



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111630141 B

(45) 授权公告日 2022.07.19

(21) 申请号 201980009859.X

(22) 申请日 2019.01.22

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111630141 A

(43) 申请公布日 2020.09.04

(30) 优先权数据

18152969.4 2018.01.23 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.07.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2019/051516 2019.01.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/145307 EN 2019.08.01

(73) 专利权人 赢创运营有限公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 S·威博 S·斯拉克 D·奈斯

R·沃肯斯 R·贾斯特尔

G·施米特 M·哈格曼

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

有限公司 11038

专利代理人 焰霞

(54) 发明名称

聚合物-无机纳米粒子组合物、其制造方法  
和其作为润滑剂添加剂的用途

(57) 摘要

本发明涉及聚合物-无机纳米粒子组合物及其制备方法。本发明还涉及包含这些聚合物-无机纳米粒子组合物的添加剂和润滑剂组合物，以及涉及这些聚合物-无机纳米粒子组合物在润滑油剂制剂中用于改进摩擦学性能，特别是用于改进在金属部件上的抗摩擦性能的用途。

(51) Int.Cl.

C10M 161/00 (2006.01)

C10M 171/06 (2006.01)

C08F 292/00 (2006.01)

C08F 290/04 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103003400 A, 2013.03.27

US 2011319305 A1, 2011.12.29

US 2012070647 A1, 2012.03.22

CN 105112124 A, 2015.12.02

CN 102533394 A, 2012.07.04

Pollanen, Maija 等. Influence of carbon nanotube-polymeric compatibilizer masterbatches on morphological, thermal, mechanical, and tribological properties of polyethylene.《composites science and technology》.2011, 第71卷(第10期), 第1353-1360页.

程铁峰.聚合物、有机-无机复合纳米微粒的制备、表征及摩擦学行为研究.《中国优秀硕士论文全文数据库 工程科技I辑》.2004, 全文.

审查员 闫鎏卿

权利要求书3页 说明书24页 附图1页

1. 聚合物-无机纳米粒子组合物,其通过研磨以下混合物获得,所述混合物包含一种或多种纳米粒子化合物(A)和一种或多种聚合物化合物(B),

(A) 其中所述一种或多种纳米粒子化合物选自

-金属氧化物纳米粒子、金属氮化物纳米粒子、金属碳化物纳米粒子和它们的混合物;或

-氧化的金属氮化物纳米粒子、氧化的金属碳化物纳米粒子和它们的混合物;或

-非金属氧化物纳米粒子,或

-多层或单层碳质结构,多壁或单壁纳米管,碳富勒烯,石墨烯,炭黑,石墨,和它们的混合物;或

-前述纳米粒子化合物的混合物;

和

(B) 其中所述一种或多种聚合物化合物通过聚合以下单体组合物获得,所述单体组合物包含:

a) 一种或多种官能单体,其选自:

a1) (甲基)丙烯酸羟烷基酯;

a2) (甲基)丙烯酸氨基烷基酯和氨基烷基(甲基)丙烯酰胺;

a3) (甲基)丙烯酸的腈和其它含氮的(甲基)丙烯酸酯;

a4) (甲基)丙烯酸芳基酯,其中在每种情况下丙烯酰基残基是未取代的或被取代最高至四次;

a5) 含羰基的(甲基)丙烯酸酯;

a6) 醚醇的(甲基)丙烯酸酯;

a7) 卤代醇的(甲基)丙烯酸酯;

a8) (甲基)丙烯酸环氧烷基酯;

a9) 含磷、含硼和/或含硅的(甲基)丙烯酸酯;

a10) 含硫的(甲基)丙烯酸酯;

a11) 杂环(甲基)丙烯酸酯;

a12) 马来酸和马来酸衍生物;

a13) 富马酸和富马酸衍生物;

a14) 卤乙烯;

a15) 乙烯基酯;

a16) 含有芳族基团的乙烯基单体;

a17) 杂环乙烯基化合物;

a18) 乙烯基和异戊二烯基醚;

a19) 甲基丙烯酸和丙烯酸;

和

c) 基于所述单体组合物的总重量计20至80重量%的由一种或多种(甲基)丙烯酸的酯和一种或多种具有500至10,000g/mol的数均分子量( $M_n$ )的羟基化的氢化聚丁二烯形成的反应产物,

和其中所述一种或多种纳米粒子化合物(A)与所述一种或多种聚合物化合物(B)的重

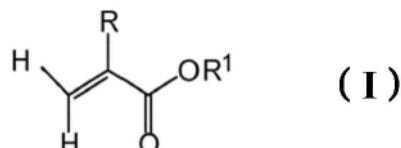
量比例为20:1至1:5。

2. 根据权利要求1的聚合物-无机纳米粒子组合物,其中所述一种或多种酯c) 中的至少一种的羟基化的氢化聚丁二烯具有1,500至2,100g/mol的数均分子量( $M_n$ )。

3. 根据权利要求1或2的聚合物-无机纳米粒子组合物,其中所述单体组合物进一步包含作为组分b) 的一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯单体,其中所述一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯单体的每个烷基基团独立地是直链、环状或支化的,并且包含1至40个碳原子。

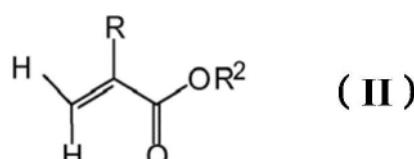
4. 根据权利要求3的聚合物-无机纳米粒子组合物,其中具有包含1至40个碳原子的直链、环状或支化的烷基基团的所述(甲基)丙烯酸烷基酯单体中的一种或多种独立地是

b1) 式(I)的化合物:



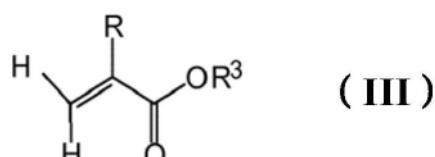
其中R是氢或甲基,R<sup>1</sup>意思是指具有1至8个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基,或

b2) 式(II)的化合物:



其中R是氢或甲基,R<sup>2</sup>意思是指具有9至15个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基,或

b3) 式(III)的化合物:



其中R是氢或甲基,R<sup>3</sup>意思是指具有16至40个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基。

5. 根据权利要求1或2的聚合物-无机纳米粒子组合物,其中所述一种或多种聚合物化合物(B)通过聚合以下单体组合物获得,所述单体组合物包含组分a) 和c) 且任选包含组分b),和其中所述一种或多种聚合物化合物(B)具有的重均分子量( $M_w$ )为10,000至1,000,000g/mol。

6. 根据权利要求1或2的聚合物-无机纳米粒子组合物,其中所述一种或多种纳米粒子化合物(A)与所述一种或多种聚合物化合物(B)的重量比例为10:1至1:2。

7. 根据权利要求4的聚合物-无机纳米粒子组合物,其中所述一种或多种聚合物化合物(B)通过聚合以下单体组合物获得,所述单体组合物包含:

a2) 基于所述一种或多种聚合物化合物(B)计0.5至5重量%的氨基烷基(甲基)丙烯酰胺作为第一组分a);

a16) 基于所述一种或多种聚合物化合物(B)计5至20重量%的含有芳族基团的乙烯基单体作为第二组分a);

b1) 基于所述一种或多种聚合物化合物(B)计25至60重量%的式(I)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体作为第一组分b);

b2) 基于所述一种或多种聚合物化合物(B)计1至10重量%的式(II)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体作为第二组分b) ;和

c) 基于所述一种或多种聚合物化合物(B)计25至60重量%的以下物质作为组分c) : (甲基)丙烯酸与具有500至10,000g/mol的数均分子量( $M_n$ )的羟基化的氢化聚丁二烯的酯;

其中所述单体组合物的所有单体的量总计为100重量%。

8. 根据权利要求1或2的聚合物-无机纳米粒子组合物,其中所述纳米粒子化合物(A)包含六方氮化硼(hBN)纳米粒子。

9. 制造如在权利要求1至8的任一项中限定的聚合物-无机纳米粒子组合物的方法,该方法包括以下步骤:

(a) 提供一种或多种纳米粒子化合物(A) ;

(b) 提供一种或多种聚合物化合物(B) ;

(d) 将至少所述一种或多种纳米粒子化合物(A) 和所述一种或多种聚合物化合物(B) 合并以获得混合物;和

(e) 研磨所述混合物。

10. 根据权利要求9的方法,其中所述方法还包括步骤(c) :提供溶剂(C),并且在步骤(d)中,将至少所述一种或多种纳米粒子化合物(A)、所述一种或多种聚合物化合物(B) 和所述溶剂(C) 合并以获得混合物。

11. 根据权利要求1至8中任一项的聚合物-无机纳米粒子组合物用作润滑剂组合物的添加剂的用途。

12. 一种制剂,其包含:

(a) 基础油;和

(b) 根据权利要求1至8中任一项的聚合物-无机纳米粒子组合物。

13. 根据权利要求12的制剂,其中所述基础油选自API第I组基础油,API第II组基础油,API第III组基础油,API第IV组基础油和API第V组基础油或这些基础油中的一种或多种的混合物。

14. 根据权利要求12或13的制剂,其中所述制剂包含基于所述制剂的总重量计(i) 40至95重量%的基础油,和(ii) 5至60重量%的所述聚合物-无机纳米粒子组合物。

15. 根据权利要求12或13的制剂,其中所述制剂包含基于所述制剂的总重量计

(i) 50至99.99重量%的基础油,和(ii) 0.01至50重量%的所述聚合物-无机纳米粒子组合物。

## 聚合物-无机纳米粒子组合物、其制造方法和其作为润滑剂添加剂的用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物-无机纳米粒子组合物及其制备方法。本发明还涉及包含这些聚合物-无机纳米粒子组合物的添加剂和润滑剂组合物，以及涉及这些聚合物-无机纳米粒子组合物在油润滑剂制剂中用于改进摩擦学性能，特别是用于改进在金属部件上的抗摩擦性能的用途。

### 背景技术

[0002] 本发明涉及润滑领域。润滑剂是降低表面之间的摩擦的组合物。除了允许两个表面之间的运动自由度和降低表面的机械磨损外，润滑剂还可抑制表面的腐蚀和/或可抑制由于热或氧化导致的对表面的损坏。润滑剂组合物的实例包括但不限于发动机油、传动流体、齿轮油、工业润滑油、润滑油脂(grease)和金属加工油。

[0003] 润滑剂通常含有基础流体和可变量的添加剂。在润滑剂制剂中的一些添加剂用于降低接触点之间的摩擦和磨损，这对于正在被润滑的器件的能量效率和耐久性是重要的。

[0004] 近年来，在润滑剂制剂中使用固体无机纳米粒子方面已经有不断增长的兴趣。这些粒子尤其可用于实现边界润滑和使表面保持分开。研究已经表明添加纳米粒子可大大改进磨损和摩擦性能(Zhou等人，*Tribology Letters* 8, 213-218 (2000); Qiu等人，*J. Tribol.* 123 (3) 441-443 (2001))。

