



(10) 授权公告号 CN 113603829 B

(45) 授权公告日 2025. 05. 13

(21) 申请号 202110478291.5

(22) 申请日 2021.04.30

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113603829 A

(43) 申请公布日 2021.11.05

(30) 优先权数据
20172862.3 2020.05.05 EP

(73) 专利权人 赢创运营有限公司
地址 德国埃森

(72) 发明人 E·C·施魏辛格
Y·格罗-昂内布林克 H·普莱奇

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038
专利代理师 宓霞

(51) Int.Cl.

C08F 236/08 (2006.01)

C08F 236/06 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 8/04 (2006.01)

C10M 143/12 (2006.01)

C10N 30/08 (2006.01)

C10N 30/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103339241 A, 2013.10.02

FR 2289597 A2, 1976.05.28

审查员 芦玮

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

作为润滑剂组合物的基料或润滑剂添加剂
的氢化线性聚二烯共聚物

(57) 摘要

本发明涉及包含丁二烯和异戊二烯单体单元的氢化线性共聚物,以及制备这些共聚物的方法。本发明还涉及包含一种或多种根据本发明的氢化线性共聚物的润滑油组合物,以及涉及上述共聚物用作润滑剂组合物的润滑剂添加剂或合成基础流体的用途,尤其是在齿轮油、传动油、液压油、发动机油、润滑脂、船用油或者工业润滑油中的用途。

1. 氢化线性共聚物,其通过将由如下单体组成的单体组合物进行聚合获得:
 - a) 10至60摩尔%的1,3-丁二烯单体,
 - b) 40至90摩尔%的异戊二烯,
 - c) 1至30摩尔%的一种或多种(甲基)丙烯酸 C_1-C_6 烷基酯,和
 - d) 0至30摩尔%的一种或多种(甲基)丙烯酸 C_7-C_{24} 烷基酯;基于所述单体组合物中的单体的总量计,
其中单体a)和b)的总量合计达到所述单体组合物的总量的至少60摩尔%,
单体a)、b)、c)和d)的摩尔百分比含量的总和是100摩尔%,和
其中所述氢化线性共聚物具有在2,000 g/mol至30,000 g/mol范围内的重均分子量,
并且具有大于95%的氢化度。
2. 根据权利要求1的氢化线性共聚物,其中所述氢化线性共聚物具有在3,000 g/mol至20,000 g/mol范围内的重均分子量。
3. 根据权利要求2的氢化线性共聚物,其中所述氢化线性共聚物具有在4,000 g/mol至18,000 g/mol范围内的重均分子量。
4. 根据权利要求1-3中任一项的氢化线性共聚物,其中所述氢化线性共聚物具有1.0至4.0的PDI。
5. 根据权利要求4的氢化线性共聚物,其中所述氢化线性共聚物具有1.0至3.3的PDI。
6. 根据权利要求1-3中任一项的氢化线性共聚物,其中所述氢化线性共聚物是统计共聚物或嵌段共聚物。
7. 根据权利要求1-3中任一项的氢化线性共聚物,其中所述单体组合物由以下单体组成:
 - a) 10至60摩尔%的1,3-丁二烯单体,
 - b) 40至90摩尔%的异戊二烯,
 - c) 1至20摩尔%的一种或多种(甲基)丙烯酸 C_1-C_6 烷基酯,和
 - d) 5至20摩尔%的一种或多种(甲基)丙烯酸 C_7-C_{24} 烷基酯;基于所述单体组合物中的单体的总量计,
其中单体a)、b)、c)和d)的摩尔百分比含量的总和是100摩尔%。
8. 根据权利要求1-3中任一项的氢化线性共聚物,其中所述一种或多种(甲基)丙烯酸 C_1 至 C_6 烷基酯单体c)选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯或它们的混合物。
9. 根据权利要求1-3中任一项的氢化线性共聚物,其中所述一种或多种(甲基)丙烯酸 C_7 至 C_{24} 烷基酯单体d)是(甲基)丙烯酸月桂酯。
10. 制备根据权利要求1至9中任一项的氢化线性共聚物的方法,其中所述方法包括以下步骤:
 - (i) 提供根据权利要求1至9中任一项中限定的单体组合物,
 - (ii) 在所述单体组合物中引发溶液聚合以获得共聚物,和
 - (iii) 将步骤(ii)的共聚物进行氢化。
11. 根据权利要求10的方法,其中步骤(ii)的聚合是自由基或阴离子溶液聚合。
12. 润滑油组合物,其包含:
 - (x) 一种或多种基础油,和

(y) 一种或多种根据权利要求1至9中任一项的氢化线性共聚物。

13. 根据权利要求12的润滑油组合物, 其中所述一种或多种基础油选自聚 α 烯烃基础油、API第III组基础油或它们的混合物。

14. 根据权利要求12或13的润滑油组合物, 其中所述润滑油组合物包含基于所述润滑油组合物的总量计0.5至80重量%的所述一种或多种氢化线性共聚物(y) 和20至99.5重量%的所述一种或多种基础油(x)。

15. 根据权利要求1至9中任一项的氢化线性共聚物作为润滑剂添加剂或合成基础流体用于润滑油组合物中或者用于润滑脂中的用途。

16. 根据权利要求15的用途, 其中所述润滑油组合物选自齿轮油组合物、传动油组合物、液压油组合物、发动机油组合物和船用油组合物。

17. 根据权利要求15的用途, 其中所述润滑油组合物是工业润滑油组合物。

18. 改进根据权利要求12至14中任一项的润滑油组合物的牵引系数的方法, 其中所述方法包括将一种或多种氢化线性共聚物(y) 添加到所述一种或多种基础油(x) 中的步骤。

作为润滑剂组合物的基料或润滑剂添加剂的氢化线性聚二烯 共聚物

技术领域

[0001] 本发明涉及包含丁二烯和异戊二烯单体单元的氢化线性共聚物,以及制备这些共聚物的方法。本发明还涉及包含一种或多种根据本发明的氢化线性共聚物的润滑油组合物,以及涉及上述共聚物用作润滑剂组合物的润滑剂添加剂或合成基础流体的用途,尤其是在齿轮油、传动油、液压油、发动机油、润滑脂(grease)、船用油或者工业润滑油中的用途。

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齿轮油、传动油、液压油、发动机油、润滑脂、船用油和工业润滑油。

