



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109476796 B

(45) 授权公告日 2021.11.30

(21) 申请号 201780045818.7

(22) 申请日 2017.07.24

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109476796 A

(43) 申请公布日 2019.03.15

(30) 优先权数据
16181051.0 2016.07.25 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.01.24

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/068671 2017.07.24

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/019783 EN 2018.02.01

(73) 专利权人 赢创运营有限公司
地址 德国埃森

(72) 发明人 S·斯拉克 C·M·图尔汉
D·内斯 J·霍特金格
M·寇内柳斯

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

代理人 宓霞

(51) Int.Cl.
C08F 292/00 (2006.01)
C10M 113/16 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 1345900 A, 2002.04.24
KR 100795508 B1, 2008.01.16
JP 特开2011-137082 A, 2011.07.14
US 2013005881 A1, 2013.01.03

审查员 吴伟

权利要求书4页 说明书45页 附图5页

(54) 发明名称

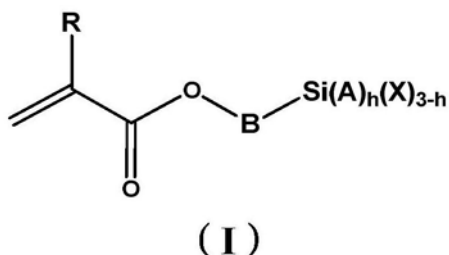
可用作润滑剂添加剂的聚合物-无机粒子

(57) 摘要

本发明涉及聚合物-无机纳米粒子和它们的制备方法。本发明还涉及包含这些聚合物-无机纳米粒子的粉末、浓缩物和润滑组合物,涉及将纳米粒子分散在润滑油中的方法,以及这些聚合物-无机粒子在油润滑剂配制剂中用于降低倾点、摩擦和磨损的用途。

1. 聚合物-无机纳米粒子,其包含共价键合于一种或多种聚合物上的一个无机纳米粒子,该一种或多种聚合物包含衍生自单体组合物的单体的单元,其中所述单体组合物包含:

a) 作为单体a),基于所述单体组合物的总重量计2重量%至35重量%的一种或多种式(I)化合物:



其中R=H或CH₃

其中0≤h≤2

Si(A)_h(X)_{3-h}是硅烷官能团

A是支化或非支化的C1至C4烷基残基,

B是支化或非支化的脂族、芳族或混合脂族-芳族C1至C30碳基基团,

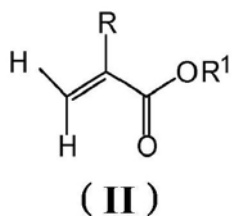
X选自H、C1或基团OY,其中Y是H或C1至C30支化或非支化的烷基基团、烯基基团、芳基基团或芳烷基基团,支化或非支化的C2至C30烷基醚基团或它们的混合物,

和

b) 作为单体b),一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯,

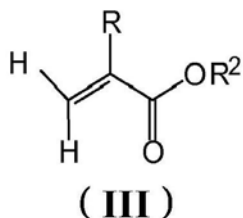
其选自:

b1) 基于所述单体组合物的总重量计0至30重量%的一种或多种式(II)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体,



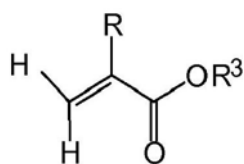
其中R是氢或甲基,R¹指具有1至8个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基,

b2) 基于所述单体组合物的总重量计40至99.9重量%的一种或多种式(III)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体,



其中R是氢或甲基,R²指具有12至14个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基,

b3) 基于所述单体组合物的总重量计0至30重量%的一种或多种式(IV)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体,



(IV)

其中R是氢或甲基, R³指具有16至18个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基,

其中所述单体组合物包含基于所述单体组合物的总重量计至少50重量%的单体b2) 或单体b2) 和b3) 的混合物,

其中单体a)、b1)、b2) 和b3) 的量被选择为总计达100重量%的单体a)、b1)、b2) 和b3) 的混合物,

其中所述一种或多种聚合物具有5 000g/mol至200 000g/mol的重均分子量,

和其中所述一种或多种聚合物中至少一种的至少两个衍生自单体a) 的单元共价键合于所述无机纳米粒子上。

2. 根据权利要求1的聚合物-无机纳米粒子, 其中式(I) 化合物选自甲基丙烯酸3-(三乙氧基甲硅烷基) 丙酯、甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基) 丙酯、甲基丙烯酸3-(三氯甲硅烷基) 丙酯。

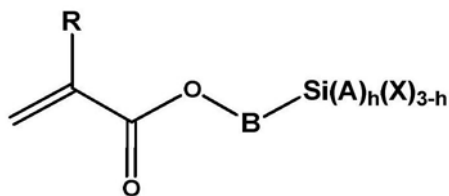
3. 根据权利要求1或2的聚合物-无机纳米粒子, 其中所述单体组合物进一步包含选自甲基丙烯酸2-(二甲氨基) 乙酯、二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺或它们的混合物的共聚单体。

4. 根据权利要求1或2的聚合物-无机纳米粒子, 其中所述无机纳米粒子选自金属氧化物纳米粒子、氧化的金属氮化物纳米粒子、氧化的金属碳化物纳米粒子、非金属氧化物纳米粒子或它们的混合物。

5. 根据权利要求1或2的聚合物-无机纳米粒子, 其中所述无机纳米粒子选自SiO₂或TiO₂。

6. 根据权利要求1或2的聚合物-无机纳米粒子, 其中所述一种或多种聚合物包含衍生自单体组合物的单体的单元, 其中所述单体组合物包含:

a) 作为单体a), 基于所述单体组合物的总重量计2重量%至35重量%的一种或多种式(I) 化合物,



(I)

其中R=H或CH₃

其中0≤h≤2

Si(A)_h(X)_{3-h}是硅烷官能团,

A是支化或非支化的C1至C4烷基残基,

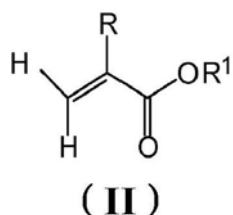
B是支化或非支化的脂族、芳族或混合脂族-芳族C1至C30碳基基团,

X选自H、Cl或基团OY, 其中Y是H或C1至C30支化或非支化的烷基基团、烯基基团、芳基基

团或芳烷基基团,支化或非支化的C2至C30烷基醚基团或它们的混合物,

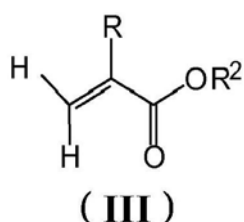
和

b1) 基于所述单体组合物的总重量计0至5重量%的一种或多种式(II)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体,



其中R是氢或甲基,R¹指具有1至8个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基,和

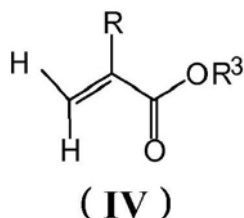
b2) 基于所述单体组合物的总重量计40重量%至75重量%的一种或多种式(III)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体,



其中R是氢或甲基,R²指具有12至14个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基,

和

b3) 基于所述单体组合物的总重量计5至50重量%的一种或多种式(IV)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体,



其中R是氢或甲基,R³指具有16至18个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基,

其中所述单体组合物包含基于所述单体组合物的总重量计至少50重量%的单体b2)和b3)的混合物,和

其中单体a)、b1)、b2)和b3)的量被选择为总计达100重量%的单体a)、b1)、b2)和b3)的混合物。

7. 根据权利要求1或2的聚合物-无机纳米粒子,其中所述一种或多种聚合物包含衍生自含硅烷的链转移剂的封端聚合物链端。

8. 根据权利要求1或2的聚合物-无机纳米粒子,其中所述一种或多种聚合物具有5 000g/mol至120 000g/mol的重均分子量。

9. 根据权利要求1或2的聚合物-无机纳米粒子,其中在聚合物-无机纳米粒子的纳米粒子和共价键合于所述无机纳米粒子上的所述一种或多种聚合物之间的重量比例在1:0.02至1:1范围内。

10. 制备如在权利要求1至9的任一项中限定的聚合物-无机纳米粒子的方法,其中该方

法包括：

(i) 在第一步骤中,通过聚合如下单体组合物制备如在权利要求1至9的任一项中限定的聚合物,所述单体组合物包含式(I)的单体a)和权利要求1-9的任一项中限定的单体b),

(ii) 在第二步骤中,将步骤(i)的聚合物与无机纳米粒子共价键合。

11. 权利要求10的方法,其中在基础油或有机溶剂中进行步骤(ii)的反应。

12. 权利要求10或11的方法,其中通过在大于4000RPM的高速下混合和任选的超声处理,实施反应步骤(ii)。

13. 权利要求10或11的方法,其中聚合步骤(i)是使用含反应性硅烷的链转移剂实施的。

14. 浓缩物,其包含如在权利要求1至9的任一项中限定的或通过权利要求10至13的任一项的方法获得的聚合物-无机纳米粒子,其中基于所述浓缩物的总重量计10至90重量%的聚合物-无机纳米粒子被分散在基础油或有机溶剂中。

15. 粉末,其包含如在权利要求1至9的任一项中限定的或通过权利要求10至13的任一项的方法获得的聚合物-无机纳米粒子。

16. 将无机纳米粒子分散在润滑油中的方法,该方法包括将所述纳米粒子与一种或多种聚合物共价键合,其中获得如在权利要求1至9的任一项中限定的聚合物-无机纳米粒子。

17. 如在权利要求1至9的任一项中限定的聚合物-无机纳米粒子在油润滑剂配制剂中用于降低摩擦和/或降低磨损的用途。

18. 包含如在权利要求1至9的任一项中限定的聚合物-无机纳米粒子的润滑组合物。

19. 根据权利要求18的润滑组合物,其中所述润滑组合物包含基于所述润滑组合物的总重量计0.01至9.99重量%的根据权利要求1-9中任一项限定的聚合物-无机纳米粒子。

20. 根据权利要求18或19的润滑组合物,其中所述润滑组合物包含基于所述润滑组合物的总重量计50-99.99重量%的至少一种基础油。

21. 如在权利要求6中限定的聚合物-无机纳米粒子用于降低润滑剂组合物的倾点的用途。

22. 自动传动流体、无级变速传动流体、发动机油、齿轮油、液压油或润滑油脂,其包含如在权利要求1至9的任一项中限定的聚合物-无机纳米粒子。

可用作润滑剂添加剂的聚合物-无机粒子

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物-无机纳米粒子和它们的制备方法。本发明还涉及包含这些聚合物-无机纳米粒子的粉末、浓缩物和润滑组合物,涉及将纳米粒子分散在润滑油中的方法,以及这些聚合物-无机粒子在油润滑剂配制剂中用于降低倾点、摩擦和磨损的用途。

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,润滑剂还可抑制所述表面的腐蚀和/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。在润滑剂配制剂中的一些添加剂用于降低接触件之间的摩擦和磨损,这对正在被润滑的器件的能量效率和耐久性是很重要的。

[0004] 近年来,在润滑剂配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。大多数未经处理的无机纳米粒子,例如 TiO_2 和 SiO_2 ,在性质上是亲水的,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,这导致附聚和粒子聚集体。这些聚集体将导致沉降,其对于所述配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配制剂中,可改善纳米粒子的分散。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配制剂中将不会很好地发挥作用。

[0007] US 2013/0005619 A1描述了为了降低摩擦,在润滑剂配制剂中使用纳米粒子(SiO_2 、 TiO_2 、氧化铝和氧化锡)。在这篇文献中,为了恰当分散所述粒子,使用了一种常见的分散剂,聚异丁烯基琥珀酰亚胺。所得的改性的无机纳米粒子 SiO_2 可以是如在图7中呈现的。

[0008] 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_2 ,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。

[0009] Battez等人(Wear 261(2006) 256-263)描述了在PA06油配制剂中ZnO粒子如何能降低在极压(EP)条件下的磨损。为了分散和稳定所述粒子,需要分散剂。此处,使用含有多羟基硬脂酸的非离子分散剂(该分散剂的商业名是Octacare DSP-OL100和Octacare DSP-OL300)。尽管创建了分散体,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配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。

[0010] 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。表面改性是通过将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完成的。所得的改性的无机纳米粒子可以是如图7中呈现的。

[0011] 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配制剂中沉降的问题。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。

[0012] 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SiO₂和石墨烯表面上使用受控自由基聚合技术的表面引发的聚合方法。文献表明了可以经由表面引发的聚合将聚合物添加到表面上。就像在以前的实例中那样,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,如ATRP,则不可能通过标准手段过滤催化剂,因为粒子不能通过过滤介质。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。

发明内容

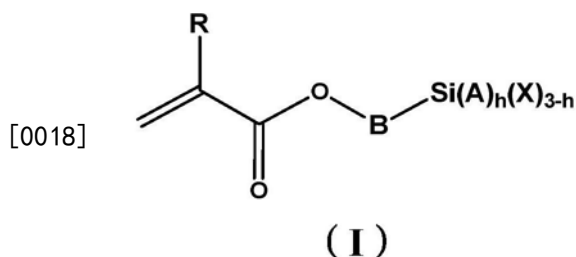
[0013] 因此,本发明的目的是提供抗磨损和抗摩擦添加剂,其在润滑剂油组合物中对摩擦和磨损行为具有积极影响,同时在润滑油中长时间保持优异的稳定性。

[0014] 发明概述

[0015] 在全面研究之后,本发明的发明人已经令人惊奇地发现,如下根据本发明的聚合物-无机纳米粒子当被添加到润滑剂组合物中时提供改进的磨损和摩擦性能,同时非常好地分散在润滑油中。

[0016] 根据本发明的聚合物-无机纳米粒子的特征在于,将一个无机纳米粒子共价键合于一种或多种聚合物,每种聚合物包含:

[0017] a) 衍生自一种或多种式(I)化合物的单元



[0019] 其中R=H或CH₃

[0020] 其中0≤h≤2

[0021] Si(A)_h(X)_{3-h}是硅烷官能团,

[0022] A是支化或非支化的C1至C4烷基残基,

[0023] B是支化或非支化的脂族、芳族或混合脂族-芳族C1至C30碳基基团,

[0024] X选自H、C1或基团OY,其中Y是H或C1至C30支化或非支化的烷基基团、烯基基团、芳基基团或芳烷基基团,支化或非支化的C2至C30烷基醚基团或支化或非支化的C2至C30烷基聚醚基团或它们的混合物,

[0025] 和

[0026] b) 衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯的单元,其中所述烷基基团包含1至40个碳原子,

[0027] 和其中每种聚合物的至少两个单元(a)被共价键合于所述无机纳米粒子上。

[0028] 在本发明的一个优选实施方案中,式(I)化合物选自甲基丙烯酸3-(三乙氧基甲硅烷基)丙酯、甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯、甲基丙烯酸3-(三氯甲硅烷基)丙酯,甚至更优选甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯。

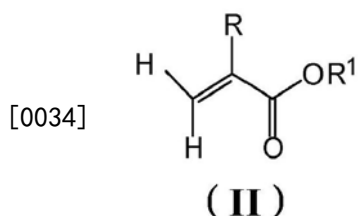
[0029] 根据另一个优选的实施方案,每种聚合物进一步包含共聚单体单元,优选选自甲基丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯、二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺或它们的混合物的单元。

[0030] 尤其优选的无机纳米粒子选自金属氧化物纳米粒子、氧化的金属氮化物纳米粒子、氧化的金属碳化物纳米粒子、非金属氧化物纳米粒子或它们的混合物。

[0031] 在所述金属氧化物纳米粒子中,SiO₂或TiO₂是优选的。

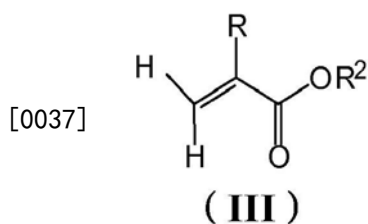
[0032] 根据本发明的一个优选实施方案,所述聚合物-无机纳米粒子的每种聚合物包含衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯的单元b),其选自:

[0033] (b1) 基于所述单体组合物的总重量计0至30重量%的衍生自一种或多种式(II)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元,



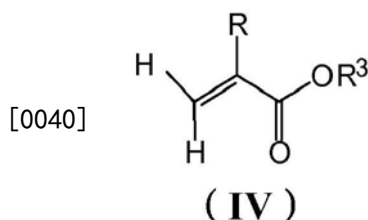
[0035] 其中R是氢或甲基,R¹指具有1至8个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基,和

[0036] (b2) 基于所述单体组合物的总重量计0至99.9重量%,优选20至99.9重量%,更优选40至99.9重量%的衍生自一种或多种式(III)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元,



[0038] 其中R是氢或甲基,R²指具有9至15个碳原子,优选具有12至15个碳原子,甚至更优选具有12至14个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基,和/或

[0039] (b3) 基于所述单体组合物的总重量计0至99.9重量%,优选0至80重量%,更优选0至70重量%的衍生自一种或多种式(IV)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元,



[0041] 其中R是氢或甲基,R³指具有16至40个碳原子,优选具有16至22个碳原子,甚至更优选具有16至18个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基,和