[0005] 然而，创建纳米粒子的稳定分散体是有问题的。大部分未经处理的无机纳米粒子，例如TiO<sub>2</sub>和SiO<sub>2</sub>，本质上是亲水的，并且因此在油或非极性环境中形成差的分散体。另外，粒子的差的分散和弱的力将粒子吸引在一起，导致附聚和粒子聚集体。这些聚集体将导致沉降，其对于所述制剂是不希望的和无效的。

[0006] 为了防止这种沉降和增强分散，已经采用数种技术。这些技术包括例如在油掺混物中使用分散剂结构部分。通过将分散剂结构部分添加到油制剂中，可改进纳米粒子的分散。分散剂或表面活性剂将具有可与粒子的表面相互作用的亲水部分和将有助于油分散的疏水尾部，由此形成胶束。使用分散剂的一个问题是必须存在分散剂与粒子的小心平衡，否则分散体将崩溃。存在于工作机器或部件中的热、能量和剪切力可容易打破这种平衡。所述平衡的破坏将导致粒子的沉降和附聚。另外，分散剂结构部分对于非极性环境的适用性不好。典型地，需要添加极性较大的基础流体，以便所述分散剂可以是相容的。随着向非极性更大的流体(第III组或第IV组油)的倾向增加，许多分散剂在含有这些油的油制剂中将不会很好地发挥作用。

[0007] DE2530002A1涉及一种改进固体润滑剂(尤其是二硫化钼)的润滑性能的方法。聚合物或官能有机或无机基团在固体上的化学和机械接枝是已知的。因此，根据Angew. Makromol. Chemie 28, 31 (1973)，聚合物接枝在各种固体填料上，从而以此方式改进了填料的性能。当然，聚合物也已经与固体混合用于多种应用。然而，固体润滑剂，并且

尤其是二硫化钼,尚未通过这些方法进行处理。缺点是,粒子在油 中的稳定性不充分和在摩擦学条件下分散体的应力稳定性低。所公开 的工艺过程处理不健康和气态的或至少非常易挥发的化合物并且在非 常复杂的工艺过程中。

[0008] US 2013/0005619 A1描述了为了减摩,在润滑剂制剂中使用纳米粒子(SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、氧化铝和氧化锡)。在这篇文献中,为了恰当地分散所述粒子,使用了一种常见的分散剂,聚异丁烯基琥珀酰亚胺。

[0009] US 2011/0118156使用陶瓷纳米粒子,具体地是具有特殊几何形状 的SiO<sub>2</sub>,用于降低磨损和摩擦。还表明了添加这些粒子有助于材料的 承载能力。为了分散所述粒子,基础油必须是极性的,例如水或极性 天然油,例如大豆或棕榈油。

[0010] Peng等人(Industrial Lubrication and Tribology,第62卷,第2 期,2010,第111-120页,或Tribology International,42, (2009),第 911-917页)说明了纳米粒子在油制剂中沉降的问题。Peng等人用 油酸处理所述粒子的表面。在一段时间后,仍发生沉降。

[0011] 例如, Böttcher 等人(Polymer Bulletin 44, 223-229, 2000) 和Gu 等人(Journal of Polymer Science, A部分:Polymer Chemistry, 51, 2013, 3941-3949) 描述了在SiO<sub>2</sub>和石墨烯表面上使用受控自由基聚合技术 的表面引发聚合方法。文献表明了可以经由表面引发聚合将聚合物添 加到表面上。就像在先前的实例中那样,小分子首先与粒子 表面反应。此处,附接的分子可以在聚合技术过程中反应。这种方法的一个问题 是,由于在粒子表面上反应性位点的密度高,很可能会在高的单体转 化率下发生交联。这种方法的另一个缺点是聚合物只能在链端处附接。此外,如果使用受控聚合技术,例如ATRP,则不可能通过标准手段 过滤催化剂,因为粒子不能穿过过滤介质。最后,受控聚合方法是昂 贵的,并且引发剂附接到粒子表面上是冗长麻烦的。

[0012] Battez等人(Wear 261 (2006) 256-263) 描述了在PA06油制剂中的ZnO粒子如何能在极压 (EP) 条件下降低磨损。为了分散和 稳定所述粒子,需要分散剂。此处,使用含有羟基硬脂酸的非离子 分散剂(该分散剂的商品名是Octacare DSP-OL100和Octacare DSP-OL300)。尽管创建了分散体,但仍然会发生沉降和附聚。该作 者还表明了仅含有所述分散剂和基础油的制剂可以大大改善磨损, 并且在某些测试中的表现优于经稳定化的纳米 粒子分散体。实际上, 不稳定的纳米粒子增加了磨损。

[0013] 防止粒子的沉降和增强粒子的分散的另一项技术是粒子的化学表 面处理。这项技术可以给粒子提供疏水或亲油特征,从而有助于分散。由于这种方法只覆盖粒子表面的一部分,因此仍存在相当量的亲水特 征,并且这仍将导致附聚。表面改性是通过使所述粒子的一些表面基 团与适用于非极性流体的小分子或聚合物进行反应而完成的。

## 发明内容

[0014] 因此,本发明的目的是提供一种润滑剂添加剂,其显示出改进的 抗摩擦性能,同时在润滑油中长时间保持优异的稳定性。此外,所述 润滑剂添加剂应显示出与在润滑剂制剂中不同的包装(package)组 分、分散剂和其它添加剂良好的相容性,以满足工业需要。

[0015] 发明概述

[0016] 本发明的第一方面是:在全面研究之后,本发明的发明人已经令 人惊奇地发现,如在权利要求1中限定的聚合物-无机纳米粒子组合物 当被添加到润滑剂组合物中时提供

了改进的抗摩擦性能,同时非常好 地分散在润滑油中。

[0017] 本发明的第二方面是用于制造这种聚合物-无机纳米粒子组合物 的方法。

[0018] 本发明的第三方面是这种聚合物-无机纳米粒子组合物用作润滑 剂组合物的添 加剂的用途。

[0019] 本发明的第四方面是包含基础油和本发明的聚合物-无机纳米粒 子组合物的配 制剂—其要么作为添加剂制剂,要么作为即用型润滑 剂制剂。

[0020] 发明详述

[0021] 根据本发明的聚合物-无机纳米粒子组合物

[0022] 根据本发明的聚合物-无机纳米粒子组合物的特征在于,它们可通 过研磨以下混 合物获得,所述混合物包含一种或多种纳米粒子化合物 (A) 和一种或多种聚合物化合物 (B) ,

[0023] (A) 其中所述一种或多种纳米粒子化合物选自

[0024] —金属氧化物纳米粒子、金属氮化物纳米粒子、金属碳化物纳米 粒子和它们的混 合物;或

[0025] —氧化的金属氮化物纳米粒子、氧化的金属碳化物纳米粒子和它 们的混合物;或

[0026] —非金属氧化物纳米粒子,或

[0027] —多层或单层碳质结构、多壁或单壁纳米管、碳富勒烯、石墨烯、炭黑、石墨和它 们的混合物;或

[0028] —前述纳米粒子化合物的混合物;

[0029] 和

[0030] (B) 其中所述一种或多种聚合物化合物可通过聚合以下单体组 合物获得,所述单 体组合物包含:

[0031] a) 一种或多种官能单体,其选自:

[0032] a1) (甲基)丙烯酸羟烷基酯,如(甲基)丙烯酸3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸3,4-二羟 丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2- 羟丙酯、2,5-二甲基-1,6-己二醇(甲基)丙 烯酸酯、1,10-癸二醇(甲基)丙 烯酸酯;

[0033] a2) (甲基)丙烯酸氨基烷基酯和氨基烷基(甲基)丙烯酰 胺,如N- (3-二甲氨基丙 基)甲基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸3-二乙氨基 戊酯、(甲基)丙烯酸3-二丁氨基十六烷基酯;

[0034] a3) (甲基)丙烯酸的腈和其它含氮的(甲基)丙烯酸酯,如 N- (甲基丙烯酰氧基乙 基)二异丁基酮亚胺、N- (甲基丙烯酰氧基乙基) 二(十六烷基) -酮亚胺、(甲基)丙烯酰氨基 乙腈、2-甲基丙烯酰氧基乙基 甲基氰胺、(甲基)丙烯酸氰甲酯;

[0035] a4) (甲基)丙烯酸芳基酯,如(甲基)丙烯酸苄酯或(甲基) 丙烯酸苯酯,其中在每 种情况下丙烯酰基残基可以是未取代的或被取 代最高至四次;

[0036] a5) 含羰基的(甲基)丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸2-羧乙酯、(甲基)丙烯酸羧甲酯、N- (甲基丙烯酰氧基) -甲酰胺、(甲基)丙烯酸丙酮 基酯、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;

[0037] a6) 醚醇的(甲基)丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙

氧基乙酯、(甲基)丙烯酸1-丁氧基丙酯、(甲基)丙烯酸环己氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丙氧基乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 苄氧基乙酯、(甲基)丙烯酸糠酯、(甲基)丙烯酸2-丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基-2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基-2-乙氧基丙酯、乙氧基化的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸1-乙氧基丁酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基-2-乙氧基-2-乙氧基乙酯、由(甲基)丙烯酸和甲氧基聚乙二醇形成的酯；

[0038] a7) 卤代醇的(甲基)丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸2,3-二溴丙酯、(甲基)丙烯酸4-溴苯酯、(甲基)丙烯酸1,3-二氯-2-丙酯、(甲基)丙烯酸2-溴乙酯、(甲基)丙烯酸2-碘乙酯、(甲基)丙烯酸氯甲酯；

[0039] a8) (甲基)丙烯酸环氧烷基酯,如(甲基)丙烯酸2,3-环氧丁酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧丁酯、(甲基)丙烯酸10,11-环氧十一烷基酯、(甲基)丙烯酸2,3-环氧环己酯, (甲基)丙烯酸环氧烷基酯,例如(甲基)丙烯酸10,11-环氧十六烷基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯；

[0040] a9) 含磷、含硼和/或含硅的(甲基)丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸2-(二甲基磷酸根合)丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙基亚磷酸根合)丙酯、(甲基)丙烯酸2-二甲基膦基甲酯、(甲基)丙烯酸二甲基膦酰基乙酯、二乙基甲基丙烯酰基膦酸酯、二丙基甲基丙烯酰基磷酸酯、(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、甲基二乙基甲基丙烯酰基乙氧基硅烷、(甲基)丙烯酸二乙基磷酸根合乙酯；

[0041] a10) 含硫的(甲基)丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸乙基亚磺酰基乙酯、(甲基)丙烯酸4-硫氰酸根合丁酯、(甲基)丙烯酸乙基磺酰基乙酯、(甲基)丙烯酸硫氰酸根合甲酯、(甲基)丙烯酸甲基亚磺酰基甲酯、双(甲基丙烯酰氧基乙基)硫醚；

[0042] a11) 杂环(甲基)丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸2-(1-咪唑基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(4-吗啉基)乙酯、(甲基)丙烯酸咪唑烷基乙酯和N-甲基丙烯酰基吗啉；

