



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102712724 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 03

(21) 申请号 201080059554. 9

(22) 申请日 2010. 12. 08

(30) 优先权数据

102010001040. 5 2010. 01. 20 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 06. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/069113 2010. 12. 08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/088929 DE 2011. 07. 28

(73) 专利权人 赢创油品添加剂有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 R·科沙贝克 S·金策尔 M·维伯

T·巴陀思 C·温斯尔兹

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 宓霞

(51) Int. Cl.

C08F 220/18(2006. 01)

C08F 220/28(2006. 01)

C10M 145/10(2006. 01)

(56) 对比文件

US 3052648 A, 1962. 09. 04, 说明书第 1 栏第 28-56 行, 第 3 栏第 64-69 行, 第 22 栏第 74 行-第 23 栏第 60 行, 实施例 16, 18.

US 3267082 A, 1966. 08. 16, 实施例 21, 权利要求 1-13.

CN 101481436 A, 2009. 07. 15, 全文.

审查员 杨宇

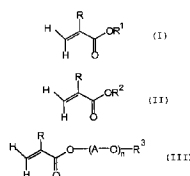
权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

用于改进粘度指数的(甲基)丙烯酸酯聚合物

(57) 摘要

本发明涉及用于改进粘度指数的(甲基)丙烯酸酯聚合物,其a)包含5重量%-60重量%的衍生自式(I)的(甲基)丙烯酸酯的重复单元,其中R表示氢或甲基,R¹表示含1-6个碳原子的烷基,b)包含5重量%-80重量%的衍生自式(II)的(甲基)丙烯酸酯的重复单元,其中R表示氢或甲基,R²表示含7-30个碳原子的烷基,并且包含15重量%-90重量%的衍生自式(III)的(甲基)丙烯酸酯的重复单元,其中R表示氢或甲基,n代表2-500的数,A代表C₂-C₄亚烷基,R³表示氢原子或含1-4个碳原子的烷基。本发明进一步描述新型润滑油组合物以及制备上述(甲基)丙烯酸酯聚合物的方法及其用于改进包含至少一种极性基础油的润滑油组合物的粘度指数的用途。



润滑油组合物中的分散剂的用途。

13. 制备根据权利要求 1-6 中任一项的（甲基）丙烯酸酯聚合物的方法，其特征在于使包含（甲基）丙烯酸甲酯、式（II）和（III）的（甲基）丙烯酸酯的混合物进行自由基聚合。

14. 根据权利要求 13 的方法，其特征在于所述聚合在酯油中进行。

用于改进粘度指数的（甲基）丙烯酸酯聚合物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于改进粘度指数的（甲基）丙烯酸酯聚合物。另外，本发明描述了包含这些（甲基）丙烯酸酯聚合物的润滑油组合物。

背景技术

[0002] 合成基础油用于润滑油的应用是现有技术。合成油的优点是本身已知的。例如，油的粘度测定性能可以通过油的按目标合成而适应于预先规定的要求。早在 1931 年就有基于烯烃的催化聚合并显示尤其好的倾点的润滑剂的报道（A. W. Neely, R. V. Shankland, F. W. Sullivan, N. N. Vorhees, Ind. Eng. Chem., 1931, 23, 第 604 页）。

[0003] 除了所提及的聚烯烃之外，随着时间的推移已发现其它合成油也用于润滑剂领域。它们包括酯油例如，己二酸酯、烷基化芳族化合物、磷酸酯、硅氧烷和聚亚烷基二醇（PAG）。

[0004] 因为它们的高极性和它们的不可燃性，PAG 首先在第二次世界大战中用于军用飞机的水基液压流体（W. H. Millett, Iron Steel Eng., 41, 1948）。后来，使用 PAG 尤其作为飞机发动机的润滑剂（B. Rubin, E. M. Glass, SAE Q. Trans., 4, 287, 1950）。在这种情况下具有特别的优点的是 PAG 的优异的低温性能，例如 $< -50^{\circ}\text{C}$ 的倾点。

[0005] PAG 的其它合乎需要的性能包括以下：低的形成油渣（“污泥”）和烟灰的倾向、无残余物燃烧、与橡胶和弹性体的高相容性（垫片相容性）、良好的溶解性能。另外，它们的高极性赋予 PAG 高的对金属表面的亲合力，使得润滑膜甚至在高负荷下仍保持完整。

[0006] 由此原因，PAG 还用作汽车发动机的润滑剂。这种应用的适合性已经通过超过 2 百万试验英里证明（J. M. Russ, Lubri. Eng., 151, 1946）。然而，由于经济方面的考虑和低的技术要求，PAG 在此没能得到认可。

[0007] 在不断降低的世界石油储备量、环境意识、尤其是括宽的润滑剂的技术要求分布的时代，对合成基础油方面存在增加的兴趣。

[0008] 对于聚亚烷基二醇用作润滑剂基础油的应用决定性的标注是粘度。润滑剂的基础油因此被划分成所谓的 ISO VG 类别（根据 DIN 51519 的粘度类别）

[0009] 粘度指数改进剂（VII）通常是能够随着油温度上升而减少粘度下降的聚合物型添加剂。用于常用的基于矿物油的润滑油以便改进粘度指数的聚合物属于不同类别。在此包括的是烯烃共聚物、聚异丁烯、苯乙烯-马来酸酐共聚物、聚异戊二烯、聚丙烯酸烷基酯和聚甲基丙烯酸烷基酯。当使用 PAG 作为基础油时，一般不能使用常规 VII，归因于它们的低溶解度。

[0010] 具有包含聚亚烷基二醇基团的重复单元的聚合物是从现有技术中已知的。然而，这些聚合物包含较小比例的这些重复单元。

[0011] 例如，文献 US 2, 892, 820 和 US 3, 277, 157 描述了可溶于矿物油并具有基于聚乙二醇的侧链的 PAMA。通过使用具有聚亚烷基二醇侧链的 PAMA，所述改性的聚合物显示净化性能和分散性能，其中这些性能可经由减少的粘附到汽缸上的漆状粘附物来测定。此类聚

合物的相似的性能在出版物 EP 418 610 A1 和 EP 542 111 A2 中给出。此外,基于聚(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的破乳剂从 DE 198 03 696 A1 已知。

[0012] 在上面给出的出版物中没有记载具有聚亚烷基二醇侧基的聚(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物用于改进包含至少一种极性基础油的润滑油组合物的粘度指数的应用。

发明内容

[0013] 考虑到现有技术,本发明的目的则是提供导致包含至少一种极性基础油的润滑油组合物的粘度指数改进的添加剂。这种改进应该更尤其在包含至少一种聚亚烷基二醇的润滑油组合物中达到。

[0014] 另外,因此,本发明的目的是提供以非常高的效率导致粘度指数改进的添加剂。因此,为了使极性基础油的增稠达到符合标准的值,添加剂的尽可能少量的添加应该是必要的。在这方面,提高的油温度下粘度的下降应该能够明显地减小,即使在非常少量的添加剂的情况下仍如此。

