



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112088186 B

(45) 授权公告日 2025.05.16

(21) 申请号 201980030837.1	(51) Int. Cl.
(22) 申请日 2019.03.07	<i>C08L 51/00</i> (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 112088186 A	<i>C08L 43/00</i> (2006.01)
(43) 申请公布日 2020.12.15	<i>C08L 33/14</i> (2006.01)
(30) 优先权数据 1851968 2018.03.07 FR	<i>C08K 5/55</i> (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2020.11.06	<i>C08L 25/14</i> (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/FR2019/050509 2019.03.07	<i>C10M 123/04</i> (2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据 W02019/171006 FR 2019.09.12	<i>C10M 169/02</i> (2006.01)
(73) 专利权人 道达尔能量联动技术公司 地址 法国库尔伯瓦 专利权人 法国国家科学研究中心 巴黎工业物理化学学校	<i>C08L 51/06</i> (2006.01)
(72) 发明人 格雷戈里·德克鲁瓦 范妮·布赖恩德 雷诺·尼古拉 蒂博·德鲁伊诺	<i>C08F 2/38</i> (2006.01)
(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事 务所(普通合伙) 11413 专利代理师 王春伟 刘继富	<i>C08F 293/00</i> (2006.01)
	<i>C08F 289/00</i> (2006.01)
	<i>C08F 230/06</i> (2006.01)
	<i>C08F 220/18</i> (2006.01)
	<i>C08C 19/02</i> (2006.01)
	<i>C08C 19/28</i> (2006.01)
	<i>C08C 19/38</i> (2006.01)
	<i>C08F 8/00</i> (2006.01)
	<i>C08F 8/12</i> (2006.01)
	<i>C08G 81/02</i> (2006.01)
	<i>C08G 83/00</i> (2006.01)
	(56) 对比文件
	CN 102395664 A, 2012.03.28
	CN 106459307 A, 2017.02.22
	审查员 罗曼
	权利要求书3页 说明书63页 附图9页

(54) 发明名称 包含热缔合的可交换共聚物的组合物

换的聚合物的组合物得到的组合物,以及该组合物用于润滑机械零件的用途。

(57) 摘要

本发明涉及由至少混合一种聚二醇梳型共聚物A1和包含至少两个硼酸酯官能团的化合物A2得到的组合物,其中聚二醇梳型共聚物A1包括主链和侧链,共聚物A1的侧链的至少一部分由低聚物组成。根据所用化合物A1和A2的比例,本发明组合物表现出非常不同的流变性质。本发明还涉及由混合至少一种润滑油与这种缔合和可交

CN 112088186 B

1. 一种组合物,其由至少以下物质的混合得到:

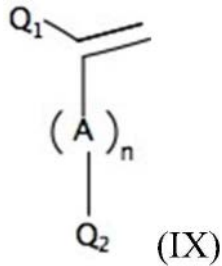
o 0.1重量%至50重量%的无规或梯度梳型聚二醇共聚物A1,

和

o 0.1重量%至50重量%的包含至少两个硼酸酯官能团的化合物A2,

梳型聚二醇共聚物A1包含主链和侧链,共聚物A1的侧链的至少一部分由包含多于30个碳原子的低聚物构成,并且表现出5至1000的聚合度,

共聚物A1的侧链的至少一部分由包含聚烯烃片段的低聚物O1构成,所述聚烯烃片段以对应于一种或多于一种具有通式(IX)的单体M6的重复单元的形式存在:



其中:

Q<sub>1</sub>选自-H、-CH<sub>3</sub>和-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>;

Q<sub>2</sub>选自-Q'、-O-Q'、-C(O)-O-Q'、-O-C(O)-Q'、-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C(O)-O-Q'、-S-Q'、-N(H)-C(O)-Q'和-C(O)-N(H)-Q'基团,其中Q'是聚烯烃,

n表示0至1的整数,

A表示选自-A<sub>1</sub>-、-O-(-A<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>、-A<sub>1</sub>-、-C(O)-O-(-A<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>、-A<sub>1</sub>-、-O-C(O)-(-A<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>、-A<sub>1</sub>-、-S-(-A<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>、-A<sub>1</sub>-、-N(H)-C(O)-(-A<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>、-A<sub>1</sub>-和-C(O)-N(H)-(-A<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>、-A<sub>1</sub>-的二价基团,其中

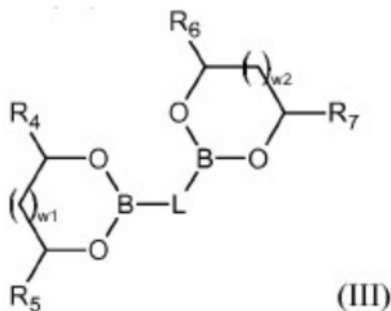
A<sub>1</sub>是选自C<sub>1</sub>至C<sub>30</sub>烷基、C<sub>6</sub>至C<sub>30</sub>芳基或C<sub>6</sub>至C<sub>30</sub>芳烷基的二价基团,

A<sub>2</sub>是选自C<sub>2</sub>至C<sub>4</sub>烷基的二价基团,

n'是整数,n'表示0或1,以及

化合物A2选自:

○式(III)的化合物:



其中:

-w<sub>1</sub>和w<sub>2</sub>相同或不同,其为0至1的整数;

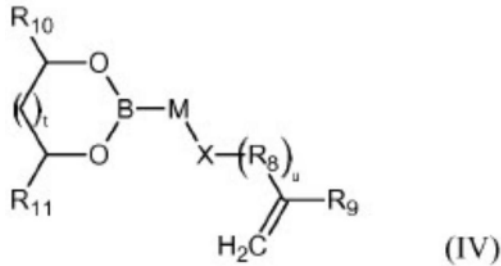
-R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>和R<sub>7</sub>相同或不同,其表示选自氢原子或包含1个至30个碳原子的烃基的基团,任选地被一个或多于一个选自以下的基团取代:羟基或-OJ或

-C(O)-O-J基团,其中J为包含1个至24个碳原子的烃基;

-L是选自C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基、C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳烷基和C<sub>2</sub>至C<sub>24</sub>烃链的二价连接基团；

○至少包含以下重复单元的共聚物；

- 对应于式 (IV) 的单体M4的重复单元：



其中：

-t为等于0或1的整数；

-u为等于0或1的整数；

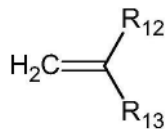
-M和R<sub>8</sub>是二价连接基团，其相同或不同，选自C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基，C<sub>7</sub>至C<sub>24</sub>芳烷基和C<sub>2</sub>至C<sub>24</sub>烷基；

-X是选自-O-C(O)-、-C(O)-O-、-C(O)-N(H)-、-N(H)-C(O)-、-S-、-N(H)-、-N(R'<sub>4</sub>)-和-O-的官能团，其中R'<sub>4</sub>为包含1个至15个碳原子的烃链；

-R<sub>9</sub>选自-H、-CH<sub>3</sub>和-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>；

-R<sub>10</sub>和R<sub>11</sub>相同或不同，其表示选自氢原子或包含1个至30个碳原子的烃基的基团，任选地被一个或多个选自以下的基团取代：羟基或-OJ或-C(O)-O-J基团，其中J为包含1个至24个碳原子的烃基；

- 对应于式 (V) 的单体M5的重复单元：



(V)

其中：

-R<sub>12</sub>选自-H、-CH<sub>3</sub>和-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>，

-R<sub>13</sub>选自由C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基和被R'<sub>13</sub>、-C(O)-O-R'<sub>13</sub>、-O-R'<sub>13</sub>、-S-R'<sub>13</sub>和

-C(O)-N(H)-R'<sub>13</sub>基团取代的C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基，其中R'<sub>13</sub>为C<sub>1</sub>至C<sub>30</sub>烷基。

2. 根据权利要求1所述的组合物，其中共聚物A1的侧链的至少一部分由包含至少50个碳原子的低聚物构成。

3. 根据权利要求1所述的组合物，其中共聚物A1的侧链的至少一部分由聚合度为5至500的低聚物构成。

4. 根据权利要求1所述的组合物，其中相对于共聚物A1的总重量，由低聚物构成的侧链为3重量%至95重量%。

5. 根据权利要求1所述的组合物，其中相对于共聚物A1的总重量，包含聚烯烃片段的侧链为3重量%至85重量%。

6. 根据权利要求1所述的组合物，其中共聚物A1的支化度为0.1摩尔%至10摩尔%。

7. 根据权利要求1所述的组合物，其中梳型共聚物A1包含非低聚物侧链，其平均长度为

1个至10个碳原子。

8. 根据权利要求1所述的组合物,其中梳型共聚物A1的主链的数均聚合度为40至2000。

9. 根据权利要求1所述的组合物,其中梳型共聚物A1的低聚物侧链的数均聚合度为8至1000。

10. 一种润滑组合物,其由至少以下物质的混合得到:

- 润滑油;和

- 根据权利要求1所述的组合物。

## 包含热缔合的可交换共聚物的组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种组合物,其由至少一种梳型聚二醇共聚物A1和至少一种包含至少两个硼酸酯官能团的化合物A2混合而成。根据所用化合物A1和A2的比例,这种组合物表现出非常不同的流变性质。本发明还涉及由至少一种润滑油与这种聚合物组合物混合得到的组合物,并且涉及该组合物在润滑机械零件中的用途。

[0002] 本发明涉及缔合和可交换的聚合物的领域以及润滑剂的领域。

### 现有技术

[0003] 在许多领域中,高摩尔质量的聚合物被广泛用于提高溶液的黏度,例如石油、造纸、水处理、采矿、化妆品和纺织工业,以及在通常使用增稠溶液的所有工业技术中。

[0004] 实际上,与较小尺寸的相同聚合物相比,这些高分子量聚合物在机械应力下显示出明显的不可逆降解的缺点。这些对高摩尔质量的聚合物的剪切应力导致大分子链的断裂。由此降解的聚合物,其增稠性能下降或消失,并且包含它的溶液的黏度不可逆地下降。这种低剪切强度导致基于高摩尔质量的聚合物的溶液的性能劣化。

[0005] 申请W02015/110642、W02015/110643和W02016113229公开了一种组合物,其由混合至少一种共聚物A1与包含至少两个硼酸酯官能团的至少一种化合物A2得到,所述共聚物A1由通过二醇官能团官能化的至少一种单体的共聚得到。这些化合物可能缔合以形成凝胶,并以热可逆的方式交换化学键。这些添加剂表现出当温度增加时包含它们的溶液的黏度下降减少的优点。根据所用化合物A1和A2的比例,这些聚合物组合物表现出非常不同的流变性质。它们可以另外包含外源性化合物,这使得可以更好地控制两种化合物的缔合。

[0006] 特别地,可以将这些聚合物组合物添加到润滑油中以润滑机械零件。这些共聚物使得可以配制润滑组合物,与现有技术的润滑组合物相比,其黏度得到更好的控制。特别地,当将这些共聚物引入基础油中时,当温度升高时,它们倾向于使混合物的黏度下降减少。

[0007] 润滑组合物是施加在运动零件的表面,特别是金属表面之间的组合物。它们使得可以减少彼此接触和运动的两个零件之间的摩擦和磨损。它们还用于消散由该摩擦产生的一部分热能。润滑组合物在其所施加的零件表面之间形成保护膜。

[0008] 用于润滑机械零件的组合物通常由基础油和添加剂组成。当温度变化时,基础油,特别是石油或合成来源的基础油表现出黏度变化。

[0009] 这是因为,当基础油的温度升高时,其黏度降低,而当基础油的温度降低时,其黏度升高。实际上,在流体动力润滑条件下,保护膜的厚度与黏度成正比,因此也取决于温度。如果保护膜的厚度保持基本恒定,无论润滑剂的条件和使用时间的长短如何,组合物都表现出良好的润滑性能。

[0010] 在内燃机中,润滑组合物可能经受外部或内部温度变化。外部温度变化是由于环境空气的温度变化而引起的,例如夏季和冬季之间的温度变化。内部温度变化是由发动机的运行引起的。发动机的启动阶段的温度(特别是在寒冷的天气下)低于持续使用的温度。

因此,保护膜的厚度可以在这些不同情况下变化。

[0011] 因此,需要提供具有良好润滑性能的润滑组合物,该润滑组合物的黏度不会明显受温度变化的影响。

[0012] 已知添加黏度改进剂,其改善润滑组合物的黏度。这些添加剂的功能是改变润滑组合物的流变性。在使用润滑组合物的温度范围内,它们使得能够获得黏度的更大稳定性。例如,这些添加剂限制了在温度升高时润滑组合物的黏度降低,同时限制了在寒冷条件下的黏度升高。

[0013] 黏度改进剂(或黏度指数改进剂)可以通过限制在寒冷条件下对黏度的影响并在热条件下保证最小的膜厚度来保证良好的润滑作用。当前使用的黏度改进剂是聚合物,例如烯烃共聚物(OCP)和聚甲基丙烯酸烷醇酯(PAM)。通常,它们的分子量越高,这些聚合物对黏度控制的贡献越大。

[0014] 然而,与相同种类和相同结构但尺寸较小的聚合物相比,高摩尔质量的聚合物显示出对永久剪切的抗性低的缺点。

[0015] 实际上,润滑组合物经受高剪切应力,特别是在内燃机中,其中运动表面的间距很小,并且施加在零件上的压力很高。这些对高摩尔质量的聚合物的剪切应力导致大分子链的断裂。由此降解的聚合物的增稠性能下降,并且黏度不可逆地下降。因此,这种对永久剪切的低抗性导致润滑组合物的润滑性能变差。

[0016] 最后,已尝试开发对氧化显示出更好的稳定性,特别是对自由基的氧化具有更好抗性的组合物。

[0017] 文献US2011/319305描述了梳型共聚物及其在液压流体中的用途,所述梳型共聚物包含分子量大于500g/mol的烯烃类重复单元和分子量小于500g/mol的重复单元。

[0018] 文献EP0570073描述了一种用于聚(丙烯酸)烷醇酯类型的润滑油的添加剂,其中一些单体包含基于硼的官能度。

[0019] 在申请W02015/110642、W02015/110643和W02016113229中指出,无规二醇共聚物A1是梳型共聚物,也就是说,共聚物具有主链(main chain,也称为骨架(backbone))和在主链两侧伸出的烃侧链,侧链任选地被羟基化。可以看出,现有技术的这些共聚物的侧链不是聚合物或低聚物,因此这些共聚物不是本领域通常意义上的梳型共聚物(IUPAC Commission on Macromolecular Nomenclature, Glossary of basic terms in polymer science, 1996 Recommendations, 网址<https://www.gfp.asso.fr/wp-content/uploads/glossaire.pdf>)。实际上,这些共聚物是线性共聚物,其非聚合烃侧链具有8个至20个碳原子的平均长度。

[0020] 申请W02015/110642、W02015/110643和W02016113229中描述的组合物由于它们能够形成热可逆缔合而显示出非常有利的性质。然而,希望进一步改善这些性能;特别地,尝试了降低组合物黏度相对于温度的敏感性,以提供在高温和低温之间表现出更好的黏度稳定性的组合物。还试图提供表现出更大的黏度调节幅度的组合物。

[0021] 另外,已经发现,在某些条件下,特别是在高温下,这些共聚物的缔合行为降低。特别地,已经观察到包含它们的润滑组合物的黏度指数下降和较差的耐循环性(如在发动机中所观察到的,可以定义为相继发生的温度上升和下降),导致润滑性能随着时间的流逝。

[0022] 因此,本申请人的公司将制备相对于现有技术的共聚物表现出改进的性能的新型

共聚物作为目标。

[0023] 该目的通过新型流变添加剂得以实现,所述流变添加剂可能缔合以形成凝胶并以热可逆方式交换。与在温度升高时会变稀的基础油不同,本发明的添加剂表现出在温度升高时使分散添加剂的介质增稠的优点,并在高温下,例如高达150°C时保持这种优点。这些添加剂包括梳型聚二醇共聚物(polydiol copolymer)A1(其侧链的至少一部分是低聚物或聚合物类型)和包含至少两个硼酸酯官能团的化合物A2。这些添加剂使得黏度随温度变化的调节幅度更大。包含它们的润滑组合物相对于温度的黏度敏感性降低,并且相对于温度变化的黏度稳定性更高。该特征是由于两种特定化合物的结合使用,一种是带有二醇官能团和任选的苯乙烯官能团的梳型共聚物,另一种是包含硼酸酯官能团的化合物。

[0024] 借助于本发明的组合物,可以提供润滑组合物,其在发动机起动阶段(冷阶段)具有良好的润滑性能,并且当发动机在其工作温度下运转(热阶段)时具有良好的润滑性能。

## 发明内容

[0025] 本发明涉及一种组合物,其由至少以下物质的混合得到

[0026] ◦梳型聚二醇共聚物A1

[0027] 和

[0028] ◦包含至少两个硼酸酯官能团的化合物A2,

[0029] 梳型聚二醇共聚物A1包括主链和侧链,共聚物A1的侧链的至少一部分由低聚物构成。

[0030] 本发明的另一主题是由至少以下物质的混合得到的润滑组合物:

[0031] -润滑油,和

[0032] -以上和以下详细定义的组合物。

[0033] 本发明还涉及一种用于调节润滑组合物的黏度的方法,该方法至少包括:

[0034] -提供以上和以下详细定义的组合物,

[0035] -将该组合物与润滑油混合。

[0036] 根据一个优选的实施方案,相对于共聚物A1的总重量,由低聚物构成的侧链为3重量%至95重量%,优选15重量%至95重量%。

[0037] 根据一个优选的实施方案,共聚物A1的侧链的至少一部分由包含多于30个碳原子、优选至少50个碳原子、更优选至少70个碳原子的低聚物构成。

[0038] 根据又一个优选的实施方案,相对于共聚物A1的总重量,由包含多于30个碳原子的低聚物构成的侧链为3重量%至95重量%,优选15重量%至95重量%。

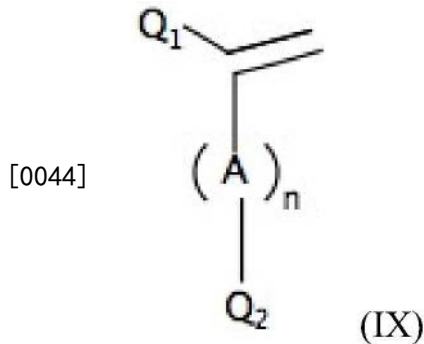
[0039] 根据一个优选的实施方案,共聚物A1的侧链的至少一部分由聚合度为5至1000、优选5至500、更优选5至200的低聚物构成。

[0040] 根据一个优选的实施方案,共聚物A1的侧链的至少一部分由包含聚烯烃片段的低聚物O1构成。

[0041] 根据一个优选的实施方案,由低聚物O1构成的共聚物A1的侧链包含具有30个至500个碳原子、优选50个至400个碳原子、甚至更优选50个至200个碳原子的聚烯烃片段。

[0042] 根据一个优选的实施方案,相对于共聚物A1的总重量,包含聚烯烃片段的侧链为3重量%至85重量%,优选15重量%至70重量%。

[0043] 根据又一个优选的实施方案,低聚物01以对应于一种或多于一种通式(IX)的单体M6的重复单元的形式存在于共聚物A1中:



[0045] 其中:

[0046]  $Q_1$ 选自-H、-CH<sub>3</sub>和-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>;

[0047]  $Q_2$ 选自-Q'、-O-Q'、-C(O)-O-Q'、-O-C(O)-Q'、-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C(O)-O-Q'、-S-Q'、-N(H)-C(O)-Q'和-C(O)-N(H)-Q'基团,其中Q'是聚烯烃,

[0048] n表示0至1的整数,

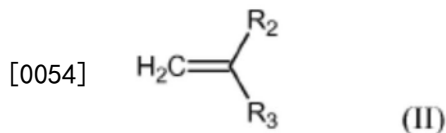
[0049] A表示选自-A<sub>1</sub>-、-O-(-A<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>、-A<sub>1</sub>-、-C(O)-O-(-A<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>、-A<sub>1</sub>-、-O-C(O)-(-A<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>、-A<sub>1</sub>-、-S-(-A<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>、-A<sub>1</sub>-、-N(H)-C(O)-(-A<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>、-A<sub>1</sub>-和-C(O)-N(H)-(-A<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>、-A<sub>1</sub>-的二价基团,其中

[0050] A<sub>1</sub>是选自C<sub>1</sub>至C<sub>30</sub>烷基、C<sub>6</sub>至C<sub>30</sub>芳基或C<sub>6</sub>至C<sub>30</sub>芳烷基的二价基团,

[0051] A<sub>2</sub>是选自C<sub>2</sub>至C<sub>4</sub>烷基的二价基团,

[0052] n'是整数,n'表示0或1。

[0053] 根据一个优选的实施方案,共聚物A1的侧链的至少一部分由低聚物02构成,低聚物02包含对应于通式(II)的单体M2的重复单元:

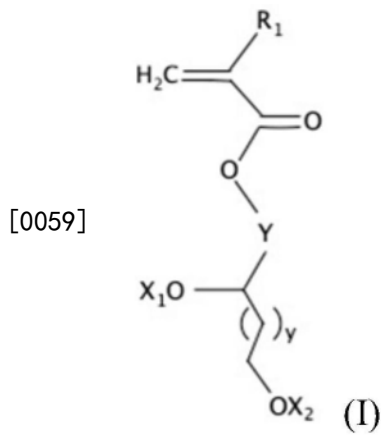


[0055] 其中:

[0056]  $R_2$ 选自-H、-CH<sub>3</sub>和-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>;

[0057]  $R_3$ 选自:-C(O)-O-R'<sub>3</sub>、-O-R'<sub>3</sub>、-S-R'<sub>3</sub>和-C(O)-N(H)-R'<sub>3</sub>,其中R'<sub>3</sub>为C<sub>1</sub>至C<sub>30</sub>烷基。

[0058] 根据又一个优选的实施方案,至少一部分低聚物02包含对应于通式(I)的单体M1的重复单元:



[0060] 其中：

[0061] -R<sub>1</sub>选自-H、-CH<sub>3</sub>和-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>；

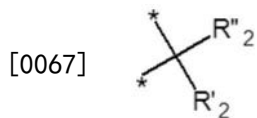
[0062] -y为等于0或1的整数；

[0063] -Y表示选自C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>烷基链的二价连接基团，其任选地包含一个或多个醚-O-桥；

[0064] -X<sub>1</sub>和X<sub>2</sub>相同或不同，其选自氢、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；

[0065] 或者

[0066] -X<sub>1</sub>和X<sub>2</sub>与氧原子形成下式的桥：



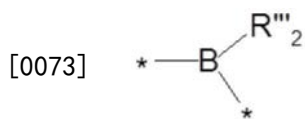
[0068] 其中：

[0069] -星号(\*)表示与氧原子的键，

[0070] -R'<sub>2</sub>和R''<sub>2</sub>相同或不同，其选自氢和C<sub>1</sub>至C<sub>11</sub>烷基，优选为甲基；

[0071] 或者

[0072] -X<sub>1</sub>和X<sub>2</sub>与氧原子形成下式的硼酸酯：

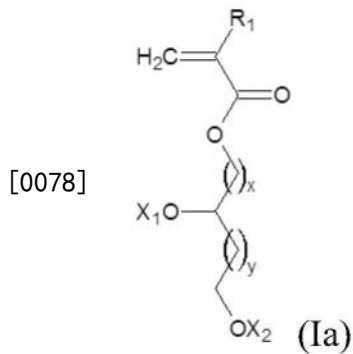


[0074] 其中：

[0075] -星号(\*)表示与氧原子的键，

[0076] -R'''<sub>2</sub>选自C<sub>6</sub>至C<sub>30</sub>芳基、C<sub>7</sub>至C<sub>30</sub>芳烷基和C<sub>2</sub>至C<sub>30</sub>烷基，优选C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基。

[0077] 根据又一个优选的实施方案，单体M1选自式(Ia)的单体：

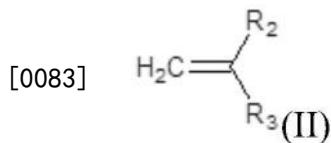


[0079] 其中,  $x$  为1至18、优选2至18的整数。

[0080] 根据一个实施方案, 当共聚物A1的侧链的一部分由包含对应于单体M1和/或M2的重复单元的低聚物构成时, 这些低聚物的聚合度为5至500、优选10至400、更优选20至200。

[0081] 根据一个优选的实施方案, 当共聚物A1的侧链由包含具有30个至105个碳原子的聚烯烃片段的低聚物O1构成时, 共聚物A1的重复单元包含大于5摩尔%的通式(IX)的单体M6, 优选大于6摩尔%的通式(IX)的单体M6, 甚至更优选大于6.5摩尔%的通式(IX)的单体M6。

[0082] 根据一个优选的实施方案, 共聚物A1的主链包含对应于至少一种通式(II)的单体M2的重复单元:

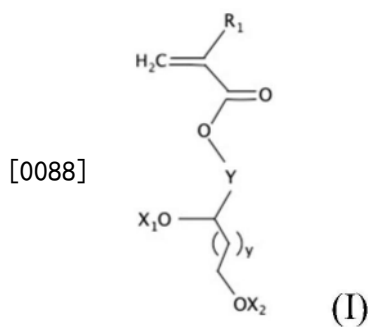


[0084] 其中:

[0085]  $R_2$  选自 -H、 $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ;

[0086]  $R_3$  选自:  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}'_3$ 、 $-\text{O}-\text{R}'_3$ 、 $-\text{S}-\text{R}'_3$  和  $\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{R}'_3$ , 其中  $\text{R}'_3$  为  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{30}$  烷基。

[0087] 根据又一个优选的实施方案, 共聚物A1的主链包含对应于至少一种通式(I)的单体M1的重复单元:



[0089] 其中:

[0090]  $-\text{R}_1$  选自 -H、 $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ;

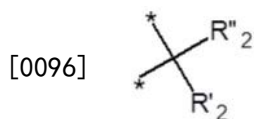
[0091]  $-y$  为等于0或1的整数;

[0092]  $-Y$  表示选自  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{20}$  烷基链的二价连接基团, 其任选地包含一个或多于一个醚-0-桥;

[0093]  $-\text{X}_1$  和  $\text{X}_2$  相同或不同, 其选自氢、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;

[0094] 或者

[0095]  $-X_1$ 和 $X_2$ 与氧原子形成下式的桥：



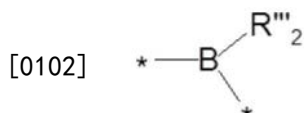
[0097] 其中：

[0098] -星号(\*)表示与氧原子的键，

[0099]  $-R'_2$ 和 $R''_2$ 相同或不同，其选自氢和 $C_1$ 至 $C_{11}$ 烷基，优选为甲基；

[0100] 或者

[0101]  $-X_1$ 和 $X_2$ 与氧原子形成下式的硼酸酯：

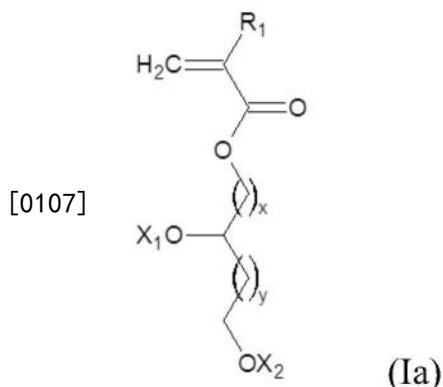


[0103] 其中：

[0104] -星号(\*)表示与氧原子的键，

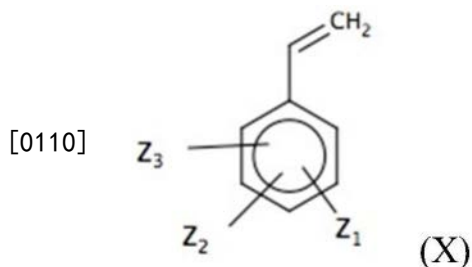
[0105]  $R'''_2$ 选自 $C_6$ 至 $C_{30}$ 芳基、 $C_7$ 至 $C_{30}$ 芳烷基和 $C_2$ 至 $C_{30}$ 烷基，优选 $C_6$ 至 $C_{18}$ 芳基。

[0106] 根据又一个优选的实施方案，单体M1选自通式(Ia)的单体：



[0108] 其中，x为1至18、优选2至18的整数。

[0109] 根据一个优选的实施方案，共聚物A1包含对应于至少一种通式(X)的单体M3的重复单元：



[0111] 其中：

[0112]  $-Z_1$ 、 $Z_2$ 和 $Z_3$ 相同或不同，其表示选自氢原子、 $C_1$ 至 $C_{12}$ 烷基或 $-OZ'$ 或 $-C(O)-O-Z'$ 基团的基团，其中 $Z'$ 为 $C_1$ 至 $C_{12}$ 烷基。

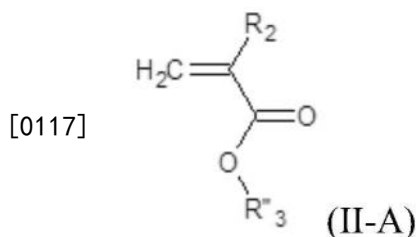
[0113] 根据又一个优选的实施方案，单体M3为苯乙烯。

[0114] 根据又一个优选的实施方案，相对于构成共聚物A1的重复单元的总摩尔数，对应

于式(X)的单体的重复单元为2摩尔%至50摩尔%。

[0115] 根据一个优选的实施方案,梳型共聚物A1的主链包含对应于具有不同 $R_3$ 基团的式(II)的单体M2的至少两种重复单元。

[0116] 根据又一个优选的实施方案,共聚物A1的单体M2中的一种具有通式(II-A):

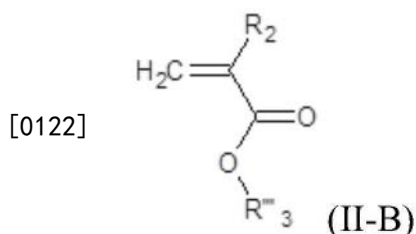


[0118] 其中:

[0119]  $-R_2$ 选自 $-H$ 、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ ,

[0120]  $-R''_3$ 是 $C_1$ 至 $C_8$ 烷基,

[0121] 共聚物A1的另一单体M2具有通式(II-B):

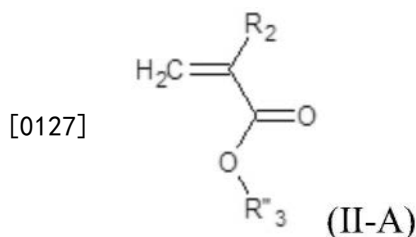


[0123] 其中:

[0124]  $-R_2$ 选自 $-H$ 、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ ,

[0125]  $-R''_3$ 是 $C_9$ 至 $C_{30}$ 烷基,

[0126] 根据一个优选的实施方案,梳型共聚物A1的侧链的至少一部分是包含聚烯烃片段的低聚物O1,并且梳型共聚物A1的主链包含至少一种对应于通式(II-A)的单体M2的重复单元:



[0128] 其中:

[0129]  $-R_2$ 选自 $-H$ 、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ ,

[0130]  $-R''_3$ 是 $C_1$ 至 $C_8$ 烷基。

[0131] 根据一个优选的实施方案,相对于构成共聚物A1的重复单元的总摩尔数,对应于单体M2的重复单元为10摩尔%至90摩尔%,优选30摩尔%至80摩尔%。

[0132] 根据一个优选的实施方案,相对于构成共聚物A1的重复单元的总摩尔数,对应于单体M1的重复单元为1摩尔%至50摩尔%,优选5摩尔%至30摩尔%。

[0133] 根据一个优选的实施方案,共聚物A1的支化度为0.1摩尔%至10摩尔%。通过仅考虑包含大于30个碳原子的低聚物侧链来计算支化度。

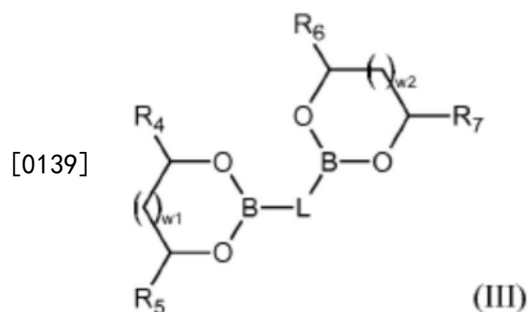
[0134] 优选地,当低聚物链是具有大于100个碳原子的烯烃时,共聚物A1表现出的支化度为0.5摩尔%至5摩尔%,当低聚物链是具有30个至100个碳原子的烯烃时,共聚物A1表现出的支化度为5摩尔%至10摩尔%。

[0135] 根据一个优选的实施方案,梳型共聚物A1包含非低聚物侧链,其平均长度为1个至10个碳原子,优选3个至8个碳原子。

[0136] 根据一个优选的实施方案,梳型共聚物A1的主链的数均聚合度为40至2000,优选40至1000。

[0137] 根据一个优选的实施方案,梳型共聚物A1的低聚物侧链的数均聚合度为8至1000。

[0138] 根据第一实施方案,化合物A2为式(III)的化合物:



[0140] 其中:

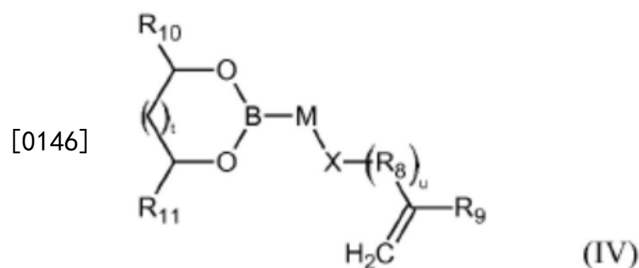
[0141]  $-w_1$ 和 $w_2$ 相同或不同,其是0至1的整数;

[0142]  $-R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和 $R_7$ 相同或不同,表示选自氢原子或包含1个至30个碳原子的烷基的基团,其任选地被一个或多个选自以下的基团取代:羟基或-OJ或-C(O)-O-J基团,其中J为包含1个至24个碳原子的烷基;

[0143]  $-L$ 是选自 $C_6$ 至 $C_{18}$ 芳基、 $C_6$ 至 $C_{18}$ 芳烷基和 $C_2$ 至 $C_{24}$ 烷基的二价连接基团。

[0144] 根据第二实施方案,化合物A2为至少包含以下物质的共聚物:

[0145] • 对应于式(IV)的单体M4的重复单元:



[0147] 其中:

[0148]  $-t$ 为等于0或1的整数;

[0149]  $-u$ 为等于0或1的整数;

[0150]  $-M$ 和 $R_8$ 是二价连接基团,其相同或不同并选自 $C_6$ 至 $C_{18}$ 芳基、 $C_7$ 至 $C_{24}$ 芳烷基和 $C_2$ 至 $C_{24}$ 烷基;优选地, $M$ 为 $C_6$ 至 $C_{18}$ 芳基, $R_8$ 为 $C_7$ 至 $C_{24}$ 芳烷基;

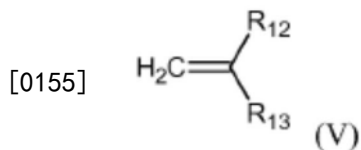
[0151]  $-X$ 是选自 $-O-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-N(H)-$ 、 $-N(H)-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-N(H)-$ 、 $-N(R'_4)-$ 和 $-O-$ 的官能团,其中 $R'_4$ 为包含1个至15个碳原子的烷基;

[0152]  $-R_9$ 选自 $-H$ 、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ ;

[0153]  $-R_{10}$ 和 $R_{11}$ 相同或不同,并表示选自氢原子或包含1个至30个碳原子的烷基的基团,

其任选地被一个或多个选自以下的基团取代：羟基或-OJ或-C(O)-O-J基团，其中J为包含1个至24个碳原子的烃基；

[0154] • 对应于式(V)的单体M5的重复单元：



[0156] 其中：

[0157] -R<sub>12</sub>选自-H、-CH<sub>3</sub>和-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>，

[0158] -R<sub>13</sub>选自C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基和被R'<sub>13</sub>、-C(O)-O-R'<sub>13</sub>、-O-R'<sub>13</sub>、-S-R'<sub>13</sub>和-C(O)-N(H)-R'<sub>13</sub>基团取代的C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基，其中R'<sub>13</sub>为C<sub>1</sub>至C<sub>30</sub>烷基。

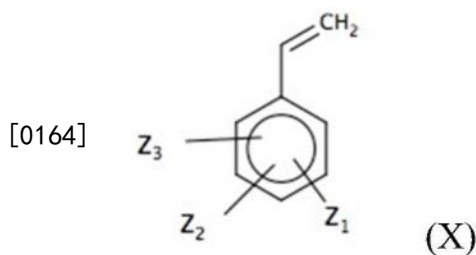
[0159] 根据一个优选的实施方案，当化合物A2是包含至少两个硼酸酯官能团的共聚物时，其是包含主链和侧链的梳型共聚物，共聚物A2的侧链的至少一部分由低聚物构成。

[0160] 根据一个优选的实施方案，当化合物A2为共聚物时，至少满足以下三个条件中的一种：

[0161] • 式(IV)中：u=1，R<sub>9</sub>为H，R<sub>8</sub>表示C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基或C<sub>7</sub>至C<sub>24</sub>芳烷基，且式(IV)的单体M4的双键直接与芳基连接；

[0162] • 或，在式(V)中：R<sub>12</sub>表示H，R<sub>13</sub>选自C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基和被R'<sub>13</sub>基团取代的C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基，R'<sub>13</sub>表示H或C<sub>1</sub>至C<sub>25</sub>烷基，式(V)的单体M5的双键直接与芳基连接；

[0163] • 或，共聚物A2包含至少一种具有式(X)的第三单体M3：



[0165] 其中：

[0166] Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>和Z<sub>3</sub>相同或不同，其表示选自氢原子、C<sub>1</sub>至C<sub>12</sub>烷基或-OZ'或-C(O)-O-Z'基团的基团，其中Z'为C<sub>1</sub>至C<sub>12</sub>烷基。

[0167] 有利地，当A2包含式(X)的第三单体M3时，该单体M3是苯乙烯。

[0168] 有利地，硼酸酯共聚物A2在所述共聚物中具有式(IV)、(V)和/或(X)的苯乙烯单体，有利地为苯乙烯，其摩尔百分比为0.05摩尔%至30摩尔%，优选0.1摩尔%至25摩尔%。

[0169] 根据一个优选的实施方案，相对于组合物的总重量，共聚物A1的含量为0.1重量%至50重量%。

[0170] 根据一个优选的实施方案，相对于组合物的总重量，化合物A2的含量为0.1重量%至50重量%。

[0171] 根据一个优选的实施方案，共聚物A1与化合物A2的重量比(A1/A2比)为0.005至200，优选为0.05至20，更优选为0.1至10。

[0172] 根据一个优选的实施方案，共聚物A1通过至少包括以下步骤的方法获得：

[0173] -在硫代羰基硫基类型的转移剂存在下可逆加成-断裂链转移自由基聚合的阶段。

[0174] 根据又一个优选的实施方案,在聚合之后,共聚物A1通过至少包括以下步骤的方法获得:

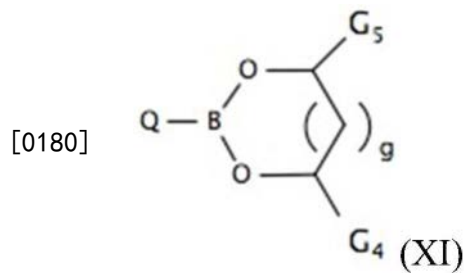
[0175] -硫代羰基硫基残基的氨解步骤,得到硫醇,然后

[0176] -丙烯酸酯的迈克尔加成,以将硫醇转化为硫醚。

[0177] 根据一个优选的实施方案,组合物还包含至少一种选自多元醇的外源性化合物A4。

[0178] 根据一个优选的实施方案,外源性化合物A4相对于共聚物A2的硼酸酯官能团的摩尔百分比为0.025%至5000%,优选0.1%至1000%,更优选0.5%至500%,更优选1%至150%。

[0179] 根据另一个优选的实施方案,组合物还包含至少一种选自对应于式(XI)的外源性化合物A5:



[0181] 其中:

[0182] -Q表示选自包含1个至30个碳原子的烃基的基团,其任选地被一个或多个选自以下的基团取代:羟基或-OJ或-C(O)-O-J基团,其中J为包含1个至24个碳原子的烃基,

[0183] -G<sub>4</sub>和G<sub>5</sub>相同或不同,其表示选自氢原子、包含1个至24个碳原子的烃链、羟基或-OJ或-C(O)-O-J的基团,其中J为包含1个至24个碳原子的烃基,

[0184] -g表示0或1。

[0185] 根据一个优选的实施方案,润滑油选自API分类的I类、II类、III类、IV类或V类的油及其混合物中的一种。

[0186] 根据一个优选的实施方案,润滑组合物包含至少一种功能添加剂,其选自抗氧化剂、清净剂、抗磨添加剂、负载性添加剂、可提高黏度指数的聚合物、倾点改进剂、消泡剂、防腐添加剂、增稠剂、分散剂、摩擦改进剂及其混合物。

### 具体实施方式

[0187] 表述“基本组成为”后接一个或多个特征是指除了明确列出的组分或阶段之外,在本发明的方法或材料中可以包括不显著改变本发明的性质和特征的组分或阶段。

[0188] 除非另外明确指出,否则表述“X至Y”包括端值。因此,该表述表示目标区间包括值X、Y和X至Y的范围的所有值。

[0189] 定义:

[0190] “低聚物”应理解是指由有限数量的重复单元组成的大分子。这些重复单元可以全部相同,或者低聚物可以包含不同的重复单元。通常,低聚物包含2个至1000个重复单元。最常见地,低聚物是由有限数量的单体的聚合或共聚产生的。低聚物包含主链并且可以包含侧链,也称为侧垂链。

[0191] 聚合物或低聚物的主链是直链,在其上所有其他链都可以视为侧链。当几条链可被视为主链时,得到分子最简单表示的那条主链是一个指定的主链。在本发明的含义内的术语“主链”不一定意味着主链的链长大于侧链的链长。

[0192] 侧链是大分子链的取代基。该取代基可以是低分子量的分子、低聚物或聚合物。优选地,根据本发明,低聚物侧链包含至少30个碳原子、优选至少50个碳原子、更优选至少70个碳原子。

[0193] “共聚物”应理解为是指具有由几个重复单元(或单体基元)组成的序列的直链或带支链的低聚物或大分子,其中至少两个单元具有不同的化学结构。

[0194] “单体基元”或“单体”应理解为是指能够通过自身或与相同类型的其他分子结合而转化为低聚物或大分子的分子。单体表示最小的组成单元,其重复产生低聚物或大分子。

[0195] “梳型聚合物”,也称为支化共聚物,应理解为是指这样一种聚合物,其具有主链和在位于主链的两端之间的点(称为支化点)连接至主链的至少一个侧链或侧垂链。与包含非聚合侧基或侧垂基的直链聚合物不同,梳型聚合物的侧链为低聚物、聚合物或共聚物。优选地,根据本发明,梳型聚合物包含至少两个、优选至少三个侧链或侧垂链。在本发明的含义内的支化度表示具有超过30个碳原子的低聚物侧链的支化。

[0196] “无规共聚物”应理解为是指其中单体基元的顺序分布服从已知统计定律的低聚物或大分子。例如,当共聚物由单体基元形成时,该共聚物是无规的,其分布为马氏分布(Markovian distribution)。无规聚合物(P1)的图解如图1所示。单体基元在聚合物链中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。

[0197] “嵌段共聚物”应理解为是指包含一个或多个嵌段的低聚物或大分子或由嵌段形成的低聚物或大分子。“嵌段”是指共聚物的一部分,其包含几个相同或不同的单体基元,并且具有至少一个独特的构造或构型特征,使其可以与相邻部分区别开来。嵌段聚合物(P3)的图解如图1所示。

[0198] “梯度共聚物”表示具有不同结构的至少两个单体基元的共聚物,其单体组成沿聚合物链逐渐变化,从而从富含一个单体单元的聚合物链的一端逐渐过渡到富含另一种共聚单体的另一端。梯度聚合物(P2)的图解如图1所示。

[0199] 本发明的聚二醇共聚物是无规共聚物或梯度共聚物。它们可以表现出某些单体的梯度分布和其他单体的统计或虚拟统计分布。它们不同于嵌段共聚物。

[0200] “共聚”应理解为是指可以将具有不同化学结构的至少两种单体基元的混合物转化为低聚物或共聚物的方法。

[0201] 聚烯烃是本领域技术人员已知的。它们可以通过聚合由碳和氢组成的烯烃和/或二烯烃来获得,例如 $C_2$ 至 $C_{10}$ 烯烃,例如乙烯、丙烯、正丁烯、异丁烯、环丁烯、环庚烯、环辛烯或降冰片烯,和/或 $C_4$ 至 $C_{10}$ 二烯烃,例如丁二烯、异戊二烯、环辛二烯或降冰片二烯。根据本发明,在聚烯烃的定义中包括以下各项:氢化的聚烯烃、氢化的聚(二烯烃)、部分或完全氢化的烯烃、聚烯烃、氢化的聚烯烃和氢化的聚烯烃-co-聚烯烃的共聚物。

[0202] 在本专利申请的上下文中,“B”代表硼原子。

[0203] “ $C_i$ 至 $C_j$ 烷基”应理解为是指包含*i*个至*j*个碳原子的饱和的直链或带支链的烃链。例如,“ $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷基”应理解为是指包含1个至10个碳原子的饱和的直链或带支链的烃链。

[0204] “C<sub>x</sub>至C<sub>y</sub>芳基”应理解为是指衍生自包含x个至y个碳原子的芳烃化合物的官能团。该官能团可以是单环或多环的。举例来说，C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基可以是苯基、萘基、蒽基、菲基和并四苯基。

[0205] “C<sub>x</sub>至C<sub>y</sub>烯基”应理解为是指包含至少一个不饱和键，优选为碳-碳双键且包含x个至y个碳原子的直链或带支链的烃链。

[0206] “C<sub>x</sub>至C<sub>y</sub>芳烷基”应理解为是指被至少一个直链或带支链的烷基链取代的芳烃化合物，优选为单环的芳烃化合物，其芳环及其取代基的碳原子总数为x个至y个碳原子。举例来说，C<sub>7</sub>至C<sub>18</sub>芳烷基可以选自苄基、甲基苯基和二甲苯基。

[0207] “被Y基团取代的C<sub>x</sub>至C<sub>y</sub>芳基”应理解为是指包含x个至y个碳原子的芳烃化合物，优选为单环的芳烃化合物，其芳环的至少一个碳原子被Y基团取代。

[0208] “卤代”或“卤素”应理解为是指选自氯、溴、氟和碘的卤素原子。

[0209] 在说明书中，当表明共聚物“包含对应于单体M<sub>i</sub>的重复单元”时，这意味着该共聚物可以直接由单体M<sub>i</sub>的共聚得到，i表示区别以下所示不同单体与其他共聚单体的参数，而且该共聚物也可以由除单体M<sub>i</sub>以外的其他单体共聚随后经历化学转化阶段而得到，因此其所包含的结构单元与通过单体M<sub>i</sub>的共聚获得的结构单元相同。例如，具有酸官能度的单体，例如丙烯酸或甲基丙烯酸，首先可以与其他单体共聚形成共聚物，然后例如通过与链烷醇的酯化反应或与烷基胺的酰胺化反应的任何反应，可以转化全部或部分的酸官能团。然后将获得包含对应于丙烯酸烷醇酯或烷基丙烯酰胺单体的重复单元的共聚物。

[0210] 根据本发明的添加剂的组合物：

[0211] 本发明的主题是具有缔合性并且可以以热可逆方式交换的化合物的组合物，该组合物至少由以下物质混合而成：

[0212] -如下所述或特别是能够通过下述方法中的一种获得的梳型聚二醇共聚物A1；

[0213] -包含至少两个硼酸酯官能团的化合物A2。

[0214] 这种添加剂的组合物使得可以控制和调节添加了添加剂的介质的流变行为。介质可以是疏水的，特别是非极性的介质，例如溶剂、矿物油、天然油或合成油。

[0215] 梳型聚二醇共聚物A1

[0216] 梳型聚二醇共聚物A1包括连接有侧链的主链，共聚物A1的侧链的至少一部分由低聚物构成。

[0217] 根据本发明的梳型共聚物A1的侧链与用作与硼酸酯的混合物的现有技术的多元醇共聚物的侧链的不同之处在于，至少一部分侧链由低聚物构成。

[0218] “由低聚物构成的侧链”应理解为是指侧链的至少一部分是一种或多种单体的低聚物。至少不排除该侧链包括其他官能团，例如将侧链连接至主链的官能团或一系列官能团。

[0219] 共聚物A1的侧链

[0220] 由低聚物构成的共聚物A1的侧链表现出不为零的聚合度，这与现有技术中已知的相同类型的共聚物的侧链不同。

[0221] 优选地，相对于共聚物A1的总重量，由低聚物构成的侧链占3重量%至95重量%，优选15重量%至95重量%，更优选20重量%至95重量%。

[0222] 优选地，共聚物A1的至少一部分侧链由包含多于30个碳原子、优选至少50个碳原

子、更优选至少70个碳原子的低聚物构成。

[0223] 优选地,相对于共聚物A1的总重量,由包含多于30个碳原子的低聚物构成的侧链占3重量%至95重量%,优选15重量%至95重量%,更优选20重量%至95重量%。

[0224] 优选地,由低聚物构成的共聚物A1的至少一部分侧链的聚合度为5至1000,优选为5至500,更优选为5至200。

[0225] 更优选地,相对于共聚物A1的总重量,由聚合度为5至1000的低聚物构成的侧链占3重量%至95重量%,优选15重量%至95重量%,更优选20重量%至95重量%。

[0226] 共聚物A1的低聚物侧链可以全部具有相同的种类,也可以具有不同的种类。

[0227] 共聚物A1可以包含低聚物侧链和不是低聚物的侧链。

[0228] 优选地,相对于共聚物A1的总重量,不是低聚化合物的共聚物A1的侧链占5重量%至97重量%,优选5重量%至85重量%,更优选5重量%至80重量%,更优选5重量%至75重量%。

[0229] 根据第一种替代形式,共聚物A1的侧链的至少一部分由包含聚烯烃片段的低聚物O1构成。聚烯烃片段可以从聚烯烃大分子单体或从其上接枝有聚烯烃官能团的官能化单体获得。

[0230] 优选地,相对于共聚物A1的总重量,包含聚烯烃片段的侧链占8重量%至50重量%,优选10重量%至40重量%。

[0231] 例如,包含聚烯烃片段的侧链可以由对应于衍生自聚烯烃的通式(IX)的单体M6的重复单元构成。

[0232] 根据另一种替代形式,共聚物A1的一部分侧链由低聚物O2构成,该低聚物O2包含对应于选自通式(II)的单体M2的单体的重复单元。

[0233] 例如,根据该替代形式,共聚物A1的一部分侧链由低聚物O2构成,该低聚物O2包含对应于选自通式以下单体的重复单元:

[0234] -通式(I)的单体M1,

[0235] -通式(II)的单体M2。

[0236] 共聚物A1可包含包含聚烯烃片段的低聚物O1类型和包含对应于选自通式(II)的单体M2的单体的重复单元的低聚物O2类型的两种侧链。

[0237] 共聚物A1的主链

[0238] 梳型共聚物A1的主链优选包含对应于通式(I)的单体M1的重复单元。

[0239] 梳型共聚物A1的主链可包含对应于通式(II)的单体M2的重复单元。

[0240] 优选地,梳型共聚物A1的主链包含对应于至少一种以上定义的通式(X)的单体M3的重复单元。根据该替代形式,参与梳型聚二醇共聚物A1的构成的其他单体必须与单体M3的共聚相容。

[0241] 共聚物A1可以是无规共聚物或梯度共聚物。

[0242] 有利地,梳型聚二醇共聚物A1直接或间接地由至少一种二醇单体M1的(共)聚合得到,该单体被引入到共聚物A1的主链或侧链中,或同时引入到主链和侧链中。

[0243] “直接或间接得到”应理解为是指用于制备共聚物的方法可包括一个或多个不同的共聚阶段,例如脱保护阶段。值得注意的是,共聚可以任选地在二醇官能团的脱保护步骤之后。

[0244] 在整个说明书中,以下表达可以等效的方式互换使用:“聚二醇共聚物A1直接或间接地由共聚得到”和“聚二醇共聚物A1由共聚得到”。

[0245] 单体在主链和侧链中的分布

[0246] 单体M1、M2和M3可以存在于主链和/或侧链中。在侧链中,它们以低聚物的形式存在。任选地,其他单体可以存在于主链和/或侧链中。

[0247] 单体M6可以用于主链的共聚中并且可以提供低聚物侧链。

[0248] 当将单体M1、M2和/或M3结合到根据本发明的共聚物A1的主链中时,单体M1、M2和M3的侧链形成共聚物A1的非低聚物侧链。

[0249] 梳型共聚物A1包含非低聚侧链,优选地,其平均长度为1个至10个碳原子,更优选为3个至8个碳原子。

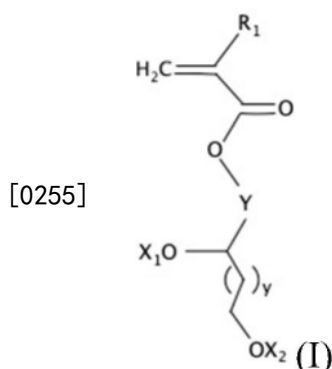
[0250] 当梳型共聚物A1包含由单体M1或单体M2构成的低聚物侧链时,这些单体优选具有1个至10个碳原子的平均长度。

[0251] “平均长度”应理解是指参与共聚物A1的构成的式(I)的单体M1和式(II)的单体M2的侧链的烷基片的平均长度。在计算梳型共聚物A1的侧链的平均长度时,不考虑由苯乙烯类单体产生的侧链。本领域技术人员知道如何通过适当选择构成聚二醇共聚物的单体的类型和比例来获得该平均长度。

[0252] 除非特别指出,否则当单体M1、M2和M3以重复单元的形式存在于主链中以及当它们存在于侧链中时,以下对单体M1、M2和M3的选择所表达的优选项都是有效的。

[0253] 单体M1

[0254] 本发明的梳型共聚物(A1)的第一单体M1具有通式(I):



[0256] 其中:

[0257]  $-R_1$ 选自 $-H$ 、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ ,优选 $-H$ 和 $-CH_3$ ;

[0258]  $-Y$ 表示选自 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烷基链的二价连接基团,其任选地包含一个或多个醚 $-O-$ 桥;优选地, $Y$ 表示选自以下的基团: $-(CH_2)_x-$ 或 $-(CH_2)_x-O-(CH_2)_x-$ 链

[0259] 其中

[0260]  $-x$ 是1至18,优选2至18,更优选3至8的整数;更优选地, $x$ 等于4;

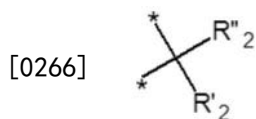
[0261]  $-x'$ 和 $x''$ 为1至17的整数, $x'+x''$ 为2至18的整数,更优选为3至8的整数;有利地, $x'$ 是1至4的整数, $x''=1$ ;更优选地, $x'=2$ , $x''=1$ ;

[0262]  $-y$ 是等于0或1的整数;优选地, $y$ 等于0;

[0263]  $-X_1$ 和 $X_2$ 相同或不同,其选自氢、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;

[0264] 或者

[0265] -X<sub>1</sub>和X<sub>2</sub>与氧原子形成下式的桥：



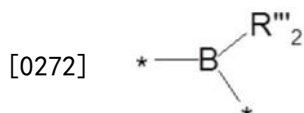
[0267] 其中：

[0268] -星号(\*)表示与氧原子的键，

[0269] -R'2和R''2相同或不同，其选自氢和C<sub>1</sub>至C<sub>11</sub>烷基；

[0270] 或者

[0271] -X<sub>1</sub>和X<sub>2</sub>与氧原子形成下式的硼酸酯：



[0273] 其中：

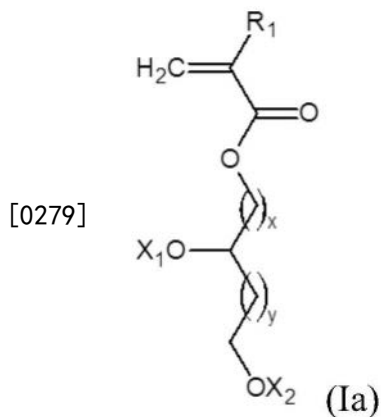
[0274] -星号(\*)表示与氧原子的键，

[0275] -R'''2选自C<sub>6</sub>至C<sub>30</sub>芳基、C<sub>7</sub>至C<sub>30</sub>芳烷基和C<sub>2</sub>至C<sub>30</sub>烷基，优选C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基，更优选苯基。

[0276] 优选地，当R'2和R''2为C<sub>1</sub>至C<sub>11</sub>烷基时，烃链是直链。优选地，C<sub>1</sub>至C<sub>11</sub>烷基选自甲基、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。更优选地，C<sub>1</sub>至C<sub>11</sub>烷基为甲基。

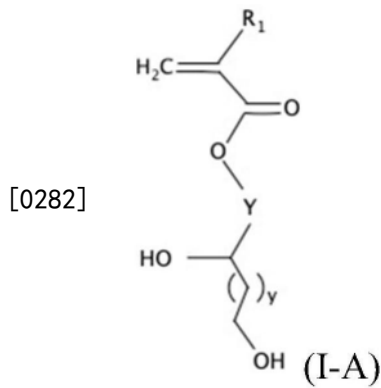
[0277] 优选地，当R'''2为C<sub>2</sub>至C<sub>30</sub>烷基时，烃链为直链。

[0278] 更优选地，单体M1对应于通式(Ia)：



[0280] 其中，x是1至18，优选2至18，更优选3至8的整数；更优选地，x等于4。

[0281] 在式(I)的单体中，对应于式(I-A)的单体为优选的单体的一部分：



[0283] 其中:

[0284]  $-R_1$ 选自 $-H$ 、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ , 优选 $-H$ 和 $-CH_3$ ;

[0285]  $-Y$ 表示二价连接基团, 其选自: $-(CH_2)_x-$ 或 $-(CH_2)_{x'}-O-(CH_2)_{x''}-$ 链

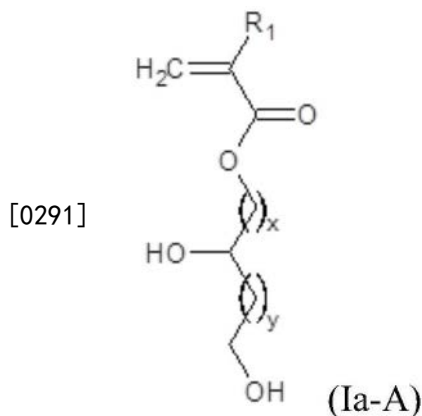
[0286] 其中

[0287]  $x$ 是1至18, 优选2至18, 更优选3至8的整数; 更优选地,  $x$ 等于4;

[0288]  $x'$ 和 $x''$ 为1至17的整数,  $x'+x''$ 为2至18的整数, 更优选为3至8的整数; 有利地,  $x'$ 是1至4的整数,  $x''=1$ ; 更优选地,  $x'=2, x''=1$ ;

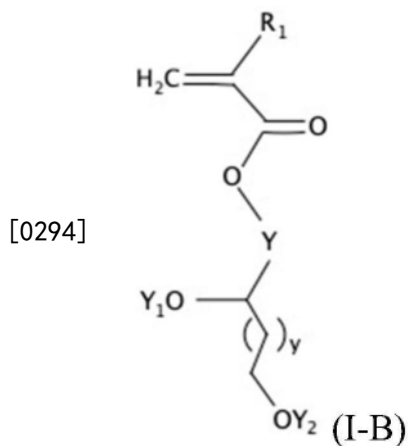
[0289]  $-y$ 是等于0或1的整数; 优选地,  $y$ 等于0。

[0290] 在式(I-A)的单体中, 对应于式(Ia-A)的那些单体为优选的单体的一部分:



[0292] 其中,  $R_1$ 、 $x$ 和 $y$ 具有与式(I-A)中相同的定义和相同的优选项。

[0293] 在式(I)的单体中, 对应于式(I-B)的单体为优选的单体的一部分:



[0295] 其中:

[0296]  $-R_1$ 选自  $-H$ 、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ , 优选 $-H$ 和 $-CH_3$ ;

[0297]  $-Y$ 表示选自 $-(CH_2)_x-$ 或 $-(CH_2)_{x'}-O-(CH_2)_{x''}-$ 链的二价连接基团,

[0298] 其中

[0299]  $x$ 是1至18, 优选2至18, 更优选3至8的整数;更优选地,  $x$ 等于4;

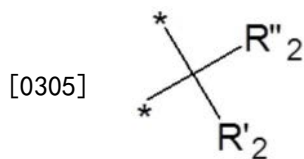
[0300]  $x'$ 和 $x''$ 为1至17的整数,  $x'+x''$ 为2至18的整数, 更优选为3至8的整数;有利地,  $x'$ 是1至4的整数,  $x''=1$ ;更优选地,  $x'=2, x''=1$ ;

[0301]  $-y$ 是等于0或1的整数;优选地,  $y$ 等于0;

[0302]  $-Y_1$ 和 $Y_2$ 相同或不同, 其选自四氢吡喃基、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;

[0303] 或者

[0304]  $-Y_1$ 和 $Y_2$ 与氧原子形成下式的桥:



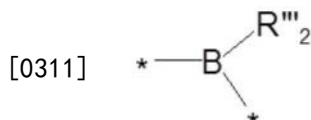
[0306] 其中:

[0307]  $-$ 星号(\*)表示与氧原子的键,

[0308]  $-R'_2$ 和 $R''_2$ 相同或不同, 其选自氢和 $C_1$ 至 $C_{11}$ 烷基;

[0309] 或者

[0310]  $Y_1$ 和 $Y_2$ 与氧原子形成下式的硼酸酯:



[0312] 其中:

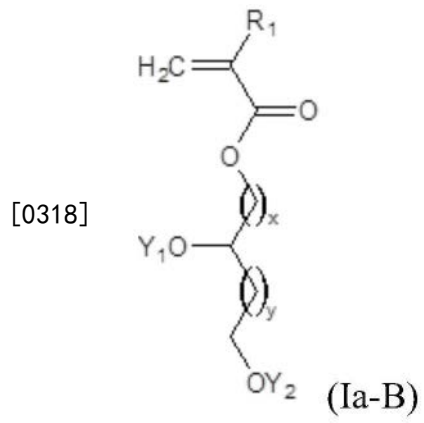
[0313]  $-$ 星号(\*)表示与氧原子的键,

[0314]  $-R'''_2$ 选自 $C_6$ 至 $C_{30}$ 芳基、 $C_7$ 至 $C_{30}$ 芳烷基和 $C_2$ 至 $C_{30}$ 烷基, 优选 $C_6$ 至 $C_{18}$ 芳基, 更优选苯基。

[0315] 优选地, 当 $R'_2$ 和 $R''_2$ 为 $C_1$ 至 $C_{11}$ 烷基时, 烃链为直链。优选地,  $C_1$ 至 $C_{11}$ 烷基选自甲基、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。更优选地,  $C_1$ 至 $C_{11}$ 烷基为甲基。

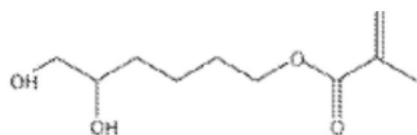
[0316] 优选地, 当 $R'''_2$ 为 $C_2$ 至 $C_{30}$ 烷基时, 烃链为直链。

[0317] 在式(I-B)的单体中, 对应于式(Ia-B)的那些单体为优选的单体的一部分:

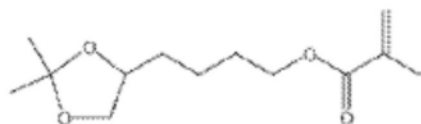


[0319] 其中, R<sub>1</sub>、x、y、Y<sub>1</sub>和Y<sub>2</sub>具有与式(I-B)中相同的定义和相同的优选项。

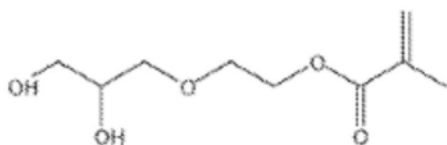
[0320] 式(I)的优选的二醇单体的实例如下所示:



CAS 45755-07-1

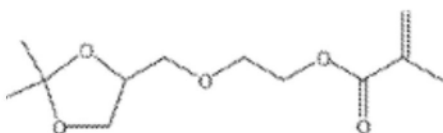


CAS 86218-23-7

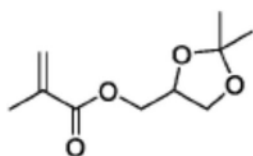


CAS 60503-49-3

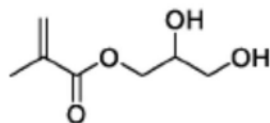
[0321]



CAS 60503-48-2



CAS 7098-80-8



CAS 5919-74-4

[0322] 梳型聚二醇共聚物(A1)的合成可以包括将保护形式的单体(I-B)与其他共聚单体共聚,然后使单体(I-B)的二醇官能团脱保护。

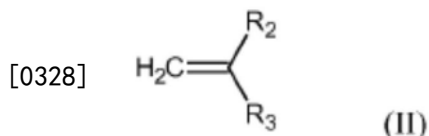
[0323] 获得单体M1

[0324] 按照W02015/110642、W02015/110643和W02016113229中所述的方法获得通式(I)的单体M1。

[0325] 在申请W02015/110642、W02015/110643和W02016113229的实验部分中说明了单体M1的合成实例。

[0326] 单体M2

[0327] 本发明的梳型共聚物A1的第二单体M2具有通式(II)：



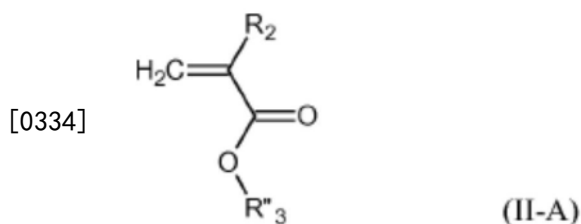
[0329] 其中：

[0330] -R<sub>2</sub>选自-H、-CH<sub>3</sub>和-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>，优选-H和-CH<sub>3</sub>；

[0331] -R<sub>3</sub>选自C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基和被R'<sub>3</sub>、-C(O)-O-R'<sub>3</sub>、-O-R'<sub>3</sub>、-S-R'<sub>3</sub>和-C(O)-N(H)-R'<sub>3</sub>基团取代的C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基，其中R'<sub>3</sub>为C<sub>1</sub>至C<sub>30</sub>烷基。

[0332] 优选地，R'<sub>3</sub>是C<sub>1</sub>至C<sub>30</sub>烷基，烃链为直链。

[0333] 在式(II)的单体中，对应于式(II-A)的单体为优选的单体的一部分：



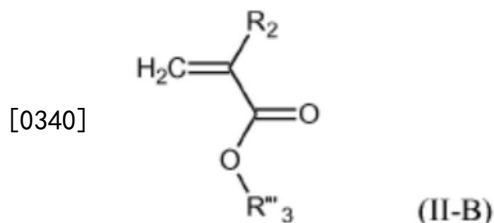
[0335] 其中：

[0336] -R<sub>2</sub>选自-H、-CH<sub>3</sub>和-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>，优选-H和-CH<sub>3</sub>；

[0337] -R''<sub>3</sub>为C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>烷基；优选地，R''<sub>3</sub>为直链。

[0338] 优选地，对应于单体(IIA)的单元存在于共聚物A1的主链中。

[0339] 在式(II)的单体中，对应于式(II-B)的单体还为优选的单体的一部分：



[0341] 其中：

[0342] -R<sub>2</sub>选自-H、-CH<sub>3</sub>和-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>，优选-H和-CH<sub>3</sub>；

[0343] -R'''<sub>3</sub>为C<sub>9</sub>至C<sub>30</sub>烷基；优选地，R'''<sub>3</sub>为直链。

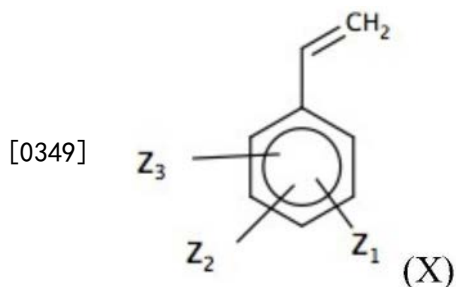
[0344] 优选地，对应于单体(IIB)的单元存在于共聚物A1的低聚物侧链中。

[0345] 获得单体M2

[0346] 式(II)、(II-A)和(II-B)的单体是本领域技术人员众所周知的。它们由Sigma-Aldrich®和TCI®出售。

[0347] 单体M3

[0348] 本发明的梳型共聚物A1的第三单体具有通式(X)：



[0350] 其中:

[0351]  $-Z_1$ 、 $Z_2$ 和 $Z_3$ 相同或不同,其表示选自氢原子、 $C_1$ 至 $C_{12}$ 烷基或 $-OZ'$ 或 $-C(O)-O-Z'$ 基团的基团,其中 $Z'$ 为 $C_1$ 至 $C_{12}$ 烷基。

[0352] “ $C_1$ 至 $C_{12}$ 烷基”应理解为是指包含1个至12个碳原子的饱和的直链或带支链的烃链。优选地,烃链是直链。优选地,烃链包含1个至6个碳原子。

[0353] 有利地, $Z_1$ 、 $Z_2$ 和 $Z_3$ 相同或不同,其表示选自氢原子、 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基或 $-OZ'$ 或 $-C(O)-O-Z'$ 基团的基团,其中 $Z'$ 为 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基。

[0354] 更优选地, $Z_1$ 、 $Z_2$ 和 $Z_3$ 相同或不同,其表示选自氢原子、 $C_1$ 至 $C_4$ 烷基或 $-OZ'$ 或 $-C(O)-O-Z'$ 基团的基团,其中 $Z'$ 为 $C_1$ 至 $C_4$ 烷基。

[0355] 优选的单体M3可以提及:苯乙烯、对-(叔丁基)苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、对乙酰氧基苯乙烯或2,4,6-三甲基苯乙烯。

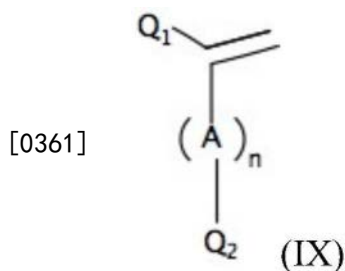
[0356] 根据优选的实施方案,M3是苯乙烯。

[0357] 获得单体M3

[0358] 一些式(X)的单体,例如苯乙烯、对-(叔丁基)苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、对乙酰氧基苯乙烯或2,4,6-三甲基苯乙烯是本领域技术人员众所周知的。它们主要由Sigma-Aldrich®出售。可以通过本领域技术人员众所周知的合成方法由这些市售单体制备其他单体。

[0359] • 单体M6

[0360] 单体M6具有通式(IX):



[0362] 其中:

[0363]  $Q_1$ 选自 $-H$ 、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ ;

[0364]  $Q_2$ 选自 $-Q'$ 、 $-O-Q'$ 、 $-C(O)-O-Q'$ 、 $-O-C(O)-Q'$ 、 $-S-Q'$ 、 $-S-(CH_2)_2-C(O)-O-Q'$ 、 $-N(H)-C(O)-Q'$ 和 $C(O)-N(H)-Q'$ 基团,其中 $Q'$ 是聚烯烃,

[0365]  $n$ 表示0至1的整数,

[0366]  $A$ 表示选自: $-A_1-$ 、 $-O-(-A_2-O-)_n$ 、 $-A_1-$ 、 $-C(O)-O-(-A_2-O-)_n$ 、 $-A_1-$ 、 $-O-C(O)-(-A_2-O-)_n$ 、 $-A_1-$ 、 $-S-(-A_2-O-)_n$ 、 $-A_1-$ 、 $-N(H)-C(O)-(-A_2-O-)_n$ 、 $-A_1-$ 和 $-C(O)-N(H)-(-A_2-O-)_n$ 、 $-A_1-$ 的二价基团,其中

- [0367]  $A_1$ 是选自 $C_1$ 至 $C_{30}$ 烷基、 $C_6$ 至 $C_{30}$ 芳基或 $C_6$ 至 $C_{30}$ 芳烷基的二价基团，
- [0368]  $A_2$ 是选自 $C_2$ 至 $C_4$ 烷基的二价基团，
- [0369]  $n'$ 是整数， $n'$ 表示0或1。
- [0370] 例如， $A_2$ 可以选自：
- [0371]  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ 。
- [0372] 优选地， $A_2$ 是直链；更优选地， $A_2$ 表示 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。
- [0373] 优选地，在式(IX)中， $Q_1$ 表示-H。
- [0374] 优选地，在式(IX)中， $Q_2$ 选自 $-\text{Q}'$ 、 $-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{Q}'$ 或 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{Q}'$ 基团，其中 $Q'$ 为聚烯烃。
- [0375] 根据第一替代形式， $n=0$ 并且 $Q_1=\text{CH}_3$ 。
- [0376] 根据优选的第二替代形式， $n=1$ ， $n'=0$ ， $Q_1=\text{H}$ ，并且 $A_1$ 是选自 $C_1$ 至 $C_{12}$ 烷基、 $C_6$ 至 $C_{12}$ 芳基或 $C_6$ 至 $C_{12}$ 芳烷基的二价基团。
- [0377] 优选地，根据第二替代形式， $n=1$ ， $Q_1=\text{H}$ ，且 $A$ 为对苯基。
- [0378] 例如式(IX)的那些基于聚烯烃的大分子单体是已知的。这些重复单元包含至少一个衍生自聚烯烃的 $Q'$ 基团。
- [0379] 优选地，在式(IX)中， $Q'$ 表示衍生自烯烃或衍生自二烯烃例如乙烯、丙烯、正丁烯、异丁烯、丁二烯、异戊二烯、环丁烯、环庚烯或环辛烯的聚烯烃或氢化聚烯烃。
- [0380] 相对于重复单元M6的重量，衍生自基于聚烯烃的大分子单体的重复单元M6优选包含至少90重量%，更优选至少92.5重量%，优选至少95重量%的衍生自烯烃和/或二烯烃的基团。聚烯烃基团 $Q'$ 也特别可以氢化形式存在。
- [0381] 优选地， $Q'$ 表示选自氢化聚丁二烯的聚烯烃，其数均分子量为400g/mol至50000g/mol，优选500g/mol至50000g/mol，更优选1000g/mol至10000g/mol，特别是1500g/mol至5000g/mol，更优选500g/mol至5000g/mol或700g/mol至3000g/mol。
- [0382] 优选地， $Q'$ 表示包含30个至500个碳原子、优选50个至400个碳原子、或者70个至200个碳原子的聚烯烃。
- [0383] • 获得对应于单体M6的重复单元
- [0384] 对应于单体M6的重复单元可以通过本领域技术人员已知的任何方法获得。
- [0385] 可以通过丙烯酸与醇 $Q'\text{OH}$ 的反应、丙烯酰氯与醇 $Q'\text{OH}$ 的反应或丙烯酸酐与醇 $Q'\text{OH}$ 的反应来获得单体M6，其中 $Q_1$ 表示H， $Q_2$ 表示 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{Q}'$ ， $Q'$ 是聚烯烃。
- [0386] 可以通过甲基丙烯酸酐与醇 $Q'\text{OH}$ 的反应或甲基丙烯酸与醇 $Q'\text{OH}$ 的反应获得单体M6，其中 $Q_1$ 表示 $\text{CH}_3$ ， $Q_2$ 表示 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{Q}'$ ， $Q'$ 是聚烯烃。
- [0387] 或者，可以在聚合后通过官能化主链来引入对应于单体M6的重复单元，其中 $Q_1$ 分别表示H和 $\text{CH}_3$ ， $Q_2$ 表示 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{Q}'$ ， $Q'$ 是聚烯烃或氢化聚烯烃，例如按照以下顺序进行：
- [0388] • 丙烯酸或甲基丙烯酸分别与其他单体，例如式(I)的单体M1和任选的式(II)的单体M2和/或式(X)的单体M3共聚，以形成梳型共聚物A1的主链，
- [0389] • 通过与醇 $Q'\text{OH}$ 反应将(甲基)丙烯酸单体的至少一部分酸官能团酯化。
- [0390] 所用的聚烯烃醇特别可以通过以下方法制备：如US5159123所述，合成羟基封端的聚丁二烯，然后氢化，例如通过US7148292中描述的方法。在可以使用的市售聚烯烃醇中，可以提及由Cray Valley出售的聚丁二烯Krasol HLBH 5000M。

[0391] 对于 $Q_2$ 的其他替代形式,本领域技术人员类似地使用常规反应在共聚物A1的主链聚合之前或之后对可聚合基团进行官能化,特别是通过酯化或酰胺化反应、通过巯基-烯偶联反应、通过在巯基官能团与丙烯酸酯、丙烯酰胺或马来酰亚胺官能团之间的迈克尔加成反应等。

[0392] • 基于M1/M2/M3低聚物的侧链:

[0393] 根据第一实施方案,共聚物A1包含由低聚物形成的侧链,所述低聚物包含对应于选自通式(II)的单体M2的单体的重复单元。

[0394] 优选地,根据该替代形式,共聚物A1包含由低聚物形成的侧链,所述低聚物直接或间接地由选自通式(II)的单体M2的单体获得。

[0395] 根据第二实施方案,共聚物A1包含由低聚物形成的侧链,所述低聚物包含对应于选自以下的单体的重复单元:

[0396] -通式(I)的单体M1,

[0397] -通式(II)的单体M2。

[0398] 优选地,根据该替代形式,共聚物A1包含由低聚物形成的侧链,这些低聚物直接或间接地由选自以下的单体获得:

[0399] -通式(I)的单体M1,

[0400] -通式(II)的单体M2。

[0401] 根据优选实施方案,共聚物A1包含由低聚物形成的侧链,所述低聚物包含对应于选自以下的单体的重复单元:

[0402] -通式(I)的单体M1,

[0403] -通式(II)的单体M2,

[0404] -通式(X)的单体M3。

[0405] 优选地,根据该替代形式,共聚物A1包含由低聚物形成的侧链,这些低聚物直接或间接地由选自以下的单体获得:

[0406] -通式(I)的单体M1,

[0407] -通式(II)的单体M2,

[0408] -通式(X)的单体M3。

[0409] • 获得基于M1/M2/M3低聚物的侧链:

[0410] 低聚物侧链可以通过共聚以下物质直接获得:

[0411] -参与主链构成的单体,

[0412] 和

[0413] -至少一种低聚物,其包含可聚合的官能团和对应于通式(II)的单体M2的重复单元,和任意的通式(I)的单体M1和/或通式(X)的单体M3。

[0414] 根据一个优选的实施方案,侧链是通过使参与主链构成的单体与至少一种“支化”单体共聚,然后将低聚物接枝至支化官能团而获得的。

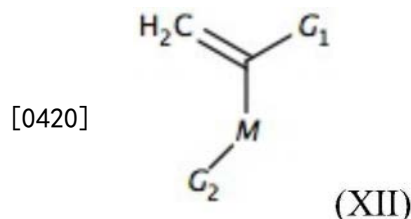
[0415] 支化单体是既包含可聚合官能团(例如乙烯基或丙烯酸双键)又包含至少一个反应性官能团的单体,该官能团使得能够:

[0416] -接枝预低聚的侧链,或

[0417] -引发聚合反应。

[0418] 优选地,支化单体选自自由基聚合引发剂和转移剂。引发侧链聚合的反应性官能团例如可以由溴化的官能团构成,如在实验部分中详细描述。也可以使用本领域技术人员众所周知的其他反应性官能团,例如RAFT剂,在氮氧化物(NMP)、巯基、重氮、过氧化物存在下的自由基聚合剂。

[0419] 优选地,支链单体M7对应于下式(XII):



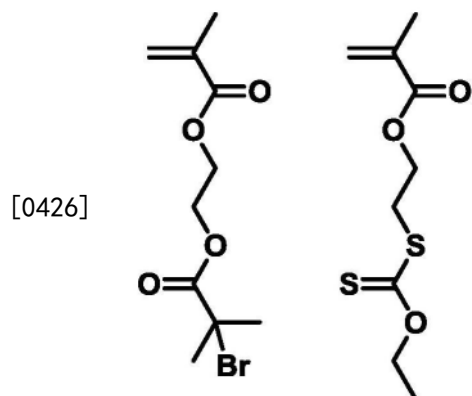
[0421] 其中:

[0422]  $G_1$ 表示选自以下的基团: -H、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>;

[0423] M表示包含1个至40个碳原子的烃基,其任选地一个或多个选自 -O-、-O-C(O)-、-O-C(O)-O-、-N(H)-、-N=、-N(H)-C(O)-、-N(H)-C(O)-N(H)-、-S-、-S-C(O)-或-S-C(S)-O-的官能团;

[0424]  $G_2$ 表示选自以下的基团: Cl、Br、I、-C(O)-OH、-G<sub>3</sub>或-C(O)-OG<sub>3</sub>,其中G<sub>3</sub>为C<sub>1</sub>至C<sub>12</sub>烷基。

[0425] 作为支化单体的实例,可以提及:丙烯酸、甲基丙烯酸、溴化单体和黄原酸酯单体。



[0427] • 其他单体

[0428] 除了上面详细描述的重复单元外,对应于单体M1、M2、M3和M6,如在侧链中那样,本发明的梳型共聚物A1可以在主链中包含衍生自其他共聚单体的其他重复单元,基于构成共聚物A1的重复单元的总重量,其比例至多为20重量%,优选至多为10重量%,更优选至多为5重量%。

[0429] 梳型聚二醇共聚物A1的结构

[0430] 梳型聚二醇共聚物A1包含主链,以及至少一个侧链。

[0431] 优选地,梳型聚二醇共聚物A1包含两个以上的低聚物侧链。

[0432] 优选地,主链至少包含对应于式(II)的单体M2的重复单元。

[0433] 优选地,主链还至少包含对应于式(X)的单体M3的重复单元。

[0434] 主链有利地包含对应于式(I)的单体M1的重复单元。

[0435] 侧链可以特别地选自:

[0436]  $Q_2$ 如上述式 (IX) 中所定义的 $Q_2$ 基团,其选自 $-Q'$ 、 $-O-Q'$ 、 $-C(O)-O-Q'$ 、 $-O-C(O)-Q'$ 、 $-S-Q'$ 、 $-S-(CH_2)_2-C(O)-O-Q'$ 、 $-N(H)-C(O)-Q'$ 和 $-C(O)-N(H)-Q'$ ,其中 $Q'$ 为聚烯烃。

[0437]  $Q_2$ 基团可以通过选自以下的基团A任选地与主链连接: $-A_1$ 、 $-O-(A_2-O)_n$ 、 $-A_1-C(O)-O-(A_2-O)_n$ 、 $-A_1-O-C(O)-(A_2-O)_n$ 、 $-A_1-S-(A_2-O)_n$ 、 $-A_1-N(H)-C(O)-(A_2-O)_n$ 、 $-A_1$ 和 $-C(O)-N(H)-(A_2-O)_n$ 、 $-A_1$ ,其中:

[0438]  $A_1$ 是 $C_1$ 至 $C_{30}$ 烷基、 $C_6$ 至 $C_{30}$ 芳基或 $C_6$ 至 $C_{30}$ 芳烷基,

[0439]  $A_2$ 是 $C_2$ 至 $C_4$ 烷基,

[0440]  $n'$ 是整数, $n'$ 表示0或1,

[0441]  $o$ 由对应于单体M2和任选的单体M1和/或M3的重复单元构成的低聚物。

[0442] 因此,可以在主链和/或侧链上出现对应于单体M1以及对应于单体M2和M3的重复单元。

[0443] 这些共聚物的官能度的不同可能分布已在图6A、图6B和图6C中表示。

[0444] 在这些图中,二醇官能团(例如由式(I)的单体M1携带的那些)表示为“F”。

[0445] 在图6A中,主链(P)包含二醇官能团,而侧链(L)不包含它们。例如,该图可以对应于基于单体M1、M2和任选的M3以及基于烯烃大分子单体M6的共聚物。

[0446] 在图6B中,主链(P)不包含二醇官能团,而一些侧链(Lb)包含它们,但是侧链(La)不包含。例如,该图可以对应于基于单体M2和M3以及烯烃大分子单体M6(La)的共聚物,侧链(Lb)是M1和M2以及任选的M3的低聚物,其被接枝到主链上。

[0447] 在图6C中,主链(P)和一些侧链(Lb)包含二醇官能团。例如,该图可对应于基于单体M1和M2以及任选的M3以及基于烯烃大分子单体M6的共聚物,大分子单体M6形成侧链(La),作为M1和M2的低聚物的侧链接枝到主链上以形成侧链(Lb)。

[0448] 优选的聚二醇共聚物

[0449] 在一个实施方案中,优选的梳型共聚物至少包含:

[0450] -对应于上述通式(I)的第一单体M1的重复单元;

[0451] -对应于上述式(II)的第二单体M2的重复单元,其中 $R_2$ 为 $-CH_3$ , $R_3$ 为 $-C(O)-O-R'_3$ 基团, $-R'_3$ 表示H或 $C_1$ 至 $C_{30}$ 烷基;

[0452] -对应于上述通式(X)的第三单体M3的重复单元;特别是苯乙烯。

[0453] 在另一个实施方案中,优选的梳型共聚物至少包含:

[0454] -对应于上述通式(I)的第一单体M1的重复单元;

[0455] -对应于上述式(II-A)的第二单体M2的重复单元,其中 $R_2$ 为 $-CH_3$ , $R_3$ 为 $-C(O)-O-R'_3$ 基团, $-R'_3$ 表示H或 $C_1$ 至 $C_8$ 烷基;

[0456] -对应于上述通式(X)的第三单体M3的重复单元;特别是苯乙烯,

[0457] -包含至少一个聚烯烃片段的低聚物侧链O1,特别是对应于通式(IX)的单体M6的侧链,更优选 $Q_2$ 选自 $-Q'$ 、 $-S-(CH_2)_2-C(O)-O-Q'$ 或 $-C(O)-O-Q'$ 基团,其中 $Q'$ 是聚烯烃。

[0458] 在另一个实施方案中,优选的共聚物A1至少包含:

[0459] -对应于上述通式(I)的第一单体M1的重复单元;

[0460] -对应于上述式(II-A)的第二单体M2的重复单元;

[0461] -对应于上述式(II-B)的第三单体M2的重复单元,其与上述式(II-A)的第一单体不同;和

- [0462] -对应于上述通式(X)的第四单体M3的重复单元;特别是苯乙烯。
- [0463] 根据该实施方案,优选的共聚物A1包含至少对应于以下单体的重复单元:
- [0464] -上述通式(I)的第一单体M1;
- [0465] -式(II-A)的第二单体M2,其中R<sub>2</sub>为-CH<sub>3</sub>且R'<sub>3</sub>为C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>烷基,优选直链C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>烷基;
- [0466] -式(II-B)的第三单体M2,其中R<sub>2</sub>为-CH<sub>3</sub>且R''<sub>3</sub>为C<sub>9</sub>至C<sub>30</sub>烷基,优选为直链C<sub>9</sub>至C<sub>30</sub>烷基,优选直链C<sub>12</sub>至C<sub>24</sub>烷基;和
- [0467] -上述通式(X)的第四单体M3,特别是苯乙烯。
- [0468] 根据该实施方案,优选的共聚物A1由至少以下物质共聚得到:
- [0469] -上述通式(I)的第一单体M1;
- [0470] -第二单体M2,其为甲基丙烯酸正丁酯;
- [0471] -第三单体M2,其选自甲基丙烯酸棕榈酯、甲基丙烯酸十八烷醇酯、甲基丙烯酸二十烷醇酯和甲基丙烯酸二十二烷基酯,
- [0472] -任选地,上述通式(X)的第四单体M3,特别是苯乙烯。
- [0473] 在一个实施方案中,优选的梳型共聚物至少包含:
- [0474] -对应于上述通式(I)的第一单体M1的重复单元;
- [0475] -对应于上述式(II)的第二单体M2的重复单元,其中R<sub>2</sub>为-CH<sub>3</sub>且R<sub>3</sub>为-C(O)-O-R'<sub>3</sub>基团,-R'<sub>3</sub>表示H或C<sub>1</sub>至C<sub>30</sub>烷基;
- [0476] -对应于上述式(IX)的第三单体M6的重复单元,有利地是式(IX)的单体M6,其中Q<sub>1</sub>表示H,n=0,Q<sub>2</sub>是-CO-O-Q',并且Q'表示烯烃。
- [0477] 优选地,相对于共聚物A1的总重量,低聚物侧链为20重量%至95重量%。
- [0478] 根据第一优选替代形式,相对于共聚物A1的总重量,包含聚烯烃片段的低聚物侧链O1为20重量%至70重量%。
- [0479] 根据第二优选替代形式,相对于共聚物A1的总重量,至少包含对应于通式(II)的单体M2的重复单元和任选的对应于通式(I)的单体M1的重复单元和/或对应于通式(X)的单体M3的重复单元的低聚物侧链O2为30重量%至95重量%。
- [0480] 优选地,相对于共聚物A1的总重量,非低聚物侧链为5重量%至80重量%。
- [0481] 优选地,相对于构成共聚物A1的单体的总摩尔数,式(X)的重复单元为2摩尔%至50摩尔%。
- [0482] 优选地,相对于构成共聚物A1的单体的总摩尔数,对应于单体M2的重复单元为10摩尔%至90摩尔%,优选30摩尔%至80摩尔%。
- [0483] 优选地,相对于构成共聚物A1的单体的总摩尔数,对应于单体M1的重复单元为1摩尔%至50摩尔%,优选5摩尔%至30摩尔%。
- [0484] 当相对于构成共聚物A1的单体的总摩尔数计算重复单元和/或单体(例如M1、M2或M3)的摩尔%时,并且当共聚物A1包含一个或多个包含聚烯烃类型片段的侧链时,通过将其作为单个单体(M6)计入聚烯烃片段。
- [0485] 获得聚二醇共聚物A1的方法
- [0486] 本领域技术人员可以借助他的常识来合成梳型聚二醇共聚物A1。
- [0487] 共聚可通过产生自由基的化合物本体引发或在有机溶剂中的溶液中引发。例如,本发明的共聚物是通过已知的自由基共聚方法,特别是受控的自由基共聚方法获得的,例

如称为可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 自由基聚合的方法和称为原子转移自由基聚合 (ARTP) 的方法。调聚和常规的自由基聚合也可以用于制备本发明的共聚物 (Moad, G. 和 Solomon, D. H., *The Chemistry of Radical Polymerization*, 2nd Ed., Elsevier Ltd, 2006, p. 639; Matyaszewski, K. 和 Davis, T. P., *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley-Interscience, Hoboken, 2002, p. 936)。

[0488] 根据一个优选的实施方案,通过常规的自由基合成在没有RAFT链转移剂的情况下进行共聚。

[0489] 根据一个优选的实施方案,在存在硫醇或卤代衍生物类型的链转移剂的情况下,通过自由基合成进行共聚。

[0490] 梳型聚二醇共聚物A1是根据包括至少一个聚合步骤(a)的方法制备的,在步骤(a)中使以下物质进行接触:

[0491] i) 选自如上所述的通式(I)的单体M1、通式(II)的M2、通式(X)的M3、通式(XII)的M7、通式(IX)的单体M6的单体;

[0492] ii) 至少一种自由基源。

[0493] 在一个实施方案中,该方法可以另外包括iii) 至少一种链转移剂。

[0494] “自由基源”应理解为是指一种化合物,该化合物可以产生一个或多个未成对最外层电子的化学实体。本领域技术人员可以使用适合于聚合方法,特别是受控的自由基聚合方法的任何已知的自由基源。在自由基源中,作为实例,优选过氧化苯甲酰、过氧化叔丁基、重氮化合物,例如偶氮二异丁腈,过氧化的化合物,例如过硫酸盐或过氧化氢,氧化还原体系,例如 $\text{Fe}^{2+}$ 的氧化体系,过硫酸盐/偏亚硫酸氢钠混合物,或抗坏血酸/过氧化氢或可以光化学或通过电离辐射(例如紫外线)或通过 $\beta$ 或 $\gamma$ 辐射分裂的化合物。