[0042] 其中每种聚合物包含基于所述单体组合物的总重量计至少10重量%的单体单元b2) 或b3) 或二者的混合物,和

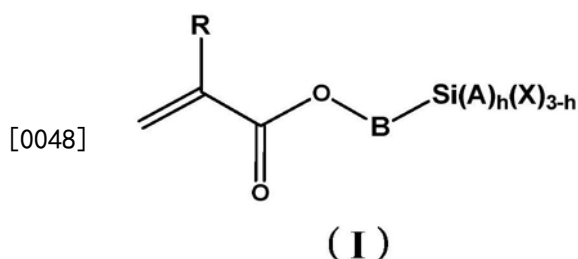
[0043] 其中单体a)、b1)、b2) 和b3) 的量被选择为总计达100重量%的单体a)、b1)、b2) 和b3) 的混合物。

[0044] 因此,根据本发明的一个特别的实施方案,(甲基)丙烯酸烷基酯单体b) 可对应于式(II)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体(b1)、式(III)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体(b2)、式(IV)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体(b3)和它们的混合物。

[0045] 在本发明的一个优选实施方案中,根据本发明的聚合物-无机纳米粒子的聚合物包含基于用以制备所述聚合物的单体组合物的总重量计0.1重量%至50重量%,优选0.5重量%至40重量%,更优选2重量%至35重量%的衍生自式(I)的单体a)的单元。

[0046] 根据本发明的一个优选实施方案,本发明的聚合物-无机纳米粒子的特征在于,一个无机纳米粒子被共价键合于一种或多种聚合物上,每种聚合物包含:

[0047] a) 基于所述单体组合物的总重量计0.1至50重量%的衍生自一种或多种式(I)化合物的单元,优选0.5至40重量%,



[0049] 其中R=H或CH₃

[0050] 其中0≤h≤2

[0051] Si(A)_h(X)_{3-h}是硅烷官能团,

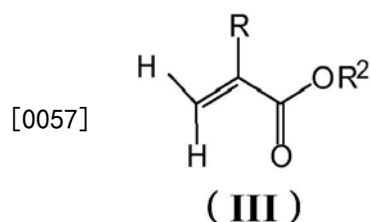
[0052] A是支化或非支化的C1至C4烷基残基，

[0053] B是支化或非支化的脂族、芳族或混合脂族-芳族C1至C30碳基基团，

[0054] X选自H、Cl或基团OY，其中Y是H或C1至C30支化或非支化的烷基基团、烯基基团、芳基基团或芳烷基基团，支化或非支化的C2至C30烷基醚基团或支化或非支化的C2至C30烷基聚醚基团或它们的混合物，

[0055] 和

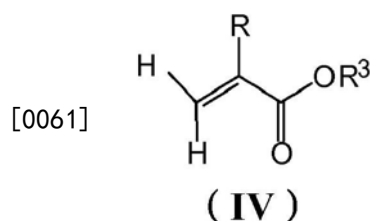
[0056] b2) 基于所述单体组合物的总重量计0至99.9重量%，优选20至99.9重量%，更优选40至99.9重量%的衍生自一种或多种式(III)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元，



[0058] 其中R是氢或甲基，R²指直链、支化或环状的烷基残基，其具有9至15个碳原子，优选具有直链的12至15个碳原子，甚至更优选具有直链的12至14个碳原子，

[0059] 和

[0060] b3) 基于所述单体组合物的总重量计0至99.9重量%，优选0至80重量%，更优选0至70重量%的衍生自一种或多种式(IV)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元，



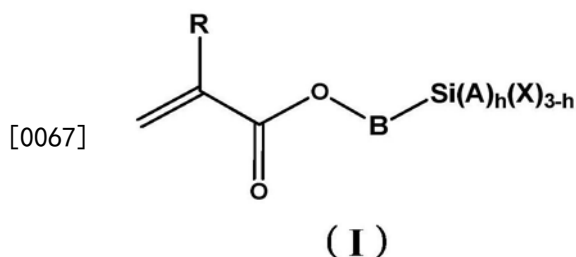
[0062] 其中R是氢或甲基，R³指直链、支化或环状的烷基残基，其具有16-40个碳原子，优选具有直链的16至22个碳原子，甚至更优选直链的16至18个碳原子，

[0063] 其中每种聚合物包含基于所述单体组合物的总重量计至少10重量%的单体单元b2) 或b3) 或二者的混合物，和

[0064] 其中单体a)、b2) 和b3) 的量被选择为总计达100重量%的单体a)、b2) 和b3) 的混合物。

[0065] 本发明的发明人还已经发现，一些聚合物-无机纳米粒子具有额外的性能，并且特别还能够降低润滑组合物的倾点，同时额外显示出非常好的摩擦和磨损性能。因此，根据一个特别的实施方案，本发明涉及这些聚合物-无机纳米粒子，其中一个无机纳米粒子被共价键合于一种或多种聚合物上，每种聚合物包含：

[0066] a) 基于所述单体组合物的总重量计0.1至50重量%，优选0.5至40重量%的衍生自一种或多种式(I)化合物的单元，



[0068] 其中R=H或CH₃

[0069] 其中0≤h≤2

[0070] Si(A)_h(X)_{3-h}是硅烷官能团,

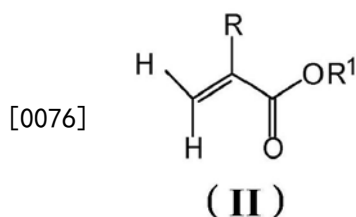
[0071] A是支化或非支化的C1至C4烷基残基,

[0072] B是支化或非支化的脂族、芳族或混合脂族-芳族C1至C30碳基基团,

[0073] X选自H、Cl或基团OY,其中Y是H或C1至C30支化或非支化的烷基基团、烯基基团、芳基基团或芳烷基基团,支化或非支化的C2至C30烷基醚基团或支化或非支化的C2至C30烷基聚醚基团或它们的混合物,

[0074] 和

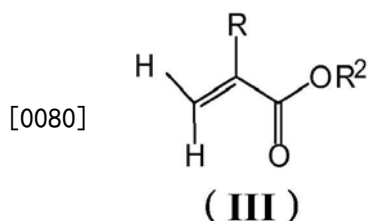
[0075] b1) 基于所述单体组合物的总重量计0至30重量%,优选0至5重量%的衍生自一种或多种式(II)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元,



[0077] 其中R是氢或甲基,R¹指具有1至8个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基,

[0078] 和

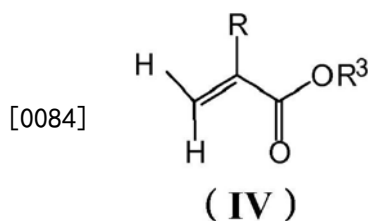
[0079] b2) 基于所述单体组合物的总重量计0至99.9重量%,优选20至99.9重量%,更优选40至99.9重量%,甚至更优选40至75重量%的衍生自一种或多种式(III)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元,



[0081] 其中R是氢或甲基,R²指直链、支化或环状的烷基残基,其具有9至15个碳原子,优选具有直链的12至15个碳原子,甚至更优选具有直链的12至14个碳原子,

[0082] 和

[0083] b3) 基于所述单体组合物的总重量计0至99.9重量%,优选0至80重量%,更优选0至70重量%,甚至更优选5至50重量%的衍生自一种或多种式(IV)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元,



[0085] 其中R是氢或甲基,R³指直链、支化或环状的烷基残基,具有16至40个碳原子,优选具有直链的16至22个碳原子,甚至更优选直链的16至18个碳原子,

[0086] 其中每种聚合物包含基于所述单体组合物的总重量计至少50重量%的单体单元b2) 或b3) 或二者的混合物,和

[0087] 其中单体a)、b1)、b2) 和b3) 的量被选择为总计达100重量%的单体a)、b1)、b2) 和b3) 的混合物。

[0088] 因此,本发明涉及根据这个特别实施方案的这些聚合物-无机纳米粒子用于降低润滑组合物的倾点的用途。

[0089] 本发明还涉及包含根据这个特别实施方案的这些聚合物-无机纳米粒子的倾点降低剂。

[0090] 在本发明的一个优选实施方案中,共价键合于所述无机纳米粒子上的每种聚合物具有5 000g/mol至200 000g/mol,更优选5 000g/mol至120 000g/mol的重均分子量,其是通过使用聚(甲基丙烯酸甲酯)标准物校准的和将四氢呋喃(THF)用作洗脱剂的凝胶渗透色谱法(GPC)测量的聚合物重均分子量。

[0091] 在本发明的一个优选实施方案中,在根据本发明的聚合物-无机纳米粒子的纳米粒子和共价键合于所述无机纳米粒子上的一种或多种聚合物之间的重量比例在1:0.02至1:1,优选1:0.05至1:1和甚至更优选1:0.05至1:0.75范围内。

[0092] 根据另一个方面,本发明还涉及制备根据本发明的聚合物-无机纳米粒子的方法,所述方法包括如下步骤:

[0093] (i) 在第一步骤中,通过聚合如下单体组合物制备根据本发明的聚合物,所述单体组合物包含式(I)的单体a) 和衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸C1-C40烷基酯的单体b),

[0094] (ii) 在第二步骤中,将步骤(i)的聚合物与无机纳米粒子共价键合。

[0095] 根据所述方法的一个优选实施方案,在基础油和/或有机溶剂,优选API第I组、第II组、第III组或第IV组基础油、甲苯、庚烷或它们的混合物中进行步骤(ii)的硅烷化反应。另外可能的基础油和有机溶剂在下文中描述。

[0096] 根据本发明的一个优选实施方案,通过在大于4000RPM的高速下混合和任选进行超声处理,实施所述反应步骤(ii)。

[0097] 根据本发明的一个优选实施方案,使用含反应性硅烷的链转移剂,优选(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷,实施所述聚合步骤(i)。在这个特殊情况下,所述聚合物-无机纳米粒子的特征在于所述至少一种聚合物包含衍生自含硅烷的链转移剂的封端聚合物链末端。

[0098] 本发明还涉及包含本发明的聚合物-无机纳米粒子的干粉末。在这个特殊情况下,用以制备所述聚合物-无机纳米粒子的硅烷化反应步骤是在有机溶剂中进行的,并且在所述硅烷化反应结束时蒸发所述有机溶剂,这导致干粉末形式的聚合物-无机纳米粒子,所述干粉末由大量的当振摇或倾斜时可自由流动的非常细的粒子组成。所述粉末可包含以粉末

形式添加的另外的添加剂。可能的另外的添加剂在下文列举。

[0099] 本发明还涉及一种浓缩物,该浓缩物包含基于所述浓缩物的总重量计10至90重量%的本发明的聚合物-无机纳米粒子,并且其中所述聚合物-无机纳米粒子分散在基础油或有机溶剂中。当基础油和聚合物-无机纳米粒子的量没有总计达100重量%的所述浓缩物的总重量时,则达到总计达100重量%的所述润滑组合物的总重量的其余的量由在如下部分(条目“额外添加剂”)中描述的额外添加剂组成。

[0100] 本发明还涉及包含本发明的聚合物-无机纳米粒子的润滑组合物。

[0101] 根据所述润滑组合物的一个优选实施方案,所述润滑组合物包含基于所述润滑油组合物的总重量计50至99.99重量%的至少一种基础油和0.01至9.99重量%,优选0.05至8重量%的本发明的聚合物-无机纳米粒子。当基础油和聚合物-无机纳米粒子的量没有总计达100重量%的所述润滑组合物的总重量时,则达到总计达100重量%的所述润滑组合物总重量的其余的量由在如下部分(条目“额外添加剂”)中描述的额外添加剂组成。

[0102] 本发明的另一个目的是将无机纳米粒子分散在润滑油组合物中的方法,该方法包括将无机纳米粒子与一种或多种聚合物共价键合,其中获得如在本发明中定义的聚合物-无机纳米粒子。

[0103] 本发明的另一个目的是根据本发明的聚合物-无机粒子在油润滑剂配制剂中用于降低摩擦和/或降低磨损的用途。

[0104] 本发明还涉及包含根据本发明的聚合物-无机粒子的自动传动流体、无级变速传动流体、发动机油、齿轮油、液压油或润滑油脂(grease)。

附图说明

[0105] 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,附带几幅图作为非限制性实例:

[0106] 图1是显示作为平均速度(在球速度和盘速度之间的平均速度)的函数绘制的不同润滑组合物的摩擦系数的图。

[0107] 图2是显示作为平均速度(在球速度和盘速度之间的平均速度)的函数绘制的不同润滑组合物的摩擦系数的图。

[0108] 图3是显示包含根据本发明的聚合物-无机粒子的润滑组合物的平均磨痕直径的条形图。

[0109] 图4是根据本发明的聚合物-无机 TiO_2 纳米粒子的浓缩溶液与未改性 TiO_2 纳米粒子的干粉末相比的照片,二者具有相等量的粒子。

[0110] 图5包含示例性说明包含根据本发明的聚合物-无机粒子的润滑组合物的沉降水平与包含未改性无机粒子的润滑组合物相比的照片。

[0111] 图6是显示作为添加剂重量百分比的函数绘制的不同润滑组合物的不流动点的图。

[0112] 图7是无机纳米粒子的示意图,所述无机纳米粒子的表面已经用只有一个锚定点的小分子或聚合物进行化学改性。

[0113] 图8a、8b和8c是如在本发明中要求保护的聚合物无机纳米粒子的一些示意图。

[0114] 发明详述

[0115] 本发明的聚合物-无机纳米粒子

[0116] 如上解释的,根据本发明的聚合物-无机纳米粒子因此是将一个无机纳米粒子与一种或多种聚合物共价键合的结果,每种聚合物具有衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸C1-C40烷基酯的单元和具有反应性硅烷单元的式(I)单体的单元,因此允许一种或多种聚合物共价键合到存在于所述粒子表面上的羟基官能团上。本发明的研究人员已经令人惊奇地得出结论:含硅烷聚合物能够通过粒子羟基基团和每种聚合物的硅烷反应性位点之间的共价键合包裹所述粒子表面,因此产生粒子亲水表面的更好屏蔽,因此允许所述粒子在非极性基础油中更好的分散性(参见图8a、8b和8c)。

[0117] 相反,在如上文背景技术部分中指出的经典途径中,其中使用分散剂或将小分子接枝到粒子的表面上,相互作用或附接分别只在分子链或低聚物的末端处的一个锚定点处(参见图7)。现有技术教导了这样的单一锚定途径,因为会预期各个硅烷基团彼此反应,因此导致聚合物的凝胶化和交联,甚至在与所述无机粒子进行键合反应之前。

[0118] 基于现有技术的教导,由于预期凝胶化和交联副作用,在无机粒子和已经具有许多反应性硅烷位点的聚合物之间进行反应似乎并不有效。对单一锚定分散剂和硅烷封端分子进行各种改性以改进分散性会是一种途径。

[0119] 本发明研究人员的创新构思基于选择了通过在所述无机粒子表面上存在的游离羟基和所述含硅烷聚合物的大量反应性硅烷位点之间的共价键合而多重锚定每种聚合物,而非如现有技术中教导的单一锚定。

[0120] 根据本发明,将一种或多种含反应性硅烷的聚合物现在通过全部沿着聚合物链的许多反应性位点共价附接到一个无机纳米粒子的粒子表面上,从而覆盖所述纳米粒子的表面,导致具有对非极性溶剂(例如基础油)改进的亲力的聚合物-无机纳米粒子。此外,所述聚合物包含具有长的、亲油的烷基链的单体单元,该长的、亲油的烷基链在油中提供额外的溶解性和分散性(见图8a、8b和8c)。

[0121] 因此,具有硅烷基团的单体单元与(甲基)丙烯酸烷基酯的单体单元的组合导致含硅烷的共聚物,其在其聚合物链中具有数个含硅烷的单体单元,并且其中所述硅烷单体单元的至少两个硅烷官能团共价键合到一个无机纳米粒子上。如在下文提供的本发明实施例中所示的,所得的聚合物-无机纳米粒子提供了一种添加剂,该添加剂在分散稳定性以及磨损和摩擦性能方面具有协同改进。现有技术的文献没有考虑这个使一种或多种具有各种不同的反应性硅烷位点的含硅烷聚合物与一个无机纳米粒子反应的选项,它们也没有考虑以那种方式能够大大改进这样的无机粒子在油中的分散性,避免所述无机纳米粒子在油中的附聚。

[0122] 根据本发明,“一种或多种”聚合物意思是一个无机纳米粒子可以共价键合于一种聚合物或共价键合于几种聚合物上。当许多聚合物共价键合于相同的纳米粒子时,则所述聚合物可以用相同的单体组合物制备,或者可以用不同的单体组合物制备的不同聚合物。

[0123] 根据本发明,聚合物-无机纳米粒子是将一个无机纳米粒子键合于至少一种聚合物上的结果,所述聚合物具有的其单体单元(a)的硅烷官能团中的至少两个被共价键合于所述一个纳米粒子上。

[0124] 在本发明的一个优选实施方案中,在根据本发明的聚合物-无机纳米粒子的纳米

粒子和共价键合于所述无机纳米粒子上的一种或多种聚合物之间的重量比例在1:0.02至1:1,优选1:0.05至1:1和甚至更优选1:0.05至1:0.75范围内。

[0125] 此外,还应当指出的是,制备本发明的改性的聚合物-无机纳米粒子的方法是以简单的方式实施的。首先,按照如下文举例说明的标准聚合过程制备包含衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸C1-C40烷基酯的单元和式(I)单体的单元的聚合物。然后,在所述第一聚合步骤以大于98%的单体转化率完成之后,在第二反应步骤中,将所述第一步骤的所得含硅烷聚合物在溶液中与所述无机纳米粒子混合,因此导致所述无机纳米粒子被所述聚合物硅烷化。

