

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03810339.7

[51] Int. Cl.

C08F 293/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1294172C

[22] 申请日 2003.4.29 [21] 申请号 03810339.7

[30] 优先权

[32] 2002.5.8 [33] EP [31] 02405377.9

[86] 国际申请 PCT/EP2003/004449 2003.4.29

[87] 国际公布 WO2003/095512 英 2003.11.20

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.8

[73] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 H·卡门津德 P·杜比斯

P·赫格吉 R·马丁

A·梅勒巴奇 F·里梅

[56] 参考文献

EP1002847A1 2000.5.24 C09J157/00

EP1000979A 2000.5.17 C08L57/06

WO00/18807A 2000.4.6 C08F4/00

WO01/40328A1 2001.6.7 C08F20/18

审查员 王 磊

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤 王景朝

权利要求书 8 页 说明书 33 页

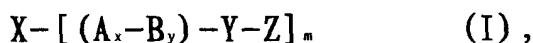
[54] 发明名称

通过原子转移自由基聚合技术制备的具有结构改性端基的聚合物

[57] 摘要

本发明涉及通过 ATRP 制备的嵌段共聚物，其中所述聚合物链端基被润滑剂或聚合物添加剂的官能有效基团在结构上改性，所述润滑剂或聚合物添加剂选自抗氧化剂、金属减活剂、抗磨添加剂和耐特压添加剂以及腐蚀抑制剂。本发明还涉及包含所述结构改性的嵌段共聚物和易发生氧化、热或光诱导的降解的物质例如润滑剂或聚合物的组合物。

1. 下式所示聚合化合物



其中

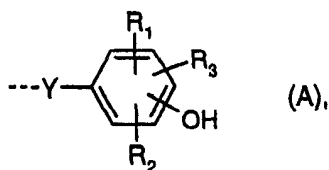
X 代表聚合引发剂的片段, 其中在能够激活通过原子转移自由基聚合(ATRP)进行的受控自由基聚合的催化剂存在下, 所述聚合引发剂片段能够引发烯属不饱和单体的通过 ATRP 进行的聚合;

A 和 B 代表由烯属不饱和单体的重复单元组成的聚合物嵌段;

x 和 y 是彼此独立的, 并且其中一个代表 0、1 或大于 1 的数字, 另一个代表 1 或大于 1 的数字, 条件是 x 与 y 之和至少为 2;

Y 代表一个键或二价基团;

Z 代表用润滑剂或聚合物添加剂的官能有效基团在结构上改性的聚合物链端基, 该聚合物链端基 Z 衍生自选自由部分式(A)代表的烷基化单酚和烷硫基甲基苯酚的抗氧化剂:

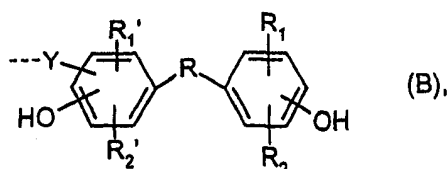


其中

R₁ 代表选自下列的取代基: C₁-C₁₂ 烷基、C₂-C₁₂-S-C₁-C₄ 烷基、C₅-C₈ 环烷基、C₆-C₁₀ 芳基和 C₇-C₁₂ 芳烷基;

R₂ 和 R₃ 彼此独立地代表氢或选自下列的取代基: C₁-C₁₂ 烷基、C₂-C₁₂-S-C₁-C₄ 烷基、C₅-C₈ 环烷基、C₆-C₁₀ 芳基和 C₇-C₁₂ 芳烷基; 且二价桥接基团 Y 如上所定义;

衍生自选自由部分式(B)代的亚烷基双酚的抗氧化剂分子:



其中以下基团是彼此独立的,

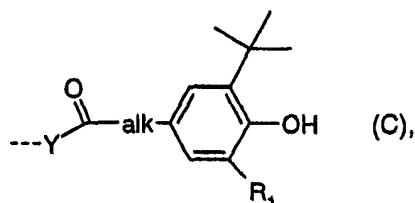
R 代表 C₁-C₄ 亚烷基;

R_1 和 R_1' 代表选自下列的取代基: C_1-C_{12} 烷基、 C_5-C_8 环烷基、 C_6-C_{10} 芳基和 C_7-C_{12} 芳烷基;

R_2 和 R_2' 代表氢或选自下列的取代基: C_1-C_{12} 烷基、 C_5-C_8 环烷基、 C_6-C_{10} 芳基和 C_7-C_{12} 芳烷基; 且

二价桥接基因 Y 如上所定义;

衍生自选自由部分式 (C) 代表的 β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基-苯基)-丙酸、 β -(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸、 β -(3, 5-二环己基-4-羟基苯基) 丙酸和 3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸的酯的抗氧化剂分子:



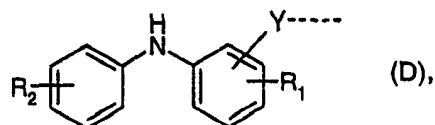
其中

R_1 代表甲基或叔丁基;

alk 代表亚甲基、1, 2-亚乙基或硫代二亚甲基; 且

Y 代表 $-O-$;

衍生自选自由部分式 (D) 代表的胺类抗氧化剂的抗氧化剂分子:



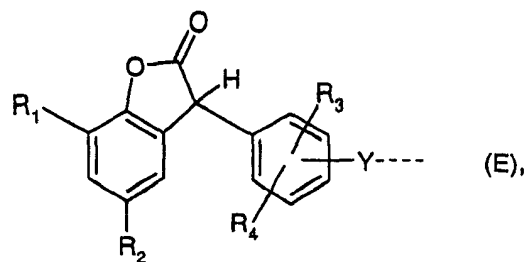
其中

R_1 和 R_2 彼此独立地代表氢、 C_1-C_{18} 烷基、 C_7-C_9 苯基烷基或苯基;

且

二价桥接基因 Y 如上所定义;

衍生自选自由部分式 (E) 代表的苯并呋喃酮的抗氧化剂分子:



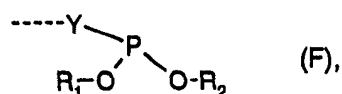
其中

R_1 和 R_2 彼此独立地代表氢、 C_1-C_{18} 烷基、 C_7-C_9 苯基烷基、苯基或 C_5-C_8 环烷基,

R_3 和 R_4 彼此独立地代表氢、卤素、 C_1-C_4 烷基、 $-CN$ 、三氟甲基或 C_1-C_4 烷氧基, 且

Y 如上所定义;

衍生自选自由部分式 (F) 代表的亚磷酸酯和亚膦酸酯的抗氧化剂分子:

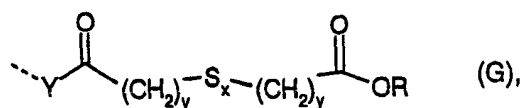


其中

R_1 和 R_2 彼此独立地代表 C_1-C_{18} 烷基、 C_7-C_9 苯基烷基、环己基、苯基或被 1-3 个 C_1-C_6 烷基取代的苯基; 且

Y 代表 $-O-$ 或一个键;

衍生自由部分式 (G) 代表的硫增效剂:



其中

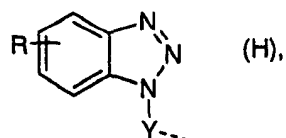
R 代表 C_1-C_{18} 烷基;

x 是 1-3 的数字;

y 是 1-3 的数字; 且

Y 代表 $-O-$;

衍生自选自由部分式(H)代表的苯并三唑的金属减活剂分子:

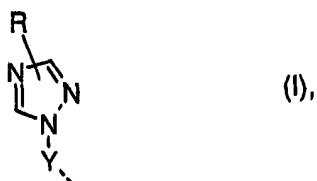


其中

R 代表 C₁-C₉ 烷基; 且

Y 代表一个键;

衍生自选自由部分式(I)代表的三唑:

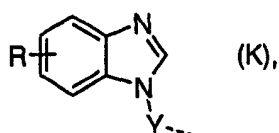


其中

R 代表 C₁-C₉ 烷基; 且

Y 代表一个键;

衍生自由部分式(K)代表的苯并咪唑:

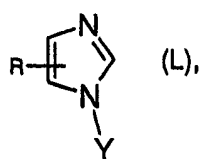


其中

R 代表 C₁-C₉ 烷基; 且

Y 代表一个键;

衍生自由部分式(L)代表的咪唑:

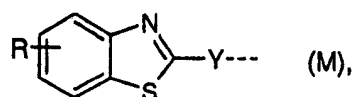


其中

R 代表 C₁-C₉ 烷基；且

Y 代表一个键；

衍生自由部分式 (M) 代表的苯并噻唑：

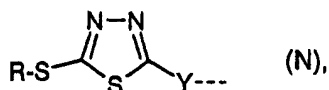


其中

R 代表 C₁-C₄ 烷基；且

Y 代表 -S- 或一个键；

以及衍生自由部分式 (N) 代表的噻二唑及其衍生物：

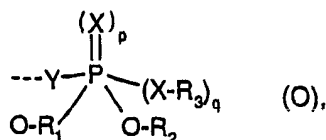


其中

R 代表 C₁-C₁₈ 烷基；C₇₋₉ 苯基烷基、C₁-C₁₈ 烷基-O-(C=O)-(CH₂)_x-、C₄-C₁₈ 烷基-S-或 C₁-C₁₈ 烷基-O-(C=O)-(CH₂)_x-S；且

Y 代表 -S-；

衍生自由部分式 (O) 代表的耐特压或抗磨分子磷酸酯、硫代磷酸酯、亚磷酸酯、硫代亚磷酸酯、二硫代磷酸酯、膦酸酯和硫代膦酸酯：



其中

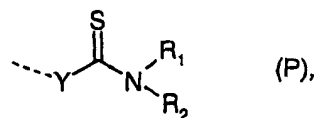
p 和 q 彼此独立地代表 0 或 1；

X 代表氧或硫；

R₁、R₂ 和 R₃ 彼此独立地代表 C₃-C₆ 烷基、C₅-C₆ 环烷基、苯基或 (C₁-C₄ 烷基)₁₋₃ 苯基；且

Y 代表一个键、 C_1-C_4 亚烷基、 $-O-$ 或 $-S-$;

衍生自部分式 (P) 代表的二硫代氨基甲酸酯:

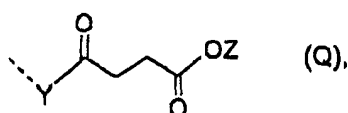


其中

R_1 和 R_2 代表 C_1-C_{18} 烷基; 且

Y 代表 $-S-$;

以及衍生自与部分式 (Q) 相当的腐蚀抑制剂分子:



其中

Z 代表 H、碱金属或碱土金属阳离子、或铵、 $(C_1-C_4 \text{ 烷基})_{1-4}$ 铵或乙醇 $(C_1-C_4 \text{ 烷基})_3$ 铵离子; 且

Y 代表 $-O-$; 且其中

m 代表 1 - 6 的数字。

2. 权利要求 1 的嵌段共聚物, 其中 X 代表选自下列的聚合引发剂的片段: C_1-C_8 烷基卤、 C_6-C_{15} 芳烷基卤、 C_2-C_8 卤代烷基酯、芳烃磺酰卤、卤代烷腈、 α -卤代丙烯酸酯和卤代内酯; 且

m 代表 1。

3. 权利要求 1 的嵌段共聚物, 其中聚合物嵌段 A 和 B 由选自下列的重复单元组成: 苯乙烯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸- C_1-C_{24} 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸- C_6-C_{11} 芳基- C_1-C_4 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸- C_6-C_{11} 芳氧基- C_1-C_4 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-羟基- C_2-C_6 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-多羟基- C_3-C_6 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-(C_1-C_4 烷基) $_3$ 甲硅烷氧基- C_2-C_4 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-(C_1-C_4 烷基) $_3$ 甲硅烷基- C_1-C_4 烷基酯、丙烯酸或甲基丙烯酸-2-(N-吗啉基、2-吡啶基、1-咪唑基、2-氧代-1-吡咯烷

基、4-甲基哌啶-1-基或2-氧代咪唑烷-1-基)-乙基酯,具有聚- C_2-C_4 亚烷基二醇酯基的丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸酯,其中所述酯基可被 C_1-C_{24} 烷氧基取代,丙烯酸和异丁烯酸酰胺,丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-(C_1-C_4 烷基)₁₋₂ 酰胺、丙烯腈、马来酸或富马酸的酯、马来酰亚胺和 N-取代的马来酰亚胺。