[0003] 典型的润滑剂组合物包括基础流体和任选一种或多种添加剂。常规的基础流体是天然存在的烃,例如矿物油或合成组合物,例如聚- α 烯烃、聚(甲基)丙烯酸烷基酯和乙烯-丙烯共聚物。术语“基础油”或“基础流体”通常可互换使用。此处,将“基础流体”作为通用术语使用。

[0004] 根据润滑剂的预期用途,可以将各种添加剂与基础流体组合。润滑剂添加剂的实例包括但不限于氧化抑制剂、腐蚀抑制剂、分散剂、高压添加剂、消泡剂和金属钝化剂。为了改进粘度测量性能,可以使用粘度指数改进剂(VII)和增稠剂。这些粘度改性剂通常是聚合物类型的。

[0005] 然而,将聚合物型添加剂添加到润滑剂配制剂中的一个缺点是随着时间流逝它们经历剪切应力和机械降解。具有较高分子量的聚合物是较好的增稠剂,但它们更易受剪切应力的影响,导致聚合物降解。通过将聚合物的分子量降低,获得更加剪切稳定的聚合物。然而,这些剪切稳定的低分子量聚合物不再是非常有效的增稠剂,并且为了达到希望的粘度,必须在所述润滑剂中以较大的浓度使用。这些低分子量聚合物典型地具有低于20,000g/mol的分子量,并且也被称为合成高粘度基础流体。

[0006] 诸如聚(甲基)丙烯酸烷基酯(PAMA)的市场上典型的聚合物型添加剂在不同的润滑油组合物中具有各种缺点。一个实例是在这些组合物中需要大量的PAMA产品以实现希望的粘度测量性能。另一个实例是PAMA产品采用不同类型基础油的溶解性问题。常规的PAMA基润滑剂添加剂的另一个缺点是差的牵引性能。

[0007] 可选地,一些润滑剂添加剂基于异戊二烯和丁二烯,例如在US 7,163,913B2中,该美国专利公开了异戊二烯和丁二烯的线性、放射状和星形统计共聚物,其中至少70重量%的丁二烯并入到所述聚合物中,并且异戊二烯与丁二烯的重量比例在90:10至70:30范围内,其适合用作润滑油组合物的粘度指数改进剂。

[0008] 仍然需要找到新的润滑剂添加剂,其不仅将在润滑油组合物中的高增稠效率、良

好油溶性、良好剪切稳定性、高粘度指数结合在一起,而且还改进所述润滑油组合物的牵引性能。

发明内容

[0009] 因此,本发明的目的是提供一种与现有技术相比高效的用于润滑油组合物的合成基础流体或润滑油添加剂。这些新聚合物的目的是提供在润滑油组合物中的优异性能,特别是在增稠效率、剪切稳定性和牵引方面。所描述的这些剪切稳定的聚合物与典型使用的聚(甲基)丙烯酸烷基酯相比,应当能够在使用更低量的聚合物的情况下将油增稠到希望的粘度。另外,所述聚合物应当显示出在润滑油组合物中高的粘度指数,以及在典型基础流体中优异的溶解性。

[0010] 发明概述

[0011] 在深入研究后,本发明的发明人惊奇地发现如权利要求1中限定的由丁二烯、异戊二烯和任选的(甲基)丙烯酸烷基酯单体单元组成的氢化线性共聚物当添加到润滑油组合物中时提供在润滑油组合物中优异的性能,特别是在增稠效率和牵引性能方面。

[0012] 因此,本发明的第一个目的是如在权利要求1及其从属权利要求中限定的氢化线性共聚物。

[0013] 本发明的第二个目的涉及制备根据本发明的氢化线性共聚物的方法。

[0014] 本发明的第三个目的是包含根据本发明的氢化线性共聚物的润滑油组合物。

[0015] 本发明的第四个目的是本发明的氢化线性共聚物在润滑油组合物中用作合成基础流体的用途或作为润滑添加剂在合成基础流体中,特别是在齿轮油组合物、传动油组合物、液压油组合物、发动机油组合物、船用油组合物、工业润滑油组合物中,或者在润滑脂中的用途。

[0016] 本发明的另一个目的是改进润滑油组合物的牵引系数的方法,其中所述方法包括将如在本发明中定义的氢化线性共聚物添加到润滑油组合物的基础油中的步骤。

[0017] 发明详述

[0018] 根据本发明的氢化聚丁二烯-异戊二烯共聚物

[0019] 根据本发明的第一方面,本发明涉及氢化线性共聚物,其可通过将由以下单体组成的单体组合物进行聚合获得:

[0020] a) 10至60摩尔%的1,3-丁二烯单体,

[0021] b) 40至90摩尔%的异戊二烯,

[0022] c) 0至40摩尔%的一种或多种(甲基)丙烯酸 C_1-C_6 烷基酯,和

[0023] d) 0至30摩尔%的一种或多种(甲基)丙烯酸 C_7-C_{24} 烷基酯,

[0024] 基于所述单体组合物中的单体的总量计,

[0025] 其中单体a)和b)的总量合计达到所述单体组合物的总量的至少60摩尔%,和

[0026] 其中所述氢化线性共聚物具有在2,000g/mol至30,000g/mol范围内的重均分子量,并且具有大于95%的氢化度。

[0027] 实际上,本发明的发明人惊奇地发现上文限定的特定量的丁二烯和异戊二烯的组合导致形成的氢化线性共聚物具有良好的在油中的溶解性。根据本发明,在所述氢化聚丁二烯异戊二烯共聚物中的丁二烯(单体a)和异戊二烯(单体b)的总量必须合计达到所述单

体组合物的总量的至少60摩尔%，并且丁二烯的量应当不超过基于所述单体组合物的总量计的60摩尔%。相反，如在本发明的实验部分中所表明的，纯氢化聚异戊二烯或包含不满足如权利要求1中限定的单体单元比例的异戊二烯和丁二烯的共聚物不具有良好的综合性能，特别是关于在保持良好的牵引性能的同时具有高增稠效率的方面。因此，当根据如在权利要求1中限定的比例将这两种二烯组合在一起时，在油中达到优异的性能是预料不到的。

[0028] 根据本发明的一个优选实施方案，所述氢化共聚物具有在3,000g/mol至20,000g/mol，更优选4,000g/mol至18,000g/mol，最优选5,000g/mol至15,000g/mol之间范围内的重均分子量。具有该重均分子量的聚合物具有特别好的耐剪切性，并且提供了润滑剂组合物的粘度测量性能的优异改进，甚至在所述共聚物的量低的情况下也如此。