[0015] 本发明的另一个目的是提供显示良好的分散性能的添加剂。所述添加剂进一步应该显示高的与橡胶和弹性体的相容性(密封相容性),以致这些组分不被所述添加剂侵蚀。相似地,所述添加剂不应该不利地影响润滑油的其它合乎需要的性能。因此,所述添加剂不应该损害极性基础油的高的对金属表面的亲合力,以致润滑膜甚至在高负荷下仍保持完整。

[0016] 本发明另一个目的是提供可以容易和廉价制备的添加剂,在此尤其应该使用可商购组分。在此制备应能够以工业方式进行,而为此无需新的设备或复杂结构的设备。

[0017] 此外,本发明的一个目的是提供在润滑油组合物中实现许多合乎需要的性能的添加剂。这允许使不同添加剂的数目最小化。因此,优选的添加剂更尤其应该显示分散作用。

[0018] 另外,所述添加剂对基础油的环境相容性不应显示任何不利作用。

[0019] 另外,所述添加剂应该具有尤其长的耐久性并在使用过程中显示低的降解,从而相应改性的润滑油组合物可长期使用。

[0020] 这些目的以及其它没有明确说明但是可以容易地从本文的介绍性论述的上下文推导或推断出的目的通过具有权利要求 1 的所有特征的用于改进粘度指数的(甲基)丙烯酸酯聚合物达到。本发明(甲基)丙烯酸酯聚合物的适宜的改进型在回引的从属权利要求中进行保护。至于润滑油组合物,本发明(甲基)丙烯酸酯聚合物的特定用途和它们的优选制备方法,权利要求 9、12 和 14 提供了所基于的目的的解决方案。

[0021] 本发明相应地提供用于改进粘度指数的(甲基)丙烯酸酯聚合物,其特征在于所述(甲基)丙烯酸酯聚合物

[0022] a) 包含 5 重量% -60 重量%的衍生自式 (I) 的(甲基)丙烯酸酯的重复单元

[0023]



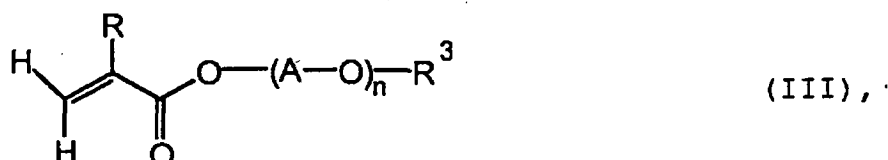
[0024] 其中 R 表示氢或甲基, R¹ 表示含 1-6 个碳原子的烷基,

[0025] b) 包含 5 重量% -80 重量%的衍生自式 (II) 的 (甲基)丙烯酸酯的重复单元
[0026]



[0027] 其中 R 表示氢或甲基, R²表示含 7-30 个碳原子的烷基,

[0028] c) 包含 15 重量% -90 重量%的衍生自式 (III) 的 (甲基)丙烯酸酯的重复单元
[0029]



[0030] 其中 R 表示氢或甲基, n 代表 2-500 的数, A 代表 C₂-C₄亚烷基, R³表示氢原子或含 1-4 个碳原子的烷基。

[0031] 由此按不可预见的方式成功提供添加剂,其以非常高的效率引起粘度指数改进。相应地,较少量添加添加剂使极性基础油的增稠达到符合标准的数值。在这方面,在提高的油温度时粘度的下降可以明显地减小,即使在非常少量的添加剂的情况下仍如此。

[0032] 根据用于改进粘度指数的 (甲基)丙烯酸酯聚合物的一个优选的实施方案,提供显示良好的分散性能的添加剂。另外,用于改进粘度指数的 (甲基)丙烯酸酯聚合物显示与橡胶和弹性体的高相容性 (密封相容性),使得这些组分不被所述添加剂侵蚀。相似地,所述添加剂不有害地影响润滑油的其它合乎需要的性能。例如,用于改进粘度指数的 (甲基)丙烯酸酯聚合物不损害极性基础油对金属表面的高亲合性,使得润滑膜甚至在高负荷下仍保持完整。

[0033] 另外,可以容易且廉价地制备用于改进粘度指数的 (甲基)丙烯酸酯聚合物,其中尤其可以使用可商购的组分。制备在此可以按工业方式进行,而为此无需新的设备或复杂结构的设备。

[0034] 另外,用于改进粘度指数的 (甲基)丙烯酸酯聚合物能够在润滑油组合物中引起许多合乎需要的性能。结果,可以使不同添加剂的数目最小化。因此,优选的添加剂可以尤其显示分散作用。

[0035] 另外,用于改进粘度指数的 (甲基)丙烯酸酯聚合物对基础油的环境相容性没有不利作用。

[0036] 此外,用于改进粘度指数的 (甲基)丙烯酸酯聚合物具有尤其长的耐久性并在使用过程中显示低水平的降解,使得相应改性的润滑油组合物可长期使用。

[0037] 根据本发明,提供包含 5 重量% -60 重量%,优选 15 重量% -40 重量%,更优选 20 重量% -30 重量%的衍生自式 (I) 的 (甲基)丙烯酸酯的重复单元的用于改进粘度指数的 (甲基)丙烯酸酯聚合物

[0038]



[0039] 其中 R 表示氢或甲基, R¹表示含 1-6 个碳原子的烷基,其可以是直链或支链的。

[0040] 术语“重复单元”是本领域中公知的。本发明(甲基)丙烯酸酯聚合物可以优选经由单体的自由基聚合获得,其中下文给出的 ATRP、RAFT 和 NMP 方法在本发明范围内包括在所述自由基方法中,但不意于由此施加任何限制。在这些方法中,双键打开形成共价键。因此,从所采用的单体得到重复单元。为了测定重量比例,通常可以忽略末端基团或起始基团。因此,这些聚合物含有的各重复单元的重量比例由用于制备所述聚合物的相应单体的重量比例得出。

[0041] 表述“(甲基)丙烯酸酯”涵盖甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯以及它们的混合物。这些单体是广泛已知的。

[0042] 式(I)的单体的实例尤其包括衍生自饱和醇的(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯和(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯;(甲基)丙烯酸环烷基酯,例如(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯。所给出的单体中尤其优选甲基丙烯酸甲酯。

[0043] 另外,用于改进粘度指数的本发明(甲基)丙烯酸酯聚合物包含 5 重量% -80 重量%,优选 15 重量% -70 重量%,更优选 20 重量% -60 重量%的衍生自式(II)的(甲基)丙烯酸酯的重复单元

[0044]



[0045] 其中 R 表示氢或甲基, R²表示含 7-30 个碳原子的烷基,其可以是直链或支链的。

[0046] 式(II)的单体的实例尤其包括以下:

