聚物；也可以使用由 DSM 获得的合成橡胶，类似的有以由意大利费拉拉 Polimeri Europa 公司 DUTRAL 商标销售的聚合物，例如 CO-029、CO-034、CO-043、CO-058、TER4028、TER4044、TER4049 和 TER9046。也可以使用由 Crompton Corporation of Middlebury, Connecticut 以 POYALENE 商标销售的聚合物二氯萘酯线（Uniroyal line），例如 400、501、505、512、525、535、

556、563、580HT。

也可以使用的聚合物例如 Viscoplex3-700、聚甲基丙烯酸酯和 Viscoplex2-602，由聚烷基甲基丙烯酸酯与烯烃共聚物共反应的分散剂混合聚合物。

也可以使用上述材料的组合和其它类似的材料。

可接枝的偶联剂

用于本发明的可接枝偶联剂具有至少两种偶联位置，其中一种通常是烯烃不饱和位置。可接枝的偶联剂通常是酰化剂和环氧化物。

酰化剂

用于本发明方法的酰化剂在其结构中具有至少一个烯烃不饱和位点。通常，烯烃不饱和位点相应于 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{HC}=\text{CH}_2$ 。烯烃不饱和位点针对羧基官能团 α 、 β 位的酰化剂是非常有用的。烯烃不饱和一元、二元和多元羧酸；其低级烷基酯；其卤化物和其酸酐代表根据本发明的典型酰化剂。优选地，烯烃不饱和酰化剂是一元、二元酸或其衍生物例如酸酐、低级烷基酯、卤化物和两种或多种这种衍生物的混合物。“低级烷基”指的是具有 1-7 碳原子的烷基。

酰化剂可以包括至少一种选自以下组成的组：单不饱和的 $\text{C}_4\text{-C}_{50}$ 、或 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 、或 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ 的二元羧酸；单不饱和的 $\text{C}_3\text{-C}_{50}$ 、或者 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 或 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 的一元羧酸；和它们的酸酐（即这些羧酸或这些一元羧酸的酸酐）；和上述酸和/或酸酐的任意组合。

适合的酰化剂包括丙烯酸、丁烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、衣康酸酐、柠康酸、柠康酸酐、中康酸、戊烯二酸、氯代马来酸、乌头酸、甲基丁烯酸、山梨酸、3-己烯酸、10-癸烯酸、2-戊烯-1,3,5-三羧酸、肉桂酸、和上述的低级烷基（例如， $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基）酸酯，例如马来酸甲酯、富马酸乙酯、富马酸甲酯等。特别优选的是不饱和二羧酸和它们的衍生物；特别是马来酸、富马酸和马来酸酐。

环氧试剂

用于本发明的环氧衍生物在其结构中通常具有至少一个烯烃不饱和位置。一旦环氧化物接枝到聚合物主链上，它可以与例如胺进行反应形成羟基胺。环氧化物也可以与其它的反应物如醇、硫醇和羧酸反应。适合的环氧化物包括甲

基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基基缩水甘油酯、1,2-环氧-5-己烯和3,4-环氧-1-丁烯。

可接枝的氮和/或氧单体

含有氮和/或氧的烯键不饱和单体用于赋予分散性特性。适于赋予与沉积物和清漆处理有关的分散性的含氮和/或氧单体是非常广泛烯键不饱和的、具有2-约50个碳原子的含氧和/或含氮的脂肪族或芳香族单体。这些烯键不饱和的含氮和/或含氧单体的组合也可以用作赋予分散性的可接枝单体。在此使用的具体的可接枝单体包括：N-乙烯基咪唑（也称为1-乙烯基咪唑）（VIMA）、1-乙烯基-2-吡咯烷酮、C-乙烯基咪唑、N-烯丙基咪唑、1-乙烯基吡咯烷酮、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、N-甲基-N-烯丙基乙酰胺、二烯丙基甲酰胺、N-甲基-N-烯丙基甲酰胺、N-乙基-N-烯丙基甲酰胺、N-环己基-N-烯丙基甲酰胺、4-甲基-5-乙烯基噻唑、N-烯丙基二异辛基吩噻嗪、2-甲基-1-乙烯基咪唑、3-甲基-1-乙烯基吡唑、N-烯丙基嘌呤、N-乙烯基哌嗪、乙烯基哌啶、乙烯基吗啉马来酸胺、酰胺，例如N,N-二甲基酰胺和N,N-二甲基氨基丙基酰氨以及这些材料的组合或者其它相似的材料。除了氮和/或氧之外，用于本发明的含有氮和/或氧的可接枝单体可以含有其它元素，例如硫、磷或卤素。可使用的具体可接枝的单体包括4-甲基-5-乙烯基噻唑和N-烯丙基二异辛基吩噻嗪。

与酰基或其它的可接枝偶联剂基团反应的胺

适于赋予与烟灰处理性能的胺是能够与适合的酰化剂进行缩合反应的胺，即伯胺或仲胺。可使用一种或多种胺。在美国专利4,320,019（在此通过参考其公开的全部内容进行引用）第4栏第60行-第6栏第14行；美国专利5,424,367（在此通过参考其公开全部内容进行引用）第10栏第61行-13栏第18行；美国专利5,427,702（在此通过参考其公开全部内容进行引用）第13栏第5行-17栏32行都公开了能够被酰化的胺。在实施本发明中可使用的各种胺类型是烷基胺、烯化胺（alkylene amines）、含有杂原子或杂环的分子的胺、亚烷基多胺、芳香胺和聚氧化亚烷基多胺（polyoxyalkylene polyamine）。

一些烷基胺、烯化胺、亚烷基多胺和含有杂原子的分子的胺的实例包括亚甲基胺类（methylenamines）、亚乙基胺类（ethylenamines）、亚丁基胺类（butylenamines）、亚丙基胺类（propylenamines）、亚戊基胺类

(pentyleneamines)、亚己基胺类(hexyleneamines)、亚庚基胺类(heptyleneamines)、亚辛基胺类(octyleneamines)、N,N-二甲基氨基丙基胺、N,N-二辛基乙基胺、其它的聚亚甲基胺、这些胺的环状和高级同系物,例如,哌嗪、氨基-烷基-取代的哌嗪如(2-氨基丙基)-哌嗪;1,4-双-(2-氨基乙基)哌嗪和2-甲基-1-(2-氨基丁基)哌嗪等。还包括乙二胺,二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、丙二胺、二(环庚烷)基三胺、三亚丙基四胺、四亚乙基五胺、三亚甲基二胺、五亚乙基六胺、二(三亚甲基)三胺、N-辛基-N'-甲基乙烯二胺及其它的聚胺材料。也可以使用通过缩合两种或多种上述的烯化胺所获得的其它高级同系物,以及例如3-吗啉代丙基胺的杂环。

在实施本发明中所使用的其它胺类型包括氨基芳香族化合物,例如芳基胺和烷基芳基胺和N-芳基苯二胺。具体的芳香族胺例如包括苯胺、4-吗啉苯胺、苯甲胺、苯基乙基胺和3-苯基-1-丙基胺。在N-芳基苯二胺中的是N-苯基苯二胺。在这些中是N-苯基-1,4-苯二胺(也称为4-氨基二苯基氨)、N-苯基-1,3-苯二胺、N-苯基-1,2-苯二胺、N-萘基-苯二胺、N-苯基萘二胺和N'-氨基丙基-N-苯基苯二胺。更优选的胺中的一种是4-氨基二苯基胺(也称为N-苯基-1,4-苯二胺)。也可以使用上述胺的组合与一种或多种酰化剂进行反应。

适合的聚氧化亚烷基多胺的实例由以下式表示的那些:



其中, m 为约 3-70, 优选为 10-35; 以及

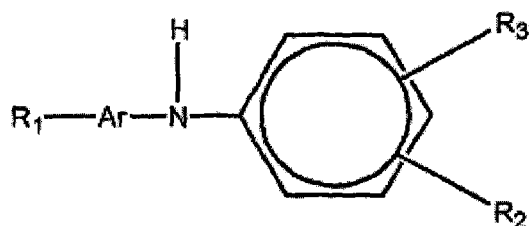


其中, n 为约 1-40, 条件是 n 总和为约 3-约 70, 优选为约 6-约 35, R 是至多 10 个碳原子的多价饱和烃基团。式 (i) 或 (ii) 中的亚烷基可以是含有约 2-7, 优选约 2-4 个碳原子的直链或支链。

例如聚氧化亚烷基二胺和聚氧化亚烷基三胺的聚氧化亚烷基多胺可以具有约 200-约 4000, 优选约 400-约 2000 的重均分子量。适合的聚氧化亚烷基多胺包括具有约 200-2000 重均分子量的聚氧化乙烯和聚氧化丙二胺和聚氧化丙烯三胺。