[0126] 根据所述方法的优选实施方案,在基础油中进行所述硅烷化反应步骤,导致得到浓缩物,或者根据所述方法的另一个优选实施方案,在有机溶剂中进行所述硅烷化,导致得到本发明的聚合物-无机纳米粒子的干粉末。

[0127] 取决于所述溶剂和式(I)的单体,所述硅烷化反应的反应温度可在室温至150℃进行。

[0128] 优选地,通过在大于4000RPM的高速下将所述含硅烷聚合物在油中与所述无机纳米粒子混合进行所述硅烷化反应步骤。

[0129] 任选地,在所述硅烷化反应期间同时进行超声处理,或者随后在所述硅烷化第二步骤之后进行。使用超声处理允许使得来自纳米粒子原料粉末的任何大粒子附聚体解附聚,使得所有纳米粒子被分散。将粉末混合到液体中是在配制各种产品中的常见步骤。单个粒子通过各种物理和化学性质的吸引力保持在一起,所述吸引力包括范德华力和液体表面张力。这种效果对于较高粘度液体(例如聚合物)是较强的。为了将所述粒子解附聚并分散到液体介质中,必须克服所述吸引力。这不能完全通过正常搅拌实现,并且因此使用高强度超声。机械应力的施加打碎所述粒子附聚体。粒子被液体射流加速并在高速下碰撞。这使得超声成为分散和解附聚的有效手段,而且还是碾磨和精细研磨微米尺寸和亚微米尺寸粒子的有效手段。

[0130] 在无机纳米粒子在所述粒子表面上具有少量羟基官能团的情况下,实施额外的反应步骤,其中将所述无机纳米粒子在与所述含硅烷聚合物进行锚定反应之前在高温下氧化。

[0131] 无机纳米粒子

[0132] 根据本发明,所述无机纳米粒子(在本文中也称为“粒子”或“纳米粒子”)是具有至少一个小于100nm的维度的微观粒子。这种粒子可以是具有个体特征的,或者以聚集和/或附聚的结构存在,在后者中,初级粒子的尺寸至少在一个维度上小于100nm。所述聚集/附聚的结构尺寸可以在50和600nm之间(由诸如DLS的散射技术测定)。

[0133] 根据本发明的一个优选方面,所述无机纳米粒子是如下物质的氧化物: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ZrO₂、CeO₂、TiO₂、SiO₂、Al₂O₃、CuO、CaO、MgO、BaO、Fe₂O₃、NiO、FeO、ZnO、Y₂O₃、硼的氧化物;B₆O(低氧化硼)和它们的混合物。

[0134] 根据本发明的一个优选方面,所述无机纳米粒子选自如下物质的氧化氮化物:硼、铝、铬、钨或碳和它们的混合物。优选的氧化氮化物纳米粒子是氧化的六方氮化硼(hBN)或氧化的立方氮化硼(cBN)。所述氮化物纳米粒子的氧化是通过将所述纳米粒子在5分钟和24

小时之间的时间段期间暴露于500至1200℃的温度范围实施的。

[0135] 根据本发明的另一个优选方面,所述无机纳米粒子选自如下物质的碳化物:硅、铝、硅氧、钨和它们的混合物。

[0136] 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。

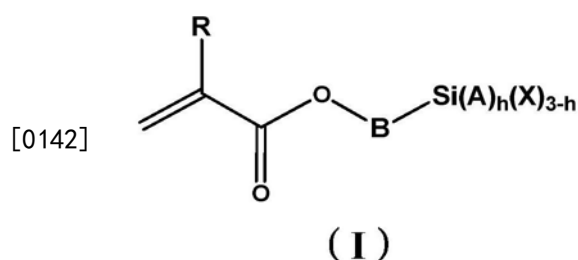
[0137] 根据本发明的一个优选方面,所述无机纳米粒子是非金属氧化物。优选的非金属氧化物纳米粒子是氧化石墨烯、氧化石墨和它们的混合物。

[0138] 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。

[0139] 含硅烷的聚合物

[0140] 本发明的含硅烷的聚合物包含:

[0141] a) 衍生自一种或多种式(I)化合物的单元



[0143] 其中R=H或CH₃

[0144] 其中0≤h≤2

[0145] Si(A)_h(X)_{3-h}是硅烷官能团,

[0146] A是支化或非支化的C1至C4烷基残基,

[0147] B是支化或非支化的脂族、芳族或混合脂族-芳族C1至C30碳基基团,

[0148] X选自H、C1或基团OY,其中Y是H或C1至C30支化或非支化的烷基基团、烯基基团、芳基基团或芳烷基基团,支化或非支化的C2至C30烷基醚基团或支化或非支化的C2至C30烷基聚醚基团或它们的混合物,

[0149] 和

[0150] b) 衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯的单元,其中所述烷基基团包含1至40个碳原子。

[0151] 因此,所得的硅烷聚(甲基)丙烯酸烷基酯聚合物包含硅烷单体单元,以及全部沿着所述共聚物的主链无规分布的(甲基)丙烯酸烷基酯单体单元。

[0152] 关于硅烷单体单元a),A的实例尤其是甲基、乙基、正丙基、异丙基或正丁基、叔丁基烷基基团。

[0153] 关于硅烷单体单元a),B优选选自-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH(CH₃)-、-CH₂CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-CH(C₂H₅)-、-CH₂CH₂CH(CH₃)-、-CH₂CH(CH₃)CH₂-。

[0154] 关于硅烷单体单元a),Y优选选自甲基、乙基、正丙基、异丙基烷基基团。

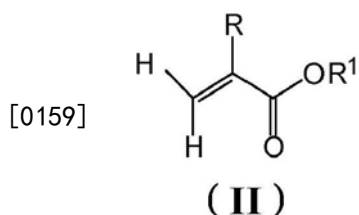
[0155] 根据一个非常优选的实施方案,式(I)的硅烷单体选自甲基丙烯酸3-(三乙氧基甲硅烷基)丙酯、甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯、甲基丙烯酸3-(三氯甲硅烷基)丙酯,甚至更优选甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯。

[0156] 根据本发明的含硅烷的聚合物可包含基于所述单体组合物的总重量计0.1重量%

至50重量%，优选0.5重量%至40重量%，更优选2重量%至35重量%的衍生自式(I)的硅烷单体的单元。

[0157] 关于单体单元b)，术语“(甲基)丙烯酸酯”包括甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯以及它们的混合物。这些单体在本领域中是公知的。所述酯化合物的烷基残基可以是直链、环状或支化的。所述烷基残基包含1至40个，优选5至30个，更优选9至15个碳原子，甚至更优选12至14个碳原子。所述单体可单独使用或作为不同的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的混合物使用。

[0158] 根据本发明的一个方面，衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯的单体单元b)可包含衍生自一种或多种式(II)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元b1)。

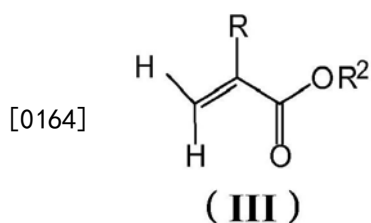


[0160] 其中R是氢或甲基，R¹指具有1至8个碳原子，优选1至5个，更优选1至3个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基。

[0161] 根据式(II)的单体的实例尤其是衍生自饱和醇的(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、(甲基)丙烯酸戊酯和(甲基)丙烯酸己酯；(甲基)丙烯酸环烷基酯，如(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。优选地，所述聚合物包含衍生自甲基丙烯酸甲酯的单元。

[0162] 根据本发明的含硅烷的聚合物可包含基于所述单体组合物的总重量计0重量%至40重量%，优选0至30重量%，优选0.1重量%至30重量%，特别是0.5重量%至20重量%的衍生自一种或多种式(II)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元b1)。

[0163] 根据本发明的另一个方面，衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯的单体单元b)可包含衍生自一种或多种式(III)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元b2)



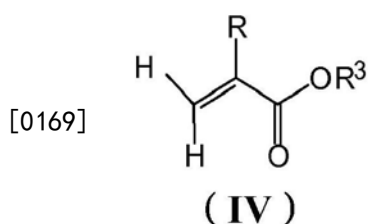
[0165] 其中R是氢或甲基，R²指具有9至15个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基，更优选具有12至15个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基，甚至更优选具有12至14个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基。

[0166] 根据式(III)的单体b2)的实例包括衍生自饱和醇的(甲基)丙烯酸酯，例如(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；衍生自不饱和醇的(甲基)丙烯酸酯，例如(甲基)丙烯酸油烯基

酯；(甲基)丙烯酸环烷基酯，例如具有环取代基的(甲基)丙烯酸环己酯，如(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯和(甲基)丙烯酸三甲基环己酯，(甲基)丙烯酸冰片基酯和(甲基)丙烯酸异冰片基酯。

[0167] 根据本发明的含硅烷的聚合物可包含基于所述(甲基)丙烯酸烷基酯的总重量计至少10重量%，尤其至少20重量%的衍生自一种或多种式(III)的(甲基)丙烯酸烷基酯的单元。根据本发明的一个优选的方面，衍生自(甲基)丙烯酸烷基酯的单元包含基于所述单体组合物的总重量计约20重量%至99.9重量%，更优选约40重量%至99.9重量%，甚至更优选约70重量%至99.9重量%的衍生自根据式(III)的单体的单元。

[0168] 另外，衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯的单体单元b)可包含衍生自一种或多种式(IV)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元b3)



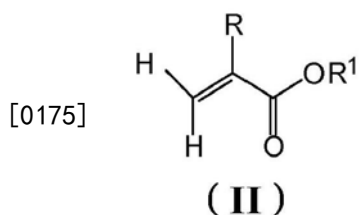
[0170] 其中R是氢或甲基，R³指具有16至40个碳原子，优选具有16至30个碳原子，更优选具有16至20个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基。

[0171] 式(IV)的单体b3)的实例包括衍生自饱和醇的(甲基)丙烯酸酯，例如(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)丙烯酸山萘基酯和/或(甲基)丙烯酸二十烷基三十四烷基酯；(甲基)丙烯酸环烷基酯，例如(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。

[0172] 根据本发明的含硅烷的聚合物可包含基于所述单体组合物的总重量计0重量%至99.9重量%，优选0至80重量%，更优选0至70重量%，甚至更优选0.1重量%至30重量%，特别是0.5重量%至20重量%的衍生自一种或多种式(III)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元b3)。

[0173] 根据本发明的一个优选的方面，衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯的单元b)包含

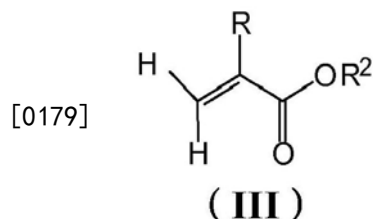
[0174] b1) 衍生自一种或多种式(II)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元



[0176] 其中R是氢或甲基，R¹指具有1至8个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基，

[0177] 和

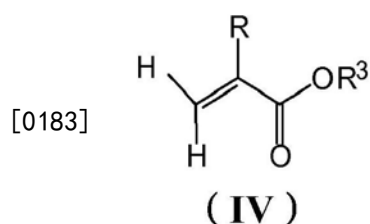
[0178] b2) 衍生自一种或多种式 (III) 的 (甲基) 丙烯酸烷基酯单体的单元



[0180] 其中R是氢或甲基, R²指具有9至15个碳原子, 优选具有12至15个碳原子, 甚至更优选具有12至14个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基,

[0181] 和/或

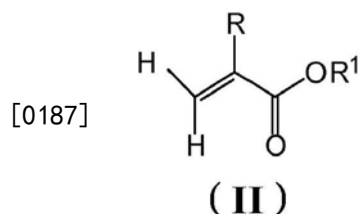
[0182] b3) 衍生自一种或多种式 (IV) 的 (甲基) 丙烯酸烷基酯单体的单元



[0184] 其中R是氢或甲基, R³指具有16-40个碳原子, 优选具有16至30个碳原子, 更优选具有16至22个碳原子, 甚至更优选具有16至18个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基。

[0185] 根据本发明的另一个优选的方面, 衍生自一种或多种 (甲基) 丙烯酸烷基酯的单元 b) 包含

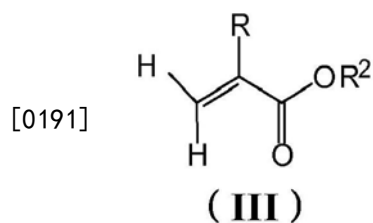
[0186] b1) 基于所述单体组合物的总重量计0至40重量%, 优选0至30重量%, 优选0至20重量%, 甚至更优选0至10重量%, 甚至更优选0至5重量%的衍生自一种或多种式 (II) 的 (甲基) 丙烯酸烷基酯单体的单元



[0188] 其中R是氢或甲基, R¹指具有1至8个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基,

[0189] 和

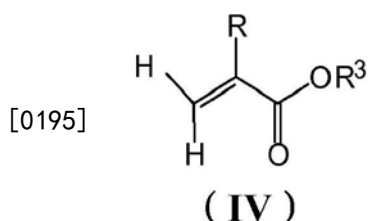
[0190] b2) 基于所述单体组合物的总重量计0至99.9重量%, 优选20至99.9重量%, 更优选40至99.9重量%, 甚至更优选60至99.9重量%的衍生自一种或多种式 (III) 的 (甲基) 丙烯酸烷基酯单体的单元



[0192] 其中R是氢或甲基, R²指具有9至15个碳原子, 优选具有12至15个碳原子, 甚至更优选具有12至14个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基,

[0193] 和

[0194] b3) 基于所述单体组合物的总重量计0至99.9重量%, 优选0至80重量%, 更优选0至70重量%, 甚至更优选0至40重量%, 甚至更优选0至30重量%的衍生自一种或多种式(IV)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元



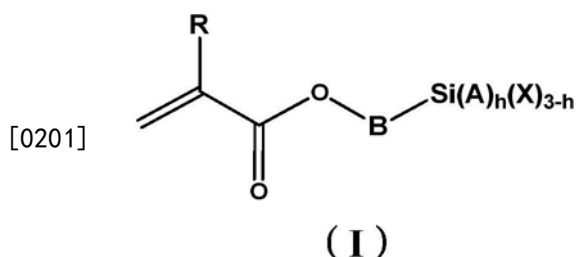
[0196] 其中R是氢或甲基, R³指具有16-40个碳原子, 优选具有16至30个碳原子, 更优选具有16至22个碳原子, 甚至更优选具有16至18个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基,

[0197] 其中所述聚合物包含基于所述单体组合物的总重量计至少10重量%的单体单元b2) 或b3) 或二者的混合物, 和

[0198] 其中单体a)、b1)、b2) 和b3) 的量被选择为总计达100重量%的单体单元a)、b1)、b2) 和b3) 的混合物。

[0199] 如上所述的, 所述聚合物包含衍生自式(I)的硅烷单体的单元a) 和衍生自一种或多种式(II)、(III) 和(IV) 的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元b)。衍生自式(I)的硅烷单体的单元a) 和衍生自一种或多种式(II)、(III) 和(IV) 的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元b) 的量被选择为总计达100重量%的衍生自式(I)的硅烷单体的单元a) 和衍生自一种或多种式(II)、(III) 和(IV) 的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元b) 的混合物。式(I)、(II)、(III) 和(IV) 的单体的量的这种特性适用于如上所述的每种单体混合物。

[0200] 根据本发明的另一个优选的实施方案, 所述含硅烷的聚合物包含a) 基于所述单体组合物的总重量计0.1至50重量%的衍生自一种或多种式(I)化合物的单元, 优选0.5至40重量%,



[0202] 其中R=H或CH₃

[0203] 其中0 ≤ h ≤ 2

[0204] Si(A)ₕ(X)₃₋ₕ是硅烷官能团,

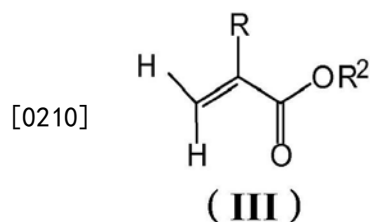
[0205] A是支化或非支化的C1至C4烷基残基,

[0206] B是支化或非支化的脂族、芳族或混合脂族-芳族C1至C30碳基基团,

[0207] X选自H、C1或基团OY, 其中Y是H或C1至C30支化或非支化的烷基基团、烯基基团、芳基基团或芳烷基基团, 支化或非支化的C2至C30烷基醚基团或支化或非支化的C2至C30烷基聚醚基团或它们的混合物,

[0208] 和

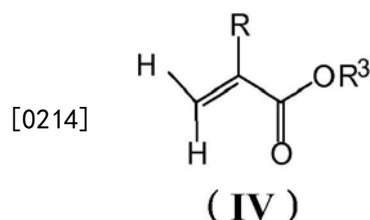
[0209] b2) 基于所述单体组合物的总重量计0至99.9重量%, 优选20至99.9重量%, 甚至更优选40至99.9重量%, 甚至更优选40至75重量%的衍生自一种或多种式(III)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元,



[0211] 其中R是氢或甲基, R²指直链、支化或环状的烷基残基, 其具有9至15个碳原子, 优选具有直链的12至15个碳原子, 甚至更优选具有直链的12至14个碳原子,

[0212] 和/或

[0213] b3) 基于所述单体组合物的总重量计0至99.9重量%, 优选0至80重量%, 更优选0至60重量%, 甚至更优选5至50重量%的衍生自一种或多种式(IV)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元,