[0047] 衍生自饱和醇的(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸 2-叔丁基庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸 3-异丙基庚酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸 5-甲基十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸 5-甲基十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸 5-异丙基十七烷基酯、(甲基)丙烯酸 4-叔丁基十八烷基酯、(甲基)丙烯酸 5-乙基十八烷基酯、(甲基)丙烯酸 3-异丙基十八烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸鲸蜡基二十烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基二十烷基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯和/或(甲基)丙烯酸二十烷基-三十四烷基酯;

[0048] (甲基)丙烯酸环烷基酯,例如(甲基)丙烯酸 3-乙烯基环己酯、(甲基)丙烯酸

冰片基酯、(甲基)丙烯酸 2,4,5-三-叔丁基-3-乙烯基环己酯、(甲基)丙烯酸 2,3,4,5-四-叔丁基环己酯。

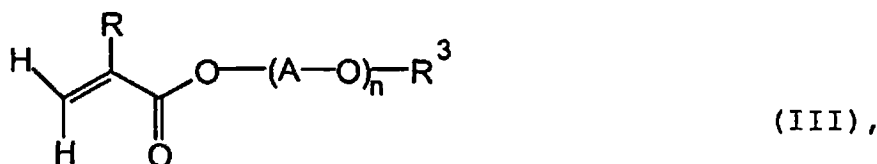
[0049] 具有长链醇残基的(甲基)丙烯酸酯可以例如通过使(甲基)丙烯酸酯和/或(甲基)丙烯酸与长链脂肪醇反应获得,其中一般产生具有各种长链的醇残基的(甲基)丙烯酸酯的混合物。这些脂肪醇尤其包括 Oxo Alcohol[®] 7911、Oxo Alcohol[®] 7900、Oxo Alcohol[®] 1100;Alfol[®] 610、Alfol[®] 810、Lial[®] 125 和 Nafol[®] 类型(Sasol);Alphanol[®] 79(ICI);Epal[®] 610 和 Epal[®] 810(Afton);Linevol[®] 79、Linevol[®] 911 和 Neodol[®] 25E(Shell);Dehydad[®]、Hydrenol[®]-和 Lorol[®]-类型(Cognis);Acropol[®] 35 和 Exxal[®] 10(Exxon Chemicals);Kalcol[®] 2465(Kao Chemicals)。

[0050] (甲基)丙烯酸酯聚合物中衍生自醇残基中含 7-15 个碳原子的(甲基)丙烯酸酯的重复单元的比例可以优选为 5 重量%-80 重量%,更优选 15 重量%-70 重量%,非常优选 20 重量%-60 重量%,基于用于制备所述(甲基)丙烯酸酯聚合物的单体的重量。另外优选的是含 0.5 重量%-60 重量%,更优选 1 重量%-20 重量%的衍生自含 16-30 个碳原子的(甲基)丙烯酸酯的重复单元的(甲基)丙烯酸酯聚合物。

[0051] 根据本发明一个优选的实施方案,还可以使用式(II)的单体的混合物,在这种情况下,所述混合物优选包含至少一种在醇残基中含 7-15 个碳原子的(甲基)丙烯酸酯和至少一种在醇残基中含 16-30 个碳原子的(甲基)丙烯酸酯。在醇残基中含 7-15 个碳原子的(甲基)丙烯酸酯与在醇残基中含 16-30 个碳原子的(甲基)丙烯酸酯的重量比优选在 10:1-1:10,更优选 5:1-1.5:1 的范围内。

[0052] 另外,用于改进粘度指数的本发明(甲基)丙烯酸酯聚合物包含 15 重量%-90 重量%,优选 25 重量%-70 重量%,更优选 30 重量%-60 重量%的衍生自式(III)的(甲基)丙烯酸酯的重复单元:

[0053]



[0054] 其中 n 指示重复单元的数目并一般代表 2-150,更尤其是 3-50,更优选 4-20 的数, A 代表 C₂-C₄亚烷基例如 1,2-乙烷二基、1,3-丙烷二基、1,2-丙烷二基、1,2-丁烷二基或 1,4-丁烷二基;R 代表氢或甲基,R³代表氢或含 1-4 个 C 原子的烷基,特别是甲基或乙基。

[0055] 衍生自式(III)的(甲基)丙烯酸酯的单体在本发明范围中也称作聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯。

[0056] 可以尤其优选使用的(聚-C₂-C₄亚烷基二醇)单(甲基)丙烯酸酯的特征在于,式(III)中重复单元 A-O 的至少 50 重量%,优选至少 70 重量%,更尤其是至少 90 重量%,特别是其全部,衍生自乙二醇或环氧乙烷。相应地,式(III)中单元 A-O 的优选至少 50 重量%,更尤其是至少 70 重量%,非常优选至少 90 重量%,特别是其全部,代表 CH₂-CH₂-O。根据本发明的另一个优选的实施方案,式(III)中的重复单元 A-O 的至少 50 重量%,优选至少 70 重量%,更尤其是至少 90 重量%,特别是全部,可以衍生自丙二醇或环氧丙烷。

[0057] 优选的聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯更尤其包括烷氧基聚亚烷基二醇单(甲

基)丙烯酸酯,它们的特征在于在上面式(III)中的基团 R^1 为烷基。在这方面,尤其特别优选甲氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯,也称为 MPEG(甲基)丙烯酸酯。

[0058] 式(III)的单体的制备尤其描述于 2005 年 9 月 2 日向欧洲专利局提交的具有申请号 PCT/EP2005/009466 的 WO 2006/024538 ;于 2004 年 5 月 20 日向美国专利局 (USPTO) 提交的具有申请号 PCT/US2004/015898 的 WO 2005/000929 中 ;在此为了公开目的参考这些出版物,并且将其中描述的聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯和它们的制备方法引入本申请中。相应地,含羟基的聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯可以通过使(甲基)丙烯酸与环氧化物反应获得。另外,聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯可以通过使(甲基)丙烯酸烷基酯与烷氧基聚亚烷基二醇,更尤其是甲氧基聚亚烷基二醇进行酯交换获得。

[0059] 聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯的重均分子量通过 GPC 测量优选在 200-6000g/mol,更优选 250-1000g/mol 的范围内。

[0060] 式(III)的优选的(甲基)丙烯酸酯尤其包括甲基丙烯酸 2-[2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基]乙酯、丙烯酸 2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酯、丙烯酸 2-[2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基]乙酯、甲基丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、甲基丙烯酸 2-(2-丁氧基乙氧基)乙酯、甲基二丙二醇甲基丙烯酸酯、甲基三丙二醇甲基丙烯酸酯、甲基三丙二醇丙烯酸酯、甲基二丙二醇丙烯酸酯、甲基丙烯酸 2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酯。具有特定兴趣的更尤其是具有 CAS 号 7328-22-5 的丁基二甘醇甲基丙烯酸酯,其可从 Evonik **Röhm** GmbH 以商品名 VISIOMER®BDGMA 商购。尤其优选的是具有 CAS 号 39670-09-2 的乙基三甘醇甲基丙烯酸酯,其可以从 Evonik **Röhm** GmbH 以商品名 VISIOMER®ETMA 商业上获得。

