



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106164114 B

(45)授权公告日 2018.10.12

(21)申请号 201580006170.3

(22)申请日 2015.01.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106164114 A

(43)申请公布日 2016.11.23

(30)优先权数据

1450657 2014.01.27 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.07.27

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/051518 2015.01.26

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/110643 FR 2015.07.30

(73)专利权人 道达尔销售服务公司

地址 法国皮托

专利权人 巴黎工业物理化学学校

国家科学研究中心

(72)发明人 蒂·洪·恩加·阮 雷诺·尼古拉

拉法安勒·约维内

伊利亚斯·伊利奥普洛斯

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 顾晋伟 蔡胜有

(51)Int.Cl.

C08F 230/06(2006.01)

C10M 145/14(2006.01)

C08L 43/00(2006.01)

C08F 220/20(2006.01)

(56)对比文件

EP 0570073 A1,1993.11.18,

US 4401797 A,1983.08.30,

WO 2004106457 A3,2005.03.31,

US 5370807 A,1994.12.06,

CN 1791664 A,2006.06.21,

审查员 何红艳

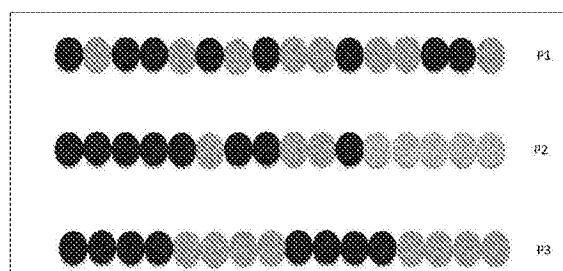
权利要求书11页 说明书48页 附图9页

(54)发明名称

包含热缔合和可交换共聚物的润滑组合物

(57)摘要

本发明涉及由至少一种润滑油、至少一种统计共聚物A1和包含至少两个硼酸酯官能团的至少一种化合物A2的混合物得到的组合物;所述统计共聚物A1由具有二醇官能团的至少一种第一单体M1与具有与M1单体化学结构不同的至少一种第二单体M2的共聚得到。本发明还涉及所述组合物用于润滑机械部件的用途。本发明的领域是润滑剂领域。



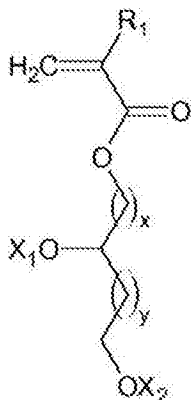
1. 一种组合物,由以下物质的混合物得到:

o至少一种润滑油;

o至少一种统计共聚物A1和包含至少两个硼酸酯官能团的至少一种化合物A2;

o所述统计共聚物A1由以下物质的共聚得到:

■通式(I)的至少一种第一单体M1



(I)

其中:

-R₁选自自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组;

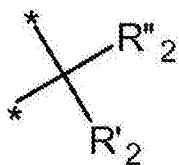
-x为2至18的整数;

-y为等于0或1的整数;

-X₁和X₂相同或不同,选自由氢、四氢吡喃基、甲氧基甲基、叔丁基、苄基、三甲基甲硅烷基和叔丁基二甲基甲硅烷基形成的组;

或者

-X₁和X₂与氧原子形成下式的桥



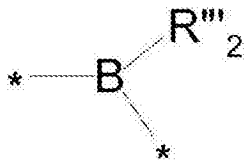
其中:

-星号(*)表示与氧原子的键,

-R'₂和R''₂相同或不同,选自由氢和C₁-C₁₁烷基形成的组;

或者

-X₁和X₂与氧原子形成下式的硼酸酯

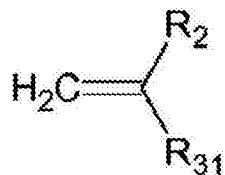


其中:

-星号(*)表示与氧原子的键,

-R''₂选自自由C₆-C₁₈芳基、C₇-C₁₈芳烷基和C₂-C₁₈烷基形成的组；

■与通式 (II-A) 的至少一种第二单体M₂：



(II-A)

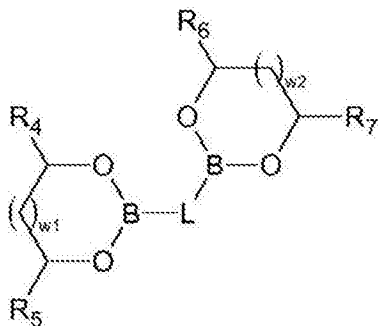
其中：

-R₂选自自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组，

-R₃₁选自自由C₆-C₁₈芳基、被R'₃取代的C₆-C₁₈芳基、-C(O)-O-R'₃、-O-R'₃、-S-R'₃和-C(O)-N

(H) -R'₃基团形成的组，其中R'₃为C₁-C₃₀烷基，以及

o所述化合物A₂为式 (III) 化合物：



(III)

其中：

-w₁和w₂相同或不同，为选自0至1的整数；

-R₄、R₅、R₆和R₇相同或不同，选自由氢和具有1至24个碳原子的含烃基团形成的组；

-L为二价键合基团并且选自自由C₆-C₁₈芳基、C₆-C₁₈芳烷基和C₂-C₂₄含烃链形成的组。

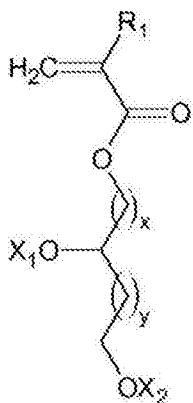
2. 一种组合物，由以下物质的混合物得到：

o至少一种润滑油；

o至少一种统计共聚物A₁和包含至少两个硼酸酯官能团的至少一种化合物A₂；

o所述统计共聚物A₁由以下物质的共聚得到：

■通式 (I) 的至少一种第一单体M₁



(I)

其中：

-R₁选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组；

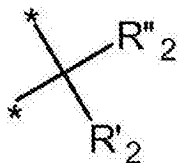
-x为2至18的整数；

-y为等于0或1的整数；

-X₁和X₂相同或不同，选自由氢、四氢吡喃基、甲氧基甲基、叔丁基、苄基、三甲基甲硅烷基和叔丁基二甲基甲硅烷基形成的组；

或者

-X₁和X₂与氧原子形成下式的桥



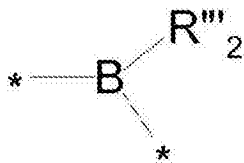
其中：

-星号(*)表示与氧原子的键，

-R'₂和R''₂相同或不同，选自由氢和C₁-C₁₁烷基形成的组；

或者

-X₁和X₂与氧原子形成下式的硼酸酯

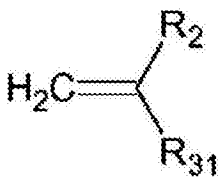


其中：

-星号(*)表示与氧原子的键，

-R'''₂选自由C₆-C₁₈芳基、C₇-C₁₈芳烷基和C₂-C₁₈烷基形成的组；

■与通式 (II-A) 的至少一种第二单体M₂：



(II-A)

其中：

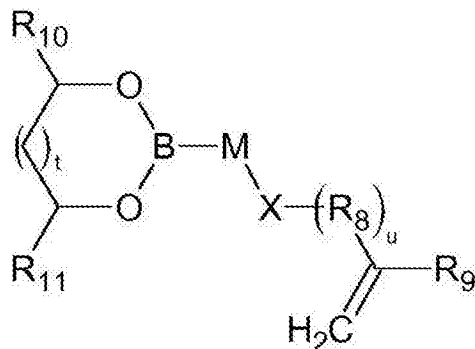
-R₂选自自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组，

-R₃₁选自自由C₆-C₁₈芳基、被R'₃取代的C₆-C₁₈芳基、-C(O)-O-R'₃、-O-R'₃、-S-R'₃和-C(O)-N

(H)-R'₃基团形成的组，其中R'₃为C₁-C₃₀烷基，以及

o所述化合物A2为由以下物质的共聚得到的统计共聚物：

■式(IV)的至少一种单体M3：

**(IV)**

其中：

-t为等于0或1的整数；

-u为等于0或1的整数；

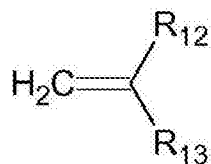
-M和R₈为二价键合基团，相同或不同，选自自由C₆-C₁₈芳基、C₇-C₂₄芳烷基和C₂-C₂₄烷基形成的组，

-X为选自自由-O-C(O)-、-C(O)-O-、-C(O)-N(H)-、-N(H)-C(O)-、-S-、-N(H)-、-N(R'₄)-和-O-形成的组的官能团，其中R'₄为包含1至15个碳原子的含烃链；

-R₉选自自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组；

-R₁₀和R₁₁相同或不同，选自自由氢和具有1至24个碳原子的含烃基团形成的组；

■通式(V)的至少一种第二单体M4：

**(V)**

其中：

-R₁₂选自自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组；

-R₁₃选自自由C₆-C₁₈芳基、被R'₁₃取代的C₆-C₁₈芳基、-C(O)-O-R'₁₃、-O-R'₁₃、-S-R'₁₃和-C(O)-N(H)-R'₁₃基团形成的组，其中R'₁₃为C₁-C₂₅烷基。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物，其中R'₂和R''₂相同或不同，选自自由氢和甲基形成的组。

4. 根据权利要求1或2所述的组合物，其中R''₂选自自由C₆-C₁₈芳基形成的组。

5. 根据权利要求1所述的组合物, 其中 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 相同或不同, 选自由氢和具有4至18个碳原子的含烃基团形成的组。

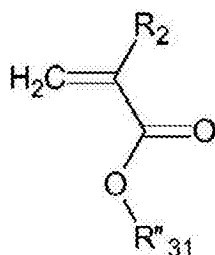
6. 根据权利要求1所述的组合物, 其中 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 相同或不同, 选自由氢和具有6至14个碳原子的含烃基团形成的组。

7. 根据权利要求2所述的组合物, 其中 R_{10} 和 R_{11} 相同或不同, 选自由氢和具有4至18个碳原子的含烃基团形成的组。

8. 根据权利要求2所述的组合物, 其中 R_{10} 和 R_{11} 相同或不同, 选自由氢和具有6至14个碳原子的含烃基团形成的组。

9. 根据权利要求1或2所述的组合物, 其中统计共聚物A1由至少一种单体M1与具有不同 R_{31} 基团的至少两种单体M2的共聚得到。

10. 根据权利要求9所述的组合物, 其中所述统计共聚物A1的单体M2之一具有通式(II-A1):



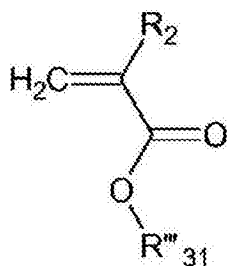
(II-A1)

其中:

- R_2 选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组;

- R'_{31} 为C₁-C₁₄烷基,

并且所述统计共聚物A1的其他单体M2具有通式(II-A2):



(II-A2)

其中:

- R_2 选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组,

- R'''_{31} 为C₁₅-C₃₀烷基。

11. 根据权利要求2所述的组合物, 其中通式(IV)的单体中由 R_{10} 、M、X和 $(R_8)_u$ 基团的序列形成的链的碳原子总数为8至38, 其中 u 等于0或1。

12. 根据权利要求2所述的组合物, 其中通式(IV)的单体中由 R_{10} 、M、X和 $(R_8)_u$ 基团的序列形成的链的碳原子总数为10至26, 其中 u 等于0或1。

13. 根据权利要求2所述的组合物,其中所述共聚物A2的侧链的平均长度大于8个碳原子。

14. 根据权利要求2所述的组合物,其中所述共聚物A2的侧链的平均长度为11至16个碳原子。

15. 根据权利要求2所述的组合物,其中所述统计共聚物A2的式(IV)的单体在所述共聚物中的摩尔百分数为0.25%至20%。

16. 根据权利要求2所述的组合物,其中所述统计共聚物A2的式(IV)的单体在所述共聚物中的摩尔百分数为1%至10%。

17. 根据权利要求2所述的组合物,其中所述统计共聚物A2的数均聚合度为50至1500。

18. 根据权利要求2所述的组合物,其中所述统计共聚物A2的数均聚合度为80至800。

19. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述统计共聚物A1的侧链的平均长度为8至20个碳原子。

20. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述统计共聚物A1的侧链的平均长度为9至15个碳原子。

21. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述统计共聚物A1的式(I)的单体M1在所述共聚物中的摩尔百分数为1%至30%。

22. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述统计共聚物A1的式(I)的单体M1在所述共聚物中的摩尔百分数为5%至25%。

23. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述统计共聚物A1的式(I)的单体M1在所述共聚物中的摩尔百分数为9%至21%。

24. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述统计共聚物A1的平均聚合度为100至2000。

25. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述统计共聚物A1的平均聚合度为150至1000。

26. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述润滑油选自API分类的第I类、第II类、第III类、第IV类、第V类油及其混合物。

27. 根据权利要求1或2所述的组合物,还包含选自由以下形成的组的功能性添加剂:清洁剂、抗磨添加剂、极压添加剂、另外的抗氧化剂、改善粘度指数的聚合物、倾点改善剂、消泡剂、腐蚀抑制剂、增稠剂、分散剂、摩擦改性剂及其混合物。

28. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述统计共聚物A1与所述化合物A2之间的质量比率(A1/A2比率)为0.001至100。

29. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述统计共聚物A1与所述化合物A2之间的质量比率(A1/A2比率)为0.05至20。

30. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述统计共聚物A1与所述化合物A2之间的质量比率(A1/A2比率)为0.01至10。

31. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述统计共聚物A1与所述化合物A2之间的质量比率(A1/A2比率)为0.2至5。

32. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中相对于润滑组合物的总质量,所述统计共聚物A1与所述化合物A2的质量总和为0.5%至20%,并且相对于润滑组合物的总质量,润滑油

的质量为80%至99.5%。

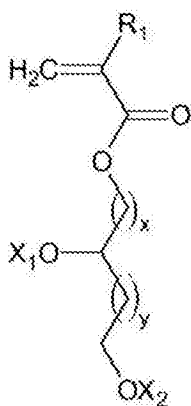
33. 根据权利要求1至32中任一项所述的组合物用于润滑机械部件的用途。

34. 一种储备组合物, 由混合以下物质得到:

- 至少一种统计共聚物A1;
- 包含至少两个硼酸酯官能团的至少一种化合物A2; 和
- 选自由以下物质形成的组的至少一种功能性添加剂: 清洁剂、抗磨添加剂、极压添加剂、抗氧化剂、改善粘度指数的聚合物、倾点改善剂、消泡剂、增稠剂、分散剂、摩擦改性剂及其混合物;

o 所述统计共聚物A1由以下物质的共聚得到:

■ 通式 (I) 的至少一种第一单体M1



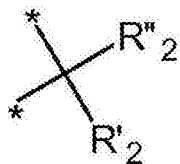
(I)

其中:

- R₁选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组;
- x为2至18的整数;
- y为等于0或1的整数;
- X₁和X₂相同或不同, 选自由氢、四氢吡喃基、甲氧基甲基、叔丁基、苄基、三甲基甲硅烷基和叔丁基二甲基甲硅烷基形成的组;

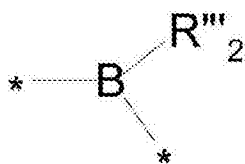
或者

-X₁和X₂与氧原子形成下式的桥



其中:

- 星号(*)表示与氧原子的键,
- R'₂和R''₂相同或不同, 选自由氢和C₁-C₁₁烷基形成的组;
- 或者
- X₁和X₂与氧原子形成下式的硼酸酯

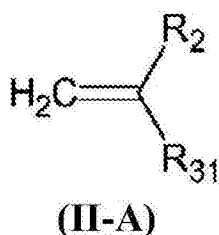


其中：

-星号(*)表示与氧原子的键，

-R'''₂选自由C₆-C₁₈芳基、C₇-C₁₈芳烷基和C₂-C₁₈烷基形成的组；

■与通式(II-A)的至少一种第二单体M₂：



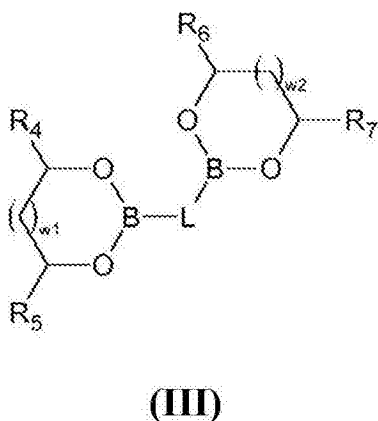
其中：

-R₂选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组，

-R₃₁选自由C₆-C₁₈芳基、被R'₃取代的C₆-C₁₈芳基、-C(O)-O-R'₃、-O-R'₃、-S-R'₃和-C(O)-N

(H)-R'₃基团形成的组，其中R'₃为C₁-C₃₀烷基，以及

o所述化合物A₂为式(III)化合物：



其中：

-w₁和w₂相同或不同，为选自0至1的整数；

-R₄、R₅、R₆和R₇相同或不同，选自由氢和具有1至24个碳原子的含烃基团形成的组；

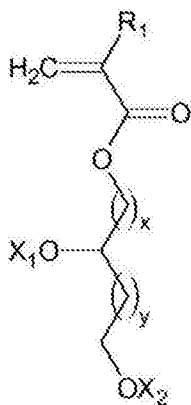
-L为二价键合基团并且选自由C₆-C₁₈芳基、C₆-C₁₈芳烷基和C₂-C₂₄含烃链形成的组。

35. 一种储备组合物，由混合以下物质得到：

- 至少一种统计共聚物A₁；
- 包含至少两个硼酸酯官能团的至少一种化合物A₂；和
- 选自由以下物质形成的组的至少一种功能性添加剂：清洁剂、抗磨添加剂、极压添加剂、抗氧化剂、改善粘度指数的聚合物、倾点改善剂、消泡剂、增稠剂、分散剂、摩擦改性剂及其混合物；

o所述统计共聚物A₁由以下物质的共聚得到：

■通式(I)的至少一种第一单体M₁



(I)

其中：

-R₁选自自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组；

-x为2至18的整数；

-y为等于0或1的整数；

-X₁和X₂相同或不同，选自自由氢、四氢吡喃基、甲氧基甲基、叔丁基、苄基、三甲基甲硅烷基和叔丁基二甲基甲硅烷基形成的组；

或者

-X₁和X₂与氧原子形成下式的桥



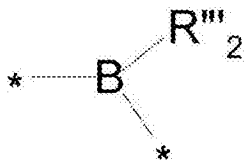
其中：

-星号(*)表示与氧原子的键，

-R'₂和R''₂相同或不同，选自自由氢和C₁-C₁₁烷基形成的组；

或者

-X₁和X₂与氧原子形成下式的硼酸酯

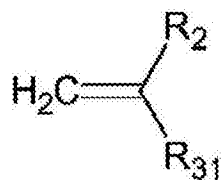


其中：

-星号(*)表示与氧原子的键，

-R'''₂选自自由C₆-C₁₈芳基、C₇-C₁₈芳烷基和C₂-C₁₈烷基形成的组；

■与通式 (II-A) 的至少一种第二单体M₂：

**(II-A)**

其中：

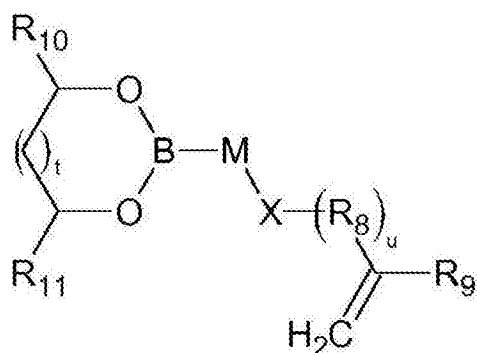
-R₂选自自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组，

-R₃₁选自自由C₆-C₁₈芳基、被R'₃取代的C₆-C₁₈芳基、-C(O)-O-R'₃、-O-R'₃、-S-R'₃和-C(O)-N

(H)-R'₃基团形成的组，其中R'₃为C₁-C₃₀烷基，以及

o所述化合物A2为由以下物质的共聚得到的统计共聚物：

■式(IV)的至少一种单体M3：

**(IV)**

其中：

-t为等于0或1的整数；

-u为等于0或1的整数；

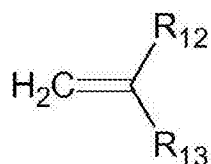
-M和R₈为二价键合基团，相同或不同，选自自由C₆-C₁₈芳基、C₇-C₂₄芳烷基和C₂-C₂₄烷基形成的组，

-X为选自自由-O-C(O)-、-C(O)-O-、-C(O)-N(H)-、-N(H)-C(O)-、-S-、-N(H)-、-N(R'₄)-和-O-形成的组的官能团，其中R'₄为包含1至15个碳原子的含烃链；

-R₉选自自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组；

-R₁₀和R₁₁相同或不同，选自自由氢和具有1至24个碳原子的含烃基团形成的组；

■通式(V)的至少一种第二单体M4：

**(V)**

其中：

-R₁₂选自自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组；

-R₁₃选自由C₆-C₁₈芳基、被R'₁₃取代的C₆-C₁₈芳基、-C(O)-O-R'₁₃、-O-R'₁₃、-S-R'₁₃和-C(O)-N(H)-R'₁₃基团形成的组,其中R'₁₃为C₁-C₂₅烷基。

36. 根据权利要求34或35所述的储备组合物,其中R'₂和R''₂相同或不同,选自由氢和甲基形成的组。

37. 根据权利要求34或35所述的储备组合物,其中R''₂选自由C₆-C₁₈芳基形成的组。

38. 根据权利要求34所述的储备组合物,其中R₄、R₅、R₆和R₇相同或不同,选自由氢和具有4至18个碳原子的含烃基团形成的组。

39. 根据权利要求34所述的储备组合物,其中R₄、R₅、R₆和R₇相同或不同,选自由氢和具有6至14个碳原子的含烃基团形成的组。

40. 根据权利要求35所述的储备组合物,其中R₁₀和R₁₁相同或不同,选自由氢和具有4至18个碳原子的含烃基团形成的组。

41. 根据权利要求35所述的储备组合物,其中R₁₀和R₁₁相同或不同,选自由氢和具有6至14个碳原子的含烃基团形成的组。

包含热缔合和可交换共聚物的润滑组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及由至少一种润滑油、至少一种统计共聚物A1和包含至少两个硼酸酯官能团的至少一种化合物A2的混合物得到的组合物；所述统计共聚物A1由具有二醇官能团的至少一种第一单体M1与化学结构与单体M1不同的至少一种第二单体M2共聚得到。

[0002] 本发明还涉及这种组合物用于润滑机械部件的用途。

[0003] 本发明的领域为润滑剂领域。

背景技术

[0004] 润滑组合物是施用在移动部件的表面，特别是金属表面之间的组合物。其使得可以减小接触且相对移动的两个部件之间的摩擦和磨损。其还用于耗散一部分由这种摩擦产生的热能。润滑组合物在施用其的部件表面之间形成保护膜。

[0005] 用于润滑机械部件的组合物通常由基础油和添加剂构成。当温度变化时，基础油的粘度，特别是石油或合成来源的基础油的粘度改变。

[0006] 实际上，当基础油的温度升高时，其粘度减小，而当基础油的温度降低时，其粘度增大。现在，保护膜的厚度与粘度成比例并因此也取决于温度。如果保护膜的厚度无论使用润滑剂的条件和持续时间如何都基本上保持不变，则组合物具有良好的润滑特性。

[0007] 在内燃机中，润滑组合物可能经历外部或内部温度的变化。外部温度的变化是由环境空气的温度变化（例如夏天和冬天之间的温度变化）引起的。内部的温度变化是由发动机的运转造成的。发动机的温度在其启动阶段中（特别是在寒冷天气）比在长期使用中更低。因此，保护膜的厚度在这些不同的条件下可以变化。

[0008] 因此，存在这样的需要：可获得的具有良好润滑特性并且粘度基本上不受温度变化影响的润滑组合物。

[0009] 已公知添加改善润滑组合物的粘度的添加剂。这些添加剂具有改变润滑组合物的流变行为的功能。它们使得可以在使用润滑组合物的温度范围内促成基本上不变的粘度。例如，这些添加剂在温度升高时限制润滑组合物的粘度减小或者在温度降低时限制润滑组合物的粘度增大。

[0010] 当前使用的改善粘度的添加剂（或者改善粘度指数的添加剂）为聚合物，例如聚 α -烯烃、聚甲基丙烯酸甲酯、由乙烯单体与 α -烯烃的聚合得到的共聚物。这些为高分子量聚合物。通常，这些聚合物控制粘度的贡献越大，其分子量越高。

[0011] 然而，高分子量聚合物具有这样的缺点：与具有相同性质但是尺寸较小的聚合物相比具有较低的永久剪切强度。

[0012] 现在，润滑组合物受到显著的剪切应力，特别是在内燃机中，其中经受摩擦的表面具有非常小的间隙并且施加在部件上压力高。对高分子量聚合物的这些剪切限制导致大分子链断裂。由此分解的聚合物不再具有增稠特性，并且粘度不可逆的下降。因此这种永久剪切强度的损失导致润滑组合物的润滑特性劣化。

[0013] 现有技术的聚合物，特别是PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）具有剪切增稠行为。在高剪

切速率下,PMMA链断裂。这导致形成具有初始PMMA分子量的约一半的两个分子。这两个小分子的总流体力学体积小于初始PPMA的流体力学体积,这导致对粘度的贡献较小,并且这导致粘度减小。