[0495] “链转移剂”应理解为是指一种化合物,其目的是通过生长实体(即被碳基自由基封端的聚合物链)与休眠实体(即被转移剂封端的聚合物链)之间的可逆转移反应提供大分子链的均匀生长。该可逆转移过程使得可以控制由此制备的共聚物的分子量。优选地,在本发明的方法中,链转移剂包含硫代羰基硫基-S-C(=S)-基团。链转移剂的实例可以提及双硫代酯、三硫代碳酸酯、黄原酸酯和二硫代氨基甲酸酯。优选的转移剂是枯基二硫代苯甲酸酯或2-氰基-2-丙基二硫代苯甲酸酯。

[0496] “链转移剂”也应理解为是一种化合物,其目的是通过添加单体分子来限制大分子链在形成过程中的生长并引发新的链,这使得有可能限制最终分子量,甚至控制它们。这种类型的转移剂用于调聚反应。优选的转移剂是半胱胺。

[0497] 在一个实施方案中,制备梳型聚二醇共聚物的方法包括至少一个如上所述的聚合阶段(a),其中选择单体M1和M2, $X_1$ 和 $X_2$ 表示氢。

[0498] 在一个实施方案中,制备梳型聚二醇共聚物的方法包括至少一个上述聚合阶段(a),其中至少一种支化单体M7具有通式(XII),该聚合阶段接下来是:

[0499] (b) 任选的支化单体M7的官能化

[0500] (c) 从支化单体M7(或衍生自M7的官能团)开始的至少一个低聚阶段,或

[0501] (d) 从支化单体M7(或衍生自M7的官能团)开始的至少一个接枝低聚物的阶段。

[0502] 根据一个实施方案(当使用RAFT链转移剂进行自由基聚合时),在直接合成包含二醇官能团的聚合物之后,该方法包括通过氨解除去RAFT链末端的阶段,然后进行迈克尔加

成。

[0503] 对于通式 (I)、(Ia)、(I-A)、(I-B)、(Ia-A)、(Ia-B)、(II-A)、(II-B)、(IX)、(X) 和 (XII) 描述的优选项和定义也适用于上述方法。

[0504] 本领域技术人员可以使用不同的合成方案将侧链引入聚二醇共聚物A1中。

[0505] 接枝合成如图7所示。

[0506] 在阶段E1中,单体M1、M2和任选的M3与支化共聚单体M7共聚以形成主链(P)。

[0507] 单体M1形成包含由字母F表示的二醇官能团的重复单元。

[0508] 单体M7形成包含由字母F'表示的支化官能团的重复单元(可以存在多个不同的官能团F')。

[0509] 在阶段E2中,主链(P)通过部分官能团F'被侧链(La)例如聚烯烃链接枝。

[0510] 在阶段E3中,主链(P)通过剩余的官能团F'被侧链(Lb)接枝,侧链(Lb)例如由单体M1和M2以及任选的M3的共聚得到的低聚物链,这些带有表示为F的二醇官能团的侧链属于单体M1。

[0511] 图8示出通过包括大分子单体的聚合和低聚物的接枝的方法进行的合成,这两种技术使得可以加入侧链。

[0512] 在阶段E1中,各种以下单体发生反应:烯烃大分子单体M6、包含二醇官能团F的单体M1、包含支化官能团F'的单体M7和甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯单体M2。

[0513] 在阶段E2中,得到具有带烯烃侧链(La)的主链(P)、二醇官能团F、支化官能团F'和丙烯酸酯官能团(未示出)的梳型共聚物。

[0514] 该共聚物的支化官能团F'与甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯单体M2和二醇单体M1反应,在阶段E3中产生具有主链(P)的梳型共聚物,其带有:

[0515] -甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯基元(未示出)

[0516] -烯烃侧链(La),

[0517] -二醇官能团(F),

[0518] -包含二醇官能团(F)和丙烯酸酯官能团的侧链(Lb)(未示出)。

[0519] 梳型聚二醇共聚物A1的性质

[0520] 聚二醇共聚物A1为梳型共聚物。“梳型共聚物”应理解为是指具有可用的主链(也称为骨架)和低聚物侧链的共聚物。侧链从主链的两侧伸出。图2图解表示了梳型聚合物。

[0521] 共聚物A1显示出由可聚合官能团,特别是甲基丙烯酸酯官能团,优选苯乙烯官能团获得的主链,以及被二醇官能团取代或未取代的烃侧链的混合物,其中一些为低聚物,而另一些为单体的侧链,其为非低聚物。

[0522] 共聚物A1的侧链可以是:

[0523] -由式(I)、(II)和(X)的单体产生的链,

[0524] -聚烯烃,特别是对应于式(IX)的大分子单体M6,

[0525] -由式(I)和(II)的单体以及任选的(X)的单体聚合得到的低聚物。

[0526] 式(I)、(II)和(X)的单体具有可聚合的官能团,其反应性可导致形成共聚物,具有二醇官能团的单体在共聚物的主链上或在侧链上沿共聚物的主链统计地或以梯度方式或混合地分布。

[0527] 梳型聚二醇共聚物A1具有对温度、压力或剪切速率等外部刺激敏感的优点;这种

敏感性反映在性质变化上。响应于刺激,共聚物链的空间构象被改变,二醇官能团或多或少地变得易于发生缔合反应,从而产生交联以及交换反应。这些缔合和交换过程是可逆的。梳型共聚物A1是热敏性共聚物,也就是说,它对温度变化敏感。

[0528] 有利地,分别对应于式(I)、(II)和(X)的单体M1、M2和M3的低聚物类型的梳型聚二醇共聚物A1的侧链具有400至50000的数均摩尔质量,通过使用聚(甲基丙烯酸甲酯)校准的尺寸排阻色谱测量获得数均摩尔质量。

[0529] 本领域技术人员知道如何通过适当选择构成聚二醇共聚物A1的单体类型和比例来获得该平均长度。该平均链长的选择使得有可能获得与疏水性介质相容的聚合物,而不管共聚物在什么温度下分散,并且能够调节介质的黏度。“疏水性介质”应理解为是指对水不具有亲和性或具有非常小的亲和性的介质,也就是说,它在水中或在含水介质中不可混溶。

[0530] 有利地,聚二醇共聚物A1在所述共聚物中具有对应于式(I)的单体M1的重复单元的摩尔百分比为1%至50%,优选为5%至30%。

[0531] 有利地,聚二醇共聚物A1在所述共聚物中具有对应于式(II)的单体M2的重复单元的摩尔百分比为10%至90%,优选为30%至80%。

[0532] 共聚物中重复单元的摩尔百分比直接由用于合成共聚物的单体的量的调整得出。

[0533] 有利地,梳型聚二醇共聚物A1的主链的数均聚合度为40至2000,优选40至1000。通过已知的方式,当通过常规自由基聚合制备本发明的共聚物时,通过使用受控自由基聚合技术、在转移剂存在下的自由基聚合技术(在某些情况下也称为调聚反应)或通过调节自由基源的量来控制聚合度。

[0534] 有利地,梳型聚二醇共聚物A1的数均摩尔质量为5000g/mol至400000g/mol,优选10000至200000g/mol,该数均摩尔质量通过使用聚(甲基丙烯酸甲酯)校准的尺寸排阻色谱测定而得出。

[0535] 尺寸排阻色谱的测量方法在Fontanille,M.和Gnanou,Y.,*Chimie et physico-chimie des polymères*[*Chemistry and Physical Chemistry of Polymers*],第二版,Dunod,2010年,第546页中进行了描述。

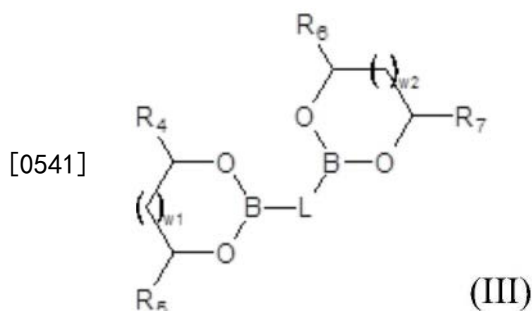
[0536] 有利地,梳型聚二醇共聚物A1的支化度为0.1摩尔%至10摩尔%,优选为0.5摩尔%至5摩尔%。

[0537] 支化度通过质子NMR和/或通过配备四重检测即浓度检测器、光散射检测器、UV/可见检测器和黏度计的凝胶渗透色谱(GPC)来测量。

[0538] o化合物A2

[0539] 硼酸二酯化合物A2

[0540] 在一个实施方案中,包含两个硼酸酯官能团的化合物A2具有通式(III):



[0542] 其中：

[0543]  $-w_1$ 和 $w_2$ 相同或不同，其为等于0或1的整数；

[0544]  $-R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和 $R_7$ 相同或不同，其选自氢原子或包含1个至30个碳原子、优选4个至18个碳原子、更优选6个至14个碳原子的烃基的基团，所述烃基任选地被一个或多于一个选自以下的基团取代：羟基或-OJ或-C(O)-O-J基团，其中J为包含1个至24个碳原子的烃基；

[0545] -L是选自 $C_6$ 至 $C_{18}$ 芳基、 $C_7$ 至 $C_{24}$ 芳烷基和 $C_2$ 至 $C_{24}$ 烃链的二价连接基团，优选 $C_6$ 至 $C_{18}$ 芳基。“包含1个至30个碳原子的烃基”应理解是指包含1个至30个碳原子的直链、带支链或环状的烷基，包含2个至30个碳原子的直链、带支链或环状的烯基，包含6个至30个碳原子的芳基或包含7个至30个碳原子的芳烷基。

[0546] “包含1个至24个碳原子的烃基”应理解是指包含1个至24个碳原子的直链或带支链的烷基，包含2个至24个碳原子的直链或带支链的烯基，包含6个至24个碳原子的芳基或包含7个至24个碳原子的芳烷基。优选地，J包含4个至18个碳原子，优选6个至12个碳原子。

[0547] “ $C_2$ 至 $C_{24}$ 烃链”应理解是指包含2个至24个碳原子的直链或带支链的烷基或烯基。优选地，烃链L为直链烷基。优选地，烃链L包含6个至16个碳原子。

[0548] 在本发明的一个实施方案中，化合物A2为上述通式(III)的化合物，其中：

[0549]  $-w_1$ 和 $w_2$ 相同或不同，其为等于0或1的整数；

[0550]  $-R_4$ 和 $R_6$ 是相同的，为氢原子；

[0551]  $-R_5$ 和 $R_7$ 是相同的，为烃基，优选直链烷基，具有1个至24个碳原子、优选4个至18个碳原子、优选6个至16个碳原子；

[0552] -L是二价连接基团并且是 $C_6$ 至 $C_{18}$ 芳基，优选苯基。

[0553] 如上所述的式(III)的硼酸二酯化合物A2是根据W02015/110642或W02015/110643中所述的方法获得的。

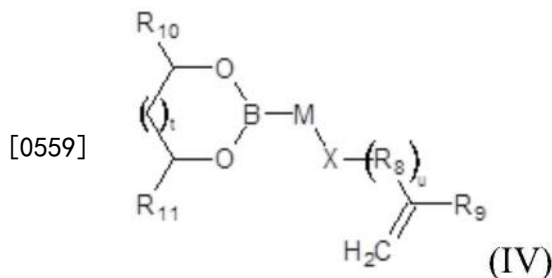
[0554] 聚硼酸酯共聚物化合物A2

[0555] 在另一个实施方案中，包含至少两个硼酸酯官能团的化合物A2是由至少一种如下所述的式(IV)的单体M4与至少一种如下所述的式(V)的单体M5共聚得到的聚(硼酸酯)共聚物。

[0556] 在本专利申请的后续部分中，表述“硼酸酯共聚物”或“聚(硼酸酯)共聚物”是等同的并且表示相同的共聚物。

[0557] 式(IV)的单体M4

[0558] 硼酸酯共聚物化合物A2的单体M4具有通式(IV)：



[0560] 其中：

[0561] -t为等于0或1的整数；

[0562] -u为等于0或1的整数；

[0563] -M和R<sub>8</sub>是二价连接基团，其相同或不同，选自C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基，C<sub>7</sub>至C<sub>24</sub>芳烷基和C<sub>1</sub>至C<sub>24</sub>烷基；优选地，M为C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基，R<sub>8</sub>为C<sub>7</sub>至C<sub>24</sub>芳烷基；

[0564] -X是选自-O-C(O)-、-C(O)-O-、-C(O)-N(H)-、-N(H)-C(O)-、-S-、-N(H)-、-N(R'<sub>4</sub>)-和-O-的官能团，其中R'<sub>4</sub>为包含1个至15个碳原子的烃链；

[0565] -R<sub>9</sub>选自-H、-CH<sub>3</sub>和-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>，优选-H和-CH<sub>3</sub>；

[0566] -R<sub>10</sub>和R<sub>11</sub>相同或不同，其选自氢原子或包含1个至30个碳原子、优选4个至18个碳原子、更优选6个至14个碳原子的烃基的基团，所述烃基任选地被一个或多个选自以下的基团取代：羟基或-OJ或-C(O)-O-J基团，其中J为包含1个至24个碳原子的烃基。

[0567] “C<sub>1</sub>至C<sub>24</sub>烷基”应理解为是指包含1个至24个碳原子的饱和的直链或带支链的烃链。优选地，烃链是直链。优选地，烃链包含6个至16个碳原子。

[0568] “包含1个至15个碳原子的烃链”应理解为是指包含1个至15个碳原子的直链或带支链的烷基或烯基。优选地，烃链为直链烷基。优选地，它包含1个至8个碳原子。

[0569] “包含1个至30个碳原子的烃基”应理解为是指包含1个至30个碳原子的直链的、带支链的或环状的烷基，包含2个至30个碳原子的直链的、带支链的或环状的烯基，包含6个至30个碳原子的芳基或包含7个至30个碳原子的芳烷基。

[0570] “包含1个至24个碳原子的烃基”应理解为是指包含1个至24个碳原子的直链的或带支链的烷基，包含2个至24个碳原子的直链的或带支链的烯基，包含6个至24个碳原子的芳基或包含7个至24个碳原子的芳烷基。优选地，J包含4个至18个碳原子，优选6个至12个碳原子。

[0571] 在一个实施方案中，单体M4具有通式(IV)，其中：

[0572] -t为等于0或1的整数；

[0573] -u为等于0或1的整数；

[0574] -M和R<sub>8</sub>是二价连接基团并且不同；M为C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基，优选为苯基，R<sub>8</sub>为C<sub>7</sub>至C<sub>24</sub>芳烷基，优选为苄基；

[0575] -X是选自-O-C(O)-、-C(O)-O-、-C(O)-N(H)-和-O-的官能团，优选为-C(O)-O-或-O-C(O)-；

[0576] -R<sub>9</sub>选自-H和-CH<sub>3</sub>，优选-H；

[0577] -R<sub>10</sub>和R<sub>11</sub>不同；R<sub>10</sub>或R<sub>11</sub>基团中的一个为H，R<sub>10</sub>或R<sub>11</sub>基团中的另一个是具有1个至24个碳原子，优选地4个至18个碳原子，优选地6个至12个碳原子的烃链，优选直链烷基。

[0578] 在一个实施方案中，单体M4为苯乙烯单体。在这种情况下，在式(IV)中：u=1，R<sub>9</sub>为

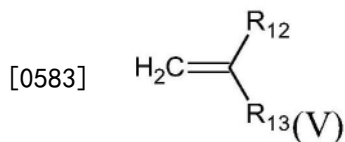
H, R<sub>8</sub>表示C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基或C<sub>7</sub>至C<sub>24</sub>芳烷基,且式(IV)的单体M4的双键直接与芳基连接。

[0579] 式(IV)的单体M4的合成

[0580] 如上所述的式(IV)的单体M4是根据W02015/110642或W02015/110643中所述的方法获得的。

[0581] 通式(V)的单体M5:

[0582] 硼酸酯共聚物化合物A2的单体M5具有通式(V):



[0584] 其中:

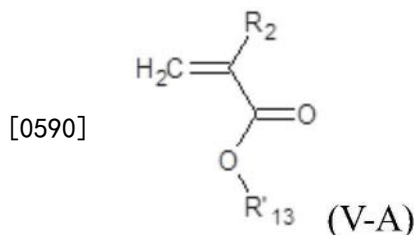
[0585] -R<sub>12</sub>选自-H、-CH<sub>3</sub>和-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>,优选-H和-CH<sub>3</sub>;

[0586] -R<sub>13</sub>选自C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基和被R'<sub>13</sub>、-C(O)-O-R'<sub>13</sub>、-O-R'<sub>13</sub>、-S-R'<sub>13</sub>和-C(O)-N(H)-R'<sub>13</sub>基团取代的C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基,其中R'<sub>13</sub>表示H或C<sub>1</sub>至C<sub>25</sub>烷基。

[0587] “C<sub>1</sub>至C<sub>25</sub>烷基”应理解为是指包含1个至25个碳原子的饱和的直链或带支链的烃链。优选地,烃链是直链。

[0588] “被R'<sub>13</sub>基团取代的C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基”应理解为是指包含6个至18个碳原子的芳烃化合物,其芳环的至少一个碳原子被如上所述的C<sub>1</sub>至C<sub>25</sub>烷基取代。

[0589] 在式(V)的单体中,对应于式(V-A)的单体为优选的单体的一部分:



[0591] 其中:

[0592] -R<sub>2</sub>选自-H、-CH<sub>3</sub>和-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>,优选-H和-CH<sub>3</sub>;

[0593] -R'<sub>13</sub>表示H或C<sub>1</sub>至C<sub>25</sub>烷基,优选为H或直链C<sub>1</sub>至C<sub>25</sub>烷基,更优选为H或直链C<sub>3</sub>至C<sub>15</sub>烷基,更优选为H或直链C<sub>5</sub>至C<sub>15</sub>烷基。

[0594] 根据另一个实施方案,单体M5为苯乙烯单体。在这种情况下,在式(V)中:R<sub>12</sub>表示H, R<sub>13</sub>选自C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基和被R'<sub>13</sub>基团取代的C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基, R'<sub>13</sub>表示H或C<sub>1</sub>至C<sub>25</sub>烷基,式(V)的单体M5的双键直接与芳基连接。

[0595] 有利地,根据该实施方案,单体M5为苯乙烯。

[0596] 获得单体M5:

[0597] 式(V)和(V-A)的单体是本领域技术人员众所周知的。它们由Sigma-Aldrich®和TCI®出售。

[0598] 苯乙烯单体:

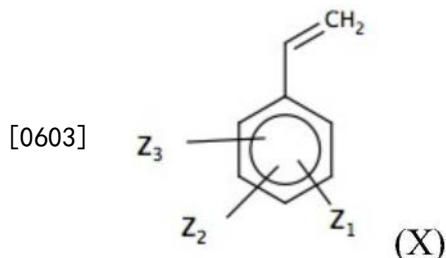
[0599] 有利地,共聚物A2包含至少一种具有苯乙烯性质的单体,即苯乙烯或苯乙烯衍生物,例如在芳环上被另一个基团取代的苯乙烯。

[0600] 单体M4可以为以下苯乙烯单体:式(IV)中:u=1, R<sub>9</sub>为H, R<sub>8</sub>表示C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基或C<sub>7</sub>至

C<sub>24</sub>芳烷基,且式(IV)的单体M4的双键直接与芳基连接。

[0601] 单体M5也可以为以下苯乙烯单体:当式(V)中:R<sub>12</sub>表示H,R<sub>13</sub>选自C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基和被R'<sub>13</sub>基团取代的C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基,R'<sub>13</sub>表示H或C<sub>1</sub>至C<sub>25</sub>烷基,式(V)的单体M5的双键直接与芳基连接。

[0602] 当M4和M5均不是苯乙烯类时,有利地,共聚物A2包含至少一种式(X)的第三单体M3:



[0604] 其中:

[0605] -Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>和Z<sub>3</sub>相同或不同,其表示选自氢原子、C<sub>1</sub>至C<sub>12</sub>烷基或-OZ'或-C(O)-O-Z'基团的基团,其中Z'为C<sub>1</sub>至C<sub>12</sub>烷基。

[0606] 上面已经详细描述了M3用于制备共聚物A1。优选的单体M3及其优选的量在A2中与在A1中相同。

[0607] 有利地,当A2包含式(X)的第三单体M3时,该单体M3是苯乙烯。

[0608] 烯烃单体:

[0609] 根据一种替代形式,共聚物A2包含对应于至少一种具有烯烃性质的单体的重复单元,即具有烯烃链和任选的一个或多个其他官能团的单体。特别地,根据该替代形式,共聚物A2包含对应于如上所述的至少一种通式(IX)的单体M6的重复单元。

[0610] 共聚物A1的通式(IX)的单体M6的优选替代形式也适用于共聚物A2。

[0611] • 其他单体

[0612] 除了上面详细描述的重单元外,共聚物A2包含衍生自其他共聚单体的其他重复单元,基于构成共聚物A2的重复单元的总重量,其比例至多为20重量%,优选至多为10重量%,更优选至多为5重量%。

[0613] • 聚(硼酸酯)共聚物的结构

[0614] 共聚物A2可以是直链共聚物或梳型共聚物,即包含低聚物侧链的共聚物。

[0615] 在共聚物A2为梳型共聚物的情况下,低聚物侧链可以特别是对应于通式(IX)的聚烯烃单体M6或对应于包含对应于通式(II)的单体M2和任选的通式(X)的单体M3的结构单元的低聚物的链。

[0616] 在一个实施方案中,优选的梳型共聚物至少包含:

[0617] -对应于上述通式(IV)的第一单体M4的重复单元;

[0618] -对应于上述式(V)、优选式(VA)的第二单体M5的重复单元;

[0619] -对应于上述式(IX)的第三单体M6的重复单元,有利地是式(IX)的单体M6,其中Q<sub>1</sub>表示H,n=0,Q<sub>2</sub>是-CO-O-Q',并且Q'表示烯烃。

[0620] 聚(硼酸酯)共聚物化合物A2的合成

[0621] 共聚物A2是根据W02015/110642或W02015/110643中所述的方法获得的。

[0622] 在共聚物A2为梳型共聚物的情况下,本领域技术人员将应用与上述针对A1相同的衍生化或共聚技术。

[0623] 聚(硼酸酯)共聚物化合物A2的性质

[0624] 有利地,由 $R_{10}$ 、M、 $(R_8)_u$  (u为等于0或1的整数)和通式(IV)的单体M4的X基团连接而形成的链,显示碳原子总数为8至38,优选为10至26。

[0625] 有利地,硼酸酯共聚物A2的非低聚物侧链的平均长度大于8个碳原子,优选11个至16个碳原子。该链长使得可以将硼酸酯共聚物分散在疏水介质中。

[0626] 有利地,当共聚物A2包含聚烯烃侧链时,共聚物A2的非低聚物侧链的平均长度为1个至8个碳原子。

[0627] “侧链平均长度”应理解为是指构成共聚物的每种单体的侧链的平均长度。在计算侧链的平均长度时,不考虑由苯乙烯类单体产生的侧链。本领域技术人员知道如何通过适当选择构成硼酸酯共聚物的单体的类型和比例来获得该平均长度。

[0628] 有利地,硼酸酯共聚物A2在所述共聚物中具有式(IV)的单体的摩尔百分比为0.25%至30%,优选为1%至25%,更优选为5%至20%。

[0629] 有利地,硼酸酯共聚物A2在所述共聚物中具有式(IV)的单体的摩尔百分比为0.25%至30%,优选为1%至25%,式(V)的单体在所述共聚物中的摩尔百分比为70%至99.75%,优选为75%至99%。

[0630] 有利地,硼酸酯共聚物A2在所述共聚物中具有式(IV)、(V)和/或(X)的苯乙烯单体的摩尔百分比为2摩尔%至50摩尔%,优选3摩尔%至40摩尔%,更优选5摩尔%至35摩尔%。

[0631] “苯乙烯单体的摩尔百分比”应理解为是指硼酸酯共聚物A2中每种苯乙烯单体的含量之和,并且苯乙烯单体可以:

[0632] • 具有式(IV),在式(IV)中: $u=1$ , $R_9$ 为H, $R_8$ 表示 $C_6$ 至 $C_{18}$ 芳基或 $C_7$ 至 $C_{24}$ 芳烷基,且式(IV)的单体M4的双键直接与芳基连接。

[0633] • 具有式(V),在式(V)中: $R_{12}$ 表示H, $R_{13}$ 选自 $C_6$ 至 $C_{18}$ 芳基和被 $R'_{13}$ 基团取代的 $C_6$ 至 $C_{18}$ 芳基, $R'_{13}$ 表示H或 $C_1$ 至 $C_{25}$ 烷基,式(V)的单体M5的双键直接与芳基连接;

[0634] 和/或

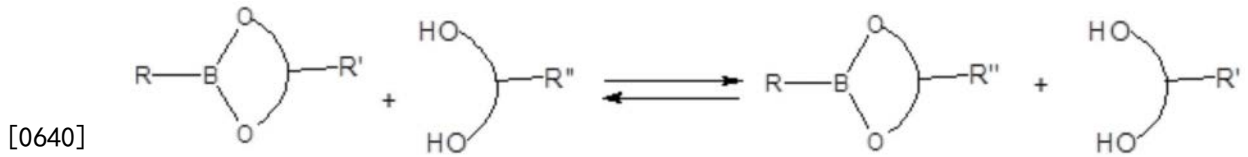
[0635] • 具有式(X),如上所述。

[0636] 有利地,聚(硼酸酯)共聚物的数均聚合度为50至1500,优选50至800。

[0637] 有利地,聚(硼酸酯)共聚物的多分散性指数(PI)为1.04至3.54,优选1.10至3.10。这些值通过使用四氢呋喃作为洗脱剂和聚(甲基丙烯酸甲酯)校准的尺寸排阻色谱获得。

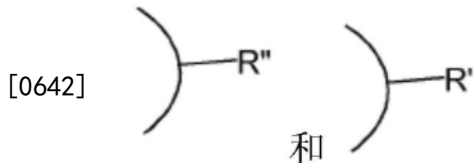
[0638] 有利地,聚(硼酸酯)共聚物的数均摩尔质量为10000g/mol至200000g/mol,优选25000g/mol至100000g/mol。这些值通过使用四氢呋喃作为洗脱剂和聚(甲基丙烯酸甲酯)校准的尺寸排阻色谱获得。

[0639] 化合物A2,特别是聚(硼酸酯)共聚物,表现出能够通过酯交换反应在疏水性介质,特别是非极性介质中与带有二醇官能团的化合物反应的性质。可以根据以下方案9表示该酯交换反应:



## 方案 9

[0641] 因此,在酯交换反应过程中,通过交换下式表示的烃基形成具有与起始硼酸酯不同化学结构的硼酸酯。



[0643] o外源性化合物A4

[0644] 根据一个实施方案,添加剂组合物至少由以下几种物质混合而成:

[0645] -梳型聚二醇共聚物A1,

[0646] -包含至少两个硼酸酯官能团并且可以通过至少一个酯交换反应与所述聚二醇共聚物A1缔合的共聚物A2,

[0647] -外源性多元醇化合物A4。

[0648] 有利地,根据本发明的该实施方案,添加剂组合物中外源性化合物A4相对于共聚物A2的硼酸酯官能团的摩尔百分比为0.025%至5000%,优选0.1%至1000%,更优选0.5%至500%,更优选1%至150%。

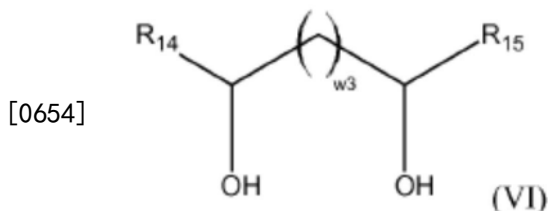
[0649] 外源性化合物A4选自多元醇,特别是1,2-二醇和1,3-二醇,以及甘油衍生物。在本发明的含义内,“外源性化合物”应理解为是指通过混合至少一种梳型聚二醇共聚物A1和至少一种化合物A2,特别是聚(硼酸酯)共聚物而添加到添加剂组合物中的化合物。

[0650] 化合物A4选自包含至少一个二醇基团并且能够用于润滑组合物的使用的有机化合物。优选地,化合物A4选自包含2个至30个碳原子的烃化合物。

[0651] 优选地,该外源性化合物A4选自润滑添加剂,例如已知在润滑组合物中具有摩擦改进剂、增稠剂、分散剂或清净剂的功能的化合物。

[0652] 值得注意的是,外源性化合物A4可以选自1,2-二醇和1,3-二醇以及甘油衍生物。

[0653] 根据一个优选的实施方案,外源性化合物A4可以具有通式(VI):



[0655] 其中:

[0656]  $w_3$ 为等于0或1的整数,

[0657]  $R_{14}$ 和 $R_{15}$ 相同或不同,其选自氢和具有1个至24个碳原子、优选4个至18个碳原子、优选6个至12个碳原子的烃链。

[0658] “包含1个至24个碳原子的烃链”应理解为是指包含1个至24个碳原子的直链或带支链的烷基或烯基。优选地,烃链为直链烷基。优选地,它包含4个至18个碳原子,优选6个至12个碳原子。

[0659] 在一个实施方案中,外源性化合物A4具有通式(VI),其中:

[0660]  $w_3$ 为等于0或1的整数;

[0661]  $R_{14}$ 和 $R_{15}$ 相同或不同,其选自-T、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{T}$ 和 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{T}$ ,T选自氢或烃链,优选具有1个至24个碳原子、优选4个至18个碳原子、优选6个至12个碳原子的直链烷基链。

[0662] 在一个实施方案中,外源性化合物A4具有通式(VI),其中:

[0663]  $w_3$ 为等于0或1的整数;

[0664]  $R_{14}$ 和 $R_{15}$ 不同; $R_{14}$ 或 $R_{15}$ 基团中的一个为H, $R_{14}$ 或 $R_{15}$ 基团中的另一个是具有1个至24个碳原子,优选地4个至18个碳原子,优选地6个至12个碳原子的烃链,优选直链烷基。

[0665] 在另一个优选的实施方案中,外源性化合物选自糖和糖衍生物。

[0666] 本领域技术人员能够凭借其常识在糖和糖衍生物中选择与润滑油相容的糖和糖衍生物。

[0667] 式(VI)的化合物可从以下供应商商购获得:Sigma-Aldrich®、Alfa Aesar®和TCI®。

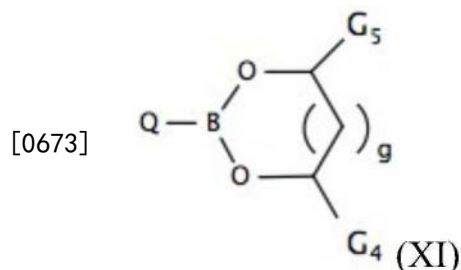
[0668] 外源性化合物A5

[0669] 根据一个实施方案,添加剂组合物至少由以下几种物质混合而成:

[0670] -梳型聚二醇共聚物A1,

[0671] -包含至少两个硼酸酯官能团并且可以通过至少一个酯交换反应与所述梳型聚二醇共聚物A1缔合的共聚物A2,

[0672] -选自对应于式(XI)的外源性化合物A5:



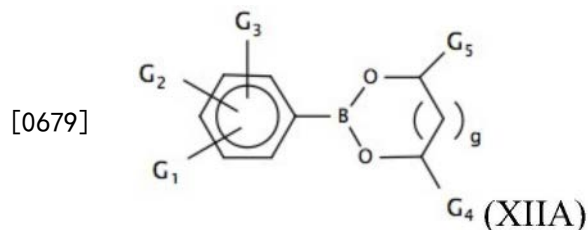
[0674] 其中:

[0675] -Q表示选自包含1个至30个碳原子的烃基的基团,任选地被一个或多个选自以下的基团取代:羟基或-OJ或 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{J}$ 基团,其中J为包含1个至24个碳原子的烃基,

[0676] - $G_4$ 和 $G_5$ 相同或不同,其表示选自氢原子、包含1个至24个碳原子的烃基、羟基或-OJ或 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{J}$ 的基团,其中J为包含1个至24个碳原子的烃基,

[0677] -g表示0或1。

[0678] 有利地,外源性化合物A5对应于式(XIIA):



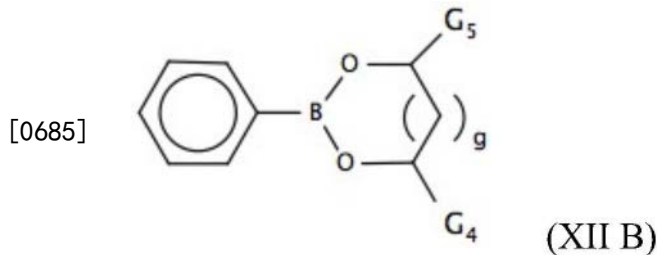
[0680] 其中:

[0681]  $-G_1$ 、 $G_2$ 、 $G_3$ 、 $G_4$ 和 $G_5$ 相同或不同,其表示选自氢原子、包含1个至24个碳原子的烃链、羟基或 $-OJ$ 或 $-C(O)-O-J$ 的基团,其中 $J$ 为包含1个至24个碳原子的烃基,

[0682]  $-g$ 表示0或1。

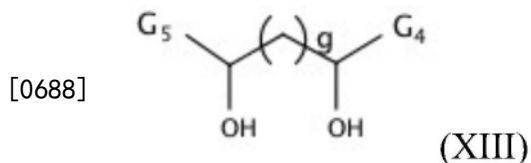
[0683] 根据优选的实施方案,外源性化合物A5相对于梳型共聚物A1的二醇官能团的摩尔百分比为0.025%至5000%,优选0.1%至1000%,更优选0.5%至500%,更优选1%至150%。

[0684] 根据一个优选的实施方案,外源性化合物A5选自对应于式(XII B)的那些:



[0686] 根据又一个优选的实施方案,外源性化合物A5选自对应于式(XII B)的那些,其中 $g=0$ , $G_4=H$ ,且 $G_5$ 表示 $C_1$ 至 $C_{24}$ 烷基。

[0687] 通过酯交换反应,外源性化合物A5原位释放式(XIII)的二醇片段A6:



[0689] 本发明的新型添加剂组合物的特征

[0690] 根据温度以及根据所用化合物A1、A2和任选的A4和/或A5的比例,本发明的添加剂的组合物表现出非常不同的流变性质。

[0691] 上述梳型聚二醇共聚物A1和化合物A2显示出以热可逆的方式缔合和交换化学键的优点,特别是在疏水介质中,特别是在非极性疏水介质中。

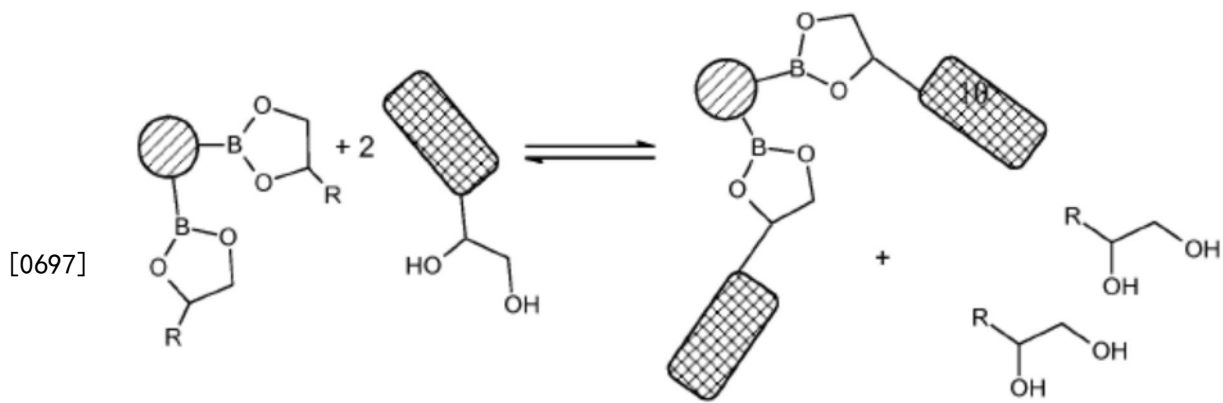
[0692] 在某些条件下,上述梳型聚二醇共聚物A1和化合物A2可以是交联的。

[0693] 梳型聚二醇共聚物A1和化合物A2还显示出可交换的优点。

[0694] “缔合”应理解为在梳型聚二醇共聚物A1和包含至少两个硼酸酯官能团的化合物A2之间,特别是与聚(硼酸酯)共聚物建立了硼酸酯类型的共价化学键。取决于梳型聚二醇A1和化合物A2的官能度以及取决于混合物的构成,在梳型聚二醇A1和化合物A2之间的共价键的形成可导致也可能不会导致三维聚合物网络的形成。

[0695] “化学键”应理解为是指硼酸酯类型的共价化学键。

[0696] “可交换”应理解为是指化合物能够彼此交换化学键而不改变化学官能团的总数和种类。下列反应方案10说明了交换(酯交换)化学反应:



方案 10

[0698] 其中

[0699] -R为化合物A2的化学基团,

[0700] -阴影线表示化合物A2的化学结构的剩余部分,

[0701] -正方形矩形表示聚二醇梳型聚合物A1的化学结构的剩余部分。

[0702] 化合物A2的硼酸酯键(任选地通过化合物A2的硼酸酯与外源性化合物A4和/或A5之间的酯交换反应形成的硼酸酯键,以及通过梳型聚二醇共聚物A1和化合物A2的缔合形成的硼酸酯键)可以与原位释放的化合物A3携带的二醇官能团交换,任选与外源性化合物A4和/或A5携带的二醇官能团交换,以形成新的硼酸酯和新的二醇官能团,而不会影响硼酸酯官能团和二醇官能团的总数。化学键交换的另一种过程是通过复分解反应,通过在二醇存在下硼酸酯官能团的连续交换来进行的。化学键的另一种交换过程如图3所示,其中可以观察到与聚合物A2-1缔合的聚二醇共聚物A1-1已与硼酸酯共聚物A2-2交换了两个硼酸酯键。与聚合物A2-2缔合的聚二醇共聚物A1-2已经与硼酸酯共聚物A2-1交换了两个硼酸酯键;组合物中硼酸酯键的总数不变,等于4。然后使共聚物A1-1与聚合物A2-2缔合。然后使共聚物A1-2与聚合物A2-1缔合。共聚物A2-1已经与聚合物A2-2交换。

[0703] “交联”应理解为是指通过在共聚物的大分子链之间建立桥而获得的网络形式的共聚物。这些相互连接的链大部分以在空间中的三个维度分布。交联的共聚物形成三维网络。实际上,通过溶解度测试确保形成共聚物网络。通过将共聚物网络置于已知溶解相同化学物质的非交联共聚物的溶剂中,可以确定形成共聚物网络。如果共聚物溶胀而不是溶解,则本领域技术人员知道已经形成网络。图4说明了这种溶解度测试。

[0704] “可交联”应理解为是指能够交联的共聚物。

[0705] “可逆交联”应理解为是指一种交联的共聚物,其桥是通过可逆化学反应形成的。可逆化学反应可沿一个方向或另一方向转移,从而引起聚合物网络结构的改变。共聚物可以从初始非交联状态变为交联状态(共聚物的三维网络),并且可以从交联状态变为初始非交联状态。在本发明的上下文中,在共聚物的链之间形成的桥是不稳定的。这些桥可以通过可逆化学反应形成或交换。在本发明的上下文中,可逆化学反应是共聚物(共聚物A1)的二醇官能团和交联剂(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。由于酯交换反应的可逆性,这些硼酸酯键是共价的并且不稳定。

[0706] “以热可逆方式交联”应理解为是指借助于可逆反应交联的共聚物,该可逆反应在

一个方向或另一个方向上的转移由温度控制。本发明组合物的热可逆交联机理在图5中示意性地表示。在低温下,聚二醇共聚物A1(由图5中带有官能团A的共聚物表示)没有被硼酸酯化合物A2交联或仅被硼酸酯化合物A2(由图5中带有官能团B的化合物表示)轻微交联。当温度升高时,共聚物A1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,聚二醇共聚物A1和包含至少两个硼酸酯官能团的化合物A2结合在一起并且可以被交换。取决于聚二醇A1和化合物A2的官能度以及取决于混合物的构成,可以在介质中形成凝胶,特别是当介质为非极性时。当温度再次降低时,聚二醇共聚物A1和化合物A2之间的硼酸酯键断裂,并且如果适用的话,组合物失去其胶凝性质。

[0707] 本领域技术人员通过适当选择聚二醇共聚物A1、化合物A2和混合物的构成来调节梳型聚二醇共聚物A1和化合物A2之间可形成的硼酸酯键的量。

[0708] 另外,本领域技术人员知道如何根据共聚物A1的结构选择化合物A2的结构。优选地,当共聚物A1中包含至少一种 $y=1$ 的单体M1时,则优选通式(III)的化合物A2或包含至少一种式(IV)的单体M4的共聚物A2,其中 $w_1=1$ 、 $w_2=1$ 和 $t=1$ 。

[0709] 通过控制聚二醇共聚物A1和化合物A2,特别是静态聚硼酸酯共聚物的缔合度,可以调节该组合物的黏度和流变行为。当存在外源性化合物A4和/或A5时,可以根据温度和期望用途调节该组合物的黏度。

[0710] 在本发明的一个优选实施方案中,外源性化合物A4的化学物质与通过梳型聚二醇共聚物A1和化合物A2之间的酯交换反应原位释放的二醇化合物A3的化学物质相同,特别是聚硼酸酯共聚物。根据该实施方案,存在于所述组合物中的游离二醇的总量严格大于原位释放的二醇化合物的量。“游离二醇”应理解为是指能够通过酯交换反应形成硼酸酯型化学键的二醇官能团。在本专利申请的含义内,“游离二醇的总量”应理解为是指能够通过酯交换反应能够形成硼酸酯类型的化学键的二醇官能团的总数。

[0711] 根据该实施方案,游离二醇的总量总是等于外源多元醇化合物A4的摩尔数与聚二醇共聚物A1的二醇官能团的数目(以摩尔表示)之和。换句话说,如果在添加剂组合物中存在:

[0712]  $-i$ 摩尔的外源多元醇化合物A4和

[0713]  $-j$ 摩尔的聚二醇共聚物A1,

[0714] (因此无论聚二醇共聚物A1和化合物A2特别是聚(硼酸酯)共聚物A2之间的缔合度如何)游离二醇的总量将始终为 $=i+j$ \*每条梳型聚合物链A1的平均二醇数(单位:mol)。

[0715] 在A1和A2之间的酯交换反应的情况下原位释放的二醇的量等于连接共聚物A1和A2的硼酸酯官能团的数量。

[0716] 本领域技术人员知晓如何根据化合物A2、特别是根据聚(硼酸酯)共聚物的硼酸酯官能团的摩尔百分比,选择添加到添加剂组合物中的外源性化合物A4和/或A5的化学结构和量,以调节组合物的流变行为。

[0717] 有利地,相对于组合物的总重量,共聚物A1在组合物中的含量为0.1重量%至50.0重量%,优选相对于最终组合物的总重量为0.25重量%至40重量%,更优选相对于最终组合物的总重量为1重量%至30重量%。

[0718] 有利地,相对于组合物的总重量,化合物A2在组合物中的含量为0.1重量%至50.0重量%,优选相对于最终组合物的总重量为0.25重量%至40重量%,更优选相对于最终组

合物的总重量为0.5重量%至30重量%。

[0719] 在一个实施方案中,相对于组合物的总重量,共聚物A1在组合物中的含量为0.5重量%至50.0重量%,并且相对于组合物的总重量,化合物A2、尤其是硼酸酯共聚物在组合物中的含量为0.5重量%至50.0重量%。

[0720] 优选地,组合物中聚二醇化合物A1与化合物A2的重量比(A1/A2比)为0.005至200,优选为0.05至20,进一步优选为0.1至10。

[0721] 在一个实施方案中,本发明的组合物以母体组合物的形式提供。“母体组合物”应理解为是指本领域技术人员可以通过抽出一定量的母液并补充以必要量的稀释剂(溶剂或其他)以获得期望浓度而制成子溶液的组合物。因此通过稀释母体组合物获得子组合物。

[0722] 疏水介质可以是溶剂、矿物油、天然油或合成油。

[0723] 在一个实施方案中,本发明的组合物还可以包含选自热塑性塑料、弹性体、热塑性弹性体、热固性聚合物、颜料、染料、填料、增塑剂、纤维、抗氧化剂、润滑剂添加剂、增容剂、消泡剂、分散剂添加剂、增黏剂和稳定剂的至少一种添加剂。

[0724] 本发明的新型添加剂组合物的制备方法

[0725] 通过本领域技术人员熟知的方法制备本发明的新型添加剂组合物。例如,特别是对于本领域技术人员而言,足以完成以下操作:

[0726] -取出期望量的包含上述梳型聚二醇共聚物A1的溶液;

[0727] -取出期望量的包含上述化合物A2的溶液;尤其是期望量的包含上述定义的聚(硼酸酯)共聚物的溶液;和

[0728] -任选地取出期望量的包含上述外源性化合物A4和/或A5的溶液;

[0729] -同时或依次混合取出的溶液,以获得本发明的组合物。

[0730] 化合物的添加顺序对添加剂组合物的制备方法的实施没有影响。

[0731] 本领域技术人员还知晓如何调整本发明的组合物的各项参数,以获得其中梳型聚二醇共聚物A1和化合物A2(尤其是硼酸酯共聚物)缔合的组合物或其中梳型聚二醇共聚物A1和化合物A2、特别是硼酸酯共聚物交联的组合物,以在给定的使用温度下调节缔合度或交联度。例如,本领域技术人员知道如何以非穷举的方式特别地调整:

[0732] -在梳型聚二醇共聚物A1中带有二醇官能团的单体M1的摩尔百分比;

[0733] -梳型聚二醇共聚物A1中苯乙烯单体M3的含量;

[0734] -梳型聚二醇共聚物A1中烯属大分子单体M6的摩尔百分比;

[0735] -在梳型聚二醇共聚物A1中包含对应于单体M2和任选地M1和M3的重复单元的低聚物侧链的摩尔百分比;

[0736] -在硼酸酯共聚物A2中带有硼酸酯官能团的单体M4的摩尔百分比;

[0737] -聚二醇共聚物A1的低聚物侧链的平均长度;

[0738] -聚二醇共聚物A1的非低聚物侧链的平均长度;

[0739] -硼酸酯共聚物A2的侧链的平均长度;

[0740] -硼酸酯共聚物A2的单体M4的长度;

[0741] -在硼酸酯共聚物A2中式(IV)的苯乙烯单体M4或式(V)的M5或式(X)的M3的含量;

[0742] -硼酸二酯化合物A2的长度;

[0743] -聚二醇共聚物A1和硼酸酯共聚物A2的主链的数均聚合度;

- [0744] -聚二醇共聚物A1和任选的硼酸酯共聚物A2的侧链的数均聚合度；
- [0745] -聚二醇共聚物A1的重量百分比；
- [0746] -硼酸二酯化合物A2的重量百分比；
- [0747] -硼酸酯共聚物A2的重量百分比；
- [0748] 以及,如果适用：
- [0749] -外源性化合物A4相对于化合物A2,特别是聚(硼酸酯)共聚物的硼酸酯官能团的摩尔量；
- [0750] -外源性化合物A4的化学物质；
- [0751] -外源性化合物A4的摩尔百分比；
- [0752] -外源性化合物A5相对于二醇共聚物A1的二醇官能团的摩尔量；
- [0753] -外源性化合物A5的化学物质；
- [0754] -外源性化合物A5的摩尔百分比。
- [0755] 本发明的新型组合物的用途
- [0756] 本发明的组合物可用于所有介质,其黏度随温度而变化。本发明的组合物使得可以增稠流体并根据使用温度调节黏度。根据本发明的添加剂组合物可用于采油、造纸工业、油漆、食品添加剂或化妆品或药物制剂领域的改进。
- [0757] 根据本发明的润滑组合物
- [0758] 本发明的另一主题涉及至少由以下物质的混合得到的润滑组合物：
- [0759] -润滑油,和
- [0760] -上述梳型聚二醇共聚物A1,
- [0761] -化合物A2,特别是如上所定义的共聚物A2,其包含至少两个硼酸酯官能团并且能够通过至少一个酯交换反应与所述梳型聚二醇共聚物A1缔合,
- [0762] -任选地,外源性化合物A4,特别是如上所定义的,
- [0763] -任选地,如上所定义的外源性化合物A5。
- [0764] 通式(I)、(I-A)、(I-B)、(Ia)、(Ia-A)、(Ia-B)、(II-A)、(II-B)、(IX)、(X)和(XII)描述的优选项和定义也适用于本发明的润滑组合物中使用的梳型聚二醇共聚物A1。
- [0765] 通式(III)、(IV)、(V)、(IX)和(X)描述的优选项和定义也适用于本发明的润滑组合物中使用的硼酸酯化合物A2。
- [0766] 与基础油和现有技术的聚合物类型的流变添加剂的行为相比,根据本发明的润滑组合物在温度变化方面具有相反的行为,并且显示出可以根据使用温度调节流变行为的优点。与在温度升高时变稀的基础油不同,本发明的组合物表现出在温度升高时变稠的优点。可逆共价键的形成使得(可逆地)增加聚合物的摩尔质量成为可能,从而限制了高温下基础油黏度的下降。二醇化合物的补充添加使得可以控制这些可逆键的形成速率。有利地,润滑组合物的黏度由此受到控制并且更少地依赖于温度波动。另外,对于给定的使用温度,可以通过调节添加到润滑组合物中的二醇化合物的量来调节润滑组合物的黏度及其流变行为。最后,本发明的润滑组合物具有改善的热稳定性、改善的氧化稳定性、改善的黏度指数、改善的耐循环性和随时间推移的性能品质的更好再现性。
- [0767] 润滑油
- [0768] “油”应理解为是指在环境温度(25°C)和大气压(760mm Hg,即10<sup>5</sup>Pa)下为液体的

脂肪物质。

[0769] “润滑油”应理解为是指减轻两个运动部件之间的摩擦以促进这些部件的操作的油。润滑油可以是天然来源的、矿物来源的或合成来源的。

[0770] 天然来源的润滑油可以是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。

[0771] 矿物来源的润滑油是石油来源的,并且是从常压和减压蒸馏原油的石油馏分中提取的。蒸馏之后可以进行精制操作,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。举例来说,可以提及石蜡矿物基础油,例如光亮溶剂(BSS)油、环烷矿物基础油、芳香矿物油、加氢精制矿物基础油,其黏度指数约为100,加氢裂化的矿物基础油的黏度指数为120至130或加氢异构化的矿物基础油的黏度指数为140至150。

[0772] 顾名思义,合成来源(或基于合成)的润滑油来自化学合成,例如将产品添加到自身或聚合中,或将产品添加到另一个产品中,例如酯化,烷基化,氟化等,产品源自石油化学、碳化学和无机化学的组分,例如:烯烃、芳香化合物、醇、酸、卤代化合物、磷化合物、硅化合物等。举例来说,可以提及:

[0773] -基于合成烃,例如聚( $\alpha$ -烯烃)(PAO)、聚(内烯烃)(PIO)、聚丁烯和聚异丁烯(PIB)、烷基苯或烷基化聚苯的合成油;

[0774] -基于酯,例如二酸的酯或新多元醇的酯的合成油;

[0775] -基于聚乙二醇,例如单亚烷基二醇、聚亚烷基二醇和聚亚烷基二醇单醚的合成油;

[0776] -基于磷酸酯的合成油;

[0777] -基于硅衍生物,例如硅油或聚硅氧烷的合成油。

[0778] 可以在本发明的组合物中使用的润滑油可以选自API分类指南(美国石油协会(API)的基础油互换性指南)或根据ATIEL(欧洲润滑油工业技术协会)的等效标准)中指定的第I组至第V组的任何油,总结如下:

	饱和化合物含量*	硫含量**	黏度指数(VI)***
第 I 组矿物油	< 90%	> 0.03%	80 ≤ VI < 120
第 II 组加氢裂化油	≥ 90%	≤ 0.03%	80 ≤ VI < 120
[0779] 第 III 组 加氢裂化油或加氢异构化油	≥ 90%	≤ 0.03%	≥ 120
第 IV 组	(PAO)聚 $\alpha$ -烯烃		
第 V 组	第 I 组至第 IV 组的基础油中不包括的酯和其他基础油		

[0780] \*根据标准ASTM D2007测量

[0781] \*\*根据标准ASTM D2622、ASTM D4294、ASTM D4927和ASTM D3120测量

[0782] \*\*\*根据标准ASTM D2270测量

[0783] 本发明的组合物可以包含一种或多种于一种润滑油。润滑油或润滑油混合物是润滑油组合物中的主要成分。然后使用的描述是润滑基础油。主要成分应理解为是指润滑油或润滑油混合物占组合物总重量的至少51重量%。

[0784] 优选地,润滑油或润滑油混合物占组合物总重量的至少70重量%。

[0785] 在本发明的一个实施方案中,润滑油选自API分类的第I组、第II组、第III组、第IV组或第V组的油及其混合物中的一种。优选地,润滑油选自自由API分类的第III组、第IV组或第V组的油及其混合物。优选地,润滑油是API分类的第III组的油。

[0786] 润滑油具有根据标准ASTM D445测量的在100℃下的运动黏度,范围为2cSt至150cSt,优选为2cSt至15cSt。

[0787] 功能性添加剂

[0788] 在一个实施方案中,本发明的组合物可另外包含一种或多种选自以下的功能性添加剂:清净剂、抗磨添加剂、负载性添加剂、抗氧化剂、提高黏度指数的聚合物、倾点改进剂、消泡剂、增稠剂、防腐添加剂、分散剂、摩擦改进剂及其混合物。

[0789] 根据润滑组合物的最终用途选择添加到本发明的组合物中的功能性添加剂。这些添加剂可以通过两种不同的方式引入:

[0790] -每种添加剂都是单独并依次添加到组合物中的,

[0791] -或将所有添加剂同时加入到组合物中;在这种情况下,添加剂通常以包的形式获得,称为添加剂包。

[0792] 当存在功能性添加剂或功能性添加剂的混合物时,其相对于组合物的总重量为0.1重量%至10重量%。

[0793] 清净剂:

[0794] 这些添加剂通过溶解氧化副产物和燃烧副产物而减少了金属零件表面沉积物的形成。可以用于根据本发明的润滑组合物中的清净剂是本领域技术人员众所周知的。通常在润滑组合物的配方中使用的清净剂通常是包含长的亲脂烃链和亲水头的阴离子化合物。缔合的阳离子通常是碱金属或碱土金属的金属阳离子。所述清净剂优选选自羧酸、磺酸、水杨酸、环烷酸以及酚的碱金属或碱土金属盐。碱金属和碱土金属优选为钙、镁、钠或钡。这些金属盐可以包含近似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,必须处理“高碱性”清净剂。以不溶于油的金属盐的形式提供使清净剂具有高碱性的过量金属,例如碳酸盐、氢氧化物、草酸盐、乙酸盐或谷氨酸盐,优选碳酸盐。

[0795] 抗磨添加剂和负载性添加剂:

[0796] 这些添加剂通过形成吸附在这些表面上的保护膜来保护表面免受摩擦。存在各种各样的抗磨添加剂和负载性添加剂。举例来说,可以提及磷/硫添加剂,例如金属烷基硫代磷酸盐,特别是烷基硫代磷酸锌,更特别是二烷基二硫代磷酸锌或ZnDTP、胺磷酸盐、多硫化物,特别是基于硫的烯烃和金属二硫代氨基甲酸酯。

[0797] 抗氧化剂:

[0798] 这些添加剂减慢了组合物的降解。组合物的降解可以通过沉积物的形成、污垢的存在或组合物黏度的增加来反映。抗氧化剂充当氢过氧化物的自由基抑制剂或破坏剂。通常使用的抗氧化剂包括酚类或胺类的抗氧化剂。

[0799] 防腐蚀添加剂:

[0800] 这些添加剂用防止氧气进入金属表面的膜覆盖表面。它们有时可以中和酸或某些化学产品,以防止金属腐蚀。例如,可以提及二巯基噻二唑(DMTD)、苯并三唑或亚磷酸酯(捕获游离硫)。

[0801] 提高黏度指数的聚合物:

[0802] 这些添加剂可以保证良好的抗冷性能和组合物在高温下的最小黏度。举例来说,可以提及聚合物酯、烯烃共聚物(OCP)或聚甲基丙烯酸酯(PMA)。

[0803] 倾点改进剂:

[0804] 这些添加剂通过减缓石蜡晶体的形成来改善组合物的冷性能。这些例如是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。

[0805] 消泡剂:

[0806] 这些添加剂具有抵消清净剂作用的作用。举例来说,可以提及聚二甲基硅氧烷和聚丙烯酸酯。

[0807] 增稠剂:

[0808] 增稠剂是特别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更高黏度的润滑剂。举例来说,可以提及重均摩尔质量为10000g/mol至100000g/mol的聚异丁烯。

[0809] 分散剂:

[0810] 这些添加剂确保了在悬浮液中的维持以及由该组合物的使用过程中形成的氧化副产物组成的不溶性固体污染物的清除。举例来说,可以提及琥珀酰亚胺、PIB(聚异丁烯)琥珀酰亚胺和曼尼希碱。

[0811] 摩擦改进剂:

[0812] 这些添加剂改善了组合物的摩擦系数。举例来说,可以提及二硫代氨基甲酸钼,具有至少16个碳原子的至少一个烃链的胺,脂肪酸和多元醇的酯,例如脂肪酸和甘油的酯,特别是甘油单油酸酯。

[0813] o 润滑组合物的化合物的含量

[0814] 有利地,相对于润滑组合物的总重量,梳型共聚物A1在润滑组合物中的含量为0.05重量%至20重量%,优选相对于润滑组合物的总重量为0.5重量%至10重量%。

[0815] 有利地,相对于润滑组合物的总重量,化合物A2的含量、特别是聚(硼酸酯)共聚物的含量为0.05重量%至20重量%,优选相对于润滑组合物的总重量为0.25重量%至10重量%。

[0816] 优选地,聚二醇化合物A1与化合物A2、特别是聚(硼酸酯)共聚物的重量比(A1/A2比)为0.001至100,优选为0.05至20,更优选为0.1至10,更优选为0.2至5。

[0817] 在一个实施方案中,相对于润滑组合物的总重量,梳型共聚物A1和化合物A2的重量之和为0.01%至40%,有利地为0.75%至20%,优选相对于润滑组合物的总重量为2%至15%,并且相对于润滑组合物的总重量,润滑油的重量为60%至99.9%。

[0818] 当应用于发动机,有利地,相对于润滑组合物的总重量,梳型共聚物A1和化合物A2的重量之和为0.1%至15%。

[0819] 当应用于变速器,有利地,相对于润滑组合物的总重量,梳型共聚物A1和化合物A2的重量之和为0.5%至40%。

[0820] 在一个实施方案中,相对于化合物A2、特别是聚(硼酸酯)共聚物的硼酸酯官能团,润滑组合物中外源性化合物A4的摩尔百分比为0.05%至5000%,优选0.1%至1000%,更优选0.5%至500%,更优选1%至150%。

[0821] 在一个实施方案中,本发明的润滑组合物通过混合以下物质获得:

[0822] -相对于润滑组合物的总重量,0.05重量%至20重量%的至少一种上述梳型聚二醇共聚物A1;

[0823] -相对于润滑组合物的总重量,0.05重量%至20重量%的至少一种上述化合物A2,特别是聚(硼酸酯)共聚物;和

[0824] -任选地,相对于润滑组合物的总重量,0.001重量%至0.5重量%的至少一种上述外源性化合物A4;

[0825] -任选地,相对于润滑组合物的总重量,0.001重量%至0.5重量%的至少一种上述外源性化合物A5;和

[0826] -相对于润滑组合物的总重量,60重量%至99.9重量%的至少一种上述润滑油;

[0827] 在另一个实施方案中,本发明的润滑组合物通过混合以下物质获得:

[0828] -相对于润滑组合物的总重量,0.5重量%至20重量%的至少一种上述梳型聚二醇共聚物A1;

[0829] -相对于润滑组合物的总重量,0.25重量%至20重量%的至少一种上述化合物A2,特别是聚(硼酸酯)共聚物;和

[0830] -任选地,相对于润滑组合物的总重量,0.001重量%至0.5重量%的至少一种上述外源性化合物A4;

[0831] -任选地,相对于润滑组合物的总重量,0.001重量%至0.5重量%的至少一种上述外源性化合物A5;

[0832] -相对于润滑组合物的总重量,0.5重量%至15重量%的至少一种上述功能性添加剂;和

[0833] -相对于润滑组合物的总重量,60重量%至99.25重量%的至少一种上述润滑油。

[0834] 本发明的润滑组合物的制备方法

[0835] 通过本领域技术人员熟知的方法制备本发明的润滑组合物。例如,特别是对于本领域技术人员而言,足以完成以下操作:

[0836] -取出所需量的包含上述梳型聚二醇共聚物A1的溶液;

[0837] -取出所需量的包含上述化合物A2、特别是聚(硼酸酯)共聚物A2的溶液;

[0838] -任选地取出所需量的包含上述外源性化合物A4的溶液;

[0839] -将取出的溶液同时或依次混合在润滑基础油中,以获得本发明的润滑组合物。

[0840] 化合物的添加顺序对润滑组合物的制备方法的实施没有影响。

[0841] 根据本发明的润滑组合物的性质

[0842] 本发明的润滑组合物由缔合聚合物的混合产生,该缔合聚合物表现出通过缔合增加润滑油黏度的性质。根据本发明的润滑组合物的优点在于这些缔合或交联是可热逆的,并且任选地,可以通过添加补充的二醇化合物来控制缔合或交联的程度。另外,它们表现出改善的热稳定性、改善的黏度指数、改善的氧化稳定性、改善的循环性能和随时间推移的性能品质的更好再现性。

