(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119630768 A
(43)申请公布日 2025.03.14

(21)申请号 202380057590.9
(22)申请日 2023.08.01
(30)优先权数据
22189225.0 2022.08.08 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.02.05
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2023/071264 2023.08.01
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/033156 EN 2024.02.15
(71)申请人 赢创运营有限公司
地址 德国
(72)发明人 J·C·马克沃特 B·埃森博格 M·巴姆 D·扬森 S·黑尔弗
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
专利代理师 宓霞
(51)Int.Cl.
C10M 145/14(2006.01)

权利要求书2页 说明书25页

(54)发明名称

具有改进的低温性质的聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物

(57)摘要

本发明涉及包含限定量的(甲基)丙烯酸长链烷基酯的聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物、它们的制备、包含这样的聚合物的润滑剂组合物以及它们用于改进润滑剂组合物,尤其是发动机油(EO)组合物的增稠效率和低温性能的用途。

CN 119630768 A

1.聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物,其由以下单体组成:

(a)6重量%至12重量%的由(甲基)丙烯酸和羟基化氢化聚丁二烯形成的酯;

(b)0重量%至1重量%的甲基丙烯酸甲酯;

(c)45重量%至70重量%的甲基丙烯酸正丁酯;

(d)0重量%至20重量%的甲基丙烯酸C5-11烷基酯;

(e)0.2重量%至18重量%的甲基丙烯酸C12-15烷基酯,优选LMA;

(f)2重量%至19.8重量%的甲基丙烯酸C16-20烷基酯,优选SMA;和

(g)0重量%至1重量%的苯乙烯单体,

其中组分(e)和(f)的总和等于或小于20重量%。

2.根据权利要求1所述的聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物,其中重均分子量在100,000g/mol至1,000,000g/mol的范围内,更优选在300,000g/mol至900,000g/mol的范围内,尤其优选在500,000g/mol至900,000g/mol的范围内。

3.添加剂组合物,其包含:

(A)60重量%至80重量%的基础油,和

(B)20重量%至40重量%的聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物,其由以下单体组成:

(a)6重量%至12重量%的由(甲基)丙烯酸和羟基化氢化聚丁二烯形成的酯;

(b)0重量%至1重量%的甲基丙烯酸甲酯;

(c)45重量%至70重量%的甲基丙烯酸正丁酯;

(d)0重量%至20重量%的甲基丙烯酸C5-11烷基酯;

(e)0.2重量%至18重量%的甲基丙烯酸C12-15烷基酯,优选LMA;

(f)2重量%至19.8重量%的甲基丙烯酸C16-20烷基酯,优选SMA;和

(g)0重量%至1重量%的苯乙烯单体,

其中组分(e)和(f)的总和等于或小于20重量%。

4.根据权利要求3所述的添加剂组合物,其中所述组合物包含70重量%至75重量%的组分(A)和25重量%至30重量%的组分(B)。

5.润滑油组合物,其包含:

(A)75至99.5重量%的基础油;

(B)0.5至10重量%的聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物,其由以下单体组成:

(a)6重量%至12重量%的由(甲基)丙烯酸和羟基化氢化聚丁二烯形成的酯;

(b)0重量%至1重量%的甲基丙烯酸甲酯;

(c)45重量%至70重量%的甲基丙烯酸正丁酯;

(d)0重量%至20重量%的甲基丙烯酸C5-11烷基酯;

(e)0.2重量%至18重量%的甲基丙烯酸C12-15烷基酯,优选LMA;

(f)2重量%至19.8重量%的甲基丙烯酸C16-20烷基酯,优选SMA;和

(g)0重量%至1重量%的苯乙烯单体,

其中组分(e)和(f)的总和等于或小于20重量%,和

(C)0至15重量%的一种或多种附加添加剂。

6.根据权利要求5所述的润滑油组合物,其中所述一种或多种附加添加剂(C)选自常规VI改进剂、分散剂、消泡剂、清净剂、抗氧化剂、倾点下降剂、抗磨添加剂、极压添加剂、摩擦

改进剂、防腐蚀添加剂、染料及其混合物。

具有改进的低温性质的聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包含限定量的(甲基)丙烯酸长链烷基酯的聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物、它们的制备、包含这样的聚合物的润滑剂组合物以及它们用于改进润滑剂组合物,尤其是发动机油(EO)组合物的增稠效率和低温性能的用途。

背景技术

[0002] 聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物是本领域公知的高效VI改进剂。

[0003] US 5,565,130公开了梳形聚合物和它们作为粘度指数改进剂的用途。操作实施例包含10-80%的大分子单体和20-90%的(甲基)丙烯酸C1-10烷基酯,其表现出在119,000至325,000g/mol的范围内的分子量Mw。其中没有公开所提出的梳形聚合物对增稠效率和低温性能的效果。

[0004] WO 2007/003238 A1描述了基于聚烯烃基大分子单体,尤其是聚丁二烯基甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸C1-C10烷基酯的油溶性梳形聚合物。操作实施例包含37.2-53.3%的大分子单体、12.3-61%的(甲基)丙烯酸C1-4烷基酯和12-42.6%的苯乙烯。操作实施例的重均分子量Mw在79,000至402,000g/mol的范围内,并且D从3.7至16.6变化。该梳形聚合物可用作润滑剂油的添加剂以改进粘度指数和剪切稳定性。但是,其中没有公开所提出的梳形聚合物对增稠效率和低温性能的效果。