[0014] 具有高乙烯含量的乙烯- α 烯烃共聚物是改善粘度的添加剂并且在剪切下是稳定的。然而,这些聚合物具有这样的缺点:在包含其的组合物中聚集并且产生极粘的润滑组合物,例如凝胶。这种聚集通常在环境条件下或在冷却期间发生。

[0015] 因此,申请人本人设定了这样的目的:配制与现有技术的润滑组合物相比粘度更好控制的新润滑组合物。具体地,他的目的是提供新的流变添加剂,当将其引入基础油时,所述流变添加剂对于温度变化的行为与基础油和现有技术的聚合物型流变添加剂的行为相比是相反的。

[0016] 该目的由于能够以热可逆方式缔合(以任选地形成凝胶)和交换的新流变添加剂而实现。与在温度升高时液化的基础油不同,本发明的添加剂具有这样的优点:在温度升高时使其中分散有所述添加剂的介质增稠。

[0017] 该特性是由两种特定化合物,即具有二醇官能团的共聚物和包含硼酸酯官能团的化合物的联合使用得到的。

[0018] 由文献W02013147795已知其中至少一种单体包含硼酸酯官能团的聚合物。这些聚合物用于生产电子装置,特别是其中期望获得柔性用户界面的装置。这些聚合物还被用作合成中间体。它们通过与发光基团、电子传递基团等偶联而使聚合物官能化。这些基团的偶联通过涉及硼原子的标准有机化学反应来进行,如例如Suzuki偶联。然而,没有设想这些聚合物在润滑组合物领域的其他用途,也没有设想与其他化合物的缔合。

[0019] 由文献US 4,401,797已知由甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体与任选地由硼酸酯保护的甲基丙烯酸甘油酯单体(即甲基丙烯酸甘油酯的丁基硼酸加合物(BBA-GMA))共聚得到的共聚物。该共聚物在水的存在下形成水凝胶并且用于生产隐形眼镜。然而,没有设想该共聚物在润滑组合物领域中的其他用途,也没有设想通过可交换化学键与其他化合物的缔合。

[0020] 文献EP0570073公开了一种添加剂,其改善了其中添加有所述添加剂的润滑组合物的粘度指数。该添加剂是由1-(甲基丙烯酰基乙氧基)-4,4,6-三甲基-二氧硼杂环己烷与直链(C_{12} - C_{18})烷基的甲基丙烯酸酯聚合得到的共聚物。该添加剂属于可以由通式B(OR)₃表示的硼酸酯化合物类,其中R为烷基或芳基。该添加剂不属于可以由通式R-B(OR)₂表示的硼酸酯化合物类,其中R为烷基或芳基。该添加剂不能通过可交换化学键与其他化合物缔合。

[0021] 意外地,本申请人观察到,在低温下,本发明的聚二醇共聚物没有或仅轻微地由包含硼酸酯官能团的化合物交联。当温度升高时,共聚物的二醇官能团通过酯交换反应与包含硼酸酯官能团的化合物的硼酸酯官能团反应。然后聚二醇统计共聚物与包含硼酸酯官能团的化合物连接在一起并且可以交换。根据聚二醇和包含硼酸酯官能团的化合物的官能度以及根据混合物的组成,凝胶可在基础油中形成。当温度再次降低时,聚二醇统计共聚物与包含硼酸酯官能团的化合物之间的硼酸酯键断裂;如果适用的话,组合物失去其凝胶特性。

[0022] 本申请人本人设定了这样的目的:配制与现有技术的化合物相比在剪切下更稳定的新流变添加剂。

[0023] 该目的由于能够以热可逆方式缔合和交联的新流变添加剂而实现。与现有技术的聚合物不同,注意到在施加高剪切速率时本发明的共聚物的摩尔重量没有或仅轻微地改

变。因此本发明的共聚物具有在剪切应力下更稳定的优点。

发明内容

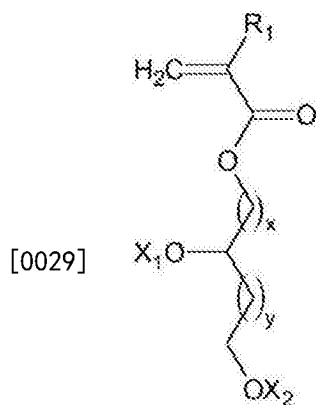
[0024] 因此,本发明的主题是由以下物质混合得到的组合物:

[0025] • 至少一种润滑油,

[0026] • 至少一种统计共聚物A1和包含至少两个硼酸酯官能团的至少一种化合物A2;

[0027] 统计共聚物A1由以下物质的共聚得到:

[0028] ■ 通式 (I) 的至少一种第一单体M1



(I)

[0030] 其中:

[0031] -R₁选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组;

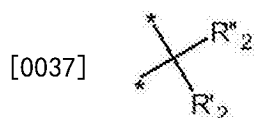
[0032] -x为2至18的整数;

[0033] -y为等于0或1的整数;

[0034] -X₁和X₂相同或不同,选自由氢、四氢吡喃基、甲氧基甲基、叔丁基、苄基、三甲基甲硅烷基和叔丁基二甲基甲硅烷基形成的组;

[0035] 或者

[0036] -X₁和X₂与氧原子形成下式的桥



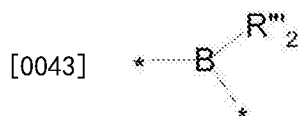
[0038] 其中:

[0039] -星号(*)表示与氧原子的键,

[0040] -R'₂和R''₂相同或不同,选自由氢和C₁-C₁₁烷基形成的组,优选甲基;

[0041] 或者

[0042] -X₁和X₂与氧原子形成下式的硼酸酯

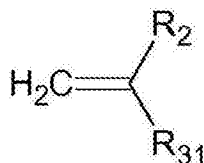


[0044] 其中:

[0045] -星号(*)表示与氧原子的键,

[0046] -R''₂选自自由C₆-C₁₈芳基、C₇-C₁₈芳烷基和C₂-C₁₈烷基形成的组,优选C₆-C₁₈芳基;

[0047] ■通式(II-A)的至少一种第二单体M₂:



(II-A)

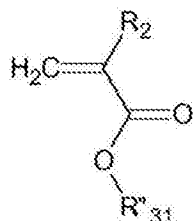
[0049] 其中:

[0050] -R₂选自自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组,

[0051] -R₃₁选自自由C₆-C₁₈芳基、被R'₃取代的C₆-C₁₈芳基、-C(O)-O-R'₃、-O-R'₃、-S-R'₃和-C(O)-N(H)-R'₃基团形成的组,其中R'₃为C₁-C₃₀烷基。

[0052] 在一个变型中,统计共聚物A1由至少一种单体M₁与具有不同R₃₁基团的至少两种单体M₂的共聚得到。

[0053] 优选地,统计共聚物A1的单体M₂之一具有通式(II-A1):



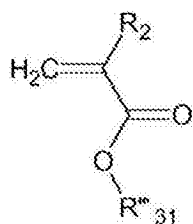
(II-A1)

[0055] 其中:

[0056] -R₂选自自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组,

[0057] -R''₃₁为C₁-C₁₄烷基,

[0058] 并且统计共聚物A1的其他单体M₂具有通式(II-A2):



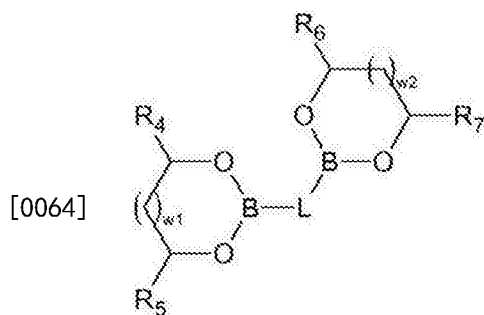
(II-A2)

[0060] 其中:

[0061] -R₂选自自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组,

[0062] -R''₃₁为C₁₅-C₃₀烷基。

[0063] 在组合物的一个变型中,化合物A2为式(III)的化合物:



(III)

[0065] 其中：

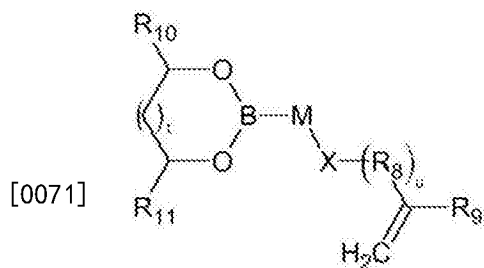
[0066] $-w_1$ 和 w_2 相同或不同，为选自0至1的整数；

[0067] $-R_4$ 、 R_5 、 R_6 和 R_7 相同或不同，选自由氢和具有1至24个碳原子、优选4至18个碳原子、优选6至14个碳原子的含烃基团形成的组；

[0068] $-L$ 为二价键合基团并且选自由 C_6 - C_{18} 芳基、 C_6 - C_{18} 芳烷基和 C_2 - C_{24} 含烃链形成的组。

[0069] 在组合物的另一个变型中，化合物A2为由以下物质的共聚得到的统计共聚物：

[0070] ■式(IV)的至少一种单体M3：



(IV)

[0072] 其中：

[0073] $-t$ 为等于0或1的整数；

[0074] $-u$ 为等于0或1的整数；

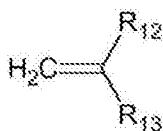
[0075] $-M$ 和 R_8 为二价键合基团，相同或不同，选自由 C_6 - C_{18} 芳基、 C_7 - C_{24} 芳烷基和 C_2 - C_{24} 烷基形成的组，优选 C_6 - C_{18} 芳基，

[0076] $-X$ 为选自由 $-O-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-N(H)-$ 、 $-N(H)-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-N(H)-$ 、 $-N(R'_4)-$ 和 $-O-$ 形成的组的官能团，其中 R'_4 为包含1至15个碳原子的含烃链；

[0077] $-R_9$ 选自由 $-H$ 、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ 形成的组；

[0078] $-R_{10}$ 和 R_{11} 相同或不同，选自由氢和具有1至24个碳原子、优选4至18个碳原子、优选6至14个碳原子的含烃基团形成的组；

[0079] ■和通式(V)的至少一种第二单体M4：



[0080]

(V)

[0081] 其中：

[0082] -R_{12} 选自由 -H 、 -CH_3 和 $\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ 形成的组，[0083] -R_{13} 选自由 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 芳基、被 R'_{13} 取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 芳基、 $\text{-C(O)-O-R}'_{13}$ 、 $\text{-O-R}'_{13}$ 、 $\text{-S-R}'_{13}$ 和 $\text{-C(O)-N(H)-R}'_{13}$ 基团形成的组，其中 R'_{13} 为 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基。

[0084] 优选地，上述组合物包含单独或者组合的以下特征的一个或更多个：

[0085] • 由通式(IV)的单体中 R_{10} 、 M 、 X 和 $(\text{R}_8)_u$ 基团的序列形成的链的碳原子总数为8至38，优选为10至26个碳原子，其中 u 为等于0或1的整数；

[0086] • 共聚物A2的侧链的平均长度大于或等于8个碳原子，优选为11至16个碳原子；

[0087] • 统计共聚物A2的式(IV)单体在所述共聚物中的摩尔百分数为0.25%至20%，优选为1%至10%；

[0088] • 统计共聚物A2的数均聚合度为50至1500，优选为80至800；

[0089] • 统计共聚物A1的侧链的平均长度为8至20个碳原子，优选为9至15个碳原子；

[0090] • 统计共聚物A1的式(I)单体M1在所述共聚物中的摩尔百分数为1%至30%，优选为5%至25%，更优选9%至21%；

[0091] • 统计共聚物A1的平均聚合度为100至2000，优选为150至1000；

[0092] • 润滑油选自API分类的第I类、第II类、第III类、第IV类、第V类油及其混合物；

[0093] • 组合物还包含选自以下物质形成的组的功能性添加剂：清洁剂、抗磨添加剂、极压添加剂、另外的抗氧化剂、改善粘度指数的聚合物、倾点改善剂、消泡剂、腐蚀抑制剂、增稠剂、分散剂、摩擦改性剂及其混合物；

[0094] • 在组合物中统计共聚物A1与化合物A2的质量比率(A1/A2比率)为0.001至100，优选为0.05至20，又更优选为0.1至10，又更优选为0.2至5；

[0095] • 在组合物中统计共聚物A1和化合物A2的质量总和相对于润滑组合物的总质量为0.5%至20%，并且润滑油的质量相对于润滑组合物的总质量为80%至99.5%。

[0096] 本发明的主题还为上述组合物用于润滑机械部件的用途。

[0097] 本发明的主题还为由以下物质的混合物得到的储备组合物：

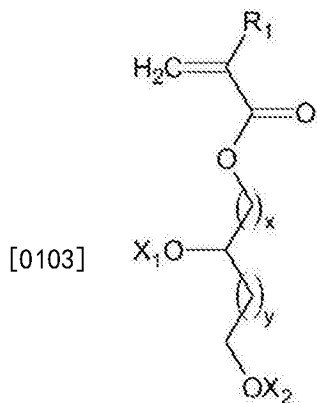
[0098] • 至少一种统计共聚物A1；

[0099] • 包含至少两个硼酸酯官能团的至少一种化合物A2；和

[0100] • 选自以下物质形成的组的至少一种功能性添加剂：清洁剂、抗磨添加剂、极压添加剂、抗氧化剂、改善粘度指数的聚合物、倾点改善剂、消泡剂、腐蚀抑制剂、增稠剂、分散剂、摩擦改性剂及其混合物；

[0101] o所述统计共聚物A1由以下物质的共聚得到：

[0102] ■ 通式(I)的至少一种第一单体M1



(I)

[0104] 其中：

[0105] $-R_1$ 选自由-H、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ 形成的组；

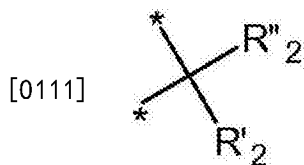
[0106] $-x$ 为2至18的整数；

[0107] $-y$ 为等于0或1的整数；

[0108] $-X_1$ 和 X_2 相同或不同，选自由氢、四氢吡喃基、甲氧基甲基、叔丁基、苄基、三甲基甲硅烷基和叔丁基二甲基甲硅烷基形成的组；

[0109] 或者

[0110] $-X_1$ 和 X_2 与氧原子形成下式的桥



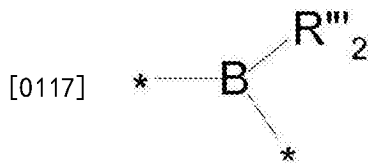
[0112] 其中：

[0113] -星号(*)表示与氧原子的键，

[0114] $-R'_2$ 和 R''_2 相同或不同，选自由氢和 C_1-C_{11} 烷基形成的组，优选为甲基；

[0115] 或者

[0116] $-X_1$ 和 X_2 与氧原子形成下式的硼酸酯

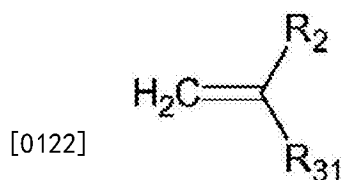


[0118] 其中：

[0119] -星号(*)表示与氧原子的键，

[0120] $-R'''_2$ 选自由 C_6-C_{18} 芳基、 C_7-C_{18} 芳烷基和 C_2-C_{18} 烷基形成的组，优选 C_6-C_{18} 芳基；

[0121] ■与通式(II-A)的至少一种第二单体 M_2 ：



(II-A)

[0123] 其中：

[0124] $-R_2$ 选自由 $-H$ 、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ 形成的组，

[0125] $-R_{31}$ 选自由 C_6-C_{18} 芳基、被 R'_3 取代的 C_6-C_{18} 芳基、 $-C(O)-O-R'_3$ 、 $-O-R'_3$ 、 $-S-R'_3$ 和 $-C(O)-N(H)-R'_3$ 基团形成的组，其中 R'_3 为 C_1-C_{30} 烷基。

附图说明

[0126] 图1示意性示出了统计共聚物(P1)、梯度共聚物(P2)和嵌段共聚物(P3)；各圆圈表示单体单元。单体之间化学结构的差异由不同颜色(浅灰/黑色)表示。

[0127] 图2示意性示出了梳形共聚物。

[0128] 图3示意性举例说明并示出了根据本发明的组合物在四氢呋喃(THF)中的溶解性测试。

[0129] 图4示意性示出了本发明的组合物的行为作为温度的函数。具有二醇官能团(官能团A)的统计共聚物(2)可以通过酯交换反应与具有硼酸酯官能团(官能团B)的统计共聚物(1)以热可逆方式缔合。在酯交换反应期间交换的硼酸酯官能团(官能团B)的有机基团是由黑色月牙形表示的二醇。硼酸酯型的化学键(3)随着二醇化合物的释放而形成。

[0130] 图5示出了对于 $10^{\circ}C$ 至 $110^{\circ}C$ 的不同温度，在第III类基础油中10重量%的聚二醇统计共聚物A1-1和0.77重量%的二硼酸酯化合物A2-1的溶液的粘度(Pa.s, y-轴)作为剪切速率(s^{-1} , x-轴)的函数的变化。

[0131] 图6A示出了组合物A、B-1、C-1和D-1的相对粘度(没有单位, y-轴)作为温度($^{\circ}C$, x-轴)的函数的变化。

[0132] 图6B示出了组合物A、B-2、C-2和D-2的相对粘度(没有单位, y-轴)作为温度($^{\circ}C$, x-轴)的函数的变化。

[0133] 图6C示出了组合物A、B-3和C-3的相对粘度(没有单位, y-轴)作为温度($^{\circ}C$, x-轴)的函数的变化。

[0134] 图6D示出了组合物A、B-4、C-4和D-4的相对粘度(没有单位, y-轴)作为温度($^{\circ}C$, x-轴)的函数的变化。

[0135] 图7示出了对于 $10^{\circ}C$ 至 $110^{\circ}C$ 的不同温度，组合物E的粘度(Pa.s, y-轴)作为剪切速率(s^{-1} , x-轴)的函数的变化。

[0136] 图8示出了组合物A、B、C、D和E的相对粘度(没有单位, y-轴)作为温度($^{\circ}C$, x-轴)的函数的变化。

[0137] 图9示意性示出了在二醇的存在下两种聚二醇统计聚合物(A1-1和A1-2)与两种硼酸酯统计聚合物(A2-1和A2-2)之间硼酸酯键的交换反应。

具体实施方式

[0138] 本发明的第一主题是由以下物质混合得到的组合物：

- [0139] • 至少一种润滑油，
- [0140] • 至少一种统计共聚物A1，
- [0141] • 包含至少两个硼酸酯官能团的至少一种化合物A2；

[0142] 统计共聚物A1由具有二醇官能团的至少一种第一单体M1与化学结构与单体M1不同的至少一种第二单体M2共聚得到。

[0143] 润滑基础油

[0144] “油”是指在环境温度 (25℃) 和大气压力 (760毫米Hg, 即 10^5 Pa) 下为液体的脂肪性物质。

[0145] “润滑油”是指减小两个移动部件之间的摩擦以促进这些部件运转的油。润滑油可以为天然、矿物或合成来源的。

[0146] 天然来源的润滑油可以为植物或动物来源的油, 优选植物来源的油, 例如菜籽油、向日葵油、棕榈油、椰子油等。

[0147] 矿物来源的润滑油为石油来源的油并且从来源于原油的常压蒸馏和真空蒸馏的石油馏分中提取。蒸馏之后可以为精炼操作, 例如溶剂萃取、脱沥青、溶剂脱蜡、加氢处理、加氢裂化、加氢异构化、加氢精制等。作为举例说明, 可以提及: 石蜡矿物基础油 (例如 Bright Stock Solvent (BSS油))、环烃矿物基础油、芳香矿物油、粘度指数为约100的加氢精制矿物基础油、粘度指数为120至130的加氢裂化矿物基础油、粘度指数为140至150的加氢异构化矿物基础油。

[0148] 合成来源的润滑油 (或合成基础油) 如其名所示来源于化学合成, 例如来源于石油化学、碳化学和矿物化学的化合物 (例如烯烃、芳香化合物、醇、酸、卤代化合物、含磷化合物、含硅化合物等) 的产物与自身的加成或聚合, 或者产物向另一种产物的加成 (例如酯化、烷基化、氟化等)。作为举例说明, 可以提及:

[0149] -基于合成烃的合成油, 例如聚 α 烯烃 (PAO)、聚内烯烃 (PIO)、聚丁烯和聚异丁烯 (PIB)、二烷基苯、烷基化聚苯;

[0150] -基于酯的合成油, 例如二酸酯、新多元醇酯;

[0151] -基于聚二醇的合成油, 例如单亚烷基二醇、聚亚烷基二醇和聚亚烷基二醇单醚;

[0152] -基于酯-磷酸酯的合成油;

[0153] -基于含硅衍生物的合成油, 例如硅油或聚硅氧烷。

[0154] 可以在本发明的组合物中使用的润滑油可以选自美国石油协会 (API) 的基础油互换性指南规定的第I至V类 (或其根据ATIEL分类法 (欧洲润滑剂工业技术协会) 的等同类别) 中的任何油, 如下面所概述:

[0155]

	饱和物含量*	硫含量**	粘度指数 (VI) **
第 I 类 矿物油	<90%	>0.03%	80≤VI<120
第 II 类 加氢裂化油	≥90%	≤0.03%	80≤VI<120
第 III 类 加氢裂化 或加氢异构化油	≥90%	≤0.03%	≥120
第 IV 类	(PAO) 聚 α 烯烃		
第 V 类	酯和不包括在第 I 至 IV 类基础油中的其 他基础油		

[0156] *根据标准ASTM D2007测量

[0157] **根据标准ASTM D2622、ASTM D4294、ASTM D4927和ASTM D3120测量

[0158] **根据标准ASTM D2270测量

[0159] 本发明的组合物可以包含一种或更多种润滑油。润滑油或润滑油的混合物相对于组合物的总重量占至少50重量%。

[0160] 优选地,润滑油或润滑油的混合物相对于组合物的总重量占至少70重量%。

[0161] 在本发明的一个实施方案中,润滑油选自由API分类的第I类、第II类、第III类、第IV类、第V类油及其混合物之一形成的组。优选地,润滑油选自由API分类的第III类、第IV类、第V类油及其混合物形成的组。优选地,润滑油为API分类的第III类油。

[0162] 润滑油在100℃下根据标准ASTM D445测量的运动粘度为2cSt至150cSt,优选5cSt至15cSt。

[0163] 润滑油可以为SAE 15级至SAE 250级,并且优选SAE 20W级至SAE50级(SAE是指汽车工程师学会)。

[0164] 聚二醇统计共聚物(统计共聚物A1)

[0165] 根据本发明的组合物包含至少一种聚二醇统计共聚物,所述聚二醇统计共聚物由带有二醇官能团的至少一种第一单体M1与至少一种第二单体M2(具有与单体M1不同的化学结构)的共聚得到。

[0166] “共聚物”是指具有由若干重复单元(或者单体单元)构成的序列的低聚物或者直链或支化的大分子,所述重复单元的至少两种单元具有不同的化学结构。

[0167] “单体单元”或“单体”是指能够通过与其自身或与相同类型的其他分子缔合而转化成低聚物或大分子的分子。单体表示最小的构成单元,所述构成单元的重复产生了低聚物或大分子。

[0168] “统计共聚物”是指其中单体单元的序列分布服从已知的统计定律的低聚物或大分子。例如,当共聚物由其分布为马尔可夫分布(Markovian distribution)的单体单元构成时其被称为统计的。示意性统计聚合物A(P1)示于图1中。单体单元的聚合物链的分布取决

于单体的可聚合官能团的反应性和单体的相对浓度。本发明的聚二醇统计共聚物不同于嵌段共聚物和梯度共聚物。“嵌段”是指共聚物的包含若干相同或不同单体单元的一部分，其具有至少一种其组成或构型的特征，使得能够将其区别于其相邻部分。示意性嵌段共聚物 (P3) 示于图1。梯度共聚物表示具有不同结构的至少两种单体单元的共聚物，其单体组成沿着聚合物链以逐渐的方式改变，因此逐渐地从聚合物链的富含一种单体单元的一端通向富含其他共聚单体的另一端。示意性梯度聚合物 (P2) 示于图1中。

[0169] “共聚”是指使不同化学结构的至少两种单体单元的混合物转化成低聚物或共聚物的过程。

[0170] 在本申请的剩余部分中，“B”表示硼原子。

[0171] “C_i-C_j烷基”是指包含i至j个碳原子的饱和、直链或支化的含烃链。例如，“C₁-C₁₀烷基”是指包含1至10个碳原子的饱和、直链或支化的含烃链。

[0172] “C₆-C₁₈芳基”是指衍生自包含6至18个碳原子的含芳香烃化合物的官能团。该官能团可为单环或多环的。作为举例说明，C₆-C₁₈芳基可为苯基、萘基、蒽基、菲基和并四苯基。

