

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C08F 8/44 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780041867.X

[43] 公开日 2009年9月30日

[11] 公开号 CN 101547942A

[22] 申请日 2007.11.6

[21] 申请号 200780041867.X

[30] 优先权

[32] 2006.11.9 [33] US [31] 11/557, 986

[86] 国际申请 PCT/US2007/083693 2007.11.6

[87] 国际公布 WO2008/060888 英 2008.5.22

[85] 进入国家阶段日期 2009.5.11

[71] 申请人 卢布里佐尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 D·J·莫尔顿 P·R·斯蒂文森

D·德福特 J·S·维拉多

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书2页 说明书23页

[54] 发明名称

聚烯烃取代胺化合物的季铵盐

[57] 摘要

由(a)具有至少一个叔氨基的聚烯烃取代胺，  
和(b)适合将所述叔氨基转化为季氮的季化剂的反应产物制得的季铵盐清净剂，以及这种季铵盐清净剂在燃料组合物中减小进气阀沉积的用途。

1. 一种含季铵盐的组合物，其包含下列组分的反应产物：
  - a. 具有至少一个叔氨基的聚烯烃取代胺，和
  - b. 适合将所述叔氨基转化为季氮的季化剂。
2. 权利要求1的组合物，其中季化剂选自硫酸二烷基酯、烷基卤、烃基取代的碳酸酯、与酸组合的烃基环氧化物、及其混合物。
3. 权利要求1的组合物，其中聚烯烃取代胺的数均分子量为约500至约3000。
4. 权利要求1的组合物，其中聚烯烃取代胺的聚烯烃取代基源自聚异丁烯。
5. 权利要求1的组合物，还包含在室温下是液体的燃料。
6. 权利要求1的组合物，还包含流化剂。
7. 权利要求1的组合物，还包含润滑粘度的油。
8. 权利要求7的组合物，还包含选自下组的组分：金属减活剂、权利要求1中那些以外的清净剂、分散剂、粘度改进剂、摩擦改进剂、分散剂粘度改进剂、极压剂、抗磨剂、抗氧化剂、缓蚀剂、泡沫抑制剂、破乳剂、倾点下降剂、密封溶胀剂、蜡控制聚合物、结垢抑制剂、气体水合物抑制剂、及其混合物。
9. 权利要求8的组合物，其中所述组分是过碱性含金属清净剂、二烷基二硫代磷酸锌、或其混合物。
10. 一种为内燃机提供燃料的方法，包括：
  - A. 向所述内燃机提供：
    - i. 室温下是液体的燃料；和
    - ii. 包含下列组分的反应产物的季铵盐：
      - a. 具有至少一个叔氨基的聚烯烃取代胺，和
      - b. 适合将所述叔氨基转化为季氮的季化剂。
11. 权利要求10的方法，其中季化剂选自硫酸二烷基酯、烷基卤、烃

基取代的碳酸酯、与酸组合的烃基环氧化物、或其混合物。

12. 一种润滑内燃机的方法，包括：

A. 向所述内燃机的曲轴箱提供：

i. 润滑粘度的油；和

ii. 包含下列组分的反应产物的季铵盐：

a. 具有至少一个叔氨基的聚烯烃取代胺，和

b. 适合将所述叔氨基转化为季氮的季化剂。

13. 权利要求 12 的方法，其中季化剂选自硫酸二烷基酯、烷基卤、烃基取代的碳酸酯、与酸组合的烃基环氧化物、及其混合物。

14. 一种组合物，其包含 (i) 微粒固体、(ii) 有机介质和 (iii) 季铵盐，该季铵盐包含下列组分的反应产物：

a. 具有至少一个叔氨基的聚烯烃取代胺，和

b. 适合将所述叔氨基转化为季氮的季化剂。

15. 权利要求 14 的组合物，其中有机介质是有机液体或塑料材料。

16. 权利要求 15 的组合物，其中有机液体包含基于总有机液体至少 0.1 wt% 的极性有机液体。

17. 权利要求 14 的组合物，其中微粒固体是颜料。

18. 一种漆或油墨组合物，其包含微粒固体、有机液体、粘结剂和季铵盐，所述季铵盐包含下列组分的反应产物：

a. 具有至少一个叔氨基的聚烯烃取代胺，和

b. 适合将所述叔氨基转化为季氮的季化剂。

19. 一种研磨基料，其包含微粒固体、有机液体和季铵盐，所述季铵盐包含下列组分的反应产物：

a. 具有至少一个叔氨基的聚烯烃取代胺，和

b. 适合将所述叔氨基转化为季氮的季化剂。

## 聚烯烃取代胺化化合物的季铵盐

### 发明背景

本发明涉及季铵盐清净剂，以及这种季铵盐清净剂在燃料组合物中减小进气阀沉积并移去或清除进气阀上已有沉积物的用途；以及该季铵盐在介质如油墨、涂料、研磨基料、塑料和漆中的用途。

已知液体燃料包含可以在发动机运行过程中变质并形成沉积物的组分。这些沉积物可以导致燃料不完全燃烧，从而造成更高的排放和更差的燃料经济性。燃料添加剂如清净剂是液体燃料中帮助控制沉积形成或使其最少的公知添加剂。随着发动机的动力学性能和机械性能持续发展，对燃料的要求必须要赶上这些发动机的进步。例如，当今的发动机具有喷射系统，该系统的容限较小并且在较高压力下运行以强化燃料喷雾到压缩或燃烧室中。在这些新发动机中沉积防止和沉积减少对于当今发动机的最佳操作而言已经变得关键。燃料添加剂技术如清净剂的发展已经使得燃料可赶上这些发动机的发展。因此，需要能够在液体燃料中提供可接受的性能来促进当今发动机最佳操作的清净剂。

US 5,000,792 公开了可通过 2 份聚羟基羧酸与 1 份二亚烷基三胺反应得到的聚酯胺清净剂。

US 4,171,959 公开了含琥珀酰亚胺季铵盐的发动机燃料组合物。该季铵盐具有卤离子、磺酸根或羧酸根反离子。

US 4,338,206 和 US 4,326,973 公开了含琥珀酰亚胺季铵盐的燃料组合物，其中铵离子是杂环芳族（吡啶鎓离子）。

US 4,108,858 公开了含被吡啶鎓盐盐化的 Mw 为 800 至 1400 的 C2 至 C4 聚烯烃的燃料或润滑油组合物。

US 5,254,138 公开了含聚烷基琥珀酸酐与聚氨基羟烷基季铵盐的反应

产物的燃料组合物。

US 4,056,531 公开了含 Mw 为 350 至 3000 的烃键接到三亚乙基二胺的季铵盐的润滑油或燃料。该季铵盐反离子选自卤离子、磷酸根、烷基磷酸根、二烷基磷酸根、硼酸根、烷基硼酸根、亚硝酸根、硝酸根、碳酸根、碳酸氢根、链烷酸根和 O,O-二烷基二硫代磷酸根。

US 4,253,980 和 US 4,306,070 公开了含酯-内酯的季铵盐的燃料组合物。

US 3,778,371 公开了含 Mw 为 350 至 3000 的烃的季铵盐的润滑油或燃料,该季铵的其它基团选自 C1 至 C20 烷基、C2 至 C8 羟烷基、C2 至 C20 烯基或环状基团。