[0005] US2010/0190671公开了基于聚烯烃基大分子单体,尤其是聚丁二烯基甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸C1-C10烷基酯的梳形聚合物用于改进机动车辆的燃料消耗的用途。操作实施例的重均分子量Mw在191,000至374,000g/mol的范围内,并且D在3.5至4.5之间变化。但是,其中没有公开所提出的梳形聚合物对低温性能的效果。

[0006] WO 2018/041755 A1涉及所选择的梳形聚合物,其包含指定量的大分子单体和丙烯酸烷基酯。0.5重量%至11重量%的丙烯酸C4-18烷基酯的存在对包含这样的梳形聚合物的润滑组合物的Noack挥发性具有积极影响。但是,其中没有公开所提出的梳形聚合物对低温性能的效果。

[0007] WO 2019/012031涉及包含酰亚胺官能团的梳形聚合物和它们用于降低发动机油组合物的磨损和燃料消耗的用途。其中没有公开所提出的梳形聚合物对低温性能的效果。

[0008] EP 3 839 017 A1涉及包含至少21重量%的(烷基)丙烯酸C12-24烷基酯单体的聚(烷基)丙烯酸烷基酯梳形聚合物。但是,其中没有公开所提出的梳形聚合物对低温性能的效果。

[0009] 润滑油需要在操作温度下具有足够高的粘度,以防止机器或设备受到损坏。由于液体的粘度极大取决于温度,特别关注的是确保在最大高温下的最低限度的粘度。这些粘度通常被指定为例如在100℃下的最小运动粘度(KV100)和/或在150℃下的最小高温高剪切粘度(HTHS150)。

[0010] 尽管在大多数情况下理论上有可能通过简单地掺混较轻和较重的基础油来将润滑剂粘度调节至在高温下所需的最小值,但所得润滑剂不会确保设备在冷启动条件下的安

全和良好运行。

[0011] 矿物基础油含有一定量的链烷烃物类,其倾向于形成蜡晶体并在低温下沉淀。较重的基础油比较轻的油含有更多的蜡,并且蜡状基础油组分的高用量导致低温流动性太差。

[0012] 倾点下降剂(PPD)用于部分减轻由石蜡结晶引起的负面效应,但其单独使用通常不足以满足在低温和高温下的粘度要求。因此,经常通过添加粘度指数改进剂(VII)(也称为粘度改进剂(VM))来调节润滑剂的粘度。

[0013] 具有足够的低温流动性的较轻质基础油用VM增稠至所需的高温值。在高温下,聚合物分子展开,而它们的流体动力学体积增加,带来更大的增稠效果。在较低温度下,相同的聚合物链卷曲,以致增稠效果较小。这使得由润滑剂引起的寄生能量损失最小化,并且例如发动机效率更高,同时燃料消耗更低。

[0014] 在高温下,该润滑剂具有相应的粘度并形成较厚的油膜,从而提供更好的润滑性(=更低的摩擦)以及良好的磨损防护。但是,必须非常小心地选择合适的VM,因为其应该具有足够的剪切稳定性以承受机械应力。否则,这将导致不期望的粘度损失,并且再次导致润滑剂的粘度太低。除润滑剂中的其它添加剂之外,轻质基础油、较重质基础油、一种或多种PPD和VM的组合使用是本领域技术人员公知的。也是众所周知和公认的事实是,添加剂和组分的数量增加会增加所得润滑剂的成本。不仅是个体添加剂的简单组分成本相加,而且还导致掺混这些润滑剂的操作的高度复杂性,从而进一步增加成本。因此,每个润滑剂配方设计师都寻求最大限度地使用较重的基础油,同时最小化其它添加剂的使用。

发明内容

[0015] 本发明的一个目的是将粘度改进剂的性质与倾点下降剂的性质组合在一个分子中,同时保持粘度改进剂的所有希望的性质,如VI提升性质(对于高和低剪切粘度测量性能两者)、剪切稳定性和良好的低温性能。目标是配制满足一组苛刻的齿轮和发动机油粘度规格的高等级多用途润滑剂,其具有一系列矿物基础油和粘度改性剂,而不额外需要一种或多种PPD。

[0016] 现在令人惊讶地发现,包含一定量的(甲基)丙烯酸长链烷基酯的聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物导致润滑剂组合物,尤其是发动机油(EO)组合物的改进的低温性能。

[0017] 发明详述

[0018] 本发明的第一个目的涉及聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物,其包含以下单体:

[0019] (a)5重量%至15重量%的由(甲基)丙烯酸和羟基化氢化聚丁二烯形成的酯;

[0020] (b)0重量%至2重量%的甲基丙烯酸甲酯;

[0021] (c)45重量%至80重量%的甲基丙烯酸正丁酯;

[0022] (d)0重量%至20重量%的甲基丙烯酸C5-11烷基酯,优选甲基丙烯酸异癸酯;