4. 权利要求 1 的嵌段共聚物,其中聚合物嵌段 A 和 B 由选自下列的重复单元组成: 苯乙烯、丙烯酸和异丁烯酸- C_1-C_{24} 烷基酯、丙烯酸和异丁烯酸-羟基- C_2-C_6 烷基酯、丙烯酸和异丁烯酸-二羟基- C_3-C_4 烷基酯以及具有聚- C_2-C_4 亚烷基二醇酯基的丙烯酸和异丁烯酸酯,其中所述酯基可被 C_1-C_{24} 烷氧基取代。

5. 权利要求 2 的嵌段共聚物,其中聚合物嵌段 A 和 B 或 A 和 B 含有被碱性基团取代的烯属不饱和单体的重复单元。

6. 权利要求 2 的嵌段共聚物,其中被碱性基团取代的烯属不饱和单体由选自下列的氨基单体代表: 4-氨基苯乙烯、4-二甲基氨基苯乙烯和选自下列的(甲基)丙烯酸氨基烷基酯: 丙烯酸 2-二甲基氨基乙基酯(DMAEA)、异丁烯酸 2-二甲基氨基乙基酯(DMAEMA)、丙烯酸 2-二乙基氨基乙基酯(DEAEA)、异丁烯酸 2-二乙基氨基乙基酯(DEAEMA)、丙烯酸 2-叔丁基氨基乙基酯(t-BAEA)、异丁烯酸 2-叔丁基氨基乙基酯(t-BAEMA), 和 3-二甲基氨基丙基异丁烯酰胺、4-乙烯基吡啶、2-乙烯基吡啶和 1-乙烯基咪唑。

7. 权利要求 1 的聚合化合物(I), 其中

X 代表选自下列的聚合引发剂的片段: C_1-C_8 烷基卤、 C_6-C_{15} 芳烷基卤、 C_2-C_8 卤代烷基酯、芳烃磺酰卤、卤代烷腈、 α -卤代丙烯酸酯和卤代内酯;

A 和 B 代表由选自下列的丙烯酸或异丁烯酸酯的重复单元组成的聚合物嵌段: 苯乙烯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸- C_1-C_{24} 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸- C_6-C_{11} 芳基- C_1-C_4 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸- C_6-C_{11} 芳氧基- C_1-C_4 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-羟基- C_2-C_6 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-多羟基- C_3-C_6 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-(C_1-C_4 烷基)₃ 甲硅烷氧基- C_2-C_4 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-(C_1-C_4 烷基)₃ 甲硅烷基- C_1-C_4 烷基酯、具有聚- C_2-C_4 亚烷基二醇酯基的丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸酯,其中所述酯基可被

C₁-C₂₄ 烷氧基取代, 丙烯酸和异丁烯酸酰胺, 丙烯酸和 C₁-C₄ 烷基丙烯酸-(C₁-C₄ 烷基)₁₋₂ 酰胺、丙烯腈、马来酸或富马酸的酯、马来酰亚胺和 N-取代的马来酰亚胺;

x 和 y 代表大于 0 的数字, 并定义聚合物嵌段 A 和 B 中存在的单体单元的数目;

Y 代表二价桥接基团; 且

Z 代表用润滑剂或聚合物添加剂的官能有效基团在结构上改性的聚合物链端基, 所述润滑剂或聚合物添加剂选自抗氧化剂、金属减活剂、抗磨添加剂和耐特压添加剂以及腐蚀抑制剂。

8. 组合物, 其中包含

a) 聚合化合物(I), 其中 X、A、B、Y、Z、x、y 和 m 如权利要求 1 所定义; 和

b) 易于发生氧化、热或光诱导的降解的物质的组合物。

9. 组合物, 其中包含

a') 聚合化合物(I), 其中 X、A、B、Y、Z、x、y 和 m 如权利要求 1 所定义; 和

b') 润滑粘性基础油。

通过原子转移自由基聚合技术制备的具有结构改性端基的聚合物

本发明涉及通过 ATRP 制备的嵌段共聚物，其中所述聚合物链端基被润滑剂或聚合物添加剂的官能有效基团在结构上改性，包含所述结构改性的嵌段共聚物和易发生氧化、热或光诱导的降解的物质的组合物；制备所述改性的嵌段共聚物的方法，以及所述改性的嵌段共聚物作为润滑剂或聚合物添加剂的应用。

润滑剂或聚合物添加剂，例如抗氧化或热降解的稳定剂，抗磨添加剂或耐特压添加剂或腐蚀抑制剂是以低浓度加入以改善基底材料的性质。特别是，人们希望获得接近迄今为止所使用的二烷基二硫代磷酸锌的良好抗氧化和抗磨性质的“不含金属的”添加剂或添加剂组合物。

已经发现，使用具有较高分子量的添加剂是有利的，这是因为它们在高温下具有较低挥发性以及在与水或其它溶剂接触时具有较低可萃取性。500-50000，尤其是1000-10000的分子量是所关注的。

人们已经作了很多不同尝试来提高润滑剂或聚合物添加剂的分子量。U.S. 5,116,523 公开了聚- α -烯烃的硫加合物。当使用硫化物、二硫化物或多硫化物的聚合混合物时，制得了不含二烷基二硫代磷酸锌的润滑剂组合物。

U.S. 5,274,102 公开了烯烃、 α , β -不饱和二羧酸和烯烃缩水甘油基化合物的共聚物，所述聚合物被缩水甘油基反应性氮、氧、磷和/或硫化合物在结构上改性，例如被二烷基二硫代磷酸、二烷基磷酸、二巯基噻二唑或卞唑在结构上改性。这些聚合化合物具有抗磨添加剂的作用。

U.S. 5,472,627 公开了接枝有烯烃羧酸或酸酐，并用氨基噻二唑亚胺酸化(imidated)的共聚物或三元共聚物。这些聚合添加剂具有粘度改善剂、抗氧化剂、分散剂或抗磨添加剂的作用。

EP-A-673943 公开了单环或多环单不饱和或多不饱和烃与烷基二硫代磷酸或烷基/芳基二硫代磷酸的不含金属的二硫代磷酸加成产物。这些磷和硫官能化单体化合物是有效的抗氧化剂和抗磨添加剂。

有很多不同的成熟方法可用于制备聚合物，但是大部分方法有缺

点。引发剂自由基在其形成以后可发生失控的复合反应，结果是产生可变的引发剂自由基与稳定自由基的比例。从而在某些情况下不足以控制聚合过程，导致获得宽分子量范围的聚合物，这样的分子量范围远远超出上述优选的分子量范围。

基团转移聚合 (GTP) 是用于由异丁烯酸酯单体制备具有确定结构的 A-B 嵌段共聚物的成熟方法。尽管具有广泛的应用和用途，GTP 方法仍然具有几种缺点。在该方法中使用的聚合引发剂，例如在 U.S. 4,656,226 中公开的甲硅烷基烯酮缩醇如 1-三甲基甲硅烷氧基-1-异丁氧基-2-甲基丙烯难以在多步合成中制备，并且具有高反应性。这需要使用小心干燥和纯化的反应物，从而限制了该方法应用于大规模实施的工业过程。

WO 96/30421 公开了通过采用原子转移自由基聚合 (ATRP) 法来进行的烯属不饱和聚合物例如苯乙烯或(甲基)丙烯酸酯的受控或“活性”聚合方法。该方法产生了确定的低聚均聚物和共聚物，包括嵌段共聚物。在不同氧化态的过渡金属例如 Cu(I) 和 Cu(II) 的氧化还原系统存在下，所用的引发剂产生自由基原子例如 $\bullet\text{Cl}$ ，提供“活性”或受控的自由基聚合。

这种现有技术方法的通常缺点是，通过 ATRP 制备的聚合物链含有已经从聚合引发剂转移的卤素作为端基。

在聚合物中含有卤素一般是不利的，因为在较高温度下，尤其是在 150℃ 以上温度下可消除卤化氢。由此形成的双键易于和大气中的氧反应，从而降低聚合物的抗氧化性。此外，从聚合物中释放出的卤化氢还可以与聚合物中存在的其它官能团，例如丙烯酸酯中存在的酯基反应。根据聚合物的类型，氯也可以以自由基形式释放出来，自由基形式的氯可在聚合物结构中引发不利的链式反应。

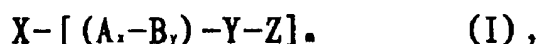
WO 99/54365 公开了通过 ATRP 制备的聚合物，在 ATRP 聚合步骤之后，所述聚合物通过加入具有有限可聚合性的含有双键的化合物而在原位脱卤。随后卤化氢转移在链末端产生 C-C-双键。

WO 00/18807 公开了自由基 $\text{R}'\text{R}''\text{NO}$ 对通过 ATRP 制备的聚合物中的末端卤素的有效置换，其中自由基 $\text{R}'\text{R}''\text{NO}$ 可具有开链或环结构。

已惊奇地发现，通过用润滑剂或聚合物添加剂的官能有效基团置换经由 ATRP 获得的聚合物中的末端卤素原子，获得了具有高分子量、

低挥发性、低水可萃取性和低残留卤素含量的润滑剂或聚合物添加剂。获得了残留卤素含量低于 200 或甚至低于 100 ppm 的官能或多官能 ATRP 聚合物添加剂。

因此，本发明涉及下式所示结构改性的聚合化合物



其中

X 代表聚合引发剂的片段，其中在能够激活通过 ATRP 进行的受控自由基聚合的催化剂存在下，所述聚合引发剂片段能够引发烯属不饱和单体的通过原子转移自由基聚合 (ATRP) 进行的聚合；

A 和 B 代表由烯属不饱和单体的重复单元组成的聚合物嵌段；

x 和 y 是彼此独立的，并且其中一个代表 0、1 或大于 1 的数字，另一个代表 1 或大于 1 的数字，条件是 x 与 y 之和至少为 2；

Y 代表一个键或二价基团；

Z 代表用润滑剂或聚合物添加剂的官能有效基团在结构上改性的聚合物链端基；且

m 代表 1-6 的数字。

本发明描述中使用的术语和定义优选具有以下含义：

式 I 包括任何聚合化合物，其中重复单元 A 和 B 的总数目最少为 2。式 I 包括低分子量聚合化合物，例如低聚物或共低聚物，或较高分子量的均聚物和共聚物，例如嵌段、多嵌段或梯度共聚物，以及特征在于聚合物单元的无规、高度支化、星形或树枝状排列的共聚物。

术语可聚合的烯属不饱和单体是指单体化合物，其特征存在于存在基团 $>C=C<$ ，并且可通过已知方法例如常规或受控或“活性”聚合方法来聚合。受控或“活性”聚合定义为这样的方法，其中聚合是从引发片段开始的，引发片段在抑制不利副反应例如自由基向溶剂的转移、双分子终止或所谓的歧化反应的条件下通过自由基聚加成反应来加上单体。对这些副反应的抑制达到这样的程度，使得能够通过随后加入不同单体来形成嵌段共聚物。U. S. 专利说明书 4,581,429 中描述了活性聚合方法。

在式 (I) 结构改性的聚合物中，基团 X 代表下式所示聚合引发剂的聚合引发剂片段



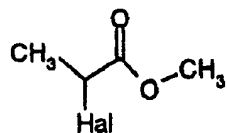
其中

X 代表聚合引发剂的片段，其中在能够激活通过 ATRP 进行的受控自由基聚合的催化剂存在下，所述聚合引发剂片段能够引发烯属不饱和单体的通过原子转移自由基聚合 (ATRP) 进行的聚合；

Y' 代表自由基转移原子或基团 ($\bullet Y'$)；且

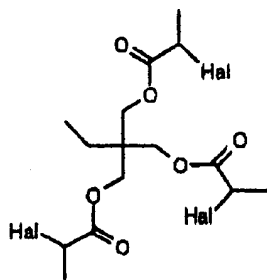
m 代表 1-6 的数字。

合适的聚合引发剂能够引发片段 A 和 B 的原子转移自由基聚合。聚合随后通过称为 ATRP 或相关方法的反应机理进行。含有自由基转移原子或基团 $\bullet Y'$ 的合适的聚合引发剂描述在 WO 96/30421 和 WO 98/01480 中。优选的自由基转移原子或基团 $\bullet Y'$ 是 Cl 或 Br，其作为自由基从引发剂分子上裂解下来，并且在聚合后可作为离去基团被置换。如果引发剂分子 (II) 中存在一个 Y'，例如氯或溴，则指数 m 是 1。其中 m 是 1 的代表性引发剂分子 (II) 是下式所示化合物：