[0173] “C₂-C₁₀烯基”是指包含至少一个不饱和度，优选双键并且包含2至10个碳原子的直链或支化的含烃链。

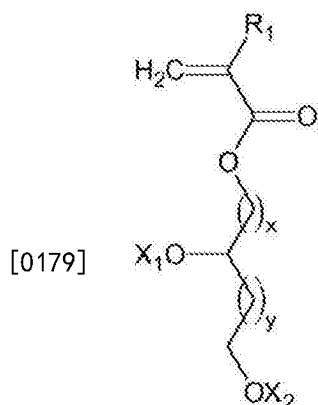
[0174] “C₇-C₁₈芳烷基”是指含芳香烃化合物，优选单环的，其被至少一种直链或支化的烷基链取代并且其芳香环和其取代基的碳原子总数为7至18个碳原子。作为举例说明，C₇-C₁₈芳烷基可选自由苄基、甲基苯基和二甲苯基形成的组。

[0175] “被R'₃基团取代的C₆-C₁₈芳基”是指包含6至18个碳原子的含芳香烃化合物，优选单环的，其芳香环的至少一个碳原子被R'₃基团取代。

[0176] “卤”或“卤素”是指选自氯、溴、氟和碘形成的组的卤素原子。

[0177] 单体M1

[0178] 本发明的聚二醇统计共聚物 (A1) 的第一单体M1具有通式 (I)：



(I)

[0180] 其中：

[0181] -R₁选自-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组，优选为-H和-CH₃；

[0182] -x为2至18的整数；优选为3至8；更优选地x等于4；

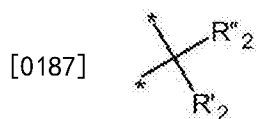
[0183] -y为等于0或1的整数；优选地y等于0；

[0184] -X₁和X₂相同或不同，选自氢、四氢吡喃基、甲氧基甲基、叔丁基、苄基、三甲基甲

硅烷基和叔丁基二甲基甲硅烷基形成的组；

[0185] 或者

[0186] $-X_1$ 和 X_2 与氧原子形成下式的桥：



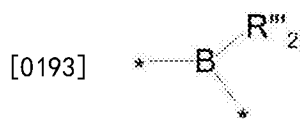
[0188] 其中：

[0189] -星号(*)代表与氧原子的键，

[0190] $-R'_2$ 和 R''_2 相同或不同，选自由氢和 C_1-C_{11} 烷基形成的组；

[0191] 或者

[0192] $-X_1$ 和 X_2 与氧原子形成下式的硼酸酯：



[0194] 其中：

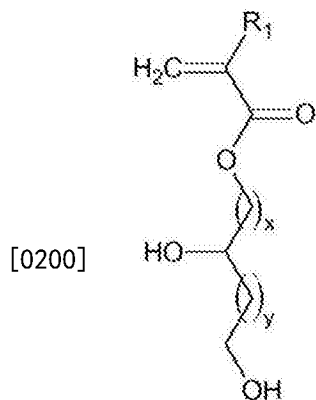
[0195] -星号(*)代表与氧原子的键，

[0196] $-R'''_2$ 选自由 C_6-C_{18} 芳基、 C_7-C_{18} 芳烷基和 C_2-C_{18} 烷基形成的组，优选为 C_6-C_{18} 芳基，更优选为苯基。

[0197] 优选地，当 R'_2 和 R''_2 为 C_1-C_{11} 烷基时，含烃链为直链。优选地， C_1-C_{11} 烷基选自由甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基和正十一烷基形成的组。更优选地， C_1-C_{11} 烷基为甲基。

[0198] 优选地，当 R'''_2 为 C_2-C_{18} 烷基时，含烃链为直链。

[0199] 在式(I)的单体中，对应于式(I-A)的单体形成优选的那些的一部分：



(I-A)

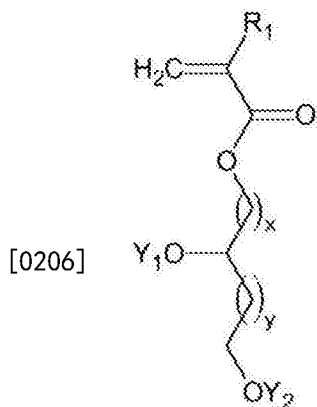
[0201] 其中：

[0202] $-R_1$ 选自由-H、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ 形成的组，优选为-H和 $-CH_3$ ；

[0203] $-x$ 为2至18的整数；优选为3至8；更优选地 x 等于4；

[0204] $-y$ 为等于0或1的整数；优选地 y 等于0。

[0205] 在式(I)的单体中，对应于式(I-B)的单体形成优选的那些的一部分：



(I-B)

[0207] 其中：

[0208] $-R_1$ 选自由-H、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ 形成的组，优选为-H和 $-CH_3$ ；

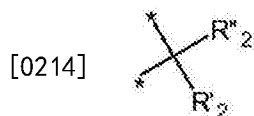
[0209] $-x$ 为2至18的整数；优选为3至8；更优选地 x 等于4；

[0210] $-y$ 为等于0或1的整数；优选地 y 等于0；

[0211] $-Y_1$ 和 $-Y_2$ 相同或不同，选自由四氢吡喃基、甲氧基甲基、叔丁基、苄基、三甲基甲硅烷基和叔丁基二甲基甲硅烷基形成的组；

[0212] 或者

[0213] $-Y_1$ 和 $-Y_2$ 与氧原子形成下式的桥：



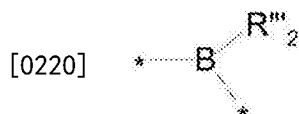
[0215] 其中：

[0216] -星号(*)代表与氧原子的键，

[0217] $-R'_2$ 和 $-R''_2$ 相同或不同，选自由氢和 C_1-C_{11} 烷基形成的组；

[0218] 或者

[0219] $-Y_1$ 和 $-Y_2$ 与氧原子形成下式的硼酸酯：



[0221] 其中：

[0222] -星号(*)代表与氧原子的键，

[0223] $-R'''_2$ 选自由 C_6-C_{18} 芳基、 C_7-C_{18} 芳烷基和 C_2-C_{18} 烷基形成的组，优选为 C_6-C_{18} 芳基，更优选为苯基。

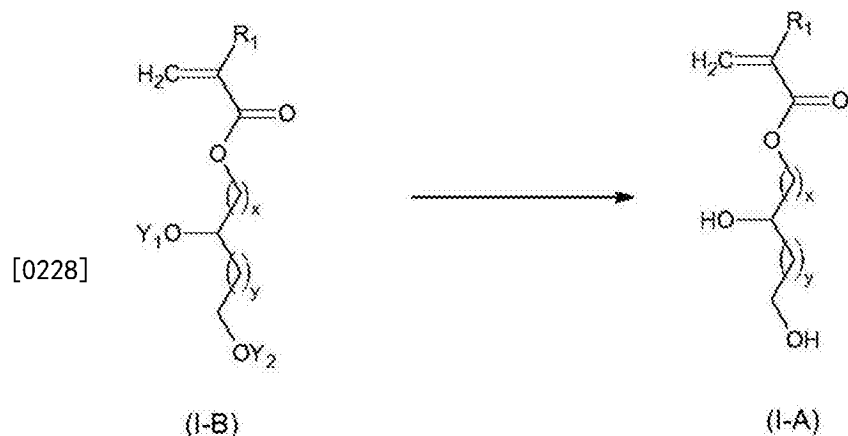
[0224] 优选地，当 $-R'_2$ 和 $-R''_2$ 为 C_1-C_{11} 烷基时，含烃链为直链。优选地， C_1-C_{11} 烷基选自由甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基和正十一烷基形成的组。更优选地， C_1-C_{11} 烷基为甲基。

[0225] 优选地，当 $-R'''_2$ 为 C_2-C_{18} 烷基时，含烃链为直链。

[0226] 获得单体M1

[0227] 通式(I-A)的单体M1通过根据以下反应示意式1的通式(I-B)单体的醇官能团的去

保护来获得:

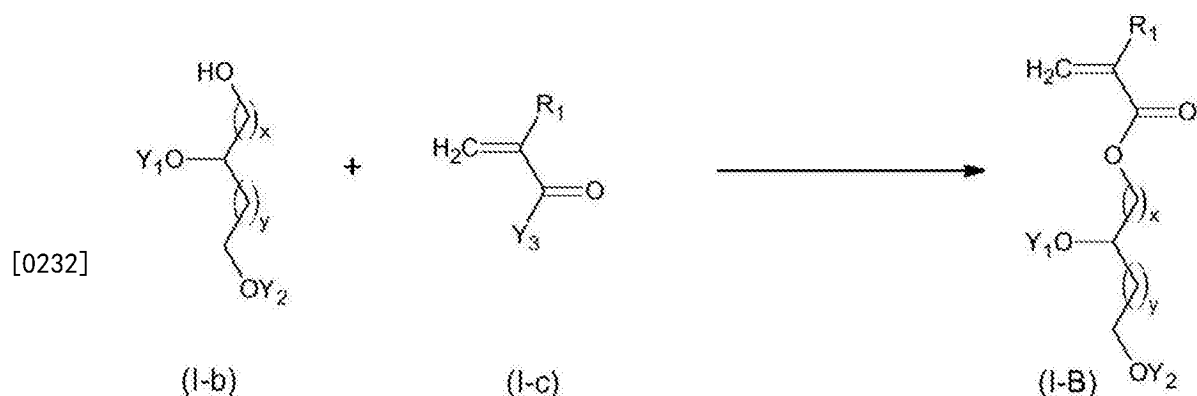


示意式 1

[0229] 其中 R_1 、 Y_1 、 Y_2 、 x 和 y 如上述通式(I-B)定义。

[0230] 通式(I-B)单体的二醇官能团的去保护反应是本领域技术人员熟知的。他知道怎样调整作为保护基团 Y_1 和 Y_2 性质的函数的去保护反应条件。

[0231] 通式(I-B)的单体M1可以根据下面反应示意式2通过通式(I-c)的化合物与通式(I-b)的醇化合物的反应获得:



示意式 2

[0233] 其中

[0234] $-Y_3$ 选自由卤素原子(优选氯)、 $-OH$ 和 $O-C(=O)-R'_1$ 形成的组,其中 R'_1 选自由 $-H$ 、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ 形成的组,优选为 $-H$ 和 $-CH_3$;

[0235] $-R_1$ 、 Y_1 、 Y_2 、 x 和 y 具有与在通式(I-B)中给出的相同含义。

[0236] 这些偶联反应是本领域的技术人员熟知的。

[0237] 通式(I-c)的化合物可商购自供应商:**Sigma-Aldrich®**和Alfa **Aesar®**。

[0238] 通式(I-b)的醇化合物由相应的式(I-a)的多元醇通过根据反应示意式3保护二醇官能团而获得:



示意式 3

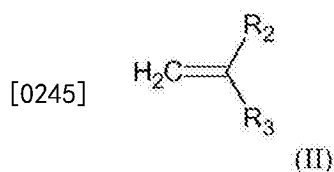
[0240] 其中x、y、Y₁和Y₂如通式(I-B)中定义的。

[0241] 通式(I-a)的化合物的二醇官能团的保护反应是本领域技术人员熟知的。他知道怎样调整作为所使用保护基团Y₁和Y₂性质的函数的保护反应条件。

[0242] 通式(I-a)的多元醇可商购自供应商：**Sigma-Aldrich®**和Alfa **Aesar®**。

[0243] 单体M2

[0244] 本发明的统计共聚物的第二单体具有通式(II)：



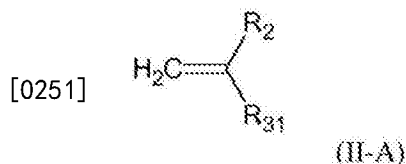
[0246] 其中：

[0247] -R₂选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组，优选为-H或-CH₃；

[0248] -R₃选自由氢原子、C₁-C₁₀烷基、C₂-C₁₀烯基、C₆-C₁₈芳基、被R'₃取代的C₆-C₁₈芳基、-C(O)-O-R'₃、-O-R'₃、-S-R'₃和-C(O)-N(H)-R'₃基团形成的组，其中R'₃为C₁-C₃₀烷基。

[0249] 优选地，R'₃为其含烃链为直链的C₁-C₃₀烷基。

[0250] 在式(II)的单体中，对应于式(II-A)的单体形成优选的那些的一部分：



[0252] 其中：

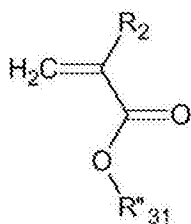
[0253] -R₂选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组，优选为-H或-CH₃；

[0254] -R₃₁选自由C₆-C₁₈芳基、被R'₃取代的C₆-C₁₈芳基、-C(O)-O-R'₃、-O-R'₃、-S-R'₃和-C(O)-N(H)-R'₃基团形成的组，其中R'₃为C₁-C₃₀烷基。

[0255] 优选地，R'₃为其含烃链为直链的C₁-C₃₀烷基。

[0256] 在式(II-A)的单体中，对应于式(II-A1)的单体形成优选的那些的一部分：

[0257]



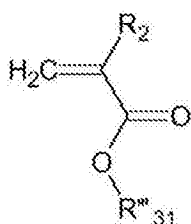
(II-A1)

[0258] 其中：

[0259] -R₂选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组，优选为-H和-CH₃；[0260] -R'₃₁为C₁-C₁₄烷基。[0261] “C₁-C₁₄烷基”是指包含1至14个碳原子的饱和、直链或支化的含烃链。优选地，含烃链为直链。优选地，含烃链包含4至12个碳原子。

[0262] 在式 (II-A) 的单体中，对应于式 (II-A2) 的单体也形成优选的那些的一部分：

[0263]



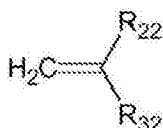
(II-A2)

[0264] 其中：

[0265] -R₂选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组，优选为-H和-CH₃；[0266] -R''₃₁为C₁₅-C₃₀烷基。[0267] “C₁₅-C₃₀烷基”是指包含15至30个碳原子的饱和、直链或支化的含烃链。优选地，含烃链为直链。优选地，含烃链包含16至24个碳原子。

[0268] 在式 (II) 的单体中，对应于式 (II-B) 的单体形成优选的那些的一部分：

[0269]



(II-B)

[0270] 其中：

[0271] -R₂₂选自由H和CH₃形成的组；[0272] -R₃₂选自由氢原子、C₁-C₁₀烷基和C₂-C₁₀烯基形成的组。[0273] 获得单体M2[0274] 式 (II)、(II-A) (特别是 (II-A1) 和 (II-A2))、(II-B) 的单体是本领域的技术人员熟知的。它们由 **Sigma-Aldrich®** 和 **TCI®** 销售。[0275] 优选的聚二醇共聚物

[0276] 在一个实施方案中，优选的统计共聚物由至少以下物质的共聚得到：

[0277] -上述通式 (I) 的第一单体M1；

[0278] -上述式 (II) 的第二单体M2，其中R₂为-H并且R₃为C₆-C₁₈芳基；优选R₃为苯基。

[0279] 在另一个实施方案中，优选的统计共聚物由至少以下物质的共聚得到：

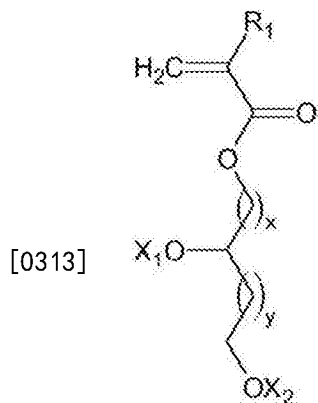
- [0280] -上述通式(I)的第一单体M1;
- [0281] -上述式(II-A1)的第二单体M2;以及
- [0282] -上述式(II-A2)的第三单体M2。
- [0283] 根据该其他实施方案,优选的统计共聚物由至少以下物质的共聚得到:
- [0284] -上述通式(I)的第一单体M1;
- [0285] -式(II-A1)的第二单体M2,其中R₂为-CH₃并且R^{''}₃₁为C₄-C₁₂烷基,优选直链C₄-C₁₂烷基;
- [0286] -式(II-A2)的第三单体M2,其中R₂为-CH₃并且R^{''}₃₁为C₁₆-C₂₄烷基,优选直链C₁₆-C₂₄烷基。
- [0287] 根据该实施方案,优选的统计共聚物由至少以下物质的共聚得到:
- [0288] -上述通式(I)的第一单体M1;
- [0289] -第二单体M2,其选自甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸正癸酯和甲基丙烯酸正十二烷基酯形成的组;
- [0290] -第三单体M2,其选自甲基丙烯酸棕榈基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸二十烷基酯和甲基丙烯酸山嵛基酯形成的组。
- [0291] 在另一个实施方案中,优选的统计共聚物由至少以下物质的共聚得到:
- [0292] -上述通式(I)的第一单体M1;
- [0293] -上述式(II-B)的第二单体M2,其中R₂₂和R₃₂为氢原子;
- [0294] -上述式(II-B)的第三单体M2,其中R₂₂为氢原子,R₃₂为C₁-C₁₀烷基,优选R₃₂为直链C₁-C₁₀烷基,优选R₃₂选自CH₃、CH₂-CH₃、CH₂-CH₂-CH₃、CH₂-(CH₂)₂-CH₃和CH₂-(CH₂)₃-CH₃形成的组。
- [0295] 根据该实施方案,优选的统计共聚物由至少以下物质的共聚得到:
- [0296] -上述通式(I)的第一单体M1;
- [0297] -式(II-B)的第二单体M2,其为乙烯;
- [0298] -式(II-B)的第三单体M2,其为丙烯。
- [0299] 在另一个实施方案中,优选的统计共聚物由至少以下物质的共聚得到:
- [0300] -上述通式(I)的第一单体M1;
- [0301] -上述通式(II-B)的第二单体M2,其中R₂₂为氢原子且R₃₂选自氢和C₁-C₁₀烷基形成的组;
- [0302] -上述通式(II-A1)的第三单体M2。
- [0303] 在另一个实施方案中,优选的统计共聚物由至少以下物质的共聚步骤以及加氢步骤得到:
- [0304] -上述通式(I)的第一单体M1;
- [0305] -上述式(II)的第二单体M2,其中R₂为H且R₃为C₆-C₁₈芳基,优选R₃为苯基;和
- [0306] -上述式(II-B)的第三单体M2,其中R₂₂选自H或CH₃形成的组,R₃₂为C₂-C₁₀烯基,优选R₃₂为-C(H)=CH₂。
- [0307] 加氢可以通过本领域的技术人员熟知的任何技术来实现。
- [0308] 用于获得聚二醇共聚物的方法
- [0309] 本领域的技术人员能够通过调用他的一般知识来合成本发明的聚二醇统计共聚

物A1。

[0310] 共聚可通过本体聚合或在有机溶剂的溶液中通过产生自由基的化合物引发。例如,本发明的共聚物,特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些,通过被称为自由基共聚的方法获得,特别是控制自由基共聚,例如被称作可逆加成-断裂链转移(RAFT)控制的自由基共聚的方法和被称作原子转移自由基聚合(ATRP)控制的自由基共聚的方法。常规自由基聚合和调聚反应也可用于制备本发明的共聚物(Moad, G.; Solomon, D.H., The Chemistry of Radical Polymerization. 第2版; Elsevier Ltd: 2006; 第639页; Matyaszewski, K.; Davis, T.P. Handbook of Radical Polymerization; Wiley-Interscience: Hoboken, 2002; 第936页)。

[0311] 用于制备统计共聚物的方法包括至少一个聚合步骤(a),其中使至少以下物质相接触:

[0312] i) 通式(I)的第一单体M1:



(I)

[0314] 其中:

[0315] -R₁选自-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组;

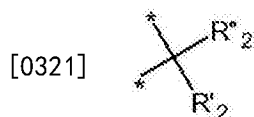
[0316] -x为2至18的整数;

[0317] -y为等于0或1的整数;

[0318] -X₁和X₂相同或不同,选自自由氢、四氢吡喃基、甲氧基甲基、叔丁基、苄基、三甲基甲硅烷基和叔丁基二甲基甲硅烷基形成的组;

[0319] 或者

[0320] -X₁和X₂与氧原子形成下式的桥



[0322] 其中:

[0323] -星号(*)代表与氧原子的键;

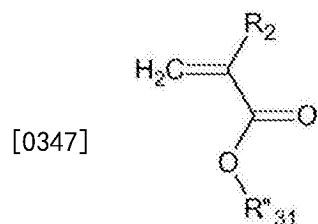
[0324] -R'₂和R''相同或不同,选自自由氢和C₁-C₁₁烷基形成的组,优选为甲基;

[0325] 或者

得其中X₁和X₂是相同的并且为氢原子的共聚物。

[0345] 在一个实施方案中,聚合步骤(a)包括使至少一种单体M1与具有不同R₃₁基团的至少两种单体M2相接触。

[0346] 在该实施方案中,单体M2之一具有通式(II-A1):



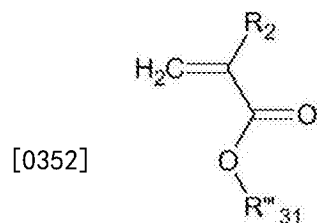
(II-A1)

[0348] 其中:

[0349] -R₂选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组,优选-H和-CH₃;

[0350] -R'₃₁为C₁-C₁₄烷基;

[0351] 并且其他单体M2具有通式(II-A2):



(II-A2)

[0353] 其中:

[0354] -R₂选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组,优选-H和-CH₃;

[0355] -R''₃₁为C₁₅-C₃₀烷基。

[0356] 针对通式(I)、(I-A)、(I-B)、(II-A)、(II-A1)和(II-A2)描述的优选和定义也适用于上述方法。

[0357] 聚二醇共聚物A1的特性

[0358] 本发明的聚二醇统计共聚物A1为梳形共聚物。

[0359] “梳形共聚物”,是指具有主链(也称为骨架)和侧链的共聚物。侧链悬挂在主链的两侧。各个侧链的长度小于主链的长度。图2图解地示出梳形共聚物。

[0360] 本发明的共聚物,特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些,具有可聚合官能团的骨架,特别是甲基丙烯酸酯官能团的骨架,以及经二醇官能团取代或未经取代的含烃侧链的混合物。

[0361] 由于式(I)和式(II-A)的单体具有反应性相同或基本相同的可聚合官能团,获得了这样的共聚物:其中具有二醇官能团的单体沿共聚物的骨架在统计上分布,相对于单体,其烷基链未经二醇官能团取代。

[0362] 本发明的聚二醇统计共聚物,特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种

单体的共聚反应得到的那些,具有对外部刺激(如温度、压力、剪切速率)敏感的优点;这种敏感性由特性的变化来证实。在对刺激的响应中,共聚物链的空间构象改变,并使二醇官能团对于能够产生交联的缔合反应以及交换反应更可及或更不可及。这些缔合和交换过程是可逆的。本发明的共聚物A1是热敏共聚物,即,其对温度变化敏感。

[0363] 有利地,聚二醇统计共聚物,特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些,侧链的平均长度为8至20个碳原子,优选为9至15个碳原子。“侧链的平均长度”是指构成共聚物的各个单体的侧链的平均长度。本领域技术人员知道如何通过适当选择构成聚二醇统计共聚物的单体的类型和比率来获得所述平均长度。平均链长的选择使得可以获得可溶解于疏水性介质的共聚物,无论该共聚物在怎样的温度下溶解。因此,共聚物A1可混溶在疏水性介质中。“疏水性介质”是指对水没有亲和力或亲和力非常小的介质,即,其在水中或水性介质中不混溶。

[0364] 有利地,本发明的聚二醇统计共聚物,特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些,式(I)单体M1在所述共聚物中的摩尔百分数的范围为1%至30%,优选5%至25%,更优选9%至21%。

[0365] 在本发明的一个优选实施方案中,本发明的共聚物的式(I)单体M1在所述共聚物中的摩尔百分数为1%至30%,优选5%至25%,更优选9%至21%,式(II-A1)的单体M2在所述共聚物中的摩尔百分数为8%至92%,并且式(II-A2)的单体M2在所述聚合物中的摩尔百分数为0.1%至62%。共聚物中单体的摩尔百分数由调节合成共聚物所使用的单体的量直接导致。

[0366] 在一个优选实施方案中,共聚物A1的式(I)单体M1在所述共聚物中的摩尔百分数的范围为1%至30%,式(II-A)的单体M2在所述共聚物中的摩尔百分数的范围为8%至62%,并且式(II-B)的单体M2在所述共聚物中的摩尔百分数的范围为8%至91%。共聚物中单体的摩尔百分数由调节合成共聚物所使用的单体的量直接导致。

[0367] 有利地,本发明的聚二醇统计共聚物,特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些,数均聚合度为100至2000,优选为150至1000。当本发明的共聚物通过常规的自由基聚合制备时,聚合度通过使用控制自由基聚合技术、调聚反应技术、或者通过调节自由基的来源量以已知方式进行控制。

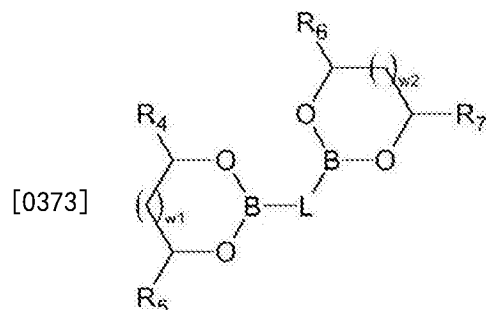
[0368] 有利地,本发明的聚二醇统计共聚物,特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些,多分散指数(PDI)的范围为1.05至3.75;优选范围为1.10至3.45。多分散指数通过使用聚苯乙烯校准的空间排阻色谱测量法获得。

[0369] 有利地,本发明的聚二醇统计共聚物,特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些,数均摩尔质量的范围为10,000g/mol至400,000g/mol,优选为25,000g/mol至150,000g/mol,数均摩尔质量通过使用聚苯乙烯校准的空间排阻色谱测量法获得。