[0215] 其中R是氢或甲基, R³指直链、支化或环状的烷基残基, 其具有16至40个碳原子, 优选具有直链的16至22个碳原子, 甚至更优选直链的16至18个碳原子,

[0216] 其中所述聚合物包含基于所述单体组合物的总重量计至少10重量%的单体单元b2) 或b3) 或二者的混合物, 和

[0217] 其中单体a)、b2) 和b3) 的量被选择为总计达100重量%的单体单元a)、b2) 和b3) 的混合物。

[0218] 根据本发明的一个特别的实施方案, 共价键合于所述无机纳米粒子的聚合物包含基于所述单体组合物的总重量计至少50重量%的单体单元b2) 或b3) 或二者的混合物。实际上, 已经发现当这样的含硅烷的聚合物与一个无机纳米粒子反应时, 则所得的聚合物-无机纳米粒子不仅具有磨损和摩擦性能, 而且还能够降低润滑油的倾点。

[0219] 作为任选的组分, 所述聚合物可含有衍生自一种或多种共聚单体或它们的组合的单元。

[0220] 这些共聚单体包括(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;

[0221] (甲基)丙烯酸氨基烷基酯和氨基烷基(甲基)丙烯酰胺, 如N-(3-二甲基-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3-二丁基-氨基十六烷基酯;

[0222] (甲基)丙烯酸的腈和其它含氮(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；

[0223] (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；

[0224] 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、(甲基)丙烯酸噁唑烷基乙酯、N-甲基丙烯酰基氧基-甲酰胺、(甲基)丙烯酸丙酮基酯、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；

[0225] 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、(甲基)丙烯酸与甲氧基聚乙二醇的酯；

[0226] 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；

[0227] (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)丙烯酸环氧乙烷基酯，例如(甲基)丙烯酸10,11-环氧十六烷基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯；

[0228] 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膦酸酯、(甲基)丙烯酸2-(二丁基膦酰基)乙酯、硼酸2,3-亚丁基甲基丙烯酰基乙酯、甲基二乙氧基甲基丙烯酰基乙氧基硅烷、(甲基)丙烯酸二乙基磷酸根合乙酯；

[0229] 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；

[0230] 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)乙酯和1-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-2-吡咯烷酮；

[0231] 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；

[0232] 富马酸和富马酸衍生物，例如富马酸的单酯和二酯；

[0233] 乙烯基卤，例如氯乙烯、氟乙烯、偏二氯乙烯和偏二氟乙烯；

[0234] 乙烯基酯，如乙酸乙烯酯；

[0235] 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 α -甲基苯乙烯和 α -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；

[0236] 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-乙烯基咪唑、3-乙烯基咪唑、4-乙烯基咪唑、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、乙烯基噁唑和氢化乙烯基噁唑；

[0237] 乙烯基和异戊二烯基醚；

[0238] 甲基丙烯酸和丙烯酸。

[0239] 可根据所述聚合物的用途和性能状况改变共聚单体的比例。一般来说，这个比例可在基于所述单体组合物的总重量计0至20重量%，优选0.01至20重量%，更优选0.1至10重量%，甚至更优选0.1至5重量%范围内。

[0240] 包含式(I)的硅烷单体的单元a)和衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸C1-C40烷基酯的单元b)的含硅烷的聚合物优选具有在5 000至200 000g/mol，优选5 000至150 000g/mol，甚至更优选10 000至120 000g/mol，和更优选10 000至80 000g/mol范围内的重均分子量Mw，其是通过使用聚(甲基丙烯酸甲酯)聚合物作为标准物和THF作为洗脱剂的凝胶渗透色谱法(GPC)测定的。

[0241] 由如上描述的单体制备包含式(I)的硅烷单体的单元a)和衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸C1-C40烷基酯的单元b)的含硅烷的聚合物本身是已知的。因此，这些聚合物可特别通过自由基聚合和相关方法获得，例如ATRP(=原子转移自由基聚合)、RAFT(=可逆加成断裂链转移)或NMP方法(氮氧化物调控聚合)。更优选地，通过自由基聚合制备本发明的含硅烷的聚合物。

[0242] 通常的自由基聚合尤其描述在《乌尔曼工业化学大全》(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry)，第六版中。一般来说，为此目的使用聚合引发剂。可用的引发剂包括在本技术领域中公知的偶氮引发剂，例如2,2'-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，以及过氧化物，例如甲基乙基酮过氧化物、乙酰丙酮过氧化物、二月桂基过氧化物、过氧新戊酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸叔戊酯、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-乙基己酰基过氧基)-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-过氧基)环己烷、1,1-双(叔丁基-过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、枯基过氧化氢、叔丁基过氧化氢、过氧二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯、上述化合物中的两种或更多种彼此之间的混合物，和上述化合物与尚未提及但同样可形成自由基的化合物的混合物。另外，可以使用链转移剂。

[0243] 本领域中公知，控制聚合物链的分子量的良好方式是在聚合合成期间使用链转移剂。链转移剂是具有弱化学键的分子，所述弱化学键促进链转移反应。在所述链转移反应过程中，聚合物链的自由基从所述链转移剂中提取氢，这导致在所述链转移剂的硫原子上形成新的能够进一步链增长的自由基。常见的链转移剂是包含SH基团的有机化合物，例如正丁基硫醇、正辛基硫醇、十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、十二烷基硫醇、丁基硫醇乙醇酸酯和辛基硫醇乙醇酸酯。使用链转移剂导致聚合物链具有一个包含所述链转移剂的封端末端。因此，可以使用具有官能团的链转移剂，使得一个链端包含这种基团。根据本发明的一

个特别的实施方案,所述含硅烷的聚合物包含衍生自含硅烷的链转移剂的封端聚合物链端或者可通过使用含硅烷的链转移剂的聚合方法获得。例如,可将3-(三甲氧基甲硅烷基)-1-丙烷硫醇 $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 用作链转移剂,并且所得的聚合物将具有带有 $-\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 的封端链端。因此,在一个特别的实施方案中,本发明涉及如上所述的含硅烷的聚合物,其具有如上指出的适用于所述聚合物的所有特性和优选项,并具有带有 $-\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 的封端聚合物链端。

[0244] 特别是,用于制备本发明的含硅烷的聚合物的单体混合物可包含基于所述单体组合物的总重量计1至15重量%,优选2至10重量%,和更优选4至8重量%的引发剂。可以基于所述单体组合物的总重量计0至2重量%,优选0.01至1重量%,和更优选0.02至0.3重量%的量使用链转移剂的量。

[0245] 所述聚合可在标准压力、减压或升高的压力下实施。聚合温度不是关键的。按照常规,聚合温度可以在 0°C 至 200°C ,优选 0°C 至 130°C 和更优选 60°C 至 120°C 范围内。在使用大量引发剂的自由基聚合中,较高的温度是尤其优选的。

[0246] 可以在有溶剂或没有溶剂的情况下实施所述聚合。在此要在广义上理解术语“溶剂”。

[0247] 优选在非极性溶剂中实施所述聚合。这些包括烃溶剂,例如芳族溶剂,例如甲苯、苯和二甲苯,饱和烃,例如环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十二烷,它们也可以支化形式存在。这些溶剂可以单独使用和作为混合物使用。特别优选的溶剂是矿物油、矿物来源的柴油燃料、环烷烃溶剂、天然植物和动物油、生物柴油燃料和合成油(例如酯油,例如己二酸二壬酯)以及它们的混合物。

[0248] 基础油

[0249] 根据本发明的润滑剂组合物可含有适合于它们用途的任何类型的润滑剂基础油、矿物、合成或天然的动物或植物油。用于配制本发明的改进的润滑油组合物的基础油包括例如常规基料,其选自被称为第I组、第II组、第III组、第IV组和第V组的API(美国石油学会)基料类别。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(例如链烷烃油和环烷烃油)。第I组与第II组的进一步区别在于,后者含有大于90%的饱和材料,和前者含有小于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油,其具有大于或等于120的VI,和大于或等于90%的饱和物水平。优选地,包括在本发明的润滑油组合物中的基础油选自API第II和III组基础油。最优选地,所述润滑剂组合物包含API第III组基础油。第IV组基础油是聚 α 烯烃(PAO)。第V组基础油是酯和任何其它不包括在第I至IV组基础油中的基础油。这些基础油可以单独使用或者作为混合物使用。

[0250] 在本发明的一个实施方案中,并且取决于其中将使用根据本发明的润滑剂组合物的技术领域,所述基础油或其混合物相对于所述润滑剂组合物的总重量占至少50重量%,优选至少60重量%,更优选至少70重量%,甚至更优选80重量%。典型地,根据本发明的润滑剂组合物包含基于所述润滑剂组合物的总重量计75至99.9重量%,更优选75至98重量%,甚至更优选75至95重量%的基础油或其混合物。

[0251] 有机溶剂

[0252] 可能的有机溶剂包括烃溶剂,例如芳族溶剂,例如甲苯、苯和二甲苯,饱和烃,例如环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十二烷,它们也可以支化形式存在。这些溶剂可以单独使用

和作为混合物使用。

[0253] 额外添加剂

[0254] 根据本发明的粉末、浓缩物或润滑剂组合物还可包含任何类型的适合于在所述配制剂中使用的添加剂。这些添加剂包括粘度指数改进剂(如PAMA、OCP、PIB)、倾点降低剂、分散剂(如琥珀酰亚胺)、破乳剂、消泡剂、抗磨损添加剂(如ZDDP、磷酸酯(盐)、二硫代磷酸酯(盐)、二硫代氨基甲酸酯(盐))、极压添加剂(如硫化的异丁烯、二异丁烯脂肪酸酯或噻二唑)、润滑性添加剂、摩擦改性剂(如二甲基膦酸烷基酯、甘油单油酸酯、双(2-羟乙基)烷基胺)、酚类或胺类抗氧化剂、洗涤剂(如磺酸盐、酚盐)、染料、腐蚀抑制剂(如琥珀酸偏酯)、贵金属钝化剂(如三唑)和/或气味剂。

[0255] 包含本发明的聚合物-无机纳米粒子的粉末、浓缩物和润滑组合物和它们的用途

[0256] 本发明还涉及包含本发明的聚合物-无机纳米粒子的干粉末。在这个特殊的情况下,在有机溶剂中进行制备所述聚合物-无机纳米粒子的硅烷化反应步骤。优选的有机溶剂在上文指出。所述粉末可还包含上文指出的另外的添加剂,但包含100重量%的本发明的聚合物-无机纳米粒子的粉末是优选的。

[0257] 本发明还涉及包含本发明的聚合物-无机纳米粒子的浓缩物。所述浓缩物对应于基于所述浓缩物的总重量计10至90重量%的本发明的聚合物-无机纳米粒子的在基础油或有机溶剂中的掺混物。优选的基础油和有机溶剂在上文指出。所述浓缩物可还包含上文指出的另外的添加剂。当基础油和聚合物-无机纳米粒子的量没有总计达100重量%的所述浓缩物的总重量时,则达到总计达100重量%的所述润滑组合物的总重量的其余的量由上文部分(条目“额外添加剂”)中描述的额外添加剂组成。

[0258] 本发明还涉及包含至少一种基础油和本发明的聚合物-无机纳米粒子的润滑组合物。根据一个优选的实施方案,所述润滑组合物包含基于所述润滑剂组合物的总重量计50至99.99重量%的至少一种基础油和0.01至9.99重量%的本发明的聚合物-无机纳米粒子。当基础油和聚合物-无机纳米粒子的量没有总计达100重量%的所述润滑组合物的总重量时,则达到总计达100重量%的所述润滑组合物总重量的其余的量由在上文部分(条目“额外添加剂”)中描述的额外添加剂组成。

[0259] 如上对于所述基础油和本发明的聚合物-无机纳米粒子指出的所有特性和优选项适用于上述粉末、浓缩物或润滑组合物。

[0260] 所述润滑组合物可进一步包含上文指出的额外添加剂。

[0261] 本发明进一步涉及如本文中描述的聚合物无机纳米粒子在润滑剂组合物中用于降低磨损和摩擦的用途,和涉及包含如本文中描述的聚合物无机纳米粒子的润滑剂组合物作为自动传动流体、无级变速传动流体、发动机油、齿轮油、液压油或润滑油脂的用途。

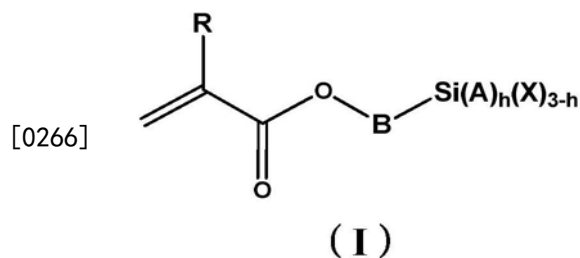
[0262] 本发明涉及包含本发明的聚合物-无机纳米粒子的自动传动流体、无级变速传动流体、发动机油、齿轮油、液压油或润滑油脂。

[0263] 本发明还涉及一体化(all-in-once)润滑剂添加剂,其结合了改进的低温性能以及改进的抗磨损和抗摩擦性能。这种途径因此避免了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。

[0264] 实际上,在下文的实验部分中,证实了包含聚合物-无机纳米粒子的润滑油组合物不仅具有抗磨损和抗摩擦性能,而且还具有额外改进的低温性能,其中所述无机纳米粒子

各自被共价键合于一种或多种聚合物上,每种聚合物包含:

[0265] a) 基于所述单体组合物的总重量计0.1至50重量%的衍生自一种或多种式(I)化合物的单元,



[0267] 其中R=H或CH₃

[0268] 其中0≤h≤2

[0269] Si(A)_h(X)_{3-h}是硅烷官能团,

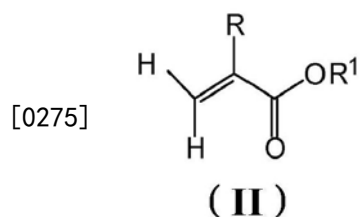
[0270] A是支化或非支化的C1至C4烷基残基,

[0271] B是支化或非支化的脂族、芳族或混合脂族-芳族C1至C30碳基基团,

[0272] X选自H、C1或基团OY,其中Y是H或C1至C30支化或非支化的烷基基团、烯基基团、芳基基团或芳烷基基团,支化或非支化的C2至C30烷基醚基团或支化或非支化的C2至C30烷基聚醚基团或它们的混合物,

[0273] 和

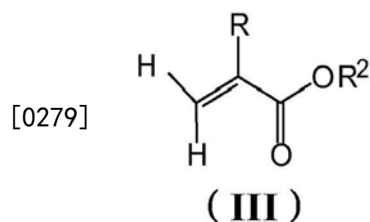
[0274] b1) 基于所述单体组合物的总重量计0至30重量%,优选0至5重量%的衍生自一种或多种式(II)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元,



[0276] 其中R是氢或甲基,R¹指具有1至8个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基,

[0277] 和

[0278] b2) 基于所述单体组合物的总重量计0至99.9重量%,更优选20至99.9重量%,甚至更优选40至99.9重量%,甚至更优选40至75重量%的衍生自一种或多种式(III)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元,

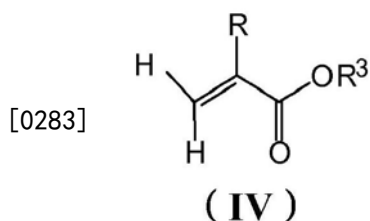


[0280] 其中R是氢或甲基,R²指直链、支化或环状的烷基残基,其具有9至15个碳原子,优选具有直链的12至15个碳原子,甚至更优选具有直链的12至14个碳原子,

[0281] 和

[0282] b3) 基于所述单体组合物的总重量计0至99.9重量%,优选0至80重量%,更优选0

至70重量%，甚至更优选5至50重量%的衍生自一种或多种式(IV)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元，



[0284] 其中R是氢或甲基，R³指直链、支化或环状的烷基残基，其具有16至40个碳原子，优选具有直链的16至22个碳原子，甚至更优选直链的16至18个碳原子，

[0285] 和其中所述至少一种聚合物包含基于所述单体组合物的总重量计至少50重量%的单体单元b2) 或b3) 或二者的混合物，

[0286] 和其中单体a)、b1)、b2) 和b3) 的量被选择为总计达100重量%的单体单元a)、b1)、b2) 和b3) 的混合物。

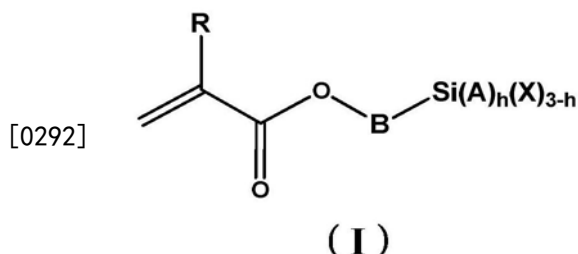
[0287] 如上对于所述聚合物、无机纳米粒子、基础油、溶剂、方法和本发明的聚合物无机纳米粒子指出的所有特性和优选项适用于所述粉末、浓缩物和润滑组合物。