[0843] 本领域技术人员知晓如何调节组合物不同成分的不同参数,以获得在温度升高时黏度增加的润滑组合物,并且调节其黏度和流变行为。

[0844] 调节润滑组合物黏度的方法

[0845] 本发明的另一个主题为一种用于调节润滑组合物黏度的方法,该方法至少包括:

[0846] -提供由至少一种润滑油、至少一种梳型聚二醇共聚物A1和至少一种化合物A2混合得到的润滑组合物,其中化合物A2包含至少两个硼酸酯官能团并且可以通过至少一个酯交换反应与所述聚二醇共聚物A1缔合,

[0847] -任选地,向所述润滑组合物中添加至少一种外源性化合物A4,

[0848] -任选地,向所述润滑组合物中添加至少一种选自硼酸二酯和硼酸三酯的外源性化合物A5。

[0849] 在本发明的含义内,“调节润滑组合物的黏度”应理解为是指在给定温度下根据润滑组合物的使用来适应黏度。这可以通过添加上述外源性化合物A4和/或A5来获得。这些化合物使得可以控制两种聚二醇A1和聚(硼酸酯)A2共聚物的缔合度和交联度。该方法在W02016/113229中有详细描述。

[0850] 根据本发明的其他主题:

[0851] 本发明的另一个主题是上述润滑组合物在润滑机械零件中的用途。

[0852] 在说明书的后续部分中,百分数相对于润滑组合物的总重量以重量表示。

[0853] 本发明的组合物可用于润滑通常在发动机中存在的零件的表面,例如活塞、环、衬套系统的表面。

[0854] 因此,本发明的另一个主题是用于润滑至少发动机的组合物,所述组合物包含、特别是基本组成为由混合以下物质获得的组合物:

[0855] -85重量%至99.9重量%、有利地92重量%至99重量%的润滑油,和

[0856] -0.1重量%至15重量%,有利地1重量%至8重量%的至少一种上述梳型共聚物A1和至少一种上述硼酸酯共聚物A2的混合物;和

[0857] -任选地,0.001重量%至0.1重量%的至少一种上述外源性化合物A4;

[0858] -任选地,0.001重量%至0.1重量%的至少一种上述外源性化合物A5;

[0859] 根据标准ASTM D445测量,组合物在100°C下的运动黏度为3.8cSt至26.1cSt;相对于所述组合物的总重量,以重量百分比表示。

[0860] 在一个实施方案中,本发明的一个主题是至少用于润滑发动机的组合物,所述组合物包含、特别是基本组成为由混合以下物质获得的组合物:

[0861] -80重量%至99重量%的润滑油,和

[0862] -0.1重量%至15重量%的至少一种上述共聚物A1和至少一种上述硼酸酯共聚物A2的混合物;和

[0863] -任选地,0.001重量%至0.1重量%的至少一种上述外源性化合物A4;

[0864] -0.5重量%到15重量%的至少一种功能性添加剂,其选自清净剂、抗磨添加剂、负载性添加剂、其他抗氧化剂、防腐添加剂、提高黏度指数的聚合物、倾点改进剂、消泡剂、增稠剂、分散剂、摩擦改进剂及其混合物;

[0865] 根据标准ASTM D445测量,组合物在100°C下的运动黏度为3.8cSt至26.1cSt;相对于所述组合物的总重量,以重量百分比表示。

[0866] 关于润滑油、梳型共聚物A1、硼酸酯化合物A2和外源性化合物A4和/或A5的定义和优选项也适用于至少用于润滑发动机的组合物。

[0867] 本发明的另一个主题是至少用于润滑变速器的组合物,例如手动变速器或自动变速器。

[0868] 因此,本发明的另一个主题是至少用于润滑变速器的组合物,所述组合物包含、特别是基本组成为由混合以下物质获得的组合物:

[0869] -50重量%至99.5重量%的润滑油,和

[0870] -0.5重量%至50重量%的至少一种上述共聚物A1和至少一种上述硼酸酯共聚物A2的混合物;和

[0871] -任选地,0.001重量%至0.5重量%的至少一种上述外源性化合物A4;

[0872] -任选地,0.001重量%至0.5重量%的至少一种上述外源性化合物A5;

[0873] 根据标准ASTM D445测量,组合物在100°C下的运动黏度为4.1cSt至41cSt,相对于所述组合物的总重量,以重量百分比表示。

[0874] 在本发明的一个实施方案中,至少用于润滑变速器的组合物包含、特别是基本组成为由混合以下物质获得的组合物:

[0875] -45重量%至99.39重量%的润滑油,和

[0876] -0.5重量%至50重量%的至少一种上述梳型共聚物A1和至少一种上述硼酸酯共聚物A2的混合物;和

[0877] -任选地,0.001重量%至0.5重量%的至少一种上述外源性化合物A4;

[0878] -任选地,0.001重量%至0.5重量%的至少一种上述外源性化合物A5;

[0879] -0.1重量%到15重量%的至少一种功能性添加剂,其选自清净剂、抗磨添加剂、负载性添加剂、其他抗氧化剂、防腐添加剂、提高黏度指数的聚合物、倾点改进剂、消泡剂、增稠剂、分散剂、摩擦改进剂及其混合物;

[0880] 根据标准ASTM D445测量,组合物在100°C下的运动黏度为4.1cSt至41cSt,相对于所述组合物的总重量,以重量百分比表示。

[0881] 关于润滑油、共聚物A1、硼酸酯共聚物A2和外源性化合物A4和A5的定义和优选项也适用于至少用于润滑变速器的组合物。

[0882] 本发明的组合物可以用于轻型车辆、重型车辆以及船舶的发动机或变速器。

[0883] 本发明的另一个主题是一种用于润滑至少一个机械部件、特别是至少一个发动机或至少一个变速器的方法,所述方法包括一个阶段,在该阶段中,使所述机械部件与至少一种上述润滑组合物接触。

[0884] 关于润滑油、共聚物A1、硼酸酯共聚物A2以及外源性化合物A4和A5(如果适用)的定义和优选项也适用于至少机械部件的润滑方法。

## 附图说明

[0885] 图1图解表示无规共聚物(P1)、梯度共聚物(P2)和嵌段共聚物(P3);每个圆圈代表单体基元。单体之间化学结构的差异由不同的颜色(浅灰色/黑色)表示。

[0886] 图2图解表示梳型共聚物。

[0887] 图3图解表示在二醇存在下两种聚二醇聚合物(A1-1和A1-2)与两种硼酸酯聚合物(A2-1和A2-2)之间的硼酸酯键交换反应。

[0888] 图4图解说明并表示根据本发明的组合物在四氢呋喃(THF)中的交联。

[0889] 图5图解表示本发明组合物的行为随温度的变化。具有二醇官能团(官能团A)的共聚物(2)可以通过酯交换反应与具有硼酸酯官能团(官能团B)的共聚物(1)以热可逆方式缔

合。在酯交换反应过程中交换的硼酸酯官能团的有机基团(官能团B)是由黑色新月符号表示的二醇。形成硼酸酯型化学键(3),释放出二醇化合物。

[0890] 图6A、图6B和图6C表示不同的梳型共聚物A1。

[0891] 图7表示用于合成梳型共聚物A1的方案。

[0892] 图8表示用于合成梳型共聚物A1的方案。

[0893] 图9是表示组合物B、C和D的相对黏度(纵坐标)随10°C至90°C的温度(横坐标)变化的图。

[0894] 图10是表示经过三个循环组合物F和G的相对黏度(纵坐标)随10°C至90°C的温度(横坐标)变化的图。

[0895] 图11是表示组合物H、I和J的相对黏度(纵坐标)随10°C至150°C的温度(横坐标)变化的图。

[0896] 图12表示报告了组合物I和Id的相对黏度(纵坐标)(通过将组合物I稀释至共聚物的2.10重量%而从组合物I获得)随10°C至150°C的温度(横坐标)变化的图。

[0897] 图13是表示三个连续的加热-冷却循环期间(Id-1、Id-2和Id-3)组合物Id的相对黏度(纵坐标)随10°C至150°C的温度(横坐标)变化的图。

[0898] 图14是表示五个连续的加热-冷却循环期间(J-1、J-2、J-3、J-4和J-5)组合物J的相对黏度(纵坐标)随10°C至150°C的温度(横坐标)变化的图。

[0899] 实验部分:

[0900] 下列实施例说明本发明,但没有限制本发明。

[0901] 1合成带有二醇官能团的梳型共聚物A1

[0902] o1.1:单体的合成

[0903] 1.1.1合成带有二醇官能团的单体M1

[0904] 带有二醇官能团的甲基丙烯酸酯单体的合成按照以下方案分三个阶段进行(阶段1、2和3):

[0905] 第1阶段:

[0906] 将42.1g (314mmol)的1,2,6-己三醇(1,2,6-HexTri)引入1升的圆底烧瓶中。加入5.88g分子筛(4Å),然后加入570ml丙酮。随后缓慢加入5.01g (26.3mmol)的对甲苯磺酸(pTSA)。将反应介质在环境温度下搅拌24小时。然后加入4.48g (53.3mmol)的NaHCO<sub>3</sub>。将反应介质在环境温度下搅拌3小时,然后过滤。然后使用旋转蒸发仪在真空下浓缩滤液,直到获得白色晶体的悬浮液。然后将500ml水添加到该悬浮液中。由此得到的溶液用4×300ml二氯甲烷萃取。合并有机相,并用MgSO<sub>4</sub>干燥。随后使用旋转蒸发仪在25°C的真空下完全蒸发溶剂。

[0907] 第2阶段:

[0908] 将由此获得的5.01g (28.8mmol)产物引入到1升的圆底烧瓶中。随后将4.13g (31.9mmol)的DIPEA和37.9mg (0.31mmol)的DMAP引入到圆底烧瓶中,随后引入5.34g (34.6mmol)的甲基丙烯酸酐。然后将圆底烧瓶在环境温度下搅拌24小时。随后将0.95g甲醇(29.7mmol)添加至该溶液,并将圆底烧瓶再搅拌1小时。然后将产物溶于40ml己烷中。随后依次用25ml水、3×25ml的0.5M盐酸水溶液、3×25ml的0.5M NaOH水溶液洗涤有机相,再用25ml水洗涤有机相。有机相经MgSO<sub>4</sub>干燥,过滤,然后使用旋转蒸发仪在真空下浓缩,得到浅

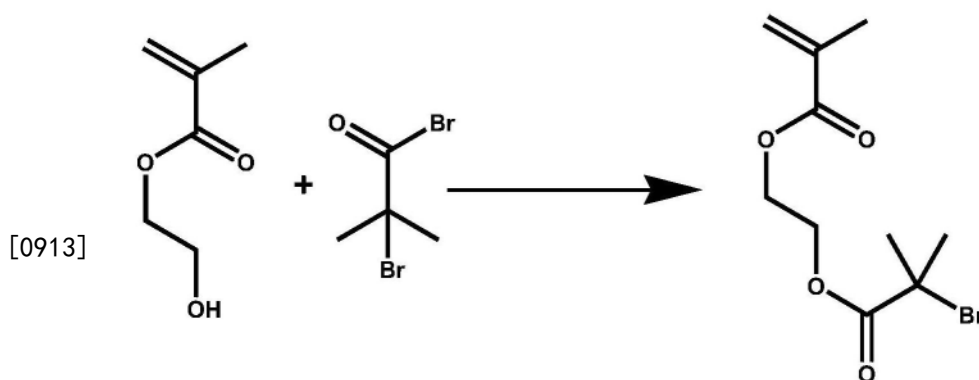
黄色液体。

[0909] 第3阶段:

[0910] 将由此获得的17.23g (71.2mmol) 产物引入到1升的圆底烧瓶中。随后将90ml的水和90ml的乙腈引入圆底烧瓶中,然后加入59.1ml (159mmol) 乙酸。然后将圆底烧瓶在30℃下搅拌24小时,同时允许缓慢的氮气流鼓泡通过,以促进丙酮的去除。由此得到的溶液用6×30ml乙酸乙酯萃取。随后依次用5×30ml的0.5M NaOH水溶液和3×30ml的水洗涤有机相。随后将有机相用MgSO<sub>4</sub>干燥,过滤,然后使用旋转蒸发仪在真空下浓缩,得到浅黄色液体,其特征如下:

[0911] <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.02 (单重峰, 1H), 5.49 (单重峰, 1H), 4.08 (三重峰, J=6.4Hz, 1H), 3.65-3.58 (多重峰, 1H), 3.57-3.50 (多重峰, 3H), 3.35 (裂解双峰, J=7.6Hz和J=11.2Hz, 1H), 1.86 (裂解双峰, J=1.2Hz和J=1.6Hz, 3H), 1.69-1.31 (多重峰, 6H)。

[0912] 1.1.2合成溴化单体(支化单体):

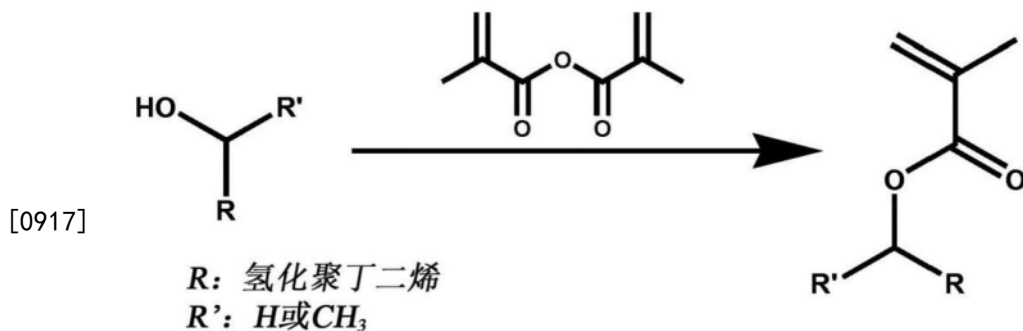


### 方案 11: 溴化单体的合成

[0914] 将7ml的甲基丙烯酸羟乙酯 (58mmol)、5.4ml的吡啶 (66mmol) 和75ml的二氯甲烷引入到250ml的圆底烧瓶中。然后使用隔膜将圆底烧瓶封闭,通过用N<sub>2</sub>鼓泡30分钟进行脱气,然后将其置于冰冷的水浴中。随后用约15分钟将7.7ml的2-溴-2-甲基丙酰溴 (64mmol) 滴加到反应混合物中。将圆底烧瓶保持搅拌6小时。反应期间形成白色沉淀。随后将溶液过滤以除去固体。固体用二氯甲烷 (2×10ml) 冲洗。随后将有机相用100ml蒸馏水洗涤两次,用100ml的10%NaHCO<sub>3</sub>溶液洗涤两次,然后用100ml饱和NaCl溶液洗涤两次。然后将有机相用MgSO<sub>4</sub>干燥,并使用旋转蒸发仪除去溶剂。得到11.6g的亮黄色液体 (收率=72%)。

[0915] <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ: 6.05ppm (m, 1H), 5.52ppm (m, 1H), 4.35ppm (m, 4H), 1.87ppm (m, 3H), 1.85ppm (s, 6H)。

[0916] 1.1.3合成甲基丙烯酸烯炔大分子单体(单体M6-A):



### 方案 12: 烯炔单体的合成

[0918] 将58.8g (11.6mmol)的Krasol HLBH 5000M(由Cray Valley提供)溶解在150g的二氯甲烷(DCM)中。随后加入11.9g的甲基丙烯酸酐(77.3mmol)、56.2mg的4-二甲基氨基吡啶(0.47mmol)和7.37g的三甲胺(76mmol)。将溶液在环境温度下搅拌24小时。随后将该溶液用0.5M氢氧化钠水溶液洗涤两次,然后用0.5M盐酸水溶液洗涤两次,最后用蒸馏水洗涤两次。有机相经MgSO<sub>4</sub>干燥,然后使用旋转蒸发器蒸发溶剂。随后将产物溶于四氢呋喃(THF)中,然后从丙酮中连续沉淀3次(每次沉淀前均溶于THF)。将产物在真空下在50℃下干燥18小时。由此获得无色透明的黏性液体。通过<sup>1</sup>H NMR通过3.8ppm至4.1ppm的峰完全消失来确认Krasol(用于生成甲基丙烯酸酯的醇)的定量官能化,该峰是相对于Krasol醇官能团而言α位质子的特征。

[0919] <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ: 6.05ppm (m, 1H), 5.52ppm (m, 1H), 5.1-4.9ppm (m, 1H), 1.94ppm (s, 3H), 2.05-0.48ppm (1020H), 痕量DCM (5.29ppm)、THF (3.75ppm; 1, 84ppm) 和丙酮 (2.17ppm)。

[0920] 1.1.4合成带有末端苯乙烯官能团的烯炔大分子单体(单体M6-B-OLF1500-St)

[0921] 带有末端苯乙烯官能团(OLF1500-St)的烯炔大分子单体的合成按照以下方案分两个阶段进行(方案13和14):

[0922] 第1阶段

[0923] 将4.0g (27mmol)的4-乙烯基苯甲酸(4-VBA)溶于110ml无水二氯甲烷(DCM)中,并加入催化量(15滴)的无水二甲基甲酰胺(DMF)。随后将5.8ml (67mmol)的草酰氯添加至该溶液中。将反应混合物在环境温度下搅拌2小时。减压蒸发溶剂后,将获得的黄色液体在真空下干燥2小时。

[0924] 第2阶段:

[0925] 将2.64g (1.76mmol)数均摩尔质量M<sub>n</sub>为1500g/mol且带有末端伯醇官能团的烯炔共聚物OLF1500-OH和3.8ml (27.5mmol)的NEt<sub>3</sub>溶解在50ml无水DCM中,并使用冰浴将混合物降至约0℃。随后用约25分钟将在第一阶段中获得的4-乙烯基苯甲酰氯(27mmol)在30ml DCM中的溶液滴加到反应混合物中。将混合物在冰浴中搅拌1小时,然后在环境温度下搅拌24小时。通过添加10ml水并搅拌反应混合物1小时来中和过量的4-乙烯基苯甲酰氯。随后将反应混合物依次用3×100ml的1M HCl溶液、2×100ml的1M NaOH溶液和1×100ml的氯化钠水溶液洗涤。用MgSO<sub>4</sub>干燥有机相后,将获得的透明黄色溶液通过碱性氧化铝柱过滤。蒸发DCM并真空干燥,得到2.80g (97.6%)浅黄色油,其特征如下:

[0926] <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.00 (多重峰, 2H), 7.46 (裂解双峰, J=1.5Hz and J=

8.3Hz, 2H), 6.75 (裂解双峰,  $J=12.0\text{Hz}$  and  $J=17.5\text{Hz}$ , 1H), 5.86 (裂解双峰,  $J=0.8\text{Hz}$  and  $J=17.7\text{Hz}$ , 1H), 5.38 (双重峰,  $J=11.0\text{Hz}$ , 1H), 4.41-4.28 (多重峰, 2H), 1.83-0.52 (多重峰, 961H)。

[0927] 1.1.5. 合成1,2-十二烷二醇单体 (mEB-C<sub>12</sub>) 缩合的硼酸酯

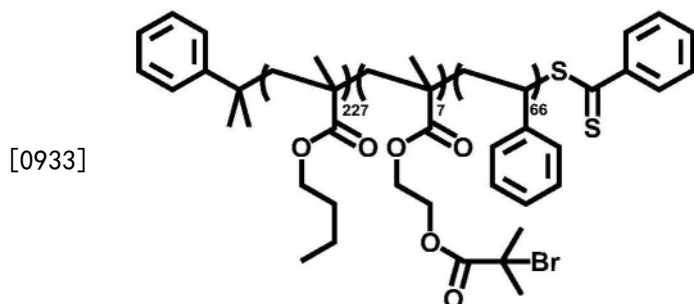
[0928] 该单体根据申请W02016/113229 (实验部分§2.1) 中所述的方案获得。

[0929] o1.2: 合成共聚物-方法

[0930] 本发明的梳型共聚物A1通过申请W02015/110642、W02015/110643和W02016/113229中描述的合成方法获得, 如果合适的话, 通过在本专利申请中描述的方法进行补充。

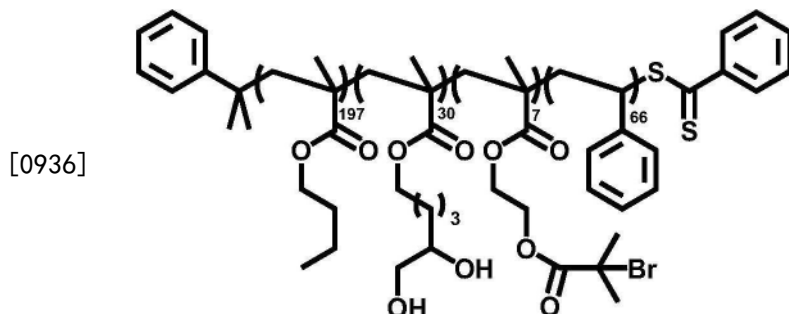
[0931] 数均摩尔质量和分布系数通过使用聚(甲基丙烯酸甲酯)校准和THF作为洗脱剂的尺寸排阻色谱获得。

[0932] 1.2.1 合成溴化主链 (溴化主链1):



[0934] 将0.50g (1.8mmol) 根据上述步骤1.1.2 (方案11) 中所述方案获得的溴化单体、8.52g (59.9mmol) 甲基丙烯酸丁酯、1.14g (11.0mmol) 的苯乙烯、35.8mg (0.13mmol) 的二硫代苯甲酸枯基酯、6.3mg (0.04mmol) 的偶氮二异丁腈 (AIBN) 和5g苯甲醚引入50ml Schlenk管中。将反应介质搅拌并通过鼓入氮气而脱气30分钟, 然后使其升至65°C达16小时。随后通过从甲醇中连续3次沉淀分离出聚合物, 然后在50°C下真空干燥16小时。得到数均摩尔质量 ( $M_n$ ) 为38000g/mol, 分布系数 ( $D$ ) 为1.2且数均聚合度 ( $DP_n$ ) 为约300的共聚物。由此获得的聚合物包含约2.3摩尔% (约5重量%) 的溴代甲基丙烯酸酯单体。这些值分别通过尺寸排阻色谱法, 使用THF作为洗脱剂和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 校准以及通过监测共聚过程中单体的转化率而获得。

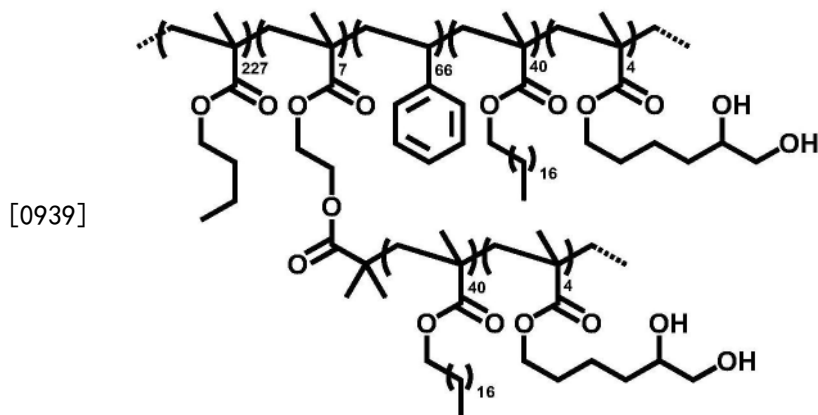
[0935] 1.2.2 合成溴化主链 (溴化主链2):



[0937] 将0.50g (1.8mmol) 根据上述步骤1.1.2 (方案11) 中所述方案获得的溴化单体、7.45g (52.4mmol) 甲基丙烯酸丁酯、1.46g (7.2mmol) 根据以上1.1.1节所述方案获得的甲基丙烯酸5,6-二羟基己酯、1.13g (10.8mmol) 的苯乙烯、35.8mg (0.13mmol) 的二硫代苯甲酸枯基酯、6.3mg (0.04mmol) 的AIBN和5g苯甲醚引入50ml Schlenk管中。将反应介质搅拌并通过

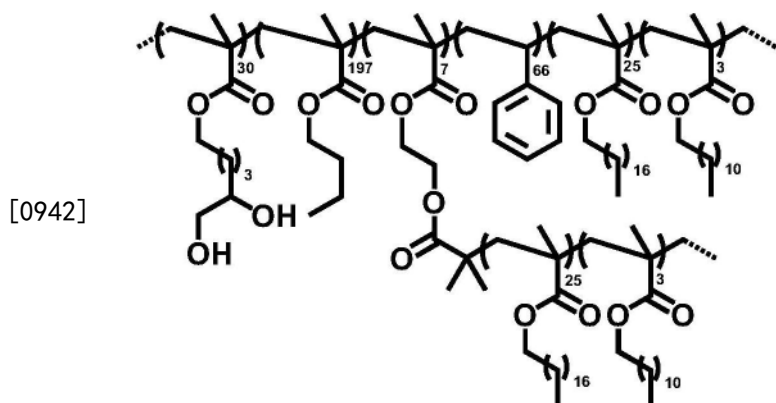
鼓入氮气而脱气30分钟,然后使其升至65℃达16小时。随后通过从甲醇中连续3次沉淀分离出聚合物,然后在50℃下真空干燥16小时。得到 $M_n$ 为46000g/mol,分布系数( $D$ )为1.2且数均聚合度( $DP_n$ )为约300的共聚物。由此获得的聚合物包含约2.3摩尔% (约5重量%)的溴代甲基丙烯酸酯单体。这些值分别通过尺寸排阻色谱法,使用THF作为洗脱剂和PMMA校准以及通过监测共聚过程中单体的转化率而获得。

[0938] 1.2.3通过ATRP合成梳型聚二醇共聚物CPDiol-1



[0940] 将根据上述方案获得的520mg (87 $\mu$ mol溴化单体和约12 $\mu$ mol二硫代苯甲酸酯)的溴化主链1、13.4g (39.5mmol) 甲基丙烯酸十八烷醇酯、根据上述第1.1.1节中所述方案获得的0.91g (4.5mmol) 甲基丙烯酸5,6-二羟基己酯、3g N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 和10g苯甲醚引入50ml Schlenk圆底烧瓶中。平行地,在样品管中,将52mg (333 $\mu$ mol)的2,2'-联吡啶、5mg (20 $\mu$ mol)的二溴化铜(II) ( $CuBr_2$ ) 和21mg (147 $\mu$ mol)的CuBr溶于2g DMF中,然后用隔膜将其密封。通过将氮气鼓泡通过溶液30分钟,对烧瓶和样品管进行脱气。随后取出样品管中包含的溶液,然后使用注射器将其注入圆底烧瓶中。然后将圆底烧瓶置于恒温控制在60℃的油浴中7小时。随后将溶液通过碱性氧化铝柱过滤以除去铜。最后,通过从甲醇中连续沉淀3次,分离出聚合物,然后在50℃下真空干燥20小时。得到数均摩尔质量 $M_n$ 为105000g/mol且分布系数 $D$ 为1.5的共聚物。这些值通过使用THF作为洗脱剂和PMMA校准的尺寸排阻色谱获得。根据通过 $^1H$  NMR确定的单体转化率,侧链的数均聚合度 $DP_n$ 约为40。

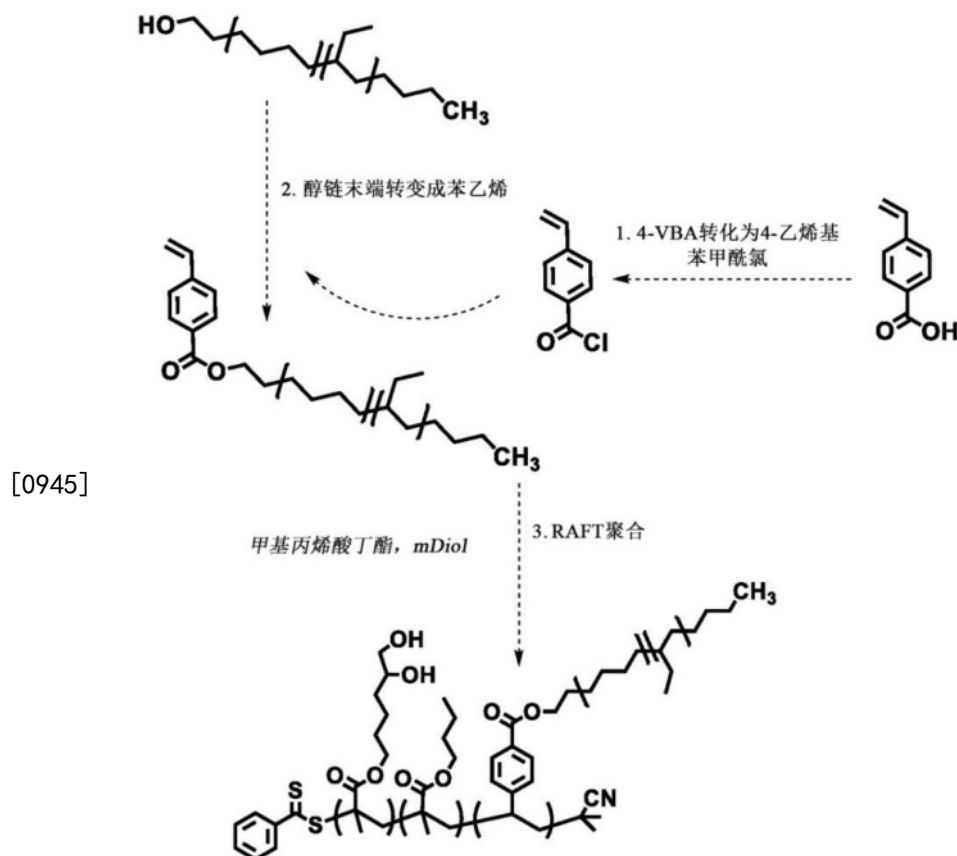
[0941] 1.2.4通过ATRP合成梳型聚二醇BB:



[0943] 将根据上述方案获得的522mg (84 $\mu$ mol溴化单体和约12 $\mu$ mol二硫代苯甲酸酯)的溴化主链2、9.22g (27.2mmol) 甲基丙烯酸十八烷醇酯、0.80g (3.1mmol) 甲基丙烯酸月桂酯和6.8g苯甲醚引入50ml Schlenk圆底烧瓶中。平行地,在样品管中,将48mg (308 $\mu$ mol)的2,2'-

联吡啶、4mg (18 $\mu$ mol)的CuBr<sub>2</sub>和19mg (133 $\mu$ mol)的CuBr溶于3.3g DMF中,然后用隔膜将其密封。通过将氮气鼓泡通过溶液30分钟,对烧瓶和样品管进行脱气。随后取出样品管中包含的溶液,然后使用注射器将其注入圆底烧瓶中。然后将圆底烧瓶置于恒温控制在60 $^{\circ}$ C的油浴中6.3小时。随后将溶液通过碱性氧化铝柱过滤以除去铜。最后,通过从甲醇中连续沉淀3次,分离出聚合物,然后在50 $^{\circ}$ C下真空干燥20小时。得到数均摩尔质量M<sub>n</sub>为210000g/mol且分布系数D为1.6的共聚物。这些值通过使用THF作为洗脱剂和PMMA校准的尺寸排阻色谱获得。根据通过<sup>1</sup>H NMR确定的单体转化率,侧链的数均聚合度DP<sub>n</sub>约为30。