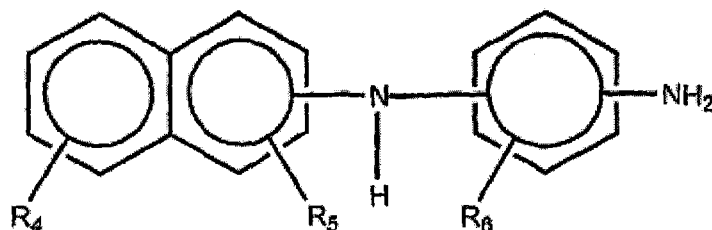
在实施本发明中所使用的其它胺类型包括氨基芳基化合物, 例如:

由以下式表示的 N-芳基苯二胺:



其中, Ar 是芳基, R_1 是氢、-NH-芳基、-NH-芳烷基、-NH-烷基芳基或具有 2-24 碳原子的支链或直链基团, 所述基团可以是烷基、烯基、烷氧基、芳基烷基、烷基芳基、羟烷基或氨基烷基基团, R_2 是 $-NH_2$ 、 $-(NH(CH_2)_n-)_m-NH_2$ 、 $-CH_2-(CH_2)_n-NH_2$ 、-芳基- NH_2 , 其中, n 和 m 每个分别为 1-10, R_3 是氢或烷基、烯基、烷氧基、芳基烷基、或烷基芳基基团, 其中, 它们可以具有 4-24 个碳原子。

也可以由以下式表示 N-芳基苯二胺:



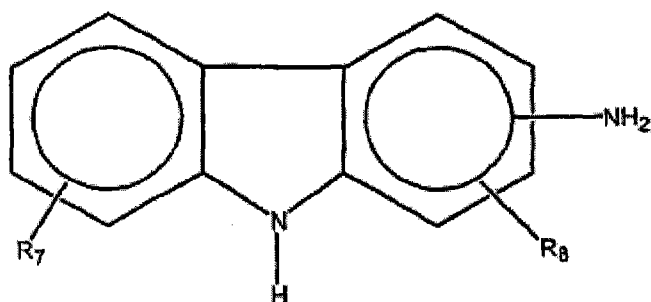
其中, R_4 、 R_5 和 R_6 是氢、或含有 1-10 个碳原子的直链烃或支链烃基团, 所述基团可以是烷基、烯基、烷氧基、烷基芳基、芳基烷基、羟烷基或氨基烷基, R_4 、 R_5 和 R_6 可以相同或不同;

特别优选的 N-芳基苯二胺是 N-苯基苯二胺, 例如, N-苯基-1,4-苯二胺(此处也称为 4-氨基二苯胺)、N-苯基-1,3-苯二胺、N-苯基-1,2-苯二胺、N-萘-苯二胺、N-苯基萘二胺和 N'-氨基丙基-N-苯基苯二胺。最优选地, 胺是 4-氨基二苯胺(也称为 N-苯基-1,4-苯二胺)。

其它有用的胺是氨基-咪唑啉, 例如 2-庚基-3-(2-氨基丙基)咪唑啉、4-甲基咪唑啉和 1,3-双-(2-氨基乙基)咪唑啉, 以及氨基噻唑类, 例如氨基噻唑、氨基苯并噻唑、氨基苯并噻二唑和氨基烷基噻唑。

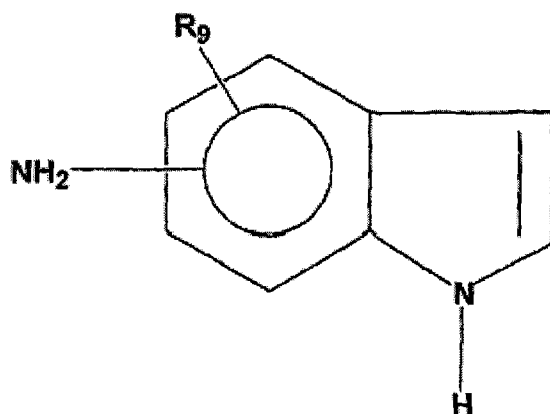
其它有用的胺类型包括氨基吡唑、氨基吡啶、氨基吡唑酮、氨基巯基三唑和氨基萘嵌间二氮杂苯。

下面给出这些结构。氨基咪唑由以下式表示：



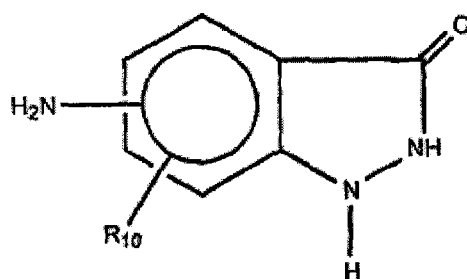
其中，R₇和R₈表示氢或具有1-14个碳原子的烷基、烯基或烷氧基，R₇和R₈可以相同或不同；

由以下式表示氨基吡啶：



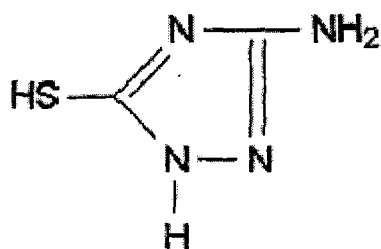
其中，R₉表示氢或具有1-14个碳原子的烷基；

由以下式表示氨基吡唑啉酮：

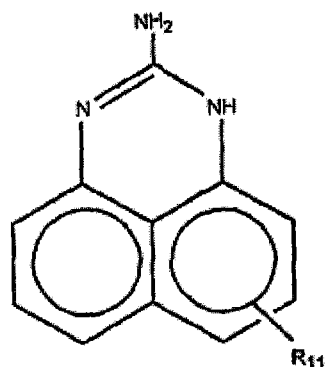


其中，R₁₀是氢或具有1-14个碳原子的烷基；

由以下式表示氨基巯基三唑：



由以下式表示氨基萘嵌间二氮杂苯:



其中, R_{11} 表示氢或具有 1-14 个碳原子的烷基或烷氧基。

其它有用的胺包括: 2-庚基-3-(2-氨基丙基)咪唑啉、4-甲基咪唑啉、1,3-双-(2-氨基乙基)咪唑啉、(2-氨基丙基)-哌嗪、1,4-双-(2-氨基乙基)哌嗪、N,N-二甲基氨基丙基胺、N,N-二辛基乙基胺、N-辛基-N'-甲基亚乙基二胺和 2-甲基-1-(2-氨基丁基)哌嗪、以及来自于以下组成的组的氨基噻唑: 氨基噻唑、氨基苯并噻唑、氨基氨基苯并噻二唑和氨基烷基噻唑。

也可使用上述胺的组合与一种或多种酰化剂反应。

胺化合物的选择将部分依靠于酰化剂的性质。在优选的酰化剂马来酸酐的情况下, 有利地与酸酐官能团反应的那些胺是优选的。伯胺是优选的, 因为所形成的酰亚胺产物的稳定性。可使用如 RNH_2 结构描述的伯胺, 其中, R 基团可以含有适于最终产品的功能增强官能团。这种性能可以包括防止磨损、减少摩擦和防止氧化。除了碳、氢和氮之外, 也可以单独或组合引入其它元素, 例如但不限制为卤素、或硫、或氧或磷。

自由基引发剂

广泛地, 任何一种能够在反应条件下起作用的自由基引发剂均可使用。美国专利 4,146,489 (在此引用作为参考) 第 4 栏第 45-53 行中描述了典型的引发剂。可以使用的具体“过氧基”引发剂包括烷基、二烷基和芳基过氧化物, 例如: 二叔丁基过氧化物 (此处简称为“DTBP”)、二枯基过氧化物、叔丁基枯烯基过氧化物、苯甲酰过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、和 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3。还可以使用过氧化酯和过氧缩酮引发剂, 例如: 过氧苯甲酸叔丁基酯、过氧苯甲酸叔戊酯、过氧乙酸叔丁基酯、过

氧苯甲酸叔丁基酯、双过氧邻苯二甲酸二叔丁基酯和过氧异丁酸叔丁基酯。还可使用氢过氧化物,例如:氢过氧化枯烯、氢过氧化叔丁基和过氧化氢。还可以使用偶氮引发剂,例如:2-叔丁基偶氮-2-氰基丙烷、2-叔丁基偶氮-1-氰基环己烷、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)、1,1'-偶氮双(环己腈)和偶氮异丁基腈(AIBN)。还可以使用其它类似的材料。例如但不限于二酰基过氧化物、酮过氧化戊和过氧二碳酸酯。还可以使用多种引发剂的组合,包括不同类型引发剂的组合。

溶剂

可以使用极性或非极性溶剂或过程流体。这种溶剂有利于材料处理和促进反应物的均匀分散。这里使用的过程流体包括在反应完成后容易从接枝聚合物中去除的挥发性溶剂。可使用的溶剂是能够分散或溶解反应混合物的组分并且不参与反应或者不引起副反应的溶剂。该类型溶剂的几种实例包括直链或支链的脂肪烃或芳香烃,例如正戊烷、正庚烷、异庚烷、正辛烷、异辛烷、壬烷、癸烷、环己烷、二氢萘、十氢萘等。极性溶剂的具体实例包括脂肪族酮(例如丙酮)、芳香族酮、醚、酯、酰胺、腈、亚砷如二甲基亚砷、水等。非反应性的卤代芳香烃例如氯苯、二氯苯、三氯苯、二氯甲苯等也能用于溶剂。溶剂的组合、极性和非极性溶剂的组合也能用于本发明。