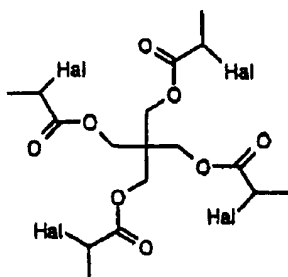


其中 Hal 代表氯或溴。

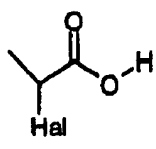
其中 m 为数字 3 的代表性引发剂分子是下式所示“星形”或“鸟型”化合物



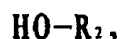
其中 m 为数字 4 的代表性引发剂分子是下式所示“星形”化合物



在上式中, Hal 代表氯或溴。这些引发剂分子是通过将下式所示 α -卤代羧酸的反应性官能衍生物



例如该化合物的酰氯或酰溴与下式所示醇反应而制得的



其中 R_2 与 HO- 基团一起代表支链三羟基醇例如 1, 1, 1-(三羟基甲基)丙烷或支链四羟基醇例如季戊四醇。其中 m 是数字 5 或 6 的引发剂分子可由具有 5 或 6 个羟基的多元醇例如木糖醇 ($m = 5$) 或山梨醇或甘露醇 ($m = 6$) 获得。其中 m 为数字 3-6 的引发剂分子的制备描述在 WO 00/043344 中。

使用其中 m 代表 1, 且每个引发剂片段 X 存在一个转移基团 Y' 的引发剂 (II), 生成的是线形聚合物 (I)。使用其中 m 大于 1 的聚合引发剂, 生成的是支化聚合物 (I), 其中各个聚合物“分支”在引发剂片段 X 上连接在一起。优选的支化聚合物 (I) 可由上式所示“星形”引发剂获得。

生成线形聚合物或嵌段共聚物, 其中 m 代表 1 的优选的聚合引发剂 (II) 选自 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基卤、 $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ 芳烷基卤、 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 卤代烷基酯、芳烃磺酰氯、 α -卤代烷腈、 α -卤代丙烯酸酯和卤代内酯。

具体的引发剂 (II) 选自 α, α' -二氯-或 α, α' -二溴二甲苯、对甲苯磺酰氯 (PTS)、六-(α -氯-或 α -溴甲基)-苯、1-苯乙基氯或溴、2-氯-或 2-溴丙酸甲酯或乙酯、2-溴-或 2-氯异丁酸甲酯或乙酯和相应的 2-氯-或 2-溴丙酸、2-氯-或 2-溴异丁酸、氯或溴乙腈、2-氯-或 2-溴-丙腈、 α -溴苯乙腈、 α -溴- γ -丁内酯 (= 2-溴-二氢-2(3H)-呋喃酮) 以及衍生自上式所示 1, 1, 1-(三羟基甲基)丙烷和季戊四醇的引发剂。

在聚合化合物 (I) 中, 聚合物嵌段 A 和 B 由适用于受控或活性聚合方法的烯属不饱和单体的重复单元组成。在另一实施方案中, 聚合物嵌段 A 或 B 或者 A 与 B 还由被碱性或酸性基团取代的烯属不饱和共聚单体的重复单元组成。

在聚合物嵌段 A 和 B 中作为重复单元呈现的代表性烯属不饱和单

体选自苯乙烯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸- C_1-C_{24} 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸- C_6-C_{11} 芳基- C_1-C_4 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸- C_6-C_{11} 芳氧基- C_1-C_4 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-羟基- C_2-C_6 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-多羟基- C_3-C_6 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-(C_1-C_4 烷基); 甲硅烷氧基- C_2-C_4 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-(C_1-C_4 烷基); 甲硅烷基- C_1-C_4 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-杂环基- C_2-C_4 烷基酯, 具有聚- C_2-C_4 亚烷基二醇酯基的丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸酯, 其中所述酯基可被 C_1-C_{24} 烷氧基取代, 丙烯酸和异丁烯酸酰胺, 丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-(C_1-C_4 烷基)₁₋₂ 酰胺、丙烯腈、马来酸或富马酸的酯、马来酰亚胺和 N-取代的马来酰亚胺。

在优选的实施方案中, 聚合物嵌段 A 和 B 基本上由选自下列的烯属不饱和单体的重复单元组成: 苯乙烯、丙烯酸和异丁烯酸- C_1-C_{24} 烷基酯、丙烯酸和异丁烯酸-羟基- C_2-C_6 烷基酯、丙烯酸和异丁烯酸-二羟基- C_3-C_4 烷基酯以及具有聚- C_2-C_4 亚烷基二醇酯基的丙烯酸和异丁烯酸酯, 其中所述酯基可被 C_1-C_{24} 烷氧基取代。

合适的苯乙烯可在苯基上被 1-3 个选自下列的另外的取代基取代: 羟基, C_1-C_4 烷氧基例如甲氧基或乙氧基, 卤素例如氯, 和 C_1-C_4 烷基例如甲基。

合适的丙烯酸或异丁烯酸- C_1-C_{24} 烷基酯是被以下基团酯化的丙烯酸或异丁烯酸酯: 甲基、乙基、正丁基、异丁基、叔丁基、新戊基、2-乙基己基、异冰片基、异癸基、正十二烷基、正十四烷基、正十六烷基或正十八烷基。

代表性丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸- C_6-C_{11} 芳基- C_1-C_4 烷基酯是被以下基团酯化的丙烯酸或异丁烯酸酯: 苄基、2-苄基乙基、1-或 2-萘基甲基或 2-(1-或 2-萘基) 乙基。苄基或萘基还可以被 1-3 个选自下列的另外的取代基取代: 羟基, C_1-C_4 烷氧基例如甲氧基或乙氧基, 卤素例如氯, 和 C_1-C_4 烷基例如甲基或甲氧基。

代表性丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸- C_6-C_{11} 芳氧基- C_1-C_4 烷基酯是被 2-苯氧基乙基或 2-苄氧基乙基酯化的丙烯酸或异丁烯酸酯。

代表性丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-羟基- C_2-C_4 烷基酯是丙烯酸-或异丁烯酸-2-羟基乙酯 (HEA, HEMA) 或丙烯酸-或异丁烯酸-2-羟基丙酯

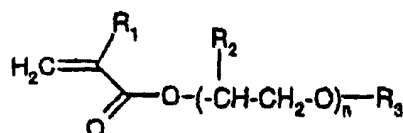
(HPA, HPMA)。

代表性丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-多羟基- C_3-C_6 烷基酯是被乙二醇或甘油酯化的丙烯酸或异丁烯酸。

代表性丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-甲硅烷氧基- C_2-C_4 烷基酯是丙烯酸-或异丁烯酸-2-三甲基甲硅烷氧基乙酯 (TMS-HEA, TMS-HEMA)。

代表性丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸- $(C_1-C_4$ 烷基)₃ 甲硅烷基- C_2-C_4 烷基酯是丙烯酸-或异丁烯酸-2-三甲基甲硅烷基乙酯或丙烯酸-或异丁烯酸-3-三甲基甲硅烷基正丙酯。

具有多- C_2-C_4 亚烷基二醇酯基, 其中所述酯基可被 C_1-C_{24} 烷氧基取代的代表性丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸酯由下式代表:



其中 n 代表 1-100 的数字;

R_1 和 R_2 彼此独立地代表氢或甲基; 且

R_3 代表 C_1-C_{24} 烷基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基、正戊基或新戊基、正十二烷基、正十四烷基、正十六烷基、正十八烷基, 或代表芳基- C_1-C_{24} 烷基例如苄基或苯基正壬基, 以及 C_1-C_{24} 烷基芳基或 C_1-C_{24} 烷基芳基- C_1-C_{24} 烷基。

代表性丙烯酸-和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-杂环- C_2-C_4 烷基酯是丙烯酸-或异丁烯酸-2-(N-吗啉基、2-吡啶基、1-咪唑基、2-氧代-1-吡咯烷基、4-甲基哌啶-1-基或 2-氧代咪唑烷-1-基)-乙基酯。

具有多- C_2-C_4 亚烷基二醇酯基, 其中所述酯基可被 C_1-C_{24} 烷氧基取代的代表性 C_1-C_4 烷基丙烯酸酯是乙氧基化癸醇、月桂醇或硬脂醇的丙烯酸或异丁烯酸酯, 其中如通过上式中的指数 n 表示的乙氧基化度一般为 5-30。

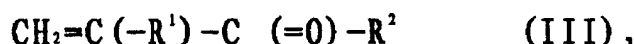
代表性丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸- $(C_1-C_4$ 烷基)₁₋₂ 酰胺是丙烯酸-或异丁烯酸 N-甲基、N,N-二甲基、N-乙基或 N,N-二乙基酰胺。

代表性马来酸或富马酸酯是 C_1-C_{24} 烷基酯, 例如甲基、乙基、正丁基、异丁基、叔丁基、新戊基、2-乙基己基、异冰片基、异癸基、正十二烷基、正十四烷基、正十六烷基或正十八烷基酯, C_6-C_{11} 芳基酯例如苯基或萘基酯, 或 C_6-C_{11} 芳基- C_1-C_4 烷基酯例如苄基或 2-苯乙基酯。

苯基或萘基还可以被 1-3 个选自下列的另外的取代基取代：羟基， C_1-C_4 烷氧基例如甲氧基或乙氧基，卤素例如氯，和 C_1-C_4 烷基例如甲基。

代表性 N-取代的马来酰亚胺是 N- C_1-C_4 烷基例如 N-甲基或 N-乙基，或 N-芳基例如 N-苯基取代的马来酰亚胺。

在另一个实施方案中，聚合物嵌段 A 或 B 或者 A 与 B 含有被碱性基团取代的烯属不饱和单体的重复单元。合适的被碱性基团取代的烯属不饱和单体由下式所示化合物代表



其中

R^1 代表氢或 C_1-C_4 烷基；且

R^2 代表选自下列的碱性取代基：氨基- C_2-C_{18} 烷氧基、 C_1-C_4 烷基氨基- C_2-C_{18} 烷氧基、二- C_1-C_4 烷基氨基- C_2-C_{18} 烷氧基、羟基- C_2-C_4 烷基氨基- C_2-C_{18} 烷氧基和 C_1-C_4 烷基-(羟基- C_2-C_4 烷基)氨基- C_2-C_{18} 烷氧基。

另一被碱性基团取代的烯属不饱和单体是选自下列的氨基单体：氨基取代的苯乙烯、 $(C_1-C_4$ 烷基) $_{1-2}$ 氨基取代的苯乙烯、N-—— $(C_1-C_4$ 烷基) $_{1-2}$ 氨基- C_2-C_4 烷基(甲基)丙烯酰胺和 N,N-二- $(C_1-C_4$ 烷基) $_{1-2}$ 氨基- C_2-C_4 烷基(甲基)丙烯酰胺、乙烯基吡啶或 C_1-C_4 烷基取代的乙烯基吡啶、乙烯基咪唑和 C_1-C_4 烷基取代的乙烯基咪唑。

代表性氨基取代的苯乙烯或 $(C_1-C_4$ 烷基) $_{1-2}$ 氨基取代的苯乙烯是在苯基上被一个或两个氨基或一个或两个 $(C_1-C_4$ 烷基) $_{1-2}$ 氨基取代，特别是在 4-位被一个氨基取代。另外的取代基选自羟基， C_1-C_4 烷氧基例如甲氧基或乙氧基，卤素例如氯，或 C_1-C_4 烷基例如甲基或乙基。

代表性 N-—— $(C_1-C_4$ 烷基) $_{1-2}$ 氨基- C_2-C_4 烷基(甲基)丙烯酰胺和 N,N-二- $(C_1-C_4$ 烷基) $_{1-2}$ 氨基- C_2-C_4 烷基(甲基)丙烯酰胺是 2-N-叔丁基氨基-或 2-N,N-二甲基-氨基乙基丙烯酰胺或 2-N-叔丁基氨基-或 2-N,N-二甲基氨基丙基异丁烯酰胺。

在本发明优选的实施方案中，存在于聚合物嵌段 A 或 B 或者 A 与 B 中的被碱性基团取代的烯属不饱和单体的重复单元由式 (III) 化合物代表，其中

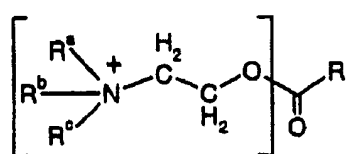
R^1 代表氢或甲基；且

R^2 代表选自下列的氨基取代的 C_2-C_{18} 烷氧基：氨基- C_2-C_4 烷氧基、

C₁-C₄烷基氨基-C₂-C₄烷氧基、二-C₁-C₄烷基氨基-C₂-C₄烷氧基、羟基-C₂-C₄烷基氨基-C₂-C₄烷氧基和 C₁-C₄-烷基-(羟基-C₂-C₄烷基)氨基-C₂-C₄烷氧基;