[0023] (e)0.2重量%至18重量%的甲基丙烯酸C12-15烷基酯,优选甲基丙烯酸C12-14烷基酯;

[0024] (f)2重量%至19.8重量%的甲基丙烯酸C16-20烷基酯,优选甲基丙烯酸十八烷基酯;和

[0025] (g)0重量%至2重量%的苯乙烯单体,

[0026] 其中组分(e)和(f)的总和等于或小于20重量%。

[0027] 各组分(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)和(g)的含量基于聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物的总组成计。

[0028] 在一个特定实施方案中,组分(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)和(g)的比例合计为100重量%。

[0029] 本发明的进一步目的涉及聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物,其包含以下单体:

[0030] (a)6重量%至12重量%的由(甲基)丙烯酸和羟基化氢化聚丁二烯形成的酯;

[0031] (b)0重量%至1重量%的甲基丙烯酸甲酯;

[0032] (c)45重量%至70重量%的甲基丙烯酸正丁酯;

[0033] (d)0重量%至20重量%的甲基丙烯酸C5-11烷基酯;

[0034] (e)0.2重量%至18重量%的甲基丙烯酸C12-15烷基酯,优选LMA;

[0035] (f)2重量%至19.8重量%的甲基丙烯酸C16-20烷基酯,优选SMA;和

[0036] (g)0重量%至1重量%的苯乙烯单体,

[0037] 其中组分(e)和(f)的总和等于或小于20重量%。

[0038] 本发明的进一步目的涉及聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物,其由以下单体组成:

[0039] (a)9重量%至12重量%的由(甲基)丙烯酸和羟基化氢化聚丁二烯形成的酯;

[0040] (b)0重量%至1重量%的甲基丙烯酸甲酯;

[0041] (c)60重量%至70重量%的甲基丙烯酸正丁酯;

[0042] (d)0重量%至20重量%的甲基丙烯酸C5-11烷基酯;

[0043] (e)0.2重量%至18重量%的甲基丙烯酸C12-15烷基酯;

[0044] (f)2重量%至19.8重量%的甲基丙烯酸C16-20烷基酯;和

[0045] (g)0重量%至1重量%的苯乙烯单体,

[0046] 其中组分(e)和(f)的总和等于或小于20重量%。

[0047] 各组分(a)、(b)、(c)、(d)、(e)和(f)的含量基于聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物的总组成计。

[0048] 在一个特定实施方案中,组分(a)、(b)、(c)、(d)、(e)和(f)的比例合计为100重量%。

[0049] 根据本发明的聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物的重均分子量优选在100,000g/mol至1,000,000g/mol的范围内,更优选在300,000g/mol至900,000g/mol的范围内,尤其优选在500,000g/mol至900,000g/mol的范围内,并且根据本发明的聚(甲基)丙烯酸烷基酯基梳形聚合物的数均分子量优选在100,000g/mol至300,000g/mol的范围内,更优选在100,000g/mol至200,000g/mol的范围内,尤其优选在110,000g/mol至160,000g/mol的范围内。

[0050] 在本发明中,聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物包含第一聚合物(其也被称为骨架或主链)和许多附加聚合物(其被称为侧链并且共价键合至主链)。在此情况下,聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物的主链由互连的所提到的(甲基)丙烯酸酯的不饱和基团形成。(甲基)丙烯酸酯的酯基团、苯乙烯单体的苯基残基和附加的可自由基聚合的共聚单体的取代基形成聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物的侧链。

[0051] 术语“甲基丙烯酸酯”是指甲基丙烯酸的酯;术语“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸的酯和甲基丙烯酸的酯两者。

[0052] 根据本发明使用的羟基化氢化聚丁二烯具有4,000至6,000g/mol,优选4,500至5,000g/mol的数均摩尔质量Mn。由于它们的高摩尔质量,羟基化氢化聚丁二烯在本发明中也可被称为大分子醇。

[0053] 通过使用市售聚丁二烯标样的尺寸排阻色谱法测定数均摩尔质量Mn。根据DIN 55672-1,通过用THF作为洗脱剂的凝胶渗透色谱法进行测定。

[0054] 优选地,羟基化氢化聚丁二烯具有至少99％的氢化水平。可以对本发明的共聚物测定的氢化水平的替代量度是碘值。碘值是指可加成到100克共聚物上的碘的克数。优选地,本发明的共聚物具有不大于5克碘/100克共聚物的碘值。碘值根据DIN 53241-1:1995-05通过Wijs方法测定。

[0055] 优选的羟基化氢化聚丁二烯可以根据GB 2270317获得。

[0056] 一些羟基化氢化聚丁二烯也可购得。市售羟基化氢化聚丁二烯包括例如来自Cray Valley(巴黎)(Total(巴黎)的子公司)的OH官能化至大约98重量％的程度的氢化聚丁二烯(也称为烯烃共聚物OCP),其具有各自大约50％的1,2重复单元和1,4重复单元,Mn＝4200g/mol。