[0370] 著作 (Fontanille, M.; Gnanou, Y., Chimie et physico-chimie des polymères. 第二版; Dunod: 2010; 第546页) 中描述了使用聚苯乙烯校准的空间排阻色谱测量法。

[0371] 化合物A2二硼酸酯

[0372] 在本发明的组合物的一个实施方案中, 包含两个硼酸酯官能团的化合物A2具有通式 (III):



III

[0374] 其中:

[0375] $-w_1$ 和 w_2 , 相同或不同, 为选自0至1的整数;

[0376] $-R_4$ 、 R_5 、 R_6 和 R_7 相同或不同, 选自由氢和具有1至24个碳原子、优选4至18个碳原子、优选6至14个碳原子的含烃基团形成的组;

[0377] $-L$ 为二价键合基团并且选自由 C_6-C_{18} 芳基、 C_7-C_{24} 芳烷基和 C_2-C_{24} 含烃链形成的组, 优选 C_6-C_{18} 芳基。

[0378] “具有1至24个碳原子的含烃链”是指具有1至24个碳原子的直链或支化烷基或烯基。优选地, 含烃基团包含4至18个碳原子, 优选6至14个碳原子。优选地, 含烃基团为直链烷基。

[0379] “ C_2-C_{24} 含烃链”是指包含2至24个碳原子的直链或支化烷基或烯基。优选地, 含烃链为直链烷基。优选地含烃链包含6至16个碳原子。

[0380] 在本发明的一个实施方案中, 化合物A2为以上通式 (III) 的化合物, 其中:

[0381] $-w_1$ 和 w_2 相同或不同, 为选自0至1的整数;

[0382] $-R_4$ 和 R_6 相同并且为氢原子;

[0383] $-R_5$ 和 R_7 相同并且为含烃基团, 优选为具有1至24个碳原子、优选4至18个碳原子、优选6至16个碳原子的直链烷基;

[0384] $-L$ 为二价键合基团并且为 C_6-C_{18} 芳基, 优选苯基。

[0385] 根据以下反应示意式4, 如上所述的式 (III) 的硼酸二酯化合物A2通过通式 (III-a) 的硼酸与通式 (III-b) 和 (III-c) 的化合物的二醇官能团之间的缩合反应来获得:

[0386]

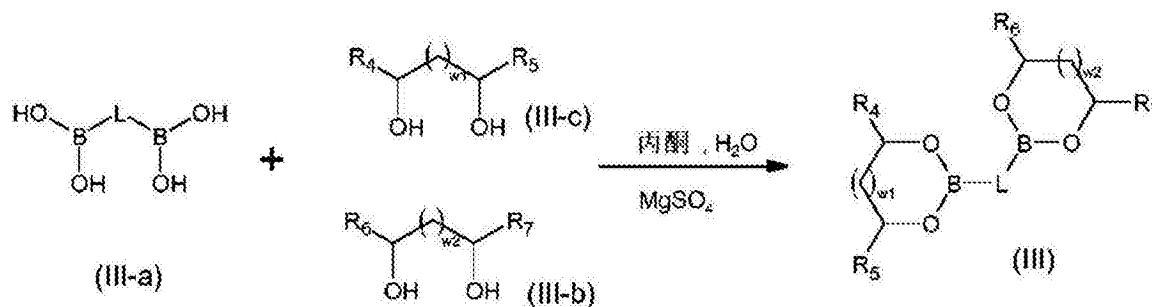


示意图 4

[0387] 其中 w_1 、 w_2 、 L 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 如以上所限定。

[0388] 事实上,通过化合物(III-a)的硼酸官能团与式(III-b)和式(III-c)的化合物的二醇官能团的缩合,获得了具有两个硼酸酯官能团的化合物(式(III)的化合物)。该步骤根据本领域技术人员已知的方式进行。

[0389] 本发明的上下文中,通式(III-a)的化合物在水的存在下溶解于极性溶剂(如丙酮)。水的存在使得式(III-a)的硼酸分子与由式(III-a)的硼酸获得的环硼氧烷分子之间的化学平衡移动。事实上,公知硼酸在室温下可以自发地形成环硼氧烷分子。现在,环硼氧烷分子的存在于本发明的背景中是不期望的。

[0390] 缩合反应在脱水剂(如硫酸镁)的存在下进行。该试剂使得可以捕集最初引入的水分子以及由式(III-a)化合物与式(III-b)化合物之间和式(III-a)化合物与式(III-c)化合物之间的缩合反应释放的那些。

[0391] 在一个实施方案中,化合物(III-b)和化合物(III-c)是相同的。

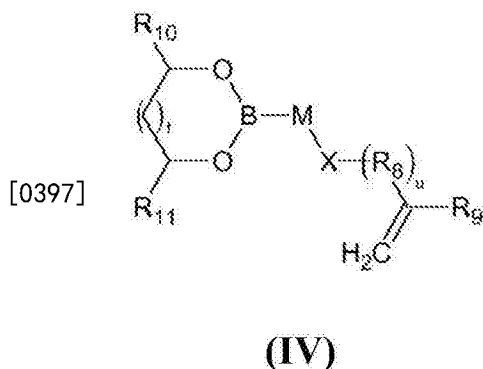
[0392] 本领域技术人员知道如何调节式(III-b)和/或(III-c)和式(III-a)试剂的量以获得式(III)产物。

[0393] 化合物A2硼酸酯共聚物

[0394] 在本发明的组合物的另一个实施方案中,包含至少两个硼酸酯官能团的化合物A2是由如下所述的式(IV)的至少一种单体M3与如下所述的式(V)的至少一种单体M4的共聚产生的硼酸酯统计共聚物。

[0395] 式(IV)的单体M3

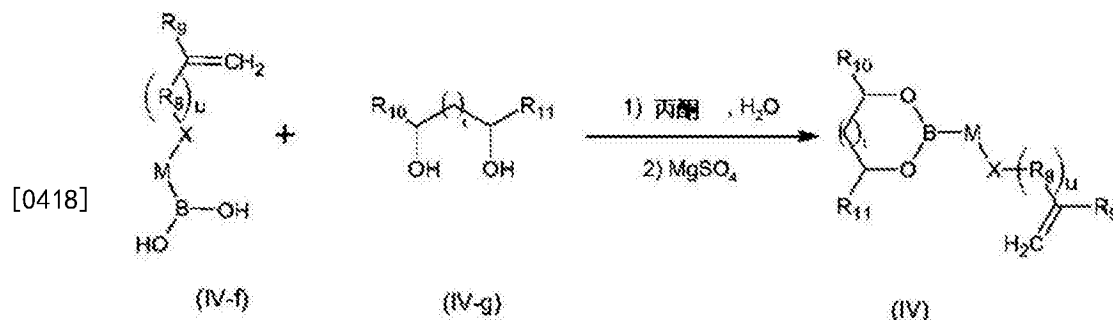
[0396] 硼酸酯统计共聚物化合物A2的单体M3具有通式(IV),其中:



[0398] 其中:

[0399] $-t$ 为等于0或1的整数;

- [0400] $-u$ 为等于0或1的整数；
- [0401] $-M$ 和 R_8 为二价键合基团，相同或不同，选自由 C_6-C_{18} 芳基、 C_7-C_{24} 芳烷基和 C_2-C_{24} 烷基形成的组，优选 C_6-C_{18} 芳基，
- [0402] $-X$ 为选自由 $-O-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-N(H)-$ 、 $-N(H)-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-N(H)-$ 、 $-N(R'_4)-$ 和 $-O-$ 形成的组的官能团，其中 R'_4 为包含1至15个碳原子的含烃链；
- [0403] $-R_9$ 选自由 $-H$ 、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ 形成的组，优选 $-H$ 和 $-CH_3$ ；
- [0404] $-R_{10}$ 和 R_{11} 相同或不同，选自由氢和具有1至24个碳原子、优选4至18个碳原子、优选6至12个碳原子的含烃链形成的组；
- [0405] “ C_2-C_{24} 烷基”是指包含2至24个碳原子的饱和的直链或支化含烃链。优选地，含烃链是直链。优选地含烃链包含6至16个碳原子。
- [0406] “包含1至15个碳原子的含烃链”是指包含1至15个碳原子的直链或支化烷基或烯基。优选地，含烃链为直链烷基。优选地，其包含1至8个碳原子。
- [0407] “包含1至24个碳原子的含烃链”是指包含1至24个碳原子的直链或支化烷基或烯基。优选地，含烃链为直链烷基。优选地，其包含4至18个碳原子，优选6至12个碳原子。
- [0408] 在本发明的一个实施方案中，单体M3具有通式(IV)，其中：
- [0409] $-t$ 为等于0或1的整数；
- [0410] $-u$ 为等于0或1的整数；
- [0411] $-M$ 和 R_8 为二价键合基团并且是不同的， M 为 C_6-C_{18} 芳基，优选苯基， R_8 为 C_7-C_{24} 芳烷基，优选苄基；
- [0412] $-X$ 为选自由 $-O-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-N(H)-$ 和 $-O-$ 形成的组的官能团，优选 $-C(O)-O-$ 或 $-O-C(O)-$ ；
- [0413] $-R_9$ 选自由 $-H$ 、 $-CH_3$ 形成的组，优选 $-H$ ；
- [0414] $-R_{10}$ 和 R_{11} 不同， R_{10} 或 R_{11} 基团之一为 H ，且 R_{10} 或 R_{11} 基团的另一个为含烃链，优选具有1至24个碳原子、优选4至18个碳原子、优选6至12个碳原子的直链烷基。
- [0415] 式(IV)的单体M3的合成
- [0416] 在以下所示的所有式中，除非另有说明，否则变量 R_{10} 、 R_{11} 、 M 、 u 、 t 、 X 、 R_8 、 R'_4 和 R_9 具有与上式(IV)中相同的定义。
- [0417] 特别地，根据以下反应示意式5式(IV)的单体M3由这样的制备过程获得：所述制备过程包括至少一个通式(IV-f)硼酸与通式(IV-g)二醇化合物缩合的步骤：



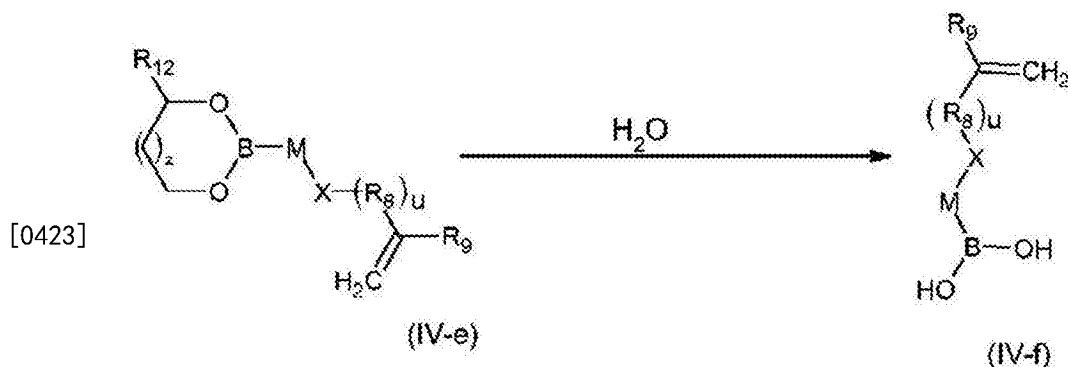
示意式 5

- [0419] 事实上，通过式(IV-f)化合物的硼酸官能团与式(IV-g)化合物的二醇官能团的缩合，获得了式(IV)的硼酸酯化合物。该步骤根据本领域技术人员已知的方法进行。

[0420] 在本发明的上下文中,通式(IV-f)的化合物在水的存在下溶解于极性溶剂(如丙酮)中。缩合反应在脱水剂(如硫酸镁)的存在下进行。

[0421] 式(IV-g)的化合物可商购自以下供应商:**Sigma-Aldrich®**、Alfa **Aesar®**和**TCI®**。

[0422] 根据以下反应示意式6,式(IV-f)的化合物由式(IV-e)的化合物通过水解直接获得:



示意式 6

[0424] 其中

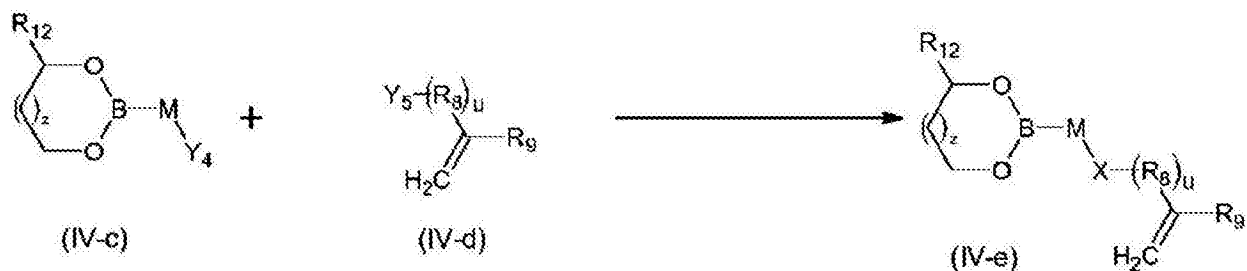
[0425] $-z$ 为等于0或1的整数;

[0426] $-R_{12}$ 选自由-H、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ 形成的组;

[0427] $-u$ 、 X 、 M 、 R_8 和 R_9 如以上所限定。

[0428] 根据以下反应示意式7,式(IV-e)的化合物由式(IV-c)的化合物与式(IV-d)的至少一种化合物的缩合反应获得:

[0429]



示意式 7

[0430] 其中

[0431] $-z$ 、 R_{12} 、 M 、 R_4 、 R_9 和 R_8 如以上所限定;

[0432] 并且在该式中,如果:

[0433] • X 表示 $-O-C(O)-$,则 Y_4 表示醇官能团 $-OH$ 或卤原子,优选氯或溴,并且 Y_5 为羧酸官能团 $-C(O)-OH$;

[0434] • X 表示 $-C(O)-O-$,则 Y_4 表示羧酸官能团 $-C(O)-OH$,并且 Y_5 为醇官能团 $-OH$ 或卤原子,优选氯或溴;

[0435] • X 表示 $-C(O)-N(H)-$,则 Y_4 表示羧酸官能团 $-C(O)-OH$ 或 $-C(O)-Hal$ 官能团,并且 Y_5

为胺官能团 NH_2 ;

[0436] • X表示 $-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{O})-$, 则 Y_4 表示胺官能团 NH_2 , 并且 Y_5 为羧酸官能团 $-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 或 $-\text{C}(\text{O})-\text{Hal}$ 官能团;

[0437] • X表示 $-\text{S}-$, 则 Y_4 为卤原子, 并且 Y_5 为巯基官能团 $-\text{SH}$, 或者 Y_4 为巯基官能团 $-\text{SH}$ 并且 Y_5 为卤原子;

[0438] • X表示 $-\text{N}(\text{H})-$, 则 Y_4 为卤原子并且 Y_5 为胺官能团 $-\text{NH}_2$, 或者 Y_4 为胺官能团 $-\text{NH}_2$ 并且 Y_5 为卤原子;

[0439] • X表示 $-\text{N}(\text{R}'_4)-$, 则 Y_4 为卤原子并且 Y_5 为胺官能团 $-\text{N}(\text{H})(\text{R}'_4)$, 或者 Y_4 为胺官能团 $-\text{N}(\text{H})(\text{R}'_4)$ 并且 Y_5 为卤原子;

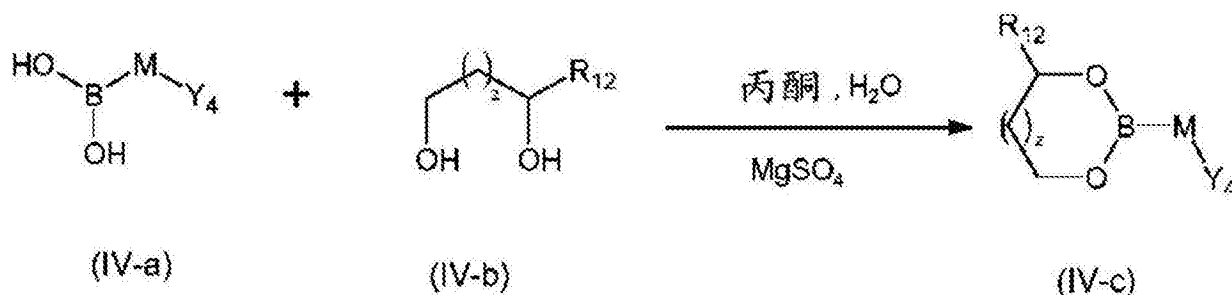
[0440] • X表示 $-\text{O}-$, 则 Y_4 为卤原子并且 Y_5 为醇官能团 $-\text{OH}$, 或者 Y_4 为醇官能团 $-\text{OH}$ 并且 Y_5 为卤原子。

[0441] 胺官能团与羧酸官能团之间的这些酯化、醚化、硫醚化、烷基化或缩合反应是本领域技术人员已知的。因此本领域技术人员知道如何根据 Y_1 和 Y_2 基团的化学性质来选择反应条件以获得式(IV-e)的化合物。

[0442] 式(IV-d)的化合物可商购自供应商: **Sigma-Aldrich®**和**TCI®**。

[0443] 根据以下反应示意式8, 式(IV-c)的化合物由式(IV-a)的硼酸与式(IV-b)的至少一种二醇化合物之间的缩合反应获得:

[0444]



示意式 8

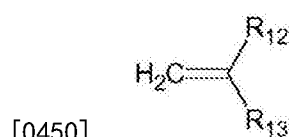
[0445] 其中 M 、 Y_4 、 z 和 R_{12} 如以上所限定。

[0446] 在式(IV-b)的化合物中, 优选其中 R_{12} 是甲基且 $z=0$ 。

[0447] 式(IV-a)和(IV-b)的化合物可商购自以下供应商: **Sigma-Aldrich®**、**Alfa Aesar®**和**TCI®**。

[0448] 通式(V)的单体 M_4

[0449] 硼酸酯统计共聚物化合物A2的单体 M_4 具有通式(V)



[0450]

(V)

[0451] 其中:

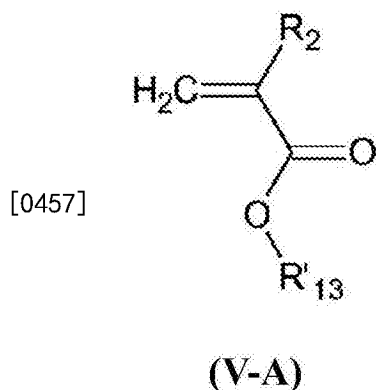
[0452] $-R_{12}$ 选自自由-H、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ 形成的组,优选-H和 $-CH_3$;

[0453] $-R_{13}$ 选自自由 C_6-C_{18} 芳基、被 R'_{13} 取代的 C_6-C_{18} 芳基、 $-C(O)-O-R'_{13}$ 、 $-O-R'_{13}$ 、 $-S-R'_{13}$ 和 $-C(O)-N(H)-R'_{13}$ 形成的组,其中 R'_{13} 为 C_1-C_{25} 烷基。

[0454] “ C_1-C_{25} 烷基”是指包含1至25个碳原子的饱和直链或支化含烃链。优选地,含烃链是直链。

[0455] “被 R_{13} 基团取代的 C_6-C_{18} 芳基”基团是指包含6至18个碳原子的含芳香烃化合物,其中芳香环的至少一个碳原子被如上所定义的 C_1-C_{25} 烷基取代。

[0456] 在式(V)的单体中,对应于式(V-A)的单体是优选的:



[0458] 其中:

[0459] $-R_2$ 选自自由-H、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ 形成的组,优选-H和 $-CH_3$;

[0460] $-R'_{13}$ 为 C_1-C_{25} 烷基,优选直链 C_1-C_{25} 烷基,更优选直链 C_5-C_{15} 烷基。

[0461] 获得单体M4

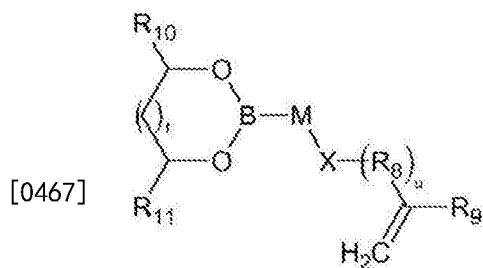
[0462] 式(V)和(V-A)的单体是本领域技术人员已知的。其由 **Sigma-Aldrich®** 和 **TCI®** 销售。

[0463] 硼酸酯统计共聚物化合物A2的合成

[0464] 本领域技术人员能够通过调用他的一般知识来合成硼酸酯统计共聚物。共聚反应可以通过本体聚合或者在有机溶剂的溶液中通过产生自由基的化合物来引发。例如,硼酸酯统计共聚物通过被称为自由基共聚的方法获得,特别是控制自由基聚合,例如被称作可逆加成-断裂链转移(RAFT)控制自由基共聚的方法和被称作原子转移自由基聚合(ATRP)控制自由基聚合的方法。常规的自由基聚合和调聚反应也可用于制备本发明的共聚物(Moad, G.; Solomon, D.H., The Chemistry of Radical Polymerization, 第二版; Elsevier Ltd: 2006; 第639页; Matyjaszewski, K.; Davis, T.P. Handbook of Radical Polymerization; Wiley-Interscience: Hoboken, 2002; 第936页)。

[0465] 因此本发明的另一个主题是一种用于制备硼酸酯统计共聚物的方法,包括至少一个聚合步骤(a),其中使至少以下物质相接触:

[0466] i) 通式(IV)的第一单体M3:



(IV)

[0468] 其中：

[0469] -t为等于0或1的整数；

[0470] -u为等于0或1的整数；

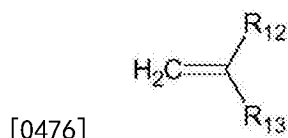
[0471] -M和R₈为二价键合基团，相同或不同，选自由C₆-C₁₈芳基、C₇-C₂₄芳烷基和C₂-C₂₄烷基形成的组，优选C₆-C₁₈芳基；

[0472] -X为选自由-O-C(O)-、-C(O)-O-、-C(O)-N(H)-、-N(H)-C(O)-、-S-、-N(H)-、-N(R'₄)-和-O-形成的组的官能团，其中R'₄为包含1至15个碳原子的含烃链；

[0473] -R₉选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组，优选-H和-CH₃；

[0474] -R₁₀和R₁₁相同或不同，选自由氢和具有1至24个碳原子、优选4至18个碳原子、优选6至12个碳原子的含烃链形成的组；

[0475] ii) 通式 (V) 的至少一种第二单体M₄：



(V)

[0477] 其中：

[0478] -R₁₂选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组，优选-H、-CH₃；

[0479] -R₁₃选自由C₆-C₁₈芳基、被R'₁₃取代的C₆-C₁₈芳基、-C(O)-O-R'₁₃、-O-R'₁₃、-S-R'₁₃和-C(O)-N(H)-R'₁₃基团形成的组，其中R'₁₃为C₁-C₂₅烷基。

[0480] iii) 至少一种自由基源。

[0481] 在一个实施方案中，该方法还可以包括iv) 至少一种链转移剂。

[0482] 针对通式 (IV) 和 (V) 所述的优选和定义也适用于该方法。

[0483] 自由基源和转移剂是已针对聚二醇统计共聚物的合成所描述的那些。针对自由基源和转移剂所述的优选也适用于该方法。

[0484] 硼酸酯统计共聚物化合物A₂的特性

[0485] 有利地，由通式 (IV) 的单体M₃的R₁₀、M、(R₈)_u基团和X的序列形成的链的碳原子总数范围为8至38，优选范围为10至26，其中u为等于0或1的整数。

[0486] 有利地，硼酸酯统计共聚物的侧链的平均长度大于8个碳原子，优选范围为11至16。所述链长度使得可以将硼酸酯统计共聚物溶解于疏水性介质中。“侧链的平均长度”意指构成共聚物的各个单体的侧链的平均长度。本领域技术人员知道如何通过适当地选择构

成硼酸酯统计共聚物的单体的类型和比率来获得该平均长度。

[0487] 有利地,硼酸酯统计共聚物的式(IV)单体在所述共聚物中的摩尔百分数的范围为0.25%至20%,优选1%至10%。

[0488] 有利地,硼酸酯统计共聚物的式(IV)单体在所述共聚物中的摩尔百分数的范围为0.25%至20%,优选1至10%,并且式(V)单体在所述共聚物中的摩尔百分数的范围为80%至99.75%,优选90%至99%。

[0489] 有利地,硼酸酯统计共聚物的数均聚合度的范围为50至1500,优选80至800。

[0490] 有利地,硼酸酯统计共聚物的多分散指数(PDI)的范围为1.04至3.54;优选范围为1.10至3.10。这些值通过使用四氢呋喃作为洗脱剂和聚苯乙烯校准的空间排阻色谱法获得。

[0491] 有利地,硼酸酯统计共聚物的数均摩尔质量的范围为10,000g/mol至200,000g/mol,优选为25,000g/mol至100,000g/mol。这些值通过使用四氢呋喃作为洗脱剂和聚苯乙烯校准的空间排阻色谱法获得。