[0061] 优选使用的聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯还有具有 CAS 号 26915-72-0 的甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯。这些甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯优选具有 350-5500 的数均分子量,使得上面式(III)中的 n 优选在 6-120 的范围内。这些单体可以尤其以商品名 Plex®6850-0、Plex®6969-0、Plex®6968-0 和 Plex®6965-0 或 VISIOMER®MPEG 750MA W、VISIOMER®MPEG 1005 MA W、VISIOMER®MPEG 2005 MA W 和 VISIOMER®MPEG 5005 MA W 从 Evonik **Röhm** GmbH 商业上获得。

[0062] 本发明的(甲基)丙烯酸酯聚合物可以包含可与上述式(I)-(III)的(甲基)丙烯酸酯共聚合的其它单体。这些尤其包括(甲基)丙烯酸芳基酯,例如甲基丙烯酸苄基酯或甲基丙烯酸苯基酯,其中芳基可以在每种情况下是未取代或被取代至多四次的;

[0063] 苯乙烯,侧链中具有烷基取代基的取代的苯乙烯,例如 $\square$ -甲基苯乙烯和 $\square$ -乙基苯乙烯,环上具有烷基取代基的取代的苯乙烯,例如乙烯基甲苯和对甲基苯乙烯,卤化苯乙烯例如单氯代苯乙烯、二氯代苯乙烯、三溴代苯乙烯和四溴代苯乙烯;

[0064] 马来酸和马来酸衍生物,例如马来酸单酯、马来酸二酯、马来酸酐、甲基马来酸酐、马来酰亚胺、甲基马来酰亚胺;

[0065] 衣康酸和衣康酸衍生物,例如衣康酸单酯、衣康酸二酯和衣康酸酐;

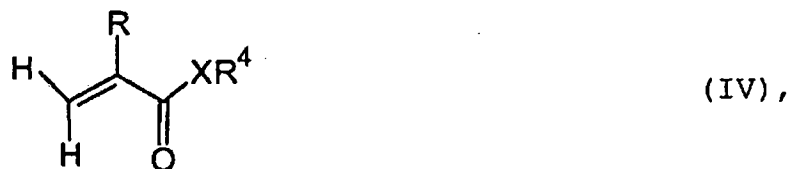
[0066] 富马酸和富马酸衍生物例如,富马酸单酯、富马酸二酯和富马酸酐。

[0067] 根据一个特定的实施方案,可以更尤其使用分散单体,它们不同于式(III)的单体。

[0068] 分散单体自长时间以来就用于润滑油中聚合物型添加剂的官能化,并因此是本

领域技术人员已知的(参见 R.M.Mortier, S.T.Orszulik(编者): "Chemistry and Technology of Lubricants" (润滑剂化学与技术), Blackie Academic & Professional, London, 第二版, 1997)。适宜地, 尤其可使用式 (IV) 的杂环乙烯基化合物和 / 或烯属不饱和和极性酯化合物或酰胺化合物作为分散单体

[0069]



[0070] 其中 R 表示氢或甲基, X 表示氧、硫或式 -NH- 或 -NR^a- 的氨基, 其中 R^a 代表含 1-10, 优选 1-4 个碳原子的烷基, R⁴ 表示含 2-50, 更尤其是 2-30, 优选 2-20 个碳原子并含至少一个, 优选至少两个杂原子的基团。

[0071] 式 (IV) 的分散单体的实例尤其包括 (甲基) 丙烯酸氨烷基酯、氨基烷基 (甲基) 丙烯酰胺、(甲基) 丙烯酸羟烷基酯、杂环 (甲基) 丙烯酸酯和 / 或含羰基的 (甲基) 丙烯酸酯。

[0072] (甲基) 丙烯酸羟烷基酯尤其包括

[0073] (甲基) 丙烯酸 2-羟丙酯、(甲基) 丙烯酸 3,4-二羟基丁酯、(甲基) 丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基) 丙烯酸 3-羟丙酯、2,5-二甲基-1,6-己二醇 (甲基) 丙烯酸酯和 1,10-癸二醇 (甲基) 丙烯酸酯。

[0074] 含羰基的 (甲基) 丙烯酸酯包括, 例如,

[0075] (甲基) 丙烯酸 2-羧基乙酯、(甲基) 丙烯酸羧基甲酯、N-(甲基丙烯酰氧基) 甲酰胺、丙酮基 (甲基) 丙烯酸酯、琥珀酸单-2-(甲基) 丙烯酰氧基乙酯、N-(甲基) 丙烯酰基吗啉、N-(甲基) 丙烯酰基-2-吡咯烷酮、N-(2-(甲基) 丙烯酰氧基乙基)-2-吡咯烷酮、N-(3-(甲基) 丙烯酰氧基丙基)-2-吡咯烷酮、N-(2-(甲基) 丙烯酰氧基十五烷基)-2-吡咯烷酮、N-(3-(甲基) 丙烯酰氧基十七烷基)-2-吡咯烷酮和 N-(2-(甲基) 丙烯酰氧基乙基) 亚乙基脲、(甲基) 丙烯酸 2-乙酰乙酰氧基乙酯。

[0076] 杂环 (甲基) 丙烯酸酯尤其包括 (甲基) 丙烯酸 2-(1-咪唑基) 乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-咪唑烷基乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-(4-吗啉基) 乙酯、1-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-2-吡咯烷酮、N-甲基丙烯酰基吗啉、N-甲基丙烯酰基-2-吡咯烷酮、N-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-2-吡咯烷酮、N-(3-甲基丙烯酰氧基丙基)-2-吡咯烷酮。

[0077] (甲基) 丙烯酸氨烷基酯更尤其包括

[0078] (甲基) 丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯、(甲基) 丙烯酸 N,N-二甲氨基丙酯、(甲基) 丙烯酸 N,N-二乙基氨基戊酯、(甲基) 丙烯酸 N,N-二丁基氨基十六烷基酯。

[0079] 还可以使用氨基烷基 (甲基) 丙烯酰胺作为分散单体, 例如 N,N-二甲氨基丙基 (甲基) 丙烯酰胺。

[0080] 另外, 可以使用含磷、含硼和 / 或含硅的 (甲基) 丙烯酸酯作为分散单体, 例如 (甲基) 丙烯酸 2-(二甲基磷酸基) 丙酯、(甲基) 丙烯酸 2-(亚乙基亚磷酸基) 丙酯、(甲基) 丙烯酸二甲基膦基甲酯、(甲基) 丙烯酸二甲基膦酰基乙酯、(甲基) 丙烯酰基膦酸二乙基酯、(甲基) 丙烯酰基膦酸二丙基酯、(甲基) 丙烯酸 2-(二丁基膦酰基) 乙酯、2,3-亚丁