[0043] a12) 马来酸和马来酸衍生物,例如马来酸的单酯和二酯、马来酸酐、甲基马来酸酐、马来酰亚胺、甲基马来酰亚胺；

[0044] a13) 富马酸和富马酸衍生物,例如富马酸的单酯和二酯；

[0045] a14) 卤乙烯,例如氯乙烯、氟乙烯、偏二氯乙烯和偏二氟乙烯；

[0046] a15) 乙烯基酯,如乙酸乙烯酯；

[0047] a16) 含有芳族基团的乙烯基单体,如苯乙烯,在侧链中具有烷基取代基的取代苯乙烯,例如 $\alpha$ -甲基苯乙烯和 $\alpha$ -乙基苯乙烯,在环上具有烷基取代基的取代苯乙烯,例如乙烯基甲苯和对甲基苯乙烯,卤代苯乙烯,例如单氯苯乙烯、二氯苯乙烯、三溴苯乙烯和四溴苯乙烯；

[0048] a17) 杂环乙烯基化合物,如2-乙烯基吡啶、3-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-乙烯基咔唑、3-乙烯基咔唑、4-乙烯基咔唑、1-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、乙烯基咪唑和氢化乙烯基咪唑；

[0049] a18) 乙烯基和异戊二烯基醚；

[0050] a19) 甲基丙烯酸和丙烯酸，

[0051] 和

[0052] c) 由一种或多种(甲基)丙烯酸的酯和一种或多种具有500至10,000g/mol的数均分子量( $M_n$ )的羟基化的氢化聚丁二烯形成的反 应产物，

[0053] 和其中所述一种或多种纳米粒子化合物(A)与所述一种或多种 聚合物化合物(B)的重量比例为20:1至1:5。

[0054] 在本发明的一个实施方案中,所述单体组合物进一步包含作为组 分b)的一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯单体,其中所述一种或多种(甲 基)丙烯酸烷基酯单体的每个烷基基团独立地是直链、环状或支化的, 并且包含1至40个碳原子。

[0055] 根据本发明,上文限定的单体组合物包含作为组分c)的一种或 多种(甲基)丙烯酸的酯和一种或多种具有500至10,000g/mol的数均 分子量( $M_n$ )的羟基化的氢化聚丁二烯。在此方面,本发明的聚合物 化合物(B)包含也被称为骨架或主链的第一聚合物和多个 被称为侧 链并共价键接于所述主链的另外的聚合物。在本发明的情况下,所述 聚合物的 主链是由相互连接的所提及的(甲基)丙烯酸酯的不饱和基团 形成的。所述(甲基)丙烯酸 酯的烷基基团和氢化聚丁二烯链形成所述 聚合物的侧链。一种或多种额外的(甲基)丙烯酸的酯和一种或多种具 有500至10,000g/mol的数均分子量的羟基化的氢化聚丁二烯的反 应 产物在本发明中也被称为大分子单体。如果包括这些单体,则出于计 算下文提及的支化度的目的,它们也被视为大分子单体。

[0056] 在本发明的一个优选实施方案中,所述一种或多种聚合物化合物 (B)可通过聚合以下单体组合物获得,所述单体组合物包含组分a) 和c) 且任选包含组分b),和其中所述一种或多种聚合物化合物(B) 具有10,000至1,000,000g/mol,更优选50,000至1,000,000g/mol,甚 至更优选100,000至800,000g/mol,最优选200,000至600,000g/mol 的重均分子量 ( $M_w$ )。

[0057] 在本发明中,通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用可商购聚甲基丙 烯酸甲酯(PMMA) 标准物测定所述聚合物的分子量。所述测定是通 过GPC采用THF作为洗脱剂进行的(流速: 1mL/分钟;注射体积: 100μL)。

[0058] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用可商购聚丁二烯标准物测定所 述大分子单体的 数均分子量 $M_n$ 。所述测定是通过GPC采用THF作 为洗脱剂根据DIN 55672-1进行的。

[0059] 用包含组分a) 和c) 且任选包含组分b)的单体组合物制备的所 述一种或多种聚合物化合物(B)可基于其摩尔文化度(“f-文化”)进 行表征。所述摩尔文化度是指基于在所述 单体组合物中的所有单体的 总摩尔量计,使用的大分子单体(组分 (c))的以摩尔%表示的 百分 比。使用的大分子单体的摩尔量是基于所述大分子单体的数均分子量 ( $M_n$ )计算的。所述摩尔文化度的计算详细描述在W0 2007/003238 A1中,尤其在第13和14页上,此处对其 明确引用。

[0060] 优选地,用包含组分a) 和c) 且任选包含组分b)的单体组合物 制备的所述一种或 多种聚合物化合物(B)具有0.1至6摩尔%,更优 选1至4摩尔%和最优选1.5至3摩尔%的摩 尔文化度 $f_{文化}$ 。

[0061] 术语“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸、甲基丙烯酸以及丙烯酸和甲基 丙烯酸的混合 物;优选甲基丙烯酸。术语“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯 酸的酯、甲基丙烯酸的酯或丙烯酸

的酯和甲基丙烯酸的酯的混合物；优选甲基丙烯酸的酯。

[0062] 羟基化的氢化聚丁二烯

[0063] 根据本发明用作组分c)的所述一种或多种羟基化的氢化聚丁二烯具有500g/mol至10,000g/mol的数均分子量( $M_n$ )。由于它们的高分子质量，所述羟基化的氢化聚丁二烯在本发明的上下文中也可被称为大分子醇。在本发明的上下文中，也可将对应的(甲基)丙烯酸的酯称为大分子单体。

[0064] 组分c)可包含单一类型的大分子单体，或者可包含基于不同大分子醇的不同大分子单体的混合物。

[0065] 根据本发明，通过将基于具有500g/mol至10,000g/mol的数均分子量( $M_n$ )的大分子醇的作为组分c)的大分子单体与所述一种或多种化合物a)和任选与所述一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯b)组合，可获得聚合物(B)，其当与所述纳米粒子化合物(A)组合时提供稳定的良好分散的聚合物-无机纳米粒子组合物。

[0066] 所述羟基化的氢化聚丁二烯可以是具有单一数均分子量( $M_n$ )的单一聚丁二烯，或者它可以是具有不同数均分子量( $M_n$ )的不同聚丁二烯的混合物。

[0067] 在本发明中，表述“基于所述一种或多种聚合物化合物(B)”意思与“基于所述单体组合物的总重量”或“基于所述一种或多种聚合物化合物(B)的总重量”相同。

[0068] 优选地，所述单体组合物包含作为组分c)的基于所述单体组合物的总重量计20至80重量%，更优选20至70重量%，甚至更优选20至60重量%，最优选20至50重量%的一种或多种(甲基)丙烯酸的酯和一种或多种具有500至10,000g/mol的数均分子量( $M_n$ )的羟基化的氢化聚丁二烯。

[0069] 根据本发明，用包含组分a)和c)且任选包含组分b)的单体组合物制备的一种或多种聚合物化合物(B)可通过聚合以下单体组合物获得，所述单体组合物包含：

[0070] a) 基于所述单体组合物的总重量计1至30重量%，优选5.5至30重量%，更优选5.5至25重量%的所述一种或多种官能单体作为组分a)；和

[0071] b) 基于所述单体组合物的总重量计0至80重量%，优选15至70重量%，更优选30至60重量%的所述一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯单体，其中所述一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯单体的每个烷基基团独立地是直链、环状或支化的，并且包含1至40个碳原子)；和

[0072] c) 基于所述单体组合物的总重量计20至80重量%，优选20至60重量%，更优选25至60重量%的一种或多种(甲基)丙烯酸的酯和一种或多种具有500g/mol至10,000g/mol的数均分子量( $M_n$ )的羟基化的氢化聚丁二烯。

[0073] 在一个优选实施方案中，所述单体组合物的单体a)、c)和任选的b)的量总计为100重量%。

[0074] 在一个优选实施方案中，根据本发明用作组分c)的所述一种或多种羟基化的氢化聚丁二烯具有1,500至7,500g/mol的数均分子量( $M_n$ )。

[0075] 优选地，组分c)的一种或多种羟基化的氢化聚丁二烯具有1,500至2,100g/mol，更优选1,800至2,100g/mol，最优选1,900至2,100g/mol的数均分子量( $M_n$ )。

[0076] 在另一个优选实施方案中，组分c)可以是使用一种或多种具有不同分子量的大分子醇制备的一种大分子单体，第一大分子醇具有1,500至2,100g/mol，更优选1,800至2,

100g/mol, 最优选1,900至2,100 g/mol的数均分子量, 和第二大分子醇具有3,500至7,000g/mol, 优选 4,000至6,000g/mol, 更优选4,500至5,000g/mol的数均分子量。组分c) 还可包含两种大分子单体的混合物, 第一大分子单体是用具有 1,500至2,100g/mol, 更优选1,800至2,100g/mol, 最优选1,900至2,100 g/mol的数均分子量的大分子醇制备的, 和第二大分子单体是用具有 3,500至7,000g/mol, 优选4,000至6,000g/mol, 更优选4,500至5,000 g/mol的数均分子量的大分子醇制备的。

[0077] 根据本发明的一个优选实施方案, 通过组合数均分子量不同的两种大分子单体, 较低分子量的大分子单体与较高分子量的大分子单体的重量比例优选为1或更高, 更优选为1.5至15, 甚至更优选为2至7, 最优选为3至6。

[0078] 在一个优选实施方案中, 所述羟基化的氢化聚丁二烯是单羟基化的氢化聚丁二烯, 优选羟乙基封端的或羟丙基封端的氢化聚丁二烯。

[0079] 在本发明的另一个优选实施方案中, 用于制备所述聚合物化合物 (B) 的组分c) 的所述一种或多种(甲基)丙烯酸的酯是(甲基)丙烯酸 甲酯或(甲基)丙烯酸乙酯。

[0080] 优选地, 所述一种或多种羟基化的氢化聚丁二烯具有至少99%的氢化水平。可对本发明的聚合物测定的氢化水平的另选量度是碘值。碘值是指可加成到100克聚合物上的碘的克数。优选地, 本发明的聚合物具有每100g聚合物不超过5g碘的碘值。所述碘值是根据DIN 53241-1:1995-05通过Wijs方法测定的。

[0081] 优选的羟基化的氢化聚丁二烯可根据GB 2270317获得。

[0082] 如本文中使用的, 术语“羟基化的氢化聚丁二烯”是指包含一个或多个羟基基团的氢化聚丁二烯。所述羟基化的氢化聚丁二烯可进一步包含额外的结构单元, 例如衍生自环氧烷加成到聚丁二烯上的聚醚基团或衍生自马来酸酐加成到聚丁二烯上的马来酸酐基团。当所述聚丁二烯被羟基基团官能化时, 这些额外的结构单元可被引入到所述聚丁二烯中。