因此本发明通过减少、控制沉积物形成和使其最少来促进最佳的发动机操作,即增加燃料经济性,车辆的可驾驶性更好,排放物减少并且发动机维修更少。

许多制剂如油墨、漆、研磨基料和塑料材料需要有效的分散剂来将微粒固体均匀分散在有机介质中。有机介质可以在极性至非极性有机介质范围中。含碱性端基的分散剂如聚(低级亚烷基)亚胺链是公知的并且一般通过聚亚胺与含酸端基的聚酯链反应制得,该反应得到酰胺和盐的混合物形式。但是,许多这些分散剂对于粘度和稳定性的表现有限,当将其混入印刷油墨或漆中时得到流动性差的油墨和漆。因此,需要能够提供可接受流动性并具有稳定性的分散剂。

US 5,721,358 公开了使用源自非盐化琥珀酰亚胺分散剂的分散剂制备酞菁铜的方法。所述琥珀酰亚胺分散剂源自亚烷基胺与聚异丁烯琥珀酸酐。

申请 US 2003/0213410 公开了含具有至少一个羧基的聚合物或其盐和至少一种偶联剂的聚合物改性颜料。该聚合物包括已与酰化剂如乙酸酐或琥珀酸酐反应的多胺的衍生物。

GB 1,373,660 公开了可通过聚羟基羧酸与二胺特别是亚烷基二胺及其盐反应得到的聚酯胺分散剂。

因此有利的是具有当将其混入油墨、涂料、研磨基料、塑料和漆中得到流动性可接受的油墨、涂料、研磨基料、塑料或漆性能的可接受分散剂。

### 发明内容

对于本申请，本文所公开的反应产物根据应用领域可以称作清净剂或分散剂。例如，在燃料和/或润滑剂添加剂领域中，术语“清净剂”可以指能够保持发动机部件清洁的添加剂，而在油墨、涂料、研磨基料、塑料和漆的领域中，术语“分散剂”可以指用于使微粒固体均匀分散在有机介质中的添加剂。

本发明提供一种含季铵盐的组合物，其包含下列组分的反应产物：

- a. 具有至少一个叔氨基的聚烯烃取代胺，和
- b. 适合将所述叔氨基转化为季铵的季化剂。

本发明还提供一种为内燃机提供燃料的方法，包括：

A. 向所述内燃机提供：

- i. 室温下是液体的燃料；和
- ii. 包含下列组分的反应产物的季铵盐：
  - a. 具有至少一个叔氨基的聚烯烃取代胺，和
  - b. 适合将所述叔氨基转化为季铵的季化剂。

本发明还提供一种润滑内燃机的方法，包括：

A. 向所述内燃机的曲轴箱提供：

- i. 润滑粘度的油；和
- ii. 包含下列组分的反应产物的季铵盐：
  - a. 具有至少一个叔氨基的聚烯烃取代胺，和
  - b. 适合将所述叔氨基转化为季铵的季化剂。

本发明还提供一种组合物，其包含 (i) 微粒固体、(ii) 有机介质和 (iii) 季铵盐，该季铵盐包含下列组分的反应产物：

- a. 具有至少一个叔氨基的聚烯烃取代胺，和

b. 适合将所述叔氨基转化为季氮的季化剂。

本发明还提供一种漆或油墨组合物，其包含微粒固体、有机液体、粘结剂和季铵盐，该季铵盐包含下列组分的反应产物：

a. 具有至少一个叔氨基的聚烯烃取代胺，和

b. 适合将所述叔氨基转化为季氮的季化剂。

本发明还提供一种研磨基料，其包含微粒固体、有机液体和季铵盐，该季铵盐包含下列组分的反应产物：

a. 具有至少一个叔氨基的聚烯烃取代胺，和

b. 适合将所述叔氨基转化为季氮的季化剂。

### 发明详述

以下通过非限制性的说明描述各种优选的特征和实施方案。

### 本发明领域

本发明涉及季铵盐，含该季铵盐的燃料组合物，以及用该燃料组合物操作内燃机的方法。本发明的组合物和方法减少、控制发动机中沉积物形成和使其最少，这减少燃料消耗，促进可驾驶性和车辆维护，并减少排放物，使得能够进行最佳发动机操作。

### 燃料

本发明的组合物可以包含在室温下是液体并且适用于为发动机提供燃料的燃料。该燃料在环境条件例如室温（20 至 30℃）下通常是液体。该燃料可以是烃燃料、非烃燃料或其混合物。烃燃料可以是石油馏分，包括 ASTM 规范 D4814 定义的汽油或 ASTM 规范 D975 定义的柴油燃料。在本发明的一个实施方案中，该燃料是汽油；在其它实施方案中，该燃料是含铅汽油或不含铅汽油。在本发明的另一实施方案中，该燃料是柴油燃料。烃燃料可以通过气至液工艺制得的烃，包括例如通过例如费-托工艺制得的烃。非烃燃料可以是含氧组合物，经常被称为含氧物，包括醇、醚、酮、

羧酸的酯、硝基烷烃或它们的混合物。非烃燃料可以包括，例如甲醇、乙醇、甲基叔丁基醚、甲基乙基酮、酯交换的油和/或从植物和动物得到的脂肪如油菜籽甲酯和大豆甲酯以及硝基甲烷。在本发明的若干实施方案中，该燃料的含氧量可以为 1 wt%、或 10 wt%、或 50 wt%或高达 85 wt%。烃和非烃燃料的混合物可以包括例如汽油和甲醇和/或乙醇、柴油燃料和乙醇、以及柴油燃料和酯交换的植物油如油菜籽甲酯。在本发明的一个实施方案中，该液体燃料可以是水在烃燃料、非烃燃料或其混合物中的乳液。在本发明的若干实施方案中，该燃料的硫含量按重量计可以为 5000 ppm 或更低，1000 ppm 或更低，300 ppm 或更低，200 ppm 或更低，30 ppm 或更低，或 10 ppm 或更低。在另一实施方案中，该燃料的硫含量按重量计可为 1-100ppm。在一个实施方案中，燃料可包含 0 ppm 至 1000 ppm，或 0 ppm 至 500 ppm，或 0 ppm 至 100 ppm，或 0 ppm 至 50 ppm，或 0 ppm 至 25 ppm，或 0 ppm 至 10 ppm，或 0 ppm 至 5 ppm 的碱金属、碱土金属、过渡金属或其混合物。在一个实施方案中，1 至 10 重量 ppm 的碱金属、碱土金属、过渡金属或其混合物。本领域已知含碱金属、碱土金属、过渡金属或其混合物的燃料更趋于形成沉积物并因此弄污或堵塞喷射器。本发明的燃料可以以一般大于 50 wt%的主要量存在于燃料组合物中，在其它实施方案中以大于 90 wt%存在，以大于 95 wt%存在，以大于 99.5 wt%存在，或以大于 99.8 wt%存在。

### 季铵盐

本发明的组合物包含季铵盐，该季铵盐包含下列组分的反应产物：(a) 具有至少一个叔氨基的聚烯烃取代胺，和 (b) 适合将所述叔氨基转化为季铵的季化剂，其中季化剂选自硫酸二烷基酯、烷基卤、烃基取代碳酸酯；与酸组合的烃基环氧化物或其混合物。

季铵盐的实例及其制备方法在下面专利中有描述：US 4,253,980、US 3,778,371、US 4,171,959、US 4,326,973、US 4,338,206 和 US 5,254,138，这些专利通过引用并入本文。



## 聚烯烃取代胺

本发明中具有至少一个叔氨基的聚烯烃取代胺可以源自烯烃聚合物和胺如氨、单胺、多胺或其混合物。它们可以由各种方法例如下文所述的那些来制备。

一种制备聚烯烃取代胺的方法包括将卤化烯烃聚合物与胺反应，如美国专利 3,275,554、3,438,757、3,454,555、3,565,804、3,755,433 和 3,822,289 中所公开的。