基(甲基)丙烯酰基乙基硼酸酯、甲基二乙氧基(甲基)丙烯酰基乙氧基硅烷、(甲基)丙烯酸二乙基磷酸基乙酯。

[0081] 优选的杂环乙烯基化合物尤其包括 2- 乙烯基吡啶、3- 乙烯基吡啶、4- 乙烯基吡啶、2- 甲基 -5- 乙烯基吡啶、3- 乙基 -4- 乙烯基吡啶、2,3- 二甲基 -5- 乙烯基吡啶、乙烯基嘧啶、乙烯基哌啶、9- 乙烯基咪唑、3- 乙烯基咪唑、4- 乙烯基咪唑、1- 乙烯基咪唑、N- 乙烯基咪唑、2- 甲基 -1- 乙烯基咪唑、N- 乙烯基吡咯烷酮、2- 乙烯基吡咯烷酮、N- 乙烯基吡咯烷、3- 乙烯基吡咯烷、N- 乙烯基己内酰胺、N- 乙烯基丁内酰胺、乙烯基氧杂环戊烷、乙烯基呋喃、乙烯基噻吩、乙烯基硫杂环戊烷、乙烯基噻唑和氢化乙烯基噻唑、乙烯基噁唑和氢化乙烯基噁唑。

[0082] 尤其优选的分散单体更尤其包括包含至少一个氮原子的烯属不饱和化合物,其中这些化合物尤其优选选自上文所述杂环乙烯基化合物和 / 或(甲基)丙烯酸氨基酯、氨基烷基(甲基)丙烯酰胺和 / 或杂环(甲基)丙烯酸酯。

[0083] 上述烯属不饱和单体可单独地或作为混合物形式使用。另外,可以改变主链聚合期间的单体组成,以便获得限定的结构,例如嵌段共聚物或接枝聚合物。

[0084] 尤其令人感兴趣的是这样的(甲基)丙烯酸酯聚合物,其优选具有 5000-1 000 000g/mol,更优选 10 000-200 000g/mol,非常优选 40 000-100 000g/mol 的重均分子量 M_w 。

[0085] (甲基)丙烯酸酯聚合物的数均分子量 M_n 可以优选在 5000-800 000g/mol,更优选 8000-200 000g/mol,非常优选 30 000-100 000g/mol 的范围内。

[0086] 另外,适宜的是多分散指数 M_w/M_n 在 1-5,更优选 2.5-4.5 的范围内的(甲基)丙烯酸酯聚合物。可以通过已知的方法,例如凝胶渗透色谱(GPC)测定数均和重均分子量。这种方法详细描述在于 2006 年 8 月 4 日向欧洲专利局提交的具有申请号 PCT/EP2006/065060 的 WO 2007/025837 和于 2006 年 4 月 7 日向欧洲专利局提交的具有申请号 PCT/EP2007/003213 的 WO 2007/03238 中,其中详述的用于测定分子量的方法出于公开目的结合到本申请中。

[0087] 本发明的梳形聚合物可以按各种方法制备。一种优选的方法是所提及的单体的本身已知的自由基共聚。

[0088] 因此,这些聚合物可以更尤其是通过自由基聚合,以及相关的受控自由基聚合方法,例如 ATRP(=原子转移自由基聚合)、NMP(氮氧调控聚合)或 RAFT(=可逆加成断裂链转移)获得。

[0089] 尤其在 Ullmanns' s Encyclopedia of Industrial Chemistry,第六版中描述了常规自由基聚合。为此,一般使用聚合引发剂以及,任选地,链转移剂。

[0090] 可以使用的引发剂尤其包括本领域中公知的偶氮引发剂,例如 AIBN 和 1,1- 偶氮双环己烷腈,以及过氧化物,例如过氧化甲基乙基酮、过氧化乙酰丙酮、过氧化二月桂基、过氧化 -2- 乙基己酸叔丁酯、酮过氧化物、过氧辛酸叔丁酯、过氧化甲基异丁基酮、过氧化环己酮、过氧化二苯甲酰、过苯甲酸叔丁酯、过氧异丙基碳酸叔丁酯、2,5- 双(2- 乙基己酰基-过氧)-2,5- 二甲基己烷、过氧 -2- 乙基己酸叔丁酯、过氧 -3,5,5- 三甲基己酸叔丁酯、过氧化二枯基、1,1- 双(叔丁基过氧)环己烷、1,1- 双(叔丁基过氧)-3,3,5- 三甲基环己烷、氢过氧化枯基、氢过氧化叔丁基、双(4- 叔丁基环己基)过氧二碳酸酯,两种或更多种上述化合物彼此间的混合物,以及上述化合物与没有提及但同样可以形成自由基的化合物的

混合物。特别适合作为链转移剂的是油溶性硫醇例如,正十二烷基硫醇或 2- 巯基乙醇或选自萜烯类别的链转移剂,例如萜品油烯。

[0091] ATRP 方法本身是已知的。据信,这种方法是“活性”自由基聚合,但不意由对机理的说明进行任何限制。在这种方法中,使过渡金属化合物与具有可转移的原子团的化合物进行反应。在此,可转移的原子团被转移至过渡金属化合物上,由此将金属氧化。在这种反应中,形成自由基,其加成到烯属基团上。然而,所述原子团转移到过渡金属化合物上是可逆的,使得所述原子团转移回生长中的聚合物链上,从而形成受控的聚合体系。相应地,可以控制聚合物的结构、分子量和分子量分布。

[0092] 这种反应控制例如由 J-S. Wang 等人在 J. Am. Chem. Soc., 第 117 卷,第 5614-5615 页 (1995) 中,和由 Matyjaszewski 在 Macromolecules, 第 28 卷,第 7901-7910 页 (1995) 中进行了描述。另外,专利申请 WO 96/30421、WO 97/47661、WO 97/18247、WO 98/40415 和 WO 99/10387 公开了上面说明的 ATRP 的变型。

[0093] 另外,本发明的聚合物还可以例如通过 RAFT 方法获得。这种方法详细地给出在例如,WO 98/01478 和 WO 2004/083169 中。

[0094] 所述聚合可以在常压下、负压下或超压下进行。聚合温度也不是决定性的。然而,一般而言,它在 -20℃ 至 200℃,优选 50℃ 至 150℃,更优选 80℃ 至 130℃ 的范围内。

[0095] 聚合可以在有或者没有溶剂的情况下进行。术语“溶剂”这里应当广义理解。根据所使用的单体的极性选择溶剂,其中酯油是特别优选的。酯油更尤其包括衍生自羧酸和 / 或磷酸的酯化合物。