用于这里的过流流体包括具有低芳香族化合物含量和适于引入最终润滑油产品中的基油。可以使用任何能够分散或溶解反应混合物剩余组分而实质上没有参加该反应或者引起副反应到不可接受的程度的基油。在此可以使用加氢异构和氢化裂解的基本原料、含有低或适当水平的芳香族组分的基油、和流体聚- α -石蜡。希望芳香族组分保持在低水平,因为在引发剂的存在下,芳香族材料可以相互反应或者与其它反应组分进行反应。在本发明公开中可以使用具有低于最佳值芳香族组分的基油。这些包括含有低于50%芳香族化合物、或低于30%芳香族化合物、或低于25%芳香族化合物、或低于20%芳香族化合物、或低于10%芳香族化合物、或低于5%芳香族化合物的基油。

可以使用的该类适合基油包括由ExxonMobil公司(ExxonMobil Corp)销售的例如组1、100 SUS、130 SUS或150 SUS低倾点的溶剂中性基油、和组II EHC基油。代表性的基油包括由加拿大石油公司(PetroCanada, 卡尔加里,

阿尔伯达省)销售的例如 HT60 (P60N)、HT70 (P70N)、HT100 (P100N) 和 HT160 (P160N), 以及由 Chevron USA Product 公司 (Chevron USA Product Co.) 销售的 RLOP 基油如 100N 和 240N 也可以使用。通常, 可以使用组 I、组 II、组 III、组 IV 和组 V 基油类型。也可以将例如聚- α -烯烃 (“PAO”) 的无芳香族基油用作过程流体。

过程流体中的芳香族含量优选为约 0-约 50wt%, 或为约 0-约 25wt%、或为约 0-约 15wt%、或为约 0-约 10wt% 或者为约 0-约 5wt%。

反应条件

为了制备具有良好的烟灰处理以及沉积物和清漆控制的多功能接枝聚合物, 给予这些性能的各个单体物质被接枝到相同的聚合物主链上。因为接枝顺序决定性能质量, 因此接枝次序很重要。为了获得关于烟灰处理以及沉积物和清漆控制的良好性能, 酰化剂如马来酸酐被接枝到形成酰化烃的聚合物上, 例如含有琥珀酸酐 (SA) 基团的聚合物。然后, 将与沉积物和清漆处理相关的单体或单体族, 例如 N-乙烯基咪唑 (VIMA) 引入并接枝到聚合物主链上。最后, 引入胺反应物或者能够与酰基例如琥珀酸酐发生缩合反应的反应物, 并且与例如琥珀酸酐的酰基进行反应, 由此根据反应物形成酰胺、酰亚胺、或酰胺酸。所以, 反应物包括聚合物、可接枝的酰化剂、能够与酰化剂进行反应的胺、可接枝的胺和引发接枝反应的自由基引发剂。可使用多种反应物, 因此反应物可以包括选自聚烯烃和聚脂的一种或多种可接枝聚合物、一种或多种可接枝的酰化剂、一种或多种能够与酰化剂反应的胺、一种或多种可接枝胺、和一种或多种引发接枝反应的自由基引发剂。

可以在溶液或通过熔融混合、或通过组合熔融混合和溶液中的反应来制备本发明的多功能接枝聚合物。通常, 在足够将至少部分单体接枝到聚合物上的温度下进行接枝反应。

通常, 在溶液中制备多功能接枝聚合物按照如下方式进行。以流体形式提供用来接枝的聚合物。例如, 聚合物可以溶解在溶剂中, 它可以是适用于润滑组合物的烃基油或其它任何适合的溶剂。然后, 加热聚合物溶液到适合的反应温度。然后引入可接枝的酰化剂, 并采用如过氧化物分子的引发剂接枝到聚合物上, 由此形成酰化的聚合物, 例如, 当酰化剂是马来酸酐时, 形成具有琥珀

酸酐基团的聚合物。在该反应之后，引入含氮和/或含氧的可接枝单体，并采用适合的引发剂将其接枝到聚合物主链上。制备接枝聚合物的最后一步是酰化的聚合物，例如具有琥珀酸酐基团的聚合物与伯胺或仲胺之间的反应。通常，应该注意的是，反应温度在制备接枝聚合物所需的整个序列过程中始终保持恒定。

更具体地，聚合物溶液放置于适合的反应容器如树脂釜中，并且在惰性保护下加热溶液到所需反应温度，并且在惰性保护下进行反应。在最小值时，该反应温度应该在该反应所分配的时间期间足够消耗掉基本上所有被选择的引发剂。例如，如果二叔丁基过氧化物（DTBP）用作引发剂，反应温度应该在约 145°C-约 220°C 范围内，可选择地在约 155°C-约 210°C 范围内，可选择地在约 160°C 到-200°C 范围内，可选择地在约 165°C-约 190°C 范围内，可选择地在约 165°C-约 180°C 或-约 170°C 范围内，可选择地高于约 170°C，可选择地高于约 175°C。对于给定的反应温度，不同引发剂的反应速率不同。因此，具体引发剂的选择可能要求适应反应温度或时间。应该注意的是，一旦温度被采用，通常该温度在接枝聚合物制备所需的整个序列过程中始终保持恒定。

酰化剂的接枝

在聚合物溶液中加入酰化剂并溶解。选择酰化剂与聚合物的预计比例，使得将有效百分比的直接接枝到聚合物主链上。酰化剂与聚合物的最小摩尔比如下：

每摩尔初始聚合物中可接枝酰化剂至少约 1 摩尔，
可选择地至少约 2 摩尔，
可选择地至少约 3 摩尔，
可选择地至少约 4 摩尔，
可选择地至少约 5 摩尔，
可选择地至少约 6 摩尔，
可选择地至少约 7 摩尔，
可选择地至少约 8 摩尔，
可选择地至少约 9 摩尔，
可选择地至少约 10 摩尔，

可选择地至少约 11 摩尔，
可选择地至少约 12 摩尔，
可选择地至少约 13 摩尔，
可选择地至少约 14 摩尔，
可选择地至少约 15 摩尔，
可选择地至少约 20 摩尔，
可选择地至少约 25 摩尔，
可选择地至少约 30 摩尔，
可选择地至少约 40 摩尔，
可选择地至少约 50 摩尔，
可选择地至少约 60 摩尔，
可选择地至少约 70 摩尔，
可选择地至少约 74 摩尔。

可接枝的酰化剂与初始聚合物的预计最大摩尔比如下：

每摩尔初始聚合物中可接枝酰化剂至多约 10 摩尔，

可选择地至多约 12 摩尔，
可选择地至多约 15 摩尔，
可选择地至多约 20 摩尔，
可选择地至多约 22 摩尔，
可选择地至多约 24 摩尔，
可选择地至多约 25 摩尔，
可选择地至多约 26 摩尔，
可选择地至多约 28 摩尔，
可选择地至多约 30 摩尔，
可选择地至多约 40 摩尔，
可选择地至多约 50 摩尔，
可选择地至多约 60 摩尔，
可选择地至多约 74 摩尔。

可以将可接枝的酰化剂一次性全部加入、分几次间歇加入或者在较长的时间内以稳定速率加入反应器。可接枝的酰化剂加入反应混合物的所需最小速率

选自：每分钟可接枝酰化剂所需装载量的至少约 0.01%，

可选择地至少约 0.05%，

可选择地至少约 0.1%，

可选择地至少约 0.5%，可选择地至少约 1%，

可选择地至少约 2%，

可选择地至少约 3%，

可选择地至少约 4%，

可选择地至少约 5%，

可选择地至少约 10%，

可选择地至少约 20%，

可选择地至少约 50%，

可选择地至少约 100%。

以上任何值可以表示加入的平均速率或加入的最小速率。当随时间加入时，可接枝的酰化剂可以以间歇式装载和以基本上恒定速率或随时间变化的速率进行加入。

加入的所需最大速率选自：

每分钟可接枝的酰化剂所需装载量的至多约 1%，

可选择地至多约 2%，

可选择地至多约 5%，

可选择地至多约 10%，

可选择地至多约 20%，

可选择地至多约 50%，

可选择地至多约 100%。

以上任何值可以表示加入的平均速率或加入的最大速率。

可以以纯液体、以固态或熔融形式或用溶剂稀释的形式加入可接枝的酰化剂。当引入纯的单体时，优选用溶剂稀释以避免单体加入反应器时的单体局部浓度。在优选的实施方式中，单体基本上用过程流体（反应溶剂）稀释。用适合的溶剂或者分散介质，可以将单体稀释到至其质量或体积的至少约 5 倍，可选择地至少约 10 倍，可选择地至少约 20 倍，可选择地至少约 50 倍，可选择