另一制备聚烯烃取代胺的方法包括将加氢甲酰化烯烃与多胺反应，并将反应产物氢化，如美国专利 5,567,845 和 5,496,383 中所公开的。

另一制备聚烯烃取代胺的方法包括使用或不使用催化剂下借助常规环氧化剂将聚烯烃转化为相应的环氧化物，并将该环氧化物通过与氨或胺在还原性胺化的条件下反应转化为聚烯烃取代胺，如美国专利 5,350,429 中所公开的。

另一制备聚烯烃取代胺的方法包括将通过胺与腈反应制得的  $\beta$ -氨基腈氢化，如美国专利 5,492,641 中所公开的。

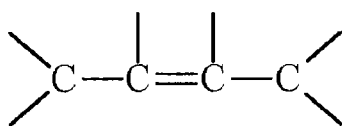
另一制备聚烯烃取代胺的方法包括在 CO 和 H<sub>2</sub> 存在下于升高的温度和压力下用催化剂如铑或钴将聚丁烯或聚异丁烯加氢甲酰化，如美国专利 4,832,702 中所公开的。

上述聚烯烃取代胺的制备方法仅用于举例说明，并非穷举。本发明中聚烯烃取代胺的范围并不限于以上所公开的制备方法。

在一个实施方案中，用于制备本发明中聚烯烃取代胺的烯烃聚合物源自烯烃聚合物。该烯烃聚合物可以包括具有 2 至约 16 个碳原子，在另一实施方案中 2 至约 6 个碳原子，在又一实施方案中 2 至约 4 个碳原子的可聚合烯烃单体的均聚物和互聚物。所述互聚物是其中两种或更多种烯烃单体根据公知常规程序共聚从而形成在其结构中具有源自所述烯烃单体中每一种的单元的聚烯烃的那些。因而本文所用的“互聚物”包括二元共聚物、三元共聚物和四元共聚物。如对本领域技术人员显而易见的，由其得到聚烯烃取代胺的聚烯烃往往常规称作“聚烯”。

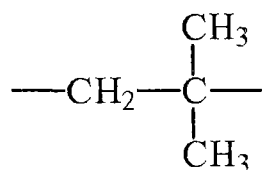
由其得到烯烃聚合物的烯烃单体包括特征在于存在一个或多个烯属不饱和基团（即， $>C=C<$ ）的可聚合烯烃单体，即它们是单烯属单体如乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯（2-甲基-1-丁烯）、1-辛烯，或多烯属单体（通常二烯烃单体）如 1,3-丁二烯和异戊二烯。

烯烃单体通常是可聚合端烯烃，即特征在于在其结构中存在基团  $>C=CH_2$  的烯烃。但是特征在于在其结构中存在如下基团的可聚合内烯烃单体也可以用于形成该聚烯烃。



可以用于根据常规公知的聚合技术制备聚烯烃的端烯烃单体和内烯烃单体的特定实例包括：乙烯；丙烯；丁烯，包括 1-丁烯、2-丁烯和异丁烯，1-戊烯；1-己烯；1-庚烯；1-辛烯；1-壬烯；1-癸烯；2-戊烯；丙烯四聚体；二异丁烯；异丁烯三聚体；1,2-丁二烯；1,3-丁二烯；1,2-戊二烯；1,3-戊二烯；1,4-戊二烯；异戊二烯；1,5-己二烯；2-甲基-5-丙基-1-己烯；3-戊烯；4-辛烯和 3,3-二甲基-1-戊烯。

在一个实施方案中，该烯烃聚合物通过在路易斯酸催化剂如三氯化铝或三氟化硼的存在下，将丁烯含量为约 35 至约 75 wt% 和异丁烯含量为约 30 至约 60 wt% 的  $C_4$  精炼厂料流聚合得到。这些聚丁烯通常包含主要的（大于总重复单元的约 80%）下面结构的异丁烯重复单元：



在另一实施方案中，聚烯烃取代胺的聚烯烃取代基源自聚异丁烯。

在一个实施方案中，可用于制备聚烯烃取代胺的胺包括氨、单胺、多胺或其混合物，包括不同单胺的混合物、不同多胺的混合物、单胺和多胺（包括二胺）的混合物。所述胺包括脂族胺、芳族胺、杂环胺和碳环胺。

所述单胺和多胺的特征在于其结构中存在至少一个  $H-N<$  基团。因此，它们具有至少一个伯胺基团（例如  $H_2N-$ ）或仲胺基团（例如  $H-N<$ ）。所

述胺可以是脂族、环脂族、芳族或杂环的。

单胺一般被具有 1 至约 50 个碳原子的烃基取代。这些烃基可以是脂族的，不含炔属不饱和基，并且包含 1 至约 30 个碳原子。含 1 至约 30 个碳原子的饱和脂族烃基特别优选。

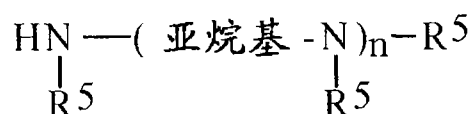
在一个实施方案中，单胺可以用式  $\text{HNR}^1\text{R}^2$  表示，其中  $\text{R}^1$  是具有至多约 30 个碳原子的烃基， $\text{R}^2$  是氢或具有至多约 30 个碳原子的烃基。合适单胺的实例包括甲胺、乙胺、二乙胺、2-乙基己胺、二(2-乙基己基)胺、正丁胺、二正丁胺、烯丙基胺、异丁胺、椰油胺、硬脂胺、月桂胺、甲基月桂胺和油基胺。

芳族单胺包括其中芳环结构的碳原子直接与胺的氮原子连接的那些单胺。芳环通常是单环芳环（即由苯得到的），但可以包括稠合芳环，特别是由萘得到的那些。芳族单胺的实例包括：苯胺、二(对甲基苯基)胺、萘胺和 N-(正丁基)苯胺。脂族取代、环脂族取代和杂环取代的芳族单胺的实例分别包括：对十二烷基苯胺、环己基取代萘胺和噻吩基取代苯胺。

羟胺也包括在适用的一类单胺中。这种化合物是前述单胺的羟基烃基取代的类似物。在一个实施方案中，羟基单胺可以由式  $\text{HNR}^3\text{R}^4$  表示，其中  $\text{R}^3$  是具有至多约 30 个碳原子，在一个实施方案中至多约 10 个碳原子的羟基取代烷基， $\text{R}^4$  是具有至多约 30 个碳原子的羟基取代烷基、氢或具有至多约 10 个碳原子的烃基。羟基取代单胺的实例包括乙醇胺、二-3-丙醇胺、4-羟基丁胺、二乙醇胺和 N-甲基-2-羟基丙胺。

在另一实施方案中，聚烯烃取代胺中的胺可以是多胺。该多胺可以是脂族、环脂族、芳族或杂环的。多胺的实例包括：亚烷基多胺、含羟基的多胺、芳基多胺和杂环多胺。

所述亚烷基多胺包括下式所示的那些：



其中  $n$  为 1 至约 10，在一个实施方案中为 2 至约 7，在一个实施方案中为 2 至约 5，并且“亚烷基”具有 1 至约 10 个碳原子，在一个实施方案中 2