[0492] 本发明的新组合物的特性

[0493] 本发明的新组合物具有可以热可逆方式交联的优点。

[0494] 如上所限定的聚二醇统计共聚物A1,特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些,和化合物A2的优点在于:其以热可逆方式缔合并且交换化学键,特别是在疏水性介质中,特别是在非极性疏水性介质中。

[0495] 在某些情况下,如上所限定的聚二醇统计共聚物A1,特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些,和化合物A2可以是交联的。

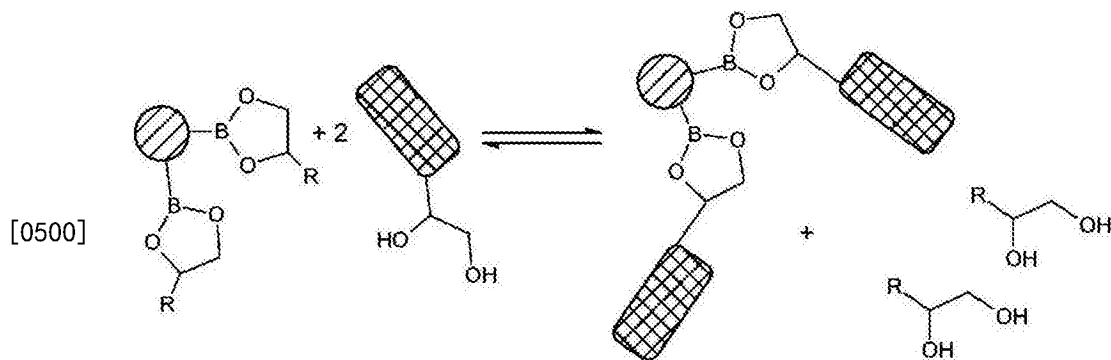
[0496] 聚二醇统计共聚物A1,特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些,和化合物A2还具有可交换的优点。

[0497] “缔合”是指在聚二醇统计共聚物A1,特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些,和包含至少两个硼酸酯官能团的化合物A2之间建立硼酸酯类型的共价化学键。图4示出了缔合聚合物。根据聚二醇A1,特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些,和化合物A2的官能度并根据混合物的组成,聚二醇A1和化合物A2之间的共价键的形成可能会或可能不会导致三维聚合网络的形成。

[0498] “化学键”,是指硼酸酯类型的共价化学键。

[0499] “可交换”,是指化合物能够在彼此之间交换化学键而不改变化学官能团的总数。化合物A2的硼酸酯键以及由聚二醇统计共聚物A1,特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些,与化合物A2缔合而形成的硼酸酯键可以与存在于组合物中的二醇官能团交换,以形成新的硼酸酯和新的二醇官能团而不影响硼酸酯官

能团和二醇官能团的总数。化学交换反应(酯交换反应)示于下述反应9中:



示意式 9

[0501] 其中:

[0502] -R为化合物A2的化学基团,

[0503] -阴影圆圈表示化合物A2的化学结构的其余部分,

[0504] -交叉阴影矩形表示的聚二醇统计共聚物A1,特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些的化学结构的其余部分。

[0505] 化合物A2的硼酸酯键以及由聚二醇统计共聚物A1,特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些,与化合物A2缔合而形成的硼酸酯键还可以交换以形成新的硼酸酯而不影响硼酸酯官能团的总数。交换化学键的该另外的过程通过在二醇的存在下经由连续交换硼酸酯官能团的复分解反应来进行;该过程示于图9中。与聚合物A2-1缔合的聚二醇统计共聚物A1-1与硼酸酯统计共聚物A2-2交换了硼酸酯键。与聚合物A2-2缔合的聚二醇统计共聚物A1-2与硼酸酯统计共聚物A2-1交换了硼酸酯键;组合物中硼酸酯键的总数不变且等于4。然后共聚物A1-1与聚合物A2-1且与共聚物A2-2两者缔合。然后共聚物A1-2与共聚物A2-1且与共聚物A2-2两者缔合。

[0506] 交换化学键的另一过程示于图9中,其中可以观察到,与聚合物A2-1缔合的聚二醇统计共聚物A1-1与硼酸酯统计共聚物A2-2交换了两个硼酸酯键。与聚合物A2-2缔合的聚二醇统计共聚物A1-2与硼酸酯统计共聚物A2-1交换了2个硼酸酯键;组合物中硼酸酯键的总数不变且等于4。然后共聚物A1-1与聚合物A2-2缔合。然后共聚物A1-2与聚合物A2-1缔合。共聚物A2-1与聚合物A2-2进行了交换。

[0507] “交联的”是指通过在共聚物的大分子链之间建立桥而获得的呈网络形式的共聚物。这些连在一起的链主要分布在三个空间维度中。交联共聚物形成三维网络。在实践中,共聚物网络的形成由溶解性测试来确保。可以通过将共聚物网络置于已知溶剂中以溶解化学组成相同的非交联化合物来证实共聚物的网络已经形成。如果该共聚物溶胀而不是溶解,则本领域技术人员知道已经形成了网络。图3说明了该溶解性测试。

[0508] “可交联的”是指能够交联的共聚物。

[0509] “以可逆方式交联的”是指这样的交联共聚物:所述共聚物的桥通过可逆化学反应而形成。可逆化学反应可以沿一个方向或沿另一个方向移动,导致聚合物网络结构的变化。

该共聚物可以从初始的非交联状态通向交联状态(共聚物的三维网络),以及从交联状态通向初始的非交联状态。在本发明的上下文中,在共聚物链之间形成桥是不稳定的。这些桥可以由于可逆化学反应而形成或交换。在本发明的上下文中,可逆化学反应是统计共聚物(共聚物A1),特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些的二醇官能团与化合物A2的硼酸酯官能团之间的酯交换反应。形成的桥是硼酸酯类型的键。这些硼酸酯键是共价的并且由于酯交换反应的可逆性而为不稳定的。

[0510] “以热可逆方式交联”,是指由于可逆反应而交联的共聚物,所述可逆反应沿一个方向或沿另一个方向的移动由温度控制。本发明的组合物的热可逆交联机理图解地示出于图4中。出乎意料地,本申请人观察到在低温下,聚二醇共聚物A1,特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些(在图4中由带有官能团A的共聚物表示)没有或者仅轻微地由硼酸酯化合物A2(在图4中由带有官能团B的化合物表示)交联。当温度升高时,共聚物的二醇官能团通过酯交换反应与化合物A2的硼酸酯官能团反应。然后聚二醇统计共聚物A1,特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些,和包含至少两个硼酸酯官能团的化合物A2连接在一起并且可以交换。根据聚二醇A1,特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些,和化合物A2的官能度并根据混合物的组成,可在介质中形成凝胶,特别是当介质为非极性时。当温度再次降低时,聚二醇统计共聚物A1,特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些,与化合物A2之间的硼酸酯键断裂,并且如果适用的话,该组合物失去其凝胶特性。

[0511] 可以在聚二醇统计共聚物A1与化合物A2之间建立的硼酸酯键(或硼酸酯连接基团)的量由本领域技术人员通过适当选择聚二醇统计共聚物A1,特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些、化合物A2和混合物的组成来调整。

[0512] 此外,本领域技术人员知道如何选择作为统计共聚物A1(特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些)的结构的函数的化合物A2的结构。优选地,当统计共聚物A1,特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些包含至少一种单体M1(其中 $y=1$)时,则通式(III)的化合物A2或包含式(IV)的至少一种单体M3的共聚物A2优选地分别被选为其中 $w_1=1$ 、 $w_2=1$ 且 $t=1$ 。

[0513] 有利地,统计共聚物A1,特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些在组合物中的含量为相对于最终组合物的总重量的0.25重量%至20重量%,更优选为相对于最终组合物的总重量的1重量%至10重量%。

[0514] 有利地,化合物A2在组合物中的含量为相对于最终组合物的总重量的0.25重量%至20重量%,更优选为相对于最终组合物的总重量的0.5重量%至10重量%。

[0515] 优选地,在组合物中聚二醇统计化合物A1,特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些,与化合物A2之间的质量比率(A1/A2比率)为0.001至100,优选0.05至20,还更优选0.1至10,最优选0.2至5。

[0516] 在本发明的一个实施方案中,相对于润滑组合物的总质量,统计共聚物A1,特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些,和化合物A2的质量总和为0.5%至20%,并且相对于润滑组合物的总质量,润滑油的质量为80%至99.5%。

[0517] 在一个实施方案中,本发明的组合物可包含另外的选自以下形成的组中的功能性添加剂:清洁剂、抗磨添加剂、极压添加剂、抗氧化剂、改善粘度指数的聚合物、倾点改善剂、消泡剂、增稠剂、腐蚀抑制剂、分散剂、摩擦改性剂及其混合物。

[0518] ○功能性添加剂

[0519] 根据润滑组合物的最终用途选择添加到本发明组合物中的功能性添加剂。这些添加剂可以以两种不同的方式引入:

[0520] -将每种添加剂单独地依次加入到组合物中,或者

[0521] -将添加剂的混合物同时加入到组合物中,在这种情况下添加剂通常可以包的形式(称为添加剂包)获得。

[0522] 功能性添加剂或功能性添加剂的混合物(当其存在时)相对于组合物的总重量占0.1重量%至10重量%。

[0523] □

[0524] ✓清洁剂:

[0525] 这些清洁剂添加剂通过溶解氧化和燃烧的副产物减少沉积物在金属部件的表面上形成。可用于根据本发明的润滑组合物的清洁剂是本领域技术人员公知的。常用于配制润滑组合物的清洁剂通常是包含长的亲脂性含烃链和亲水性头部的阴离子化合物。缔合的阳离子通常为碱金属或碱土金属的金属阳离子。清洁剂优选地选自羧酸的碱金属或碱土金属盐、磺酸盐、水杨酸盐、环烷酸盐以及酚盐。碱金属或碱土金属优选地为钙、镁、钠或钡。这些金属盐可包含约化学计量的量或过量(大于化学计量的量)的金属。在后一种情况下,这些清洁剂被称为高碱性清洁剂。向清洁剂提供高碱性特性的过量金属以不溶于油的金属盐的形式存在,例如碳酸盐、氢氧化物、草酸盐、乙酸盐、谷氨酸盐,优选碳酸盐。

[0526] ✓抗磨添加剂和极压添加剂:

[0527] 这些添加剂通过形成吸附在这些表面上的保护膜来保护摩擦表面。存在大量的抗磨添加剂和极压添加剂。作为实例,可提及:含磷和含硫的添加剂,例如金属的烷基硫代磷酸盐,特别是烷基硫代磷酸锌,并且更具体地是二烷基二硫代磷酸锌或ZnDTP、磷酸胺、多硫化物,特别是含硫烯烃和金属的二硫代氨基甲酸盐。

[0528] ✓抗氧化剂:

[0529] 这些添加剂减缓组合物的降解。组合物的降解可通过形成沉积物、存在污泥或组合物粘度增加而变得明显。抗氧化添加剂充当自由基抑制剂或氢过氧化物破坏剂。酚型或

胺型抗氧化剂在目前使用的那些之中。

[0530] ✓ 腐蚀抑制剂:

[0531] 这些添加剂用防止氧气接近金属表面的膜覆盖表面。其有时可中和酸或某些化学品以避免金属腐蚀。作为举例说明,例如可提及:二巯基噻二唑(DMTD)、苯并三唑、亚磷酸酯/盐(捕获游离硫)。

[0532] ✓ 改善粘度指数的聚合物:

[0533] 这些添加剂使得可以确保组合物对冷的良好耐性以及高温下的最小粘度。作为举例说明,例如可提及:聚合酯、烯烃共聚物(OCp)、苯乙烯、丁二烯或异戊二烯的均聚物或共聚物、和聚甲基丙烯酸酯(PMA)。

[0534] ✓ 倾点改善剂:

[0535] 这些添加剂通过减缓石蜡晶体的形成改善组合物的低温特性。这些添加剂例如为聚甲基丙烯酸烷基酯、聚丙烯酸酯、聚芳基酰胺、聚烷基酚、聚烷基萘和烷基化聚苯乙烯。

[0536] ✓ 消泡剂:

[0537] 这些添加剂的效果是抵消清洁剂的效果。作为举例说明,可提及:聚甲基硅氧烷和聚丙烯酸酯。

[0538] ✓ 增稠剂:

[0539] 增稠剂是上文用于工业润滑的添加剂并使得可以配制比发动机润滑组合物粘度更高的润滑剂。作为举例说明,可提及:重量摩尔质量为10000g/mol至100000g/mol的聚异丁烯。

[0540] ✓ 分散剂:

[0541] 这些添加剂确保保持为悬浮液和除去由在组合物使用期间形成的氧化副产物构成的不溶性固体污染物。作为举例说明,可提及:琥珀酰亚胺、PIB(聚异丁烯)琥珀酰亚胺和曼尼希(Mannich)碱。

[0542] ✓ 摩擦改性剂:

[0543] 这些添加剂提高了组合物的摩擦系数。作为举例说明,可提及:二硫代氨基甲酸钼、具有至少16个碳原子的至少一个含烃链的胺、脂肪酸和多元醇的酯,例如脂肪酸和甘油的酯,特别是单油酸甘油酯。

[0544] 制备本发明的新组合物的方法

[0545] 本发明的新组合物由本领域技术人员公知的方式制备。例如,本领域技术人员足以具体地:

[0546] -对期望量的包含如上限定的聚二醇统计共聚物A1(特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些)的溶液进行取样,

[0547] -对期望量的包含如上限定的化合物A2的溶液进行取样;

[0548] -将经取样的两种溶液在润滑基础油中混合以获得本发明的组合物。

[0549] 本领域技术人员还知道如何调节本发明组合物的不同参数以获得可交联组合物。例如,本领域技术人员特别地知道如何调节:

[0550] -具有二醇官能团的单体M1在聚二醇统计共聚物A1(特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和

式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些)中的摩尔百分数;

[0551] -具有硼酸酯官能团的单体M3在硼酸酯统计共聚物A2中的摩尔百分数,

[0552] -聚二醇统计共聚物A1 (特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些)的侧链的平均长度;

[0553] -硼酸酯统计共聚物A2的侧链的平均长度,

[0554] -硼酸酯统计共聚物A2的单体M3的长度,

[0555] -硼酸二酯化合物A2的长度,

[0556] -聚二醇统计共聚物A1 (特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些)和硼酸酯统计共聚物A2的平均聚合度,

[0557] -聚二醇统计共聚物A1 (特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些)的重量百分数,

[0558] -二硼酸酯化合物A2的重量百分数

[0559] -硼酸酯统计共聚物A2的重量百分数,

[0560] -等。

[0561] 本发明的新组合物的用途

[0562] 本发明的另一个主题是如上限定的组合物用于润滑机械部件的用途。

[0563] 本发明的组合物可用于润滑可常规地存在于发动机中的部件(例如活塞、环、内衬系统)的表面。

[0564] 因此,本发明的另一个主题是用于润滑至少一种发动机的组合物,其包含由混合以下物质得到的组合物:

[0565] -97重量%至99.9重量%的润滑油,和

[0566] -0.1重量%至3重量%的至少一种统计共聚物A1 (特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些),和如前限定的包含至少两个硼酸酯官能团的至少一种化合物A2;

[0567] 该组合物在100℃下根据标准ASTM D445测量的运动粘度为3.8cSt至26.1cSt;百分数以相对于润滑组合物的总重量表示。

[0568] 在用于润滑至少一种发动机的组合物中,至少一种统计共聚物A1 (特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些)和如前限定的包含至少两个硼酸酯官能团的至少一种化合物A2可以以热可逆的方式缔合和交换,但它们不形成三维网络。它们是非交联的。

[0569] 在一个实施方案中,用于润滑至少一种发动机的组合物还包含选自以下的至少一种功能性添加剂:清洁剂、抗磨添加剂、极压添加剂、另外的抗氧化剂、腐蚀抑制剂、改善粘度指数的聚合物、倾点改善剂、消泡剂、增稠剂、分散剂、摩擦改性剂及其混合物。

[0570] 在本发明的一个实施方案中,用于润滑至少一种发动机的组合物基本上由混合以

下物质得到的组合物组成:

[0571] -97重量%至99.9重量%的润滑油,和

[0572] -0.1重量%至3重量%的至少一种统计共聚物A1 (特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些),和如前限定的包含至少两个硼酸酯官能团的至少一种化合物A2;

[0573] 该组合物在100℃下根据标准ASTM D445测量的运动粘度为3.8cSt至26.1cSt;百分数以相对于润滑组合物的总重量表示。

[0574] 在本发明的一个实施方案中,用于润滑至少一种发动机的组合物基本上由混合以下物质得到的组合物组成:

[0575] -82重量%至99.8重量%的润滑油,和

[0576] -0.1重量%至3重量%的至少一种统计共聚物A1 (特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些),和如前限定的包含至少两个硼酸酯官能团的至少一种化合物A2;

[0577] -0.1重量%至15重量%的选自由以下形成的组中的至少一种功能性添加剂:清洁剂、抗磨添加剂、极压添加剂、另外的抗氧化剂、腐蚀抑制剂、改善粘度指数的聚合物、倾点改善剂、消泡剂、增稠剂、分散剂、摩擦改性剂及其混合物。

[0578] 该组合物在100℃下根据标准ASTM D445测量的运动粘度为3.8cSt至26.1cSt;百分数以相对于润滑组合物的总重量表示。

[0579] 与润滑油、统计共聚物A1 (特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些)和化合物A2相关的定义和优选也适用于用于润滑至少一种发动机的组合物。

[0580] 本发明的另一个主题是用于润滑至少一种传动装置(例如手动或自动变速箱)的组合物。

[0581] 在用于润滑至少一种传动装置的组合物中,至少一种统计共聚物A1 (特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些)和如前限定的包含至少两个硼酸酯官能团的至少一种化合物A2可以以热可逆的方式缔合和交换,但它们不形成三维网络。它们是非交联的。

[0582] 因此,本发明的另一个主题是用于润滑至少一种传动装置的组合物,其包含由混合以下物质得到的组合物:

[0583] -85重量%至99.5重量%的润滑油,和

[0584] -0.5重量%至15重量%的至少一种统计共聚物A1 (特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些),和如前限定的包含至少两个硼酸酯官能团的至少一种化合物A2;

[0585] 该组合物在100℃下根据标准ASTM D445测量的运动粘度为4.1cSt至41cSt;百分

数以相对于润滑组合物的总重量表示。

[0586] 在一个实施方案中,用于润滑至少一种传动装置的组合物还包含选自由以下形成的组中的至少一种功能性添加剂:清洁剂、抗磨添加剂、极压添加剂、另外的抗氧化剂、腐蚀抑制剂、改善粘度指数的聚合物、倾点改善剂、消泡剂、增稠剂、分散剂、摩擦改性剂及其混合物。

[0587] 在本发明的一个实施方案中,用于润滑至少一种传动装置的组合物基本上由混合以下物质得到的组合物组成:

[0588] -95重量%至99.5重量%的润滑油,和

[0589] -0.5重量%至15重量%的至少一种统计共聚物A1(特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些),和如前限定的包含至少两个硼酸酯官能团的至少一种化合物A2;

[0590] 该组合物在100℃下根据标准ASTM D445测量的运动粘度为4.1cSt至41cSt。

[0591] 在本发明的一个实施方案中,用于润滑至少一种传动装置的组合物基本上由混合以下物质得到的组合物组成:

[0592] -70重量%至99.4重量%的润滑油,和

[0593] -0.5重量%至15重量%的至少一种统计共聚物A1(特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些),和如前限定的包含至少两个硼酸酯官能团的至少一种化合物A2;

[0594] -0.1重量%至15重量%的选自由以下形成的组中的至少一种功能性添加剂:清洁剂、抗磨添加剂、极压添加剂、另外的抗氧化剂、腐蚀抑制剂、改善粘度指数的聚合物、倾点改善剂、消泡剂、增稠剂、分散剂、摩擦改性剂及其混合物。

[0595] 该组合物在100℃下根据标准ASTM D445测量的运动粘度为4.1cSt至41cSt;百分数以相对于润滑组合物的总重量表示。

[0596] 与润滑油、统计共聚物A1(特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些)和化合物A2相关的定义和优选也适用于用于润滑至少一种传动装置的组合物。

[0597] 本发明的组合物可用于轻型车辆、卡车和船的发动机或传动装置。

[0598] 本发明的另一个主题是用于润滑至少一种机械部件(特别是至少一种发动机或至少一种传动装置)的方法,所述方法包括使所述机械部件与如上限定的至少一种组合物接触的步骤。

[0599] 与润滑油、统计共聚物A1(特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些)和化合物A2相关的定义和优选也适用于用于润滑至少一种机械部件的方法。

[0600] 本发明的另一个主题涉及由混合至少以下物质得到的储备组合物:如上限定的至少一种统计共聚物A1(特别是由式(I)的至少一种单体与式(II-A)的至少一种单体或者式

(I)的至少一种单体与式(II-A1)的至少一种单体和式(II-A2)的至少一种单体的共聚反应得到的那些)、包含至少两个硼酸酯官能团的至少一种化合物A2、和选自由以下形成的组中的至少一种功能性添加剂:清洁剂、抗磨添加剂、极压添加剂、另外的抗氧化剂、改善粘度指数的聚合物、倾点改善剂、消泡剂、腐蚀抑制剂、增稠剂、分散剂、摩擦改性剂及其混合物。

[0601] “储备组合物”是指这样的组合物:本领域技术人员可以由所述组合物通过如下步骤制成工作溶液:对一定量的储备溶液进行取样,通过用所需量的稀释剂(溶剂或其他)配制以获得期望浓度来完成。因此,工作组合物通过储备组合物的稀释来获得。在一个实施方案中,本发明的润滑组合物可通过将如上限定的储备组合物在润滑油,特别是API分类的第I类、第II类、第III类、第IV类和第V类基础油或其混合物中稀释获得。

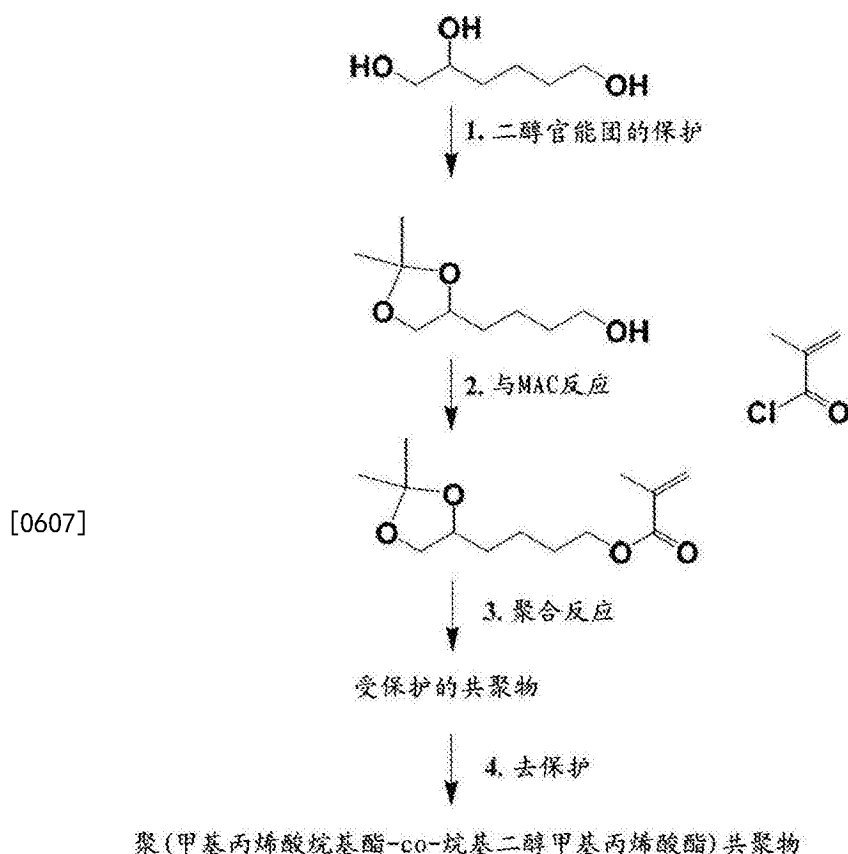
[0602] 实施例

[0603] 以下实施例举例说明本发明而不对其进行限制。

[0604] 1带有二醇官能团的本发明的聚甲基丙烯酸酯统计共聚物A1的合成

[0605] o 1.1:从带有以缩酮形式受保护的二醇官能团的单体开始

[0606] 在一个实施方案中,本发明的统计共聚物A1根据以下反应示意式10获得:



示意式 10

[0608] 1.1.1带有以缩酮形式受保护的二醇官能团的单体M1的合成

[0609] 根据以下方案,带有以缩酮形式受保护的二醇官能团的甲基丙烯酸酯单体的合成以两个步骤(反应示意式10的步骤1和2)进行:

[0610] 第1步:

[0611] 将42.1g (314mmol) 1,2,6-己三醇 (1,2,6-HexTri) 引入到1L烧瓶中。添加5.88g 分子筛 (4°A), 随后添加570mL 丙酮。然后缓慢添加5.01g (26.3mmol) 对甲苯磺酸 (pTSA)。将反应介质于环境温度下在搅拌下放置24小时。然后添加4.48g (53.3mmol) NaHCO₃。在过滤之前, 将反应介质于环境温度下在搅拌下放置3小时。然后通过旋转蒸发仪将滤液在真空下浓缩直至获得白色晶体的悬浮液。然后向此悬浮液中添加500mL 水。将由此获得的溶液用4×300mL 二氯甲烷萃取。合并有机相并经MgSO₄干燥。然后通过旋转蒸发仪于25℃下在真空下完全蒸发掉溶剂。