[0057] 优选的是单羟基化氢化聚丁二烯。更优选地,羟基化氢化聚丁二烯是羟乙基-或羟丙基-封端的氢化聚丁二烯。特别优选的是羟丙基封端的聚丁二烯。

[0058] 这些单羟基化氢化聚丁二烯可通过首先将丁二烯单体经阴离子聚合转化成聚丁二烯制备。随后,通过聚丁二烯单体与环氧乙烷或环氧丙烷的反应,可以制备羟基官能化的聚丁二烯。这种羟基化聚丁二烯可以在合适的过渡金属催化剂存在下氢化。

[0059] 由于它们的高摩尔质量,根据本发明使用的(甲基)丙烯酸和所述羟基化氢化聚丁二烯的酯在本发明中也被称为大分子单体。

[0060] 根据本发明使用的大分子单体可通过(甲基)丙烯酸烷基酯的酯交换制备。(甲基)丙烯酸烷基酯与羟基化氢化聚丁二烯的反应形成本发明的酯。优选使用(甲基)丙烯酸甲酯或(甲基)丙烯酸乙酯作为反应物。

[0061] 这种酯交换是众所周知的。例如,为此有可能使用多相催化剂体系,如氢氧化锂/氧化钙混合物(LiOH/CaO)、纯氢氧化锂(LiOH)、甲醇锂(LiOMe)或甲醇钠(NaOMe),或均相催化剂体系,如钛酸异丙酯(Ti(OiPr)4)或氧化二辛基锡(Sn(OCt)2O)。该反应是平衡反应。因此,通常例如通过蒸馏除去释放的低分子量醇。

[0062] 此外,可以通过例如由(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酐开始,优选在对甲苯磺酸或甲磺酸的酸性催化下的直接酯化,或由游离甲基丙烯酸通过DCC法(二环己基碳二亚胺)获得该大分子单体。

[0063] 此外,本发明羟基化氢化聚丁二烯可以通过与酰基氯,如(甲基)丙烯酰氯反应转化成酯。

[0064] 优选地,在本发明的酯的上文详述的制备中,使用阻聚剂,例如4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基自由基和/或氢醌单甲基醚。

[0065] 根据本发明使用的(甲基)丙烯酸C5-11烷基酯是丙烯酸或甲基丙烯酸与具有5至11个碳原子的醇的酯。术语“(甲基)丙烯酸C5-11烷基酯”包括特定长度的醇的单一丙烯酸或甲基丙烯酸酯,同样包括不同长度的醇的甲基丙烯酸酯的混合物。

[0066] 合适的(甲基)丙烯酸C5-11烷基酯包括例如(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己

酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯和(甲基)丙烯酸十一烷基酯。

[0067] 特别优选的(甲基)丙烯酸C5-11烷基酯是甲基丙烯酸异癸酯。

[0068] 根据本发明使用的(甲基)丙烯酸C12-15烷基酯是丙烯酸或甲基丙烯酸与具有12至15个碳原子的醇的酯。术语“(甲基)丙烯酸C12-15烷基酯”包括特定长度的醇的单一丙烯酸或甲基丙烯酸酯,同样包括不同长度的醇的甲基丙烯酸酯的混合物。

[0069] 合适的(甲基)丙烯酸C12-15烷基酯包括例如(甲基)丙烯酸5-甲基-十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸2-甲基十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸5-甲基十三烷基酯、甲基丙烯酸十四烷基酯和(甲基)丙烯酸十五烷基酯。

[0070] 特别优选的(甲基)丙烯酸C11-15烷基酯是直链C12-14醇混合物的甲基丙烯酸酯;最优选的是甲基丙烯酸C12-14烷基酯。

[0071] 根据本发明使用的(甲基)丙烯酸C16-20烷基酯是(甲基)丙烯酸与具有16至20个碳原子的直链或支链醇的酯。术语“(甲基)丙烯酸C16-20烷基酯”包括特定长度的醇的单一(甲基)丙烯酸酯,同样包括不同长度的醇的(甲基)丙烯酸酯的混合物。

[0072] 合适的(甲基)丙烯酸C16-20烷基酯包括例如(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)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯和(甲基)丙烯酸二十烷基酯。

[0073] 根据本发明的聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物可以通过自由基聚合和通过受控自由基聚合的相关方法,例如ATRP(=原子转移自由基聚合)或RAFT(=可逆加成断裂链转移)制备。

[0074] 标准自由基聚合尤其详述在Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry,第六版中。通常,聚合引发剂和任选的链转移剂用于此目的。

[0075] 可用的引发剂包括本技术领域中众所周知的偶氮引发剂,例如AIBN和1,1-偶氮双环己烷甲腈,以及过氧化合物,如过氧化甲乙酮、过氧化乙酰丙酮、过氧化二月桂酰、过-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化酮、过辛酸叔丁酯、过氧化甲基异丁基酮、过氧化环己酮、过氧化二苯甲酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、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、过氧化二异丙苯、1,1-双(叔丁基过氧)环己烷、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、过氧化氢异丙苯、叔丁基过氧化氢、过氧二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯、两种或更多种上述化合物与彼此的混合物,以及上述化合物与同样可形成自由基的未指明的化合物的混合物。合适的链转移剂尤其是油溶性硫醇,例如正十二烷基硫醇或2-巯基乙醇,或选自萜烯类的链转移剂,例如萜品油烯。