地至少约 100 倍。

在包含聚合物和酰化剂的溶液中加入引发剂。引发剂可在接枝酰化剂之前、同时或者之后加入。当加入引发剂时，可以一次性全部加入，可以分几次加入，或者在较长的时间内以稳定速率加入。例如，可以加入引发剂使得在任何给定时间，存在的未反应引发剂的量远小于整个加入量，或者优选仅仅整个加入量的一小部分。在一个实施方式中，在基本上大多数或全部的可接枝酰化剂加入之后，可以加入引发剂，使得在基本上整个反应期间具有过量的可接枝酰化剂和聚合物。在另一实施方式中，在基本上相同的速率（测量每分钟加入所有装载量的百分数）或在稍微快或慢的速率下，引发剂可以与或者同时与可接枝的酰化剂一起加入，使得与未反应的引发剂和未反应的酰化剂相比具有过量的聚合物。对于该实施方式，在大部分的反应期间，未反应的引发剂和未反应的酰化剂的比值基本上保持恒定。

选择引发剂与可接枝的酰化剂的使用比例和反应条件，使得大多数，和理想地所有可接枝的酰化剂直接被接枝到聚合物上，而不是形成二聚、寡聚、或均聚的接枝部分或者完全独立的均聚物。引发剂与可接枝的酰化剂的使用最小摩尔比为约 0.02 : 1 到约 2 : 1，可选地为约 0.05 : 1 到约 2 : 1。没有最大的引发剂比例，尽管过多的引发剂可能降解聚合物，导致最终组成问题，增加成本，因此应该避免。

将引发剂加入反应混合物的所需最小速率选自：

每分钟引发剂所需装载量至少约 0.005%，

可选择地至少约 0.01%，

可选择地至少约 0.1%，

可选择地至少约 0.5%，

可选择地至少约 1%，

可选择地至少约 2%，

可选择地至少约 3%，

可选择地至少约 4%，

可选择地至少约 5%，

可选择地至少约 20%，

可选择地至少约 50%。

以上任何值可以表示加入的平均速率或加入的最小速率。当随时间加入引发剂时，可以以间歇式装载和以基本上恒定速率或随时间变化的速率加入引发剂。

引发剂加入到反应混合物中的所需最大速率选自：

每分钟引发剂所需装载量至多约 0.5%，

可选择地至多约 1%，

可选择地至多约 2%，

可选择地至多约 3%，

可选择地至多约 4%，

可选择地至多约 5%，

可选择地至多约 10%，

可选择地至多约 20%，

可选择地至多约 50%，

可选择地至多约 100%。

以上任何值可以表示加入的平均速率或加入的最大速率。

当加入纯的引发剂时，优选用溶剂稀释以避免引发剂加入反应器时过高的引发剂局部浓度。在优选的实施方式中，引发剂基本上用过程流体（反应溶剂）稀释。用适合的溶剂或者分散介质，可以将引发剂稀释至其质量或体积的至少约 5 倍，可选择地至少约 10 倍，可选择地至少约 20 倍，可选择地至少约 50 倍，可选择地至少约 100 倍。

沉积物和清漆控制的取代基的接枝（氮和/或氧的单体的接枝）

正如以上所述的，通常温度在整个接枝聚合物制备过程中保持恒定。因此，当在该温度下时，一种或多种与沉积物和清漆处理相关的单体如 VIMA 随引发剂一起被引入。选择单体与聚合物的使用比例，使得有效百分比将直接接枝到聚合物主链上。单体可以以基本恒定的速率或随时间变化的速率分几次加入，或者可以一次性全部加入。单体与聚合物的最小摩尔比是：

每摩尔初始聚合物中接枝单体至少约 1 摩尔，

可选择地至少约 2 摩尔，

可选择地至少约 3 摩尔，

可选择地至少约 4 摩尔，
可选择地至少约 5 摩尔，
可选择地至少约 6 摩尔，
可选择地至少约 7 摩尔，
可选择地至少约 8 摩尔，
可选择地至少约 9 摩尔，
可选择地至少约 10 摩尔，
可选择地至少约 11 摩尔，
可选择地至少约 12 摩尔，
可选择地至少约 13 摩尔，
可选择地至少约 14 摩尔，
可选择地至少约 15 摩尔，
可选择地至少约 20 摩尔，
可选择地至少约 25 摩尔，
可选择地至少约 30 摩尔，
可选择地至少约 40 摩尔，
可选择地至少约 50 摩尔，
可选择地至少约 60 摩尔，
可选择地至少约 70 摩尔，
可选择地至少约 74 摩尔。

可接枝的单体与初始聚合物的使用最大摩尔比如如下：

每摩尔初始聚合物中接枝单体至多约 10 摩尔，
可选择地至多约 12 摩尔，
可选择地至多约 15 摩尔，
可选择地至多约 20 摩尔，
可选择地至多约 22 摩尔，
可选择地至多约 24 摩尔，
可选择地至多约 25 摩尔，
可选择地至多约 26 摩尔，

可选择地至多约 28 摩尔,
可选择地至多约 30 摩尔,
可选择地至多约 40 摩尔,
可选择地至多约 50 摩尔,
可选择地至多约 60 摩尔,
可选择地至多约 74 摩尔。

可以将可接枝的单体以基本上恒定的速率、随时间变化的速率下分几次间歇加入、或者一次全引入反应容器。可接枝的单体加入反应混合物的所需最小速率选自:

每分钟可接枝单体所需装载量至少约 0.1%,
可选择地至少约 0.5%,
可选择地至少约 1%,
可选择地至少约 2%,
可选择地至少约 3%,
可选择地至少约 4%,
可选择地至少约 5%,
可选择地至少约 10%,
可选择地至少约 20%,
可选择地至少约 50%,
可选择地至少约 100%。

当随时间加入时,可以以基本恒定的速率、或以随时间变化的速率加入单体。以上任何值可以表示加入的平均或随时间变化的最小速率值。加入的所需最大速率选自:

每分钟可接枝单体所需装载量至多约 1%,
可选择地至多约 2%,
可选择地至多约 5%,
可选择地至多约 10%,
可选择地至多约 20%,
可选择地至多约 50%,

可选择地至多约 100%。

以上任何值可表示加入的平均速率或随时间变化的最大速率。

可以以纯液体、以固体或熔融形式或用溶剂稀释的形式加入可接枝单体。当可以引入纯的单体时,优选用溶剂稀释以避免单体加入反应器时的单体局部浓度。在优选的实施方式中,单体基本上用过程流体(反应溶剂)稀释。用适合的溶剂或者分散介质,可以将单体稀释至其质量或体积的至少约 5 倍,可选择地至少约 10 倍,可选择地至少约 20 倍,可选择地至少约 50 倍,可选择地至少约 100 倍。

引发剂可以在可接枝单体之前、同时或者之后加入。可以一次性全部加入、可以分几次(或者可选择地多次)间隙式加入,或者在较长的时间内以稳定速率加入。例如,可以加入引发剂使得在任何给定时间,存在的未反应引发剂的量远小于整个装载量,或者优选仅为整个装载量的一小部分。在一个实施方式中,可以在基本上大多数或全部单体加入之后加入引发剂,使得基本上在整个反应中具有过量的单体和聚合物。在另一实施方式中,以基本上相同的速率(测量每分钟加入所有装载量的百分数)或以稍微快或慢的速率,引发剂可以与单体一起加入,使得与未反应的引发剂和未反应的单体相比具有过量的聚合物。使用该反应物给料方案,在大部分的反应期间未反应的引发剂和未反应的单体的比值基本上保持恒定。

选择引发剂与单体的使用比例和反应条件,使得大多数,和理想地所有单体直接被接枝到聚合物上,而不是形成二聚、寡聚、或均聚的接枝部分或完全独立的均聚物。引发剂与单体剂的使用最小摩尔比值为约 0.02 : 1 到约 2 : 1,可选地为约 0.05 : 1 到约 2 : 1。没有具体的最大引发剂比例,尽管过多的引发剂可降解聚合物,导致最终组成的问题和增加成本,因此应该避免。

引发剂可以分几次(或者可选择地多次)间隙式、或在较长的时间内以稳定的速率加入反应容器中。引发剂加入反应混合物的所需最小速率选自:

每分钟引发剂所需装载量至少约 0.1%,

可选择地至少约 0.5%,

可选择地至少约 1%,

可选择地至少约 2%,

可选择地至少约 3%，
可选择地至少约 4%，
可选择地至少约 5%，
可选择地至少约 20%，
可选择地至少约 50%。

可以基本上恒定速率或随时间变化的速率下加入引发剂。以上任何值可以表示加入的平均速率或加入的随时间变化的最小速率。

加入到混合反应物中的引发剂所需最大速率选自：

每分钟引发剂所需装载量的至多约 0.5%，
可选择地至多约 1%，
可选择地至多约 2%，
可选择地至多约 3%，
可选择地至多约 4%，
可选择地至多约 5%，
可选择地至多约 10%，
可选择地至多约 20%，
可选择地至多约 50%，
可选择地至多约 100%。

以上任何值可以表示加入的平均速率或加入的随时间变化的最大速率。

当加入纯的引发剂时，优选用溶剂稀释以避免引发剂加入反应器时的引发剂局部浓度。在优选的实施方式中，引发剂基本上用过程流体（反应溶剂）稀释。用合适的溶剂或者分散介质，可以将引发剂稀释至其质量或体积的至少约 5 倍，可选择地至少约 10 倍，可选择地至少约 20 倍，可选择地至少约 50 倍，可选择地至少约 100 倍。通过特别的反应物，允许反应进行到所需的程度。