[0029] 优选地，本发明的共聚物具有非常低的交联度和窄的分子量分布，这进一步有助于它们的耐剪切性。低的交联度和窄的分子量反映在所述共聚物的多分散指数中。优选地，根据本发明的共聚物的多分散指数(PDI)在1.0至4.0，更优选1.0至3.3范围内。对于大多数工业应用来说，关于所述共聚物的耐剪切性方面，在1.0至3.3范围内的多分散指数被认为是最佳的。所述多分散指数被定义为重均分子量与数均分子量的比例(M_w/M_n)。

[0030] 通过凝胶渗透色谱法使用可商购聚丁二烯校准标准物测定所述重均和数均分子量。所述测定优选是根据DIN 55672-1，通过凝胶渗透色谱法，采用THF作为洗脱剂进行的。

[0031] 根据本发明的一个优选实施方案，所述氢化线性共聚物是统计(statistical)共聚物或嵌段共聚物，优选统计共聚物。

[0032] 单体

[0033] 在本发明中，异戊二烯还可被称为2-甲基-1,3-丁二烯。

[0034] 在本发明中，丁二烯还可以被称为1,3-丁二烯。

[0035] 根据一个优选的实施方案，除了单体a)和b)外，本发明的氢化线性共聚物还可任选包含衍生自(甲基)丙烯酸 C_1-C_6 烷基酯的单体作为单体c)、衍生自(甲基)丙烯酸 C_7-C_{24} 烷基酯的单体作为单体d)或它们的混合物。

[0036] 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。

[0037] 术语“(甲基)丙烯酸 C_{1-6} 烷基酯”是指由(甲基)丙烯酸和具有1至6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。类似地，术语“(甲基)丙烯酸 C_{7-24} 烷基酯”是指由(甲基)丙烯酸和具有7至24个碳原子的直链或支化醇形成的酯。

[0038] 用于单体c)的合适的(甲基)丙烯酸 C_{1-6} 烷基酯包括例如(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)丙烯酸异丁酯和(甲基)丙烯酸叔丁酯。在一个优选的实施方案中，优选的(甲基)丙烯酸 C_{1-6} 烷基酯是(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯或(甲基)丙烯酸甲酯和(甲基)丙烯酸丁酯的混合物。更优选地，所述(甲基)丙烯酸丁酯是(甲基)丙烯酸正丁酯。

[0039] 用于单体d)的合适的(甲基)丙烯酸 C_{7-24} 烷基酯包括例如(甲基)丙烯酸2-丁基辛酯、(甲基)丙烯酸2-己基辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸2-丁基癸酯、(甲基)丙烯酸2-己基癸酯、(甲基)丙烯酸2-辛基癸酯、(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2-己基十二烷基酯、(甲基)丙烯酸2-辛基十二烷基酯、(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2-癸基十四烷基酯、(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或(甲基)丙烯酸2-癸基十四烷基酯。在一个特别优选的实施方案中,单体d)包含一种或多种(甲基)丙烯酸 C_{10} - C_{16} 烷基酯,其是指由(甲基)丙烯酸和具有10至16个碳原子的直链或支化醇形成的酯。优选地,单体d)包含(甲基)丙烯酸月桂酯((甲基)丙烯酸直链 C_{12} - C_{15} 烷基酯)。

[0040] 单体组合物

[0041] 如上文指出的,本发明涉及氢化线性共聚物,其可通过将由以下单体组成的单体组合物进行聚合获得:

[0042] a) 10至60摩尔%的1,3-丁二烯单体,

[0043] b) 40至90摩尔%的异戊二烯,

[0044] c) 0至40摩尔%的一种或多种(甲基)丙烯酸 C_1 - C_6 烷基酯,和

[0045] d) 0至30摩尔%的一种或多种(甲基)丙烯酸 C_7 - C_{24} 烷基酯,

[0046] 基于所述单体组合物中的单体的总量计,

[0047] 其中单体a)和b)的总量合计达到所述单体组合物的总量的至少60摩尔%,和

[0048] 其中所述氢化共聚物具有在2,000g/mol至30,000g/mol范围内的重均分子量,并且具有大于95%的氢化度。

[0049] 在一个优选的实施方案中,上文指出的单体组合物由以下单体组成:

[0050] a) 10至60摩尔%的1,3-丁二烯单体,

[0051] b) 40至90摩尔%的异戊二烯,

[0052] c) 0至20摩尔%的一种或多种(甲基)丙烯酸 C_1 - C_6 烷基酯,和

[0053] d) 0至20摩尔%的一种或多种(甲基)丙烯酸 C_7 - C_{24} 烷基酯,

[0054] 基于所述单体组合物中的单体的总量计。

[0055] 根据一个优选的实施方案,上文限定的单体组合物可进一步包含(甲基)丙烯酸烷基酯单体c)或d)或它们的混合物。

[0056] 在一个优选的实施方案中,所述单体组合物由以下单体组成:

[0057] a) 10至60摩尔%的1,3-丁二烯单体,

[0058] b) 40至90摩尔%的异戊二烯,

[0059] c) 1至30摩尔%的一种或多种(甲基)丙烯酸 C_1 - C_6 烷基酯,和

[0060] d) 0至30摩尔%的一种或多种(甲基)丙烯酸 C_7 - C_{24} 烷基酯,

[0061] 基于所述单体组合物中的单体的总量计。

[0062] 在一个优选的实施方案中,所述单体组合物由以下单体组成:

[0063] a) 10至60摩尔%的1,3-丁二烯单体,

[0064] b) 40至90摩尔%的异戊二烯,

- [0065] c) 1至20摩尔%的一种或多种(甲基)丙烯酸 C_1 - C_6 烷基酯,和
- [0066] d) 0至30摩尔%的一种或多种(甲基)丙烯酸 C_7 - C_{24} 烷基酯,
- [0067] 基于所述单体组合物中的单体的总量计。
- [0068] 在另一个优选的实施方案中,所述单体组合物由以下单体组成:
- [0069] a) 10至60摩尔%的1,3-丁二烯单体,
- [0070] b) 40至90摩尔%的异戊二烯,
- [0071] c) 1至20摩尔%的一种或多种(甲基)丙烯酸 C_1 - C_6 烷基酯,和
- [0072] d) 5至20摩尔%的一种或多种(甲基)丙烯酸 C_7 - C_{24} 烷基酯,
- [0073] 基于所述单体组合物中的单体的总量计。
- [0074] 根据一个优选的实施方案,在上文限定的优选单体组合物中,所述一种或多种(甲基)丙烯酸 C_1 至 C_6 烷基酯单体c)选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯或它们的混合物,和所述一种或多种(甲基)丙烯酸 C_7 至 C_{24} 烷基酯单体d)是(甲基)丙烯酸月桂酯。
- [0075] 制备本发明的共聚物的方法
- [0076] 如上文说明的,本发明的氢化聚丁二烯-异戊二烯共聚物是依照包括以下步骤的方法制备的:
- [0077] (i) 提供如上文限定的单体组合物,
- [0078] (ii) 在所述单体组合物中引发溶液聚合以获得共聚物,和
- [0079] (iii) 将步骤(ii)的共聚物进行氢化。
- [0080] 聚合步骤(ii)
- [0081] 根据一个优选的实施方案,步骤(ii)的聚合是在溶液中的自由基聚合或阴离子聚合,更优选在溶液中的自由基聚合。
- [0082] 自由基聚合
- [0083] 标准自由基聚合尤其详细描述于Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry(《乌尔曼工业化学百科全书》),第六版中。一般而言,为了该目的使用聚合引发剂和任选的链转移剂。
- [0084] 本发明的共聚物可经由ATRP方法获得。这种反应方案例如由J.-S.Wang等人描述在J. Am. Chem. Soc., 第117卷,第5614-5615页(1995)中,由Matyjaszewski描述在Macromolecules, 第28卷,第7901-7910页(1995)中。另外,专利申请WO 96/30421、WO 97/47661、WO 97/18247、WO 98/40415和WO 99/10387公开了上文阐述的ATRP的变化方案。
- [0085] 另外,本发明的共聚物也可以经由RAFT方法获得。例如,所述RAFT方法详细描述在WO 98/01478和WO 2004/083169中。
- [0086] 根据一个优选的实施方案,本发明的统计共聚物是通过自由基溶液聚合制备的,在这种情况下,在步骤(ii)过程中的反应混合物优选包含所述单体组合物(步骤(i))、一种或多种自由基引发剂、如下文描述的增溶载体介质和任选的一种或多种链转移剂。
- [0087] 溶液聚合是用于实施本发明方法的优选方法,因为它允许通过添加或多或少的增溶载体介质调节在所述反应混合物中的单体组合物的浓度。通过选择在所述反应混合物中的单体组合物的正确浓度,可以控制所得共聚物的分子量和多分散指数。
- [0088] 优选地,在所述反应混合物中的单体组合物的总量为基于所述反应混合物的总重量计的5至95重量%,更优选10至70重量%,甚至更优选20至55重量%,最优选35至50重

量%。在工业规模上,高于20%的单体浓度通常是优选的。在基于所述反应混合物的总重量计20至55重量%,优选35至50重量%范围内的单体组合物浓度被认为是最佳的,因为其产生的统计共聚物具有在2,000至30,000g/mol范围内的低的重均分子量和在1.0至3.3范围内的低的多分散指数。

[0089] 所述聚合优选是在20℃至200℃,更优选50℃至150℃的温度下进行的,反应压力优选为1巴至30巴,更优选10巴至28巴,和所述自由基聚合的总反应时间为1至10小时。

[0090] 优选地,所用的增溶载体介质选自矿物油、合成油、酮、酯溶剂、芳族烃、脂环族烃和脂族烃或它们的混合物。

[0091] 矿物油的实例是石蜡基油、环烷油、溶剂精制油、含异构石蜡的高VI油和加氢裂化的高VI油。合成油的实例是有机酯,例如二酯和多酯,如羧酸酯和磷酸酯;有机醚,如硅油、全氟烷基醚和聚亚烷基二醇;和合成烃,尤其是聚烯烃和天然气制油(GTL)。酮的实例是丁酮和甲乙酮。酯溶剂的实例是脂肪油,和合成酯润滑剂(例如C4-12二羧酸二-C4-12烷基酯,例如癸二酸二辛酯和己二酸二辛酯,多元醇多-C4-12烷酸酯,例如季戊四醇四己酸酯;和磷酸三-C4-12烷基酯,例如磷酸三-2-乙基己酯、磷酸(二丁基)(苯基)酯、磷酸(二-2-乙基己基)(苯基)酯、磷酸(2-乙基己基)(二苯基)酯和磷酸三甲苯基酯)。芳族烃的实例是苯、甲苯、二甲苯、乙苯、三甲苯、乙基甲苯和它们的混合物。脂环族烃的实例是环己烷、甲基环己烷和脂环族萜烯。脂族烃的实例是正戊烷、正己烷、正庚烷、1-癸烯和脂族萜烯。

[0092] 在一个优选的实施方案中,所述增溶载体介质是脂环族或脂族或芳族烃,优选环己烷或甲苯。

[0093] 步骤(ii)包括添加自由基引发剂。

[0094] 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,和过氧化物,例如甲乙酮过氧化物、乙酰丙酮过氧化物、过氧化二月桂酰(lauryl)、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-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。

[0095] 优选地,所述自由基引发剂选自2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、2,2-双(叔丁基过氧)丁烷、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。在一个特别优选的实施方案中,所述自由基引发剂是2,2-双(叔丁基过氧)丁烷。

[0096] 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0.5重量%。

[0097] 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。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。优选地,在一个单一的步骤中添加所述自由基引发剂。

[0098] 步骤(ii)任选包括添加链转移剂。链转移剂的实例是含硫化合物,例如硫醇,例如正十二烷硫醇、叔十二烷硫醇、2-巯基乙醇和巯基羧酸酯,例如3-巯基丙酸甲酯,或较长链

烯烃。优选的链转移剂是具有最高至20个碳原子,尤其是最高至15个碳原子和更优选最高至12个碳原子的烯烃。

[0099] 在自由基聚合完成后,优选将产物过滤以除去存在于反应混合物中的任何杂质,随后蒸发任何挥发性溶剂。

[0100] 阴离子聚合

[0101] 实施所述方法的步骤(ii)的另选途径是通过经由丁二烯和异戊二烯单体的活性阴离子聚合制备本发明的聚丁二烯-异戊二烯聚合物。

[0102] 这种类型的反应是非常成熟的并且详细描述在H.L.Hsieh,R.P.Quirk,Anionic Polymerization,Principles and Practical Applications(阴离子聚合,原理和实际应用),1996,Marcel Dekker,Inc.纽约中。