或者是氨基取代的苯乙烯、(C₁-C₄烷基)₁₋₂氨基取代的苯乙烯和 N,N-二-(C₁-C₄烷基)₂氨基-C₂-C₄烷基(甲基)丙烯酰胺。

在本发明优选的实施方案中,存在于一个聚合物嵌段 A 或 B 或者 A 与 B 中的被碱性基团取代的烯属不饱和单体由下式所示 2-铵基乙基酯代表,



其中

R^a、R^b 和 R^c 彼此独立地代表氢或选自下列的取代基: C₁-C₄烷基、芳基-C₁-C₄烷基和 (C₁-C₄烷基)₁₋₃芳基。

被碱性基团取代的烯属不饱和单体的重复单元的优选实例由选自下列的氨基单体代表: 4-氨基苯乙烯、4-二甲基氨基苯乙烯和选自下列的(甲基)丙烯酸氨基烷基酯: 丙烯酸 2-二甲基氨基乙基酯(DMAEA)、异丁烯酸 2-二甲基氨基乙基酯(DMAEMA)、丙烯酸 2-二乙基氨基乙基酯(DEAEA)、异丁烯酸 2-二乙基氨基乙基酯(DEAEMA)、丙烯酸 2-叔丁基氨基乙基酯(t-BAEA)、异丁烯酸 2-叔丁基氨基乙基酯(t-BAEMA), 和 3-二甲基氨基丙基异丁烯酰胺、4-乙烯基吡啶、2-乙烯基吡啶和 1-乙烯基咪唑。

依据另一实施方案, 聚合物嵌段 A 或 B 或者 A 与 B 含有被酸性基团取代的烯属不饱和单体的重复单元。存在于一个聚合物嵌段 A 或 B 或者 A 与 B 中的合适的被酸性基团取代的烯属不饱和单体由式(III)化合物代表, 其中 R¹ 代表氢或 C₁-C₄烷基; 且 R² 代表被羧基、磺基或膦酰基取代的 C₁-C₄烷基。

在聚合化合物(I)中, 指数 x 和 y 彼此独立地定义聚合物嵌段 A 和 B 中存在的单体单元的数目。x 和 y 当中的一个代表 0、1 或大于 1 的数字, 另一个代表 1 或大于 1 的数字, 条件是 x 与 y 之和至少为 2。对于 x 与 y 之和, 2-1000 的范围是优选的。聚合物嵌段 A 和 B 的优选分

子量均为约 1000-100000, 优选为约 1000-50000。特别优选的分子量范围是约 1000-15000。

在聚合化合物(I)中, Y 代表一个键, 或将基团 Z 与一个聚合物嵌段 A 或 B 连接的二价基团。在本发明优选的实施方案中, 二价基团 Y 代表

C_1-C_{25} 亚烷基、-邻或对亚苯基或 C_3-C_8 亚环烷基; 或
 $-(C_1-C_{25} \text{ 亚烷基})O-$ 、 $-[C_1-C_{25} \text{ 亚烷基}-C(=O)-O]-$ 或 $-(C_1-C_{25} \text{ 亚烷基})S-$; 或

被至少一个杂原子间隔的 C_2-C_{25} 亚烷基, 选自下列的二价官能团或取代的二价官能团: $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-N^+H_2-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=S)-S-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-C(=S)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-NH-C(=O)-O-$ 、 $-NH-C(=S)-O-$ 、 $-NH-C(=S)-S-$ 、 $-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$ 、 $-N^+H(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$ 、 $-N^+(C_1-C_4 \text{ 烷基})_2-$ 、 $-C(=O)-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$ 、 $-C(=S)-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$ 、 $-S-C(=S)-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$ 和 $-O-C(=O)-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$; 或代表

选自下列的二价官能团或取代的二价官能团: $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-N^+H_2-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=S)-S-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-C(=S)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-NHC(=O)-O-$ 、 $-NH-C(=S)-O-$ 、 $-NH-C(=S)-S-$ 、 $-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$ 、 $-N^+H(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$ 、 $-N^+(C_1-C_4 \text{ 烷基})_2-$ 、 $-C(=O)-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$ 、 $-C(=S)-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$ 、 $-S-C(=S)-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$ 和 $-O-C(=O)-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$ 。

术语 C_1-C_{25} 亚烷基包括在给定的定义限度内的亚甲基、1, 1-或 1, 2-亚乙基、1, 2-或 1, 3-亚丙基或直链 $\alpha, \omega-C_4-C_{25}$ 亚烷基。

术语 C_3-C_8 亚环烷基包括在给定的定义范围内的 1, 1-、1, 2-或 1, 3-亚环戊基或 1, 1-、1, 2-或 1, 4-亚环己基。

基团 $-(C_1-C_{25} \text{ 亚烷基})O-$ 、 $-(C_1-C_{25} \text{ 亚烷基})S-$ 包括在给定的定义范围内的实施方案 $-O-C_1-C_{25} \text{ 亚烷基}-$ 、 $-C_1-C_{25} \text{ 亚烷基}-O-$ 、 $-S-C_1-C_{25} \text{ 亚烷基}-$ 、 $-C_1-C_{25} \text{ 亚烷基}-S-$, 其中氧和硫杂原子在与基团 $-(A_x-B_y)-$ 或端基 $-Z$ 相邻的位置上。

基团 $-[C_1-C_{25} \text{ 亚烷基}-C(=O)-O]-$ 包括在给定的定义范围内的实施方案 $-O-C(=O)-C_1-C_{25} \text{ 亚烷基}-$ 、 $-C_1-C_{25} \text{ 亚烷基}-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-C_1-C_{25} \text{ 亚烷基}-$ 或 $-C_1-C_{25} \text{ 亚烷基}-C(=O)-O-$ 。

二价官能团 $-S(=O)_2-NH-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=S)-S-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-C(=S)-$ 、 $-NH-C(=O)-O-$ 、 $-NH-C(=S)-O-$ 、 $-NH-C(=S)-S-$ 包括在给定的定义范围内的异构体实施方案 $-NH-S(=O)_2-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-S-C(=S)-$ 、 $-(C=O)-NH-$ 、 $-C(=S)-NH-$ 、 $-O-C(=O)-NH-$ 、 $-O-C(=S)-NH-$ 和 $-S-C(=S)-NH-$ ，其中氧、硫和氮原子在与基团 $-(A_x-B_y)-$ 和端基 $-Z$ 相邻的位置上。

二价取代的官能团 $-C(=O)-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$ 、 $-C(=S)-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$ 、 $-S-C(=S)-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$ 和 $-O-C(=O)-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$ 包括在给定的定义范围内的异构体实施方案 $-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-C(=O)-$ 、 $-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-C(=S)-$ 、 $-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-C(=S)-S-$ 和 $-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-C(=O)-O-$ ，其中取代的氮原子在与基团 $-(A_x-B_y)-$ 和端基 $-Z$ 相邻的位置上。

在优选的本发明实施方案中，二价基团 Y 代表

C_1-C_{25} 亚烷基、 $-(C_1-C_{25} \text{ 亚烷基})O-$ 、 $-[C_1-C_{25} \text{ 亚烷基}-C(=O)-O]-$ 或 $-(C_1-C_{25} \text{ 亚烷基})S-$ ；或

被至少一个杂原子或选自下列的二价官能团间隔的 C_2-C_{25} 亚烷基： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-N^+H_2-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=S)-S-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-C(=S)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-NH-C(=O)-O-$ 、 $-NH-C(=S)-O-$ 和 $-NH-C(=S)-S-$ ；或代表

选自下列的二价官能团： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-N^+H_2-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=S)-S-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-C(=S)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-NHC(=O)-O-$ 、 $-NH-C(=S)-O-$ 、 $-NH-C(=S)-S-$ 、 $-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$ 、 $-N^+H(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$ 、 $-N^+(C_1-C_4 \text{ 烷基})_2-$ 、 $-C(=O)-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$ 、 $-C(=S)-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$ 、 $-S-C(=S)-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$ 和 $-O-C(=O)-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$ 。

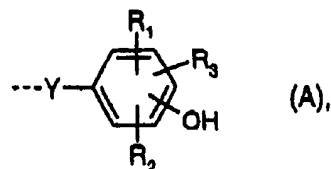
在聚合化合物(I)中，Z 代表用润滑剂或聚合物添加剂的官能有效基团在结构上改性的聚合物链端基。

合适的润滑剂或聚合物添加剂选自抗氧化剂、金属减活剂、抗磨添加剂和耐特压添加剂以及腐蚀抑制剂。

在本发明优选的实施方案中，聚合物链端基 Z 衍生自选自下列的抗氧化剂分子：烷基化单酚、烷硫基甲基苯酚、亚烷基双酚， β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基-苯基)-丙酸、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙

酸、 β -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸或3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸的酯,二苯基胺、苯并呋喃酮、亚磷酸酯、亚膦酸酯和硫增效剂(thiosynergist)。

衍生自选自烷基化单酚和烷硫基甲基苯酚的抗氧化剂分子的聚合物链端基Z的代表性实例由如下的部分式代表:



其中

R_1 代表选自下列的取代基: C_1 - C_{12} 烷基、 C_2 - C_{12} -S- C_1 - C_4 烷基、 C_5 - C_8 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基和 C_7 - C_{12} 芳烷基;

R_2 和 R_3 彼此独立地代表氢或选自下列的取代基: C_1 - C_{12} 烷基、 C_2 - C_{12} -S- C_1 - C_4 烷基、 C_5 - C_8 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基和 C_7 - C_{12} 芳烷基; 且

二价桥接基因 Y 如上所定义。

在特别优选的本发明实施方案中, 聚合物链端基 Z 由部分式 A 代表, 其中

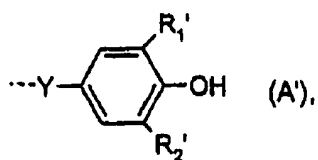
R_1 代表 C_1 - C_4 烷基或 C_6 - C_{12} 烷硫基甲基;

R_2 代表氢、 C_1 - C_4 烷基或 C_6 - C_{12} 烷硫基甲基;

R_3 代表氢, 且

二价桥接基因 Y 如上所定义。

在特别优选的本发明实施方案中, 衍生自抗氧化剂分子的聚合物链端基 Z 由烷基化单酚的部分式代表:



其中

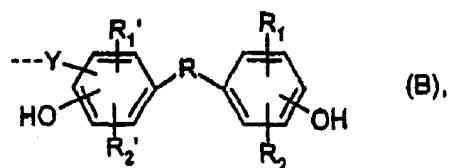
R_1 代表 C_3 - C_4 烷基;

R_2 代表氢或 C_1 - C_4 烷基; 且

二价桥接基因 Y 如上所定义。

衍生自选自亚烷基双酚的抗氧化剂分子的聚合物链端基 Z 的代表

性实例由如下的部分式代表:



其中以下基团是彼此独立的,

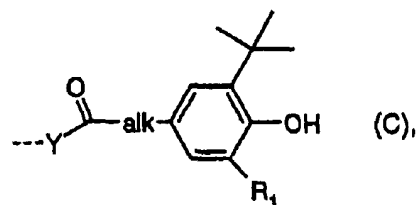
R 代表 C₁-C₄ 亚烷基;

R₁ 和 R₁' 代表选自下列的取代基: C₁-C₁₂ 烷基、C₅-C₈ 环烷基、C₆-C₁₀ 芳基和 C₇-C₁₂ 芳烷基;

R₂ 和 R₂' 代表氢或选自下列的取代基: C₁-C₁₂ 烷基、C₅-C₈ 环烷基、C₆-C₁₀ 芳基和 C₇-C₁₂ 芳烷基; 且

二价桥接基因 Y 如上所定义。

衍生自选自 β-(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基-苯基)-丙酸、β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸、β-(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸和 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸的酯的抗氧化剂分子的聚合物链端基 Z 的代表性实例由如下的部分式代表:



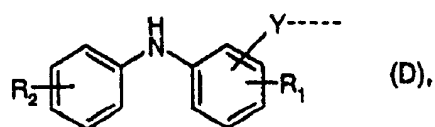
其中

R₁ 代表甲基或叔丁基;

alk 代表亚甲基、1,2-亚乙基或硫代二亚甲基; 且

Y 代表-O-。

衍生自选自胺类抗氧化剂的抗氧化剂分子的聚合物链端基 Z 的代表性实例由如下的部分式代表:



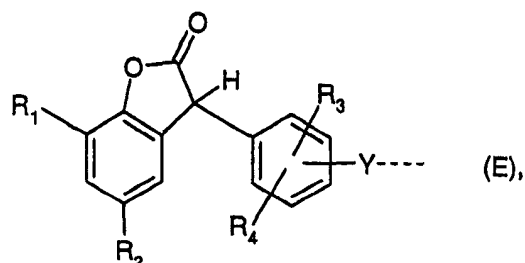
其中

R₁ 和 R₂ 彼此独立地代表氢、C₁-C₁₀ 烷基、C₇-C₉ 苯基烷基或苯基;

且

二价桥接基团 Y 如上所定义。

衍生自选自苯并呋喃酮的抗氧化剂分子的聚合物链端基 Z 的代表性实例由如下的部分式代表：



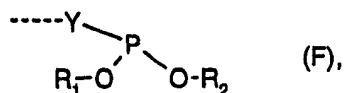
其中

R_1 和 R_2 彼此独立地代表氢、 C_1-C_{18} 烷基、 C_7-C_9 苯基烷基、苯基、或 C_5-C_8 环烷基，

R_3 和 R_4 彼此独立地代表氢、卤素、 C_1-C_4 烷基、 $-CN$ 、三氟甲基或 C_1-C_4 烷氧基，

Y 如上所定义。

衍生自选自亚磷酸酯和亚膦酸酯的抗氧化剂分子的聚合物链端基 Z 的代表性实例由如下的部分式代表：

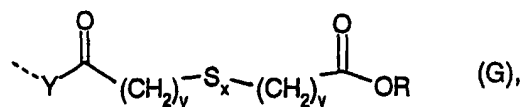


其中

R_1 和 R_2 彼此独立地代表 C_1-C_{18} 烷基、 C_7-C_9 苯基烷基、环己基、苯基或被 1-3 个 C_1-C_6 烷基取代的苯基；且

Y 代表 $-O-$ 或一个键。

衍生自选自硫增效剂 (thiosynergist) 的抗氧化剂分子的聚合物链端基 Z 的代表性实例由如下的部分式代表：



其中

R 代表 C_1-C_{18} 烷基；

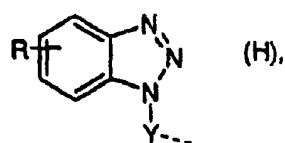
x 是 1-3 的数字;

y 是 1-3 的数字; 且

Y 代表-O-。

在另一优选的本发明实施方案中, 聚合物链端基 Z 衍生自选自下列的金属减活剂分子: 苯并三唑、三唑、苯并咪唑、咪唑、苯并噻唑和噻二唑及其衍生物。

衍生自选自苯并三唑及其衍生物的金属减活剂分子的聚合物链端基 Z 的代表性实例由如下的部分式代表:

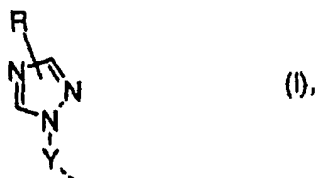


其中

R 代表 C₁-C₉ 烷基; 且

Y 代表一个键。

衍生自选自 1, 2, 4-三唑及其衍生物的金属减活剂分子的聚合物链端基 Z 的代表性实例由如下的部分式代表:

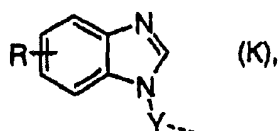


其中

R 代表 C₁-C₉ 烷基; 且

Y 代表一个键。

衍生自选自苯并咪唑及其衍生物的金属减活剂分子的聚合物链端基 Z 的代表性实例由如下的部分式代表:

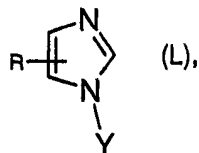


其中

R 代表 C₁-C₉ 烷基; 且

Y 代表一个键。

衍生自选自咪唑及其衍生物的金属减活剂分子的聚合物链端基 Z 的代表性实例由如下的部分式代表：

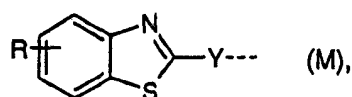


其中

R 代表 C₁-C₉ 烷基；且

Y 代表一个键。

衍生自选自苯并噻唑及其衍生物的金属减活剂分子的聚合物链端基 Z 的代表性实例由如下的部分式代表：

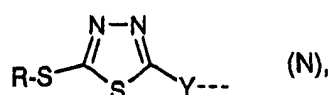


其中

R 代表 C₁-C₉ 烷基；且

Y 代表-S-或一个键。

衍生自选自噻二唑及其衍生物的金属减活剂分子的聚合物链端基 Z 的代表性实例由如下的部分式代表：



其中

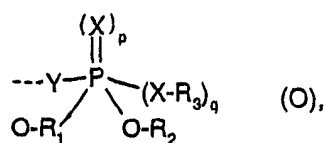
R 代表 C₁-C₁₈ 烷基；C₇₋₉ 苯基烷基、C₁-C₁₈ 烷基-O-(C=O)-(CH₂)_x-、C₄-C₁₈ 烷基-S-或 C₁-C₁₈ 烷基-O-(C=O)-(CH₂)_x-S；且

Y 代表-S-。

在另一个优选的本发明实施方案中，聚合物链端基 Z 衍生自选自下列的抗氧化剂、耐特压或抗磨 (EP/AW) 分子：磷酸酯、硫代磷酸酯、硫代亚磷酸酯、二硫代磷酸酯、膦酸酯、硫代膦酸酯、二硫代氨基甲酸酯和硫代二丙酸或硫代二乙酸的酯。

衍生自磷酸酯、硫代磷酸酯、亚磷酸酯、硫代亚磷酸酯、二硫代

磷酸酯、膦酸酯和硫代膦酸酯的聚合物链端基 Z 的代表性实例由如下的部分式代表:



其中

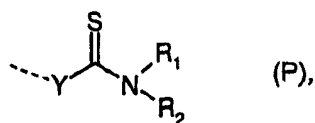
p 和 q 彼此独立地代表 0 或 1;

X 代表氧或硫;

R₁、R₂ 和 R₃ 彼此独立地代表 C₃-C₆ 烷基、C₅-C₆ 环烷基、苯基或 (C₁-C₄ 烷基)₁₋₃ 苯基; 且

Y 代表一个键、C₁-C₄ 亚烷基、-O-或-S-。

衍生自二硫代氨基甲酸酯的聚合物链端基 Z 的代表性实例由如下的部分式代表:



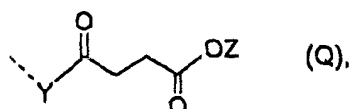
其中

R₁ 和 R₂ 代表 C₁-C₁₈ 烷基; 且

Y 代表-S-。

衍生自硫代二丙酸或硫代二乙酸的酯的聚合物链端基 Z 的代表性实例由部分式 (G) 代表, 并且定义同上。

在另一优选的本发明实施方案中, 聚合物链端基 Z 衍生自与以下部分式相当的腐蚀抑制剂分子:



其中

R 代表 H 或甲基;

Z 代表 H、碱金属或碱土金属阳离子或铵、(C₁-C₄ 烷基)₁₋₄ 铵或乙醇 (C₁-C₄ 烷基)₃ 铵离子;

且 Y 代表-O-。

本发明优选的实施方案涉及聚合化合物(I)，其中

X代表选自下列的聚合引发剂的片段： C_1-C_4 烷基卤、 C_6-C_{15} 芳烷基卤、 C_2-C_8 卤代烷基酯、芳烃磺酰卤、卤代烷腈、 α -卤代丙烯酸酯和卤代内酯；

A和B代表由选自下列的丙烯酸或异丁烯酸酯的重复单元组成的聚合物嵌段：苯乙烯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸- C_1-C_{24} 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸- C_6-C_{11} 芳基- C_1-C_4 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸- C_6-C_{11} 芳氧基- C_1-C_4 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-羟基- C_2-C_6 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-多羟基- C_3-C_6 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-(C_1-C_4 烷基)₃甲硅烷氧基- C_2-C_4 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-(C_1-C_4 烷基)₃甲硅烷基- C_1-C_4 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-杂环基- C_2-C_4 烷基酯，具有聚- C_2-C_4 亚烷基二醇酯基的丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸酯，其中所述酯基可被 C_1-C_{24} 烷氧基取代，丙烯酸和异丁烯酸酰胺，丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-(C_1-C_4 烷基)₁₋₂酰胺、丙烯腈、马来酸或富马酸的酯、马来酰亚胺和N-取代的马来酰亚胺。

x和y代表大于0的数字，并定义聚合物嵌段A和B中存在的单体单元的数目；

Y代表二价桥接基团；且

Z代表用润滑剂或聚合物添加剂的官能有效基团在结构上改性的聚合物链端基，所述润滑剂或聚合物添加剂选自抗氧化剂、金属减活剂、抗磨添加剂和耐特压添加剂以及腐蚀抑制剂。

本发明聚合化合物(I)特别适于用作易于发生氧化、热或光诱导的降解的任何有机物质例如油、油脂、燃料或聚合物的添加剂。

聚合化合物(I)的特征在于其低挥发性和在油脂或非极性聚合物中的良好溶解性。它们具有在油中改善摩擦系数或改善分散能力的潜力。聚合化合物(I)是有效的抗氧化剂、金属减活剂、耐特压添加剂和/或抗磨添加剂或腐蚀抑制剂。它们还可以是具有两种或多种这些活性的多功能剂例如用作抗氧化剂和耐特压添加剂，用作抗磨剂和金属例如铁或铜的减活剂，或用作抗磨剂和腐蚀抑制剂。

本发明的另一个实施方案涉及制备结构改性聚合化合物(I)的方法，包括通过原子转移自由基聚合(ATRP)，将相当于聚合物嵌段A和B

的烯属不饱和单体或低聚物在下述引发剂和催化剂存在下聚合：下式所示聚合引发剂：



其中 X 代表聚合引发剂片段，所述聚合引发剂片段能够引发通过 ATRP 进行的烯属不饱和单体的聚合；

Y' 代表自由基转移原子或基团；且

m 代表 1-6 的数字；

和能够激活通过 ATRP 进行的受控自由基聚合的催化剂，

并将下式所示聚合产物中的 Y'



用下式所示化合物



或其反应性官能衍生物例如盐在除去 H-Y' 的条件下替代。

该聚合方法可在水或有机溶剂或其混合物存在下进行。可向反应混合物中加入另外的助溶剂或表面活性剂，例如醇或脂肪酸铵盐。溶剂的量应当保持尽可能地低。该反应混合物可含有 1.0-99.9% 重量，优选 5.0-99.9% 重量，尤其优选 50.0-99.9% 重量的上述单体或低聚物，按聚合产物中存在的单体为 100% 计。

如果使用有机溶剂，合适的溶剂或溶剂混合物一般是纯的链烷烃（己烷、庚烷、辛烷、异辛烷）、炔（苯、甲苯、二甲苯）、链烷醇（甲醇、乙醇、乙二醇、乙二醇一甲醚）、酯（乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯或乙酸正己酯）和醚（乙醚或二丁基醚、乙二醇二甲醚、四氢呋喃）或其混合物。

如果使用水作为溶剂，可给该反应混合物补充可与水混溶的或亲水性助溶剂。这样该反应混合物在整个单体转化过程中将保持均一的单相。可使用任何水溶性或可与水混溶的助溶剂，只要含水溶剂介质能有效地提供防止反应物或聚合产物发生沉淀或相分离直至聚合全部完成的溶剂系统即可。可用于该方法的助溶剂的实例可选自脂族醇、二醇、醚、二醇醚、吡咯烷、N-烷基吡咯烷酮、N-烷基吡咯烷酮、聚乙二醇、聚丙二醇、酰胺、羧酸及其盐、酯、有机硫化物、亚砷、砷、醇衍生物、羟基醚衍生物例如丁基甲醇或溶纤剂，氨基醇、酮等，以及衍生物及其混合物。具体实例包括甲醇、乙醇、丙醇、二氧杂环己

烷、乙二醇、丙二醇、二甘醇、甘油、一缩二丙二醇、四氢呋喃、其它水溶性或可与水混溶的物质及其混合物。当选择水与水溶性或可与水混溶的有机溶剂的混合物来用于该方法时，水与助溶剂的重量比一般为约 99:1 至约 10:90。

当使用单体混合物或单体/低聚物混合物时，mol% 是基于混合物的平均分子量计算的。

聚合温度可以为约 50℃ - 约 180℃，优选约 80℃ - 约 150℃。在约 180℃ 以上的温度，单体向聚合物的受控转化率可降低，并且形成不需要的副产物例如热引发的聚合物，或者可发生组分降解。