[0612] 第2步:

[0613] 然后将由此获得的产物引入到顶部有滴液漏斗的1L烧瓶中。使用的玻璃仪器已预先在于100℃下恒温控制的烘箱中干燥过夜。然后将500mL 无水二氯甲烷引入到烧瓶中, 随后引入36.8g (364mmol) 三乙胺。将39.0g (373mmol) 甲基丙烯酰氯 (MAC) 在50mL 无水二氯甲烷中的溶液引入到滴液漏斗中。然后将烧瓶置于冰浴中以使反应介质的温度降低至约0℃。然后在剧烈搅拌下滴加甲基丙烯酰氯溶液。一旦甲基丙烯酰氯的添加完成, 将反应介质于0℃下在搅拌下放置1小时, 然后于环境温度下在搅拌下放置23小时。然后将反应介质转移到3L Erlenmeyer烧瓶中并添加1L 二氯甲烷。然后将有机相依次用以下洗涤: 4×300mL 水、6×300mL 0.5M 盐酸水溶液、6×300mL NaHCO₃ 饱和水溶液、以及再次4×300mL 水。将有机相经MgSO₄干燥、过滤, 然后使用旋转蒸发仪在真空下浓缩以产生64.9g (85.3%的收率) 浅黄色液体形式的受保护二醇单体, 其特征如下:

[0614] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ: 6.02 (单峰, 1H), 5.47 (单峰, 1H), 4.08 (三重峰, J=6.8Hz, 2H), 4.05-3.98 (多重峰, 1H), 3.96 (双二重峰, J=6Hz 和 J=7.6Hz, 1H), 3.43 (双二重峰, J=7.2Hz 和 J=7.2Hz, 1H), 1.86 (双二重峰, J=1.2Hz 和 J=1.6Hz, 3H), 1.69-1.33 (多重峰, 6H), 1.32 (单峰, 3H), 1.27 (单峰, 3H)。

[0615] 1.1.2带有二醇官能团的根据本发明的甲基丙烯酸酯共聚物的合成

[0616] 根据本发明的带有二醇官能团的甲基丙烯酸酯共聚物的合成以两个步骤 (反应示意式10的步骤3和4) 进行:

[0617] -两种甲基丙烯酸烷基酯与带有以缩酮形式受保护的二醇官能团的甲基丙烯酸酯单体的共聚反应;

[0618] -共聚物的去保护。

[0619] 更确切地说, 共聚物的合成根据以下方案进行:

[0620] 将10.5g (31.0mmol) 甲基丙烯酸硬脂基酯 (StMA)、4.76g (18.7mmol) 甲基丙烯酸月桂酯 (LMA)、3.07g (12.7mmol) 根据1.1.1节中描述的方案获得的带有以缩酮形式受保护的二醇官能团的甲基丙烯酸酯、68.9mg (0.253mmol) 二硫代苯甲酸枯基酯和19.5mL 苯甲醚引入到100mL Schlenk管中。将反应介质置于搅拌下并将8.31mg (0.0506mmol) 偶氮二异丁腈 (AIBN) 在85μL 苯甲醚中的溶液引入到Schlenk管中。然后在使反应介质到达65℃持续16小时的时间之前, 通过使氩气通过其鼓泡进行脱气30分钟。将Schlenk管置于冰浴中以终止聚合, 然后通过从甲醇中沉淀来分离聚合物, 随后过滤并于30℃下在真空下干燥过夜。

[0621] 由此获得了共聚物, 其数均摩尔重量 (M_n) 为41000g/mol, 多分散指数 (PDI) 为1.22 且数均聚合度 (DP_n) 为167。这些值是分别通过空间排阻色谱法 (使用四氢呋喃作为洗脱剂

和聚苯乙烯校准)和通过监测共聚反应期间单体的转化获得的。

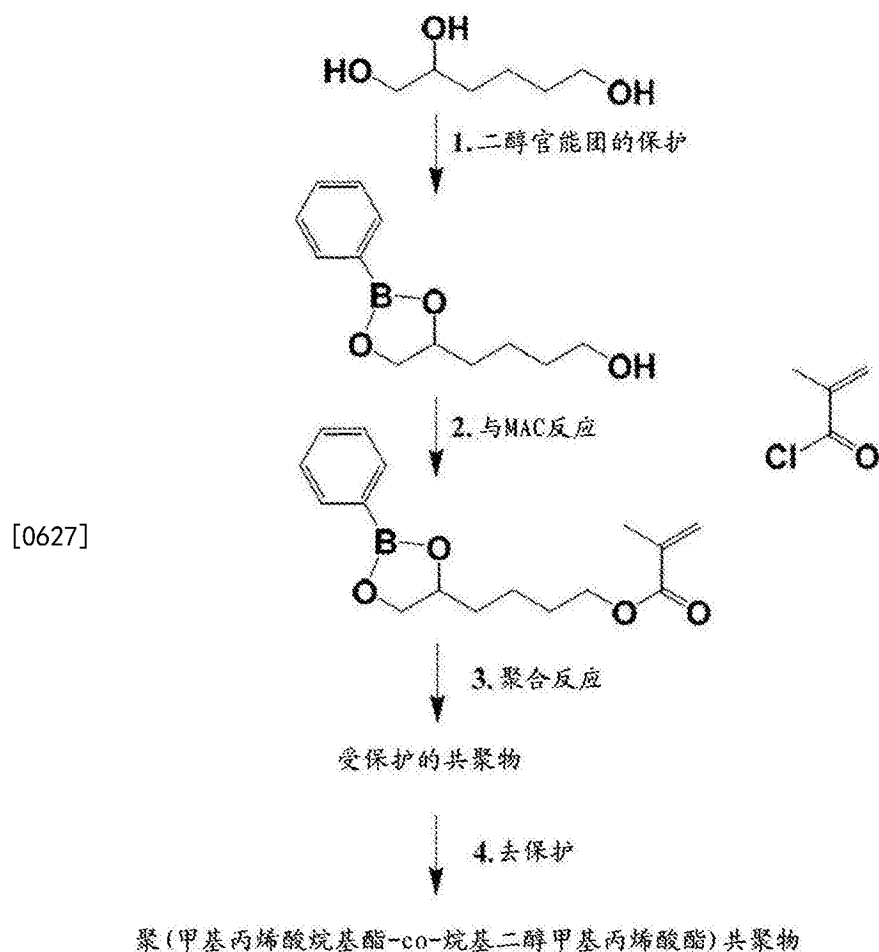
[0622] 共聚物的去保护根据以下方案进行:

[0623] 将7.02g预先获得的包含约20%受保护的二醇官能团的共聚物引入到500mL Erlenmeyer烧瓶中。添加180mL二氧六环并将反应介质于30℃下置于搅拌下。滴加3mL 1M盐酸水溶液,然后滴加2.5mL 35重量%盐酸水溶液。然后反应介质变得略微不透明,并引入20mL THF以使介质完全均匀且透明。然后将反应介质于40℃下在搅拌下放置48小时。通过从甲醇中沉淀回收共聚物、过滤并于在30℃下在真空下干燥过夜。

[0624] 获得了聚(甲基丙烯酸烷基酯-co-烷基二醇甲基丙烯酸酯)共聚物,其包含约20mol%二醇单体单元M1并且其平均侧基烷基链长度为13.8个碳原子。

[0625] o 1.2:从带有以硼酸酯形式受保护的二醇官能团的单体开始

[0626] 在另一个实施方案中,本发明的统计共聚物A1根据以下反应示意式11获得:



示意式 11

[0628] 1.2.1带有以硼酸酯形式受保护的二醇官能团的单体M1的合成

[0629] 根据以下方案,带有以酯形式受保护的二醇官能团的甲基丙烯酸酯单体的合成以两个步骤(示意式11的步骤1和2)进行:

[0630] 第1步:

[0631] 将6.01g (49.3mmol) 苯基硼酸 (PBA) 和300mL丙酮引入到500mL烧杯中,随后引入1.5mL水。将反应介质置于搅拌下并缓慢添加6.07g (45.2mmol) 1,2,6-己三醇。将过量的硫

酸镁添加到反应介质中以捕获最初引入的水以及由苯基硼酸与1,2,6-己三醇之间的缩合释放的水。在过滤之前,将反应介质于环境温度下在搅拌下放置30分钟,然后通过旋转蒸发仪在真空下浓缩。

[0632] 第2步:

[0633] 然后将由此在前述步骤中获得的浅黄色液体引入到顶部有滴液漏斗的1L烧瓶中。使用的玻璃仪器已预先在于100℃下恒温控制的烘箱中预干燥过夜。然后将90mL无水二氯甲烷引入到烧瓶中,随后引入6.92g (68.4mmol) 三乙胺。将5.82g (55.7mmol) 甲基丙烯酰氯(MAC)在10mL无水二氯甲烷中的溶液引入到滴液漏斗中。然后将烧瓶置于冰浴中以使反应介质的温度降低至约0℃。然后在剧烈搅拌下滴加甲基丙烯酰氯溶液。一旦甲基丙烯酰氯的添加完成,将反应介质于0℃下在搅拌下放置1小时,然后于环境温度下在搅拌下放置17小时。然后将反应介质转移到500mL Erlenmeyer烧瓶中并添加300mL二氯甲烷。然后将有机相依次用以下洗涤:4×100mL水、4×100mL 0.1M盐酸水溶液、4×100mL NaHCO₃饱和水溶液、以及再次4×100mL水。将有机相经MgSO₄干燥、过滤,然后使用旋转蒸发仪在真空下浓缩以产生11.6g (89%的收率) 浅黄色液体形式的受保护二醇单体,其特征如下:

[0634] ¹H NMR (400MHz, CDC13) δ: 7.81 (双二重峰, J=4Hz 和 J=8Hz, 2H), 7.48 (三个三重峰, J=1.2Hz 和 J=7.2Hz, 1H), 7.38 (三个三重峰, J=1.2Hz 和 J=6.8Hz, 1H), 6.10 (单峰, 1H), 5.55 (单峰, 1H), 4.63-4.53 (多重峰, 1H), 4.44 (双二重峰, J=7.6Hz 和 J=8.8Hz, 1H), 4.18 (三重峰, J=6.8Hz, 2H), 3.95 (双二重峰, J=6.8Hz 和 J=8.8Hz, 1H), 1.94 (双二重峰, J=1.2Hz 和 J=1.6Hz, 3H), 1.81-1.47 (多重峰, 6H)。

[0635] 1.2.2带有二醇官能团的根据本发明的甲基丙烯酸酯共聚物的合成

[0636] 根据本发明的带有二醇官能团的甲基丙烯酸酯共聚物的合成以两个步骤(反应示意式11的步骤3和4)进行:

[0637] -两种甲基丙烯酸烷基酯与带有以硼酸酯形式受保护的二醇官能团的甲基丙烯酸酯单体的共聚反应;

[0638] -共聚物的去保护。

[0639] 以下步骤描述了聚(甲基丙烯酸烷基酯-co-烷基二醇甲基丙烯酸酯)共聚物的合成,所述共聚物包含约10mol%的二醇单体单元并且其平均侧基烷基链长度为13.8个碳原子。

[0640] 聚合物的合成根据以下方案进行:

[0641] 将13.5g (40mmol) 甲基丙烯酸硬脂基酯(StMA)、12g (47.2mmol) 甲基丙烯酸月桂酯(LMA)、3.12g (10.8mmol) 的带有以硼酸酯形式受保护的二醇官能团的甲基丙烯酸酯、92.1mg (0.416mmol) 二硫代苯甲酸枯基酯和34mL 苯甲醚引入到100mL Schlenk管中。将反应介质置于搅拌下并将13.7mg (0.0833mmol) 偶氮二异丁腈(AIBN)在135μL 苯甲醚中的溶液引入到Schlenk管中。然后在使反应介质到达65℃持续24小时的时间之前,通过使氦气通过其鼓泡进行脱气30分钟。将Schlenk管置于冰浴中以终止聚合,然后将30mL 四氢呋喃(THF)添加到反应介质中。通过从冷甲醇中沉淀来分离聚合物,随后过滤并于30℃下在真空下干燥过夜。

[0642] 由此获得了共聚物,其数均摩尔重量(M_n)为70400g/mol,多分散指数(PDI)为3.11且数均聚合度(DP_n)为228。这些值是分别通过空间排阻色谱法(使用四氢呋喃作为洗脱剂

和聚苯乙烯校准)和通过监测共聚反应期间单体的转化获得的。

[0643] 共聚物的去保护根据以下方案进行:

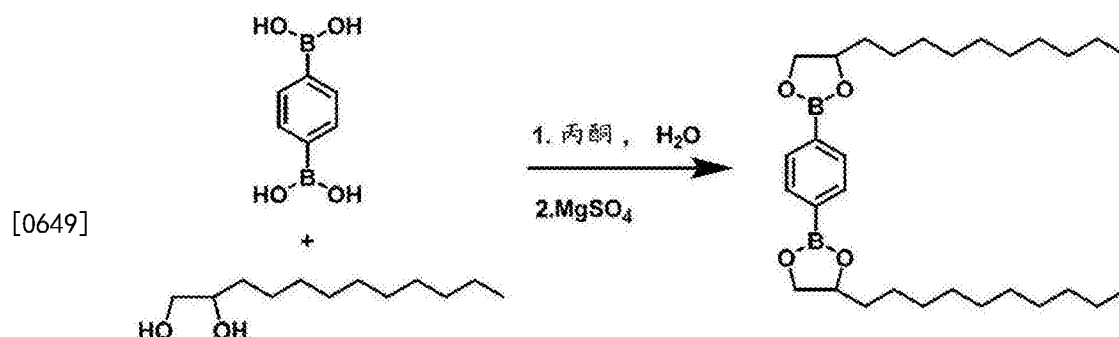
[0644] 将19g前述步骤中获得且包含约10%受保护二醇官能团的共聚物引入到1L Erlenmeyer烧瓶中。添加250mL二氯甲烷和30mL盐酸水溶液。将反应介质在环境温度下搅拌24小时,之后将其逐滴倒入1L氢氧化钠水溶液(pH=10)中,然后在环境温度下再搅拌24小时。在整个所述搅拌期间,反应介质由两个相构成。使用分液漏斗回收有机相,并使聚合物从冷甲醇中沉淀。将由此获得的聚合物重新溶解在100mL二氯甲烷中以使其再次从冷甲醇中沉淀。回收聚合物并将其于30℃下在真空下干燥过夜。

[0645] 获得了聚(甲基丙烯酸烷基酯-co-烷基二醇甲基丙烯酸酯)共聚物,其包含约10mol%二醇单体单元并且其平均侧基烷基链长度为13.8个碳原子。

[0646] 2. 本发明的化合物A2的合成

[0647] o 2.1作为交联剂的硼酸二酯的合成

[0648] 根据本发明的化合物A2的合成根据以下方案并根据反应示意式12进行:



示意式 12

[0650] 将1,4-苯二硼酸(1,4-BDBA) (1.5g; 9.05mmol) 引入到500mL烧杯中,随后引入300mL丙酮。将反应介质置于搅拌下并逐滴引入0.300g (16.7mmol) 水。然后反应介质变得透明且均匀,并缓慢添加1,2-十二烷二醇(4.02g; 19.9mmol)。在后者完全溶解之后,添加过量的硫酸镁以捕获最初引入的水以及由1,4-BDBA和1,2-十二烷二醇之间的缩合释放的水。在搅拌15分钟之后,将反应介质过滤。然后通过旋转蒸发仪从滤液中除去溶剂,以产生4.41g白色固体形式的硼酸二酯和1,2-十二烷二醇(98%的收率)。

[0651] 特征如下:

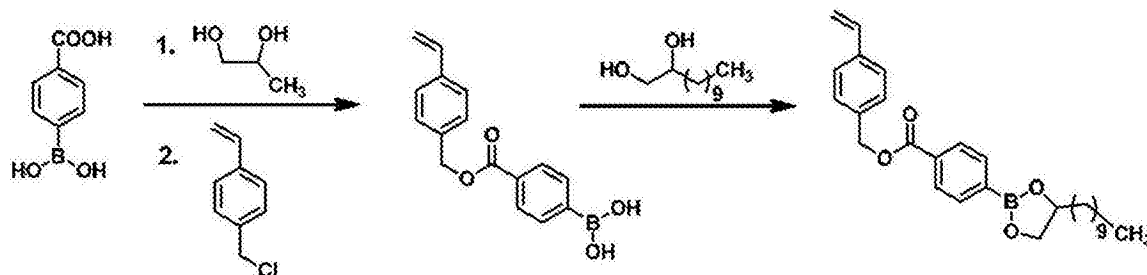
[0652] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) 硼酸二酯: δ : 7.82 (单峰, 2H), 4.63-4.51 (多重峰, 2H), 4.42 (双二重峰, $J=8\text{Hz}$ 和 $J=8.8\text{Hz}$, 2H), 3.95 (双二重峰, $J=7.2\text{Hz}$ 和 $J=8.8\text{Hz}$, 2H), 1.81-1.31 (多重峰, 36H), 0.88 (三重峰, $J=7.2\text{Hz}$, 6H); 1,2-十二烷二醇: δ : 3.85-3.25 (多重峰, 约2.17H), 1.81-1.31 (多重峰, 约13.02H), 0.88 (三重峰, $J=7.2\text{Hz}$, 约2.17H)。

[0653] o 2.2: 聚(甲基丙烯酸烷基酯-co-硼酸酯单体) 共聚物的合成

[0654] 2.2.1 硼酸酯单体的合成

[0655] 本发明的硼酸酯单体根据以下反应示意式13合成:

[0656]



示意式 13

[0657] 单体根据两步方案获得：

[0658] 第一步骤由合成硼酸构成且第二步骤由获得硼酸酯单体构成。

[0659] 第1步：

[0660] 将4-羧基苯基硼酸 (CPBA) (5.01g; 30.2mmol) 引入到1L烧杯中, 随后引入350mL丙酮, 并将反应介质置于搅拌下。滴加7.90mL (439mmol) 水直至4-羧基苯基硼酸完全溶解。然后反应介质为透明且均匀的。然后缓慢添加1,2-丙二醇 (2.78g; 36.6mmol), 随后添加过量的硫酸镁以捕获最初引入的水以及由CPBA和1,2-丙二醇之间的缩合释放的水。在过滤之前, 将反应介质于25℃下在搅拌下放置1小时。然后通过旋转蒸发仪从滤液中除去溶剂。将由此获得的产物和85mL DMSO引入到250mL烧瓶中。然后在反应介质完全均化之后, 将反应介质置于搅拌下, 添加8.33g (60.3mmol) K_2CO_3 。然后将4-(氯甲基) 苯乙烯 (3.34g; 21.9mmol) 缓慢引入到烧瓶中。然后将反应介质于50℃下在搅拌下放置16小时。将反应介质转移到2L Erlenmeyer烧瓶中, 然后添加900mL水。将水相用8×150mL乙酸乙酯萃取。合并有机相, 然后用3×250mL水萃取。将有机相经 $MgSO_4$ 干燥并过滤。通过旋转蒸发仪从滤液中除去溶剂以产生白色粉末形式的硼酸单体 (5.70g; 92.2%的收率), 其特征如下：

[0661] 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ : 7.98 (双峰, $J=5.6Hz$, 4H), 7.49 (双峰, $J=4Hz$, 4H), 6.77 (双二重峰, $J=10.8Hz$ 和 $J=17.6Hz$, 1H), 5.83 (双二重峰, $J=1.2Hz$ 和 $J=17.6Hz$, 1H), 5.36 (单峰, 2H), 5.24 (双二重峰, $J=1.2Hz$ 和 $J=11.2Hz$, 1H)。

[0662] 第2步：

[0663] 将第一步骤期间获得的硼酸单体 (5.7g; 20.2mmol) 和500mL丙酮引入到1L Erlenmeyer烧瓶中。将反应介质置于搅拌下并滴加2.6mL (144mmol) 水直至硼酸单体完全溶解。然后反应介质为透明且均匀的。将1,2-十二烷二醇 (5.32g; 26.3mmol) 在50mL丙酮中的溶液缓慢添加到反应介质中, 随后添加过量的硫酸镁以捕获最初引入的水以及由硼酸单体与1,2-十二烷二醇之间的缩合释放的水。在环境温度下搅拌3小时之后, 将反应介质过滤。然后通过旋转蒸发仪从滤液中除去溶剂以产生10.2g浅黄色固体形式的硼酸酯单体与1,2-十二烷二醇的混合物, 其特征如下： 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$): 硼酸酯单体: δ : 8.06 (双峰, $J=8Hz$, 2H), 7.89 (双峰, $J=8Hz$, 2H), 7.51 (双峰, $J=4Hz$, 4H), 6.78 (双二重峰, $J=8Hz$ 和 $J=16Hz$, 1H), 5.84 (双二重峰, $J=1.2Hz$ 和 $J=17.6Hz$, 1H), 5.38 (单峰, 2H), 5.26 (双二重峰, $J=1.2Hz$ 和 $J=11.2Hz$, 1H), 4.69-4.60 (多重峰, 1H), 4.49 (双二重峰, $J=8Hz$ 和 $J=9.2Hz$, 1H), 3.99 (双二重峰, $J=7.2Hz$ 和 $J=9.2Hz$, 1H), 1.78-1.34 (多重峰, 18H), 0.87 (三重峰, $J=6.4Hz$, 3H); 1,2-十二烷二醇: δ : 3.61-3.30 (多重峰, 约1.62H), 1.78-1.34 (多重峰, 约

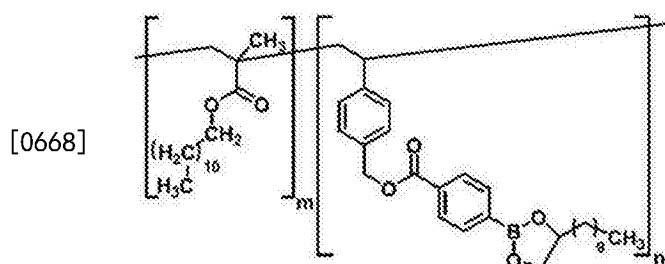
9.72H), 0.87 (三重峰, $J=6.4\text{Hz}$, 约1.62H)。

[0664] 2.2.2化合物A2, 聚(甲基丙烯酸烷基酯-co-硼酸酯单体)统计共聚物的合成

[0665] 本发明的统计共聚物A2根据以下方案获得:

[0666] 将2.09g预先制备的硼酸酯单体与1,2-十二烷二醇的混合物(包含3.78mmol硼酸酯单体)、98.3mg (0.361mmol) 二硫代苯甲酸苄基酯、22.1g (86.9mmol) 甲基丙烯酸月桂酯(LMA) 和26.5mL苯甲醚引入到100mL Schlenk管中。将反应介质置于搅拌下, 并将11.9mg (0.0722mmol) 偶氮二异丁腈(AIBN) 在120 μL 苯甲醚中的溶液引入到Schlenk管中。然后在使反应介质到达65 $^{\circ}\text{C}$ 持续16小时的时间之前, 通过使氩气通过其鼓泡进行脱气30分钟。将Schlenk管置于冰浴中以终止聚合, 然后通过从无水丙酮中沉淀来分离聚合物, 随后过滤并于30 $^{\circ}\text{C}$ 下在真空下干燥过夜。

[0667] 由此获得了具有以下结构的共聚物:



[0669] 其中 $m=0.96$ 且 $n=0.04$ 。

[0670] 获得的硼酸酯共聚物的数均摩尔重量(M_n) 等于37200g/mol, 多分散指数(PDI) 等于1.24且数均聚合度(DP_n) 等于166。这些值是分别通过空间排阻色谱法(使用四氢呋喃作为洗脱剂和聚苯乙烯校准) 和通过监测共聚反应期间单体的转化获得的。最终共聚物的质子NMR分析给出了4mol% 硼酸酯单体和96% 甲基丙烯酸月桂酯的组成。

[0671] 3.流变学研究

[0672] o 3.1用于测量粘度的设备和方案

[0673] 流变学研究使用来自Anton Paar公司的应力控制式Couette MCR501流变仪来进行。使用圆柱几何参照DG 26.7对聚合物在III类基础油的溶液中的制剂进行测量。对于从10 $^{\circ}\text{C}$ 至110 $^{\circ}\text{C}$ 变化的温度范围, 测量作为剪切速率的函数的粘度。对于每个温度, 测量作为0.01s $^{-1}$ 至1000s $^{-1}$ 的剪切速率的函数的体系粘度。在 $T=10^{\circ}\text{C}$ 、20 $^{\circ}\text{C}$ 、30 $^{\circ}\text{C}$ 、50 $^{\circ}\text{C}$ 、70 $^{\circ}\text{C}$ 、90 $^{\circ}\text{C}$ 和110 $^{\circ}\text{C}$ 下对作为剪切速率的函数的粘度进行测量(从10 $^{\circ}\text{C}$ 至110 $^{\circ}\text{C}$), 随后在10 $^{\circ}\text{C}$ 和/或20 $^{\circ}\text{C}$ 下进行新的测量以评估体系的可逆性。然后使用位于同一板上的测量点计算每个温度的平均粘度。