[0103] 根据本发明,对于1,3-丁二烯和异戊二烯的活性阴离子聚合,间歇或半间歇类型的方法是优选的。也可考虑在连续方法中的活性聚合。

[0104] 通常在脂族、脂环族或芳族烃溶剂中进行所述聚合。脂族烃溶剂的实例是己烷或庚烷。脂环族烃溶剂的实例是环己烷或甲基环己烷。芳族烃溶剂的实例是苯或甲苯。还可将诸如叔胺和/或醚和/或环状醚的极性杂脂族溶剂用作溶剂或共溶剂。叔胺的实例是四亚甲基二胺或N,N,N',N'',N'''-五甲基二亚乙基二胺。醚或环状醚的实例是乙醚和四氢呋喃。通常使用脂族、脂环族或芳族烃溶剂与极性杂脂族溶剂的溶剂混合物。

[0105] 通常的引发剂是有机金属试剂,其中所述金属来自碱金属类或来自碱土金属类。典型的实例是作为引发剂的单或双官能有机钠、有机锂或有机钾,例如正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、1,1-二苯基己基锂、二苯基甲基锂、1,1,4,4,-四苯基-1,4-二锂丁烷、锂萘和它们的钠和钾同系物。优选使用有机锂引发剂,更优选使用正丁基锂引发剂。

[0106] 在排除氧和质子试剂的情况下,阴离子聚合的活性特征对所得的分子量和多分散指数(PDI)提供了优异的控制。

[0107] 通常,使用用于中和大分子阴离子的质子试剂终止所述聚合反应,所述质子试剂例如甲醇、乙醇、2-丙醇或水。

[0108] 典型的反应温度范围在10°C和120°C之间,和典型的反应压力范围在1和100巴之间。

[0109] 氢化步骤(iii)

[0110] 在用于本发明的工业规模上,要求提供不存在双键的氢化共聚物,因为双键的存在会降低所述共聚物抵抗化学氧化、交联或其它不希望副反应的反应性。因此,在步骤(iii)中,本发明的发明人实施了所述二烯单元的选择性氢化,如下文描述的。

[0111] 根据本发明,将衍生自丁二烯和异戊二烯的单体单元氢化。为了改进抵抗氧化的稳定性,聚异戊二烯-丁二烯共聚物的相对于衍生自丁二烯和异戊二烯的聚合单元计大于95%的高氢化度是理想的。所述氢化是选择性的,并且不影响衍生自任选的(甲基)丙烯酸酯的单体单元c)和d)。

[0112] 所述氢化的选择性可例如通过定量¹H核磁共振(¹H NMR)光谱法或红外(IR)光谱法探测。所述氢化度被定义为相对于非氢化起始材料,衍生自共轭二烯的聚合单元的碳碳键的通过加氢实现的摩尔饱和度。根据本发明的统计共聚物的氢化度是使用对苯二甲酸二甲酯作为标准物,通过在氘代氯仿溶液中的¹H NMR光谱法进行测量的。使用溶剂信号校准化

学位移。为了测定所述氢化度,将所述标准物的相应信号积分与烯属质子的信号积分建立关联。对于每个样品,为了定义0%的氢化度,必须使用非氢化参比样品重复所述测量和测定。

[0113] 本发明的共聚物的选择性氢化通常是在至少一种增溶载体介质的存在下,使用氢气或其它氢源作为还原剂进行的,要么使用不溶性的负载金属或金属配合物催化剂以非均相形式进行,要么使用可溶性有机金属催化剂以均相形式进行。均相催化氢化的详细描述可例如在US 3,541,064和GB 1,030,306中找到。由于其提供了经济优点,因此使用不溶性的负载金属作为催化剂的非均相催化被广泛用于工业选择性氢化方法,并且通常优于其它方法。优选地,选择性氢化方法是使用不溶性的负载金属作为催化剂的非均相催化方法。

[0114] 用于非均相催化根据本发明的选择性氢化的典型催化活性金属包括但不限于Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Mn、Cr、Fe、Co、Ni、U、Cu、Nd、In、Sn、Zn、Ag、Cr和这些金属中的一种或多种的合金。

[0115] 典型的催化剂载体包括但不限于氧化物(Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 或其它氧化物)、碳、硅藻土或其它载体。

[0116] 另外,可例如以粒料或粉末的形式使用所述非均相催化剂。

[0117] 在一个优选的实施方案中,所述选择性氢化方法优选是使用粉末形式的非均相碳负载Pd催化剂进行的。使用碳负载Pd催化剂是优选的,因为其以高选择性和反应性进行衍生自丁二烯和异戊二烯的双键的氢化。

[0118] 负载在载体上的催化活性金属的量优选为基于所述负载催化剂的总重量计的0.1至10重量%,更优选1至10重量%。

[0119] 在将氢气用作还原剂的情况下,反应压力优选为5至1500巴,要么作为恒压,要么作为梯度压力。更优选地,所述反应压力为5至500巴,甚至更优选5至250巴,和最优选10至90巴。

[0120] 在氢化步骤(iii)中,在所述增溶载体介质中的统计共聚物的浓度典型地可以在5至95重量%范围内。优选地,在所述增溶载体介质中的统计共聚物的浓度为基于共聚物和载体介质的总重量计的10至70重量%的统计共聚物。

[0121] 在一个优选的实施方案中,氢化是在脂环族或脂族烃(优选环己烷)的存在下进行的。

[0122] 在氢化步骤(iii)中的反应温度优选为0至200℃,更优选20至150℃,甚至更优选20至120℃。

[0123] 在一个特别优选的实施方案中,氢化是在20至120℃的温度下,在10至90巴的压力下,在碳负载的Pd催化剂的存在下,和在存在环己烷作为所述增溶载体介质的情况下进行的。已经发现这些条件对于制备上述共聚物而言是最佳的,因为它们在衍生自共轭二烯的双键的选择性氢化中导致高的反应性和选择性。

[0124] 润滑油组合物

[0125] 本发明还涉及一种组合物,其包含

[0126] (x) 一种或多种基础油,和

[0127] (y) 一种或多种本发明的上述氢化线性共聚物。

[0128] 本发明的润滑剂组合物优选具有大于140的粘度指数。所述粘度指数可根据ASTM

D2270测量。

[0129] 优选地,所述润滑油组合物包含基于所述润滑油组合物的总量计0.5至80重量%,更优选1至50重量%,甚至更优选1至30重量%,最优选1至15重量%的所述一种或多种氢化线性共聚物,和20至99.5重量%,更优选50至99重量%,甚至更优选70至99重量%,最优选85至99重量%的所述一种或多种基础油。

[0130] 如果根据本发明的润滑剂组合物用作发动机油,则其优选包含基于所述润滑剂组合物的总重量计0.5重量%至20重量%的根据本发明的共聚物,这导致根据ASTM D445在 $3\text{mm}^2/\text{s}$ 至 $10\text{mm}^2/\text{s}$ 范围内的 100°C 下运动粘度。