[0096] 衍生自磷化合物的酯油尤其包括烷基芳基磷酸酯;三烷基磷酸酯,例如磷酸三丁酯或磷酸三-2-乙基己酯;磷酸三芳基酯,例如混合异丙基苯基磷酸酯、混合叔丁基苯基磷酸酯、磷酸三(二甲苯基)酯或磷酸三甲苯酯。可以用作溶剂的其它类别的有机磷化合物包括膦酸酯和次膦酸酯,它们可以包含烷基和 / 或芳基取代基。二烷基膦酸酯,例如膦酸二-2-乙基己酯;烷基次膦酸酯,例如次膦酸二-2-乙基己酯,可以用作基础油。优选的烷基包括含 1-10 个碳原子的直链或支链碳链。至于芳基,优选含 6-10 个碳原子的基团,它们包含 6-10 个碳原子,其中这些可以被烷基取代。

[0097] 还可以使用基于羧酸酯的溶剂。通常,这些羧酸酯是由醇,例如一元或多元醇和羧酸,例如一元羧酸或多元羧酸形成的反应产物。在这方面,还可以使用羧酸偏酯。

[0098] 羧酸酯可以具有式 R-COO-R 的羧酸酯基,其中 R 独立地是含 1-40 个碳原子的基团。优选的酯化合物含有至少两个酯基。这些化合物可以基于具有至少两个酸基的多元羧酸和 / 或具有至少两个羟基的多元醇。

[0099] 优选的多元羧酸基团可以包含 2-40,优选 4-24,更优选 4-12 个碳原子。适宜的多元羧酸酯是,例如,己二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸和 / 或十二烷酸的酯。多元羧酸酯的醇组分优选包含 1-20,更优选 2-10 个碳原子。

[0100] 用于制备上述酯的适宜的醇的实例是甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一烷醇和十二烷醇。

[0101] 根据一个优选的实施方案,使用衍生自多元羧酸和正好具有一个羟基的醇的化合物。这些化合物的实例尤其在 Ullmanns **Encyclopädie** der Technischen Chemie, 第三版,第 15 卷,第 287-292 页,Urban & Schwarzenber (1964) 中给出。

[0102] 用于制备具有至少两个酯基的酯化合物的适宜的多元醇通常含有 2-40, 优选 4-22 个碳原子。实例是新戊二醇、二乙二醇、二丙二醇、2,2-二甲基-3-羟丙基 2',2'-二甲基-3'-羟基丙酸酯、甘油、三羟甲基乙烷、三甲醇丙烷、三羟甲基壬烷、二(三羟甲基)丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、甘露糖醇和二期戊四醇。所述聚酯的羧酸组分可以含有 1-40, 优选 2-24 个碳原子。实例是直链或支链饱和羧酸, 例如甲酸、乙酸、丙酸、辛酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、月桂酸、十三烷酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、十九烷酸、花生酸、山萘酸、异肉豆蔻酸、异棕榈酸、异硬脂酸、2,2-二甲基丁酸、2,2-二甲基戊酸、2,2-二甲基辛酸、2-乙基-2,3,3-三甲基丁酸、2,2,3,4-四甲基戊酸、2,5,5-三甲基-2-叔丁基己酸、2,3,3-三甲基-2-乙基丁酸、2,3-二甲基-2-异丙基丁酸、2-乙基己酸、3,5,5-三甲基己酸; 直链或支链不饱和羧酸, 例如亚油酸、亚麻酸、9-十八碳烯酸、十一碳烯酸、反油酸、二十碳五烯酸、芥酸、巴西烯酸和油酸。这些酸可以以许多纯度在商业上获得。例如, 同样可以使用脂肪酸混合物, 例如妥尔油脂肪酸。

[0103] 尤其优选的具有至少两个酯基的酯化合物尤其包括己二酸二异壬酯、新戊二醇妥尔酸酯、新戊二醇二油酸酯、丙二醇妥尔酸酯、丙二醇二油酸酯、二乙二醇妥尔酸酯和二乙二醇二油酸酯。所谓的妥尔酸酯在此是指衍生自妥尔油脂肪酸混合物的酯。

[0104] 这些化合物中许多可以商业上从 BASF 以商品名®Plastomoll DNA, 从 Inolex Chemical Co. 以商品名®Lexolube 2G-214, 从 Cognis Corp. 以商品名®ProEco 2965, 从 Uniqema Corp. 以商品名®Priolube 1430 和®Priolube 1446, 和从 Georgia Pacific 以商品名®Xtolube 1301 和®Xtolube 1320 获得。

[0105] 待用于以自由基共聚制备本发明的聚合物的单体通常可商购。

[0106] 本发明的(甲基)丙烯酸酯聚合物尤其用于改进润滑油配方的粘度指数, 该润滑油配方更尤其是基于极性基础油。极性基础油通常包含具有极性基团, 更尤其是酯基和/或醚基的化合物。

[0107] 这些极性基础油尤其包括有机酯, 例如羧酸的二酯和多酯, 例如己二酸酯, 磷酸酯, 聚亚烷基二醇, 聚醚和硅油。

[0108] 优选的极性基础油更尤其包括上文所述的酯油, 其优选包含含磷的酯和/或羧酸酯。还可以使用可通过(甲基)丙烯酸酯的聚合获得的酯油。它们尤其包括 EP-0 471 266 A1 中给出的合成油; 其中于 91 年 8 月 5 日向欧洲专利局提交的具有申请号 EP 91113123.3 的 EP-0 471 266 A1 中给出的基于(甲基)丙烯酸酯的油为了公开目的通过参考结合到本申请中。这些油可以品名®Viscibase 从 Evonik RohMax GmbH 商购。

[0109] 尤其令人惊讶地, 本发明(甲基)丙烯酸酯聚合物可以用于改进聚亚烷基二醇的粘度特性。聚亚烷基二醇是本领域已知的, 其中这些聚醚一般可以通过环氧烷烃(环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷等)采用引发剂例如醇的阴离子开环聚合获得(Ullmann Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第五版, VCH, ISBN 3-527-20100-9)。用作环氧烷烃的这种阴离子聚合的催化剂在此一般是碱金属氢氧化物, 例如氢氧化钾或氢氧化钠。

[0110] 这些聚亚烷基二醇作为配制润滑剂的基础油的应用和要求例如描述在 FDA 规章 21 CFR 178.3910(用于制造金属制品的表面润滑剂)或 21 CFR 173.340, 21 CFR 178.3570(具有偶然食品接触的润滑剂)中。聚亚烷基二醇基础油经由它们的粘度, 它们的平均摩尔质量和摩尔质量分布, 和结合入的环氧烷烃单体的比例表征。

[0111] 对于聚亚烷基二醇作为润滑剂基础油的应用,粘度是决定性的标准。因此,润滑剂的基础油被划分为所谓的 ISO VG 类别(根据 DIN 51519 的粘度类别)。