至约 6 个碳原子，在一个实施方案中 2 至约 4 个碳原子。R<sup>5</sup> 独立地是氢，具有至多约 30 个碳原子的脂族基团、羟基或胺取代的脂族基团。通常 R<sup>5</sup> 是 H 或低级烷基（具有 1 至约 5 个碳原子的烷基），最通常是 H。这种亚烷基多胺包括：亚甲基多胺、亚乙基多胺、亚丁基多胺、亚丙基多胺、亚戊基多胺、亚己基多胺和亚庚基多胺。这种胺的更高级同系物和相关氨基烷基取代的哌嗪也包括在内。

适用于制备本发明中聚烯烃取代胺的特定亚烷基多胺包括：乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、亚丙基二胺、3-二甲基氨基丙胺、三亚甲基二胺、六亚甲基二胺、十亚甲基二胺、八亚甲基二胺、二(七亚甲基)三胺、三亚丙基四胺、五亚乙基六胺、二(三亚甲基)三胺、N-(2-氨基乙基)哌嗪和 1,4-双(2-氨基乙基)哌嗪。

亚乙基多胺，例如上述的那些因其成本和有效性而特别适用。这种多胺详细描述在 *Encyclopedia of Chemical Technology*, 第 2 版, Kirk 和 Othemer, 第 7 卷, 第 27- 39 页, Interscience Publishers, John Wiley and Sons 分部, 1965 的题为 "Diamines and Higher Amines" 中。这种化合物最适宜通过氯化亚烷基与氨反应或通过亚乙基亚胺(ethylene imine)与开环剂如氨反应制得。这些反应生成亚烷基多胺的稍微复杂的混合物，包括环状缩合产物如哌嗪。

其它适用类型的多胺混合物是通过汽提上述多胺混合物而余下往往称作“多胺塔底物”作为残余物而得到的那些。一般地，亚烷基多胺塔底物的特征可以在于具有少于 2 wt%，通常少于 1 wt% 的在低于约 200°C 下沸腾的物质。从 Dow Chemical Company of Freeport, Texas 得到称作 "E-100" 的这种亚乙基多胺塔底物的典型样品在 15.6°C 下的比重为 1.0168，氮百分数为 33.15% 和在 40°C 下的粘度为 121 厘沲。这种样品的气相色谱分析是包含约 0.93 wt% “轻质物质”（最可能是 DETA）、0.72 wt% TETA、21.74 wt% 四亚乙基五胺和 76.61 wt% 五亚乙基六胺和更高级物质。这些亚烷基多胺塔底物包含环状缩合产物如哌嗪和二亚乙基三胺、三亚乙基四胺等的更高级类似物。

含羟基的多胺可以包括：氮原子上具有一个或多个羟烷基取代基的羟烷基亚烷基多胺。这种多胺可以通过将上述亚烷基多胺与一种或多种环氧烷（例如环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷）反应制得。也可以使用类似的环氧烷-链烷醇胺反应产物，如通过伯、仲或叔链烷醇胺与环氧乙烷、环氧丙烷或更高级环氧化物按 1:1 至 1:2 摩尔比反应制得的产物。本领域技术人员已知实施这种反应的反应物比例和温度。

在一个实施方案中，羟烷基取代的亚烷基多胺可以是其中羟烷基是低级羟烷基（即具有少于 8 个碳原子）的那些。这种羟烷基取代的多胺实例包括：N-(2-羟乙基)乙二胺（也称作 2-(2-氨基乙基氨基)乙醇）、N,N-双(2-羟乙基)乙二胺、1-(2-羟乙基)哌嗪、单羟丙基取代的二亚乙基三胺、二羟丙基取代的四亚乙基五胺和 N-(3-羟丁基)四亚甲基二胺。

芳基多胺类似于上述芳族单胺，不同之处在于其结构中存在其它氨基。芳基多胺的实例包括：N,N'-二正丁基对苯二胺和双(对氨基苯基)甲烷。

杂环单胺和多胺可以包括：氮杂环丙烷类、氮杂环丁烷类、氮杂环戊烷类、吡啶类、吡咯类、吲哚类、哌啶类、咪唑类、哌嗪类、异吲哚类、嘌呤类、吗啉类、硫代吗啉类、N-氨基烷基吗啉类、N-氨基烷基硫代吗啉类、N-氨基烷基哌嗪类、N,N'-二氨基烷基哌嗪类、吡啶因类、吡辛因类、吡壬因类、吡癸因类和上述这些杂环胺中每一种的四氢、二氢和全氢衍生物以及这些杂环胺中两种或更多种的混合物。典型的杂环胺是杂环中仅含氮、氧和/或硫的饱和 5 员和 6 员杂环胺，特别是哌啶类、哌嗪类、硫代吗啉类、吗啉类、吡咯烷类等。哌啶、氨基烷基取代的哌啶、哌嗪、氨基烷基取代的哌嗪、吗啉、氨基烷基取代的吗啉、吡咯烷、氨基烷基取代的吡咯烷特别优选。通常氨基烷基取代基取代在构成杂环部分的氮原子上。这种杂环胺的特定实例包括：N-氨基丙基吗啉、N-氨基乙基哌嗪和 N,N'-二氨基乙基哌嗪。羟基杂环多胺也适用，实例包括：N-(2-羟乙基)环己胺、3-羟基环戊胺、对羟基苯胺和 N-羟乙基哌嗪。

聚烯烃取代胺的实例可以包括：聚(丙烯)胺、聚(丁烯)胺、N,N-二甲基聚异丁烯胺、N-聚丁烯吗啉、N-聚(丁烯)乙二胺、N-聚(丙烯)三亚甲基二胺、

N-聚(丁烯)二亚乙基三胺、N',N'-聚(丁烯)四亚乙基五胺和 N,N-二甲基-N'-聚(丙烯)-1,3-丙二胺。

聚烯烃取代胺的数均分子量可以为约 500 至约 5000, 或约 500 至约 3000, 在一个实施方案中为约 1000 至约 1500。

以上是仲胺或伯胺的任一种聚烯烃取代胺可以利用烷基化剂烷基化成叔胺, 这种烷基化剂下文也称作季化剂, 例如硫酸二烷基酯、烷基卤、烃基取代的碳酸酯、与酸组合的烃基环氧化物及其混合物。当使用某些季化剂如烷基卤或硫酸二烷基酯时, 可能必须提供像碳酸钠或氢氧化钠之类的碱或碱性试剂以使所述胺在烷基化之后从其质子化盐中释放出, 得到游离的叔胺。伯胺需要 2 当量烷基化剂和 2 当量碱以得到叔胺。在一个实施方案中, 伯胺的烷基化往往可以通过 4 个连续步骤来完成, 首先用烷基化处理, 第二步用碱处理, 接着, 重复这两个步骤。在另一实施方案中, 伯胺的烷基化可以在 1 个步骤中完成, 例如在过量非均相碱如碳酸钠的存在下使用 2 摩尔烷基卤来完成。多胺的完全烷基化可以使用其量等于或多于该胺的氮上的氢当量的烷基化剂和过量的碱以类似方式完成。在一个实施方案中, 在季铵化之前将多胺部分烷基化成叔胺。

在另一实施方案中, 也可以使用环氧化物将伯胺和仲胺烷基化成叔胺。与使用烷基卤不同, 当使用环氧化物时不需要进行碱处理以得到游离胺。通常, 当使用环氧化物将胺烷基化时, 要使用至少 1 摩尔环氧化物/胺上的氢原子(例如简单的伯胺如 R-NH<sub>2</sub> 需要 2 摩尔环氧化物)。在用环氧化物烷基化成叔胺中, 既不需要另外的酸也不需要另外的碱。