[0076] ATRP方法本身是已知的。据推测这是“活性”自由基聚合,但无意受到该机理的描述的限制。在这些方法中,使过渡金属化合物与具有可转移原子团的化合物反应。这涉及将可转移原子团转移到过渡金属化合物,由此将该金属氧化。这种反应形成自由基,其加成到烯属基团上。但是,原子团转移到过渡金属化合物是可逆的,因此该原子团被转移回到生长中的聚合物链,这导致形成受控聚合体系。相应地可以控制聚合物的形成、分子量和分子量分布。

[0077] 例如J-S.Wang等人,J.Am.Chem.Soc.,第117卷,第5614-5615页(1995),

Matyjaszewski,Macromolecules,第28卷,第7901-7910页(1995)描述了这种反应机制。此外,专利申请WO 96/30421、WO 97/47661、WO 97/18247、WO 98/40415和WO 99/10387公开了上述ATRP的变体。此外,本发明的聚合物也可以通过例如RAFT方法获得。这种方法详细描述在例如WO 98/01478和WO 2004/083169中。

[0078] 该聚合可以在标准压力、减压或升高的压力下进行。聚合温度也不是关键的。但是,通常,其在-20℃至200℃,优选50℃至150℃,更优选80℃至130℃的范围内。

[0079] 该聚合可以用或不用溶剂进行。术语“溶剂”在此应该广义理解。根据所用单体的极性选择溶剂,优选可以使用100N油、相对轻质瓦斯油和/或芳烃,例如甲苯或二甲苯。

[0080] 根据本发明的聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物可用于具有文献SAE J300中定义的粘度特性的所有常见等级的机油。

[0081] 本发明的第二个目的涉及一种添加剂组合物,其包含:

[0082] (A)60重量%至80重量%的基础油,和

[0083] (B)20重量%至40重量%的聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物,其包含以下单体:

[0084] (a)5重量%至15重量%的由(甲基)丙烯酸和羟基化氢化聚丁二烯形成的酯;

[0085] (b)0重量%至2重量%的甲基丙烯酸甲酯;

[0086] (c)45重量%至80重量%的甲基丙烯酸正丁酯;

[0087] (d)0重量%至20重量%的甲基丙烯酸C5-11烷基酯;

[0088] (e)0.2重量%至18重量%的甲基丙烯酸C12-15烷基酯;

[0089] (f)2重量%至19.8重量%的甲基丙烯酸C16-20烷基酯;和

[0090] (g)0重量%至2重量%的苯乙烯单体,

[0091] 其中组分(e)和(f)的总和等于或小于20重量%。

[0092] 本发明的进一步第二个目的涉及一种添加剂组合物,其包含:

[0093] (A)60重量%至80重量%的基础油,和

[0094] (B)20重量%至40重量%的聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物,其包含以下单体:

[0095] (a)6重量%至12重量%的由(甲基)丙烯酸和羟基化氢化聚丁二烯形成的酯;

[0096] (b)0重量%至1重量%的甲基丙烯酸甲酯;

[0097] (c)45重量%至70重量%的甲基丙烯酸正丁酯;

[0098] (d)0重量%至20重量%的甲基丙烯酸C5-11烷基酯;

[0099] (e)0.2重量%至18重量%的甲基丙烯酸C12-15烷基酯,优选LMA;

[0100] (f)2重量%至19.8重量%的甲基丙烯酸C16-20烷基酯,优选SMA;和

[0101] (g)0重量%至1重量%的苯乙烯单体,

[0102] 其中组分(e)和(f)的总和等于或小于20重量%。

[0103] 本发明的进一步第二个目的涉及一种添加剂组合物,其包含:

[0104] (A)60重量%至80重量%的基础油,和

[0105] (B)20重量%至40重量%的聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物,其由以下单体组成:

[0106] (a)9重量%至12重量%的由(甲基)丙烯酸和羟基化氢化聚丁二烯形成的酯;

[0107] (b)0重量%至1重量%的甲基丙烯酸甲酯;

[0108] (c)60重量%至70重量%的甲基丙烯酸正丁酯;

[0109] (d)0重量%至20重量%的甲基丙烯酸C5-11烷基酯;

[0110] (e)0.2重量%至18重量%的甲基丙烯酸C12-15烷基酯;

[0111] (f)2重量%至19.8重量%的甲基丙烯酸C16-20烷基酯;和

[0112] (g)0重量%至1重量%的苯乙烯单体。

[0113] 其中组分(e)和(f)的总和等于或小于20重量%。

[0114] 各组分(A)和(B)的含量基于添加剂组合物的总组成计。

[0115] 在一个特定实施方案中,组分(A)和(B)的比例合计为100重量%。

[0116] 各组分(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)和(g)的含量基于聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物的总组成计。

[0117] 在一个特定实施方案中,组分(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)和(g)的比例合计为100重量%。