[0288] 本发明还涉及如上文刚刚描述的这些聚合物-无机纳米粒子用于降低润滑剂组合物的倾点的用途，和涉及包含这些聚合物-无机纳米粒子的倾点降低剂。

[0289] 分散无机纳米粒子的方法

[0290] 本发明还涉及将无机纳米粒子分散在润滑油中的方法，该方法包括使所述纳米粒子与一种或多种聚合物共价键合，每种聚合物包含：

[0291] a. 衍生自一种或多种式(I)化合物的单元



[0293] 其中R=H或CH₃

[0294] 其中0≤h≤2

[0295] Si(A)_h(X)_{3-h}是硅烷官能团，

[0296] A是支化或非支化的C1至C4烷基残基，

[0297] B是支化或非支化的脂族、芳族或混合脂族-芳族C1至C30碳基基团，

[0298] X选自H、C1或基团OY，其中Y是H或C1至C30支化或非支化的烷基基团、烯基基团、芳基基团或芳烷基基团，支化或非支化的C2至C30烷基醚基团或支化或非支化的C2至C30烷基聚醚基团或它们的混合物，

[0299] 和

[0300] b. 衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯的单元，其中所述烷基基团包含1至40个碳原子。

[0301] 令人惊奇地，已经观察到，与非改性的无机纳米粒子相比，当使用本发明的经化学

改性的无机纳米粒子时,可以将更大量的无机纳米粒子分散在油中。

[0302] 此外,本发明的聚合物-无机纳米粒子保持分散在油中,并且没有观察到粒子的聚集。

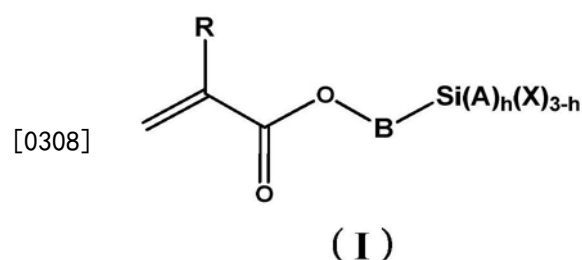
[0303] 另外,有利地,包含本发明的聚合物-无机纳米粒子的润滑油的粘度仅稍微受影响,而因为分散性差和与油的不相容性,包含非改性的无机纳米粒子的润滑油的粘度剧烈增加。

[0304] 如上对于所述基础油、溶剂、方法和本发明的聚合物无机纳米粒子指出的所有特性和优选项适用于本发明的分散纳米粒子的方法。

[0305] 本发明的方面如下所述:

[0306] [1]. 聚合物-无机纳米粒子,其中至少一种聚合物共价键合于无机纳米粒子上,所述聚合物包含:

[0307] a) 衍生自一种或多种式 (I) 化合物的单元



[0309] 其中R=H或CH₃

[0310] 其中0≤h≤2

[0311] A是支化或非支化的C1至C4烷基残基,

[0312] B是支化或非支化的脂族、芳族或混合脂族-芳族C1至C30碳基基团,

[0313] X选自H、Cl或基团OY,其中Y是H或C1至C30支化或非支化的烷基基团、烯基基团、芳基基团或芳烷基基团,支化或非支化的C2至C30烷基醚基团或支化或非支化的C2至C30烷基聚醚基团或它们的混合物,

[0314] 和

[0315] b) 衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯的单元,其中所述烷基基团包含1至40个碳原子。

[0316] [2]. 根据[1]的聚合物-无机纳米粒子,其中式(I)的化合物选自甲基丙烯酸3-(三乙氧基甲硅烷基)丙酯、甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯、甲基丙烯酸3-(三氯甲硅烷基)丙酯,甚至更优选甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯。

[0317] [3]. 根据[1]或[2]的聚合物-无机纳米粒子,其中每种聚合物由如在[1]中限定的单元a)和单元b)组成。

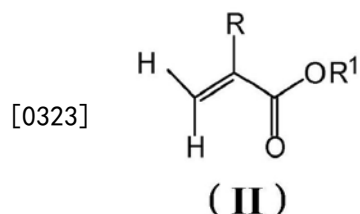
[0318] [4]. 根据[1]或[2]的聚合物-无机纳米粒子,其中所述至少一种聚合物进一步包含共聚单体单元,优选选自甲基丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯、二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺或它们的混合物的单元。

[0319] [5]. 根据[1]、[2]、[3]或[4]的聚合物-无机纳米粒子,其中所述无机纳米粒子选自金属氧化物纳米粒子、氧化的金属氮化物纳米粒子、氧化的金属碳化物纳米粒子、非金属氧化物纳米粒子或它们的混合物。

[0320] [6].根据[1]、[2]、[3]、[4]或[5]的聚合物-无机纳米粒子,其中所述无机纳米粒子选自 SiO_2 或 TiO_2 。

[0321] [7].根据[1]、[2]、[3]、[4]、[5]或[6]的聚合物-无机纳米粒子,其中所述至少一种聚合物包含衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯的单元b),其选自:

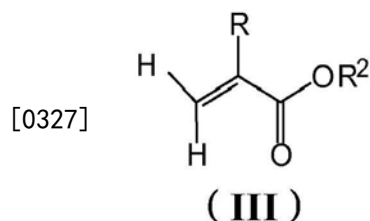
[0322] (b1) 衍生自一种或多种式(II)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元



[0324] 其中R是氢或甲基, R^1 指具有1至6个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基,

[0325] 和/或

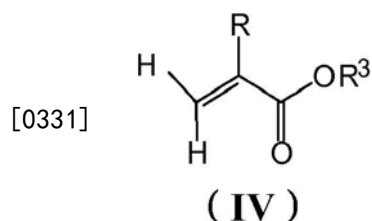
[0326] (b2) 衍生自一种或多种式(III)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元



[0328] 其中R是氢或甲基, R^2 指具有7至15个碳原子,优选具有12至15个碳原子,甚至更优选具有12至14个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基,

[0329] 和/或

[0330] (b3) 衍生自一种或多种式(IV)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元

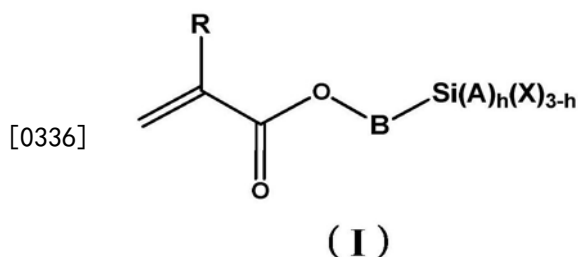


[0332] 其中R是氢或甲基, R^3 指具有16-40个碳原子,优选具有16至22个碳原子,甚至更优选16至18个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基。

[0333] [8].根据[1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6]或[7]的聚合物-无机纳米粒子,其中所述至少一种聚合物包含基于所述单体组合物的总重量计0.1重量%至50重量%,优选0.5重量%至40重量%,更优选2重量%至35重量%的衍生自式(I)的单体的单元。

[0334] [9].根据[1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6]、[7]或[8]的聚合物-无机纳米粒子,其中所述至少一种聚合物包含:

[0335] a) 基于所述单体组合物的总重量计0.1至50重量%的衍生自一种或多种式(I)化合物的单元,



[0337] 其中R=H或CH₃

[0338] 其中0≤h≤2

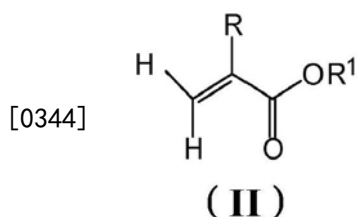
[0339] A是支化或非支化的C1至C4烷基残基，

[0340] B是支化或非支化的脂族、芳族或混合脂族-芳族C1至C30碳基基团，

[0341] X选自H、C1或基团OY，其中Y是H或C1至C30支化或非支化的烷基基团、烯基基团、芳基基团或芳烷基基团，支化或非支化的C2至C30烷基醚基团或支化或非支化的C2至C30烷基聚醚基团或它们的混合物，

[0342] 和

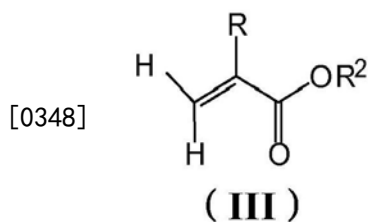
[0343] b1) 基于所述单体组合物的总重量计0至30重量%的衍生自一种或多种式(II)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元，



[0345] 其中R是氢或甲基，R¹指具有1至6个碳原子的直链、支化或环状的烷基残基，

[0346] 和

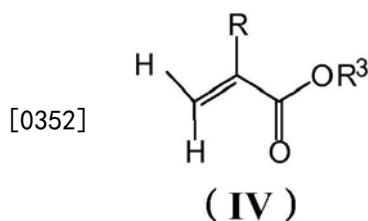
[0347] b2) 基于所述单体组合物的总重量计0至75重量%的衍生自一种或多种式(III)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元，



[0349] 其中R是氢或甲基，R²指直链、支化或环状的烷基残基，其具有7至15个碳原子，优选具有直链的12至15个碳原子，甚至更优选具有直链的12至14个碳原子，

[0350] 和

[0351] b3) 基于所述单体组合物的总重量计0至75重量%的衍生自一种或多种式(IV)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元，



[0353] 其中R是氢或甲基,R³指直链、支化或环状的烷基残基,其具有16至40个碳原子,优选具有直链的16至22个碳原子,甚至更优选直链的16至18个碳原子,

[0354] 其中所述至少一种聚合物包含基于所述单体组合物的总重量计至少50重量%的单体单元b2)或b3)或二者的混合物,和

[0355] 其中单体a)、b1)、b2)和b3)的量被选择为总计达100重量%的单体单元a)、b1)、b2)和b3)的混合物。

[0356] [10].根据[9]的聚合物-无机纳米粒子,其中所述衍生自一种或多种式(II)、(III)和(IV)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元包含:

[0357] (b1)基于所述单体组合物的总重量计0至5重量%的衍生自一种或多种式(II)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元,

[0358] (b2)基于所述单体组合物的总重量计40至75重量%的衍生自一种或多种式(III)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元,

[0359] (b3)基于所述单体组合物的总重量计5至50重量%的衍生自一种或多种式(IV)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单元。

[0360] [11].根据[1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6]、[7]、[8]、[9]或[10]的聚合物-无机纳米粒子,其中所述至少一种聚合物具有5,000g/mol至200,000g/mol,更优选5,000g/mol至120,000g/mol的重均分子量。

[0361] [12].制备如在[1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6]、[7]、[8]、[9]、[10]或[11]中限定的聚合物-无机纳米粒子的方法,其中所述方法包括:

[0362] (i)通过聚合包含式(I)的单体a)和衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸C1-C40烷基酯的单体b)的单体组合物,制备如在[1]至[11]中限定的聚合物,

[0363] (ii)然后,使步骤(i)的聚合物与无机纳米粒子共价键合。

[0364] [13].[12]的方法,其中在基础油或有机溶剂,优选API第I组、第II组、第III组或第IV组基础油、甲苯、庚烷或它们的混合物中进行所述第二步骤(ii)的反应。

[0365] [14].[12]或[13]的方法,其中通过在大于4000RPM的高速下混合和任选进行超声处理,实施所述第二反应步骤(ii)。

[0366] [15].[12]、[13]或[14]的方法,其中使用含反应性硅烷的链转移剂,优选3-巯基丙基三甲氧基硅烷,实施所述聚合步骤(i)。

[0367] [16].根据[1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6]、[7]、[8]、[9]、[10]或[11]的聚合物-无机纳米粒子,其中所述至少一种聚合物包含衍生自含硅烷的链转移剂的封端聚合物链端,或可通过根据[15]的聚合方法获得。

[0368] [17].浓缩物,其包含如在[1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6]、[7]、[8]、[9]、[10]或[11]或[16]中限定的聚合物-无机纳米粒子,其中所述聚合物-无机纳米粒子被分散在基础油或有机溶剂中。

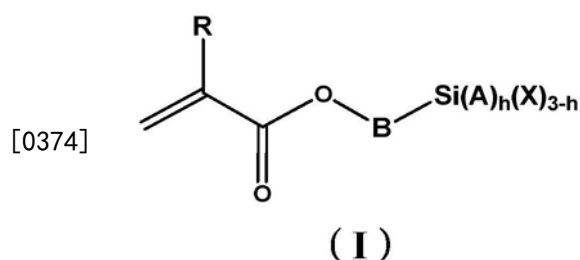
[0369] [18].粉末,其包含如在[1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6]、[7]、[8]、[9]、[10]或[11]或[16]中限定的聚合物-无机纳米粒子。

[0370] [19].润滑组合物,其包含如在[1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6]、[7]、[8]、[9]、[10]或[11]或[16]的任一项中限定的聚合物-无机纳米粒子。

[0371] [20].如在[19]中的润滑组合物,其中所述润滑组合物包含基于所述润滑组合物的总重量计50至99.9重量%的至少一种基础油和0.01至20重量%的如[1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6]、[7]、[8]、[9]、[10]或[11]或[16]中的聚合物无机纳米粒子。

[0372] [21].将无机纳米粒子分散在润滑油中的方法,该方法包括使所述纳米粒子与聚合物共价键合,所述聚合物包含:

[0373] a.衍生自一种或多种式(I)化合物的单元



[0375] 其中R=H或CH₃

[0376] 其中0≤h≤2

[0377] A是支化或非支化的C1至C4烷基残基,

[0378] B是支化或非支化的脂族、芳族或混合脂族-芳族C1至C30碳基基团,

[0379] X选自H、Cl或基团OY,其中Y是H或C1至C30支化或非支化的烷基基团、烯基基团、芳基基团或芳烷基基团,支化或非支化的C2至C30烷基醚基团或支化或非支化的C2至C30烷基聚醚基团或它们的混合物,

[0380] 和

[0381] b.衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯的单元,其中所述烷基基团包含1至40个碳原子。

[0382] [22].如在[1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6]、[7]、[8]、[9]、[10]或[11]或[16]中限定的聚合物-无机粒子在油润滑剂配制剂中用于降低摩擦和/或降低磨损的用途。

[0383] [23].自动传动流体,无级变速传动流体,发动机油,齿轮油,液压油或润滑油脂,其包含如在[1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6]、[7]、[8]、[9]、[10]或[11]或[16]中限定的聚合物-无机粒子。

[0384] [24].如在[9]或[10]中限定的聚合物-无机粒子用于降低润滑剂组合物的倾点的用途。

[0385] [25].倾点降低剂,其包含如在[9]或[10]中限定的聚合物-无机粒子。

具体实施方式

[0386] 通过以下非限制性实施例进一步示例性说明本发明。

[0387] 实验部分

[0388] 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。

[0389] 表1概括了每个本发明实施例和对比例的单体组成：

[0390] ——在本发明实施例中将使用聚合物P1至P7和P12和P13

[0391] ——在对比例中将使用聚合物P8至P11。

[0392] 根据本发明的含硅烷的共聚合物(聚合物P1至P7、P12和P13)的制备

[0393] 通过使用聚(甲基丙烯酸甲酯)标准物校准的凝胶渗透色谱法(GPC)测量所述聚合物重均分子量。四氢呋喃(THF)被用作洗脱剂。

[0394] 实施例聚合物1(P1)：根据本发明的含硅烷的共聚合物的制备

[0395] 将300克3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、700克甲基丙烯酸月桂酯((甲基)丙烯酸C12-C14烷基酯)和39克正十二烷基硫醇(n-DDM)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110℃。一旦反应混合物达到设定温度,就在3小时内将过辛酸叔丁酯进料到所述反应器中。在第一小时内进料0.13克过辛酸叔丁酯,在第二小时内进料0.63克过辛酸叔丁酯,和在第三小时内进料1.75克开始的过辛酸叔丁酯。在最后的引发剂进料之后,将反应保持在110℃下一小时。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11800g/mol的重均分子量(PMMA标准物)。

[0396] 聚合物实施例2-7、12、13(P2-P7、P12、P13)：

[0397] 使用与用于聚合物1(P1)的相同的制备方法制备八种额外的聚合物。根据表1和表9改变所加料的单体的重量百分比和所加料的链转移剂的重量百分比和类型。

[0398] 聚合物P5和聚合物P6还包括具有叔胺官能团的甲基丙烯酸酯单体。这种类型的胺官能团已知起到分散剂的作用,因为杂原子在所述聚合物中产生了一个极性区域,其能够吸引小的极性分子(Rudnick, L.R. 编辑, 2009, Lubricant additives: chemistry and applications, CRC出版社, 第331-332页)。

[0399] 代替链转移剂n-DDM, 聚合物实施例P7使用链转移剂3-巯基丙基三甲氧基硅烷(MTMO), 其具有连接到硫醇的反应性硅烷基团。因此, 用MTMO制备的聚合物实施例P7在一个封端聚合物链端上具有反应性硅烷基团。因此, 本发明的聚合物实施例P7使用根据本发明限定的式(I)的含反应性硅烷的单体以及含有反应性硅烷基团的链转移剂MTMO的组合。

[0400] 对比例的聚合物(聚合物P8至P11)的制备

[0401] 使用与用于聚合物1(P1)的相同的制备方法制备四种额外的聚合物。根据表1改变所加料的单体的重量百分比和所加料的链转移剂的重量百分比和类型。

[0402] 按照与在实施例1中相同的制备过程, 但是使用链转移剂MTMO, 合成聚合物P8和P9, 并且因此在所述聚合物链的末端具有一个硅烷基团, 所述聚合物链的其余部分是(甲基)丙烯酸烷基酯单元。因此, 聚合物附接到粒子表面的唯一可能性就在所述聚合物链端处, 而不是根据本发明沿着聚合物链的各个点处。