### 季化剂

本发明的组合物包含适合将叔氨基转化为季氮的季化剂, 其中该季化剂选自硫酸二烷基酯、烷基卤、烃基取代的碳酸酯、与酸组合的烃基环氧化物及其混合物。当聚烯烃取代胺单独包含伯氨基或仲氨基时, 必须如上述将该伯氨基或仲氨基中的至少一个烷基化成叔氨基。

在一个实施方案中, 伯胺和仲胺或与叔胺的混合物可以完全或部分烷

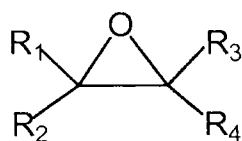
基化成叔胺，并进一步在一步中全部烷基化成季铵盐。在该步骤中，必须适当考虑氮上的氢并提供所需的碱或酸（例如烷基化成叔胺需要除去（中和）该烷基化产物的氢（质子））。使用烷基化剂如烷基卤或硫酸二烷基酯，伯胺或仲胺的烷基化产物是质子化盐，需要碱源来释放所述胺，并继续用这些试剂将叔胺烷基化成季铵盐，产物是季铵卤化戊或季铵硫酸单甲酯。作为对比，环氧化物作为烷基化剂既完成烷基化，又完成中和，以致中间烷基化产物已经是游离胺。为继续用环氧化物生成季铵盐，有必要提供当量酸以为羟基提供质子和为该盐提供反阴离子。

在一个实施方案中，季化剂可以包括：卤化物如氯化物、碘化物或溴化物，氢氧化物，磺酸酯，硫酸烷基酯如硫酸二甲酯，磺内酯，磷酸酯，磷酸 C<sub>1-12</sub> 烷基酯，磷酸二 C<sub>1-12</sub> 烷基酯，硼酸酯，硼酸 C<sub>1-12</sub> 烷基酯，亚硝酸酯，硝酸酯，碳酸酯，碳酸氢酯，链烷醇酯，O,O-二 C<sub>1-12</sub> 烷基二硫代磷酸酯，或其混合物。

在一个实施方案中，季化剂可以源自硫酸二烷基酯如硫酸二甲酯，N-氧化物，磺内酯如丙烷磺内酯和丁烷磺内酯，烷基或芳烷基卤如甲基和乙基氯、溴或碘或苄基氯，以及烃基（或烷基）取代的碳酸酯。如果烷基卤是苄基氯，则芳环还任选被烷基或烯基取代。

烃基取代的碳酸酯中的烃基（或烷基）可以每个基团包含 1 至 50，1 至 20，1 至 10，或 1 至 5 个碳原子。在一个实施方案中，烃基取代的碳酸酯包含可以相同或不同的 2 个烃基。合适烃基取代的碳酸酯的实例包括碳酸二甲酯或二乙酯。

在另一实施方案中，季化剂可以是如下式所示的与酸组合的烃基环氧化物：



(IX)

其中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 可以独立为 H 或 C<sub>1-50</sub> 烃基。

烃基环氧化物的实例可以包括：氧化苯乙烯、环氧乙烷、环氧丙烷、

环氧丁烷、氧化均二苯乙烯和 C<sub>2-50</sub> 环氧化物。

### 流化剂

本发明的组合物还可以包含流化剂。

在一个实施方案中，流化剂可以是聚醚胺，其可以由式  $R[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{R}^1)]_n\text{A}$  表示，其中 R 是烃基，R<sup>1</sup> 选自氢、具有 1 至 16 个碳原子的烃基及其混合，n 为 2 至约 50 的数，A 选自  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^2\text{R}^2$  和  $-\text{NR}^3\text{R}^3$ ，其中各 R<sup>2</sup> 独立地是氢或烃基，各 R<sup>3</sup> 独立地是氢、烃基或  $-\text{[R}^4\text{N}(\text{R}^5)]_p\text{R}^6$ ，其中 R<sup>4</sup> 是 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 亚烷基，R<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 独立地是氢或烃基，p 为 1-7 的数。这些聚醚胺可以通过首先用环氧烷、环氧烷的混合物或用若干种(依次的)环氧烷与醇或烷基酚按羟基化合物与环氧烷的摩尔比为 1:2-50 进行缩合形成聚醚中间体来制得。美国专利 5,094,667 提供了制备聚醚中间体的反应条件，其公开内容通过引用并入本文。所述醇是，在一个实施方案中具有 1 至 30 个碳原子，在另一实施方案中具有 6 至 20 个碳原子，在又一实施方案中具有 10 至 16 个碳原子的线性或带支链醇。所述烷基酚中的烷基可以具有 1 至 30 个碳原子，在另一实施方案中具有 10 至 20 个碳原子。环氧烷的实例包括环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷。该聚醚中间体中环氧烷单元的数目可以是 10-35 或 18-27。该聚醚中间体可以通过用氨、胺或多胺胺化形成其中 A 是  $-\text{NR}^3\text{R}^3$  类型的聚醚胺，从而该中间体转化为聚醚胺。已公开的专利申请 EP310875 提供了这种胺化反应的反应条件，其公开内容通过引用并入本文。作为选择，该聚醚中间体还可以通过与丙烯腈反应，接着氢化转化为其中 A 是  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^2\text{R}^2$  类型的聚醚胺。美国专利 5,094,667 提供了这种氰基乙基化和随后氢化的反应条件，其公开内容通过引用并入本文。其中 A 是  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  的聚醚胺通常优选。聚醚胺的可商购实例是 Chevron 的 Techron® 系列和 Huntsman 的 Jeffamine® 系列。

在另一实施方案中，流化剂可以是聚醚，可由式  $\text{R}^7\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^8)\text{O}]_q\text{H}$  表示，其中 R<sup>7</sup> 是烃基，R<sup>8</sup> 选自氢、具有 1 至 16 个碳原子的烃基及其混合，

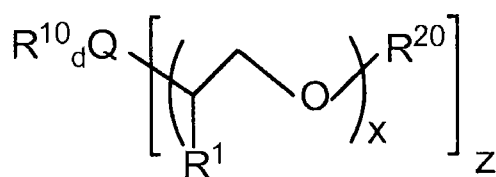


q 为 2 至约 50 的数。制备的反应条件以及聚醚的各种实施方案在以上聚醚胺部分中关于聚醚中间体的说明中给出。聚醚的可商购实例是 Lyondell ND® 系列。其它合适的聚醚也可从 Dow Chemicals, Huntsman 和 ICI 购买。

在又一实施方案中，流化剂可以是如美国专利 No. 5,503,644 中所述的烃基末端的聚(氧化烯)氨基甲酸酯。

在又一实施方案中，流化剂可以是烷氧基化物，该烷氧基化物可以包括：(i) 含 2 个或多个末端酯基的聚醚；(ii) 含 1 个或多个酯基和 1 个或多个末端醚基的聚醚；或(iii)含 1 个或多个酯基和 1 个或多个末端氨基的聚醚，其中“末端...基”是指位于从聚合物端部开始 5 个相连的碳或氧原子以内的基团。相连是指聚合物或端基中连接的碳和氧原子的总体。