烟灰处理取代基的形成

在接枝聚合物制备中的下一步是，将酰化的聚合物，例如具有琥珀酸酐取代基的聚合物通过与胺反应物的缩合反应转化为烟灰处理部分。溶液可以保持在高的温度如适于进行接枝反应的温度，或者可降低到室温的温度。如果反应器的温度降低，可以一次性将胺反应物引入反应器中，并与聚合物溶液混合。

然后升高反应器温度，以使酰化的聚合物与胺反应物之间进行反应。或者，反应器可以保持在高的温度。然后相对慢地将胺反应物加入到反应器中以允许酰化聚合物与胺反应物间发生反应。反应物保持在该温度下直到与胺的反应完成。在制备接枝聚合物的阶段期间，可以保持惰性气氛保护

选择胺反应物与聚合物的使用比例，使得有效百分比与酰基如琥珀酸酐基团反应。胺反应物与酰基如琥珀酸酐基团的最小摩尔比如下：约 0.1 : 1 到约 6 : 1，约 0.2 : 1 到约 6 : 1，从约 0.3 : 1 到约 4 : 1。优选的摩尔比是在约 0.6 : 1 到约 2 : 1 的范围内。

胺反应物可以分几次（或者可选择地多次）间隙式或者在较长的时间内以稳定速率或以随时间变化的速率下加入到反应容器中，或者一次性全部加入。即胺反应物的加入速率如下：

每分钟胺反应物所需装载量至少约 0.2%，

可选择地至少约 0.5%，

可选择地至少约 1%，

可选择地至少约 2%，

可选择地至少约 3%，

可选择地至少约 4%，

可选择地至少约 5%，

可选择地至少约 20%，

可选择地至少约 50%。

可选择地至少约 100%。

以上任何值可以表示加入的平均速率或随时间变化的速率的最小值。

在反应基本完成以后，可以停止加热，允许反应产物在反应器里搅拌冷却或者在冷却前去除反应产物。

可以预计的是，接枝单体的总浓度的有效范围为每摩尔聚合物约 2 摩尔接枝单体（包括沉积物和清漆处理单体以及烟灰控制单体）到每摩尔聚合物约 75 摩尔接枝单体（也包括沉积物和清漆处理单体以及烟灰控制单体）。当分别考虑时，每种接枝单体的范围为每摩尔聚合物约 1 摩尔接枝单体到每摩尔聚合物约 74 摩尔接枝单体。在一个实施方式中，多功能接枝聚合物具有每摩尔聚

合物约7摩尔烟灰控制单体和每摩尔聚合物约7摩尔沉积物和清漆控制单体。

用于制备接枝聚合物的金属反应条件

在聚合物熔融反应条件下和在挤出反应器、加热的熔融-混合反应器、本伯里密炼机或其它的高粘度材料搅拌机或混合器如挤出机中,可以进行所述接枝反应(用于本说明书中的术语挤压出机应该理解为可以用于本发明的熔融-混合的搅拌机或混合器更广泛的例子)。

为了进行熔融反应,所希望的是为用于反应的挤压机确定适合的过程设计参数,以确保该装置能够获得为生产所想要的产品的操作参数和条件。适于进行反应挤出的操作条件和参数包括但不限于用于反应物添加口的标准;包括供料速率控制器和监测器的反应物供料系统;聚合物供料储料器;包括供料速率控制器和监测器的聚合物处理和供料系统;包括螺杆设计及其尺寸、机筒直径和长度、模头外形和开口截面的挤出机设计;用于加热挤出机和控制挤出机温度如机筒温度和模具温度、螺杆速度和挤压前后的条件的系统。本领域技术人员确定精确的条件以满足产品目标。应该注意的是,在操作过程中,挤出机可以基本上保持在需氧条件下,或者可以采用惰性材料进行吹扫或保护以产生无氧的操作条件。

适合的反应物供料浓度和条件可以基于本说明书对用于基于接枝反应的溶剂的教导。这些包括聚合物、可接枝的含氮单体、酰化剂、引发剂和胺反应物的适合给料速率、浓度和条件。所涉及的浓度和条件的实例包括可接枝的含氮单体和酰化剂相对于聚合物和引发剂的相对浓度、以及胺反应物相对于酰化剂的相对浓度。

通常,使用的最小和最大摩尔比例与之前用于基于溶剂的反应确定的相同。正如基于溶剂的反应所概括的,反应物可以以各组分的混合物或分别以单个组分的形式供料到挤压机。

在优选的实施方式中,当可以加入纯的反应物时,可引入“稀释”或用溶剂稀释以避免物质浓度局部区域升高。典型的溶解包括如该说明书所限定的常规用于润滑油组合物的基油、矿物油精、挥发物以及非挥发物、溶剂、极性溶剂和本领域技术人员所知的其它溶剂。反应物相对于溶剂的浓度可以在约1wt%到约99wt%的范围内。通常,当与这些反应物反应形成二聚、低聚或均

聚接枝部分或甚至单独为均聚物相比,选择用于通过反应挤出进行接枝反应的浓度和条件以促进反应物直接接枝到聚合物上。在优选的实施方式中,为了避免浓度局部区域升高,反应物用溶剂进行“稀释”。

在进行接枝反应中,基本上以固体形式的聚合物以恒定速率供料到挤压机,并将其引入到熔融条件。可接枝的酰化剂、含氮单体和引发剂以恒定速率定量供料到挤压机。供料可通过相同的用于聚合物的供料口或通过专门的反应物供料口进行。也就是说,可接枝反应物和引发剂可以基本上与聚合物一起供料到相同的挤压区域,或者,可接枝反应物和引发剂的传输可以稍微延后,通过合适的螺杆密封元件从聚合物下游引入到与聚合物供料容器相隔离的区域。

对于引发剂,可在相应可接枝反应物之前、同时或之后引入,即可引入到相同的挤压区域或者通过合适的密封元件引入到确定的不同区域。这些螺杆元件可位于可接枝反应物供料到的相应区域的前面或后面。调节可接枝反应物即酰化剂和氮单体以及引发剂的供料速率和它们相对于聚合物的浓度,以生成所希望的产物组成。除了可接枝反应物之外,能够与酰化剂反应的胺可以从可接枝聚合物下流供料到挤压机,以完成多功能分散剂接枝聚合物的制备。

在一个实施方式中,通过挤压可以将仅一种可接枝反应物、酰化剂或氮单体接枝到聚合物上,而其它的反应物通过溶液过程被接枝到聚合物上。在优选的实施方式中,通过挤压过程,酰化剂可以被接枝到聚合物上,而氮单体和能够与酰化剂进行缩合反应的胺通过溶液过程引入。

可以使用一种或多种聚合物、酰化剂、可接枝的氮单体、引发剂和胺,以制备本发明的多功能接枝聚合物。在优选的实施方式中,一种聚合物、一种酰化剂、一种可接枝的含氮单体、一种或多种引发剂和一种胺可以被用来接枝。在可选择的实施方式中,多种聚合物、多种酰化剂、多种可接枝含氮单体、多种引发剂和多种胺可以被用来接枝。

在本发明的可选择实施方式中,正如以上所解释的,可以以适合的相对浓度将单体和引发剂引入。通过仔细选择关于停留时间、挤压区域温度、螺杆速度、反应物供料速度等的操作条件,挤压机处理可以定制用于此处所公开的各种聚合物、此处所公开的任何一种可接枝单体、此处所公开的引发剂、以及抑制剂(如果需要),以获得具有宽范围的单体与聚合物的比例或其它具体所需性能

的产物。

可以使用纯的、以“固体”形式的或在适合溶剂中溶解的熔融反应产物。在优选的实施方式中，接枝聚合物产物溶于适合的基油溶剂中，以有利于接枝聚合物处理和有利于使用接枝产物进行润滑油混合。

在优选的实施方式中，用于缩合反应的反应物如酰化剂、氮单体、引发剂、以及胺分别进行供料。还优选地，聚合物是第一个供料到挤压机的反应物。

性能测试方法

24 小时 ADT 测试

美国专利 4,146,489 中描述了用于评价接枝的分散聚合物的分散性的 24-小时 ADT 测试，在此通过参考将其公开的全部内容进行引用。

ADT 测试按如下方式进行：接枝聚合物样品被溶解在 Exxon 150N 基油中，得到含有 0.25wt% 聚合物固体的溶液。分别在试管架上以六个试管为一系列的每个试管中加入 10ml 的基油。然后，在该系列第一试管的基油中加入 10ml 的接枝分散聚合物溶液。将第一试管中的基油和接枝分散聚合物溶液混合直至均匀，得到含有原溶液中接枝分散聚合物一半浓度的溶液。从第一试管中倾倒入 10ml，并倒入第二个试管中。第二个试管中含量进一步稀释 2 倍。通过系列的试管连续进行序列稀释的过程，连续地得到具有接枝分散聚合物含量分别为第一试管中的 1/4、1/8、1/16 和 1/32 的溶液。