[0403] 合成对比聚合物实施例P10作为对比例以证实没有反应性硅烷基团的聚(甲基)丙烯酸烷基酯聚合物不能键合到粒子表面, 并且因此不能产生稳定的分散体。该实施例含有(甲基)丙烯酸C12至C14烷基酯单元。

[0404] 还合成对比聚合物实施例P11作为对比例。这种聚合物不含任何反应性硅烷基团, 但包含经典的分散剂化学结构, 叔胺。

[0405] 所述聚合物组成和相应的测试结果总结在表1中。

[0406] 表1: 聚合物组成

聚合物编号:		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	对比			
									P8	P9	P10	P11
MEMO	[重量%]	30	8	4	30	30	30	30				
C12-C14 MA	[重量%]	70	92	96	44	67	67	70	100	100	100	97
C16-C18 MA	[重量%]				26							
%DMEAMA	[重量%]					3						
%DMAPMA	[重量%]						3					3
nDDM	[相对于单体总量的重量%]	3.9	0.9	0.4	3.9	3.9	3.9				3.9	3.9
MTMO								3.0	1.5	3.0		
Mw	[kg/mol]	11.8	64.1	108	14.8	35.8	20.0	14.4	28.0	14.4	14.5	35.8
Mn	[kg/mol]	6.4	24.4	43.9	7.3	9.4	9.6	8.5	15.1	8.5	8.5	9.3
PDI		1.9	2.6	2.5	2.0	3.8	2.2	1.7	1.9	1.7	1.7	3.8

[0408] MA = (甲基) 丙烯酸烷基酯

[0409] MEMO = 甲基丙烯酸3- (三甲氧基甲硅烷基) 丙酯

[0410] DMAEMA = 甲基丙烯酸2- (二甲氨基) 乙酯

[0411] DMAPMA = 二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺

[0412] DDM = 十二烷基硫醇

[0413] MTMO = 3- 巯基丙基三甲氧基硅烷

[0414] 根据本发明的聚合物-无机纳米粒子浓缩物的制备

[0415] 实施例1: 聚合物-无机粒子的制备

[0416] 将181克Nexbase 3043和9克Aeroxide TiO₂ P90 (得自Evonik Industries的商品: 具有的平均表面积 (BET) 为90±20m²/g的气相法二氧化钛) 加料到500毫升4颈圆底烧瓶中。将反应混合物在300RPM下使用C搅拌棒搅拌并加热至90℃。通过在被加热到60℃的50毫升烧杯中使用磁力搅拌棒掺混1克聚合物1和9克Nexbase 3043, 单独制备聚合物溶液。在2小时内将所述聚合物溶液进料到在所述圆底烧瓶中的反应混合物中。在进料完成后, 将反应混合物在持续搅拌下保持在90℃下2小时。因此获得包含5重量%的聚合物-无机TiO₂粒子的最终浓缩物。

[0417] 实施例2-16和36-43: 额外的聚合物-无机粒子的制备

[0418] 以与实施例1相同的方式制备额外的实施例, 除了根据下表2改变组分的重量比例。总是调整所述聚合物溶液进料, 以使得在所述溶液中的聚合物的量等于10重量%。因此获得包含5重量%的聚合物-无机纳米粒子的最终浓缩物。

[0419] Aeroxide P25是得自Evonik Industries的商品, 并且是具有50±15m²/g的平均表面积 (BET) 的气相法二氧化钛。

[0420] Aerosil 150是得自Evonik Industries的商品, 并且是具有150±15m²/g的平均表面积 (BET) 的气相法二氧化硅。

[0421] Aerosil 200是得自Evonik Industries的商品, 并且是具有200±25m²/g的平均表面积 (BET) 的气相法二氧化硅。

[0422] Aerioxide T805是得自Evonik Industries的商品,并且是具有 $35-55\text{m}^2/\text{g}$ 的平均表面积(BET)的气相法二氧化钛,其用有机硅烷分子高度疏水化。

[0423] 视觉外观

[0424] 通过用Nexbase 3043基础油将少量浓缩物稀释到所述聚合物无机纳米粒子的1重量%溶液,即粒子和聚合物的重量%,对每个样品进行稳定性测试。通过在50毫升玻璃烧杯中在室温下将选自实施例1至16或对比例1至4的一种浓缩物掺混1小时,制备稀释物。例如,将10克实施例与40克Nexbase 3043混合以获得聚合物-无机粒子的1重量%溶液。

[0425] 对比例5至9是未被化学改性的无机纳米粒子与基础油的简单混合物。对于比较例5至8,对如表3中描述的油掺混物进行稳定性测试。

[0426] 另外,将5ppm得自Clariant的Solvaperm Blue 2B(有机染料)添加到 SiO_2 无机纳米粒子掺混物中,以视觉上增强所述分离,因为两层都是透明的。

[0427] 将每种稀释物放置在15毫升玻璃小瓶中,并让其处于室温下。在掺混后、在24小时后以及此后每周检查所述小瓶的沉降迹象。分散体的稳定性和沉降量划分为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,并且上清液是几乎澄清的)。

[0428] 获得的结果示于下表2和3中。

[0429]

表 2: 本发明实施例

本发明实施例编号		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	实施 例 11	实施 例 12	实施 例 13	实施 例 14	实施 例 15	实施 例 16
Aeroxide P90	[重量%]	4.50	4.00	3.50	3.25		4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00				
Aeroxide P25	[重量%]					4.50	4.00										
Aerosil 150	[重量%]													4.50	4.00		
Aerosil 200	[重量%]															4.50	4.00
聚合物 P1	[重量%]	0.5	1.00	1.50	1.75	0.50	1.00							0.50	1.00	0.50	1.00
聚合物 P2	[重量%]							1.00									
聚合物 P3	[重量%]								1.00								
聚合物 P4	[重量%]									1.00							
聚合物 P5	[重量%]										1.00						
聚合物 P6	[重量%]											1.00					
聚合物 P7	[重量%]												1.00				
Nexbase 3043	[重量%]	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
粒子:聚合物的重量比例		1:0.11	1:0.25	1:0.43	1:0.54	1:0.11	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.11	1:0.25	1:0.11	1:0.25
聚合物-无机纳 米粒子的浓度	[重量%]	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
24 小时后的稳定性		Δ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1 周后的稳定性		Δ	Δ	0	0	Δ	0	Δ	Δ	0	0	0	Δ	0	0	0	0
3 周后的稳定性		Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	0	0	0	0
6 周后的稳定性		Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	0	0	0	0

— 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)
— +: 中等沉降 (薄层在小瓶底部)
— +++: 几乎完全沉降 (几乎所有粒子都已经沉降, 并且上清液是几乎澄清的)

[0430]

表 3: 对比例

对比例编号	现有技术的聚合物无机 粒子		聚合物和无机粒子的掺 混合物		无机粒子				
	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5	对比例 6	对比例 7	对比例 8	对比例 9
Aeroxide P25	4.0	4.0	4.0	4.0	0.9				
Aeroxide P90						0.9			
Aerosil 150							0.9		
Aerosil 200								0.9	
Aeroxide T805									0.9
聚合物 P8	1.0								
聚合物 P9		1.0							
聚合物 P10			1.0						
聚合物 P11				1.0					
Nexbase 3043	95	95	95	95	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1
粒子:聚合物的重量比例	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	不适用				
聚合物无机纳 米粒子的浓度	5	5	5	5	不适用				
24 小时后的稳定性	Δ	Δ	+	+	+++	+++	+	+	+
1 周后的稳定性	+	+	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
3 周后的稳定性	+	+	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
6 周后的稳定性	+	+	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++

— 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)
— +: 中等沉降 (薄层在小瓶底部)
— +++: 几乎完全沉降 (几乎所有粒子都已经沉降, 并且上清液是几乎澄清的)

[0431] 表2和3显示了与现有技术的润滑组合物相比,包含本发明的聚合物-无机纳米粒子的润滑组合物随时间推移的稳定性。特别地,在表2中的结果显示,对于包含所述聚合

物-无机纳米粒子的润滑剂,在润滑剂瓶底部几乎没有到没有沉积物,而对于包含标准无机纳米粒子的润滑剂观察到严重的沉降。

[0432] 沉降是处于悬浮中的粒子从夹带它们的流体中沉降出来并抵靠在阻碍物上的趋势。由粒子沉降导致的不利效果通常通过使用分散剂来处理。然而,这种处理经常降低待被添加的粒子的量作为副作用,并且只会延迟所述沉降效果,而不会避免粒子随着时间推移的附聚。如可从表2中的结果看出的,不用分散剂制备的且包含本发明的聚合物-无机纳米粒子的润滑组合物在长时间内具有优异的分散性能,并且几乎没有到没有观察到粒子在油中的沉降。

[0433] 图5显示了比较如下润滑组合物的照片:

[0434] 一根据实施例6制备的润滑组合物,其包含本发明的聚合物-无机纳米粒子,和

[0435] 一对比例5的润滑组合物。

[0436] 在24小时后,对于对比例5的润滑剂观察到严重的沉降。此外,所述沉降物包含可被容易看见的粒子附聚体。相反,本发明实施例6的润滑剂具有乳状外观,并且不能观察到附聚体。

[0437] 使用超声处理和高速混合制备聚合物-无机纳米粒子浓缩物

[0438] 实施例17:使用超声处理和高速混合制备聚合物-无机TiO₂粒子

[0439] 使用Ultra-Turrax将5g **AEROXIDE®** TiO₂ P 90添加到94g Nexbase 3043油和1克聚合物1的溶液中。将该分散体在7000RPM下在室温下剧烈处理30分钟。然后,使用具有Ti超声波发生器(sonotrode),具有400瓦,24kHz的超声处理器UP400S超声处理所述分散体60分钟。

[0440] 实施例18-25:使用超声处理和高速混合制备另外的聚合物-无机

[0441] 以与实施例17相同的方式制备实施例18至25,除了根据表4改变组分的重量比例。

[0442] 实施例26:使用超声处理和高速混合制备聚合物-无机氧化的hBN粒子

[0443] 六方氮化硼(hBN)是具有10m²/g的平均表面积(BET)的商品。纳米hBN的粒子尺寸D50小于100nm。

[0444] 为了提高在所述hBN粒子的表面上的可用羟基基团的数目,进行过氧化步骤,其中将所述hBN纳米粒子放置在800℃烘箱中24小时。红外光谱证实了在所述粒子中OH含量存在增加。

[0445] 使用高速混合机将10g氧化的hBN添加到85g Nexbase 3043油和5克聚合物P1的溶液中。将该分散体在7000RPM下在室温下剧烈处理30分钟。同样,使用具有Ti超声波发生器,具有400瓦,24kHz的超声处理器UP400S超声处理所述分散体60分钟。获得包含在基础油中15重量%的聚合物-无机纳米粒子的最终浓缩物。

[0446] 实施例27:使用超声处理和高速混合制备另一种聚合物-无机hBN

[0447] 以与实施例26相同的方式制备实施例27,除了根据表4改变组分的重量比例。

[0448]

表 4

本发明实施例编号		实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27
Aeroxide P90	[重量%]	5	10	10	10	20						
	[重量%]					4	4	4				
Aerosil 200												
Aeroxide Alu C									10	30		
氧化的 hBN											10	5
聚合物 P1	[重量%]	1	1	2	3	6	0.4	0.8	3	9	5	1.5
Nexbase 3043	[重量%]	94	89	88	87	74	95.6	95.2	87	61	85	93.5
粒子:聚合物的重量比例		1:0.2	1:0.1	1:0.2	1:0.3	1:0.3	1:0.1	1:0.2	1:0.3	1:0.3	1:0.5	1:0.3
聚合物无机纳米粒子的浓度	[重量%]	6	11	12	13	26	4.4	4.8	13	39	15	6.5
24 小时后的稳定性		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1 周后的稳定性		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3 周后的稳定性		0	0	0	0	0	0	0	0	0	Δ	Δ
6 周后的稳定性		0	0	0	0	0	0	0	0	0	Δ	Δ

— 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)
— +: 中等沉降 (薄层在小瓶底部)
— +++: 几乎完全沉降 (几乎所有粒子都已经沉降, 并且上清液是几乎澄清的)

[0449] 表4显示了使用高速和超声处理制备的包含本发明的聚合物-无机纳米粒子的润滑组合物随时间推移的稳定性。特别地,在表4中的结果显示出对于包含这些聚合物-无机

纳米粒子的润滑剂,在润滑剂瓶的底部几乎没有到没有沉积物。

[0450] 可以将表4的实施例19与表2的实施例2相比。这两种根据本发明的聚合物-无机纳米粒子都是用Aeroxide P90和聚合物P1制备的。实施例19显示出优异的随时间推移的稳定性,并且没有沉降,而没有使用超声处理制备的实施例2在一周后具有非常轻微的沉降,其不增加,意味着实施例2的分散体是稳定的,并且沉降物对应于会需要超声处理的大粒子聚集体。

[0451] 对浓缩溶液(浓缩物)的额外稳定性测试

[0452] 使用Horiba Ltd.生产的动态光散射设备LB-500,在Nexbase 3043油中测量粒子尺寸分布。

[0453] 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廓线。该设备可用于测量在3nm至6 μ m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。

[0454] 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,导致缺乏稳定性。取决于所述介质的粘度,可以说明的是,<500nm的d99值(例如,对于Nexbase基础油)是当所述粒子随着时间推移被保持暂停时的稳定分散体的指示。

[0455] 使表4的实施例19、实施例20和实施例21经历另一个稳定性测试,其中将浓缩的实施例放置在将温度在5℃和50℃之间变化的烘箱中(每12小时进行一次温度变化)。在表5中示出的时间间隔下暂时移出样品,以使用之前描述的DLS方法测量粒子尺寸分布。

[0456] 表5

[0457]

实施例编号		19	20	21
d50 值:				
制备后	[nm]	104	90	91
1 天	[nm]	100	81	89
1 周	[nm]	105	88	96
2 周	[nm]	102	95	95
4 周	[nm]	105	94	93
9 周	[nm]	108	90	95
d90 值:				
制备后	[nm]	113	98	99
1 天	[nm]	112	91	98
1 周	[nm]	114	97	109
2 周	[nm]	113	108	110
4 周	[nm]	113	103	99
9 周	[nm]	124	98	109
d99 值:				
制备后	[nm]	126	110	110
1 天	[nm]	115	99	108
1 周	[nm]	119	100	114
2 周	[nm]	127	114	113
4 周	[nm]	126	113	111
9 周	[nm]	130	107	114

[0458] 表5的结果进一步证实了根据本发明的润滑组合物的优异稳定性,并表明在这些分散体中在长时间段内出现非常少的附聚。所述粒子尺寸值没有明显增加。

[0459] 在9周的时间框架内,所述d50、d90和d99值稍微增加,但是如此低以至于它们仍然可以被认为是对应于稳定分散体。实际上,这些值保持低于如上所述的500nm,并且考虑到测量方法的精度(大约10的相对%),表5中实施例的d99值在一天后接近初始测量的值。作为比较,可以提及的是,在Nexbase 3043基础油中使用**AEROXIDE®** TiO₂ P 90的分散体(2重量%的粒子)导致DLS值为747、848和874nm(分别为d50、d90、d99)。

[0460] 所述聚合物-无机纳米粒子的分散效率和处理能力

[0461] 将25g实施例21的浓缩物(如表4中公开的)放置在玻璃罐中,以示例性说明本发明的聚合物-无机纳米粒子的分散性的有效性。在该量的溶液中包含的TiO₂原料的计算量是5g。包含本发明的聚合物-无机纳米粒子的混合物是乳状的,并且在所述溶液中看不到粒子或聚集体,或者也没有粒子或聚集体沉降在所述罐的底部。室温下观察的油的粘度仅受到轻微影响(见图4—在左手侧的烧瓶)。

[0462] 在另一个罐中,放置5克P90 TiO₂粉末,以举例说明在聚合物无机纳米粒子分散体中包含的TiO₂的体积(见图4—在右手侧的烧瓶)。当尝试将油掺混到所述罐中时,所述油和粉末混合不好,导致溶液变稠,看到非常大的聚集体,并且立即开始发生沉降,因此说明不可能将这5克P90 TiO₂粉末分散在这种烧瓶中。

[0463] 该测试说明本发明的聚合物-无机纳米粒子如何令人惊奇地良好分散,这允许添加更大量的纳米粒子,甚至在更小体积的基础油中也如此。对于工业应用来说,这由于体积节省和处理能力(例如,没有遮盖物,更容易倾倒)而是一个非常强的优点。

[0464] 在溶剂中制备聚合物-无机粒子—实施例28

[0465] 重复实施例6,除了使用有机溶剂甲苯替代基础油Nexbase 3043。

[0466] 将172克甲苯和8克Aeroxide P25加料到500毫升4颈圆底烧瓶中。将反应混合物在300RPM下使用C搅拌棒搅拌,并加热至90℃。通过在加热至60℃的50毫升烧杯中使用磁力搅拌棒掺混2g聚合物1和18g Nexbase 3043,单独制备聚合物溶液。在2小时内将所述聚合物溶液进料到在所述圆底烧瓶中的反应混合物中。在进料完成后,将反应混合物在持续搅拌下保持在90℃下3小时。经由在100℃和小于15mmHg的压力下的旋转蒸发移除甲苯。获得包含100重量%的本发明的聚合物-无机纳米粒子的最终干粉末,其可随后被分散(实施例28)。