烷氧基化物可以由下式表示：



其中  $\text{R}^{10}$  是 H、TC(O)-或  $\text{C}_{1-36}$  烃基，T 是不含松香酸的脂肪酸或牛油脂肪酸中  $\text{C}_{1-36}$  脂肪酸烃基混合； $\text{R}^{20}$  是 H、A、WC(O)-或其混合，A 选自  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^2\text{R}^2$  和  $-\text{NR}^3\text{R}^3$ ，其中各  $\text{R}^2$  独立地是氢或烃基，各  $\text{R}^3$  独立地是氢、烃基或  $-\text{[R}^4\text{N(R}^5)]_p\text{R}^6$ ，其中  $\text{R}^4$  是  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$  亚烷基， $\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  独立地是氢或烃基，p 为 1-7 的数，W 是  $\text{C}_{1-36}$  烃基； $\text{R}^1$  选自氢、具有 1 至 16 个碳原子的烃基；X 是 1 至 36 的整数；Z 是 1 至 3 的整数；Q 可以是 O 或 N；前提是如果 Q 是 N，则 d 可以是 0 至 2 的整数，Z 是整数 3-d；如果 Q 是 O，则 d 可以是 0 至 1 的整数，Z 是整数 2-d；如果 Q 是 O 且  $\text{R}^1$  是  $\text{C}_{1-36}$  烃基，则  $\text{R}^2$  是 WC(O)-。

烷氧基化物的实例可以包括： $\text{C}_{12-15}$  醇引发的聚环氧丙烷(22-24) 醚胺、Bayer ACTACLEAR ND21-A™ ( $\text{C}_{12-15}$  醇引发的聚环氧丙烷(22-24) 醚-醇)、牛油脂肪酸引发的聚环氧丙烷(22-24) 醚-醇、丁醇引发的聚环氧丙烷(23-25)醚-牛油脂肪酸酯、甘油二油酸酯引发的聚环氧丙烷 (23-25)醚-醇、

丙二醇引发的聚环氧丙烷(33-34)醚-牛油脂肪酸酯、牛油脂肪酸引发的聚环氧丙烷(22-24)醚-醇)、和 C<sub>12-15</sub> 醇引发的聚环氧丙烷(22-24)醚-牛油脂肪酸酯。

这些烷氧基化物可以由脂肪酸如牛油脂肪酸(TOFA), 即主要是油酸和亚油酸并包含残余树脂酸的脂肪酸混合物或牛油酸(即主要是硬脂酸、棕榈酸和油酸的脂肪酸混合物)与醇封端的聚醚如聚丙二醇在酸性催化剂, 通常是甲烷磺酸的存在下反应制得。这些烷氧基化物还可以由甘油二油酸酯与环氧丙烷在催化剂的存在下反应制得。

### 润滑粘度的油

本发明的组合物可以包含润滑粘度的油。润滑粘度的油包括润滑粘度的天然油或合成油、由加氢裂化、加氢、加氢精制、未精炼、精炼和再精炼的油, 或它们的混合物。在一个实施方案中, 润滑粘度的油是分散剂和/或其它性能添加剂的载液。

天然油包括动物油、植物油、矿物油或其混合物。合成油包括烃油、硅基油、含磷酸的液态酯。合成油可以通过费-托反应生成, 并通常可以是加氢异构化的费-托烃或石蜡。

润滑粘度的油也可以按美国石油协会(API)基础油相互交换性指南(American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guidelines)定义。润滑粘度的油在一个实施方案中包括 API I、II、III、IV、V 类或其混合物, 在另一实施方案中包括 API I、II、III 类或其混合物。

### 其它

本发明组合物任选包含一种或多种另外的性能添加剂。这些性能添加剂包括: 金属减活剂、清净剂、分散剂、粘度改进剂、摩擦改进剂、分散剂粘度改进剂、极压剂、抗磨剂、抗氧化剂、缓蚀剂、泡沫抑制剂、破乳剂、倾点下降剂、密封溶胀剂、蜡控制聚合物、结垢抑制剂、气体水合物

抑制剂及其混合物。

这些另外的性能添加剂化合物的总量为组合物的 0 wt% 至 25 wt%，或 0.01 wt% 至 20 wt%，基于无油计。可以存在一种或多种其它性能添加剂，但公知的是这些其它性能添加剂以彼此不同的量存在。

在一个实施方案中，本发明组合物可以是浓缩物形式。如果本发明可以呈浓缩物（其可以与另外的油合并全部或部分形成精制润滑剂和/或液体燃料）形式，则润滑粘度的油和/或液体燃料中的本发明添加剂和/或其它另外的性能添加剂与稀释油之重量比为 80:20 至 10:90。

抗氧化剂包括二硫代氨基甲酸钼类、硫化烯烃类、受阻酚类、二苯胺类；清净剂包括中性或过碱性、牛顿或非牛顿型碱金属、碱土金属和过渡金属与一种或多种酚、硫化酚、磺酸根、羧酸、含磷酸、单和/或二硫代磷酸，水杨甙，烷基水杨酸根，salixarate 的碱性盐。

分散剂包括 N-取代长链烯基琥珀酰亚胺以及其经后处理的形式，经后处理的分散剂包括通过与脲、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸、炔取代琥珀酸酐、腈、环氧化物、硼化合物和磷化合物反应的那些。

抗磨剂包括硫代磷酸金属盐，特别是二烷基二硫代磷酸锌，磷酸酯或其盐，亚磷酸酯/盐，以及含磷的羧酸酯、醚和酰胺。

抗划伤剂包括有机硫化物和多硫化物，如苄基二硫化物、双(氯苄基)二硫化物、二丁基四硫化物、二叔丁基多硫化物、二叔丁基硫化物、硫化 Diels-Alder 加合物或烷基亚磺酰 N',N'-二烷基二硫代氨基甲酸酯。

极压剂 (EP) 包括氯化蜡；有机硫化物和多硫化物如苄基二硫化物、双(氯苄基)二硫化物、二丁基四硫化物、硫化油酸甲酯，硫化烷基酚，硫化二戊烯，硫化萘烯和硫化 Diels-Alder 加合物；磷硫化烃；和硫代氨基甲酸金属盐如二辛基二硫代氨基甲酸锌。

摩擦改进剂包括：脂族胺；酯如硼酸化甘油酯；甘油部分酯如甘油单油酸酯；脂族亚磷酸酯；脂肪酸酰胺；脂族环氧化物；硼酸化脂族环氧化物；烷氧基化脂族胺；硼酸化烷氧基化脂族胺；脂肪酸的金属盐；脂族咪唑啉；羧酸和聚亚烷基多胺的缩合产物；以及烷基磷酸的胺盐。

粘度改进剂包括苯乙烯-丁二烯的氢化共聚物、乙烯-丙烯聚合物、聚异丁烯、氢化苯乙烯-异戊二烯聚合物、氢化异戊二烯聚合物、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚烷基苯乙烯、烯基芳基共轭二烯烃共聚物、聚烯烃、聚甲基丙烯酸烷基酯和马来酸酐-苯乙烯共聚物的酯。

分散剂粘度改进剂（往往称作 DVM）包括官能化聚烯烃如已被马来酸酐和胺的反应产物官能化的乙烯-丙烯共聚物，被胺官能化的聚甲基丙烯酸酯，以及与胺反应过的苯乙烯-马来酸酐共聚物。

缓蚀剂包括辛胺辛酸酯、十二碳烯基琥珀酸或酸酐和脂肪酸如油酸与多胺的缩合产物。

金属减活剂包括二巯基硫代二唑的衍生物、1,2,4-三唑类、苯并咪唑类、2-烷基二硫代苯并咪唑类或 2-烷基二硫代苯并噻唑类。

泡沫抑制剂包括丙烯酸乙酯和丙烯酸 2-乙基己基酯和任选的乙酸乙烯酯的共聚物。

破乳剂包括聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和（环氧乙烷-环氧丙烷）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。