[0112] 根据本发明,可以使用多亚烷基均聚物,更尤其是聚乙二醇、聚丙二醇和/或聚丁二醇,或多亚烷基共聚物,更尤其是含乙二醇、丙二醇和/或丁二醇单元的共聚物。在这方面,不但可以使用无规共聚物而且可以使用嵌段共聚物。

[0113] 优选的聚亚烷基二醇的数均分子量优选在 200-4000g/mol,更优选 350-2000g/mol 的范围内。这些数值可以例如通过 GPC 或在低分子量情况下经由蒸气压渗透测定。

[0114] 可以特别用于润滑油配方的聚亚烷基二醇的更多细节更具体地描述在 Rudnik, L. R., Shubkin, R. L., Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids, 第二版, 1999, 第 6 章, 和 Mang, Th., Dresel W., Lubricants and Lubrication, 第二版, 2007, 第 5.3 章节中, 在此这一出版物为了公开目的通过参考结合到本申请中。

[0115] 作为润滑油(基础油), 可以尤其使用具有根据 ASTM 445 在 40℃ 测量的 $3\text{mm}^2/\text{s}$ - $400\text{mm}^2/\text{s}$, 尤其优选 $5\text{mm}^2/\text{s}$ - $350\text{mm}^2/\text{s}$ 的粘度的油。

[0116] 这些基础油还可以作为混合物形式使用并经常可商购获得。例如, 上述聚亚烷基二醇可尤其从 Clariant、Dow 以品名®Synalox 和从 Klüber Lubrication 以品名®Klübersynth 获得。

[0117] (甲基)丙烯酸酯聚合物在润滑油组合物中的浓度优选在 0.1 重量%-40 重量%, 更优选 1 重量%-30 重量%, 非常优选 2 重量%-25 重量%, 特别优选 5 重量%-20 重量% 的范围内, 基于所述组合物的总重量。

[0118] 除上述组分之外, 润滑油组合物还可以包含其它添加剂和助剂。这些添加剂尤其包括 DI 添加剂(分散剂、清净剂、消泡剂、腐蚀抑制剂、抗氧化剂、抗磨和极压添加剂、摩擦系数改进剂)和/或染料。

[0119] 优选的润滑油组合物具有根据 ASTM D 445 在 40℃ 下测量的 $10\text{--}500\text{mm}^2/\text{s}$, 更优选 $22\text{--}200\text{mm}^2/\text{s}$ 的粘度 KV_{40} 。在 100℃ 下测量的运动粘度 KV_{100} 优选是至少 $6.5\text{mm}^2/\text{s}$, 更优选至少 $7.5\text{mm}^2/\text{s}$, 非常优选至少 $8.0\text{mm}^2/\text{s}$ 。

[0120] 根据本发明的一个特定的方面, 优选的润滑油组合物具有 100-400, 更优选 150-350, 非常优选 175-275 的根据 ASTM D 2270 测定的粘度指数。

[0121] 本发明润滑油组合物可以特别用作变速器油、发动机油或液压油。更尤其是当本发明润滑剂用于手动、手动自动一体、双离合或直接换档变速器(DSG)、自动和无级变速器(连续可变变速器, CVC) 中时, 可以获得令人意外的优点。另外, 本发明润滑剂可以更尤其用于分动箱变速器和车轴或差速传动系统。

具体实施方式

[0122] 在下文中, 将借助实施例和对比实施例说明本发明, 但不意于由此进行任何限制。以百分比给出的数据是基于重量, 除非另有规定。

[0123] 简称

[0124] DPMA = 十二烷基-十五烷基甲基丙烯酸酯(由 Shell 的®Neodol 25E 制备)

[0125] LIMA = 十二烷基-十五烷基甲基丙烯酸酯(由 Sasol 的®LIAL 125 制备)

[0126] MMA = 甲基丙烯酸甲酯

[0127] ETGMA = 甲基丙烯酸 2-[2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基]乙酯

[0128] NVP = N-乙烯基-2-吡咯烷酮

[0129] MAS = 甲基丙烯酸

[0130] DMAPMA = 甲基丙烯酸 3-二甲氨基丙酯

[0131] DMAEMA = 甲基丙烯酸 2-二甲氨基乙酯

[0132] MOEMA = 甲基丙烯酸 2-(4-吗啉基)乙酯

[0133] OEMA = 甲基丙烯酸 2-(3-噁唑烷基)乙酯

[0134] 碳黑斑点试验的操作：

[0135] 为测定所得聚合物在相应的油中的分散效果，进行如例如由 A. Schilling 在 "Les Huiles pour Moteurs et le Graissage des Moteurs"，第 1 卷，1962，第 89 页以及后续页中以略微改良的形式描述的那样的斑点试验。为此，将 1.5g 碳黑（灯黑；Degussa Spezialschwarz 4）、50g 配方、然后 275 钢球（ $d = 2\text{mm}$ ）置于 150ml 特氟隆烧杯中。使用 Red Devil 5400 漆混合器振摇所制备的样品 15 分钟，然后将其滤过快速筛（ $280\ \mu\text{m}$ ）。然后，将 $20\ \mu\text{l}$ 每种分散溶液作为斑点施加到滤纸上（ 589^2 ，白色带，无灰分， $d = 90\text{mm}$ ）。在干燥箱中在 80°C 下 1 小时储存后，评价样品。为了评价目的，测量碳黑斑点的直径 d_1 和围绕其的油斑的直径 d_2 并给出其比例，以 % 为单位（评价 = $d_1/d_2 \times 100\%$ ）。评价越高，即周围的油斑相对于碳黑斑点的直径越小，分散效果越好。进行所述的程序两次。

[0136] 斑点试验的总体评价作为两个单独试验之和得出。具有差的碳黑分散的产物因此得到比具有好的碳黑分散效果的那些产物低的值。

[0137] 实施例 1-10

[0138] 向具有军刀式搅拌器、冷凝器、具有 PT100 的温度调节器、进料泵和 N_2 进料管线的 2L 反应烧瓶中称重加入 49.3g 单体混合物，其组成在表 1 中给出，和 444.0g[®]Plastomoll DNA（己二酸二异壬酯；可以从 BASF 获得）。将该设备惰性化和加热到 100°C 。另外，制备单体/引发剂混合物，其含 506.7g 单体混合物，该单体混合物的组成在表 1 中给出，和 9.4g 过 2-乙基己酸叔丁酯。在反应烧瓶中的混合物达到 100°C 的温度后，添加 1.68g 过 2-乙基己酸叔丁酯，同时通过泵开始单体/引发剂混合物的进料。在 210 分钟的期间内在 100°C 下以均匀速率添加。在该进料结束后 2 小时再次添加 1.1g 过 2-乙基己酸叔丁酯并在 100°C 下再搅拌 2 小时。这获得具有 55.6% 的浓度的透明溶液。所述聚合物通过 GPC 获得的重均摩尔质量同样在表 1 中给出。