在上述制备的每种溶液中，引入用于模拟内燃发动机的曲轴箱中的沉积物的标准量沉积物溶液，并且进行均匀混合。允许这些试管在室温下静置 24 小时（或者，在一些情况下，静置较短和较长时间，如试验结果所示的）。在光源前检查每组试管，确定在该系列中哪支试管首先出现沉积物（沉降），这与未能成功分散的沉积物有关。ADT 结果按下述方式分级：

没有沉降物的试管序号	首先出现沉降物的试管序号	记录的 ADT 结果
0	1	失败
1	2	1
2	3	2
3	4	4
4	5	8
5	6	16
6	-	32

所记录 ADT 结果非常接近于 2 的幂，因为在每个顺序的试管中接枝分散聚合物溶液的浓度依次减半。

快速的 ADT 过程

快速的 ADT 测试是上述 24-小时 ADT 测试的改进，该测试方法由 Castrol Limited 开发并且描述在美国专利 6,410,652B1 中，在此通过参考其全部公开内容进行引用。快速的 ADT 测试是上述 ADT 测试的增强版，获得与上述 ADT 测试相同的结果。用于快速的 ADT 测试的样品制备与用于 24-小时测试中所描述的相同，除了将试管置于 60°C 烘箱中仅 90 分钟以外。以与 24-小时的 ADT 相同的方式将试管分级，以测量接枝分散聚合物的快速 ADT 结果。在该增强测试之后，试管可以在室温下维持另外 24 和 48 小时，以评价潜在的长期效果。

通常，本发明的多功能接枝聚合物具有至少约 1、可选择地至少约 2、可选择地至少约 4、可选择地至少约 6、可选择地至少约 8、可选择地至少约 10、可选择地至少约 12、可选择地至少约 14、可选择地至少约 16、可选择地至少约 18、可选择地至少约 20、可选择地至少约 22、可选择地至少约 24、可选择地至少约 26、可选择地至少约 28、可选择地至少约 30、可选择地至少约 32 的快速 ADT 响应值。通常，本发明的多功能接枝聚合物的快速 ADT 响应值在约 1-约 32 的范围内，可选择地在约 2-约 16 的范围内，可选择地在约 4-约 8 的范围内。

Peugeot XUD 过滤器发动机测试 (Peugeot XUD Screener Engine Test)

使用 Peugeot XUD 过滤器发动机测试 (该测试设计用于评价在介质温度下燃烧烟灰对发动机油性能、着重在于烟灰导致的发动机油粘度的增加的影响)，评价本发明的双单体接枝聚合物的柴油性能。使用 Peugeot XUD11 BET 2.1 升、内嵌式、四汽缸涡轮汽车柴油发动机进行测试。添加所制得的油以及约每 5 小时收集油样品，进行发动机测试约 20-25 小时。测量以下参数：在测试结束时油中的烟灰载荷 (或悬浮的烟灰)、在测试结束和在 100°C 时的粘度增加、以及在烟灰载荷为 3% 和在 100°C 时外推的粘度增加。相对性能的提高由油中的烟灰百分比的相对增加和由测试结束时相对粘度减小和外推到 3% 烟灰时粘度增加来表示。

序列 VG 发动机测试

为了证实本发明双单体接枝聚合物能够控制沉积物和清漆，使用序列 VG 发动机测试来测试混合油。设计该发动机测试来评价发动机油如何好地抑制沉积物和清漆的形成。使用 Ford 4.6 升、电火花点火、四冲程、八汽缸 V-构造发动机进行测试。测试总共进行 216 小时。测试过程要求每 24 小时进行油水准测量和取样。在测试结束时，就根据沉积物和清漆的发动机清洁度对发动机部件进行分级。

润滑油组合物

本发明的润滑油组合物优选包括以所述比例的如下成分：

A. 约 wt60% - 约 99wt%，可选择地约 65wt% - 约 99wt%，可选择地约 70wt% - 约 99wt% 的一种或多种基油（包括由制备接枝聚合物所得到的基油）；

B. 约 0.02wt% 固体 - 约 10wt% 固体，可选择地约 0.05wt% - 约 10wt% 固体，可选择地约 0.05wt% - 约 5wt% 固体，可选择地约 0.15wt% - 约 2.5wt% 固体，可选择地约 0.15wt% - 约 2wt% 固体，可选择地约 0.25wt% - 约 2wt% 固体，可选择地约 0.3wt% - 约 1.5wt% 固体的一种或多种根据本说明书所制得的接枝聚合物（即不包括由制备接枝聚合物所得到的基油）；

C. 约 0.0wt% - 约 2.0wt% 固体，可选择地约 0.0wt% - 约 1.0wt% 固体，可选择地约 0.05wt% - 约 0.7wt% 固体，可选择地约 0.1wt% - 约 0.7wt% 固体的一种或者多种除本发明接枝聚合物以外的聚合物；

D. 约 0.0wt% - 约 15wt%，可选择地约 0.2wt% - 约 10wt%，可选择地约 0.5wt% - 约 8wt%，可选择地约 0.7% - 约 6 重量% 的一种或多种非本发明的接枝聚合物的分散剂；

E. 约 0.3wt% - 约 10wt%，可选择地约 0.3wt% - 约 8wt%，可选择地约 0.5wt% - 约 6wt%，可选择地约 0.5wt% - 约 4wt% 的一种或多种清洁剂；

F. 约 0.01wt% - 约 5wt%，可选择地约 0.04wt% - 约 3wt%，可选择地约 0.06wt% - 约 2wt% 的一种或多种抗磨损剂；

G. 约 0.01wt% - 约 5wt%，可选择地约 0.01wt% - 约 3wt%，可选择地约 0.05wt% - 约 2.5wt%，可选择地约 0.1wt% - 约 2wt% 的一种或多种抗氧化剂；
以及

H. 约 0.0wt% - 约 4wt%，可选择地约 0.0wt% - 约 3wt%，可选择地约 0.005wt

%-约 2wt%，可选择地约 0.005wt%-约 1.5wt%的次要组分，所述次要组分例如有但不限于摩擦改性剂、倾点下降剂和消泡剂；

D-H 的百分比可以基于市售的形式来计算。在说明书的以下部分概述以上确定的每个组分的功能和性质以及各组分的几个实例。

基油

可以使用现有确定的任何石油或合成基油作为本发明的可接枝聚合物的过程溶剂。当然，也可以使用任何常规的润滑油或其组合。

多功能接枝聚合物的组成

本发明的多功能接枝聚合物每摩尔初始聚合物含有约 1 摩尔-约 74 摩尔的每种可接枝的单体，其单体总共 75 摩尔。在一个实施方式中，本发明的接枝聚合物每摩尔聚合物含有约 7 摩尔的烟灰控制单体，以及每摩尔初始聚合物含有约 7 摩尔的沉积物和清漆控制单体。

可以使用多功能接枝聚合物部分或全部代替常规用于这种组成中的粘度指数改进聚合物。它们也可以用于部分或者全部代替这种组成中常规用于控制烟灰、沉积物和清漆的试剂，因为它们具有烟灰处理和分散性性能。

现有技术中所公开的接枝聚烯烃和/或聚酯也可以与本发明中所公开的接枝聚烯烃和/或聚酯组合使用。

非接枝聚合物

常规的粘度指数改进聚烯烃可以用于本发明的组成中。这些是常规的长链聚烯烃。在此使用的聚烯烃的几个实例包括美国专利 4,092,255（在此通过参考其全部公开内容进行引用）的第 1 栏第 29-32 行中所涉及的那些：聚异丁烯、聚甲基丙烯酸酯、聚烷基苯乙烯、丁二烯和苯乙烯的部分加氢共聚物、乙烯和丙烯的无定形聚烯烃、乙烯-丙烯二烯烃聚合物、聚异戊二烯以及苯乙烯-异戊二烯。

分散剂

分散剂有助于悬浮不溶性机油氧化产物，以防止沉积物的絮凝和金属部件上的微粒沉淀或者沉积。合适的分散剂包括烷基琥珀酰亚胺，例如油溶的聚异丁烯丁二酸酐与例如四亚乙基五胺的乙烯胺及其硼酸盐的反应产物。

此处使用这种常规的分散剂。分散剂的几种实例包括美国专利 4,092,255

的第1栏第38-41行中所列举的：在琥珀酰亚胺羰基 α 位置上的碳原子上用异丁烯或丙烯的聚烯烃烷基化的琥珀酰亚胺或丁二酯。这些添加剂用于保持发动机和其它机械的清洁。

清洁剂

保持发动机清洁的清洁剂可以用于本发明的润滑油组合物中。这些材料包括磺酸、烷基酚、硫化的烷基酚、烷基水杨酸盐、环烷酸盐以及其它的可溶性单羧酸和二羧酸的金属盐。碱性（高碱性）金属盐，例如碱土金属磺酸盐（尤其是钙盐和镁盐）经常用作清洁剂。这种清洁剂特别是用于保持发动机或其它机械中的不溶颗粒材料悬浮。此处使用的清洁剂的其它实例包括美国专利4,092,255的第1栏第35-36行中所列举的：多价金属的磺酸盐、酚盐或有机磷酸盐。