密封溶胀剂包括 Exxon Necton-37™ (FN 1380) 和 Exxon 矿物密封油。

## 工业应用

在一个实施方案中，本发明适合作内燃机的液体燃料。内燃机包括火花点火发动机和压缩点火发动机，2 冲程或 4 冲程循环，经直接喷射、间接喷射、汽门喷射和汽化器供应液体燃料，普通铁路和装置喷射系统，轻载（如客车）和重载（如商用货车）发动机，用烃和非烃燃料及其混合物供应燃料的发动机。这些发动机可以是包括这些单元的一体式排放系统的一部分：EGR 系统，后处理包括三路催化剂、氧化催化剂、NO<sub>x</sub> 吸收剂和催化剂、催化和未催化微粒捕集器（任选应用含燃料催化剂），可变气门正时（variable valve timing），以及喷射计时和速率修整（rate shaping）。

在另一实施方案中，本发明适用在涂料、油墨、研磨基料、塑料和漆

中，特别是高固漆；油墨，特别是平版印刷油墨、凹版印刷油墨和丝网印刷油墨、可辐照固化油墨；非水性陶瓷工艺，特别是带涂（tape coating）、刮刀、挤出和喷射成型工艺；复合材料、化妆品、粘附剂和塑料材料。此外，本发明的组合物是将微粒固体均匀分布在有机介质中的有效分散剂。合适微粒固体的实例是用于溶剂油墨的颜料；用于漆和塑料材料的颜料、补充剂和填料；分散染料；用于溶剂染料浴、油墨和其它溶剂应用体系的光学增亮剂和纺织助剂；用于油基和反乳钴探泥浆的固体；干洗流体中的渣(dirt)和固态粒子；微粒陶瓷材料；磁性材料和磁性记录介质；用于复合材料的纤维如玻璃、钢、碳和硼；以及生物杀伤剂、农用化学品和药物，它们可以分散体施加在有机介质中。

在一个实施方案中，本发明提供一种组合物，其包含 (i) 微粒固体、(ii) 有机介质和 (iii) 季铵盐，该季铵盐包含下列组分的反应产物：

- a. 具有至少一个叔氨基的聚烯烃取代胺，和
- b. 适合将所述叔氨基转化为季氮的季化剂。

在一个实施方案中，有机介质是有机液体或塑料材料。

在一个实施方案中，权利要求 1 所述的组合物中有机液体包含基于总有机液体为至少 0.1 wt% 的极性有机液体。

在一个实施方案中，微粒固体是颜料。

在一个实施方案中，本发明提供一种漆或油墨组合物，其包含微粒固体、有机液体、粘结剂和季铵盐，该季铵盐包含下列组分的反应产物：

- a. 具有至少一个叔氨基的聚烯烃取代胺，和
- b. 适合将所述叔氨基转化为季氮的季化剂。

所述粘结剂是能够在有机液体挥发时粘结组合物的聚合物材料。粘结剂是聚合物材料，包括天然和合成材料。在一个实施方案中，粘结剂包括聚(甲基)丙烯酸酯类、聚苯乙烯类、聚酯、聚氨酯类、醇酸树脂、多糖如纤维素和天然蛋白质如酪蛋白。在一个实施方案中，粘结剂可以以基于微粒固体的量为大于 100%，大于 200%，大于 300%，或大于 400% 的量存在于组合物中。

在一个实施方案中，本发明提供一种研磨基料，其包含微粒固体、有机液体和季铵盐，该季铵盐包含下列组分的反应产物：

- a. 具有至少一个叔氨基的聚烯烃取代胺，和
- b. 适合将所述叔氨基转化为季铵的季化剂。

在一个实施方案中，所述固体是有机颜料，来自例如在 the Colour Index (1971) 第3版及其后来修订版和增订版中标题“Pigments”章所述的已分类的任意颜料。有机颜料的实例是偶氮、双偶氮、缩合偶氮、硫靛、靛蒽醌、阴丹酮颜料、异阴丹酮、三苯并[cd,jk]芘-5,10-二酮颜料、蒽醌、异二苯并蒽醌、三苯并二噁嗪 (triphendioxazine)、喹吡啶酮和酞菁系列，尤其是铜酞菁及其环卤化衍生物，以及酸性、碱性和媒染料的色淀。炭黑，尽管严格说来是无机的，但在其分散性能方面表现得更像有机颜料。在一个实施方案中，有机颜料是酞菁，尤其是铜酞菁、单偶氮、双偶氮、阴丹酮、三苯并[cd,jk]芘-5,10-二酮颜料、喹吡啶酮和炭黑。

无机固体包括补充剂和填料如滑石、高岭土、硅石、重晶石和白垩，微粒陶瓷材料如氧化铝、硅石、氧化锆、氧化钛、氮化硅、氮化硼、碳化硅、碳化硼、混合的硅-铝氮化物和金属钛酸盐，微粒磁性材料如过渡金属特别是铁和铬的磁性氧化物，如  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、钴掺杂铁氧化物、氧化钙、铁氧体特别是钡铁氧体，金属粒子特别是金属离子、镍、钴、铜及其合金。

在一个实施方案中，可以与本发明反应产物的组合物和微粒固体一起存在的有机介质是塑料材料。在另一实施方案中，有机介质可以是有机液体。有机液体可以是非极性或极性有机液体。在一个实施方案中，非极性有机液体是含脂族基团、芳族基团或其混合的化合物。非极性有机液体包括非卤化芳烃（例如甲苯和二甲苯）、卤化芳烃（例如氯苯、二氯苯、氯甲苯）、非卤化脂族烃（例如含6或更多个碳原子的线性和带支链的脂族烃，二者为完全饱和和部分饱和的）、卤化脂族烃（例如二氯甲烷、四氯化碳、氯仿、三氯乙烷）和天然非极性有机物（例如植物油、葵花油、亚麻籽油、萜烯和甘油酯）。在一个实施方案中，热塑性树脂包括聚烯烃、

聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚氨酯类、聚苯乙烯类、聚(甲基)丙烯酸酯、纤维素和纤维素衍生物。本发明组合物可以以各种方式制备，但熔融混合和干固体共混是典型方法。如果希望，本发明组合物可以包含其它成分，例如树脂（如果这些并未已经构成有机介质）、粘结剂、流化剂、防沉降剂、增塑剂、表面活性剂、防沫剂、流变改进剂、匀化剂、光泽改进剂和防腐剂。

分散体可以由已知用于制备分散体的任何常规方法制备。因此，微粒固体、有机介质和分散剂可以按任何顺序混合，接着混合物经历机械处理以将固体粒子减小到合适尺寸，例如通过球磨、珠磨、砾磨或塑炼直至形成分散体。作为选择，可以单独或作为与有机介质或分散剂的混合物对固体进行处理以减小其颗粒尺寸，接着加入其它成分，并搅拌该混合物以提供组合物。

本发明组合物特别适合作液态分散体。在一个实施方案中，这种分散体组合物包含：

- (a) 0.5 至 70 份微粒固体；
- (b) 0.5 至 30 份上述季铵盐化合物；以及
- (c) 20 至 99 份有机液体，其中所有份数按重量计，并且 (a) + (b) + (c) = 100。这种分散体适合作（液态）油墨、漆和研磨基料。