[0944] 1.2.5合成甲基丙烯酸丁酯、带有二醇官能团的甲基丙烯酸酯和烯烃大分子单体OLF1500-St的梳型共聚物(CPDiol-2)



### 方案 13

[0946] 根据以下方案(上述方案13)进行在主链CPDiol-2中带有二醇官能团的梳型共聚物的合成。

[0947] 将2.50g (17.5mmol) 甲基丙烯酸丁酯(BMA)、0.18g (0.89mmol) 带有二醇官能团的甲基丙烯酸酯单体、根据上述1.1.4节所述方案获得的0.89g (0.93mmol) 的烯烃大分子单体M6-B-OLF1500-St、9.3mg (0.04mmol) 的RAFT转移剂2-氰基-2-丙基二硫代苯甲酸酯(CPBD)、2.8mg (0.02mmol) 的偶氮二异丁腈(AIBN)和3.6ml的苯甲醚引入25ml的Schlenk管中。将反应介质搅拌并通过鼓入氮气而脱气30分钟,然后使其升至65 $^{\circ}$ C达19小时。

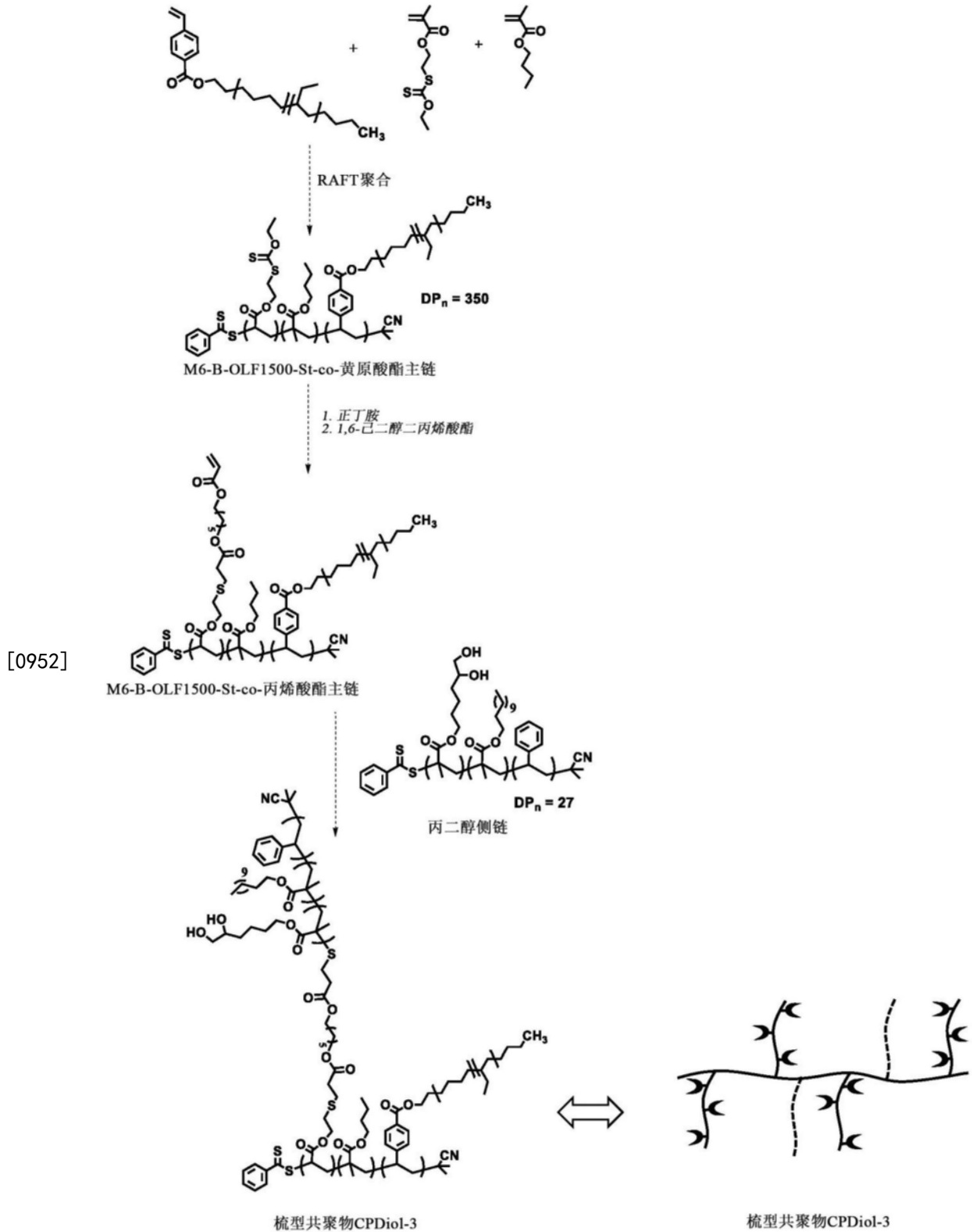
[0948] 聚合反应19小时后,将Schlenk管置于冰浴中以停止聚合反应。随后通过从冰浴冷却的甲醇中连续析出2次沉淀,分离出聚合物,过滤并在真空下在50 $^{\circ}$ C下干燥过夜。由此获

得的共聚物的数均摩尔质量 ( $M_n$ ) 为65500g/mol, 分布系数( $D$ )为1.25, 数均聚合度 ( $DP_n$ ) 为350。前两个值通过使用THF作为洗脱剂和聚(甲基丙烯酸甲酯)校准的尺寸排阻色谱获得,  $DP_n$ 通过 $^1H$  NMR监测聚合过程中单体的转化率获得。

[0949] 得到包含4.5摩尔%的二醇重复单元(4.6重量%)和6.8摩尔%的OLF1500-OCP侧链(32重量%)的聚(甲基丙烯酸丁酯-co-甲基丙烯酸烷基二醇酯-co-M6-B-OLF1500-St)共聚物CPDiol-2。侧链的平均长度为10.9个碳原子。

[0950] 1.2.6合成甲基丙烯酸丁酯、烯炔大分子单体M6-B-OLF1500-St和聚二醇聚合物侧链的梳型共聚物(CPDiol-3)

[0951] 含有烯炔大分子单体M6-B-OLF1500-St和聚二醇聚合物侧链的梳型共聚物(CPDiol-3)的合成根据以下方案进行(以下方案14):



方案 14

[0953] 1.2.6.1合成包含烯烃大分子单体M6-B-OLF1500-St和甲基丙烯酸乙酯2-黄原酸酯的主链(M6-B-OLF1500-St-co-黄原酸酯主链)

[0954] 将4.00g (28.1mmol)的甲基丙烯酸丁酯、1.30g (1.36mmol)的烯烃大分子单体M6-

B-OLF1500-St、1.06g (4.52mmol) 的甲基丙烯酸乙酯2-黄原酸酯(XEMA;根据“Synthesis of Well-Defined Polythiol Copolymers by RAFT Polymerization”, R. Nicolaÿ *Macromolecules*, 2012, 45, 821-827中描述的方案进行合成)、16.4mg (0.074mmol) 的RAFT转移剂2-氰基-2-丙基二硫代苯甲酸酯(CPBD)、4.8mg (0.030mmol) 的偶氮二异丁腈(AIBN)和6.4ml的苯甲醚引入50ml的Schlenk管中。将反应介质搅拌并通过鼓入氮气而脱气30分钟,然后使其升至65℃达20.5小时。

[0955] 聚合反应20.5小时后,将Schlenk管置于冰浴中以停止聚合反应。随后通过从冰浴冷却的甲醇中连续2次沉淀,分离出聚合物,过滤并在真空下在50℃下干燥过夜。由此获得的共聚物的数均摩尔质量( $M_n$ )为80600g/mol,分布系数( $D$ )为1.61,数均聚合度( $DP_n$ )为350。前两个值通过使用THF作为洗脱剂和聚(甲基丙烯酸甲酯)校准的尺寸排阻色谱获得, $DP_n$ 通过 $^1H$  NMR监测聚合过程中单体的转化率获得。

[0956] 得到包含7.9摩尔%的甲基丙烯酸乙酯2-黄原酸酯重复单元(9.5重量%)和5.6摩尔%的OLF1500-OCP侧链(27重量%)的聚(甲基丙烯酸丁酯-co-甲基丙烯酸乙酯2-黄原酸酯-co-M6-B-OLF1500-St)共聚物,“M6-B-OLF1500-St-黄原酸酯主链”。

[0957] 1.2.6.2合成包含烯烃大分子单体M6-B-OLF1500-St和丙烯酸酯官能团侧链的主链(M6-B-OLF1500-St-丙烯酸酯主链)

[0958] 随后根据以下方案,通过与1,6-己二醇二丙烯酸酯进行迈克尔加成反应,将“M6-B-OLF1500-St-co-黄原酸酯主链”共聚物的黄原酸酯官能团转化为丙烯酸酯:

[0959] 将3.70g (1.50mmol XEMA官能团)的“M6-B-OLF1500-St-co-黄原酸酯主链”引入250ml Schlenk管中,并溶解在35ml的THF:DMF=1:1(体积比)混合物中。将0.44g (6.00mmol)的正丁胺和三滴三丁基膦引入Schlenk管。通过鼓入氮气将反应介质脱气10分钟,然后在环境温度下搅拌2小时。随后,引入6.79g (30.0mmol)的1,6-己二醇二丙烯酸酯在3ml THF中的溶液,并将反应介质在环境温度下搅拌48小时。

[0960] 随后将反应介质在真空下浓缩,并通过使用冰浴冷却的甲醇连续3次沉淀来分离聚合物,过滤并在真空下在50℃下干燥过夜。由此获得的共聚物数均摩尔质量( $M_n$ )为60100g/mol,分布系数( $D$ )为1.65,这是通过使用THF作为洗脱剂和聚(甲基丙烯酸甲酯)校准的尺寸排阻色谱获得的。

[0961] 通过 $^1H$  NMR测定,得到含有5.1摩尔%的带有丙烯酸酯侧基官能团的重复单元(9.4重量%)和5.6摩尔%的OLF1500-OCP侧链(27重量%)的“M6-B-OLF1500-St-丙烯酸酯主链”共聚物。

[0962] 1.2.6.3通过甲基丙烯酸月桂酯、苯乙烯和带有二醇官能团的甲基丙烯酸酯(聚二醇侧链)的共聚合成侧链前体

[0963] 含有烯烃大分子单体M6-B-OLF1500-St的梳型共聚物的聚二醇聚合物侧链和聚二醇聚合物侧链(CPDiol-3)是根据以下方案(上述方案14)制备的。

[0964] 将8.00g (31.4mmol) 甲基丙烯酸月桂酯(LMA)、0.54g (5.24mmol) 苯乙烯、1.86g (9.17mmol) 带有二醇官能团的甲基丙烯酸酯单体、290mg (1.31mmol) 的RAFT转移剂PPBD、10.8mg (0.066mmol) 的AIBN和3.6ml的苯甲醚引入50ml的Schlenk管中。将反应介质搅拌并通过鼓入氮气而脱气30分钟,然后使其升至65℃达24小时。

[0965] 聚合反应24小时后,将Schlenk管置于冰浴中以停止聚合反应。随后通过从使用冰

浴冷却的甲醇中沉淀出来,分离出聚合物,通过上清液的沉降进行分离,并在真空下在50℃下干燥过夜。由此获得的共聚物的数均摩尔质量( $M_n$ )为9850g/mol,分布系数( $D$ )为1.27,数均聚合度( $DP_n$ )为27。前两个值通过使用THF作为洗脱剂和聚(甲基丙烯酸甲酯)校准的尺寸排阻色谱获得, $DP_n$ 通过 $^1H$  NMR监测聚合过程中单体的转化率获得。

[0966] 由此得到包含20摩尔%的二醇重复单元(18重量%)、67摩尔%的甲基丙烯酸月桂酯重复单元(76重量%)和13摩尔%的苯乙烯重复单元(6.0重量%)的聚(带有二醇官能团-co-苯乙烯的甲基丙烯酸月桂酯-甲基丙烯酸酯共聚单体)“聚二醇侧链”共聚物。

[0967] 1.2.6.4合成包含烯烃大分子单体M6-B-OLF1500-St和聚二醇聚合物侧链的梳型共聚物(CPDiol-3)

[0968] 将根据1.2.6.3中所述方案制备的1.07g(0.12mmol)的“聚二醇侧链”共聚物引入100ml的Schlenk管中,并以溶解在10ml的THF:DMF=2:1(体积比)混合物中。将65mg(0.88mmol)的正丁胺和三滴三丁基膦加入到该溶液中。通过鼓入氮气将反应介质脱气5分钟,并在环境温度下搅拌2小时。随后,在氮气氛下,将根据1.2.6.2中描述的方案制备的1.70g(0.43mmol的丙烯酸酯官能团)“M6-B-OLF1500-St-co-丙烯酸酯主链”共聚物在20ml的THF:DMF=2:1(体积比)混合物中的溶液添加到反应混合物中。随后将反应混合物在40℃下保持40小时。

[0969] 反应40小时后,将125mg(2.03mmol)乙硫醇加入到反应介质中,将其在环境温度下保持搅拌4小时。

[0970] 随后通过用冰浴冷却的甲醇连续两次沉淀分离出包含烯烃大分子单体M6-B-OLF1500-St和聚二醇聚合物侧链的梳型共聚物(CPDiol-3),通过沉降上清液进行分离并在50℃下真空干燥过夜。

[0971] o1.3:合成对比共聚物-方法

[0972] 1.3.1直链聚二醇-1(对比LPDiol-1):

[0973] 根据在申请FR1661400或W02018096252A1(实验部分§1.2.)中描述的方案合成直链聚二醇-1。该聚二醇包含约10摩尔%的带有二醇官能团的单体(8.6重量%)、37摩尔%的甲基丙烯酸月桂酯(39.8重量%)、28摩尔%的甲基丙烯酸十八烷醇酯(40.1重量%)和26摩尔%的苯乙烯(11.5重量%)。共聚物的 $M_n$ 为53000g/mol, $D$ 值为1.3, $DP_n$ 为250。这些值分别通过尺寸排阻色谱,使用THF作为洗脱剂和PMMA校准以及通过监测共聚过程中单体的转化率而获得。

[0974] 1.3.2直链聚二醇-2(对比LPDiol-2):

[0975] 根据在申请FR1661400或W02018096252A1(实验部分§1.2.)中描述的方案合成直链聚二醇-2。该共聚物包含7.0摩尔%的带有二醇官能团的单体(6.0重量%)。平均侧链长度为10.3个碳原子。其数均摩尔质量为40000g/mol。其分布系数为1.46。其数均聚合度( $DP_n$ )为170。数均摩尔质量和分布系数通过使用聚(甲基丙烯酸甲酯)校准的尺寸排阻色谱获得。

[0976] o1.4:合成硼酸酯共聚物-方法

[0977] 1.4.1直链聚硼酸酯-1(LPBI):

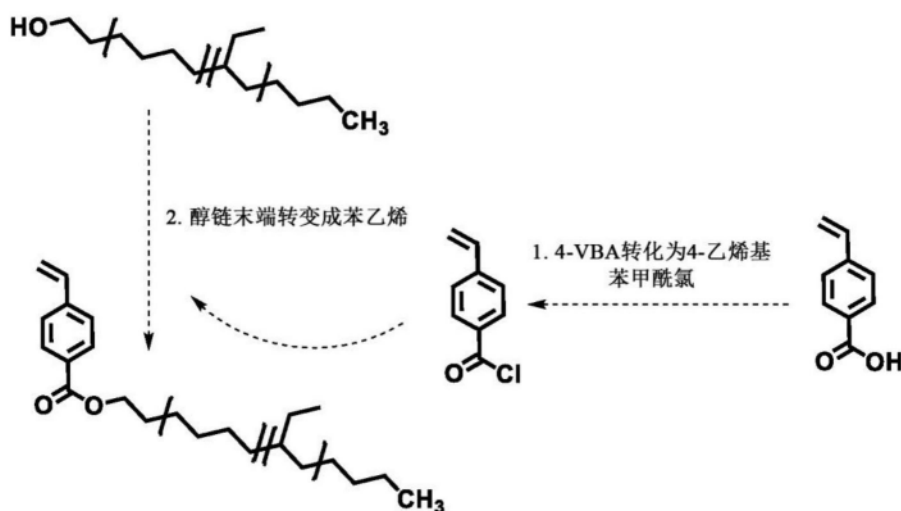
[0978] 根据申请W02016/113229(实验部分§2.)中描述的方案合成直链聚硼酸酯。该聚硼酸酯包含约4摩尔%的带有硼酸酯官能团的单体(8.1重量%)、61摩尔%的甲基丙烯酸月桂

酯(69.6重量%) 和35摩尔%的甲基丙烯酸丁酯(22.3重量%)。共聚物的 $M_n$ 为41000g/mol,  $D$ 值为1.3,  $DP_n$ 为210。这些值分别通过尺寸排阻色谱,使用THF作为洗脱剂和PMMA校准以及通过监测共聚过程中单体的转化率而获得。

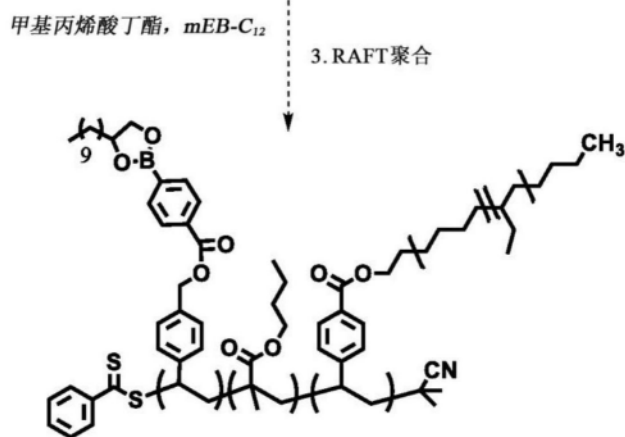
[0979] 1.4.2无规直链聚(硼酸酯)共聚物(LPB2):

[0980] 该共聚物包含6.0摩尔%的B-C<sub>12</sub>E重复单元(10重量%)。平均侧链长度为12个碳原子。其数均摩尔质量为45700g/mol。其分布系数为1.39。其数均聚合度( $DP_n$ )为175。数均摩尔质量和分布系数通过使用聚(甲基丙烯酸甲酯)校准和THF作为洗脱剂的尺寸排阻色谱获得。该共聚物是根据申请W02016/113229的实验部分的第2部分中描述的方案获得的。

[0981] 1.4.3合成甲基丙烯酸丁酯、带有硼-C<sub>12</sub>酯官能团的苯乙烯和烯烃大分子单体M6-B-OLF1500-St的梳型共聚物(PBB2)



[0982]



### 方案 15

[0983] 在主链中带有硼酸酯官能团的梳型共聚物PBB2的合成是根据以下方案进行的:

[0984] 将2.50g (17.5mmol)的甲基丙烯酸丁酯(BMA)、0.39g (0.87mmol)根据申请W02016/113229(实验部分§2.1)中所述方案获得的用1,2-十二烷二醇单体(B-C<sub>12</sub>Em)缩合的硼酸酯、0.89g (0.93mmol)根据上述1.1.4节所述方案获得的烯烃大分子单体M6-B-OLF1500-St、9.3mg (0.04mmol)的RAFT转移剂2-氰基-2-丙基二硫代苯甲酸酯(CPBD)、2.8mg (0.02mmol)的AIBN和3.8ml的苯甲醚引入25ml的Schlenk管中。将反应介质搅拌并通过鼓入氮气而脱气

30分钟,然后使其升至65℃达19小时。

[0985] 聚合反应19小时后,将Schlenk管置于冰浴中以停止聚合反应。随后通过从使用冰浴冷却的丙酮中沉淀来分离聚合物,通过沉降上清液进行分离,并在真空中在50℃下将糊状聚合物相干燥过夜。由此获得的共聚物的数均摩尔质量( $M_n$ )为54800g/mol,分布系数( $D$ )为1.23,数均聚合度( $DP_n$ )为280。前两个值通过使用THF作为洗脱剂和聚(甲基丙烯酸甲酯)校准的尺寸排阻色谱获得, $DP_n$ 通过 $^1H$  NMR监测聚合过程中单体的转化率获得。

[0986] 获得聚(甲基丙烯酸丁酯-co-B-C<sub>12</sub>Em-co-M6-B-OLF1500-St)共聚物PBB2,其中含有5.7摩尔%的B-C<sub>12</sub>Em重复单元(12重量%)和6.8摩尔%的M6-B-OLF1500-St重复单元(30重量%)。

## [0987] 2. 制备组合物

[0988] 将每种聚合物溶解在第III组基础油中以获得10重量%的聚合物溶液。聚合物完全溶解在油中后,这些溶液可作为母液,用于制备流变学研究的制剂。

### [0989] o2.1用于配制组合物的成分

#### [0990] 润滑基础油

[0991] 在待测试的组合物中使用的润滑基础油是API分类的第III组的油,由SK以商品名Yubase 4出售。它具有以下特征:

[0992] -根据标准ASTM D445测量的在40℃下的运动黏度为19.57cSt;

[0993] -根据标准ASTM D445测量的在100℃下的运动黏度为4.23cSt;

[0994] -根据标准ASTM D2270测量的黏度指数为122;

[0995] -根据标准DIN 51581测得的诺亚克挥发(Noack volatility)重量百分比为15;

[0996] -根据标准ASTM D92测量的闪点为230℃(摄氏度);

[0997] -根据标准ASTM D97测量的倾点为-15℃(摄氏度)。

### [0998] o2.2组合物制剂

#### [0999] 制备组合物B

[1000] 将1.60g的第III组的基础油和0.40g的10重量%的梳型聚二醇CPDiol-1母液引入样品管中,并使用涡旋混合器剧烈混合30秒。因此,该制剂包含2重量%的梳型聚二醇CPDiol-1。

#### [1001] 制备组合物C

[1002] 将1.60g的第III组的基础油和0.40g的10重量%的梳型聚二醇BB母液引入样品管中,并使用涡旋混合器剧烈混合30秒。因此,该制剂包含2重量%的梳型聚二醇BB。

#### [1003] 制备组合物D(对比)

[1004] 将1.60g的第III组的基础油和0.40g的10重量%的直链聚二醇-1(LPDiol-1)母液引入样品管中,并使用涡旋混合器剧烈混合30秒。因此,该制剂包含2重量%的直链聚二醇-1(LPDiol-1)。

#### [1005] 制备(根据本发明的)组合物F

[1006] 将1.20g的第III组的基础油、0.40g的10重量%的梳型聚二醇CPDiol-1母液和0.40g的10重量%的直链聚硼酸酯-1(LPBI)母液引入样品管中,并使用涡旋混合器剧烈混合30秒。因此,该制剂包含2重量%的梳型聚二醇CPDiol-1、TD 4-37和2重量%的直链聚(硼酸酯)-1(LPBI)。

[1007] 制备(根据本发明的)组合物G

[1008] 将1.20g的第III组的基础油、0.40g的10重量%的梳型聚二醇BB母液和0.40g的10重量%的直链聚硼酸酯-1 (LPB1) 母液引入样品管中,并使用涡旋混合器剧烈混合30秒。因此,该制剂包含2重量%的梳型聚二醇BB和2重量%的直链聚(硼酸酯)-1 (LPB1)。

[1009] 制备组合物H(对比)

[1010] 将0.53g的LPB2在第III组的基础油中的39.2重量%的溶液与6.76g的相同基础油混合。将该混合物在涡旋混合器中在环境温度下搅拌1分钟。随后将由此获得的LPB2的溶液与0.71g的25.4重量%的LPDiol-2在第III组的基础油中的溶液混合。将由此获得的混合物在涡旋混合器中在环境温度下搅拌2分钟。得到包含2.60重量%的直链共聚物LPB2和2.25重量%的直链共聚物LPDiol-2的溶液。

[1011] 制备(根据本发明的)组合物I

[1012] 将0.60g的梳型聚二醇共聚物CPDiol-2和5.40g的第III组的基础油引入烧瓶中。将由此获得的混合物在100°C下保持搅拌直到梳型聚二醇共聚物CPDiol-2完全溶解。由此获得10重量%的梳型聚二醇共聚物CPDiol-2的溶液。

[1013] 将0.60g的梳型聚(硼酸酯)共聚物PBB2和5.40g的第III组的基础油引入烧瓶中。将由此获得的混合物在100°C下保持搅拌直至聚硼酸酯PBB2完全溶解。由此获得10重量%的梳型聚硼酸酯PBB2的溶液。

[1014] 将1.47g的聚二醇CPDiol-2在第III组的基础油中的10重量%的溶液与2.94g的相同基础油混合。将该混合物在涡旋混合器中在环境温度下搅拌1分钟。随后将由此获得的CPDiol-2的溶液与1.47g的聚(硼酸酯)PBB2在第III组的基础油中的10重量%的溶液混合,并在涡旋混合器中在环境温度下保持搅拌2分钟。由此获得了组合物I,其包含2.50重量%的梳型聚二醇共聚物CPDiol-2和2.50重量%的梳型聚(硼酸酯)共聚物PBB2。

[1015] 制备(根据本发明的)组合物J

[1016] 将1.47g上述制备的10重量%的梳型聚二醇CPDiol-2的溶液与4.03g的第III组的基础油混合。将该混合物在涡旋混合器中在环境温度下搅拌1分钟。随后将由此获得的CPDiol-2的溶液与0.38g的LPB2在第III组的基础油中的39.2重量%的溶液混合,并在涡旋混合器中在环境温度下保持搅拌2分钟。由此获得包含2.50重量%的梳型聚二醇共聚物CPDiol-2和2.50重量%的直链聚(硼酸酯)共聚物LPB2的溶液。

[1017] 3. 聚合物溶液的流变性

[1018] 选择根据下式计算的相对黏度,

$$[1019] \quad (\eta_{\text{相对}} = \frac{\eta_{\text{溶液}}}{\eta_{\text{基础油}}})$$

[1020] 以表示体系黏度随温度的变化,因为该量直接反映了对所研究的聚合物体系的第III组的基础油的天然黏度损失的补偿。

[1021] 3.1用于测量(组合物A至G)黏度的设备和方案

[1022] 流变学研究是使用来自安东帕(Anton Paar)的Lovis 2000滚球黏度计进行的。

[1023] 对于在研究温度范围内在第III组的基础油中不形成凝胶的聚合物制剂,流变学测量使用参考圆柱几何DG 26.7进行。在10°C至90°C的温度范围内,测量黏度随剪切速率的变化。对于每个温度,测量体系的黏度与剪切速率(从 $1\text{s}^{-1}$ 至 $100\text{s}^{-1}$ )的关系。在 $T=10^\circ\text{C}$ 、50

℃和90℃下进行黏度随剪切速率变化的测量。然后使用位于同一板上的测量点计算每个温度的平均黏度。

### [1024] 3.2流变学结果

[1025] 在90℃、50℃以及10℃下测量组合物B、C和D的相对黏度(图9)。所有组合物均包含2重量%的聚合物。尽管两种梳型聚二醇表现出相似的结构,但是(二醇官能团在侧链上的)组合物B的相对黏度明显低于(官能团在主链上的)组合物C的相对黏度。组合物D由表现出约250个单体单元的平均聚合度的聚二醇形成。因此,该聚合物明显短于组合物B的聚合物(主链的平均聚合度约为300)。然而,在整个温度范围内,组合物D的相对黏度明显大于组合物B的相对黏度。这意味着,与直链二醇聚合物相比,梳型二醇聚合物对油的黏度的影响较小,特别是当梳型侧链含有二醇官能团时。另外,组合物B在该温度下的相对黏度比组合物C和D更大。

[1026] 在90℃、50℃以及10℃下测量组合物F和G的相对黏度(图10)。在从90℃至10℃冷却然后加热的3个循环中研究了这两种组合物。无论组合物如何,循环之间的每个温度下,相对黏度都非常接近。这意味着制剂的流变行为在经过至少3个循环后是可再现的。当温度升高时,这两种组合物的相对黏度显著增加。组合物F和G在50℃下表现出大约相同的相对黏度。另一方面,组合物F在10℃下的黏度较小,而在90℃下的黏度较高。这意味着,与特别是由梳型聚二醇BB形成的制剂相比,特别是由梳型聚二醇CPDiol-1形成的制剂能够获得更强的非极性油的黏度。

### [1027] 3.3用于测量(组合物H、I和J)黏度的设备和方案

[1028] 流变学研究是使用来自Anton Paar的应力控制的Couette MCR 501型流变仪进行的。

[1029] 使用DG 26.7参考的圆柱几何形状进行流变学测量。在10℃至150℃的温度范围内,测量黏度随剪切速率的变化。对于每个温度,测量体系的黏度与剪切速率(从 $1\text{s}^{-1}$ 至 $100\text{s}^{-1}$ )的关系。在 $T=10^\circ\text{C}$ 、 $40^\circ\text{C}$ 、 $70^\circ\text{C}$ 、 $100^\circ\text{C}$ 、 $130^\circ\text{C}$ 和 $150^\circ\text{C}$ ( $10^\circ\text{C}$ 至 $150^\circ\text{C}$ )下进行黏度随剪切速率变化的测量。然后使用位于同一板上的测量点( $15\text{s}^{-1}$ 至 $100\text{s}^{-1}$ )计算每个温度的平均黏度。

[1030] 下表1显示了组合物H至J的绝对黏度随温度的变化。

### [1031] 3.4流变学结果(组合物H、I和J)

[1032] 在10℃至150℃的温度范围内研究了组合物I和J的相对黏度,并将其与组合物H的相对黏度进行了比较。通过取 $15\text{s}^{-1}$ 至 $100\text{s}^{-1}$ 的剪切速率获得的绝对黏度的平均值来计算溶液的黏度。这些组合物的相对黏度如图11所示。

[1033] 表1

温度[°C]	$\eta$ [mPa·s] 基础油 4	$\eta$ [mPa·s] 组合物 H	$\eta$ [mPa·s] 组合物 I	$\eta$ [mPa·s] 组合物 J
10	63.4	99.9	82.1	89.7
40	16.4	27.2	21.8	24.2
[1034] 70	6.61	11.4	8.84	10.2
100	3.45	6.18	4.80	5.87
130	2.10	3.89	3.14	3.92
150	1.60	2.98	2.53	3.18

[1035] 当直链聚二醇LPDiol-2和直链聚硼酸酯LPB2一起存在于同一润滑组合物(组合物H)中时,观察到在研究的整个温度范围内,第III组的基础油的自然黏度损失得到了显著补偿。这反映在10°C至150°C的相对黏度实际上呈线性增加(图11,虚线-空心正方形)。然而,组合物H也影响制剂的冷黏度,在10°C下的相对黏度为1.58。