[0118] 要用于添加剂组合物的基础油包含具有润滑粘性的油。这样的油包括天然和合成油、衍生自加氢裂化、氢化和加氢精制的油、未精制、精制、再精制的油或其混合物。

[0119] 基础油也可以如美国石油协会(American Petroleum Institute)(API)所规定的那样定义(参见“附录E-乘用车发动机油和柴油机油的API基础油互换准则(Appendix E-API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils)”的2008年4月版本,第1.3节副标题1.3.″基础油料类别(Base Stock Categories)″)。

[0120] API目前定义了五类润滑剂基础油料(API 1509,附录E-乘用车发动机油和柴油机油的API基础油互换准则,2011年9月)。第I、II和III类是通过它们所含的饱和物和硫的量以及通过它们的粘度指数分类的矿物油;第IV类是聚α烯烃;第V类是所有其它基础油料,包括例如酯油。可根据本发明使用的酯油优选选自Plastomoll DNA、DIOS及其混合物;DIOS是更优选的。下表显示这些API分类。

[0121]

类别	饱和物	硫含量	粘度指数(VI)
I	< 90%	> 0.03%	80-120
II	至少 90%	不大于 0.03%	80-120
III	至少 90%	不大于 0.03%	至少 120
IV	所有聚α烯烃(PAO)		
V	不包括在第I、II、III或IV类中的所有其它基础油料(例如酯油)		

[0122] 根据ASTM D445,用于制备根据本发明的添加剂组合物或润滑组合物的适当的非极性基础油在100℃下的运动粘度(KV_{100})优选在3mm^2/s至10mm^2/s的范围内,更优选在4mm^2/s至8mm^2/s的范围内。

[0123] 可根据本发明使用的另外的基础油是第II-III类费托衍生基础油。

[0124] 费托衍生基础油是本领域中已知的。术语“费托衍生”是指基础油是或衍生自费托工艺的合成产物。费托衍生基础油也可被称为GTL(天然气合成油)基础油。可方便地用作本发明的润滑组合物中的基础油的合适的费托衍生基础油是例如EP 0 776 959、EP 0 668 342、WO 97/21788、WO 00/15736、WO 00/14188、WO 00/14187、WO 00/14183、WO 00/14179、WO 00/08115、WO 99/41332、EP 1 029 029、WO 01/18156、WO 01/57166和WO 2013/189951

中公开的那些。

[0125] 尤其对于0W和5W发动机油配制剂,通常使用API第III类油。

[0126] 本发明的添加剂组合物优选包含基于添加剂组合物的总重量计70重量%至75重量%的基础油(组分(A))和25重量%至30重量%的聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物(组分(B))。

[0127] 本发明的第三个目的涉及一种润滑油组合物,其包含:

[0128] (A)75重量%至99.5重量%的基础油;

[0129] (B)0.5重量%至10重量%的聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物,其包含以下单体:

[0130] (a)5重量%至15重量%的由(甲基)丙烯酸和羟基化氢化聚丁二烯形成的酯;

[0131] (b)0重量%至2重量%的甲基丙烯酸甲酯;

[0132] (c)45重量%至80重量%的甲基丙烯酸正丁酯;

[0133] (d)0重量%至20重量%的甲基丙烯酸C5-11烷基酯;

[0134] (e)0.2重量%至18重量%的甲基丙烯酸C12-15烷基酯;

[0135] (f)2重量%至19.8重量%的甲基丙烯酸C16-20烷基酯;和

[0136] (g)0重量%至2重量%的苯乙烯单体,

[0137] 其中组分(e)和(f)的总和等于或小于20重量%;和

[0138] (C)0重量%至15重量%的一种或多种附加添加剂。

[0139] 本发明的进一步第三个目的涉及一种润滑油组合物,其包含:

[0140] (A)75重量%至99.5重量%的基础油;

[0141] (B)0.5重量%至10重量%的聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物,其包含以下单体:

[0142] (a)6重量%至12重量%的由(甲基)丙烯酸和羟基化氢化聚丁二烯形成的酯;

[0143] (b)0重量%至1重量%的甲基丙烯酸甲酯;

[0144] (c)45重量%至70重量%的甲基丙烯酸正丁酯;

[0145] (d)0重量%至20重量%的甲基丙烯酸C5-11烷基酯;

[0146] (e)0.2重量%至18重量%的甲基丙烯酸C12-15烷基酯;

[0147] (f)2重量%至19.8重量%的甲基丙烯酸C16-20烷基酯;和

[0148] (g)0重量%至1重量%的苯乙烯单体,

[0149] 其中组分(e)和(f)的总和等于或小于20重量%;和

[0150] (C)0重量%至15重量%的一种或多种附加添加剂。

[0151] 本发明的进一步第三个目的涉及一种润滑油组合物,其包含:

[0152] (A)75重量%至99.5重量%的基础油;

[0153] (B)0.5重量%至10重量%的聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物,其由以下单体组成:

[0154] (a)9重量%至12重量%的由(甲基)丙烯酸和羟基化氢化聚丁二烯形成的酯;

[0155] (b)0重量%至1重量%的甲基丙烯酸甲酯;

[0156] (c)60重量%至70重量%的甲基丙烯酸正丁酯;

[0157] (d)0重量%至20重量%的甲基丙烯酸C5-11烷基酯;

[0158] (e)0.2重量%至18重量%的甲基丙烯酸C12-15烷基酯;