能够激活 ATRP 的合适的催化剂是过渡金属络合催化剂盐，其作为可被氧化的络合离子以氧化还原系统的较低氧化态存在。这样的氧化还原系统的优选实例选自第 V(B)、VI(B)、VII(B)、VIII、IB 和 IIB 族元素，例如 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 、 Cu^0/Cu^+ 、 $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Co}^+/\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 、 Ni^0/Ni^+ 、 $\text{Ni}^+/\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^0/\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 或 $\text{Zn}^+/\text{Zn}^{2+}$ 。

离子电荷由过渡金属络合化学中通常已知的阴离子配体平衡，例如氢化物离子 (H^-) 或衍生自无机酸或有机酸的阴离子，其实例是卤离子例如 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 或 I^- ，具有过渡金属的卤素络合物例如 Cu(I)Br_2^- ， BF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 或 AsF_6^- 型路易斯碱的卤素络合离子，含氧酸、醇化物或乙炔化物的阴离子，或环戊二烯的阴离子。

含氧酸的阴离子是例如硫酸根、磷酸根、高氯酸根、过溴酸根、高碘酸根、锑酸根、砷酸根、硝酸根、碳酸根， $\text{C}_1\text{-C}_8$ 羧酸的阴离子例如甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、苯甲酸根、苯基乙酸根、一氯乙酸根、二氯乙酸根或三氯乙酸根或三氟乙酸根，磺酸根例如甲基磺酸根、乙基磺酸根、正丙基磺酸根或正丁基磺酸根、三氟甲基磺酸根（三氟甲磺酸根），未取代或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基-、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基-或卤素，尤其是氟、氯或溴取代的苯基磺酸根或苄基磺酸根，例如甲苯磺酸根、甲磺酸根 (mesylate)、brosylate、对甲氧基或对乙氧基苯基磺酸根、五氟苯基磺酸根或 2,4,6-三异丙基磺酸根，膦酸根例如甲基膦酸根、乙基膦酸根、丙基膦酸根、丁基膦酸根、苯基膦酸根、对甲基苯基膦酸根或苄基膦酸根，衍生自 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 羧酸的羧酸根，例如甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、苯甲酸根、苯乙酸根、一氯乙酸根、二氯乙酸根或三氯

乙酸根或一氟乙酸根、二氟乙酸根或三氟乙酸根, 以及 C_1 - C_{12} 烷氧离子, 例如直链或支链 C_1 - C_{12} 烷氧离子, 例如甲氧离子或乙氧离子。

还可以存在最高达络合物阳离子的优选配位数, 尤其是 4、5 或 6 个阴离子配体和中性配体。另外的负电荷由阳离子, 尤其是单价阳离子例如 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 或 $(C_1-C_4 \text{ 烷基})_4N^+$ 平衡。

合适的中性配体是过渡金属络合化学中通常已知的无机或有机中性配体。它们经由 σ -、 π -、 μ -或 η -型键合或其组合与金属离子配位, 其数目最高达络合物阳离子的优选配位数。合适的无机配体选自水 (H_2O)、氨基、氨、一氧化碳和亚硝酰基。合适的有机配体选自膦例如 $(C_6H_5)_3P$ 、 $(i-C_3H_7)_3P$ 、 $(C_5H_9)_3P$ 或 $(C_6H_{11})_3P$, 二元胺、三元胺、四元胺和羟基胺, 例如乙二胺、乙二胺四乙酸 (EDTA)、 N,N -二甲基- N',N' -二(2-二甲基氨基乙基)-乙二胺 (Me_6TREN)、儿茶酚、 N,N' -二甲基-1,2-苯二胺、2-(甲基氨基)苯酚、3-(甲基氨基)-2-丁醇或 N,N' -二(1,1-二甲基乙基)-1,2-乙二胺、 N,N,N',N'',N'' -五甲基二亚乙基三胺 (PMDTA), C_1 - C_4 -二醇或甘油酯, 例如乙二醇或丙二醇或其衍生物, 例如二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚或四甘醇二甲醚, 以及单齿或双齿杂环 e^- 供体配体。

杂环 e^- 供体配体衍生自例如未取代或取代的杂芳烃, 所述杂芳烃选自咪唑、噻吩、吡咯、吡啶、联吡啶、吡啶甲基亚胺、 γ -吡喃、 γ -噻喃、菲咯啉、嘧啶、联嘧啶、吡嗪、喹啉、苯并咪唑、硫茚、呋唑、二苯并咪唑、二苯并噻吩、吡唑、咪唑、苯并咪唑、噁唑、噻唑、联噻唑、异噁唑、异噻唑、喹啉、联喹啉、异喹啉、联异喹啉、吡啶、色烯、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、三嗪、噻蒽、嘌呤、联咪唑和联噁唑。

可被氧化的过渡金属络合催化剂可在单独的预先反应步骤中由其配体形成, 或者优选在原位由其过渡金属盐例如 $Cu(I)Cl$ 形成, 然后通过加入与络合催化剂中存在的配体相应的化合物, 例如通过加入乙二胺、EDTA、 Me_6TREN 或 PMDTA 来将其转化成络合化合物。

将可氧化的过渡金属络合催化剂盐中的过渡金属由上述氧化还原系统中的其较低氧化态转化成其较高氧化态。在该方法的优选实施方案中, 将 $Cu(I)$ 络合催化剂盐转化成相应的 $Cu(II)$ 氧化态。

由于本发明经由 ATRP 进行的聚合是“活性”聚合, 其在实施中可任意开始和终止。通过该方法获得的共聚物 (I) 具有低的多分散性。多

分散性优选为 1.01 - 2.20, 更优选为 1.01 - 1.90, 最优选为 1.01 - 1.50.

使得能够进行大范围聚合反应的这类方法的各种优点由 K. Matyjaszewski 在 ACS Symp. Ser. Vol. 685 (1998), pg. 2-30 中描述.

用 -Y-Z 将转移基团 Y' 例如卤素消除以这样的方式有利地进行, 把聚合产物溶解在溶剂中, 在非亲核性碱例如二氮杂二环十一碳烯 (DBU) 或其它碱存在下于高温下加入相当于 H-Y-Z (IV) 的化合物. 作为常规亲核取代反应的该反应在室温 - 反应混合物的沸点温度, 优选室温 - 100℃ 温度下进行.

本发明还涉及包含下列组分的组合物:

a) 聚合化合物 (I) 或其混合物, 其中 X、A、B、Y、Z、x、y 和 m 如上所定义; 和

b) 易发生氧化、热或光诱导的降解的物质.

聚合化合物 (I) 特别适于稳定有机材料, 尤其是聚合物, 特别是苯乙烯 (共) 聚合物, 例如聚苯乙烯、ABS (丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)、IPS (耐冲击聚苯乙烯, 苯乙烯在聚丁二烯上的接枝共聚物)、MBS (异丁烯腈-丁二烯-苯乙烯) 和 SBS (苯乙烯-丁二烯-苯乙烯). 在本申请中, 它们尤其是适于用作抗氧化剂.

本发明还涉及包含式 I 聚合化合物或其混合物与润滑粘性基础油或燃料的组合物.

本发明特别涉及包含下列组分的组合物:

a) 聚合化合物 (I) 或其混合物, 其中 X、A、B、Y、Z、x、y 和 m 如上所定义; 和

b) 润滑粘性基础油.

这些组合物可用于例如内燃机, 例如装配有 Otto、柴油机、两冲程、Wankel 或轨道型的机动车辆.

本发明的另一个实施方案涉及改善润滑剂或润滑油脂例如电动机润滑油、气轮机油、齿轮油、液压或金属工作流体或液体燃料例如柴油机或汽化器燃料的性能的方法, 包括加入至少一种聚合化合物 (I) 以实现抗氧化、金属减活、抗磨或腐蚀抑制作用. 因此, 本发明还涉及式 I 聚合化合物作为润滑剂或润滑油脂例如电动机润滑油、气轮机油、

齿轮油、液压机流体、金属工作流体、润滑油脂或柴油机或汽化器燃料中的添加剂的应用。

这样的润滑油脂或润滑剂、金属工作、齿轮和液压机流体是基于例如矿物油或合成油或其混合物，例如文献中描述的那些，所述文献是例如 Chemistry and Technology of Lubricants; Mortier, R.M. 和 Orszulik, S.T. (编者); 1992 Blackie and Son Ltd. for GB, VCH-Publishers N.Y. for U.S., ISBN 0-216-92921-0, 见 p. 208 及以下和 269 及以下; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第4版1969, J.Wiley & Sons, New York, Vol. t3, p. 533 及以下(液压机流体); Performance Testing of Hydraulic Fluids; R.Tourret 和 E.P. Wright, Hyden & Son Ltd. GB, 代表 The Institute of Petroleum London, ISBN 0 85501 3176; Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem., 第5次完全修订, Verlag Chemie, DE-Weinheim, VCH-Publishers for U.S., Vol. A 15, p. 423 及以下(润滑剂), Vol. A13, p. 165 及以下(液压机流体)。

润滑剂优选为基于例如矿物油的油和油脂。

可使用的另一组润滑剂是植物油或动物油、脂肪、动物脂和蜡或它们彼此间的混合物或它们与所述矿物油或合成油的混合物。植物油或动物油、脂肪、牛脂和蜡是例如棕榈坚果油、棕榈油、橄榄油、甜菜油、油菜籽油、亚麻子油、花生油、豆油、棉籽油、向日葵油、南瓜子油、椰子油、玉米油、蓖麻油、胡桃油及其混合物、鱼油、屠宰牲畜的脂例如牛脂、牛蹄油和骨脂及其变性的环氧化和磺化形式，例如环氧化豆油。

合成润滑剂的实例包括基于以下物质的润滑剂：脂族或芳族羧酸酯、聚酯、聚亚烷基氧化物、磷酸酯、聚- α -烯烃或硅氧烷，二元酸与一元醇形成的二酯例如癸二酸二辛酯或己二酸二壬酯，三羟甲基丙烷与一元酸或一元酸混合物形成的三酯例如三羟甲基丙烷三壬酸酯、三羟甲基丙烷三辛酸酯或其混合物，季戊四醇与一元酸或一元酸混合物形成的四酯例如季戊四醇四辛酸酯，一元和二元酸与多元醇形成的复合酯例如三羟甲基丙烷与辛酸和癸二酸形成的复合酯。除了矿物油以外，特别合适的还有例如聚- α -烯烃、基于酯的润滑剂、磷酸酯、二醇、聚二醇和聚亚烷基二醇及其与水的混合物。

金属工作流体和液压机流体可基于上述关于润滑剂的相同物质制得。它们通常还是这样的物质与水或其它液体的乳液。

式 I 聚合化合物易于溶于润滑剂、金属工作和液压机流体中，因此特别适于用作润滑剂、金属工作和液压机流体的添加剂。

方便起见，组合物包含 0.005 - 10.0% 重量，优选 0.01 - 5.0% 重量，更优选 0.01 - 0.9% 重量的式 I 聚合化合物。

可按照自身已知的方式将式 I 聚合化合物与润滑剂混和。本发明聚合化合物易于溶解在例如亲油性溶剂如油中。还可以将它们与另外的添加剂一起使用以制备浓缩物或所谓的添加剂包装，其取决于消费需求，并且可稀释至用于相应润滑剂的浓度。

润滑剂、金属工作和液压机流体还可以含有另外的添加剂，加入它们是为了进一步改善其性能。这些添加剂包括：另外的抗氧化剂、金属减活剂、防锈剂、粘度指数改进剂、倾点下降剂、分散剂、洗涤剂、其它耐特压添加剂、抗磨添加剂和降摩擦剂。如果适当的话，这些添加剂可彼此或与本发明新的聚合化合物协同起作用。这样的添加剂分别以约 0.01 - 10.0% 重量的常用量加入。如果仍然需要加入含磷或含金属添加剂，则这些添加剂优选以小量，例如约 0.01 - 0.5% 重量的量加入。

本发明优选的实施方案涉及包含以下组分的组合物：

a") 聚合化合物(I)或其混合物，其中 X、A、B、Y、Z、x 和 y 如上所定义；和

b") 欲被稳定以抗氧化、热或光诱导的降解的聚合材料。

在这些组合物中，聚合化合物(I)的含量可以为约 0.01 - 10% 重量，例如 0.05 - 5.0% 重量，优选 0.05 - 3.0% 重量，特别是 0.1 - 2.0% 重量。