[0083] 优选单羟基化的氢化聚丁二烯。更优选地, 所述羟基化的氢化聚丁二烯是羟乙基或羟丙基封端的氢化聚丁二烯。特别优选羟丙基封端的聚丁二烯。

[0084] 这些单羟基化的氢化聚丁二烯可通过以下过程制备: 首先将丁二烯单体通过阴离子聚合转化成聚丁二烯。随后, 通过所述聚丁二烯单体与诸如环氧乙烷或环氧丙烷的环氧烷烃的反应, 可制备羟基官能化的聚丁二烯。所述聚丁二烯也可与多于一个环氧烷单元反应, 这导致具有末端羟基基团的聚醚-聚丁二烯嵌段共聚物。所述羟基化的聚丁二烯可在合适的过渡金属催化剂的存在下被氢化。

[0085] 这些单羟基化的氢化聚丁二烯也可选自通过具有末端双键的(共)聚合物的硼氢化获得的产物(例如, 如美国专利4,316,973中描述的); 通过在具有末端双键的(共)聚合物和马来酸酐与氨基醇之间的烯(ene)反应获得的马来酸酐-烯-氨基醇加合物; 和通过具有末端双键的(共)聚合物的加氢甲酰化和随后进行氢化所获得的产物(例如, 如JP公开S63-175096中描述的)。

[0086] 根据本发明使用的大分子单体可通过(甲基)丙烯酸烷基酯的酯交换制备。所述(甲基)丙烯酸烷基酯与所述羟基化的氢化聚丁二烯的反应形成本发明的酯。优选使用(甲基)丙烯酸甲酯或(甲基)丙烯酸乙酯作为反应物。

[0087] 这种酯交换是广泛已知的。例如, 为此目的可以使用非均相催化剂体系, 例如氢

氧化锂/氧化钙混合物 (LiOH/CaO)、纯氢氧化锂 (LiOH)、甲醇锂 (LiOMe) 或甲醇钠 (NaOMe)，或均相催化剂 体系，例如钛酸异丙酯 (Ti (O*i*Pr)<sub>4</sub>) 或氧化二辛基锡 (Sn (OC<sub>8</sub>)<sub>2</sub>O)。所述反应是平衡反应。因此，通常将释放的低分子量醇例如通过蒸馏 移除。

[0088] 此外，所述大分子单体可通过直接酯化获得，所述直接酯化例如 优选在对甲苯磺酸或甲磺酸的酸性催化下，由 (甲基) 丙烯酸或 (甲基) 丙烯酸酐开始进行，或者通过DCC方法 (二环己基碳二亚胺) 由游 离的甲基丙烯酸开始进行。

[0089] 另外，本发明的羟基化的氢化聚丁二烯可通过与酰氯 (例如 (甲基) 丙烯酰氯) 反应而转化成酯。

[0090] 优选地，在本发明的酯的如上详述的制备中，使用阻聚剂，例如 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基和/或氢醌单甲基醚。

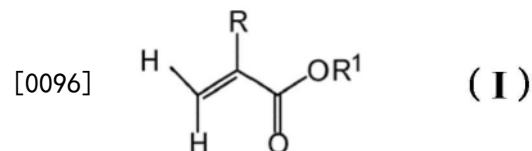
[0091] 额外的单体

[0092] 术语“(甲基) 丙烯酸C<sub>1-40</sub>烷基酯”是指由 (甲基) 丙烯酸和具有1至 40个碳原子的直链、环状或支化醇形成的酯。该术语包括单独的与特 定长度的醇形成的 (甲基) 丙烯酸酯，并且同样包括与不同长度的醇形 成的 (甲基) 丙烯酸酯的混合物。

[0093] 根据本发明，优选的是，在所述聚合物-无机纳米粒子组合物的任 选的组分b) 中，所述一种或多种 (甲基) 丙烯酸烷基酯单体的每个烷基 基团独立地是直链、环状或支化的，并且包含1至40个碳原子。

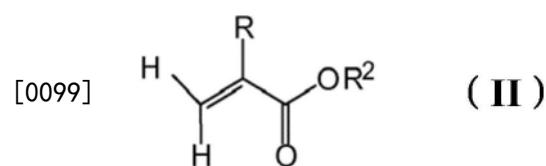
[0094] 根据本发明，还优选的是，所述一种或多种 (甲基) 丙烯酸烷基酯 单体中的每一种 独立地是

[0095] b1) 式 (I) 的化合物：



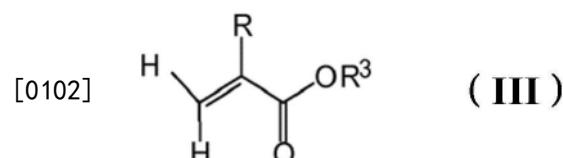
[0097] 其中R是氢或甲基，R<sup>1</sup>意思是指具有1至8个碳原子，优选1至 5个碳原子，和更优选1至3个碳原子的直链、支化或环状的烷基残 基，或

[0098] b2) 式 (II) 的化合物：



[0100] 其中R是氢或甲基，R<sup>2</sup>意思是指具有9至15个碳原子，优选12 至15个碳原子，和更优选12至14个碳原子的直链、支化或环状的烷 基残基，或

[0101] b3) 式 (III) 的化合物：



[0103] 其中R是氢或甲基，R<sup>3</sup>意思是指具有16至40个碳原子，优选 16至30个碳原子，和更优选6至20个碳原子的直链、支化或环状的 烷基残基。

[0104] 即,根据本发明,优选的是,作为组分b)的所述一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯选自b1)、b2)、b3)或它们的混合物。

[0105] 术语“(甲基)丙烯酸C<sub>1-8</sub>烷基酯”指由(甲基)丙烯酸和具有1至8个碳原子的直链或支化醇形成的酯。该术语包括单独的与特定长度的醇形成的(甲基)丙烯酸酯,并且同样包括与不同长度的醇形成的(甲基)丙烯酸酯的混合物。

[0106] 根据本发明,所述一种或多种根据式(I)的单体(即(甲基)丙烯酸C<sub>1-8</sub>烷基酯)中的每一种,可独立地选自衍生自饱和醇的(甲基)丙烯酸酯,优选(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、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸环烷基酯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(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)丙烯酸正辛酯和(甲基)丙烯酸3-异丙基庚酯,最优先的根据式(I)的单体是甲基丙烯酸甲酯。

[0107] 特别优选的(甲基)丙烯酸C<sub>1-8</sub>烷基酯是(甲基)丙烯酸甲酯和(甲基)丙烯酸正丁酯;尤其优先选甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸正丁酯。

[0108] 术语“(甲基)丙烯酸C<sub>9-15</sub>烷基酯”指由(甲基)丙烯酸和具有9至15个碳原子的直链或支化醇形成的酯。该术语包括单独的与特定长度的醇形成的(甲基)丙烯酸酯,并且同样包括与不同长度的醇形成的(甲基)丙烯酸酯的混合物。

[0109] 根据本发明,所述一种或多种根据式(II)的单体(即(甲基)丙烯酸C<sub>9-15</sub>烷基酯)中的每一种,也可独立地选自(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(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)丙烯酸正十二烷基酯、(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)丙烯酸正十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸油烯基酯;(甲基)丙烯酸环烷基酯、具有环取代基的(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸三甲基环己酯、(甲基)丙烯酸冰片酯和(甲基)丙烯酸异冰片酯。

[0110] 特别优选的(甲基)丙烯酸C<sub>9-15</sub>烷基酯是直链C<sub>12-14</sub>醇混合物的(甲基)丙烯酸的酯((甲基)丙烯酸C<sub>12-14</sub>烷基酯)。

[0111] 术语“(甲基)丙烯酸C<sub>16-40</sub>烷基酯”是指由(甲基)丙烯酸和具有16至40个碳原子的直链或支化醇形成的酯。该术语包括单独的与特定长度的醇形成的(甲基)丙烯酸酯,并且同样包括与不同长度的醇形成的(甲基)丙烯酸酯的混合物。

[0112] 根据本发明,所述一种或多种根据式(III)的单体(即(甲基)丙烯酸C<sub>16-40</sub>烷基酯)中的每一种,也可独立地选自(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、(甲基)丙烯酸山嵛基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基三十四烷基酯;(甲基)丙烯酸环烷基酯、(甲基)丙烯酸2,4,5-三叔丁基-3-乙烯基环己酯和(甲基)丙烯酸2,3,4,5-四叔丁基环己酯。

[0113] 优选地,所述(甲基)丙烯酸C<sub>1-40</sub>烷基酯包括(甲基)丙烯酸C<sub>1-8</sub>烷基酯和(甲基)丙

烯酸C<sub>9-15</sub>烷基酯的混合物,更优选是(甲基)丙烯酸C<sub>12-14</sub>烷基酯。

[0114] 优选的单体组合物

[0115] 根据本发明的一个优选方面,所述一种或多种聚合物化合物(B)可通过聚合以下单体组合物获得,所述单体组合物包含:

[0116] a) 基于所述单体组合物的总重量计1至30重量%,优选5.5至30重量%,更优选5.5至25重量%的所述一种或多种官能单体作为组分a);和

[0117] b1) 基于所述单体组合物的总重量计10至60重量%,优选20至60重量%,更优选25至60重量%的所述一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯单体作为组分b);和

[0118] b2) 基于所述单体组合物的总重量计0至20重量%,优选1至15重量%,更优选1至10重量%的所述一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯单体作为组分b);和

[0119] c) 基于所述单体组合物的总重量计20至80重量%,更优选20至60重量%,更优选25至60重量%的由一种或多种(甲基)丙烯酸的酯和一种或多种具有500至10,000g/mol的数均分子量(M<sub>n</sub>)的羟基化的氢化聚丁二烯形成的反应产物,

[0120] 其中所述单体组合物的所有单体的量总计为100重量%。

[0121] 在本发明的一个特别优选的实施方案中,所述一种或多种聚合物化合物(B)可通过聚合以下单体组合物获得,所述单体组合物包含:

[0122] a2) 基于所述一种或多种聚合物化合物(B)计0.5至5重量%的氨基烷基(甲基)丙烯酰胺(最优选N-(3-二甲氨基丙基)甲基丙烯酰胺)作为第一组分a);

[0123] a16) 基于所述一种或多种聚合物化合物(B)计5至20重量%的含有芳族基团的乙烯基单体(最优选苯乙烯)作为第二组分a);

[0124] b1) 基于所述一种或多种聚合物化合物(B)计25至60重量%的式(I)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体(最优选甲基丙烯酸甲酯和/或甲基丙烯酸丁酯)作为第一组分b);

[0125] b2) 基于所述一种或多种聚合物化合物(B)计1至10重量%的式(II)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体(最优选甲基丙烯酸月桂酯)作为第二组分b);和

[0126] c) 基于所述一种或多种聚合物化合物(B)计25至60重量%的以下物质作为组分c):(甲基)丙烯酸和具有500至10,000g/mol的数均分子量(M<sub>n</sub>)的羟基化的氢化聚丁二烯的酯,最优选以下大分子单体,该大分子单体衍生自(甲基)丙烯酸的酯和具有1,500-5,000g/mol的数均分子量(M<sub>n</sub>)的羟基化的氢化聚丁二烯的反应;