[0467] 重复相同的稳定性测试,其中将0.5g实施例28的干粉末分散在49.5g Nexbase 3043中。获得了与实施例6中相同的良好稳定性结果,在实施例6中在Nexbase 3043中,而不是在实施例28中描述的溶剂中,制备相同的聚合物无机纳米粒子。

[0468] 根据本发明的润滑组合物的磨损和摩擦性能的测定

[0469] 根据在下表7中示出的重量比例制备润滑配制剂,并使用如下描述的三种方法测试它们的摩擦和磨损性能。

[0470] 根据四球磨损测试测定磨损降低率

[0471] 根据DIN 51350—第5部分,在300N的施加力下进行四球磨损测试。使用的装置如在DIN 51350—第1部分中描述。在所述测试之后,通过数码相机测量磨痕,并计算平均结果。

[0472] 表8总结了所述4球磨损测试的结果。

[0473] 参比基础油,Nexbase 3043,产生0.929mm的平均磨痕。

[0474] 对比例5呈现了一种具有未改性的Aeroxide P25 TiO₂纳米粒子的配制剂,并与参比油相比提供磨痕直径的稍微降低。

[0475] 对比例9是聚合物P1在参比油(无粒子)中的简单掺混物。与空白油相比,这种聚合物提供磨损的降低。

[0476] 实施例28含有使用聚合物P1和Aeroxide P25合成的聚合物无机粒子。所述粒子在所述配制剂中是被很好分散的和稳定的。与基础油参比物相比,所测量的磨痕直径降低了36%。

[0477] 经由微牵引力试验机(Mini traction machine)测定摩擦降低率

[0478] 依照两种不同的测试方法,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。测试条件描述在下表6中。SRR是指滑滚比。在2小时测试过程中使这个参数保持恒定,并将其定义为 $(U_{\text{球}} - U_{\text{盘}}) / U$,其中 $(U_{\text{球}} - U_{\text{盘}})$ 表示滑动速度和 U 表示卷吸速度,其由 $U = (U_{\text{球}} + U_{\text{盘}}) / 2$ 给出。

[0479] 表6:测量摩擦降低率的方案

[0480]

	方法 1	方法 2
测试台	得自 PCS Instruments 的 MTM 2	
盘	高度抛光的不锈钢 AISI 52100	
	盘直径 46 mm	
球	高度抛光的不锈钢 AISI 52100	
	球直径 19.05 mm	
频率/长度		0.5 Hz/4mm
速度	5-2500 mm/s	
温度	100°C	100°C
负荷	30 N	47 N
SRR	50%	200%

[0481] 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 (Stribeck) 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。

[0482] 根据MTM方法2,将得自PCS Instruments的微牵引力试验机MTM2采用如上表6中描述的另一方案使用,以进一步证实根据本发明的聚合物无机纳米粒子的摩擦和磨损益处。用这种方法,用往复系统测量随着时间推移的摩擦系数。将球卡住,并且应用了纯滑动条件。在所述测试结束时,获得并测量圆盘上4mm长度内的磨损标记和在球上的磨损标记。报告在所述测试结束时的摩擦系数。

[0483] 图1和图2显示了每个样品的斯特里贝克曲线,即作为速度的函数绘制的摩擦系数。

[0484] 为了以%计表示摩擦降低率,可量化的结果可以被表示为数字,并通过使用梯形法则对滑动速度为5mm/s-35mm/s范围内的摩擦值曲线进行积分来获得。面积对应于在所选速度范围内的“总摩擦”。所述面积越小,所检查的产物的摩擦降低作用就越大。通过使用参比油的值计算摩擦降低百分比。因此,负值和正值分别指示摩擦系数的增加和降低。下表中汇总了关于所述参比油的值。

[0485]

表 7

润滑剂实施例编号	Nexbase 3043	对比例 5	对比例 10	对比例 11	实施例 28	实施例 29	实施例 30	实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35	实施例 36	实施例 36
对比例 2	[重量%]			22.5										
对比例 5	[重量%]	100												
聚合物 P1	[重量%]		0.1											
实施例 5	[重量%]				20									
实施例 6	[重量%]									22.5				
实施例 9	[重量%]										22.5			
实施例 10	[重量%]											22.5		
实施例 11	[重量%]											22.5		
实施例 12	[重量%]													22.5
实施例 19	[重量%]					10	1							
实施例 20	[重量%]							10	1					
Nexbase 3043	[重量%]	100	0	99.9	77.5	90	99	90	99	77.5	77.5	77.5	77.5	77.5
在所述润滑剂组合物中的每种组分的%														
Aeroxide P25	[重量%]		0.9		0.9*					0.9*	0.9*	0.9*	0.9*	0.9*
Aeroxide P90	[重量%]					1.0*	0.1*	1*	0.1*					
聚合物 P1	[重量%]			0.1		0.2*	0.02*	0.03*	0.03*	0.225*				
聚合物 P4	[重量%]										0.225*			
聚合物 P5	[重量%]												0.225*	
聚合物 P6	[重量%]											0.225*		
聚合物 P7	[重量%]													0.225*
聚合物 P9	[重量%]													
Nexbase 3043	[重量%]	100	99.1	99.1	98.875	99	99.88	98.7	99.87	98.875	98.875	98.875	98.875	98.875

* 共价键合的

[0486]

表 8

实施例编号		NB3043	对比例 5	对比例 10	对比例 11	实施例 28	实施例 29	实施例 30	实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35	实施例 36	实施例 36
4 球磨 损测试	磨痕直径 [mm]	0.929	0.78	0.676		0.59									
	降低率 %	参比	16.0	27.2		36.5									
MTM 方法 1	5-35 mm/s 的摩 擦面积	3.44	5.63	2.62	4.22	2.3					2.4	2.91	2.44	2.77	2.85
	降低率 %	参比	-63.7	23.8	-22.7	33.1					30.2	15.4	29.1	19.5	17.2
MTM 方法 2	在 7200 秒下的 摩擦系数	0.148		0.143			0.128	0.124	0.128	0.123					
	降低率 %	参比		3.4			13.5	16.2	13.5	16.9					
	球磨痕直径 [mm]	0.501		0.492			0.381	0.464	0.344	0.441					
	降低率 %	参比		1.8			24.0	7.4	31.3	12.0					
	盘磨痕直径 [mm]	0.472		0.439			0.349	0.435	0.337	0.416					
	降低率 %	参比		7.0			26.1	7.8	28.6	11.9					

[0487] 如图1的斯特里贝克曲线和表8的结果中示出的,在5mm/s-35mm/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28在降低摩擦方面与相应的对比实施例

和参比Nexbase 3043油相比具有好得多的效果。Nexbase 3043是参比基础油并产生3.44mm/s的摩擦面积。对比例5呈现了具有不稳定 TiO_2 粒子的配制剂,并且这种不稳定的分散体显著增加了摩擦面积。对比例10含有用于合成所述聚合物无机粒子的聚合物P1,与所述基础油相比,降低了摩擦面积。相反,含有本发明的聚合物-无机纳米粒子的实施例28明显显示出最佳效果,并且与参比物相比,将摩擦面积降低了33%。

[0488] 观察到所述不稳定粒子难以测量,并且在测试程序过程中沉降。与参比油相比,在MTM方法1中产生的摩擦增加进一步证实了这种效果。本领域技术人员知道,不稳定粒子不会允许纳米粒子发挥它们的希望的效果,并且因此没有进一步测试不稳定的分散体。

[0489] 图2显示了本发明实施例33至36、基础油参比物和对比例11的斯特里贝克曲线。在此,对于包含本发明的聚合物-无机纳米粒子的润滑组合物,再次可观察到对于滑动速度5mm/s-35mm/s的摩擦降低。对比例11是用现有技术的改性纳米粒子制成的,其中所述聚合物不含任何沿着所述聚合物链的硅烷基团,并通过在所述聚合物链末端处的一个单一的反应性硅烷基团附接到所述粒子上。对比例11的润滑组合物,与基础油相比,显示出摩擦增加,其类似于对比例5的纳米粒子的不稳定分散体的情况(见图1和2)。使用本发明的聚合物-无机纳米粒子获得了最佳的摩擦降低。

[0490] MTM方法2的结果进一步证实了所述聚合物无机纳米粒子的改进的性能。所有本发明实施例29至32的最终摩擦系数值表明,与参比基础油或仅含有聚合物P1的配制剂相比,摩擦降低。实施例30和32仅含有0.1重量%的所述聚合物无机粒子,并仍降低了摩擦。

[0491] 进行了额外的磨痕测试(见表8—MTM方法2)。在所述MTM方法2完成后,在球和盘上测量磨痕。再次,与聚合物P1配制剂和参比基础油相比,所述聚合物无机粒子在球和盘二者上都降低了磨痕(见图3)。

[0492] 从现有技术的可得文献中无法预见所获得的结果。根据本发明的聚合物-无机纳米粒子为其中混合了它们的润滑油组合物提供了抗磨损和抗摩擦性能。已经证实了本发明的被化学改性的纳米粒子对摩擦和磨损行为有积极影响,同时在所述润滑油中长时间保持优异的稳定性。

[0493] 测定根据本发明的润滑组合物的倾点性能

[0494] 流体的倾点是对样品变成半固体并失去其流动特性的温度的量度。根据ASTM D97和ASTM D5949,以 1° 或 3° 间隔测量倾点。以类似的方式测量“不流动点”,但是温度是在 0.1° 间隔下记录的,因此提供更好的分辨率。根据ASTM D7346,使用由PAC制造的仪器MPP5G,以 $^\circ\text{C}$ 计测量所提供的实施例的不流动点。

[0495] 如上提及的,已经观察到,根据本发明的一些具体的聚合物-无机纳米粒子不仅表现出抗磨损和减摩擦性能,而且还能够降低润滑组合物的倾点。这些聚合物-无机纳米粒子是使用如下聚合物制备的,所述聚合物除了式(I)的含硅烷单体之外,还具有含7至15个碳原子,优选直链12至14个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯单元,含16至40个碳原子,优选直链16至18个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯单元,或者两者的混合物,以及任选的任何其它如上描述的(甲基)丙烯酸烷基酯单体或共聚单体。

[0496] 表9显示了一些含硅烷的聚合物组合物,其可用于制备具有倾点降低剂效果以及抗磨损和抗摩擦性能的聚合物-无机纳米粒子。

[0497] 表9

[0498]

聚合物编号:		P1	P4	P12	P13
MEMO	[重量%]	30	30	8	30
C12-C14 MA	[重量%]	70	44	66	
C16-C18 MA	[重量%]		26	26	70
nDDM	[相对于单体总量的重量%]	3.9	3.9	0.9	3.9
Mw	[kg/mol]	11.8	14.8	61.4	16.3
Mn	[kg/mol]	6.4	7.3	25.5	7.92
PDI		1.9	2	2.4	2.1

[0499] 使用表9的这些含硅烷的聚合物,根据下表10中示出的组成制备一些聚合物-无机纳米粒子。

[0500] 表10

[0501]

实施例编号		实施例 6	实施例 37	实施例 38	实施例 9	实施例 39	实施例 40	实施例 41	实施例 42	实施例 43
Aeroxide P25	[重量%]	4	4		4					4
Aeroxide P90	[重量%]			4		4	4			
Aerosil 150	[重量%]							4	4	
聚合物 P1	[重量%]	1								
聚合物 P4	[重量%]				1	1			1	
聚合物 P12	[重量%]						1	1		1
聚合物 P13	[重量%]		1	1						
Nexbase 3043	[重量%]	95	95	95	95	95	95	95	95	95
粒子:聚合物的重量比例		1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25
聚合物-无机纳米粒子的浓度	[重量%]	5	5	5	5	5	5	5	5	5

[0502] 根据表11的配方并使用表10的聚合物-无机纳米粒子制备一些润滑组合物。

[0503] 将对应于根据本发明的聚合物-无机纳米粒子的浓缩物的实施例6稀释以制备润滑组合物,使得在每种润滑组合物中的聚合物-无机粒子的量等于1重量%、1.5重量%、2重量%和3重量%(4种不同的稀释物)。测量不流动点。

[0504] 此外,也将用于合成包含在实施例6的浓缩物中的聚合物-无机纳米粒子的单独组分稀释以制备润滑组合物:

[0505] -将聚合物P1以0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%和0.5重量%掺混到Nexbase 3043基础油中(也是4种不同的稀释物)

[0506] -使用60分钟的超声处理将Aeroxide P25粒子也以0.8重量%、1.2重量%和1.6重量%暂时分散在所述基础油中(3种不同的稀释物)。

[0507] 表11

[0508]

实施例编号		NB 3043	对比例							实施例			
			12	13	14	15	16	17	18	43	44	45	46
聚合物 P1	[重量%]		0.1	0.2	0.3	0.5							
Aeroxide P25	[重量%]						0.8	1.2	1.6				
实施例 6	[重量%]									20	30	40	60
Nexbase 3043	[重量%]	100	99.9	99.8	99.7	99.5	99	98.8	98.4	80	70	60	40
在所述润滑剂组合物中的每种组分的%													
Aeroxide P25	[重量%]						0.8	1.2	1.6	0.8*	1.2*	1.6*	2.4*
聚合物 P1	[重量%]		0.1	0.2	0.3	0.5				0.2*	0.3*	0.4*	0.6*
Nexbase 3043	[重量%]	100	99.9	99.8	99.7	99.5	99.2	98.8	98.4	99	98.5	98	97
不流动点	[°C]	-17.8	-16.1	-16.8	-17.4	-18.6	-19	-18.5	-20	-25.3	-26.9	-28.4	-32.4

[0509] *共价键合的

[0510] 如表11中所示的,不含C16或更大的直链烷基链的聚合物对油的不流动点几乎没有影响(参见对比例12至15相对于参比基础油)。实际上,在某些处理率下,它使得不流动点变差(参见对比例12至14)。所述粒子对油的不流动点的影响也非常小(参见对比例16至18)。

[0511] 令人惊奇地,所述聚合物无机粒子表现优于两种单独的组分(单独的聚合物或单独的粒子),显著降低了油的不流动点,达到-32.4°C的不流动点。这个结果甚至是更令人惊奇的,所述聚合物P1不含任何C16或更大的直链烷基链。本领域已知,聚甲基丙烯酸(烷基)酯型PPD需要具有衍生自具有16至30个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的单体单元以显示良好的倾点降低剂性能。相反,在本发明中,已经令人惊奇地发现,这些聚合物无机粒子改善了倾点,即使当几乎没有到没有使用具有16至30个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯单元时也如此。

[0512] 如下表12中所示的,使用聚合物P13(高比例的(甲基)丙烯酸直链C16至C18烷基酯单体以制备所述聚合物,其不包括任何(甲基)丙烯酸C12至C14烷基酯单体—参见表9)和不同的无机纳米粒子制备额外的聚合物-无机粒子。

[0513] 表12

[0514]

			对比例				实施例	
实施例编号		NB3043	17	19	20	21	47	48
Aeroxide P25	[重量%]		1.2					
Aeroxide P90	[重量%]			1.2				
Aerosil 150	[重量%]				1.2			
聚合物 P13	[重量%]					0.3		
实施例 37	[重量%]						30	
实施例 38	[重量%]							30
Nexbase 3043	[重量%]	100	98.8	98.8	98.8	99.7	70	70
在所述润滑剂组合物中的每种组分的%								
Aeroxide P25	[重量%]		1.2				1.2*	
Aeroxide P90	[重量%]			1.2				1.2*
Aerosil 150	[重量%]				1.2			
聚合物 P13	[重量%]					0.3	0.3*	0.3*
Nexbase 3043	[重量%]	100	98.8	98.8	98.8	99.7	98.5	98.5
不流动点	[°C]	-17.8	-18.5	-18.9	-18	-18.1	-23.3	-22

[0515] *共价键合的

[0516] 再次,所述聚合物无机粒子表现优于两种组分,显著降低了油的最后流动点(参见表12的实施例47和48相对于对比例17、19至20)。

[0517] 聚合物P4和聚合物P12用于合成额外的聚合物-无机纳米粒子,如下表13中所示的。

[0518] 表13

[0519]

实施例编号		实施例 49	实施例 50	实施例 51	实施例 52	实施例 53	实施例 54	实施例 55	实施例 56
实施例 9	[重量%]	30						20	40
实施例 39	[重量%]		30						
实施例 40	[重量%]			30					
实施例 43	[重量%]				30				
实施例 41	[重量%]					30			
实施例 42	[重量%]						30		
Nexbase 3043	[重量%]	70	70	70	70	70	70	80	60
在所述润滑剂组合物中的每种组分的% (*共价键合的)									
Aeroxide P25	[重量%]	1.2*			1.2*			0.8*	1.6*
Aeroxide P90	[重量%]		1.2*	1.2*					
Aerosil 150	[重量%]					1.2*	1.2*		
聚合物 P4	[重量%]	0.3*	0.3*				0.3*	0.2*	0.4*
聚合物 P12	[重量%]			0.3*	0.3*	0.3*			
Nexbase 3043	[重量%]	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5	99	98
不流动点	[°C]	-40	-32.4	-34.6	-40	-40.8	-38.9	-38.8	-40.2

[0520] 表13的实施例49-56也显示出突出的倾点效果。

[0521] 图6显示了如下物质的不流动点:由聚合物P1制成的润滑组合物(表11的对比例12至15),包含Aeroxide P25纳米粒子的润滑组合物(表11的对比例16至18),基础油参比物(表11),和使用本发明实施例6(表11的对比例43至46的相应润滑组合物)和本发明实施例9(表13的对比例49、55、56的相应润滑组合物)的聚合物-无机纳米粒子浓缩物制备的润滑组合物。