[0159] (f)2重量%至19.8重量%的甲基丙烯酸C16-20烷基酯;和

[0160] (g)0重量%至1重量%的苯乙烯单体,

[0161] 其中组分(e)和(f)的总和等于或小于20重量%;和

[0162] (C)0重量%至15重量%的一种或多种附加添加剂。

[0163] 各组分(A)、(B)和(C)的含量基于润滑油组合物的总组成计。

[0164] 各组分(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)和(g)的含量基于聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物的总组成计。

[0165] 在一个特定实施方案中,组分(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)和(g)的比例合计为100重量%。

[0166] 根据本发明的润滑油组合物还可含有选自以下的附加添加剂作为组分(C):常规VI改进剂、分散剂、消泡剂、清净剂、抗氧化剂、倾点下降剂、抗磨添加剂、极压添加剂、摩擦改进剂、防腐蚀添加剂、染料及其混合物。

[0167] 常规VI改进剂包括氢化苯乙烯-二烯共聚物(HSD,US4116 917、US3772196和US4788316),尤其是基于丁二烯和异戊二烯,以及烯烃共聚物(OCP,K.Marsden:"Literature Review of OCP Viscosity Modifiers"(OCP粘度改进剂的文献综述),Lubrication Science 1(1988),265),尤其是聚(乙烯-共聚-丙烯)类型,其经常还可以以具有分散作用的N/O官能形式存在,或PAMA,其通常以具有有利的添加剂性质(增进剂)的N-官能形式作为分散剂、磨损防护添加剂和/或摩擦改进剂存在(**Röhm** and Haas的DE 1 520 696、RohMax Additives的WO 2006/007934)。

[0168] 用于润滑剂油,尤其是机油的VI改进剂和倾点改进剂的汇编详细描述在例如T.Mang,W.Dresel(编辑):"Lubricants and Lubrication"(润滑剂与润滑),Wiley-VCH,Weinheim 2001;R.M.Mortier,S.T.Orszulik(编辑):"Chemistry and Technology of Lubricants"(润滑剂的化学与技术),Blackie Academic&Professional,伦敦1992;或J.Bartz:"Additive für Schmierstoffe"(润滑剂的添加剂),Expert出版社,Renningen-Malmsheim 1994。

[0169] 适当的分散剂包括聚(异丁烯)衍生物,例如聚(异丁烯)琥珀酰亚胺(PIBSI),包括硼化PIBSI;以及具有N/O官能团的乙烯-丙烯低聚物。

[0170] 基于润滑油组合物的总量计,分散剂(包括硼化分散剂)优选以0至5重量%的量使用。

[0171] 合适的消泡剂是有机硅油、氟有机硅油、氟烷基醚等。

[0172] 基于润滑油组合物的总量计,消泡剂优选以0.005至0.1重量%的量使用。

[0173] 优选的清净剂包括含金属的化合物,例如苯氧化物;水杨酸盐;硫代膦酸盐,尤其是硫代焦膦酸盐、硫代膦酸盐和膦酸盐;磺酸盐和碳酸盐。作为金属,这些化合物可尤其含有钙、镁和钡。这些化合物可优选以中性或高碱性形式使用。

[0174] 基于润滑油组合物的总量计,清净剂优选以0.2至1重量%的量使用。

[0175] 合适的抗氧化剂包括例如酚基抗氧化剂和胺基抗氧化剂。

[0176] 酚基抗氧化剂包括例如3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯;4,4'-亚甲基双(2,6-二-叔丁基苯酚);4,4'-双(2,6-二-叔丁基苯酚);4,4'-双(2-甲基-6-叔丁基苯酚);2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚);2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚);4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚);4,4'-亚异丙基双(2,6-二-叔丁基苯酚);2,2'-亚

甲基双(4-甲基-6-壬基苯酚);2,2'-亚异丁基双(4,6-二甲基苯酚);2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚);2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚;2,6-二-叔丁基-4-乙基苯酚;2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚;2,6-二-叔戊基-对甲酚;2,6-二-叔丁基-4-(N,N'-二甲基氨基甲基苯酚);4,4'-硫代双(2-甲基-6-叔丁基苯酚);4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚);2,2'-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚);双(3-甲基-4-羟基-5-叔丁基苄基)硫醚;双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫醚;3-(4-羟基-3,5-二-叔丁基苯基)丙酸正辛基酯;3-(4-羟基-3,5-二-叔丁基苯基)丙酸正十八烷基酯;2,2'-硫代[二乙基-双-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]等。其中,尤其优选的是双酚基抗氧化剂和含酯基团的酚基抗氧化剂。

[0177] 胺基抗氧化剂包括例如单烷基二苯基胺,如单辛基二苯胺、单壬基二苯胺等;二烷基二苯基胺,如4,4'-二丁基二苯胺、4,4'-二戊基二苯胺、4,4'-二己基二苯胺、4,4'-二庚基二苯胺、4,4'-二辛基二苯胺、4,4'-二壬基二苯胺等;多烷基二苯胺,如四丁基二苯胺、四己基二苯胺、四辛基二苯胺、四壬基二苯胺等;萘胺,具体为α-萘胺、苯基-α-萘胺和其它烷基取代的苯基-α-萘胺,如丁基苯基-α-萘胺、戊基苯基-α-萘胺、己基苯基-α-萘胺、庚基苯基-α-萘胺、辛基苯基-α-萘胺、壬基苯基-α-萘胺等。其中,从其抗氧化效果的角度看,二苯胺比萘胺优选。