抗磨损剂

正如抗磨损剂的名字所暗示的，抗磨损剂减少金属部件的磨损。二烷基二硫代磷酸锌和二芳基二硫代磷酸锌、以及有机钼化合物如二烷基二硫代氨基甲酸钼是常规抗磨损剂的代表。

抗氧化剂

氧化抑制剂或抗氧化剂减小润滑油在使用中恶化的趋势。通过增加油的粘度和通过金属表面上的氧化产物如沉积物和清漆状沉积物，可以证明这种恶化。这种氧化抑制剂包括优选具有 C_5-C_{12} 烷基侧链的烷基酚硫酯的碱土金属盐，例如壬基酚硫化钙、二辛基苯胺、苯基- α -萘胺、磷硫化的或硫化的烃、以及有机钼化合物如二烷基二硫代氨基甲酸钼。通过使用本发明的多功能接枝聚合物可以减小或消除传统抗氧化剂的使用。

次要组分

此处使用许多不妨碍将本发明组合物作为润滑油的次要组分。其它这种添加剂的非穷举的实例包括倾点下降剂、除锈剂、极压添加剂、摩擦改良剂、封涨剂（seal swell agent）、消泡剂添加剂以及染料。

实施例

接枝聚合物制备的实施例1

装备有电加热套、搅拌器、温度计、计量注射泵供料系统和气体入口的

500ml 树脂釜被加载有 400 克的 12.5wt% 的乙烯-丙烯聚合物溶液。通过将约 50 克的聚合物 Polimeri Europa CO-043 (Polimeri Europa, 费拉拉, 意大利) 溶解于 350 克市售的加氢精制造的基油 ExxonMobil EHC-60 (ExxonMobil, 费尔法克斯, 维吉尼亚 22037) 中, 制得所述溶液。

气体入口允许气体供料到溶液液面以下或以上。该溶液被加热至 170°C, 并且在整个制备过程中保持在该温度。在加热期间, 聚合物溶液用供料到液面以下的惰性气体 (CO₂) 吹扫。当溶液达到 170°C 的温度时, 使吹扫气体改变方向流经聚合物溶液的液面以上。在接枝聚合物的整个制备过程中, 保持该保护气体的流动。

单独装载量为约 2.7 克的马来酐添加到聚合物溶液中并溶解。尔后是 60 分钟计量将含有约 1.6 克 DTBP 溶解在约 12.3 克庚烷中的溶液加入到反应器中。在分配 60 分钟用于引发剂供料之后, 接枝反应持续 30 分钟。然后, 使吹扫气体改变方向在聚合物溶液液面下流动 4 小时, 以去除未反应的马来酐。DTBP 促使马来酐接枝到聚合物主链上, 形成相应的琥珀酸酐 (SA) 酰化的接枝聚合物。

下一步是在上一步所制备的酰化接枝聚合物上进行接枝 1-乙烯基咪唑 (VIMA)。为了实施该制备部分, 制备了两种溶液, 一种含有约 2 克的溶解于约 14.3 克丙酮中的 VIMA, 另一种含有约 1.5 克溶于约 12.4 克庚烷中的 DTBP。使用注射泵, 在 60 分钟时间内将这些溶液同时传送到反应器中。然后, 在分配 60 分钟用于引发剂供料之后, 允许接枝反应再进行 30 分钟。在 VIMA 反应基本完成之后, 在 4 小时时间内, 将装载量为约 5.7 克的 N-苯基-1,4-苯二胺缓慢加入到混合物中, 并与在上一步所形成的双接枝聚合上的酰基团进行反应, 因此, 生成双单体接枝聚合物产物。该产物具有 8 的快速 ADT 响应值。

接枝聚合物制备的实施例 2

装备有电加热套、搅拌器、温度计、计量注射泵供料系统和气体入口的 2 升树脂釜中加载 1000 克 12.5wt% 的乙烯-丙烯聚合物溶液。通过将约 125 克的聚合物 Polimeri Europa CO-043 (Polimeri Europa, 费拉拉, 意大利) 溶解于 875 克市售的加氢精制基油 ExxonMobil EHC-60 中, 制得所述溶液。

气体入口允许气体供料到溶液液面以下或以上。溶液加热到 170°C, 并在

整个制备过程中保持在该温度。在加热期间，聚合物溶液用供料到液面下的惰性气体（CO₂）吹扫。当溶液达到 170℃ 时，使吹扫气体改变方向流经聚合物溶液的液面以上。在接枝聚合物整个制备过程中保持保护气体的流动。

然后，单独装载量为约 7.5 克的马来酐添加到聚合物溶液中并溶解。尔后是 60 分钟计量将含有约 4 克 DTBP 溶解在约 10.2 克庚烷中的溶液添加到反应器中。然后，使吹扫气体改变方向在聚合物溶液液面下流动 4 小时，以去除未反应的马来酐。DTBP 促使马来酐接枝到聚合物主链上，形成相应的琥珀酐（SA）酰化的接枝聚合物。

下一步是在上一步制备的酰化接枝聚合物上接枝 1-乙烯基咪唑（VIMA）。为了进行该制备部分，制备了两种溶液，一种含有约 5 克的溶解于约 10.4 克丙酮中的 VIMA，另一种含有约 3 克的溶解于约 10.7 克庚烷中的 DTBP。使用注射泵，在 60 分钟时间内将这些溶液同时传输到反应器中。然后，在分配 60 分钟用于引发剂供料之后，允许接枝反应再进行 30 分钟。

在 VIMA 反应基本完成后，在 4 小时时间内，将约 14 克 N-苯基-1,4 苯二胺缓慢加入混合物中并与在上一步形成的双接枝聚合上的酰基团反应，因此，生成每摩尔聚合物具有约 7 摩尔的烟灰控制单体和约 7.5 摩尔的沉积物和清漆控制单体的双单体接枝聚合物产物。该产物具有 8 的快速 ADT 响应值。

接枝聚合物制备的实施例 3

装备有电加热套、搅拌器、温度计、计量注射泵供给系统和气体入口的 5 升树脂釜中加载有 3602.5 克 12.5% 的乙烯-丙烯聚合物溶液。通过将约 450.3 克的聚合物 Polimeri Europa CO-043 溶解于 3152.2 克市售的加氢精制基油 ExxonMobil EHC-60 中，制得所述溶液。

气体入口允许气体供给到溶液液面以下或以上。溶液加热到 170℃。在加热期间，聚合物溶液用供料到液面下的惰性气体（CO₂）吹扫。当溶液达到 170℃ 时，使吹扫气体改变方向流经聚合物溶液液面以上，在接枝聚合物整个制备过程中保持该保护气体的流动。

装载量为约 21.29 克的马来酐添加到聚合物溶液中并溶解。尔后是连续计量将含有约 13.44 克 DTBP 溶解在庚烷中并定容到 30ml 的溶液加入到反应器中。在 90 分钟内引入 DTBP 溶液。在全部 DTBP 引入后，允许马来酐接枝反

应再进行 30 分钟。然后，使吹扫气体改变方向在聚合物溶液液面下流动 4 小时，以去除未反应的马来酐。DTBP 促使马来酐接枝到聚合物主链上，形成相应的琥珀酐 (SA) 酰化的接枝聚合物。

之后，将 VIMA 接枝到上一步所制备的酰化接枝聚合物上。为了实施该制备部分，制备了两种溶液，一种是 18.04 克的 VIMA 溶解于丙酮中并定容至约 20ml 的溶液，另一种是约 10.8 克的 DTBP 与庚烷混合并定容约 20ml 的溶液。在 60 分钟时间内将这些溶液同时供料到反应器中。在分配 60 分钟用于引发剂供料之后，允许接枝反应再进行 30 分钟。

在 VIMA 反应基本完成后，反应器冷却到室温 (约 70°F)，将装载量为约 43.82 克的 N-苯基-1,4 苯二胺一次性全部加入反应器中。该反应器温度升高到 170°C，允许 N-苯基-1,4 苯二胺与在上一步所形成的酰化双接枝聚合物反应约 4 小时，因此，生成每摩尔聚合物具有约 7.1 摩尔烟灰控制单体和约 7.4 摩尔沉积物和清漆控制单体的双单体接枝聚合物产物。该产物具有 8 的快速 ADT 响应值。

使用熔融混合制备接枝聚合物的实施例 4

装备有电加热套、搅拌器、温度计、计量注射泵供给系统和气体入口的 1 升树脂釜加载 500 克 10% 的聚合物溶液。通过将约 50 克的商用接枝聚合物 Fusabond N MF416D 溶解在 450 克 ExxonMobil EHC-60 基油中，制得所述溶液。Fusabond N MF416D (E. I. DuPont Canada 公司，米西索加，安大略湖，加拿大) 是一种通过反应挤压过程制得的酰化聚合物，在反应挤压过程中，采用逆方向旋转的双螺杆挤压机将马来酐接枝到基质乙烯-丙烯聚合物上。