[0674] 还选择相对粘度以表示体系粘度作为温度的函数的变化, 因为该变量直接反映了所研究的聚合物体系对第III类基础油的天然粘度损失的补偿。

[0675]
$$(\eta_{\text{相对}} = \frac{\eta_{\text{溶液}}}{\eta_{\text{基础油}}})$$

[0676] o 3.2: 基于聚二醇统计共聚物A1和硼酸二酯化合物A2的组合物

[0677] ■测试的组合物

[0678] 共聚物A1:

[0679] 对本发明的四种聚(甲基丙烯酸烷基酯-co-烷基二醇甲基丙烯酸酯)统计共聚物

进行测试。所述共聚物如下：

[0680] √ 共聚物A1-1：该共聚物包含20mol%具有二醇官能团的单体。平均侧链长度为13.8个碳原子。其数均摩尔重量为49600g/mol。其多分散指数为1.51。其数均聚合度(DP_n)为167。数均摩尔重量和多分散指数通过使用聚苯乙烯校准的空间排阻色谱测量法测量。

[0681] √ 共聚物A1-2：该共聚物包含20mol%具有二醇官能团的单体。平均侧链长度为10.8个碳原子。其数均摩尔重量为59700g/mol。其多分散指数为1.6。其数均聚合度(DP_n)为196。数均摩尔重量和多分散指数通过使用聚苯乙烯校准的空间排阻色谱测量法测量。

[0682] √ 共聚物A1-3：该共聚物包含10mol%具有二醇官能团的单体。平均侧链长度为13.8个碳原子。其数均摩尔重量为47800g/mol。其多分散指数为1.3。其数均聚合度(DP_n)为198。数均摩尔重量和多分散指数通过使用聚苯乙烯校准的空间排阻色谱测量法测量。

[0683] √ 共聚物A1-4：该共聚物包含10mol%具有二醇官能团的单体。平均侧链长度为13.8个碳原子。其数均摩尔重量为97100g/mol。其多分散指数为3.11。其数均聚合度(DP_n)为228。数均摩尔重量和多分散指数通过使用聚苯乙烯校准的空间排阻色谱测量法测量。

[0684] 共聚物A1-1、A1-2、A1-3和A1-4根据第1节中描述的方案之一获得。

[0685] 化合物A2：

[0686] 化合物A2-1是根据2.1节中描述的方案获得的硼酸酯。

[0687] 润滑基础油

[0688] 用于待测试组合物的润滑基础油是API分类的第III类油，由SK以商品名Yubase 4销售。其具有以下特性：

[0689] -其在40℃下根据标准ASTM D445测量的运动粘度为19.57cSt；

[0690] -其在100℃下根据标准ASTM D445测量的运动粘度为4.23cSt；

[0691] -其根据标准ASTM D2270测量的粘度指数为122；

[0692] -其根据标准DIN51581测量的Noack挥发度(单位是重量百分数)

[0693] 为14.5；

[0694] -其根据标准ASTM D92测量的闪点(单位是摄氏度)为230℃；

[0695] -其根据标准ASTM D97测量的倾点(单位是摄氏度)为-15℃。

[0696] 组合物A(未根据本发明)用作参照。

[0697] 其包含4.2重量%聚甲基丙烯酸酯聚合物在API分类的第III类润滑基础油中的溶液。所述聚合物的数均摩尔重量(M_n)等于106000g/mol，多分散指数(PDI)等于3.06，数均聚合度为466，并且平均侧链长度为14个碳原子。

[0698] 将该聚甲基丙烯酸酯用作粘度指数改善添加剂。

[0699] 将浓度为42重量%的该聚甲基丙烯酸酯在第III类基础油中的4.95g制剂和44.6g第III类基础油引入到烧瓶中。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至聚甲基丙烯酸酯完全溶解。

[0700] 获得了具有4.2重量%的该聚甲基丙烯酸酯的溶液。

[0701] 组合物B-1(未根据本发明)如下获得：

[0702] 将4.14g聚二醇共聚物A1-1和37.2g第III类基础油引入到烧瓶中。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至聚二醇完全溶解。

[0703] 获得了具有10重量%聚二醇共聚物A1-1的溶液。

[0704] 组合物C-1 (根据本发明) 如下获得:

[0705] 将预先制备的10重量%聚二醇共聚物A1-1在第III类基础油中的8g溶液引入到烧瓶中。向该溶液中添加55.8mg硼酸二酯A2-1。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至硼酸二酯完全溶解。

[0706] 获得了具有10重量%的聚二醇共聚物A1-1和相对于聚二醇共聚物A1-1的二醇官能团为20mol%的硼酸二酯A2-1的溶液。

[0707] 组合物D-1 (根据本发明) 如下获得:

[0708] 将预先制备的10重量%聚二醇共聚物A1-1在第III类基础油中的8g溶液引入到烧瓶中。向该溶液中添加223mg硼酸二酯A2-1。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至硼酸二酯完全溶解。

[0709] 获得了具有10重量%的聚二醇共聚物A1-1和相对于聚二醇共聚物A1-1的二醇官能团为80mol%的硼酸二酯A2-1的溶液。

[0710] 组合物B-2 (未根据本发明) 如下获得:

[0711] 将6.52g聚二醇共聚物A1-2和58.7g第III类基础油引入到烧瓶中。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至聚二醇完全溶解。

[0712] 获得了具有10重量%聚二醇共聚物A1-2的溶液。

[0713] 组合物C-2 (根据本发明) 如下获得:

[0714] 将预先制备的10重量%聚二醇共聚物A1-2在第III类基础油中的8g溶液引入到烧瓶中。向该溶液中添加65.4mg硼酸二酯A2-1。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至硼酸二酯完全溶解。

[0715] 获得了具有10重量%的聚二醇共聚物A1-2和相对于聚二醇共聚物A1-2的二醇官能团为20mol%的硼酸二酯A2-1的溶液。

[0716] 组合物D-2 (根据本发明) 如下获得:

[0717] 将预先制备的10重量%聚二醇共聚物A1-2在第III类基础油中的8g溶液引入到烧瓶中。向该溶液中添加262mg硼酸二酯A2-1。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至硼酸二酯完全溶解。

[0718] 获得了具有10重量%的聚二醇共聚物A1-2和相对于聚二醇共聚物A1-2的二醇官能团为80mol%的硼酸二酯A2-1的溶液。

[0719] 组合物B-3 (未根据本发明) 如下获得:

[0720] 将7.24g聚二醇共聚物A1-3和65.2g第III类基础油引入到烧瓶中。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至聚二醇完全溶解。

[0721] 获得了具有10重量%聚二醇共聚物A1-3的溶液。

[0722] 组合物C-3 (根据本发明) 如下获得:

[0723] 将预先制备的10重量%聚二醇共聚物A1-3在第III类基础油中的8g溶液引入到烧瓶中。向该溶液中添加28.2mg硼酸二酯A2-1。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至硼酸二酯完全溶解。

[0724] 获得了具有10重量%的聚二醇共聚物A1-3和相对于聚二醇共聚物A1-3的二醇官能团为20mol%的硼酸二酯A2-1的溶液。

[0725] 组合物B-4 (未根据本发明) 如下获得:

[0726] 将4.99g聚二醇共聚物A1-4和44.4g第III类基础油引入到烧瓶中。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至聚二醇完全溶解。

[0727] 获得了具有10重量%聚二醇共聚物A1-4的溶液。

[0728] 组合物C-4 (根据本发明) 如下获得:

[0729] 将预先制备的10重量%聚二醇共聚物A1-4在第III类基础油中的6.01g溶液引入到烧瓶中。向该溶液中添加18.6mg硼酸二酯A2-1。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至硼酸二酯完全溶解。

[0730] 获得了具有10重量%的聚二醇共聚物A1-4和相对于聚二醇共聚物A1-4的二醇官能团为20mol%的硼酸二酯A2-1的溶液。

[0731] 组合物D-4 (根据本发明) 如下获得:

[0732] 将预先制备的10重量%聚二醇共聚物A1-4在第III类基础油中的6.03g溶液引入到烧瓶中。向该溶液中添加74.7mg硼酸二酯A2-1。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至硼酸二酯完全溶解。

[0733] 获得了具有10重量%的聚二醇共聚物A1-4和相对于聚二醇共聚物A1-4的二醇官能团为80mol%的硼酸二酯A2-1的溶液。

[0734] ■获得的流变学结果

[0735] 在温度范围从10℃至110℃的情况下研究组合物C1-1的流变行为。结果示于图5。组合物C1-1的动态粘度在低剪切速率和低于50℃的温度下变化。组合物C1-1在低于50℃的温度下在剪切应力下变形。

[0736] 对于高于50℃的温度,组合物C1-1的动态粘度在低剪切速率下变化很小或者不变化。组合物C1-1在这些温度下在剪切应力下不再变形。

[0737] 研究了组合物A、B-1、C-1、D-1、B-2、C-2、D-2、B-3、C-3、D-3、B-4、C-4、D-4的相对粘度。这些组合物的相对粘度变化示于图6A-6D。通过比较获得的结果,可以看出,某些参数影响组合物的相对粘度。

[0738] ◆ L_c (平均侧链长度) 的影响

[0739] 聚二醇共聚物A1-1和A1-2每条链具有相同的二醇单体M1百分数、可比较的摩尔重量,但具有不同的单体平均烷基链长度 (分别为 $L_c=13.8$ 和 $L_c=10.8$)。

[0740] 对于由这些聚合物配制的溶液,作为温度的函数的相对粘度的变化 (图6A和6B) 表明,构成聚二醇共聚物的单体的平均烷基链长度在制剂的流变特性中发挥作用。

[0741] ◆二醇单体的摩尔百分数 (%二醇) 的影响

[0742] 聚二醇共聚物A1-1和A1-3具有相同的平均烷基链长度 (L_c)、可比较的摩尔重量,但每条主链具有不同的二醇单体 (M1) 百分数 (分别为20%和10%)。

[0743] 对于由这些聚合物配制的溶液,作为温度的函数的相对粘度的变化 (图6A和6C) 表明,每条主链的二醇单体百分数在制剂的流变特性中发挥作用。

[0744] ◆摩尔重量 (DP_n) 的影响

[0745] 聚二醇A1-3和A1-4每条链具有相同的二醇单体 (M1) 百分数、相同的平均烷基链长度 (L_c),但具有基本上不同的摩尔重量 (分别为47800g/mol和97100g/mol) 和基本上不同的数均聚合度 (DP_n 分别为198和228)。

[0746] 对于由这些聚合物配制的溶液,作为温度的函数的相对粘度的变化 (图6C和6D) 表

明聚二醇共聚物的摩尔重量 (Mn) 在制剂的流变特性中发挥作用。

[0747] o 3.2: 基于聚二醇统计共聚物A1和硼酸酯聚合物化合物A2的组合物

[0748] ■ 测试的组合物

[0749] 共聚物A1:

[0750] 对本发明的聚(甲基丙烯酸烷基酯-co-烷基二醇甲基丙烯酸酯)统计共聚物进行测试。所述共聚物如下:

[0751] ✓ 共聚物A1-1: 该共聚物包含20mol%具有二醇官能团的单体。平均

[0752] 侧链长度为13.8个碳原子。其数均摩尔重量为49600g/mol。其多

[0753] 分散指数为1.51。其数均聚合度 (DP_n) 为167。数均摩尔重量和

[0754] 多分散指数通过使用聚苯乙烯校准的空间排阻色谱测量法测量。

[0755] 共聚物A1-1根据第1节中描述的方案之一获得。

[0756] 化合物A2:

[0757] 化合物A2-2是根据2.2节中描述的方案获得的硼酸酯聚合物。该共聚物包含4mol%的具有硼酸酯官能团的单体。平均侧链长度大于12个碳原子。其数均摩尔重量为37200g/mol。其多分散指数为1.24。其数均聚合度 (DP_n) 为166。数均摩尔重量和多分散指数通过使用聚苯乙烯校准的空间排阻色谱测量法测量。

[0758] 润滑基础油

[0759] 用于待测试组合物的润滑基础油是之前在3.1节中描述的第III类油。

[0760] 组合物A (未根据本发明)

[0761] 用作参照,与用于3.1节的组合物A相同。

[0762] 组合物B (未根据本发明) 如下获得:

[0763] 组合物B是用于3.1节的相同组合物B-1。

[0764] 组合物C (根据本发明) 如下获得:

[0765] 将预先制备的10重量%聚二醇共聚物A1-1在第III类基础油中的4g溶液引入到烧瓶中。向该溶液中添加76.8mg硼酸酯聚合物A2-2和4g第III类基础油。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至硼酸酯聚合物完全溶解。

[0766] 获得了相对于组合物总重量具有5重量%聚二醇共聚物A1-1和1重量%硼酸酯聚合物A2-2的溶液。

[0767] 组合物D (根据本发明) 如下获得:

[0768] 将6g前述组合物C(即,相对于组合物总重量的5重量%聚二醇共聚物A1-1和1重量%硼酸酯聚合物A2-2的组合物)引入到烧瓶中。向该溶液中添加61.9mg硼酸酯聚合物A2-2。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至硼酸酯聚合物完全溶解。

[0769] 获得了相对于组合物的总重量具有5重量%聚二醇共聚物A1-1和2重量%硼酸酯聚合物A2-2的溶液。

[0770] 组合物E (根据本发明) 如下获得:

[0771] 将预先制备的10重量%聚二醇共聚物A1-1在第III类基础油中的3g溶液引入到烧瓶中。向该溶液中添加176mg硼酸酯聚合物A2-2和3g第III类基础油。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至硼酸酯聚合物完全溶解。

[0772] 获得了相对于组合物总重量具有5重量%聚二醇共聚物A1-1和3重量%硼酸酯聚

合物A2-2的溶液。

[0773] ■获得的流变学结果

[0774] 对于从10℃至110℃的温度范围研究组合物E的流变行为。结果示于图7。组合物E的动态粘度在低剪切速率和低于50℃的温度下变化。组合物E在低于50℃的温度下在剪切应力下变形。

[0775] 在温度高于50℃的情况下,组合物E的动态粘度在低剪切速率下变化很小或者不变化。组合物E在这些温度下在剪切应力下不再变形。

[0776] 研究了组合物A、B、C、D和E的相对粘度。这些组合物的相对粘度的变化示于图8。该图表明,聚二醇/聚(硼酸酯)体系使得可以很显著地补偿基础油的天然粘度作为温度函数的下降。此外,所获得的效果可通过调节不同聚合物在基础油III的溶液中的重量浓度来调整。

[0777] 组合物F(未根据本发明)如下获得:

[0778] 将VI增效剂聚合物(由Rohmax公司销售的Viscoplex V6.850)添加到上述润滑基础油中。

[0779] Viscoplex 6.850包含41.8%直链聚甲基丙烯酸酯活性物质。

[0780] 由此获得的组合物具有以下特性;所示的百分数对应于相对于组合物F总重量的重量百分数:

[0781]

	%
润滑基础油	80.86
Viscoplex V6.850	19.14 (对应于8%聚甲基丙烯酸酯活性物质)

[0782] 根据标准ASTM D445测量组合物E和F在40℃和100℃下的运动粘度并计算这两种组合物的VI(粘度指数);结果示于下表I。

[0783] 表I

[0784]