[0127] 其中所述单体组合物的所有单体的量总计为100重量%。

[0128] 无机纳米粒子

[0129] 根据本发明,所述无机纳米粒子(在本文中也被称为“粒子”或“纳米粒子”)是一种微观粒子,其具有的至少一个维度在1和500nm之间,优选在2和250nm之间,和更优选在5和100nm之间(使用透射电子显微镜,TEM测定)。这种粒子可要么是独立特征的,要么以聚集和/或附聚的结构存在。在后者情况下,初级粒子的尺寸的至少一个维度在上述尺寸之间。提供以上维度仅用于示例性说明的目的,而无意限制本公开。

[0130] 根据本发明的一个优选方面,所述无机纳米粒子是以下元素的氧化物、氮化物或碳化物:硅、锆、铈、钛、铝、铜、钙、镁、钡、铁、镍、锌、钇、硼或碳。优选的氧化物纳米粒子是ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO、CaO、MgO、BaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、FeO、ZnO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、硼的氧化物;B<sub>6</sub>O(低氧化硼)和它们的混合物。

[0131] 根据本发明的另一个优选方面,所述无机纳米粒子选自以下元素的氮化物和碳化物:硼、硅、铝、硅氧、钨和它们的混合物,例如cBN、hBN、AlN、TiN、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。

[0132] 在本发明的一个特别优选的方面,所述纳米粒子化合物(A)包含六方氮化硼(hBN)纳米粒子。

[0133] 根据本发明的另一个优选方面,所述无机纳米粒子选自多层或单层碳质结构;多壁或单壁纳米管,碳富勒烯,石墨烯,炭黑,石墨和它们的混合物。

[0134] 根据本发明的一个优选方面,所述无机纳米粒子是非金属氧化物。优选的非金属氧化物纳米粒子是氧化石墨烯、氧化石墨和它们的混合物。

[0135] 根据本发明的一个优选方面,所述纳米粒子选自上述结构的混合物。

[0136] 聚合物化合物(B)的制备

[0137] 根据本发明,可以按照包括以下步骤的方法来制备上述聚合物:

[0138] (a) 提供如上所述的单体组合物;和

[0139] (b) 在所述单体组合物中引发自由基聚合。

[0140] 标准自由基聚合尤其详细描述在Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry(《乌尔曼工业化学大全》),第六版中。一般而言,为了该目的,使用聚合引发剂和任选使用链转移剂。

[0141] 所述聚合可在标准压力、减压或升高的压力下进行。聚合温度也不是关键的。然而,一般而言,其在-20至200°C,优选50至150°C和更优选80至130°C的范围内。

[0142] 聚合步骤(b)可以在油中稀释或不在油中稀释的情况下进行。如果进行稀释,则相对于所述反应混合物的总重量,所述单体组合物的量,即单体的总量,优选为20至90重量%,更优选40至80重量%,最优选50至70重量%。

[0143] 优选地,用于稀释所述单体混合物的油是API第I、II、III、IV或V组油或它们的混合物。优选地,第III组油或其混合物用于稀释所述单体混合物。

[0144] 优选地,步骤(b)包括添加自由基引发剂。

[0145] 合适的自由基引发剂例如是偶氮引发剂,例如偶氮二异丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)(AMBN)和1,1-偶氮二环己烷甲腈,和过氧化合物,例如甲基乙基酮过氧化物、乙酰丙酮过氧化物、二月桂酰基过氧化物、过-2-乙基己酸叔丁酯、酮过氧化物、过辛酸叔丁酯、甲基异丁基酮过氧化物、环己酮过氧化物、过氧化二苯甲酰、过氧苯甲酸叔丁酯、过氧异丙基碳酸叔丁酯、2,5-双(2-乙基己酰过氧)-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、二枯基过氧化物、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、枯基过氧化氢、叔丁基过氧化氢和过氧二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯。

[0146] 优选地,所述自由基引发剂选自2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、2,2-双(叔丁基过氧)丁烷、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、1,1-二叔丁基过氧-3,3,5-三甲基环己烷、过氧苯甲酸叔丁酯和过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯。特别优选的引发剂是过氧-2-乙基己酸叔丁酯和2,2-双(叔丁基过氧)丁烷。

[0147] 优选地,相对于所述单体混合物的总重量,自由基引发剂的总量为0.01至5重量%,更优选0.02至1重量%,最优选0.05至0.6重量%。

[0148] 可以在一个单一的步骤中添加自由基引发剂的总量,或者可以在聚合反应的过

程中在多个步骤中添加所述自由基引发剂。优选地,在多个步骤中添加所述自由基引发剂。例如,可以添加一部分所述自由基引发剂以引发自由基聚合和可在该初始剂量之后0.5至3.5小时添加第二部分的所述自由基引发剂。

[0149] 优选地,步骤(b)还包括添加链转移剂。合适的链转移剂尤其是油溶性硫醇,例如正十二烷基硫醇或2-巯基乙醇,或者选自萜烯类的链转移剂,例如萜品油烯。特别优选添加正十二烷基硫醇。

[0150] 还可以将所述单体组合物分为起始部分和第二部分,并且可以将所述自由基引发剂的一部分仅添加到所述起始部分中以引发其中的聚合反应。然后,将所述自由基引发剂的第二部分添加到所述单体组合物的第二部分中,然后将其在0.5至5小时,优选1.5至4小时,更优选2至3.5小时的过程中添加到所述聚合反应混合物中。在添加第二单体混合物之后,可将所述自由基引发剂的第三部分添加到如上所述的聚合反应中。

[0151] 优选地,所述自由基聚合的总反应时间为2至10小时,更优选3至9小时。

[0152] 在所述自由基聚合完成后,优选用上文提及的油将所获得的聚合物进一步稀释到希望的粘度。优选地,将所述聚合物稀释到5至60重量%聚合物的浓度,更优选10至50重量%,最优选20至40重量%。

[0153] 本发明的聚合物-无机纳米粒子组合物及其制备方法

[0154] 根据本发明,在所述聚合物-无机纳米粒子组合物中,所述一种或多种纳米粒子化合物(A)与所述一种或多种聚合物化合物(B)的重量比例为20:1至1:5,优选10:1至1:2,更优选5:1至1:1,最优选4:1至2:1。

[0155] 根据本发明,优选的是,包含所述一种或多种无机纳米粒子(A)和所述一种或多种聚合物化合物(B)的混合物还包含溶剂(C),优选其中所述溶剂是基础油、有机溶剂或它们的混合物。

[0156] 所述溶剂(C)可以是基础油,其选自API第I组基础油,API第II组基础油,API第III组,API第IV组基础油和API第V组基础油或它们的组合。

[0157] 所述溶剂(C)可以是选自烷烃、芳族烃、酯、醚或它们的组合的有机溶剂。

[0158] 优选的是,所述混合物包含30至99.9重量%,更优选50至99重量%,最优选70至99重量%的溶剂(C)。

[0159] 根据本发明,将一种或多种无机纳米粒子(A)、所述一种或多种聚合物化合物(B)和所述溶剂(C)的混合物经由球磨过程进行研磨。优选地,所述球磨过程包括将0.1至10kWh/kg,优选1至5kWh/kg,更优选1.5至3kWh/kg的能量引入到所述混合物中。

[0160] 在用于制造所述聚合物-无机纳米粒子组合物的方法的另一个优选实施方案中,将一种或多种无机纳米粒子(A)、所述一种或多种聚合物化合物(B)和所述溶剂(C)的混合物使用超声设备进行研磨,所述超声设备具有在10至1000W,优选50至800W和更优选100至500W之间的功率。优选地,将所述组合物研磨1至240分钟,更优选10至180分钟,和甚至更优选30至150分钟,以获得稳定的聚合物-无机纳米粒子组合物。

[0161] 在另一个优选实施方案中,使用超高压技术(例如喷射磨设备 Sugino Ultimaizer HJP-25050)研磨一种或多种无机富勒烯状纳米粒子(A)、所述一种或多种聚合物化合物(B)和所述溶剂(C)的混合物。借助于泵,优选高压泵,将至少两个这种混合物的流各自通过一个喷嘴(0.25mm直径)喷射到由反应器壳体封闭的磨室中到碰撞点上,其

特征在于,用所述混合物淹没所述磨室,并通过流入到所述 磨室中的连续流的超压将最终研磨的混合物从所述磨室中移出。泵压 在100至4000巴之间,优选在400至3000巴之间,更优选在1000 至2500巴之间。

[0162] 本发明的另一方面是用于制造聚合物-无机纳米粒子组合物的方法,尤其是用于制造如上所述的聚合物-无机纳米粒子组合物的方法。本发明的方法包括以下步骤:

[0163] (a) 提供如本文中限定的一种或多种纳米粒子化合物 (A) ;

[0164] (b) 提供如本文中限定的一种或多种聚合物化合物 (B) ;

[0165] (c) 优选地,提供如本文中限定的溶剂 (C) ;

[0166] (d) 将至少所述一种或多种纳米粒子化合物 (A) 和所述一种或 多种聚合物化合物 (B) 合并以获得混合物,优选将至少所述一种或 多种纳米粒子化合物 (A) 、所述一种或多种聚合物化合物 (B) 和所 述溶剂 (C) 合并以获得混合物;和

[0167] (e) 研磨所述混合物。

[0168] 根据本发明,通过使用动态光散射技术 (DLS) 测量的所得所述 聚合物-无机纳米粒子组合物的粒子尺寸分布的变化来限定所述研磨 步骤 (e) 。

[0169] 在步骤 (e) 中描述的根据本发明的研磨技术可以是转子-定子设备、均化、高压均化、高剪切混合、超声、球磨或超高压技术 (喷射 磨) 或它们的组合。实际上,使用这些研磨技术降低了附聚物的粒子 尺寸。

[0170] 最优选的实施方案是经由超高压技术 (喷射磨) 或球磨过程研磨 所述混合物。

[0171] 根据本发明的聚合物-无机纳米粒子组合物的用途

[0172] 本发明的另一方面是如本文中限定的聚合物-无机纳米粒子组合 物用作润滑剂组合物的添加剂的用途。

[0173] 如本文中限定的聚合物-无机纳米粒子组合物和包含根据本发明 的聚合物-无机 纳米粒子组合物的润滑剂组合物有利地用于驱动系统 润滑油(例如手动传动流体、差动齿轮油、自动传动流体和带式无级 变速传动流体、轴流体制剂、双离合传动流体和专用混合动力传动 流体)、液压油(例如用于机械装置的液压油、动力方向盘油、减震 器油)、发动机油(用于汽油发动机和用于柴油发动机)和工业油配 制剂(例如风力涡轮机)。

[0174] 在根据本发明的一个优选实施方案中,所述聚合物-无机纳米粒子 组合物改进了 汽车的发动机、齿轮箱或泵、风力涡轮机或液压系统的 运动金属部件的抗摩擦性能。

[0175] 配制剂

[0176] 本发明的又一方面是一种组合物,其包含:

[0177] (i) 基础油;和

[0178] (ii) 如本文中限定的聚合物-无机纳米粒子组合物。

[0179] 在本发明的一个优选实施方案中,所述基础油选自API第I组基 础油,API第II组 基础油,API第III组,API第IV组基础油和API 第V组基础油或这些基础油中的一种或多种的混合物。

[0180] 所述配制剂可以是添加剂配制剂,其包含根据本发明的聚合物- 无机纳米粒子组合物和作为稀释剂的基础油。所述添加剂配制剂可例 如作为抗摩擦添加剂添加到润滑剂 中。典型地,所述添加剂配制剂包 含相对高的量的根据本发明的聚合物-无机纳米粒子组合物。

[0181] 所述配制剂也可代表包含根据本发明的聚合物-无机纳米粒子组合物、基础油和任选的如下讨论的另外添加剂的润滑剂配制剂。所述润滑剂配制剂可例如用作传动流体或发动机油。典型地,所述润滑剂配制剂包含与上文提及的添加剂配制剂相比更低量的根据本发明的聚合物。

[0182] 如果所述配制剂用作添加剂配制剂,则基于所述配制剂的总重量计,作为组分(i)的基础油的量优选为40至95重量%,更优选70至90重量%,和作为组分(ii)的聚合物-无机纳米粒子组合物的量优选为5至60重量%,更优选10至30重量%。

[0183] 如果所述配制剂用作润滑剂配制剂,则基于所述配制剂的总重量计,作为组分(i)的基础油的量优选为50至99.99重量%,更优选65至99.99重量%,甚至更优选75至99.9重量%,和作为组分(ii)的聚合物-无机纳米粒子组合物的量优选为0.01至50重量%,更优选0.01至35重量%,甚至更优选0.1至25重量%。

[0184] 优选地,组分(i)和(ii)的量总计为100重量%。

[0185] 待用于所述配制剂的基础油优选包含润滑粘度的油。这样的油包括天然和合成油,衍生自加氢裂化、氢化和加氢整理的油,未精制的、精制的、再精制的油或它们的混合物。

[0186] 所述基础油还可以如由美国石油协会(API)明确的那样定义(参见“附件E—客车机油和柴油发动机油的API基础油可互换性指南(Appendix E-API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils)”的2008年四月版本,第1.3节子标题1.3.“基料类别(Base Stock Categories)”)。

[0187] 所述API目前定义了5组润滑剂基料(API 1509,附件E—客车机油和柴油发动机油的API基础油可互换性指南,2011年九月)。第I、II和III组是矿物油,它们是由它们含有的饱和物和硫的量和由它们的粘度指数分类的;第IV组是聚 $\alpha$ 烯烃;和第V组是所有其它物质,包括例如酯油。下表示例性说明了这些API分类。

[0188] 表1:润滑剂基料的API定义

组	饱和物	硫含量	粘度指数(VI)
I	< 90%	> 0.03%	80-120
II	至少 90%	不大于 0.03%	80-120
III	至少 90%	不大于 0.03%	至少 120
IV	所有聚 $\alpha$ 烯烃 (PAO)		
V	未包括在第I、II、III或IV组中的所有其它物质(例如酯油)		

[0189] [0190] 根据本发明可用的其它基础油是第II-III组的费-托(Fischer-Tropsch)衍生的基础油。

[0191] 费-托衍生的基础油是本领域中已知的。术语“费-托衍生的”意思为基础油是或衍生自费-托工艺的合成产物。费-托衍生的基础油也可以被称为GTL(天然气合成油)基础油。在本发明的润滑组合物中可方便地用作所述基础油的合适的费-托衍生的基础油是例如公开在以下文献中的那些:EP 0 776 959、EP 0 668 342、WO 97/21788、WO 00/15736、WO 00/14188、WO 00/14187、WO 00/14183、WO 00/14179、WO 00/08115、WO 99/41332、EP 1

029 029、WO 01/18156、WO 01/57166和WO 2013/189951。

[0192] 尤其对于传动油配制剂,使用API第III组的基础油和不同的第 III组油的混合物。在一个优选实施方案中,所述基础油也可以是聚 $\alpha$  烯烃基础油,或聚 $\alpha$ 烯烃基础油与API第III组基础油的混合物,或 API第III组基础油的混合物。

[0193] 根据本发明的润滑剂配制剂还可含有作为组分(iii)的另外的添加剂,其选自分散剂、消泡剂、清净剂、抗氧化剂、倾点降低剂、抗 磨添加剂、极压添加剂、抗腐蚀添加剂、黄色金属钝化剂、摩擦改进 剂、染料和它们的混合物。

[0194] 合适的分散剂包括聚(异丁烯)衍生物,例如聚(异丁烯)琥珀酰亚胺 (PIBSI),包括硼酸化的PIBSI;和具有N/O官能团的乙烯-丙烯低 聚物。

[0195] 分散剂(包括硼酸化分散剂)优选以基于所述润滑剂组合物的总 量计0至5重量%的量使用。

[0196] 合适的消泡剂是有机硅油、氟有机硅油、氟代烷基醚等。

[0197] 所述消泡剂优选以基于所述润滑剂组合物的总量计0.001至0.2 重量%的量使用。

[0198] 优选的清净剂包括含有金属的化合物,例如酚盐;水杨酸盐;硫 代膦酸盐,尤其是硫代焦膦酸盐、硫代膦酸盐和膦酸盐;磺酸盐和碳 酸盐。作为金属,这些化合物可尤其含有钙、镁和钡。这些化合物可 优选以中性或高碱性形式使用。

[0199] 清净剂优选以基于所述润滑剂组合物的总量计0.2至8重量%, 优选0.2至1重量%的量使用。

[0200] 合适的抗氧化剂包括例如酚基抗氧化剂和胺基抗氧化剂。

[0201] 酚基抗氧化剂包括例如3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷 基酯;4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚);4,4'-双(2,6-二叔丁基苯酚); 4,4'-双(2-甲基-6-叔丁基苯酚);2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚); 2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚);4,4'-异丙叉基双(2,6-二叔丁基苯酚);2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-壬基苯酚);2,2'-异丁叉基双(4,6-二甲基苯酚);2,2'-亚甲基双(4-甲基-6- 环己基苯酚);2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚;2,6-二叔丁基-4-乙基-苯酚; 2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚;2,6-二叔戊基-对甲酚;2,6-二叔丁基 -4-(N,N'-二甲氨基甲基苯酚);4,4'-硫代双(2-甲基-6-叔丁基苯酚);4,4'- 硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚);2,2'-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚);双 (3-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)硫醚;双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)硫 醚;3-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸正辛酯;3-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸正十八烷基酯;2,2'-硫代[二乙基-双-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基 苯基)丙酸酯]等。其中,尤其优选的是双酚基抗氧化剂和含有酯基团 的酚基抗氧化剂。

[0202] 所述胺基抗氧化剂包括例如单烷基二苯基胺,例如单辛基二苯基 胺、单壬基二苯基胺等;二烷基二苯基胺,例如4,4'-二丁基二苯基胺, 4,4'-二戊基二苯基胺,4,4'-二己基二苯基胺,4,4'-二庚基二苯基胺, 4,4'-二辛基二苯基胺,4,4'-二壬基二苯基胺等;多烷基二苯基胺,例 如四丁基二苯基胺,四己基二苯基胺,四辛基二苯基胺,四壬基二苯 基胺等;萘基胺,具体地, $\alpha$ -萘基胺,苯基- $\alpha$ -萘基胺和另外的烷基- 取代的苯基- $\alpha$ -萘基胺,例如丁基苯基- $\alpha$ -萘基胺,戊基苯基- $\alpha$ -萘基胺, 己基苯基- $\alpha$ -萘基胺,庚基苯基- $\alpha$ -萘基胺,辛 基苯基- $\alpha$ -萘基胺,壬基 苯基- $\alpha$ -萘基胺等。其中,从它们抗氧化效果的观点出发,二苯基胺

优 于 萍 基 胺。

[0203] 合适的抗氧化剂可以进一步选自含有硫和磷的化合物,例如金属 二硫代磷酸盐,例如二硫代磷酸锌(ZnDTP),“OOS三酯”=二硫代磷酸与来自烯烃、环戊二烯、降冰片二烯、 $\alpha$ -蒎烯、聚丁烯、丙烯酸酯、马来酸酯的活化双键的反应产物(燃烧时无灰);有机硫化合物,例如二烷基硫醚、二芳基硫醚、多硫化物、改性硫醇、噻吩衍生物、黄原酸酯(xanthate)、硫代甘醇、硫醛、含硫羧酸;杂环硫/氮化合物,特别是二烷基二硫基噻二唑、2-巯基苯并咪唑;双(二烷基二硫代氨基甲酸)锌和亚甲基双(二烷基二硫代氨基甲酸酯);有机磷化合物,例如 亚磷酸三芳基酯和亚磷酸三烷基酯;有机铜化合物和高碱性的钙-和镁-基酚盐和水杨酸盐。

[0204] 抗氧化剂以基于所述润滑剂组合物的总量计0至15重量%,优选 0.01至10重量%,更优选0.01至5重量%的量使用。

[0205] 合适的抗腐蚀添加剂是琥珀酸偏酯、琥珀酸偏酯胺盐、有机羧酸、磺酸盐,并且合适的黄色金属钝化剂是噻二唑、三唑和高分子酚类抗氧化剂。

[0206] 抗腐蚀添加剂以0至5重量%的量使用,黄色金属钝化剂以0至 1重量%的量使用,所有的量都基于所述润滑剂组合物的总重量计。

[0207] 倾点降低剂包括乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯化石蜡-萘缩合物、氯化石蜡-酚缩合物、聚甲基丙烯酸酯、聚烷基苯乙烯等。优选的是具有5,000至200,000g/mol的重均分子量( $M_w$ )的聚甲基丙烯酸酯。

[0208] 所述倾点降低剂的量优选为基于所述润滑剂组合物的总量计的 0.1至5重量%。

[0209] 优选的抗磨和极压添加剂包括含硫化合物,例如二硫代磷酸锌、二C<sub>3-12</sub>烷基二硫代磷酸锌(ZnDTP)、磷酸锌、二硫代氨基甲酸锌、二硫代氨基甲酸钼、二硫代磷酸钼、二硫代磷酸烷基酯、二硫化物、硫化的烯烃、硫化的油和脂肪、硫化的酯、硫代碳酸酯(盐)、硫代氨基甲酸酯(盐)、多硫化物等;含磷的化合物,例如亚磷酸酯(盐)、磷酸酯(盐),例如磷酸三烷基酯、磷酸三芳基酯,例如磷酸三甲苯 酯、胺中和的磷酸单和二烷基酯、乙氧基化的磷酸单和二烷基酯、膦酸酯、膦、这些化合物的胺盐或金属盐等;含硫和含磷的抗磨剂,例如硫代亚磷酸酯(盐)、硫代磷酸酯(盐)、硫代膦酸酯(盐)、这些化合物的胺盐或金属盐等。