如本文中所述的，术语“烃基取代基”或“烃基”按其普通意义使用，这是本领域技术人员公知的。具体地，它指的是具有直接与分子的其余部分相连的碳原子以及具有主要是烃特征的基团。烃基的实例包括：烃取代基，即脂族（如烷基或烯基）、环脂族（如环烷基、环烯基）取代基，以及芳族-、脂族-、和环脂族取代的芳族取代基，以及其中环通过分子的另一部分而完成的环状取代基（如两个取代基一起成环）；被取代的烃取代基，即含有非烃基团的取代基，并且在本发明的范围中该非烃基团不会改变取代基的主要烃特征（如，卤素（尤其是氯和氟）、羟基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基和磺酸基）；杂取代基，即在具有主要是烃特征的同时，在本发明的范围中，在由碳原子构成的环或链中包含除碳以

外原子的取代基。杂原子包括硫、氧、氮，以及包括取代基如吡啶基、咪唑基、噻吩基和咪唑基。一般而言，在烃基中对于每 10 个碳原子会存在不多于 2 个、优选不多于 1 个非烃取代基；通常，在烃基中没有非烃取代基。

已知上述某些材料可以在最终制剂中相互反应，以致最终制剂中的组分可能不同于最初加入的。例如，（例如清净剂的）金属离子可以迁移到其它分子的其它酸性或阴离子位。由此形成的产物，包括将本发明组合物应用于预期用途时形成的产物可能无从简单描述。然而，所有这种改变和反应产物都包括在本发明范围内；本发明涵盖通过混合上述组分制得的组合物。

### 实施例

本发明将通过下列实施例进一步进行说明，这些实施例给出特别有利的实施方案。虽然提供这些实施例来说明本发明，但是它们并非意在限制本发明。

#### 实施例 A - 经氯气制备聚异丁烯二甲胺 (PIB DMA)

将适合处理氯气和氯化氢气体的装置(玻璃反应器、玻璃搅拌器、PTFE 接头、热电偶用温度计玻璃套管)连接到氢氧化钠洗涤器。向玻璃容器中装入 1000 g (~1 摩尔, 1 当量) 低亚乙烯基 1000 Mn 聚异丁烯 (PIB), 将玻璃容器加热到 110 - 120°C, 并使 1 摩尔 (70 g, 1 当量) 氯气经 7 小时鼓入反应器。在 110 - 120°C 下用氮气吹洗反应过夜, 以除去 HCl。

将所得氯化 PIB 转移到高压釜中, 并密封高压釜。对于每摩尔 (~ 1030 g) 氯化 PIB 加入 1 摩尔气态二甲胺 (45 g), 并在加热到 160 - 170°C 下反应 8 小时, 或直至不再看到压力进一步下降。将反应冷却到室温, 释放压力。加入足量 Solvesso™ 150 溶剂以制得 70% w/w 活性溶液, 并搅拌反应混合物直至均匀。将所得 PIB-DMA 溶液转移到分液漏斗中, 并用 2M 氢氧化钠溶液洗涤 2 次, 以除去 HCl 和 NaCl。分离之后, 在 MgSO<sub>4</sub> 上干燥产物, 并通过 Celite™ 垫过滤。



### 实施例 B - 经加氢甲酰化制备聚异丁烯二甲胺 (PIB DMA)

在 280 巴 1:1 CO:H<sub>2</sub> 下, 将高亚乙烯基聚异丁烯 (PIB, 500 g, Mn 950, 0.53 摩尔)、300 g 十二烷烃和 2.8 g 八烷基合钴在 2.5 升高压釜中于 185 °C 下加热 5 小时, 同时搅拌。将混合物冷却到室温, 并通过用 400 ml 10 % 乙酸水溶液洗涤除去催化剂。通过洗涤中和产物, 并汽提出十二烷烃, 得到 PIB 醛和可能的 PIB 醇。

向配有搅拌器、冷凝器和 Dean-Stark 分水器的反应器中加入 1 摩尔 (~ 980 g) 以上加氢甲酰化的 PIB 和 0.5 摩尔 40 % 二甲胺水溶液 (112.5 g) 和 500 ml 环己烷。将反应混合物加热回流, 直至不再有水移出, 并通过真空蒸馏除去环己烷。1 kg 从上面得到的偶氮甲碱产物与 100 g Raney 镍和 25000 kPa 氢在高压釜中于 200 °C 下反应 4 小时, 接着真空气提, 得到最终 PIB-DMA 产物。

### 实施例 1 - 由实施例 A 的反应产物制备硫酸二甲酯季铵盐

在室温下在玻璃容器中搅拌实施例 A 的反应产物 (Mn 1045, 70 % 活性, 41 g, 27.5 mmol), 接着经 1 分钟逐滴加入硫酸二甲酯 (3.3 g, 26.2 mmol) 以得到季铵盐。在氮气氛中将整个混合物在室温下搅拌 1 小时, 并取样, 在溴甲酚绿指示剂下滴定。

### 实施例 2 - 由实施例 A 的反应产物制备苄基氯季铵盐

在室温下在玻璃容器中搅拌实施例 A 的反应产物 (Mn 1045, 70 % 活性, 41 g, 27.5 mmol), 接着经 1 分钟逐滴加入苄基氯 (3.32 g, 26.2 mmol) 以得到季铵盐。在氮气氛中将混合物在室温下搅拌 1 小时, 并取样, 在溴甲酚绿指示剂下滴定。

### 实施例 3 - 由实施例 B 的反应产物制备硫酸二甲酯季铵盐

在玻璃容器中搅拌实施例 B 的反应产物 (Mn 995, 23.7 g, 23.8 mmol)

和 10 g Solvesso™ 150 溶剂直至均匀，并加入硫酸二甲酯（2.85 g，22.6 mmol）以得到季铵盐，在氮气气氛中将反应混合物在 90℃ 下加热 3 小时。3 小时结束时，对该混合物取样，并在溴甲酚绿指示剂下滴定。

#### 实施例 4 - 由实施例 B 的反应产物制备苜基氯季铵盐

在玻璃容器中搅拌实施例 B 的反应产物（Mn 995，23.7 g，23.8 mmol）和 10 g Solvesso™ 150 溶剂直至均匀，并加入苜基氯（2.86 g，22.6 mmol）以得到季铵盐，在氮气气氛中将反应混合物在 90℃ 下加热 3 小时。3 小时结束时，对该混合物取样，并在溴甲酚绿指示剂下滴定。

#### 实施例 5 - 由实施例 A 的反应产物制备氧化苯乙烯季铵盐

在反应容器中混合实施例 A 的反应产物（Mn 1045，522.5 g，0.5 mol）和氧化苯乙烯（60 g，0.5 mol），并加热至 80℃。一旦该混合物达到 80℃，经 2 小时逐滴加入乙酸（30 g，0.5 mol）以得到季铵盐。在加入乙酸之后，将混合物的温度保持 2 至 3 小时。通过 FTIR 监测反应。将混合物冷却至 50℃，并倾注到储存容器内。

以上提及的各篇文献通过引用并入本文。除了在实施例中或者另作明确说明以外，本说明书中表明物质的量、反应条件、分子量、碳原子数等等的所有数值量均理解为由措辞“约”修饰。除非另作说明，本文中提及的各化学品或组合物应当解释为商品级材料，其可能包含异构体、副产物、衍生物以及通常理解为存在于商品级材料中的其它这类物质。然而，除非另作说明，所示各化学组分的量不包括商品物质中通常可能存在的任何溶剂或稀释油。应当理解的是，本文中提出的量、范围和比例的上限与下限可以独立地组合。类似地，本发明各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。如本文中所用的，“基本上由……组成”允许包括不会实质性影响所研究组合物的基本和新特性的物质。