	组合物E	组合物F
KV 40 (mm ² /s)	48.16	98.17
KV 100 (mm ² /s)	21.417	23.82
VI	450	274

[0785] 这些结果表明,根据本发明的润滑组合物相对于包含常规VI增效剂聚合物的润滑组合物表现出非常明显的VI增加。

[0786] 应当注意,表现出这种VI增加而没有增加润滑组合物的聚合物含量。

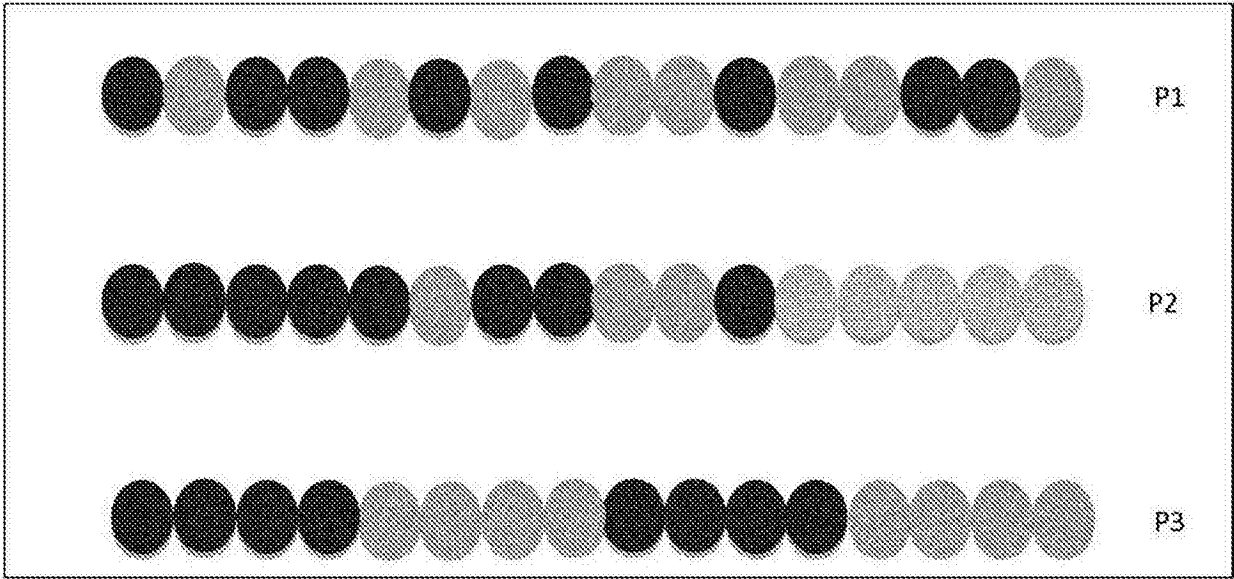


图1

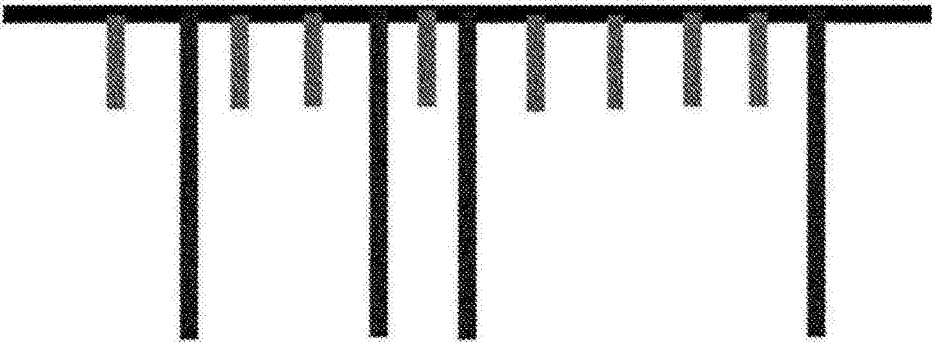


图2

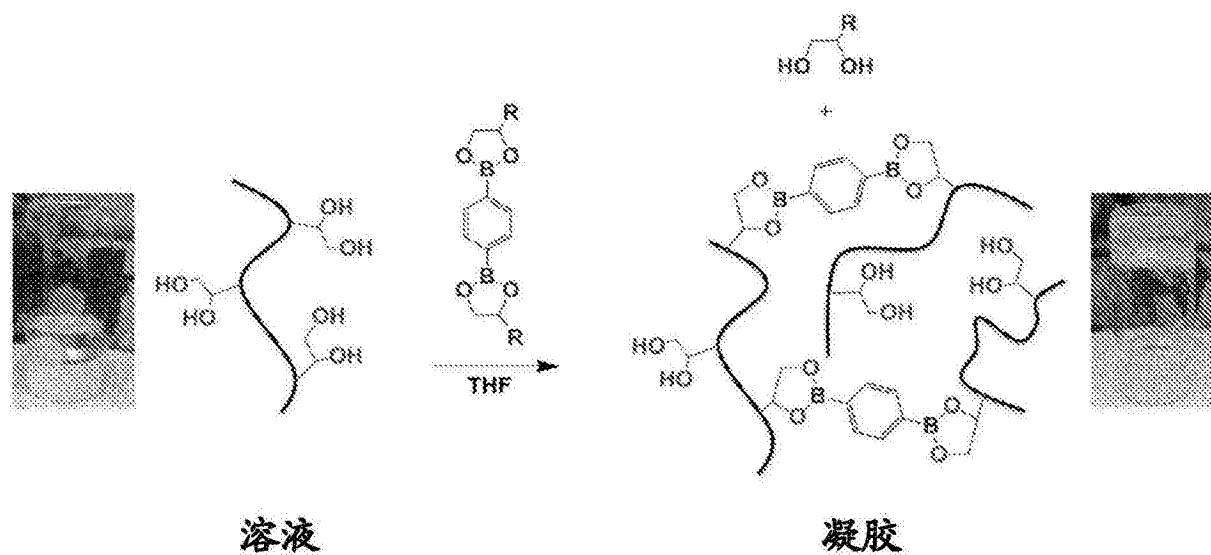


图3

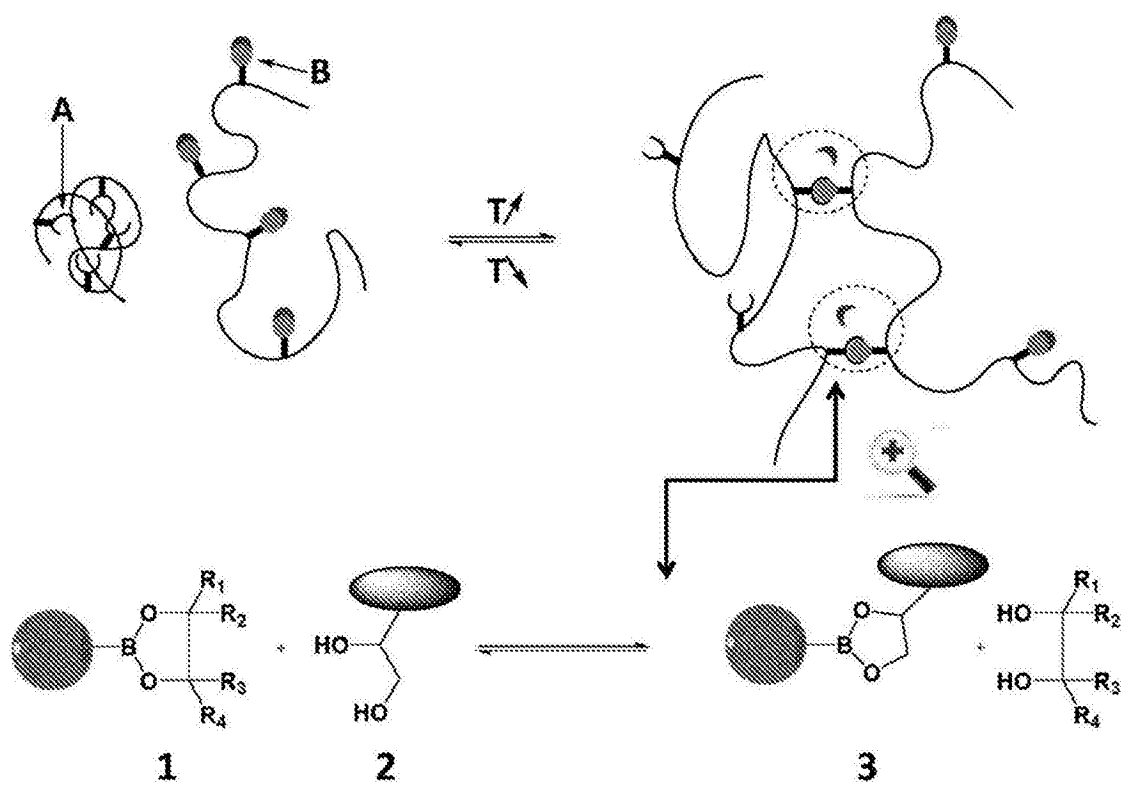


图4

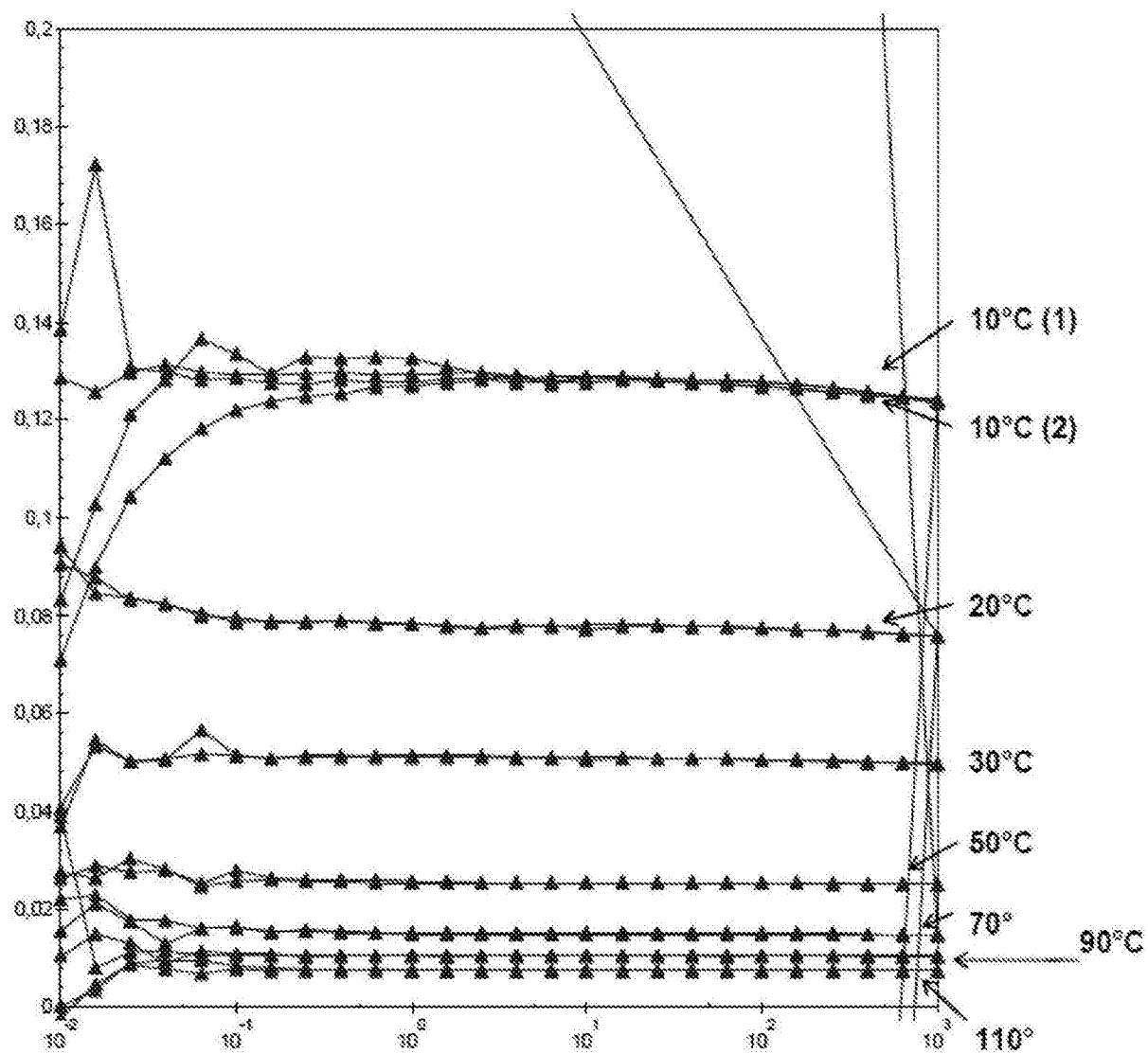


图5

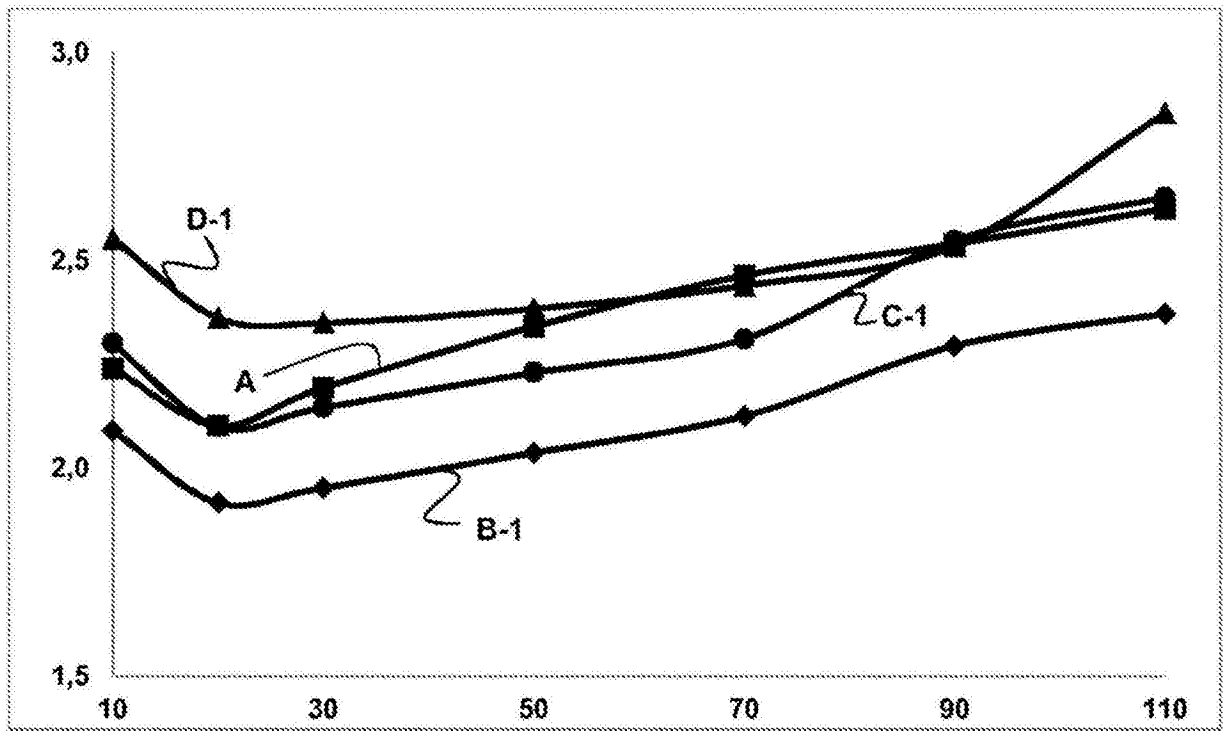


图6A

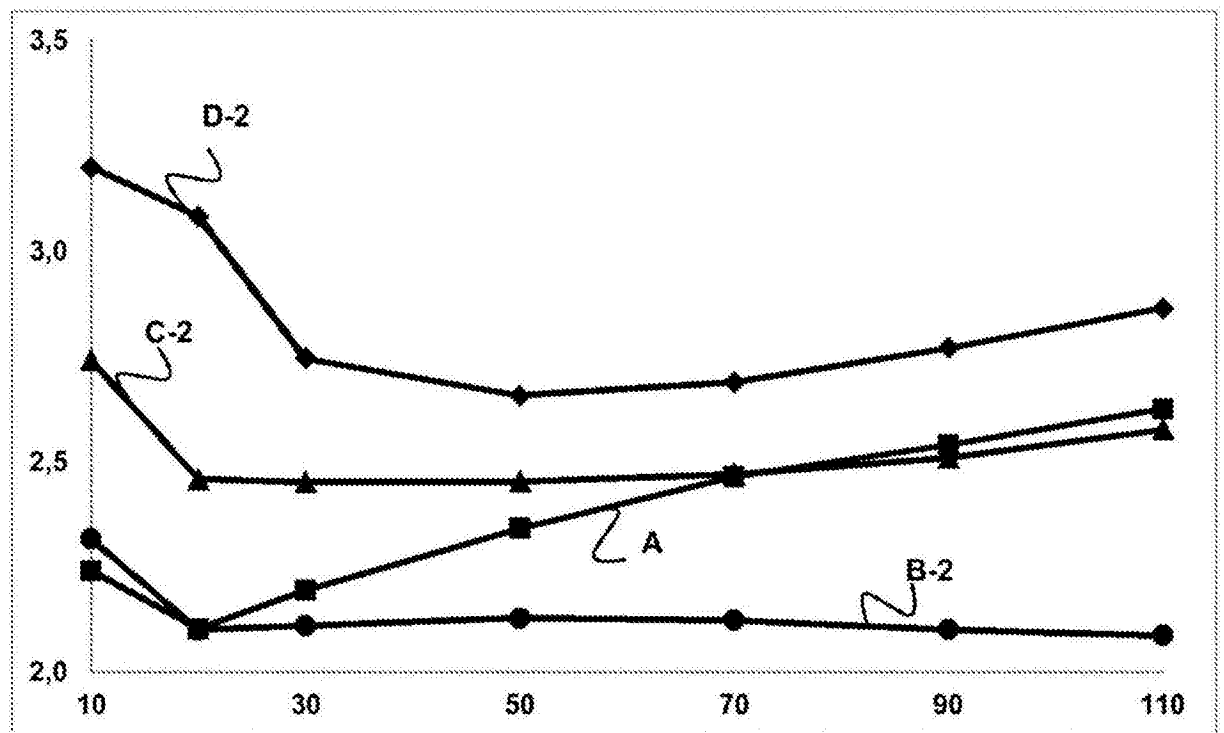


图6B

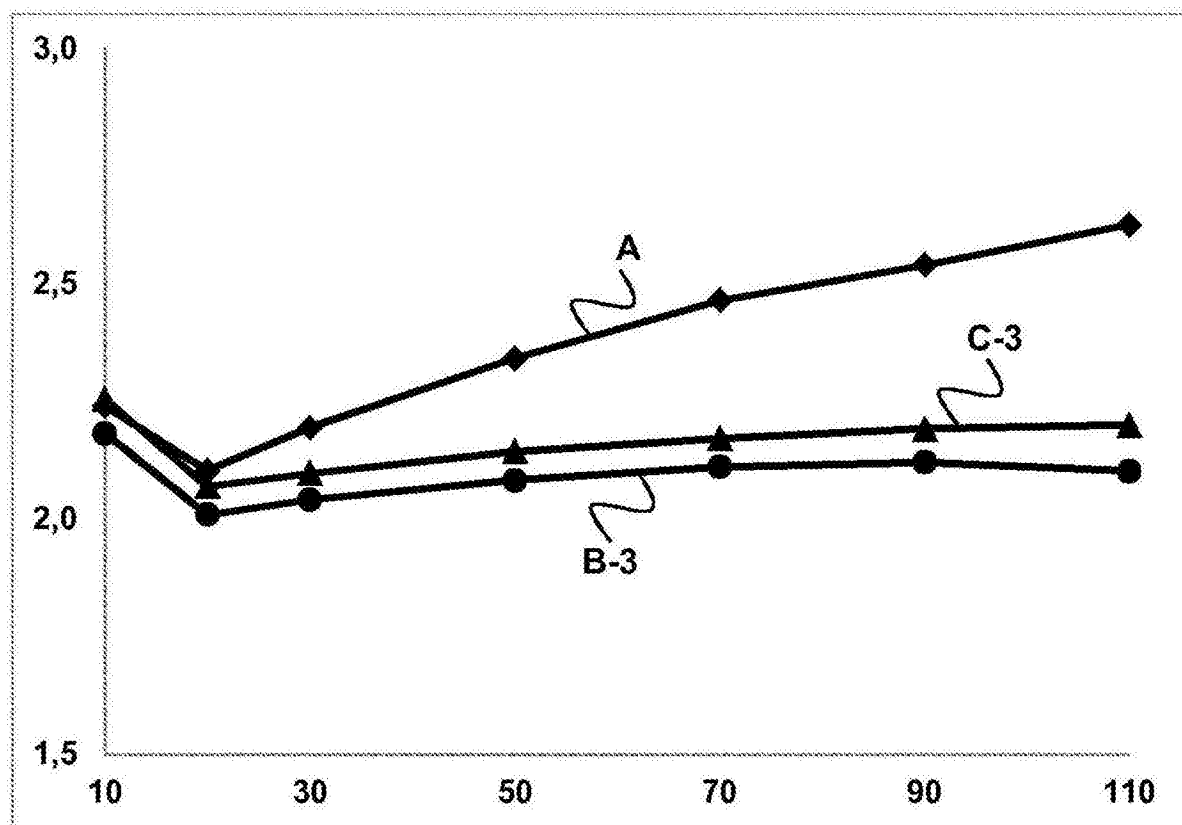


图6C

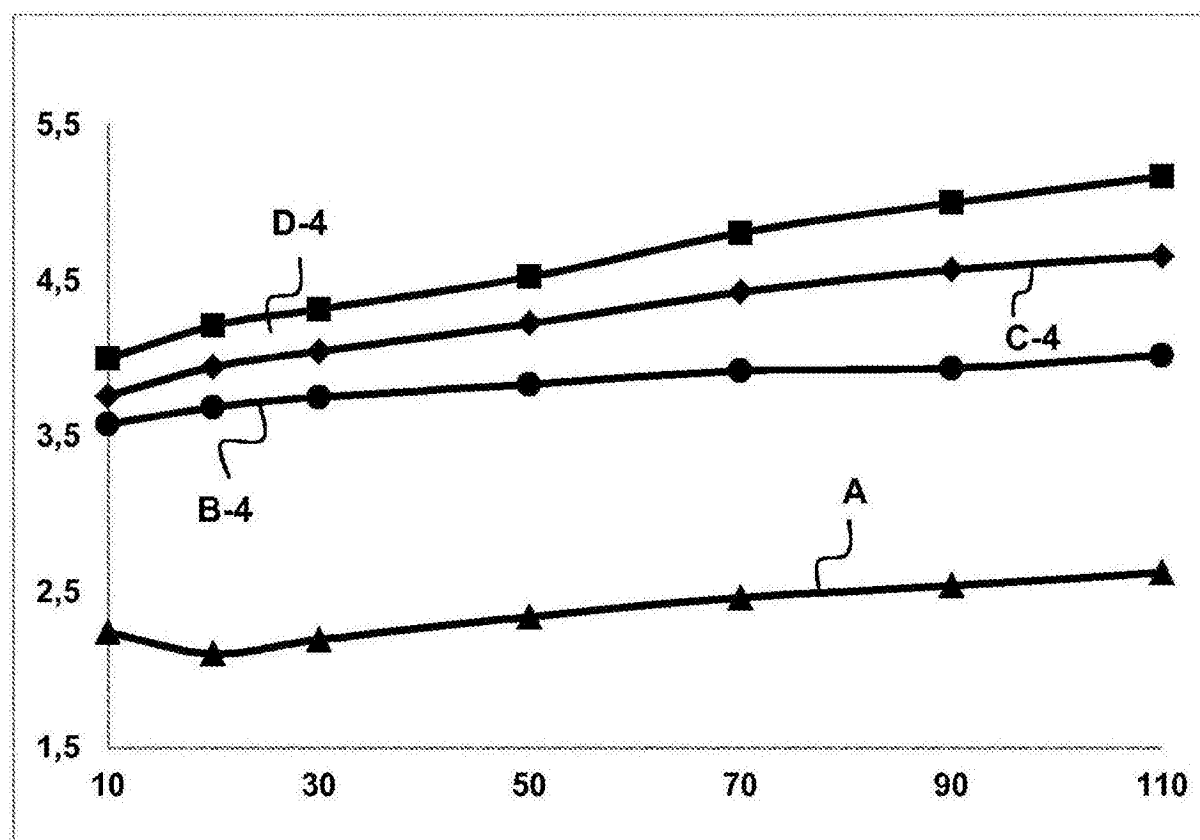


图6D

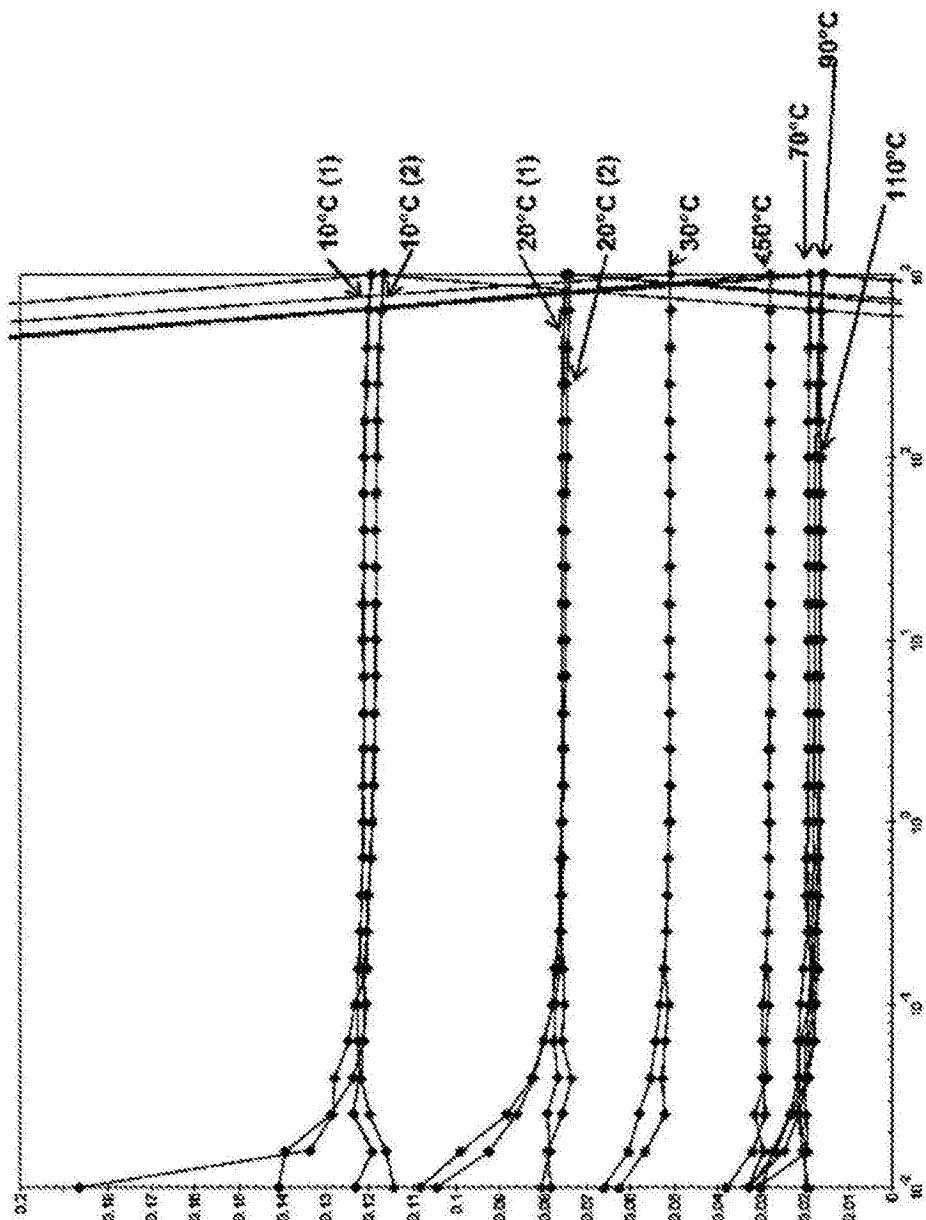


图7

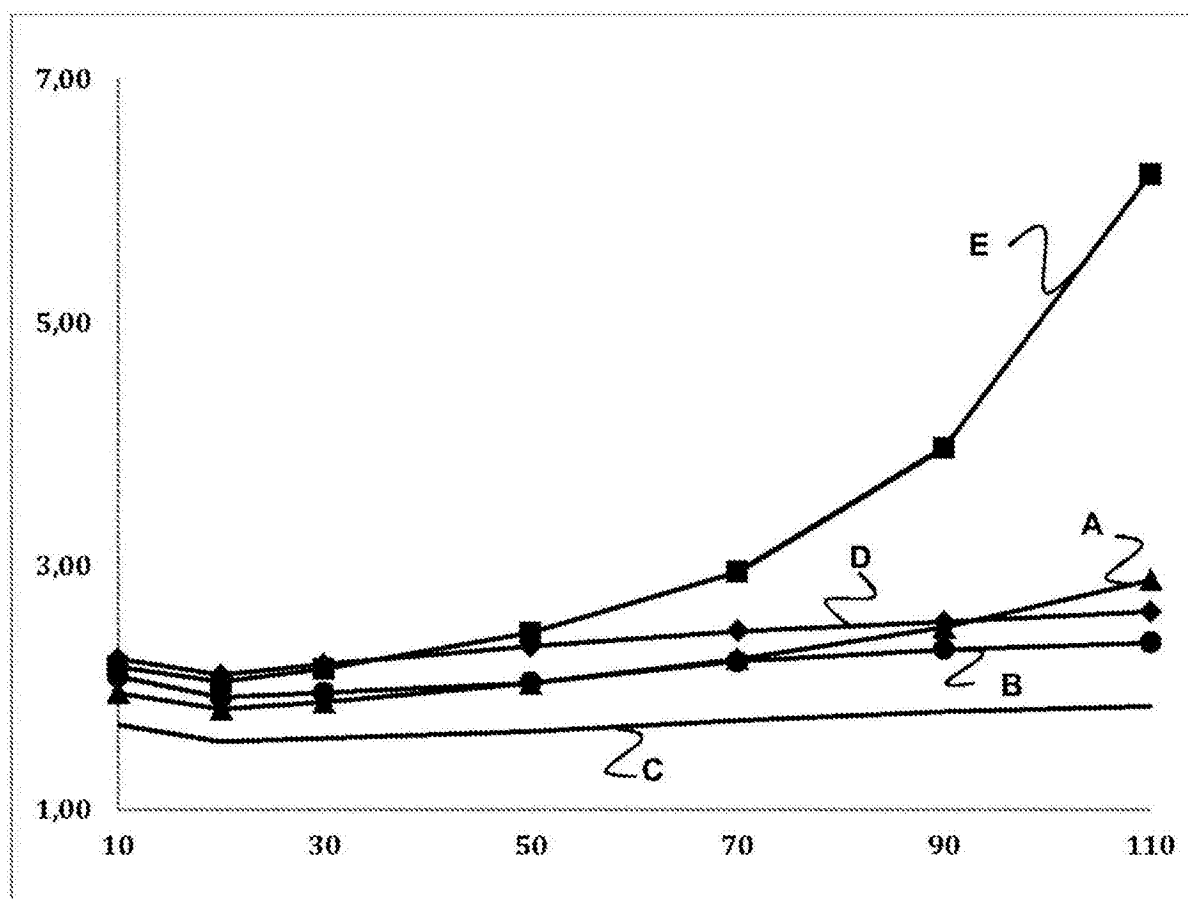


图8

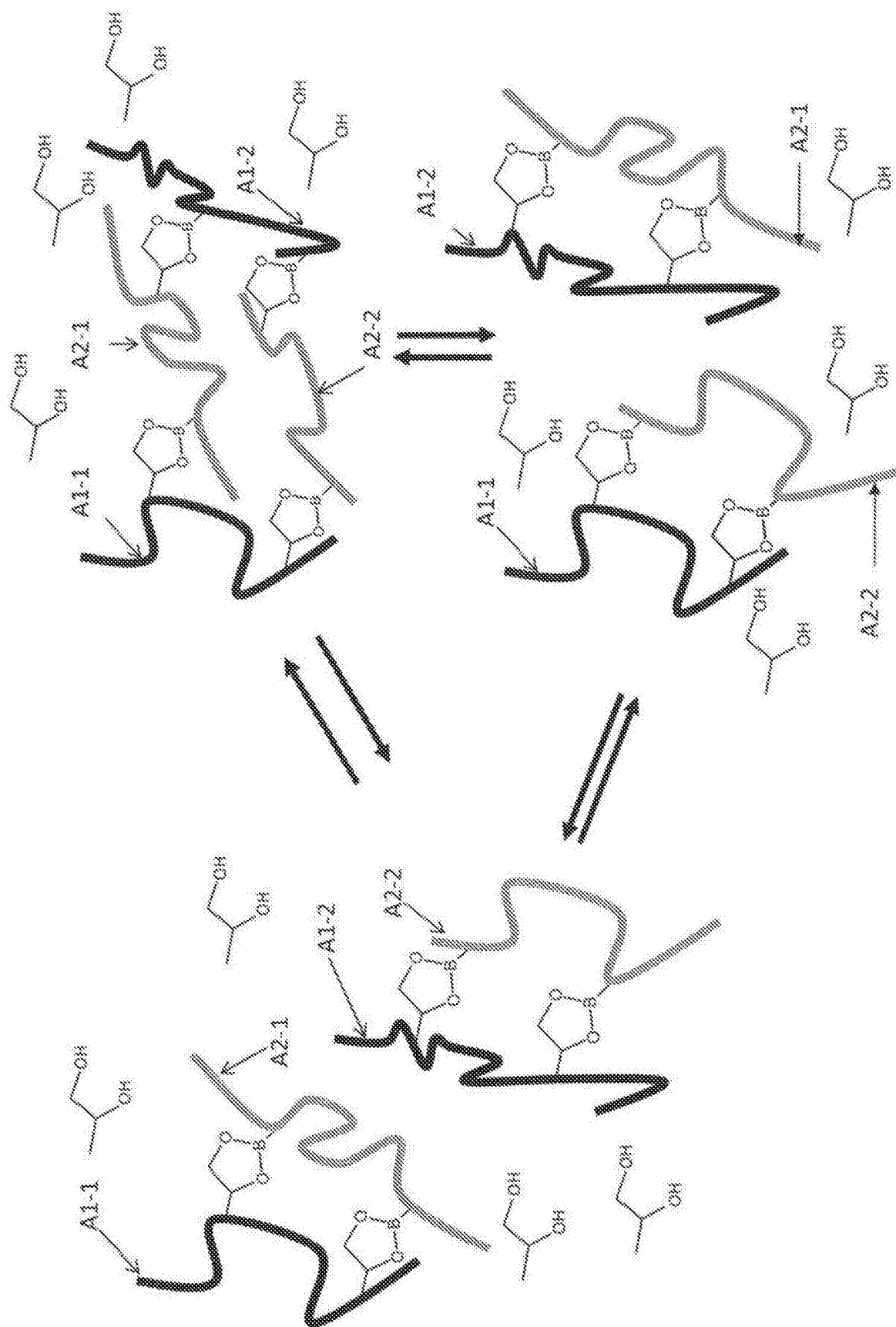


图9