[0131] 如果本发明的润滑剂组合物用作汽车齿轮油,则其优选包含基于所述润滑剂组合物的总重量计2重量%至35重量%的根据本发明的共聚物,这导致根据ASTM D445在 $2\text{mm}^2/\text{s}$ 至 $15\text{mm}^2/\text{s}$ 范围内的 100°C 下运动粘度。

[0132] 如果本发明的润滑剂组合物用作自动传动油,则其优选在所述基础油中包含基于所述润滑剂组合物的总重量计1重量%至25重量%的根据本发明的共聚物,这导致根据ASTM D445在 $2\text{mm}^2/\text{s}$ 至 $9\text{mm}^2/\text{s}$ 范围内的 100°C 下运动粘度。

[0133] 如果本发明的润滑剂组合物用作工业齿轮油,则其优选包含基于所述润滑剂组合物的总重量计15重量%至80重量%的根据本发明的共聚物,这导致根据ASTM D445在 $10\text{mm}^2/\text{s}$ 至 $130\text{mm}^2/\text{s}$ 范围内的 100°C 下运动粘度。

[0134] 如果本发明的润滑剂组合物用作液压油,则其优选包含基于所述润滑剂组合物的总重量计1重量%至20重量%的根据本发明的共聚物,这导致根据ASTM D445在 $3\text{mm}^2/\text{s}$ 至 $20\text{mm}^2/\text{s}$ 范围内的 100°C 下运动粘度。

[0135] 优选地,基于所述润滑剂组合物的总重量计,(x)和(y)的量加起来达到100重量%。

[0136] 基础油

[0137] 可在所述组合物中使用的基础油优选包含一种或多种具有润滑粘度的油。这样的油对应于适合于它们的应用的/根据预期的用途选择的润滑剂基础流体,矿物的、合成的或天然的、动物的或植物的油。

[0138] 用于配制根据本发明的润滑油组合物的基础流体包括例如常规基料,其选自API(美国石油学会)基料类别,其被称为第I组、第II组、第III组、第IV组和第V组。所述第I和II组基料是具有小于120的粘度指数(或VI)的矿物油材料(例如石蜡基油和环烷油)。第I组与第II组进一步的区别在于,后者含有大于90%的饱和材料,而前者含有小于90%的饱和材料(即大于10%的不饱和材料)。第III组被认为是最高水平的矿物基础流体,其具有大于或等于120的VI和大于或等于90%的饱和物水平。第IV组基础流体是聚 α 烯烃(PAO)。第V组基础流体是酯和任何其它不包括在第I至IV组基础流体中的基础流体。这些基础流体可以单独使用或者作为混合物使用。

[0139] 优选地,所述一种或多种基础油(x)选自聚 α 烯烃基础油、API第III组基础油或它们的混合物。

[0140] 额外添加剂

[0141] 根据本发明的润滑油组合物还可进一步包含任何其它适合用于所述配制剂中的额外添加剂(z)。这些添加剂选自粘度指数改进剂、倾点改进剂、分散剂、破乳剂、润滑性添

加剂、清净剂、消泡剂、腐蚀抑制剂、摩擦改进剂、抗氧化剂、抗磨添加剂、极压添加剂、抗疲劳添加剂、染料、气味剂或它们的混合物。优选地,根据本发明的润滑油组合物包含倾点降低剂(PPD),以降低流体将流动或者能够被倾倒时所处的最小温度。这样的添加剂是公知的。典型的那些PPD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。优选的是具有5,000至200,000g/mol的质均分子量的聚甲基丙烯酸酯。

[0142] 优选地,基于所述润滑油组合物的总重量计,组分(x)、(y)和(z)的量合计达到100重量%。

[0143] 根据本发明的氢化线性共聚物的应用

[0144] 本发明涉及根据本发明的氢化线性共聚物取决于在润滑油组合物中的处理率而用作润滑油添加剂或合成基础流体的用途,优选在齿轮油组合物、传动油组合物、液压油组合物、发动机油组合物、船用油组合物、工业润滑油组合物中,或者在润滑脂中的用途。

[0145] 如在下文实验部分中所表明的,在润滑油组合物中使用根据本发明的氢化线性共聚物允许改进所述润滑油组合物的牵引系数,同时保持在所述组合物中优异的增稠效率和剪切稳定性。

[0146] 本发明还涉及改进润滑油组合物的牵引系数的方法,其中所述方法包括如下步骤:将根据本发明的和如上文详细描述氢化线性共聚物添加到基础油中。

[0147] 如在下文实验部分中所表明的,由于根据本发明的氢化线性共聚物的有利作用,在润滑油组合物中在牵引系数以及增稠效率方面存在优异的改进。另外,如在本发明中定义的氢化线性共聚物保持了高的粘度指数、良好的剪切稳定性、优异的低温性能以及在典型的基础流体中优异的溶解性。

具体实施方式

[0148] 实验部分

[0149] 下文中参考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。

[0150] 缩写

[0151] PMMA 聚(甲基)丙烯酸烷基酯

[0152] MMA 甲基丙烯酸C₁-烷基酯=甲基丙烯酸甲酯

[0153] BMA 甲基丙烯酸C₄-烷基酯=甲基丙烯酸正丁酯

[0154] LMA 甲基丙烯酸C_{12/14}-烷基酯=甲基丙烯酸月桂酯

[0155] KRL Kegelrollenlager(=圆锥滚柱轴承)

[0156] KV₄₀ 根据ASTM D445测量的40℃下运动粘度

[0157] KV₁₀₀ 根据ASTM D445测量的100℃下运动粘度

[0158] M_n 数均分子量

[0159] M_w 重均分子量

[0160] NB3030 Nexbase®**3030**,第III组基础油,得自Neste,具有3.0cSt的KV₁₀₀

[0161] NB3043 Nexbase®**3043**,第III组基础油,得自Neste,具有4.3cSt的KV₁₀₀

[0162] PDI 多分散指数,经由M_w/M_n计算的分子量分布

[0163] PSSI100 永久剪切稳定性指数 (基于剪切前和剪切后的KV₁₀₀计算)