向聚合材料内的掺入可例如这样进行：依据已知方法将聚合化合物(I)或其混合物以及如果需要的话另外的添加剂混和。向聚合材料内的掺入可在成形操作之前或期间进行，或者可通过将溶解或分散的聚合化合物(I)施加在聚合物上，随后将溶剂蒸发或不将溶剂蒸发来进行。对于弹性体，它们还可以作为网格被稳定。对于聚合化合物(I)的应用，另一优选的可能性是，依据常规技术例如在 Banbury 混合器中，在混和辊装置上或在混和挤出机中将其在橡胶混合物制备期间与其它

常规混合物组分和成分一起加入。

因此，本发明特别涉及其中式 I 聚合化合物掺入到弹性体/聚合物内和/或与其化学连接的组合物。

还可以将聚合化合物 (I) 或其混合物以母炼胶的形式加到欲稳定的塑料中，这些化合物在母炼胶中浓度为例如 2.5 - 25.0% 重量。

式 I 聚合化合物可通过下列方法方便地掺入：

- 作为乳液或作为分散体加入 (例如加到网格或乳液聚合物中)；
- 作为干燥混合物在另外的组分或聚合物混合物的混和期间加入；
- 直接加到加工装置 (例如挤出机、内部混合器等) 中；
- 作为溶液或熔化物加入。

本发明新的聚合组合物可以以不同形式使用，并加工成不同产品，例如加工成薄膜、纤维制品、带子、模制复合物或型材，或用于涂层材料的粘合剂或胶粘剂或油灰。

欲稳定的聚合物的实例如下：

1. 单烯烃和二烯烃的聚合物，例如聚丙烯、聚异丁烯、聚丁-1-烯、聚-4-甲基戊-1-烯、聚异戊二烯或聚丁二烯，以及环烯烃的聚合物例如环戊烯、降冰片烯或二环戊二烯的聚合物；聚乙烯 (可任选交联的)，例如高密度聚乙烯 (HDPE)、低密度聚乙烯 (LDPE)、线形低密度聚乙烯 (LLDPE)、支化低密度聚乙烯 (BLDPE)；

聚烯烃，即在上一段中举例说明的单烯烃的聚合物，特别是聚乙烯和聚丙烯可通过不同方法，尤其是以下方法制得：

a) 自由基聚合 (通常在高压和高温下进行)

b) 使用通常含有一种或多种元素周期表第 IVb、Vb、VIb 或 VIII 族金属的催化剂的催化聚合。这些金属一般具有一个或多个配体例如氧化物、卤化物、醇化物、酯、醚、胺、烷基、烯基和/或芳基，它们可 π -或 σ -配位。这些金属络合物可以呈游离形式，或者固定在基质例如活化氯化镁、氯化钛 (III)、氧化铝或二氧化硅上。这些催化剂可溶于或不溶于聚合介质中。在聚合中，催化剂自身可以是有活性的，或者可使用激活剂例如烷基金属、金属氢化物、金属烷基卤化物、金属烷基氧化物或金属烷基环氧乙烷，所述金属是元素周期表第 Ia、IIa 和/或 IIIa 族金属。激活剂可以用另外的酯、醚、胺或甲硅烷基醚基

团进一步改性。这些催化剂烯烃通常称为 Philips、Standard Oil Indiana、Ziegler (-Natta)、TNZ (DuPont)、金属茂或单点催化剂 (SSC)。

2. 在 1) 下面提及的聚合物的混合物，例如聚丙烯与聚异丁烯的混合物、聚丙烯与聚乙烯的混合物 (例如 PP/HDPE、PP/LDPE) 以及不同类型聚乙烯的混合物 (例如 LDPE/HDPE)。

3. 单烯烃和二烯烃彼此间以及与其它乙烯基单体的共聚物，例如乙烯-丙烯共聚物、线形低密度聚乙烯 (LLDPE) 及其与低密度聚乙烯 (LDPE) 的混合物、丙烯-丁-1-烯共聚物、丙烯-异丁烯共聚物、乙烯-丁-1-烯共聚物、乙烯-己烯共聚物、乙烯-甲基戊烯共聚物、乙烯-庚烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物、丙烯-丁二烯共聚物、异丁烯-异戊二烯共聚物、乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯-异丁烯酸烷基酯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及其与一氧化碳的共聚物或乙烯-丙烯酸共聚物及其盐 (离聚物)，和乙烯与丙烯以及二烯例如己二烯、二环戊二烯或亚乙基降冰片烯的三元共聚物；以及这样的共聚物彼此间和与 1) 下面提及的聚合物的混合物，例如聚丙烯-乙烯-丙烯共聚物、LDPE-乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、LDPE-乙烯-丙烯酸共聚物、LLDPE-乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、LLDPE-乙烯-丙烯酸共聚物，交替和无规聚亚烷基-一氧化碳共聚物，及其与其它聚合物例如聚酰胺的混合物。

4. 烃类树脂 (例如 C_5 - C_9)，包括其氢化改性形式 (例如增粘剂树脂) 和聚亚烷基与淀粉的混合物。

5. 聚苯乙烯、聚 (对甲基苯乙烯)、聚 (α -甲基苯乙烯)。

6. 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯与二烯或丙烯酸衍生物的共聚物，例如苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-异丁烯酸烷基酯共聚物、苯乙烯-丁二烯-丙烯酸烷基酯共聚物、苯乙烯-丁二烯-异丁烯酸烷基酯共聚物、苯乙烯-马来酸酐共聚物、苯乙烯-丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚物；苯乙烯共聚物与另一共聚物例如聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯-丙烯-二烯三元共聚物的具有高耐冲击强度的混合物；和苯乙烯的嵌段共聚物，例如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SBS) 嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物或苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物。

7. 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物，例如苯乙烯在聚丁二烯

上的接枝共聚物, 苯乙烯在聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈共聚物上的接枝共聚物, 苯乙烯和丙烯腈(或异丁烯腈)在聚丁二烯上的接枝共聚物; 苯乙烯、丙烯腈和异丁烯酸甲酯在聚丁二烯上的接枝共聚物; 苯乙烯和马来酸酐在聚丁二烯上的接枝共聚物; 苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺在聚丁二烯上的接枝共聚物; 苯乙烯和马来酰亚胺在聚丁二烯上的接枝共聚物; 苯乙烯和丙烯酸烷基酯或异丁烯酸烷基酯在聚丁二烯上的接枝共聚物, 苯乙烯和丙烯腈在乙烯-丙烯-二烯三元共聚物上的接枝共聚物, 苯乙烯和丙烯腈在聚丙烯酸烷基酯或聚异丁烯酸烷基酯上的接枝共聚物, 苯乙烯和丙烯腈在丙烯酸酯-丁二烯共聚物上的接枝共聚物, 及其与在 6) 下面提及的共聚物的混合物, 例如称为 ABS、MBS、ASA 或 AES 聚合物的共聚物混合物。

8. 含有卤素的聚合物例如聚氯丁二烯、氯化橡胶、氯化或氯磺化聚乙烯、乙烯与氯化乙烯的共聚物、表氯醇均聚物和共聚物, 尤其是含有卤素的乙烯化合物的聚合物, 例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯; 及其共聚物例如氯乙烯-偏二氯乙烯共聚物、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物或偏二氯乙烯-乙酸乙烯酯。

9. 用丙烯酸丁酯进行耐冲击改性的衍生自 α , β -不饱和酸及其衍生物的聚合物例如聚丙烯酸酯和聚异丁烯酸酯、聚异丁烯酸甲酯、聚丙烯酰胺和聚丙烯腈。

10. 在 9) 下面提及的单体彼此间或与其它不饱和单体的共聚物, 例如丙烯腈-丁二烯共聚物、丙烯腈-丙烯酸烷基酯共聚物、丙烯腈-丙烯酸烷氧基烷基酯共聚物、丙烯腈-乙烯基卤共聚物或丙烯腈-异丁烯酸烷基酯-丁二烯三元共聚物。

11. 衍生自不饱和醇和胺或其酰基衍生物或缩醛的聚合物, 例如聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚苯甲酸乙烯酯、聚马来酸乙烯酯、聚乙烯基丁醛、聚邻苯二甲酸烯丙酯或聚烯丙基-三聚氰胺; 及其与在第 1 段中提及的烯烃的共聚物。

12. 环醚均聚物和共聚物例如聚亚烷基二醇、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯或与其与二缩水甘油基醚的共聚物。

13. 聚缩醛例如聚氧化亚甲基和含有共聚用单体例如氧化乙烯的聚氧化亚甲基; 用热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或 MBS 改性的聚缩醛。

14. 聚苯氧和聚苯硫及其与苯乙烯共聚物或聚酰胺的混合物。

15. 衍生自羟基封端的聚醚、聚酯和聚丁二烯以及脂族或芳族聚异氰酸酯的聚氨酯及其前体。

16. 衍生自二元胺与二元羧酸和/或衍生自氨基酸或相应的内酰胺的聚酰胺和共聚酰胺, 例如聚酰胺 4、6、6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12、11 和 12, 由间二甲苯、二胺和己二酸获得的芳族聚酰胺; 由六亚甲基二胺和间苯二甲酸和/或对苯二甲酸制得的, 具有或不具有弹性体作为改性剂的聚酰胺, 例如聚-2, 4, 4-三甲基六亚甲基对苯二甲酰胺或聚间亚苯基间苯二甲酰胺。上述聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离聚物或化学键合或接枝的弹性体的嵌段共聚物; 或与聚醚例如聚乙二醇、聚丙二醇或聚四亚甲基二醇的嵌段共聚物。以及用 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺; 和在加工中 (RIM 聚酰胺系统) 缩合的聚酰胺。

17. 聚脲、聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺和聚苯并咪唑。

18. 衍生自二元羧酸和二元醇和/或衍生自羟基羧酸或相应的内酯的聚酯, 例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚-1, 4-二羟基甲基环己烷对苯二甲酸酯、聚羟基苯甲酸酯, 和衍生自羟基封端的聚醚的嵌段聚醚酯; 以及用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。

19. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

20. 聚砜、聚醚砜和聚醚酮。

21. 衍生自醛和酚、脲或三聚氰胺的交联聚合物, 例如酚/甲醛树脂、脲/甲醛树脂和三聚氰胺/甲醛树脂。

22. 干燥和未干燥的醇酸树脂。

23. 衍生自饱和与不饱和二元羧酸以及多元醇的共聚酯, 含有乙烯基化合物作为交联剂的不饱和聚酯树脂, 及其低燃性含卤素改性形式。

24. 衍生自取代的丙烯酸酯的可交联的丙烯酸树脂, 例如环氧丙烯酸酯, 聚氨酯丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯。

25. 与三聚氰胺树脂、脲树脂、聚异氰酸酯或环氧树脂交联的醇酸树脂, 聚酯树脂和丙烯酸酯树脂。

26. 衍生自聚环氧化物, 例如衍生自二缩水甘油基醚或环脂族二环氧化物的交联环氧树脂。

27. 天然聚合物例如纤维素、天然橡胶、明胶及其已经用聚合物

同系方式进行了化学改性的衍生物,例如乙酸纤维素、丙酸纤维素和丁酸纤维素或纤维素醚如甲基纤维素,以及松香和衍生物。

28. 上述聚合物的混合物(聚混合物),例如 PP/EPDM、聚酰胺/EPDM 或 ABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/丙烯酸酯、POM/热塑性 PUR、PC/热塑性 PUR。

29. POM/丙烯酸酯、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA 和共聚物、PA/HDPE、PA/PP 或 PA/PPO。

30. 天然或合成橡胶的水乳液,例如羧化苯乙烯-丁二烯共聚物的天然橡胶乳胶或网格。

31. 是纯的单体化合物或其混合物的天然和合成有机物质,例如矿物油、动物或植物脂肪、油和蜡,或基于合成酯(例如邻苯二甲酸酯、己二酸酯、磷酸酯或偏苯三酸酯)的油、蜡和脂肪,以及合成酯与矿物油以任何所需重量比的混合物(用作例如纺丝油剂),及其水乳液。

本发明还涉及组合物,其中包含欲被稳定以抗氧化、热和/或光诱导的降解的聚合材料,至少一种聚合化合物(I)以及聚合物组合物中常用的添加剂。

可加入少量合适的添加剂,例如 UV 吸收剂或光稳定剂,例如羟基苯基苯并三唑、羟基苯基苯甲酮、草酰胺和羟基苯基-s-三嗪系列的 UV 吸收剂或光稳定剂。尤其适合的是选自下列的光稳定剂:所谓的空间位阻胺(HALS)例如 2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪或 2-羟基苯基-2H-苯并三唑型。2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪型光稳定剂的实例是专利文献中已知的,例如 US-A-4619956、EP-A-434608、US-A-5198498、US-A-5322868、US-A-5369140、US-A-5298067、WO-94/18278、EP-A-704437、GB-A-2 297091 或 WO-96/28431。