[0210] 抗磨剂可以基于所述润滑剂组合物的总量计0至3重量%,优选 0.1至1.5重量%,更优选0.5至0.9重量%的量存在。

[0211] 优选的摩擦改进剂可以包括机械活性的化合物,例如二硫化钼、石墨(包括氟化石墨)、聚(三氟乙烯)、聚酰胺、聚酰亚胺;形成吸 附层的化合物,例如长链羧酸、脂肪酸酯、醚、醇、胺、酰胺、酰亚 胺、膦酸酯、亚磷酸酯;通过摩擦化学反应形成层的化合物,例如饱和脂肪酸、磷酸、硼酸酯和硫代磷酸酯,黄原酸酯(盐)(xanthogenate)、硫化脂肪酸;形成聚合物状层的化合物,例如乙氧基化二羧酸偏酯、苯二甲酸二烷基酯、甲基丙烯酸酯、不饱和脂肪酸、硫化烯烃和有机 金属化合物,例如钼化合物(二硫代磷酸钼和二硫代氨基甲酸钼 MoDTC)和它们与ZnDTP的组合,含铜有机化合物。

[0212] 以上所列举的化合物中的一些可满足多种功能。例如,ZnDTP主要是抗磨添加剂和极压添加剂,但也具有抗氧化剂和腐蚀抑制剂的特 征(在此:金属钝化剂/减活剂)。

[0213] 上文详述的添加剂尤其详细描述于T.Mang,W.Dresel(编者):“Lubricants and Lubrication(《润滑剂和润滑》)”,Wiley-VCH, Weinheim 2001;R.M.Mortier,

S.T.Orszulik(编者)：“Chemistry and Technology of Lubricants(《润滑剂化学和技术》)”中。

[0214] 优选地,所述一种或多种添加剂(iii)的总浓度为基于所述润滑剂配制剂的总重量计最高至20重量%,更优选0.05重量%至15重量%,更优选5重量%至15重量%。

[0215] 优选地,(i)至(iii)的量总计为100重量%。

[0216] 包含本发明的聚合物-无机纳米粒子组合物的一体化(all-in-once)润滑剂配制剂结合了长期稳定性以及改进的抗摩擦性能,如下文在实验部分中所示的。这种方案可因此避免在所述润滑剂配制剂中不同包装组分、分散剂和其它添加剂之间的任何不相容性,因为单一的添加剂结合了全部性能。

## 附图说明

[0217] 为了更好地示例性说明本发明的要求保护的聚合物-无机粒子主题的优点和性能,附上一幅图作为非限制性实例:

[0218] 图1是显示在边界状态(regime)下以%表示的摩擦降低率的图。

## 具体实施方式

[0219] 实验部分

[0220] 下文中参照实施例和对比例进一步详细示例性说明本发明,而无意限制本发明的范围。

[0221] 缩写

[0222] C<sub>1</sub> AMA 甲基丙烯酸C<sub>1</sub>-烷基酯(甲基丙烯酸甲酯;MMA)

[0223] C<sub>4</sub> AMA 甲基丙烯酸C<sub>4</sub>-烷基酯(甲基丙烯酸正丁酯)

[0224] C<sub>12-14</sub> AMA 甲基丙烯酸C<sub>12-14</sub>-烷基酯

[0225] DMAPMAA N-3-二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺

[0226] f<sub>变化</sub> 以mol%表示的支化度

[0227] MMA (甲基)丙烯酸甲酯

[0228] MA-1 大分子醇(羟基化的氢化聚丁二烯,M<sub>n</sub>=2,000 g/mol)

[0229] MM-1 具有甲基丙烯酸酯官能团的氢化聚丁二烯MA-1的大分子单体(M<sub>n</sub>=2,000g/mol)

[0230] M<sub>n</sub> 数均分子量

[0231] M<sub>w</sub> 重均分子量

[0232] NB3020 **Nexbase**<sup>®</sup>3020;第III组基础油,得自Neste,具有2.2cSt的KV<sub>100</sub>

[0233] NB3043 **Nexbase**<sup>®</sup>3043;第III组基础油,得自Neste,具有4.3cSt的KV<sub>100</sub>

[0234] NB3060 **Nexbase**<sup>®</sup>3060;第III组基础油,得自Neste,具有6.0cSt的KV<sub>100</sub>

[0235] PDI 多分散指数,经由M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>计算的分子量分布

[0236] MTM 微牵引力试验机(Mini Traction Machine)设备 羟基化的氢化聚丁二烯(大分子醇)MA-1的合成

[0237] 所述大分子醇是通过1,3-丁二烯用丁基锂在20-45°C下的阴离子聚合合成的。在

达到希望的聚合度时,通过添加环氧丙烷终止所述反应,并通过用甲醇进行沉淀来除去锂。随后,在最高至140°C和200巴的压力下,在贵金属催化剂的存在下,在氢气气氛下将所述聚合物加氢。在加氢已经结束后,将所述贵金属催化剂除去和在减压下将有机溶剂抽出以获得100%的大分子醇MA-1。

[0238] 表2总结了MA-1的表征数据

[0239] 表2:使用的大分子醇的表征数据。

[0240]	$M_n$ [g/mol]	氢化水平[%]	OH官能度[%]
MA-1	2,000	>99	>98

[0241] 大分子单体MM-1的合成

[0242] 在配备有军刀式(saber)搅拌器、空气进入管、带控制器的热电偶、加热套、具有3mm线(wire)螺旋物的无规填充的柱、蒸汽分配器、顶部温度计、回流冷凝器和底物冷却器的2L搅拌的设备中,通过在60°C下搅拌,将1000g上述大分子醇溶解在甲基丙烯酸甲酯(MMA)中。向该溶液中加入20ppm的2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基和200ppm的氢醌单甲基醚。在使空气穿过以稳定化的同时加热至MMA回流(底部温度约110°C)后,蒸馏出约20mL MMA用于共沸干燥。在冷却到95°C后,添加LiOCH<sub>3</sub>,并将该混合物加热回到回流。在约1小时的反应时间后,由于甲醇的形成,顶部温度已经下降到约64°C。将形成的甲醇/MMA共沸物持续蒸馏出直到再次建立约100°C的恒定顶部温度。在该温度下,使所述混合物反应另外1小时。为了进一步后处理,在减压下抽出大部分的MMA。通过压力过滤(Seitz T1000深层过滤器)移除不溶性催化剂残余物。

[0243] 表3总结了用于合成大分子单体MM-1的MMA和LiOCH<sub>3</sub>的量。

[0244] 表3:用于所述大分子单体的酯交换的大分子醇、MMA和催化剂的量。

[0245]	大分子单体	大分子醇	MMA的量[g]	LiOCH <sub>3</sub> 的量[g]
MM-1	MA-1	500	1.5	

[0246] 根据本发明的含胺和大分子单体的聚合物化合物(B)的制备

[0247] 如上所述的,通过使用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)标准物校准的凝胶渗透色谱法(GPC)测量所述聚合物的重均分子量( $M_w$ )。四氢呋喃(THF)用作洗脱剂。

[0248] 实施例聚合物1(P1):

[0249] 将85克Nexbase 3020、85克Berylane 230SPP、140克大分子单体、107克甲基丙烯酸丁酯、28克苯乙烯、13克甲基丙烯酸月桂酯、8克二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺和1克正十二烷基硫醇加料到2升4颈圆底烧瓶中。将反应混合物使用C搅拌棒搅拌,用氮气惰性保护,并加热到115°C。一旦反应混合物达到设定点温度,就在3小时内将0.9克2-乙基过氧己酸叔丁酯进料到所述反应器中。在前一次进料后30分钟和3小时内,添加0.5克2,2-二(叔丁基过氧)丁烷。将该反应搅拌1小时,和然后将另外132克Nexbase 3020添加到所述反应器中并使其混合1小时。所获得的聚合物具有260,000g/mol的重均分子量( $M_w$ )(PMMA标准物)。

[0250] 对比聚合物的制备

[0251] 对比例聚合物2(P2):

[0252] 将200克Nexbase 3043、11.34克n-3-二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺(DMAPMAA)、272.21克甲基丙烯酸月桂酯(C<sub>12-14</sub> AMA)、5.53克正十二烷基硫醇(n-DDM)、5.53克硫代乙

醇酸2-乙基己酯(TGEH) 加料到2升4颈圆底烧瓶中。将反应混合物使用C搅拌棒搅拌,用氮气惰性保护,并加热到90℃。一旦反应混合物达到设定点温度,就在 2小时内将2.83克过辛酸叔丁酯进料到所述反应器中。2小时后,将 该混合物加热到最高至100℃,并在达到设定点后,在一小时内进料 1.42克过-2-乙基己酸叔丁酯和1.13克过新戊酸叔丁酯。通过气相色谱 法测量残留的单体以确保良好的单体转化率。所获得的聚合物具有 10,500g/mol的重均分子量 ( $M_w$ ) (PMMA标准物)。

[0253] 对于实施例P1和P2,单体组分总计为100%。引发剂和链转移 剂的量是相对于单体的总量给出的。下表4显示了用于制备聚合物P1 和P2的单体组成和反应物,以及它们的最终表征。

表 4：根据本发明的聚合物的组成、重均分子量和 PDI

[0254]

实施例	MM-1	苯乙稀	C <sub>4</sub> A MA	C <sub>1</sub> A MA	C <sub>12-14</sub> A MA	DMA/PMMA	f <sub>活性</sub>	引发剂	CTA	M <sub>w</sub>	PDI
	[重量%]	[重量%]	[重量%]	[重量%]	[重量%]	[重量%]	-	[%]	[%]	[g/mol]	
P1	<b>38.49</b>	<b>11.01</b>	<b>42.0</b>	<b>0.24</b>	<b>4.88</b>	<b>3.38</b>	<b>1.8</b>	<b>0.75</b>	<b>0.40</b>	<b>260,000</b>	<b>2.85</b>
P2	-	-	-	-	96.0	4.0	-	1.9	3.9	10,500	1.61

[0255] 根据本发明的聚合物-无机纳米粒子浓缩物的制备

[0256] 本发明实施例分散体IE1：

[0257] 将2g hBN粒子加入到包括2g P1的16g Nexbase 3043油的溶液 中,同时用超声(超声处理器UP400S,采用400瓦,24kHz,使用 Ti-超声波发生器)处理该混合物。在添加完成后,将分散体处理120 分钟。粒子尺寸分布(使用动态光散射设备,LA-950,Horiba Ltd.,日本,在Tegosoft DEC油中测量的)显示出267nm的d50值(d99: 337nm)。

[0258] 作为对比例的聚合物-无机纳米粒子浓缩物的制备

[0259] 对比例分散体CE1:

[0260] 将2g hBN粒子加入到包括1.7g P2的16.3g Nexbase 3043油的 溶液中,同时用超声(超声处理器UP400S,采用400瓦,24kHz, 使用Ti-超声波发生器)分别处理该混合物120分钟。粒子尺寸分布(使 用动态光散射设备,LA-950,Horiba Ltd.,日本,在Tegosoft DEC油中测量的)显示出479nm的d50值。