[1036] 在相同的润滑组合物(组合物I)中,梳型聚二醇共聚物CPDiol-2和梳型聚(硼酸酯)共聚物PBB2的存在可显著降低低温下的相对黏度,在10°C下低至 $\eta_{\text{相对}}=1.30$ 。同时,与制剂H(图11,虚线/实线星号)相比,该制剂对第III组的基础油在高温下的自然黏度损失的补偿较低。

[1037] 将组合物I稀释至2.10重量%的梳型聚二醇共聚物CPDiol-2和2.10重量%的梳型聚(硼酸酯)共聚物PBB2,使得可以在10°C下进一步降低相对黏度至 $\eta_{\text{相对}}=1.21$ (图12-Id,虚线星号)。然而,与包含直链共聚物的组合物不同,即使在寒冷条件下具有相对低的相对黏度,组合物Id也可以在高温下(150°C下的 $\eta_{\text{相对}}=1.43$ )保持其增黏性能。表示10°C至150°C的三个连续加热冷却循环(Id-1、Id-2和Id-3)的相对黏度值。在3个循环中,这些变化可以忽略不计,并且始终增加10°C至150°C的相对黏度(图13)。

[1038] 当梳型聚二醇共聚物CPDiol-2和直链聚(硼酸酯)共聚物LPB2一起存在于同一润滑组合物(组合物J)中时,两种体系的优点结合在一起。基于缔合共聚物结构类型的这种结合,与仅含直链共聚物的制剂相比,观察到在100°C至150°C的温度范围内,基础油的自然黏度损失得到了显著补偿(图11,连续的实心圆),这伴随低温下相对黏度的显著降低而发生。

[1039] 相对黏度值还表示了10°C至150°C的五个连续加热冷却循环(J-1、J-2、J-3、J-4和J-5)。它们在5个循环中变化很小,并且始终在10°C至150°C使相对黏度增加约0.65,这反映了在此温度范围内对第III组的基础油的自然黏度损失的良好补偿(图14)。

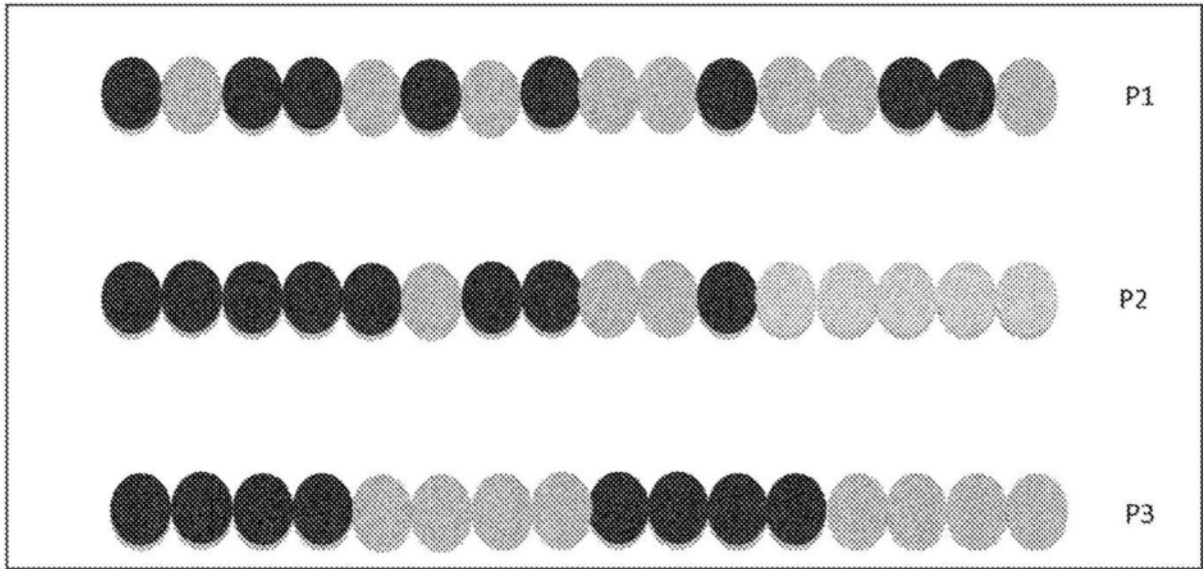


图1

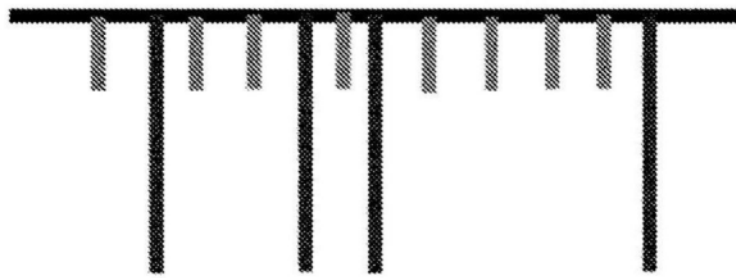


图2



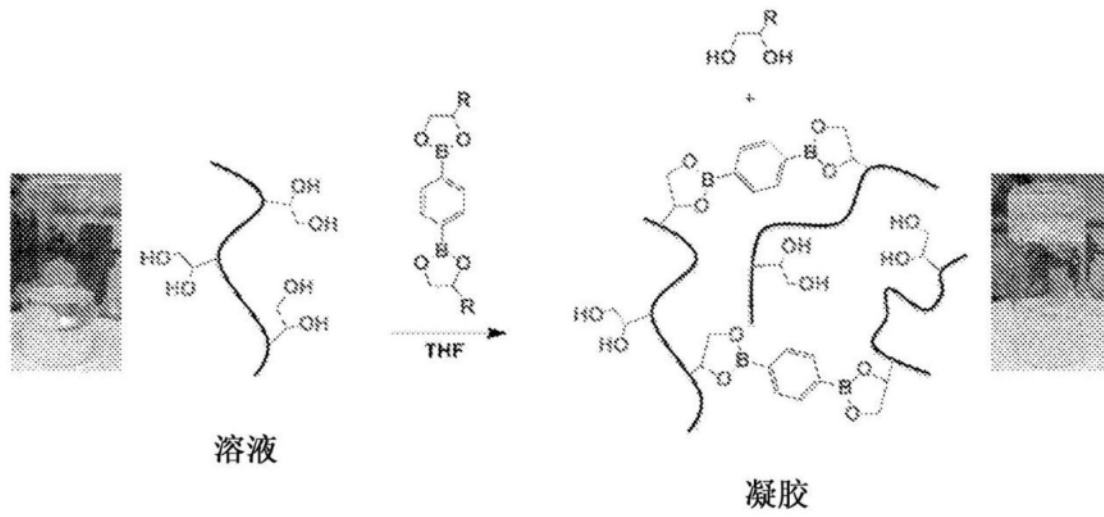


图4

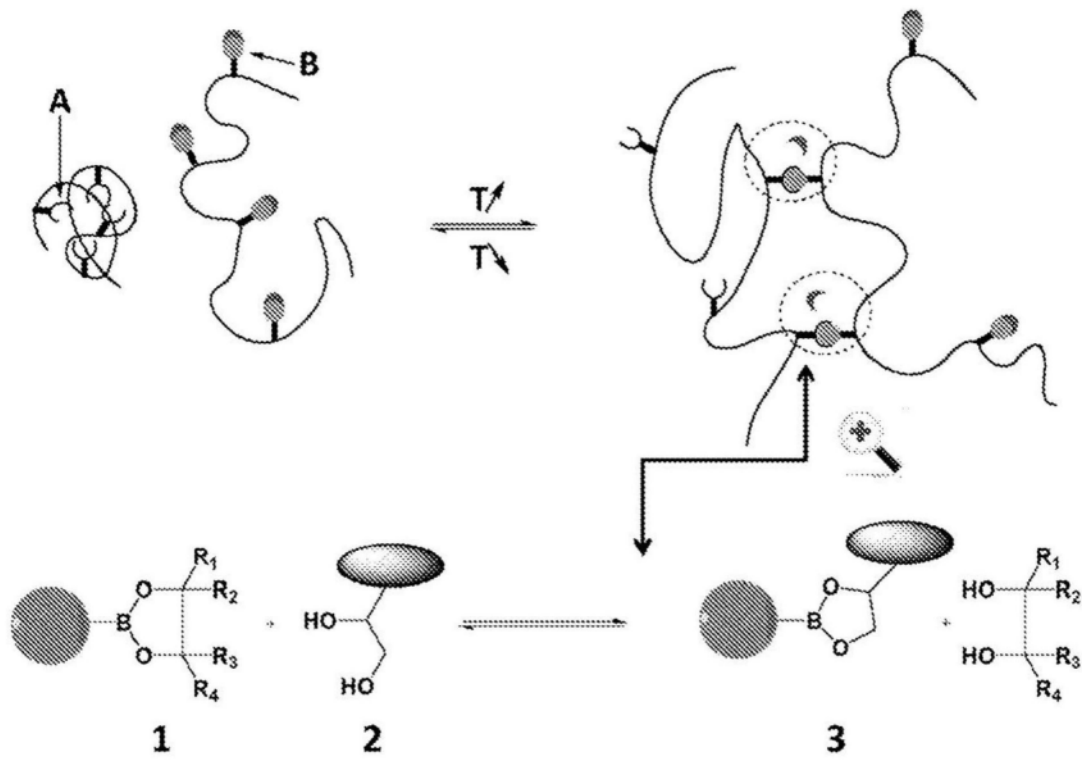


图5

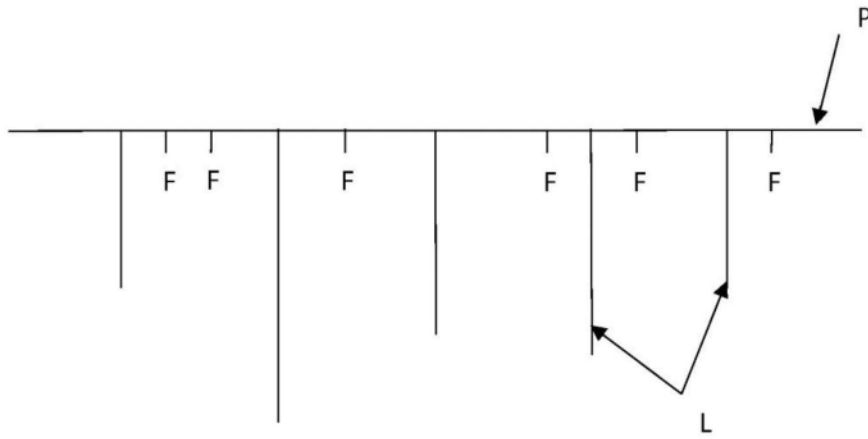


图6A

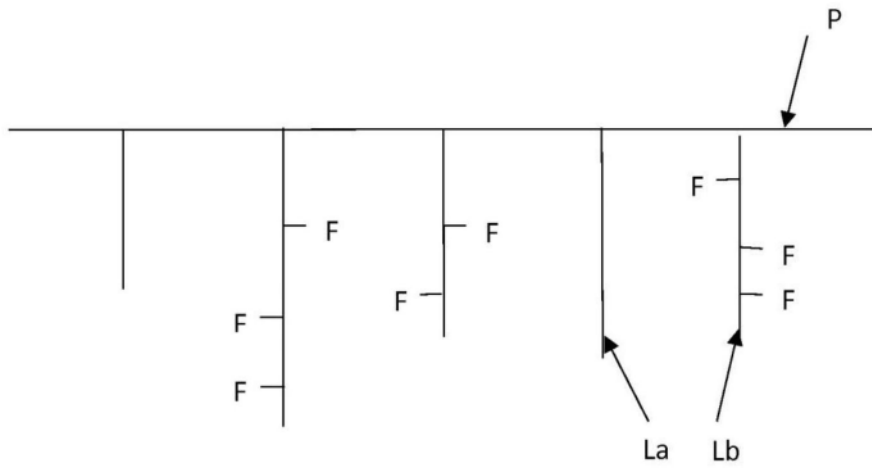


图6B

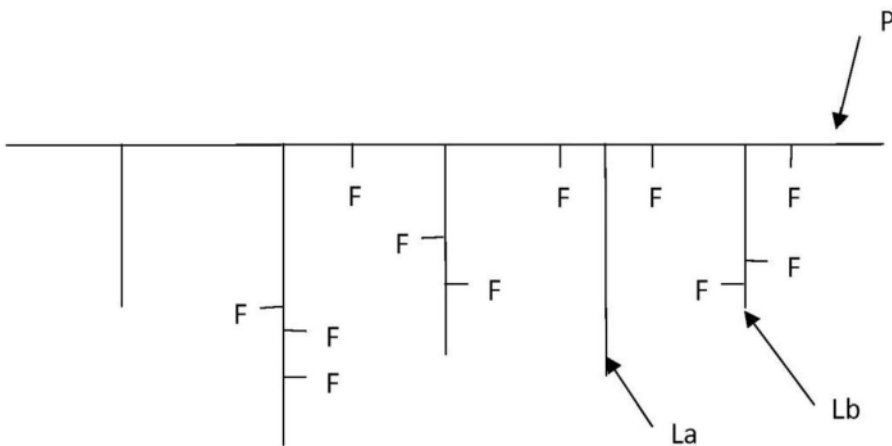


图6C

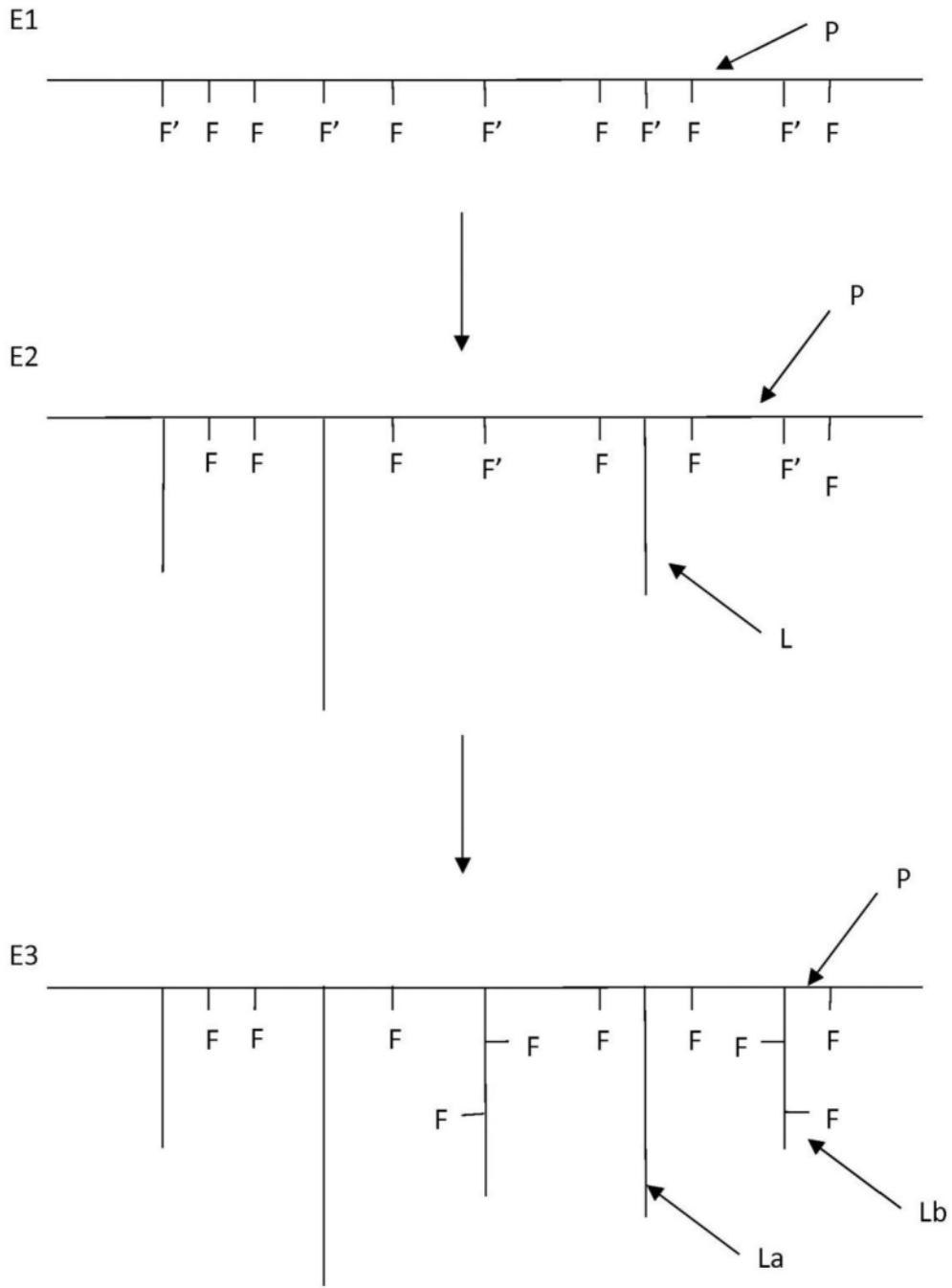


图7

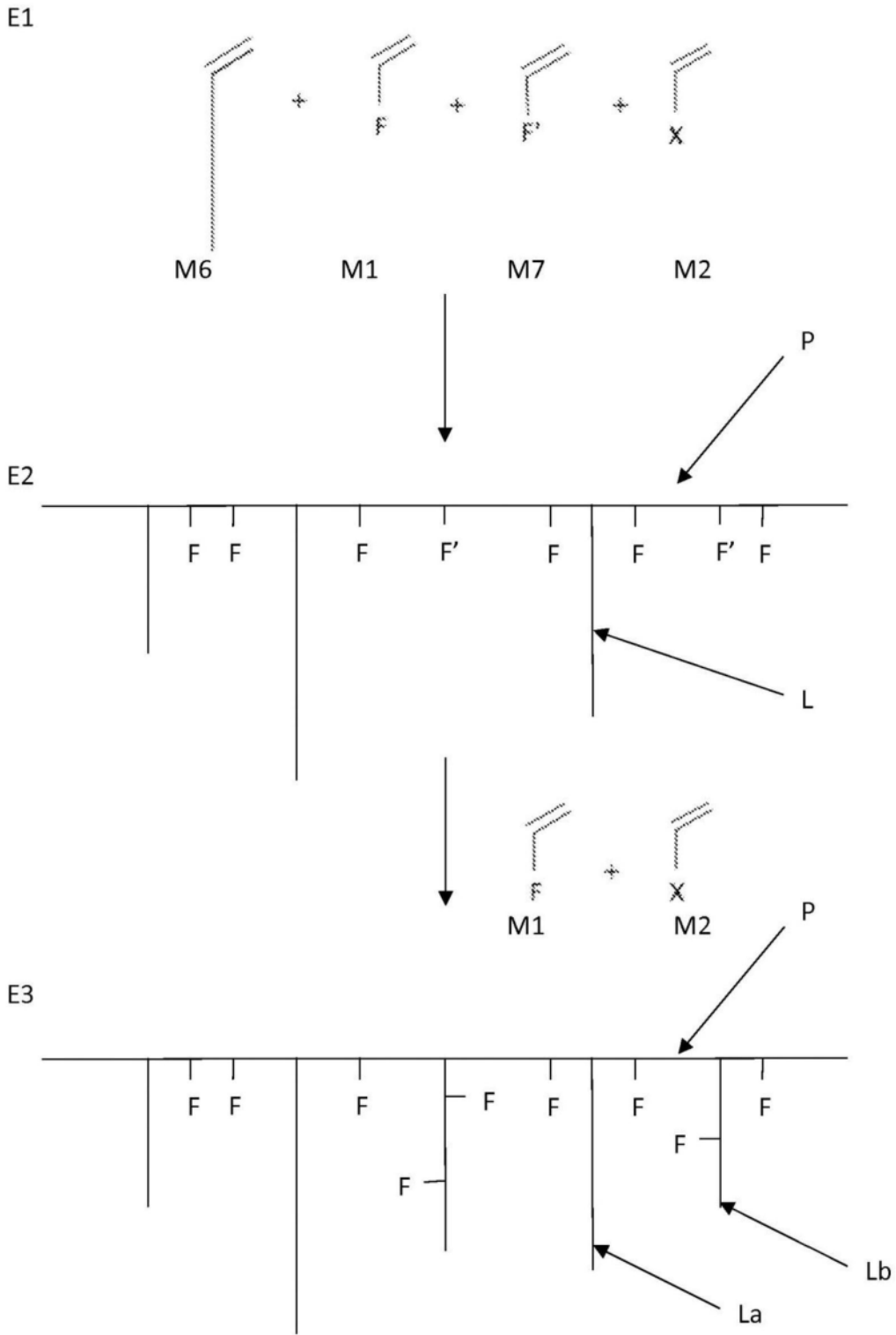


图8

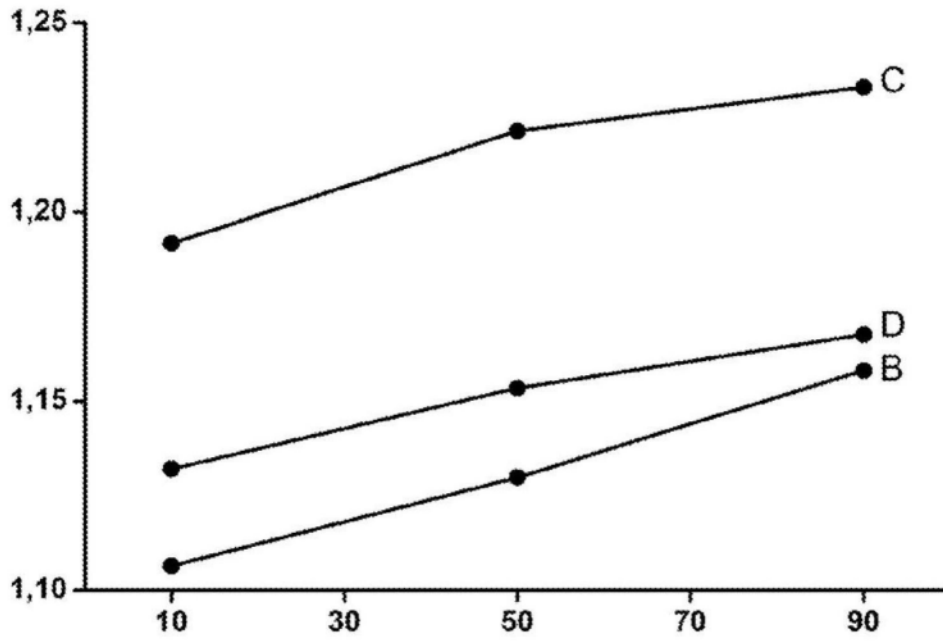


图9

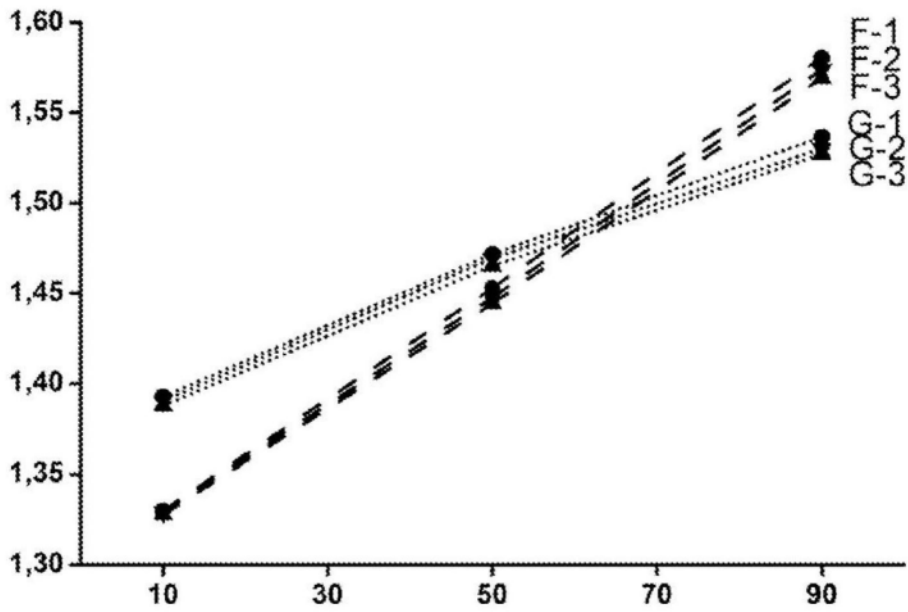


图10

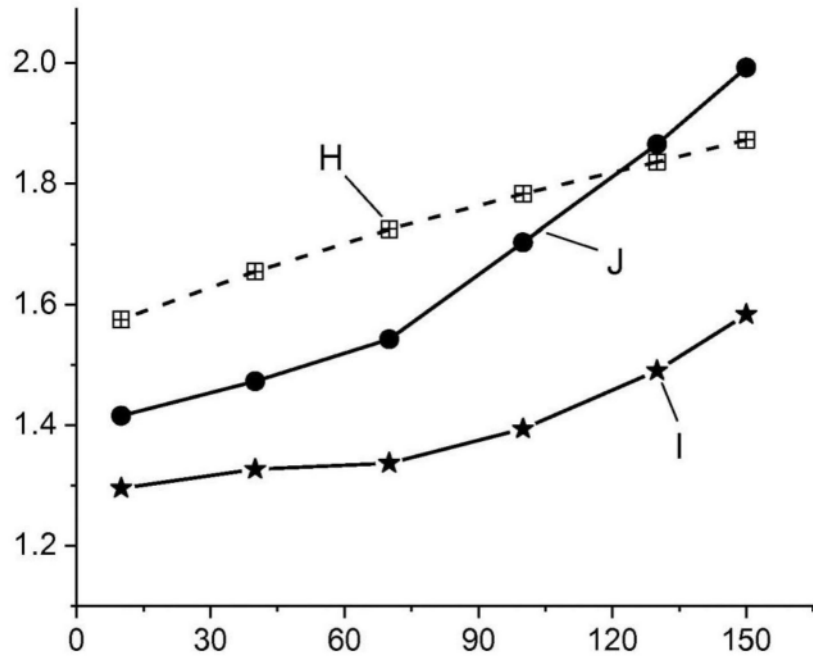


图11

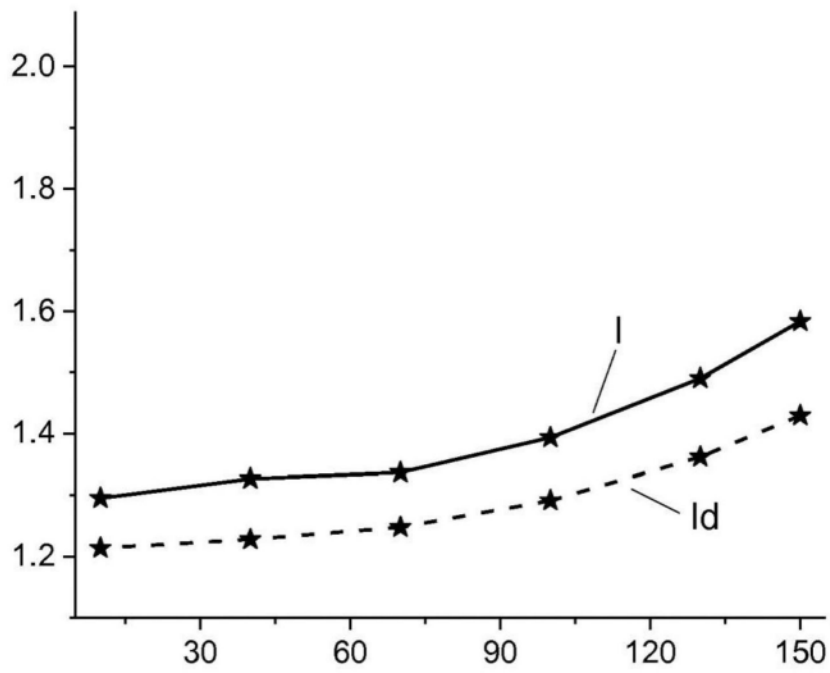


图12

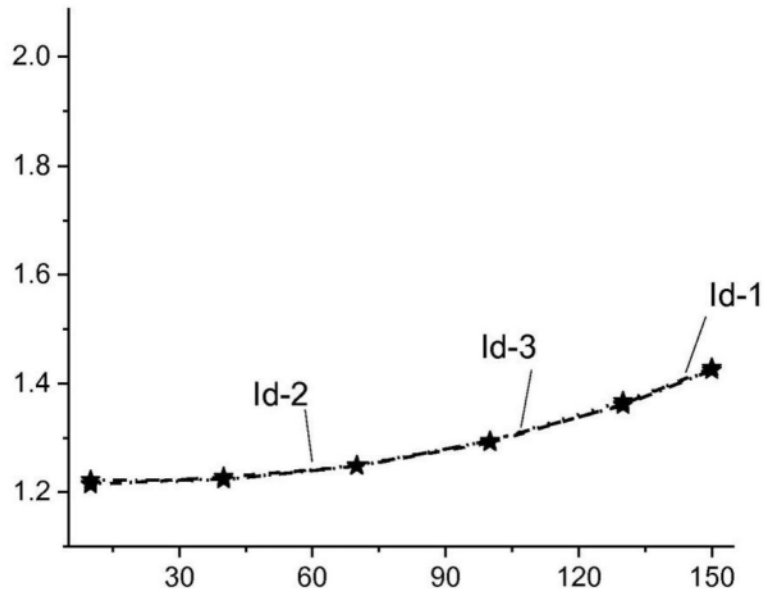


图13

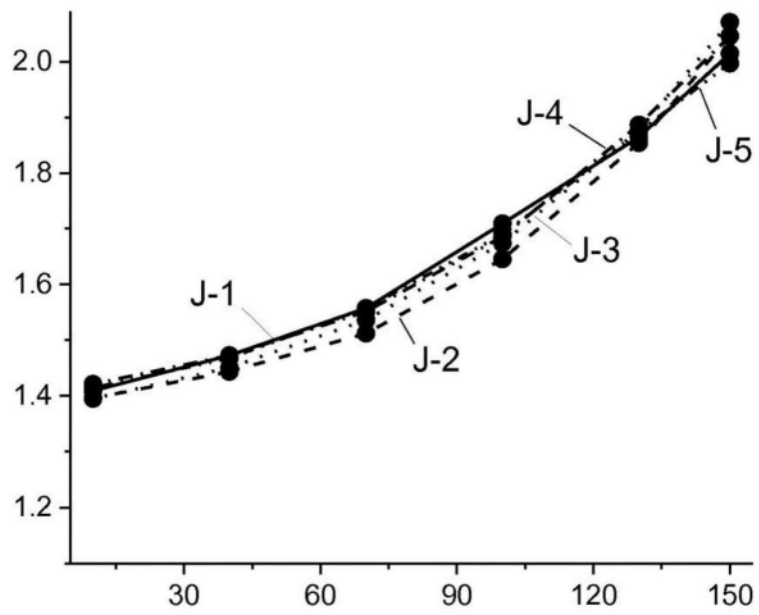


图14