[0139] 表 1

[0140]

	LIMA [%]	MMA [%]	ETGMA [%]	DMAPMA [%]	DMAEMA [%]	MOEMA [%]	OEMA [%]	Mw (GPC)
实施例 1	45.0	25.0	30.0	-	-	-	-	69 800
实施例 2	35.0	25.0	40.0	-	-	-	-	77 500
实施例 3	15.0	25.0	60.0	-	-	-	-	77 800
实施例 4	41.5	25.0	30.0	3.5	-	-	-	69 800
实施例 5	41.5	25.0	30.0	-	3.5	-	-	61 200
实施例 6	41.5	25.0	30.0	-	-	3.5	-	60 400
实施例 7	41.5	25.0	30.0	-	-	-	3.5	78 200
实施例 8	41.5	25.0	33.5	-	-	-	-	79 000
实施例 9	35.0	5.0	60.0	-	-	-	-	83 900
实施例 10	65.0	5.0	30.0	-	-	-	-	67 000

[0141] 实施例 11 和对比实施例 1-4

[0142] 向具有军刀式搅拌器、冷凝器、具有 PT100 的温度调节器、进料泵和 N₂ 进料管线的 2L 反应烧瓶中加入 49.3g 单体混合物,其组成在表 2 中给出,和 444.0g Plastomoll DNA。将该设备惰性化和加热到 100℃。另外,制备单体 / 引发剂混合物,其含 506.7g 单体混合物,该单体混合物的组成在表 2 中给出,和 9.4g 过 2- 乙基己酸叔丁酯。在反应烧瓶中的混合物达到 100℃ 的温度后,添加 1.68g 过 2- 乙基己酸叔丁酯,同时通过泵开始单体 / 引发剂混合物的进料。在 210 分钟的期间内在 100℃ 下以均匀速率添加。在该进料结束后 2 小时再次添加 1.1g 过 2- 乙基己酸叔丁酯并在 100℃ 下再搅拌 2 小时。这获得具有 55.6% 的浓度的透明溶液。将这一溶液与 17.8g NVP 和 14.2g Plastomoll DNA 掺混,并加热到 130℃。当达到所述温度后,添加 1.4g 过苯甲酸叔丁酯。之后 1、2 和 3 小时再次添加 0.72g 过苯甲酸叔丁酯。在引发剂的最后加料后,在 130℃ 下再搅拌 2 小时。这获得具有 55.6% 的浓度的透明溶液。根据 Brookfield 方法获得的粘度 (BV100) 同样在表 2 中给出。

[0143] 表 2 :

[0144]

	DPMA [%]	MMA [%]	ETGMA [%]	NVP [%]	MAS	苯乙烯	BV 100 [mm ² /s]
实施例 11	53.3	24.2	19.4	3.1	-	-	702
对比实施例 1	72.7	24.2	-	3.1	-	-	520
对比实施例 2	69.8	24.2	-	3.1	2.9	-	1454
对比实施例 3	67.8	24.2	-	3.1	4.9	-	5940
对比实施例 4	63.0	24.2	-	3.1	-	9.7	865

[0145] 应用实施例

[0146] 在聚亚烷基二醇中研究通过所述聚合物导致的粘度指数改进,其中使用低粘度多亚烷基油 (PAG 1:得自 Dow Chemicals 的 UCON 50-HB-55) 和高粘度多亚烷基油 (PAG 2:得自 Shell 的 SINALOX 50-S220)。所获得的结果在表 3 和 4 中给出。将配方调节到大约 8mm²/

s 的 100℃粘度 (ASTM D445)。测定典型的配方变量 KV40 (ASTM D445) 和粘度指数 VI (ASTM 2270) ;所获得的值可以从表 2 取得。

[0147] 表 3 :PAG 1 的添加剂添加

[0148]

根据如下的聚合物	聚合物的添加 量, %	KV100 [mm ² /s]	KV40 [mm ² /s]	VI
	-	2.338	8.318	92
实施例 1	21.1	8.075	30.81	254
实施例 2	20.0	7.993	31.09	247
实施例 3	20.0	7.916	29.58	285
实施例 4	20.3	8.118	31.24	252
实施例 5	22.0	8.027	31.21	248
实施例 6	22.4	7.990	31.07	247
实施例 7	20.9	8.238	31.99	250
实施例 8	20.5	8.082	31.12	251
实施例 9	23.0	8.059	30.52	257
实施例 10	26.3	7.957	30.3	254
实施例 11	16.0	7.965	29.38	264
对比实施例 1	不可溶			
对比实施例 2	不可溶			
对比实施例 3	不可溶			
对比实施例 4	不可溶			

[0149] 实施例 1、9 和 10 的对比表明,通过使用甲基丙烯酸甲酯能够改进聚合物的增稠效果,使得为了调节基础油到特定的粘度而需要较小量的聚合物。本发明数据是特别令人意外的,因为仅仅通过使用甲基丙烯酸提高聚合物的极性不足以提供可以用于达到在极性基础油中粘度指数方面的改进的添加剂。

[0150] 表 4 :PAG 2 的添加剂添加

[0151]

根据如下的 聚合物	聚合物的添加量, %	KV100 [mm ² /s]	KV40 [mm ² /s]	VI
-	-	52.0	312.8	232
实施例 3	10.0	65.9	398.5	241
实施例 3	15.0	72.5	445.3	243

[0152] 从表 3 和 4 得知,利用所述可溶 PAMA 将 PAG 进行添加剂添加可以显著地提高 PAG 的粘度指数。由于借此在提高的温度下减少的粘度下降,所以 PAG 在润滑剂应用中的温度使用范围可以显著地扩宽。

[0153] 另外,进行上述碳黑斑点试验。

[0154] 表 5 示出了在分散性 VII(实施例 4-7 和 11) 和两种非分散性 VII(实施例 1 和 8) 的实验室分散试验后的评价。依据表 3 中给出的配方进行实验。根据实施例 4-7 和 11 的聚合物令人惊奇地显示非常有效地分散碳黑的性能。这不但在斑点试验中的总体更高的总体评价中,而且在油的粘度的显著减少的碳黑引起的上升中明显看出。

[0155] 表 5 :碳黑分散的结果

[0156]

根据如下的 聚合物	第一斑点的评价 [%]	第二斑点的评 价 [%]	总体评价 [%]	KV 100℃ [mm ² /s] ASTM D445
实施例 1	24.7	23.4	24.1	79.27
实施例 4	83.9	86.5	85.2	15.59
实施例 5	76.7	77.9	77.3	20.93
实施例 6	43.9	45.3	44.6	35.40
实施例 7	86.1	85.1	85.6	33.24
实施例 8	24.1	22.6	23.4	70.70
实施例 11	64.5	65.3	64.9	25.84