[0522] 缩写和定义的列表:

[0523] Aerioxide P90是得自Evonik Industries的商品,并且是具有 $90 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 的平均表面积(BET)的气相法二氧化钛。

[0524] Aerioxide P25是得自Evonik Industries的商品,并且是具有 $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ 的平均表面积(BET)的气相法二氧化钛。

[0525] Aerosil 150是得自Evonik Industries的商品,并且是具有 $150 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ 的平均表面积(BET)的气相法二氧化硅。

[0526] Aerosil 200是得自Evonik Industries的商品,并且是具有 $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 的平均表面积(BET)的气相法二氧化硅。

[0527] Aerioxide T805是得自Evonik Industries的商品,并且是具有 $35-55 \text{ m}^2/\text{g}$ 的平均表面积(BET)的气相法二氧化钛,其用有机硅烷分子高度疏水化。

[0528] Aerioxide Alu C是得自Evonik Industries的商品,并且是具有 $100 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ 的平均表面积(BET)的气相法氧化铝。

[0529] Nexbase 3043(NB3043)是得自Neste的商品,并且是无色的、催化加氢异构化的和脱蜡的API第III组基础油,其包含氢化的高度异构链烷烃类的烃。

[0530] 得自Clariant的Solvaperm Blue 2B是蓝色有机染料

[0531] MEMO=甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯

[0532] DMAEMA=甲基丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯

[0533] DMAPMA=二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺

[0534] DDM=十二烷基硫醇

[0535] MTMO=3-巯基丙基三甲氧基硅烷

[0536] 缩写“C12-C14 MA”对应于甲基丙烯酸烷基酯的混合物,其含有大约73重量%的甲基丙烯酸直链C12酯,27重量%的甲基丙烯酸直链C14酯。

[0537] 缩写“C16-C18 MA”对应于甲基丙烯酸烷基酯的混合物,其含有大约1重量%的甲基丙烯酸直链C12酯,5重量%的甲基丙烯酸直链C14酯,30重量%的甲基丙烯酸直链C16酯,63重量%的甲基丙烯酸直链C18酯和1重量%的甲基丙烯酸C20酯。

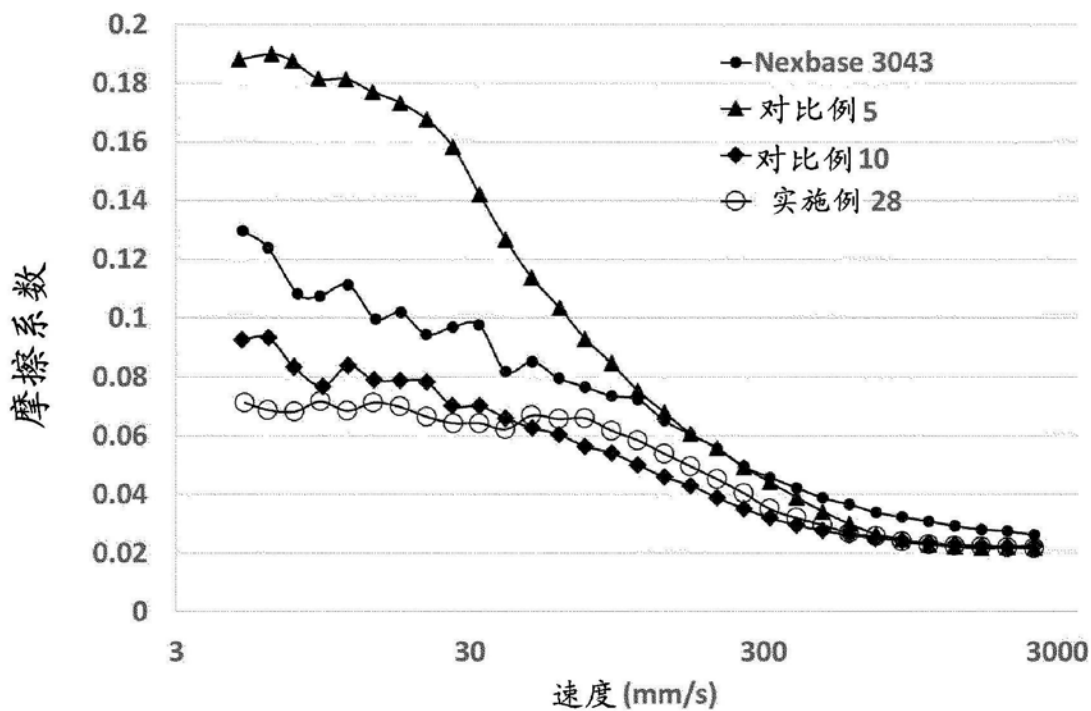


图1

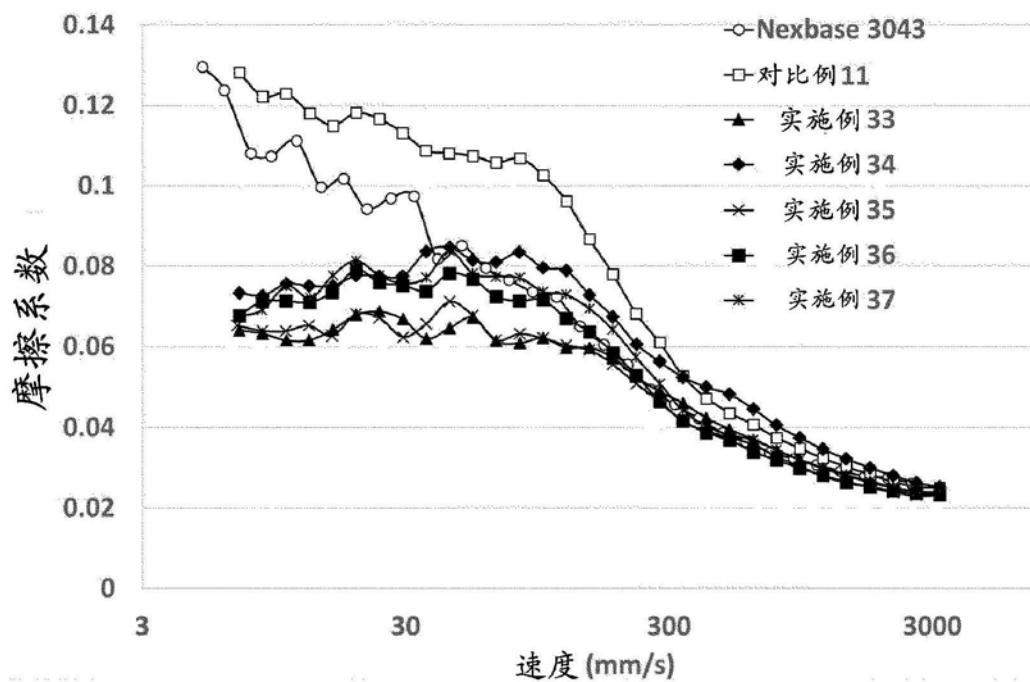


图2

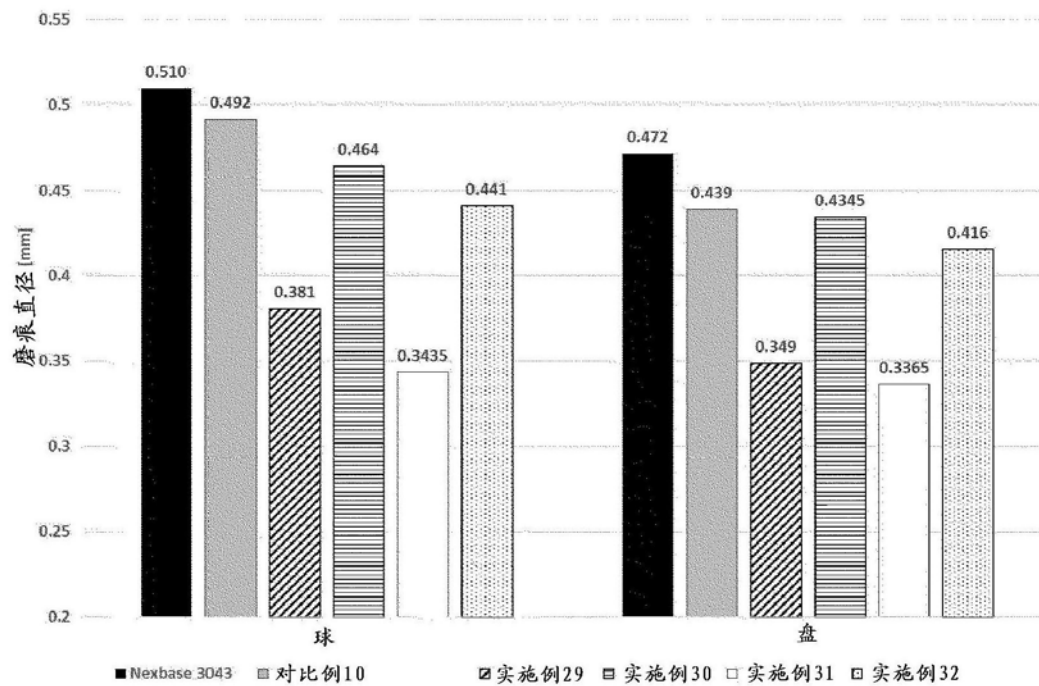


图3

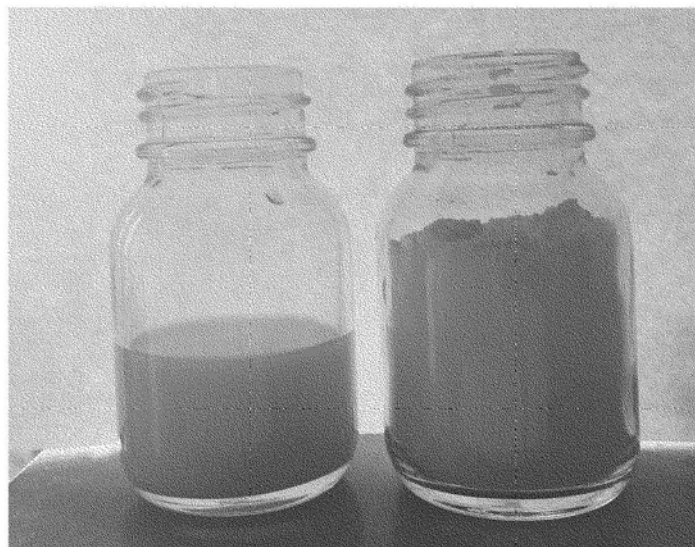


图4


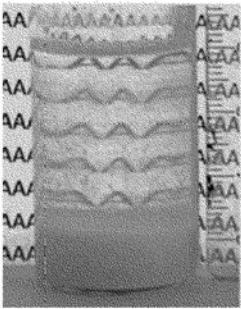
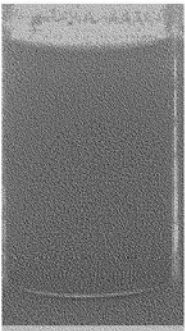
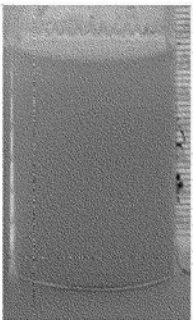
实施例	24 小时后	3 周后
对比例 5		
	+++ 几乎完全沉降	+++ 几乎完全沉降
实施例 6		
	○: 无沉降	Δ: 非常轻微的沉降

图5

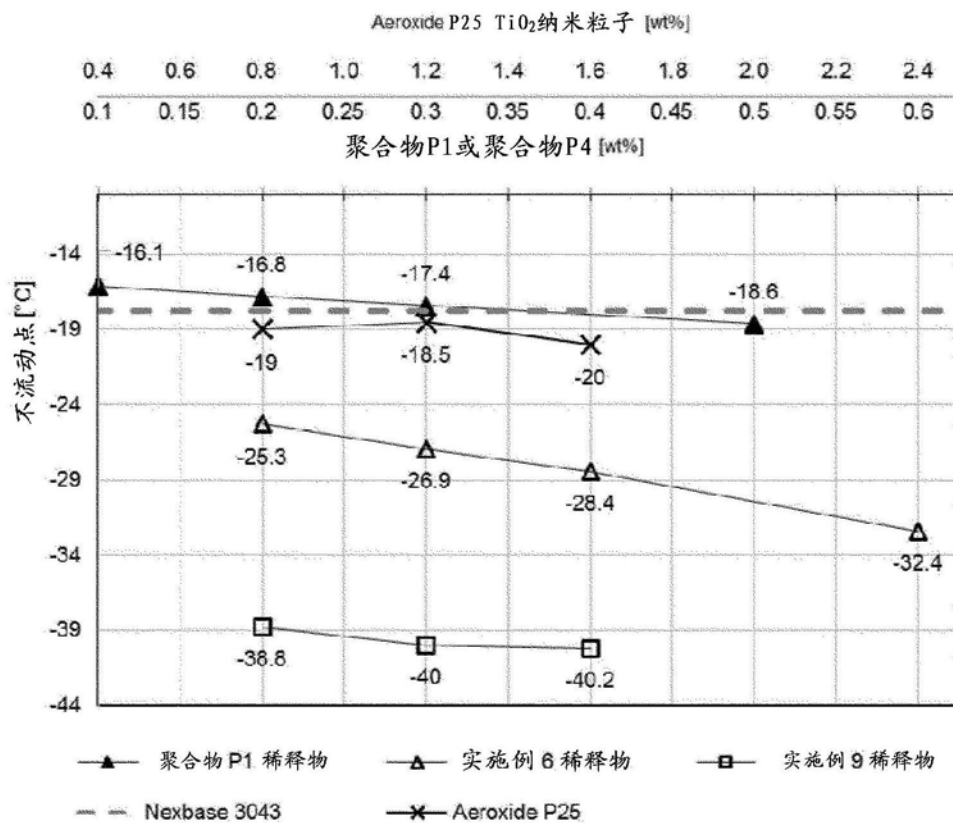


图6

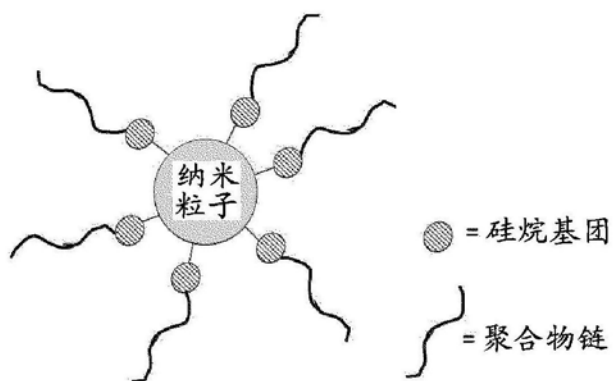


图7



图8a

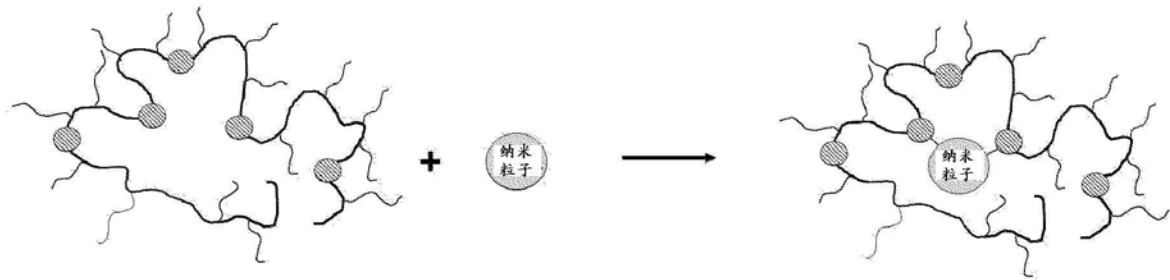


图8b

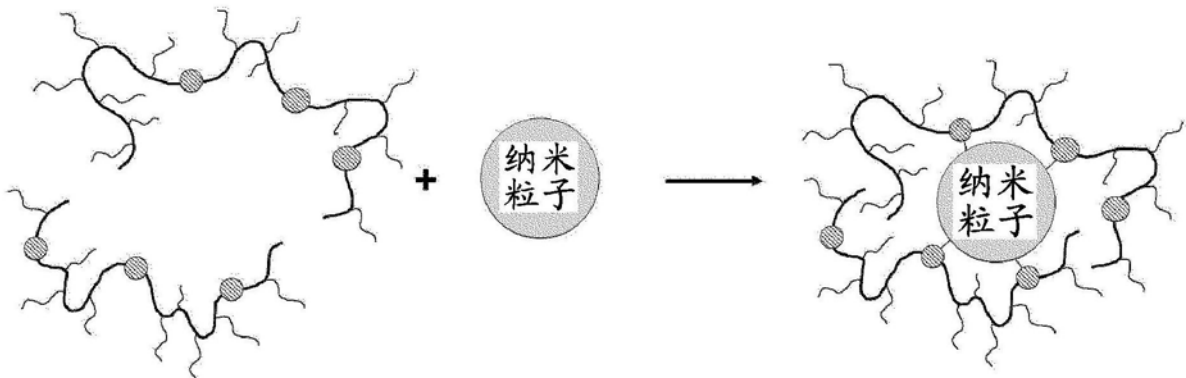


图8c