气体入口允许气体供给到溶液液面以下或以上。溶液加热到 170°C，并在整个制备过程中保持该温度。在加热期间，使用供给到溶液液面以下惰性气体 (CO₂) 吹扫聚合物液体。当溶液达到 170°C 时，使吹扫气体改变方向流经聚合物液体液面以上。在接枝聚合物整个制备过程中保持保护气体的流动。

将 VIMA 接枝到该经过熔融处理的酰化接枝聚合物上。为了实施该制备部分，将约 2.5 克的 VIMA 溶解于丙酮并定容至 12ml，约 1.5 克的 DTBP 溶解于庚烷并定容至 12ml，同时供料到反应器。也使用注射泵在 1 小时内将这些溶液供给到反应器。溶液再继续反应 30 分钟。在 VIMA 反应基本完成后，约

0.86 克的 N-苯基-1,4 苯二胺缓慢加入混合物中。改变惰性气体 (CO₂) 的方向使其在聚合物溶液中流过, 允许溶液与酰化基团反应 2 小时, 因此, 生成双单体接枝聚合物产物。该产物具有 8 的快速 ADT 响应值。

使用可替换的反应组分制备接枝聚合物的实施例 5

使用与在前实施例相似的条件, 使用本申请中先前确定的酰化剂、胺、溶剂、聚合物、可接枝单体以及引发剂的每种可能的组合, 重复实施例 1-3 的实验。形成能够控制烟灰和粘度以及控制沉积物和清漆的接枝聚合物。

性能演示

Peugeot XUD11 过滤器发动机测试

使用 Peugeot XUD11 过滤器发动机测试, 证实双单体接枝聚合物控制烟灰和粘度增加的能力。正如所注意的, 该测试是测量油中的烟灰百分数和粘度的变化 (粘度变化的百分比, 例如粘度增加的百分比), 油中较高的烟灰百分比表明较好的性能, 粘度增加的较低值表明较好的性能。

在 Peugeot XUD11 过滤器发动机测试中测试 4 组组成, 每种组成使用相似的基础组分, 即相同组成和浓度的 D1 (分散剂/抑制剂) 组分, 以及相同的非分散聚合物, 即非分散剂粘度改性剂浓度。它们之间的主要区别是组成中所使用的分散聚合物的浓度和类型。

由于 Peugeot XUD11 过滤器发动机测试评价烟灰处理和粘度控制, 重要的组成变量是“烟灰处理”单体的浓度、胺化合物和酰化聚合物即琥珀酰亚胺类型取代基之间的反应产物。因此设计发动机油组成, 用于评价关于烟灰处理和粘度控制的分散聚合物的性能。

由于比较例聚合物 B 每摩尔聚合物被接枝约 15 摩尔琥珀酰亚胺取代基, 因此与本发明多功能聚合物相比, 基于相同的聚合物重量, 它被接枝约 2 倍的琥珀酰亚胺。因此, 为了在配制的测试混合物中获得等价的活性组分浓度, 与本发明所制备的多功能聚合物的处理速率相比, 比较例聚合物 B 的聚合物固体处理速率减少。该区别通过用于配制混合物 2 和混合物 3 的聚合物固体浓度来表示。

发动机油按照以下方式配制。如混合物 1 所配制的油含有 5.7wt% 的比较例聚合物 A, 即如美国专利 5,523,008 和 5,663,126 描述的含有约 12.5wt% 聚合

物固体并具有 16 的 ADT 响应值的基于 VIMA 的分散聚合物溶液。如混合物 2 确定的组成含有约 5.7wt% 的根据本发明实施例 2 所制备的多功能接枝聚合物。值得注意的是，该产物每摩尔聚合物含有约 7 摩尔每种活性成分或单体，即 VIMA 和琥珀酰亚胺类型取代基。混合物 3 的组成含有约 2.74wt% 比较例聚合物 B，即商用分散聚合物溶液 Hitec-5777。该产物含有约 13.5wt% 聚合物固体，该产物每摩尔聚合物被接枝约 15 摩尔的琥珀酰亚胺类型单体。如混合物 4 确定的组成使用比较例聚合物 B 但以约 1.65wt% 处理速率进行配制。除比较例聚合物 B 外，混合物 4 也使用约 4.8wt% 比较例聚合物 C、如美国专利 5,523,008 和 5,663,126 描述的含有约 12.5wt% 聚合物固体并具有 8 的 ADT 响应值的基于 VIMA 分散聚合物溶液进行配制。

就发动机油混合物中的接枝聚合物浓度而言，混合物 2 使用 5.7wt% 根据本发明制备的多功能聚合物进行配制。混合物 3 使用 2.74wt% 比较例聚合物 B 进行配制，而混合物 4 使用 1.65wt% 比较例聚合物 B 进行配制。除了比较例聚合物 B 之外，混合物 4 也使用 4.8wt% 比较例聚合物 C 进行配制，使用比较例聚合物 A 配制的混合物 1 没有任何烟灰处理活性成分，即琥珀酰亚胺单体。

表 1 中给出了 4 组混合物组成的 Peugeot XUD11 过滤器发动机测试的结果。

表 1

使用 XUD11 过滤器发动机测试多功能分散聚合物（琥珀酰亚胺/VIMA 化学混合物）和商用琥珀酰亚胺产物之间的性能比较

参数	混合物 1: 具有比较例聚 合物 A 的基础 混合物	混合物 2: 使用实施例 2 产物配制的基 础混合物	混合物 3: 具有比较例聚 合物 B 的基础 混合物 1	混合物 4: 具有比较例聚合物 B 和比较例聚合物 C 的基础混合物 1
%DI 组分	5.17	5.17	5.17	5.17
%接枝聚合物固体	0.72	0.72	0.36	0.72
活性单体组分的 相对浓度	0	1.0	1.07	0.64
运动粘度, cSt@100°C	11.31	11.44	9.45	10.79

在 EOT 时 % 烟灰	1.5(25 小时)	2.89(20 小时)	2.62(21 小时)	2.44(19 小时)
在 EOT 时 % Vis Inc	251	53	43	52
% Vis Inc, 3 % 烟灰		58	55	80

EOT = 测试结束

表 1 中测试结果表明,用如美国专利 5,523,008 和美国专利 5,663,126 所描述的基于 VIMA 的分散聚合物配制的混合物 1 不能悬浮烟灰和控制粘度增加。该结果还显示出含有本发明多功能聚合物的混合物 2 组成在悬浮烟灰和控制粘度增加中表现优异。的确,多功能聚合物的总性能与比较例聚合物 B 相当,但是正如混合物 3 的测试结果所表明的,在悬浮烟灰方面能够显著优于比例较聚合物 B。与混合物 3 相比的混合物 4 的结果表明,当减少烟灰处理聚合物处理速率时,烟灰悬浮性能下降。

序列 VG 发动机测试

为了证实双单体接枝聚合物能够控制沉积物和清漆,制备两种发动机油并使用序列 VG 发动机测试进行检测,正如所注意的,设计测试用来评价油控制沉积物和清漆的能力。

用于测试的两组油使用相同的边界失败 DI (borderline failing DI) (分散剂/抑制剂) 组分。一组油使用如美国专利 5,523,008 和美国专利 5,663,126 所描述的具有 ADT 响应值为 8 的 1-乙烯基咪唑分散聚合物 (“比较例聚合物 C”) 进行混合,另一组使用具有 ADT 响应值为 8 的实施例 3 产物、本发明多功能聚合物进行混合。如表 2 中给出的比较例比较,使用本发明聚合物混合的组成含有少于约 16% 的以接枝 VIMA 形式的活性组分。在表 2 中显示序列 VG 发动机测试的结果。

表 2

多功能分散聚合物 (琥珀酰亚胺/VIMA 化学混合物) 和 VIMA 间的 SEQ. VG 测试性能比较

测试参数	通过极限	比较例 含有比较例聚合物 B 的基础混合物 2	本发明 使用实施例 3 的产物 的基础混合物 2
VIMA 浓度		参考 = 100 %	84 % 参考

平均发动机沉积物		7.8 最小	7.54	8.77
摇臂罩沉积物		8.0 最小	8.76	9.51
油筛堵塞		20% 最大	96%	0
热卡塞环		0	0	0
平均发动机清漆		8.9 最小	8.82	9.16
平均活塞裙部清漆		7.5 最小	7.94	8.15
性能评价			失败	通过

在表 2 中所列的是用于序列 VG 发动机测试中评价的各种测试参数的性能，表示最大或最小值。因此，对于比较例，7.54 的平均发动机沉积物值是失败的结果，因为通过测试的最小要求是 7.8。比较例 8.82 的发动机清漆值与 8.9 最小通过限度相比，也不能满足发动机清漆的通过限度。此外，比较例获得 96% 油筛堵塞，远超过 20% 的最大限度。

表 2 中的结果表明比较例聚合物 B 不能通过序列 VG 测试 (Seq. VG Test)，而本发明的多功能聚合物令人信服的通过测试。