[0261] 下表5总结了根据本发明的本发明分散体(IE) 和对比例分散体 (CE) 的组成。列出的重量百分比基于不同组合物的总重量。

[0262] 表5:根据本发明的分散体的比较

[0263]	实施例	hBN, 重量%	分散剂	聚合物 (B) 含量, 重量%	分散剂, 重量%	Nexbase® 3043, 重量%
	<b>IE1</b>	<b>10</b>	<b>P1</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>80</b>
	<b>CE1</b>	<b>10</b>	<b>P2</b>	<b>5</b>	<b>8.3</b>	<b>81.7</b>

[0264] 动态光散射 (DLS)

[0265] 使用Horiba Ltd.生产的动态光散射设备LB-500,在Tegosoft DEC油中测量粒子尺寸分布。

[0266] 动态光散射 (DLS) 是物理学中的一种技术,其可用于测定悬浮 体中的小粒子或溶液中的聚合物的尺寸分布曲线。该设备可用于测量 在3nm至6μm范围内的被分散的材料(例如无机纳米粒子或聚合物 球)的粒子尺寸。所述测量基于在介质内的粒子的布朗(Brownian) 运动和由于液体和固体材料的折射率差异导致的入射激光的散射。

[0267] 得到的值是粒子的对应球体的流体动力学直径。值d50、d90和 d99是用于讨论的常用标准,因为它们描述粒子的这样的流体动力学 直径,低于该直径,50%、90%或99%的所述粒子在所述粒子尺寸分 布内。这些值越低,粒子分散越好。监测这些值可给出关于粒子分散 稳定性的线索。如果所述值大幅增加,则所述粒子不足够稳定化,并 且可能会随着时间的推移倾向于附聚和沉降,这导致缺乏稳定性。取 决于所述介质的粘度,可以说的是,<500nm的d99值(例如,对 于Nexbase基础油)是当所述粒子随着时间推移保持悬停(abeyance) 时的稳定分散体的指示。

[0268] 为了进行比较,总是基于相同含量的无机纳米粒子比较润滑配制 剂。因此,以“-1”命名的配制剂对于具有的无机纳米粒子浓度为基 于润滑配制剂的总重量计1重量%的配制剂。类似地,“-2”对应于0.5 重量%的浓度,“-3”对应于10重量%的浓度,“-4”对应于5重量%的 浓度,和“-5”对应于0.1重量%的浓度。

[0269] 经由微牵引力试验机 (MTM) 测定摩擦降低率

[0270] 依照在下表4中描述的测试方法,使用得自PCS Instruments的 名称为MTM2的微牵引力试验机测量摩擦系数。SRR指滑滚比。在2 小时测试过程中使这个参数保持恒定,并

将其定义为  $(U_{球} - U_{盘}) / U$ , 其 中  $(U_{球} - U_{盘})$  表示滑动速度和 U 表示卷吸速度, 其由  $U = (U_{球} + U_{盘}) / 2$  给出。根据表6中的方案测量每个样品的斯特里贝克 (Stribeck) 曲 线。

[0271] 表6: 测量斯特里贝克曲线的方案

		方法 1
测试台		得自 PCS Instruments 的 MTM 2
盘		高度抛光的不锈钢 AISI 52100
		盘直径 46mm
球		高度抛光的不锈钢 AISI 52100
		球直径 19.05 mm
速度		5-2500 mm/s
温度		100 °C
负荷		30N
SRR		50%

[0273] 根据MTM方法1, 记录每种掺混物在整个速度范围内的摩擦系 数, 并获得斯特里贝克曲线。对于在表7中列举的配制剂, 根据这些 条件实施摩擦测试, 并将其结果在下表8中公开。列出的重量百分比 基于不同配制剂的总重量。

[0274] 表7: 根据本发明的配制剂

			本发明实施例	对比例
	在配制剂中 的粒子浓度	NB3043	分散体 IE1	分散体 CE1
配制剂 IE1-1	1 重量%	90 重量%	10 重量%	
配制剂 CE1-1	1 重量%	90 重量%		10 重量%
配制剂 IE1-2	0.5 重量%	95 重量%	5 重量%	
配制剂 CE1-2	0.5 重量%	95 重量%		5 重量%

[0276] 为了以%表示摩擦降低率, 可量化的结果可以被表示为数字, 并 且通过以下方式获得: 使用梯形法则, 在滑动速度为5mm/s-60mm/s 范围内, 使用所获得的相应斯特里贝克曲线, 对摩擦值曲线进行积分。面积对应于在所选速度范围内的“总摩擦”。所述面积越小, 所检查的 产品的摩擦降低作用就越大。通过使用参比油 **Nexbase® 3043**的值来 计算摩擦降低率的百分比, 所述参比油 **Nexbase® 3043**产生的摩擦面 积为6.32mm/s。正值指示了摩擦系数的减小。下表8中汇总了关于 所述参比油的值(也参见图1)。

[0277] 表8: 与基础油相比根据本发明的配制剂的在边界状态下的摩擦 降低率

实施例	5-60mm/s的摩擦面积	摩擦降低率, 以%表示
NB3043	6.32	参比

配制剂IE1-1	1.43	77
配制剂CE1-1	4.44	30
配制剂IE1-2	1.58	75
配制剂CE1-2	4.50	29

[0279] 结果在表8中示出,在5mm/s-60mm/s的滑动速度范围内计算的 总摩擦的结果清楚地表明,本发明实施例IE1在摩擦降低率方面与相 应的对比例和参比NB3043油相比具有好得多的效果。NB3043是参比 基础油。

[0280] 所获得的结果是从现有技术的可得文献中无法预见的。所述结果 说明聚合物P1对于分散性起到重要作用。

[0281] 通过目测外观的分散体稳定性测试

[0282] 通过将少量浓缩物稀释到基于不同配制剂的总重量计的所述聚合 物-无机纳米粒子组合物的5重量%、1重量%和0.1重量%溶液,对 每个样品进行稳定性测试。通过在 10mL玻璃小瓶中在室温下将选自 本发明实施例IE1或对比例CE1的一种浓缩物进行掺混来制备所述稀 释液。例如,将0.5克本发明实施例IE1与4.5克NB3043混合以获得 聚合物-无机纳米粒子的1重量%溶液。

[0283] 每种稀释液均在室温下保存。在1周、4周和3个月后检查小瓶 看是否有沉降或其它不稳定性迹象。使用两个因素判断所述分散体的 稳定性:第一,将沉降量分为4类:o:无沉降(无粒子沉降在小瓶底 部);Δ:轻微沉降(一些粒子开始沉降在小瓶底部);+:中度沉降 (薄层在小瓶底部),和+++:几乎完全沉降(几乎所有粒子都已经沉 降,并且上清液几乎是澄清的)。第二,控制没有相分离发生。不稳 定的分散体可显示出几乎没有纳米粒子沉降,但显示相分离,其导致 澄清的且完全没有粒子的上部,和在稀释液下部中较高浓度的 纳米粒 子。因此,在此将相分离分为两类:-:无可见的相分离,和+:发生 相分离。

[0284] 获得的结果如下表9中示出的。

表 9: 得自根据本发明的聚合物-无机纳米粒子组合物的稳定性检查的结果

[0285]

	本发明实施例					对比例		
	配制剂 IE1-3	配制剂 IE1-4	配制剂 IE1-1	配制剂 IE1-5	配制剂 CE1-3	配制剂 CE1-4	配制剂 CE1-1	配制剂 CE1-5
NB3043	-	50 重量%	90 重量%	99 重量%	-	50 重量%	90 重量%	99 重量%
分散体 IE1	100 重量%	50 重量%	10 重量%	1 重量%				
分散体 CE1 在配制剂中的 粒子浓度	10 重量%	5 重量%	1 重量%	0.1 重量%	10 重量%	5 重量%	10 重量%	1 重量%
沉降 (1 周后)	0	0	0	0	0	0	0	0.1 重量%
相分离 (1 周后)	-	-	-	-	-	-	-	+
沉降 (4 周后)	0	0	0	0	+	+	+	+
相分离 (4 周后)	-	-	-	-	+	+	+	+
沉降 (3 个月后)	+	0	0	0	+++	+++	+++	+++
相分离 (3 个月后)	-	-	-	-	+	+	+	+

— 沉降的判断: 0: 无沉降 (无粒子沉降在小瓶底部)

Δ: 轻微沉降 (一些粒子开始沉降在小瓶底部)

+: 中度沉降 (薄层在小瓶底部)

+++: 几乎完全沉降 (几乎所有粒子都已经沉降, 并且上清液是几乎是澄清的)

— 相分离的判断: -: 无可见的相分离

+: 发生相分离

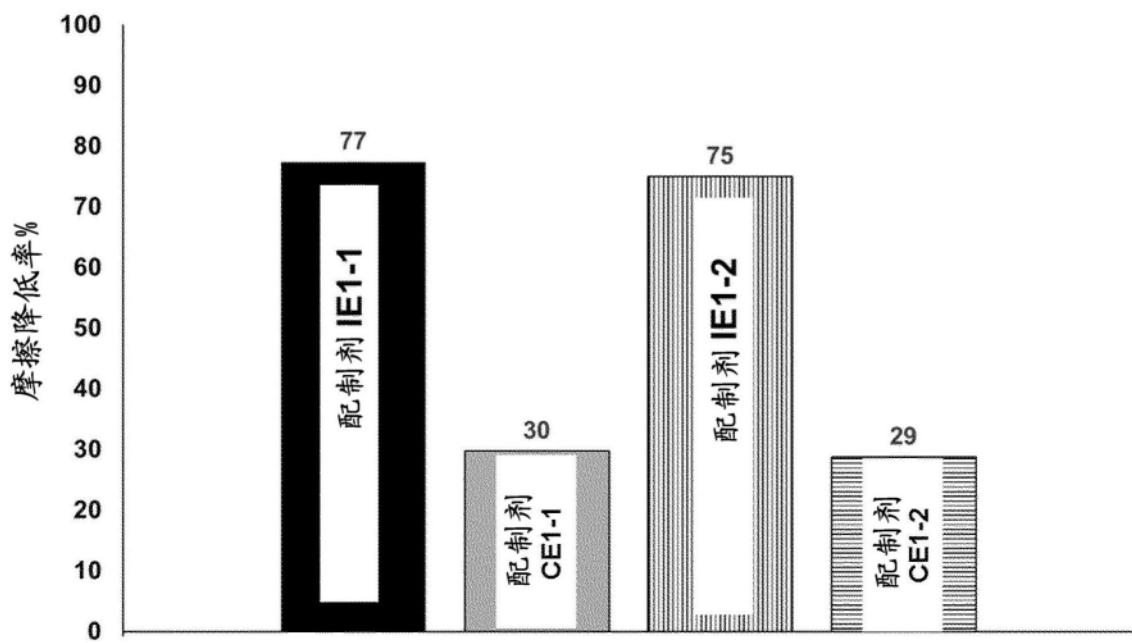


图1