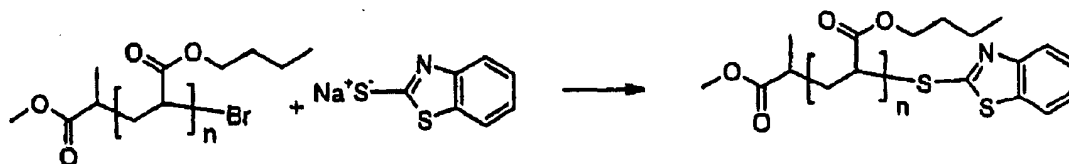
组合物可包含另外的添加剂,例如填充剂如碳酸钙、硅酸盐、玻璃或玻璃纤维材料、滑石、高岭土、云母、硫酸钡、金属氧化物和氢氧化物、碳黑、石墨、木粉以及其它天然产物的粉末或纤维材料、合成纤维、增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、助流剂、催化剂、光学增白剂、阻燃剂、抗静电剂和发泡剂。

组合物可含有上述常规添加剂以及聚合物或低聚物组分,其浓度为约 0.01-99.0%重量,优选 0.1-95%重量,尤其是 1.0-90.0%重量,更尤其是 5.0-80.0 %重量,按组合物的单体含量为 100%计。

本发明还涉及包含欲被稳定以抗氧化、热和/或光诱导的降解的聚合材料与至少一种聚合化合物(I)的组合物。

下列实施例举例说明本发明(h: 小时):

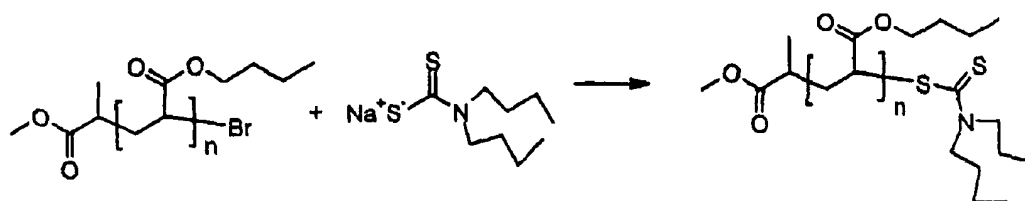
实施例 1



将 0.7 g (4 mmol) 2-巯基苯并噻唑和约 0.1 g 溴化四丁基铵(TBAB)加到 3.7 g (约 3.9 mmol) 溴封端的 ATRP 聚合物聚丙烯酸正丁酯^{*)}在 10 ml 甲苯中的溶液。加入 2 ml 2 M NaOH 后, 将该反应混合物在 70 °C 搅拌 1 小时。将溶剂蒸馏, 加入 50 ml 甲苯, 并再次蒸馏。在 70 °C 再加热 4 小时后, 将粗产物溶解在 50 ml 己烷中, 用 1 M NaOH 和水洗涤, 用 1 M HCl 酸化, 再用水洗涤($\rightarrow$ pH 5-6), 过滤, 减压浓缩(0.05 毫巴), 在 100 °C 干燥。获得了 3.7 g 澄清的黄色油状物; n_D^{20} 1.4911; 元素分析: 62.90% C, 8.69% H, 1.06% N, 5.00% S, 残余 Br < 30 ppm Br。

^{*)}低分子量聚丙烯酸正丁酯是依据 WO 00/18807 中描述的方法(例如实施例 2b), 通过 ATRP 制备的, 具有以下特殊数据: M_n : 960; PDI 1.20; n_D^{20} : ~6.2。

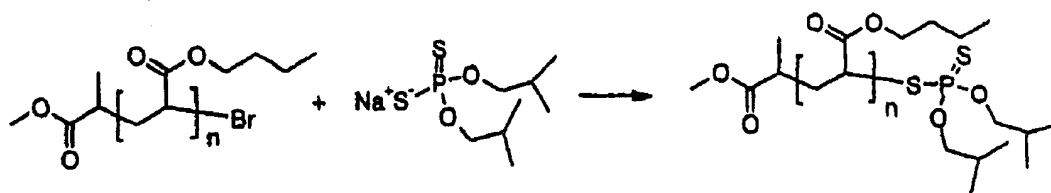
实施例 2



将 1.2 g (5 mmol) 二正丁基二硫代氨基甲酸钠在 10 ml 甲苯中的溶液加到 3.7 g (约 3.9 mmol) 在实施例 1 中使用的溴封端的 ATRP 聚合物聚丙烯酸正丁酯(WO00/18807, 实施例 2b)中。在 65 °C 搅拌 1 小时以及在 70 °C 搅拌 3 小时后, 减压除去溶剂, 将粗产物溶解在 30 ml 己烷中, 用 1 M HCl 酸化, 再用水洗涤($\rightarrow$ pH 5-6)。将该有机溶液过滤, 减压浓缩(0.05 毫巴), 在 100 °C 干燥。获得了 3.9 g 澄清的黄色油状物(产率为 95%); n_D^{20} : 1.4787; 元素分析: 63.08% C, 9.58% H,

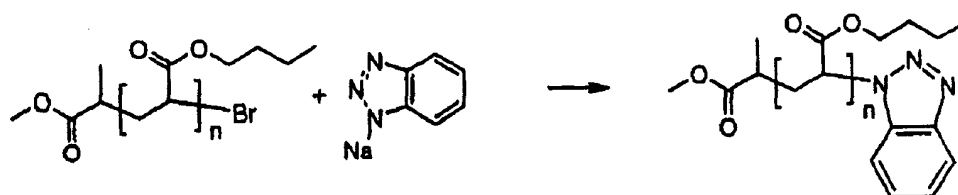
1.06% N, 4.92% S, 残余 Br < 30 ppm.

实施例 3



将 1.0 g (4 mmol) 蒸馏的二异丁基二硫代磷酸和约 0.1 g TBAB 加到 3.7 g (约 3.9 mmol) 在实施例 1 中使用的溴封端的 ATRP 聚合物聚丙烯酸正丁酯(W000/18807, 实施例 2b) 在 10 ml 甲苯内的溶液中。加入 2 ml 2N NaOH, 将该乳液在 60℃ 搅拌 2 小时。将溶剂减压蒸馏。将残余物在 70℃ 再搅拌 4 小时, 溶解在己烷中, 用水洗涤, 用 1M HCl 酸化, 再用水洗涤至中性, 过滤, 减压浓缩(0.05 毫巴), 在 100℃ 干燥。获得了 4.2 g 澄清的黄色油状物(产率为 95%); $n_{D,20}^0$: 1.4708; 元素分析: 60.30% C, 9.58% H, 2.16% P, 4.51% S, 残余 Br < 360 ppm.

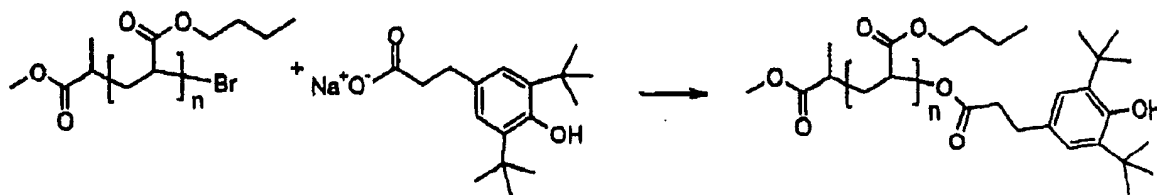
实施例 4



将 0.9 g (7.5 mmol) 苯并三唑和 0.1 g TBAB 加到 6.9 g (约 5.0 mmol) 溴封端的 ATRP 聚合物聚丙烯酸正丁酯¹⁾ 在 20 ml 甲苯内的溶液中。加入 3.8 ml 2 M NaOH 后, 将该反应混合物在 70℃ 搅拌 2 小时。将溶剂减压蒸馏。再加入 50 ml 甲苯后, 将溶剂再次蒸馏。在 70℃ 加热 3 小时后, 将粗产物溶解在 50 ml 己烷中, 用水洗涤, 过滤, 减压浓缩(约 0.05 毫巴), 在 100℃ 干燥。获得了 5.5 g 澄清的黄色油状物; $n_{D,20}^0$: 1.4759; 元素分析: 64.69% C, 8.99% H, 2.71% N, 仅残余 70 ppm Br.

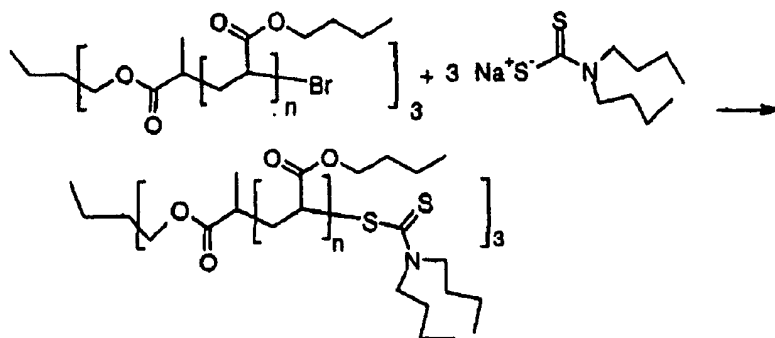
¹⁾ 低分子量聚丙烯酸正丁酯是依据 W0 00/18807 中描述的方法(例如实施例 2b), 通过 ATRP 制备的, 具有以下特殊数据: M_n : 1380; $n_{D,20}^0$: ~ 9.5.

实施例 5



将 2.1 g (7.5 mmol) 3-(2,6-二叔丁基-1-羟基苯基)-丙酸钠和 0.1 g TBAB 加到 6.9 g (约 5.0 mmol) 在实施例 4 中使用的溴封端的 ATRP 聚合物聚丙烯酸正丁酯(W000/18807, 实施例 2b)在 20 ml 甲苯内的溶液中。加入 5.1 ml 2N NaOH, 将该反应混合物在 70℃ 搅拌 1 小时。将溶剂减压蒸馏。再加入 50 ml 甲苯后, 将溶剂蒸馏, 加入 50 ml 甲苯和 10 ml 无水二甲基甲酰胺, 在约 80℃ 减压蒸馏 3.5 小时。将粗产物溶解在 50 ml 己烷中, 用水、1 N NaOH、1 N HCl 和盐水洗涤, 过滤, 减压浓缩(约 0.05 毫巴), 在 100℃ 干燥。获得了 5.2 g 澄清的黄色油状物; n_D^{20} : 1.4737; 元素分析: 66.28% C, 9.36% H, 残余 Br < 41 ppm.

实施例 6



将 3.3 g (13.5 mmol) 二正丁基二硫代氨基甲酸钠在 40 ml 甲苯中的溶液加到 7.1 g (约 3.0 mmol) 三溴封端的支化聚丙烯酸正丁酯 ATRP 聚合物¹⁾中。在 70℃ 搅拌 1 小时以及在 70℃ 将溶剂减压蒸馏 2 小时后, 用 100 ml 甲苯溶解粗产物, 用水洗涤, 用 1 M HCl 酸化, 用水洗涤(-> pH 5-6)。将该有机溶液过滤, 减压浓缩(约 0.05 毫巴), 在 100℃ 干燥。获得了 7.3 g 澄清的黄色油状物(产率为 90%); n_D^{20} : 1.4913; 元素分析: 61.74% C, 9.17% H, 1.49% N, 6.73% S, 残余 Br < 940 ppm Br.

¹⁾低分子量三溴封端的聚丙烯酸正丁酯是依据 W0 20/0043344 中描

述的方法(例如实施例 5a), 通过 ATRP 制备的, 具有以下特殊数据:
 M_n : 2380; $n \sim 4.9$.

实施例 7

抗磨试验: 为了测试作为抗磨添加剂的适合性, 使用 Shell 四球试验器实施标准方法 ASTM D-2783-81. 所用的基础油是 VG 46 矿物油, 向其中加入下表所示量的依据上述实施例的试验化合物.

运转 1 小时后, 以 1440 rpm 和 40 kg 的负荷测定平均磨损创痕直径 WSD (mm). 所得结果总结在下表中.

表

实施例化合物	添加量 [%重量]	<u>WSD [mm]</u>
基础油		0.82
1	1.0	0.47
2	1.0	0.48
3	1.0	0.52