[0164] VI 根据ASTM D2270测量的粘度指数

[0165] GPC 凝胶渗透色谱法

[0166] MTM 微型牵引力试验机

[0167] PP 根据ASTM D 97测量的倾点。

[0168] T_g 经由差示扫描量热法测量的玻璃化转变温度

[0169] BF 根据ASTM D 2983在-40℃下测量的布氏 (Brookfield) 粘度

[0170] 样品制备

[0171] 聚合物的合成

[0172] 使用下表1中所示的单体组合物,通过自由基溶液聚合制备本发明的共聚物1至8和对比例10至12。在20℃的温度和10巴的压力下将所述单体与甲苯在5升高压釜中混合,使得所述单体相对于混合物的总重量的浓度为40重量%。使用5.5℃/分钟的加热速率将温度升高到130℃,然后添加引发剂,2,2-双(叔丁基过氧)丁烷(在液体石蜡中50重量%)。在反应温度为130℃、反应压力为约20巴和反应时间为3小时的情况下进行自由基共聚。将排出料过滤和将挥发性溶剂蒸发。然后将获得的共聚物进行选择性的氢化。

[0173] 共聚物的氢化

[0174] 为了选择性氢化,将1.5升40重量%的不饱和共聚物在环己烷中的溶液加料到2升高压釜中,并引入0.15重量%的Pd每聚合物的5%Pd/C催化剂粉末。在90℃的反应温度和90巴的H₂反应压力下在搅拌下进行氢化,直到实现95%或更高的氢化度。将排出料过滤和将挥发性组分蒸发。除了衍生自共轭二烯(丁二烯和异戊二烯)的那些聚合单元以外的所有聚合单元在选择性氢化过程中都没有被转化。依照此操作过程将所有本发明的共聚物1至8和对比例10至12进行氢化。

[0175] 实施例(如在下表1中也示出的)

[0176] 本发明的实施例1至4基于丁二烯和异戊二烯的单体组合物。

[0177] 本发明的实施例5和6基于丁二烯、异戊二烯和(甲基)丙烯酸甲酯的单体组合物。

[0178] 本发明的实施例7和8基于丁二烯、异戊二烯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯和(甲基)丙烯酸月桂酯的单体组合物。

[0179] 对比例9,PAMA,是根据在US2013/0229016A1中的实施例1合成的C₁₂₋₁₅甲基丙烯酸酯的共聚物。

[0180] 对比例10是80摩尔%(76重量%)的丁二烯和20摩尔%(24重量%)的异戊二烯的共聚物,例如在US 7,163,913B2中公开的那样。

[0181] 对比例11基于丁二烯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯和(甲基)丙烯酸月桂酯的单体组合物。该产物是使用与本发明实施例相同的方法合成的。

[0182] 对比例12基于纯聚异戊二烯,并且是使用与本发明的实施例相同的方法合成的。

[0183] 本体聚合物性能

[0184] 测试方法

[0185] 本发明的氢化线性共聚物的重均分子量M_w和多分散指数PDI是使用Tosoh EcoSEC GPC系统“HLC-8320”,在0.3mL/分钟的流速下,在T=40℃下,采用四氢呋喃(THF)作为洗脱剂,相对于聚丁二烯校正标准物测定的,所述Tosoh EcoSEC GPC系统“HLC-8320”配备有PSS

SDV 5 μ m前置柱和30cm PSS SDV 5 μ m线性S分离柱,以及RI检测器。

[0186] 对比例9的聚(甲基)丙烯酸烷基酯的重均分子量是通过凝胶渗透色谱法(GPC),使用聚甲基丙烯酸甲酯校正标准物和THF作为洗脱剂测定的。

[0187] 本发明的共聚物的组成、氢化度和所述氢化方法的选择性是借助于在氘代氯仿中的¹H-NMR光谱法测定的。

[0188] 玻璃化转变温度是经由差示扫描量热法在Mettler-Toledo DSC1上测量的。使用Mettler Toledo STARe 10.00软件进行分析。将钢和环己烷用作标准物。在两个加热/冷却循环中,将8至10mg样品在20K/分钟的冷却速率下冷却到-80℃。在10分钟后,将所述样品在10K/分钟的加热速率下加热到200℃。所述玻璃化转变温度得自第二次加热循环。

[0189] 如下表1中反映的,本发明的氢化线性共聚物的本体性能都是非常令人满意的,其具有低的PDI值,M_w和玻璃化转变温度。另外,观察到在合成过程中高的控制水平,因为本发明的氢化共聚物的PDI值全部低于3.3。

[0190] 另外,所获得的本发明的氢化线性共聚物全部具有高的氢化水平(多于96%的异戊二烯和丁二烯被氢化)。如上文在关于氢化的部分中描述的那样计算氢化度。

[0191]

表 1—本体聚合物性能

聚合物实施例	本发明实施例								对比例			
	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5*	实施例 6*	实施例 7*	实施例 8**	对比例 9	对比例 10	对比例 11	对比例 12
异戊二烯 [mol%]	55	55	80	80	47	52	44	64	-	20	-	100
丁二烯 [mol%]	45	45	20	20	38	43	36	16	-	80	40	-
MMA [mol%]	-	-	-	-	15	5	10	10	-	-	12.5	-
BMA [mol%]	-	-	-	-	-	-	3	3	-	-	12.5	-
LMA [mol%]	-	-	-	-	-	-	7	7	100	-	35	-
Mw [kg/mol]	8.2	11.3	7.6	10.6	13.6	9.9	11.5	10.9	14.1	16.4	12.4	7.6
PDI	2.75	2.40	2.20	2.40	2.59	2.85	3.07	3.00	1.70	2.12	2.64	2.94
氢化度 [%]	99	99	99	99	98	99	96	96	-	99	99	99
T _g [°C]	-66	-64	-64	-63	-54	-66	-61	-60	-	-57	-56	-60

*丁二烯:异戊二烯的比例分别为 45:55。

**丁二烯:异戊二烯的比例分别为 20:80。

[0192] 润滑剂组合物的评价

[0193] 在具有不同的本发明的氢化线性共聚物的两种不同的润滑剂配制剂中证实本发

明的共聚物作为润滑剂添加剂的用途。

[0194] 测试方法

[0195] 表3中的配制剂具有7.0cSt的KV100目标值—在根据CEC-L-45-A-99的圆锥滚子轴承试验 (KRL) 中,在80℃下40小时后测量相对于100℃下的新鲜油的运动粘度的100℃下粘度损失。

[0196] 表4中的配制剂具有固定的VI—具有26cSt目标值的KV40和具有5.5cSt目标值的KV100。使用装载在盘上的3/4英寸球,在微型牵引力试验机上,采用如下表2中所示的以下条件测量牵引系数:

[0197] 表2:

[0198]	测试台	得自 PCS Instruments 的 MTM
	球和盘	AISI 52100 轴承钢
		高度抛光的试样
	速度	1000 mm/s
	温度	40℃
	负荷	75 GPa
	滑动滚动比	60 %
	重复	×3

[0199] 根据ASTM D 445测量运动粘度。

[0200] 根据ASTM D 2270测定粘度指数。

[0201] 在表3中的润滑剂配制剂实施例中报道的布氏粘度是根据ASTM D 2983在-40℃的温度下测量的。

[0202] 表3中所示的实施例的倾点 (PP) 是根据ASTM D 97测量的。

[0203] 润滑油配制剂1 (KV100=7.0cSt)

[0204] 如下表3中所示的,制备了一些润滑油组合物,其包含API第III组基础流体 (Nexbase 3030)、可商购添加剂包和本发明的共聚物1至8或对比比例9和10中的任一种。为了比较单独的润滑油组合物,将100℃下运动粘度调节到7.0cSt。

[0205] 对于每种组合物,测量粘度测量性能以及剪切稳定性 (KRL) 和低温性能。

[0206] 本发明的优点是低用量 (处理率) 的本发明共聚物1至8足以实现良好的运动粘度和良好的粘度指数。相反,包含对比PAMA添加剂9的配制剂实现了与本发明配制剂类似的结果,但其中处理率为大于20重量% (是本发明配制剂的量的两倍)。

[0207] 因此,预料不到地,即使本发明的添加剂具有低的分子量,它们也仍是非常有效的增稠剂,即使在所述润滑剂配制剂中浓度低的情况下也如此。

[0208] 尽管在对比例10的情况下,观察到在处理率和VI方面与本发明实施例类似的结果,但对比例10的低温性能不满足用于工业应用的要求。因此,表明具有高的丁二烯与异戊二烯的比例的共聚物不适合用于制备良好的润滑剂添加剂。

[0209]

表 3: 润滑油配制剂 (KV100 = 7.0 cSt)

润滑油剂实施例		本发明实施例										对比例	
实施例 1	重量%]	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	对比例 9	对比例 10
实施例 1	[重量%]	9.8											
实施例 2	[重量%]		7.3										
实施例 3	[重量%]			10.5									
实施例 4	[重量%]				7.9								
实施例 5	[重量%]					8.0							
实施例 6	[重量%]						9.9						
实施例 7	[重量%]							11.5					
实施例 8	[重量%]								9.6				
对比例 9	[重量%]									20.9			
对比例 10	[重量%]												5.2
Anglamol 99	[重量%]	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
Nexbase 3030	[重量%]	83.7	86.2	83.0	85.6	85.5	83.6	82.0	83.9	72.6	88.3	72.6	88.3
配制剂结果													
100℃下的粘度	[cSt]	7.0	7.0	7.1	7.1	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
40℃下的粘度	[cSt]	33.1	32.6	33.5	32.9	33.0	33.5	33.2	32.8	33.5	31.9	33.5	31.9
粘度指数		183	186	180	185	182	181	181	185	180	190	180	190
80℃下 40 小时后的粘度损失	[%]	12.7	17.9	12.9	18.2	10.15	8.34	-	-	9.3	8.16	-	8.16
倾点	[℃]	-30	-30	-36	-39	-27	-30	-30	-33	-51	-36	-51	-36
-40℃下的布氏粘度	[mPas]	14500	12700	12300	9800	12300	9800	-	-	10900	固体	10900	固体

[0210]

表 4: 润滑油配制剂 (固定的 VI)

润滑油剂实施例		本发明实施例								对比例			
		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	对比例 9 (*)	对比例 10	对比例 11	对比例 12
	实施例 1	4.9											
	实施例 2		3.2										
	实施例 3			5.5									
	实施例 4				3.9								
	实施例 5					3.7							
	实施例 6						4.8						
	实施例 7							4.8					
	实施例 8								5.6				
	对比例 9									10.6			
	对比例 10										2.6		
	对比例 11											6.8	
	对比例 12												5.2
	Anglamol 99	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
	Nexbase 3030	44.5	34.0	51.0	45.0	38.8	43.7	41.1	41.9	31.9	43.9	42.3	50.0
	Nexbase 3043	44.1	56.3	37.0	44.6	51.0	45.0	47.0	46.0	51.0	47.0	44.4	38.3
配制剂结果													
	100℃下的粘度	26.1	26.2	26.0	26.1	25.9	26.0	26.0	25.9	26.4	25.8	25.9	26.0
	40℃下的粘度	5.6	5.5	5.5	5.6	5.5	5.5	5.6	5.5	5.6	5.6	5.5	5.5
	粘度指数	160	157	160	160	156	157	160	158	158	163	158	158
	牵引系数 1 m/s, 20% SRR, 40℃	0.0463	0.0471	0.0478	0.0474	0.0490	0.0487	0.0489	0.0493	0.0570	0.0540	0.0523	0.0522
	牵引的改进	19%	17%	16%	17%	14%	15%	14%	14%	0%	5%	8%	8%

(*) 包含对比例 9 的润滑油剂组合物是评价所述牵引改进的参比点。

[0211] 润滑油配制剂(固定的VI)

[0212] 如上表4中所示的,制备第二类型的润滑油配制剂,并测量包含根据本发明的共聚

物1至8以及对比聚合物9至12的每种配制剂的牵引系数。表4的润滑油配制剂全部基于第III组基础流体(Nexbase 3030和Nexbase 3043)、可商购添加剂包和本发明的共聚物或对比例中的任一种的混合物。

[0213] 为了直接比较单独的润滑油组合物,将每种组合物的100℃下运动粘度调节到5.5cSt,和将每种组合物的40℃下运动粘度调节到26.0cSt。

[0214] 对于每种组合物,测定粘度测量性能和牵引系数(参见上表4)。包含PAMA添加剂的润滑剂组合物显示出较差的牵引性能,并且因此作为参比点用于比较其它润滑剂组合物的不同牵引结果。

[0215] 如上表4中所示的,与对比例相比,本发明实施例的牵引系数是更优的,这表明了使用根据本发明的润滑剂添加剂的额外有利的效果。

[0216] 总之,已经证实了由于具有较低的处理率,本发明的氢化共聚物满足润滑剂技术领域要求,所述较低的处理率总是人们所追求的,以避免润滑剂配制剂的增稠和降低与在润滑剂配制剂中的其它组分不相容的风险。此外,对于包含根据本发明的润滑剂添加剂的润滑剂配制剂的牵引性能也有明显的有利作用。