[0178] 合适的抗氧化剂可进一步选自含有硫和磷的化合物,例如金属二硫代磷酸盐,例如二硫代磷酸锌(ZnDTP)、"OOS三酯"=二硫代磷酸与来自烯烃、环戊二烯、降冰片二烯、α-蒎烯、聚丁烯、丙烯酸酯、马来酸酯(燃烧时无灰)的活化双键的反应产物;有机硫化合物,例如二烷基硫醚、二芳基硫醚、多硫化物、改性硫醇、噻吩衍生物、黄原酸酯、硫代甘醇、硫醛、含硫的羧酸;杂环硫/氮化合物,尤其是二烷基二巯基噻二唑、2-巯基苯并咪唑;双(二烷基二硫代氨基甲酸)锌和亚甲基双(二烷基二硫代氨基甲酸)锌;有机磷化合物,例如亚磷酸三芳基酯和亚磷酸三烷基酯;有机铜化合物和高碱性钙基和镁基苯氧化物和水杨酸盐。

[0179] 基于润滑油组合物的总量计,抗氧化剂以0至15重量%,优选0.1至10重量%,更优选0.5至5重量%的量使用。

[0180] 倾点下降剂包括乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯化石蜡-萘缩合物、氯化石蜡-酚缩合物、聚甲基丙烯酸酯、聚烷基苯乙烯等。优选的是具有5,000至50,000g/mol的质均分子量的聚甲基丙烯酸酯。

[0181] 基于润滑油组合物的总量计,倾点下降剂的量优选为0.1至5重量%。

[0182] 优选的抗磨和极压添加剂包括含硫化合物,如二硫代磷酸锌、二-C_{3-12}-烷基二硫代磷酸锌(ZnDTP)、磷酸锌、二硫代氨基甲酸锌、二硫代氨基甲酸钼、二硫代磷酸钼、二硫化物、硫化烯烃、硫化油和脂肪、硫化酯、硫代碳酸酯、硫代氨基甲酸酯、多硫化物等;含磷化合物,如亚磷酸酯、磷酸酯,例如磷酸三烷基酯、磷酸三芳基酯,例如磷酸三甲苯酯、胺中和的磷酸单烷基酯和磷酸二烷基酯、乙氧基化的磷酸单烷基酯和磷酸二烷基酯、膦酸酯、膦、这些化合物的胺盐或金属盐等;含硫和含磷的抗磨剂,如硫代亚磷酸酯、硫代磷酸酯、硫代膦酸酯、这些化合物的胺盐或金属盐等。

[0183] 基于润滑油组合物的总量计,抗磨剂可以以0至3重量%,优选0.1至1.5重量%,更优选0.5至0.9重量%的量存在。

[0184] 所用摩擦改进剂可包括机械活性化合物,例如二硫化钼、石墨(包括氟化石墨)、聚(三氟乙烯)、聚酰胺、聚酰亚胺;形成吸附层的化合物,例如长链羧酸、脂肪酸酯、醚、醇、胺、

酰胺、酰亚胺;通过摩擦化学反应形成层的化合物,例如饱和脂肪酸、磷酸和硫代磷酸酯、黄原酸酯、硫化脂肪酸;形成类似聚合物的层的化合物,例如乙氧基化二羧酸偏酯、邻苯二甲酸二烷基酯、甲基丙烯酸酯、不饱和脂肪酸、硫化烯烃或有机金属化合物,例如钼化合物(二硫代磷酸钼和二硫代氨基甲酸钼MoDTC)及其与ZnDTP的组合、含铜的有机化合物。

[0185] 基于润滑油组合物的总量计,摩擦改进剂可以以0至6重量%,优选0.05至4重量%,更优选0.1至2重量%的量使用。

[0186] 以上所列举的一些化合物可能实现多重功能。例如,ZnDTP主要是抗磨添加剂和极压添加剂,但也具有抗氧化剂和缓蚀剂(在此:金属钝化剂/减活剂)的特征。

[0187] 上文详述的添加剂尤其详细描述在T.Mang,W.Dresel(编辑):"Lubricants and Lubrication"(润滑剂与润滑),Wiley-VCH,Weinheim 2001;R.M.Mortier,S.T.Orszulik(编辑):"Chemistry and Technology of Lubricants"(润滑剂的化学与技术)中。

[0188] 优选地,基于润滑油组合物的总重量计,所述一种或多种添加剂(C)的总浓度为0.05重量%至15重量%,更优选3重量%至10重量%。

[0189] 通过以下非限制性实施例例示本发明。

具体实施方式

[0190] 实验部分

[0191] 缩写

[0192]	AMA	甲基丙烯酸烷基酯
[0193]	第II/III类油	KV100为1cSt的轻质工艺油
[0194]	BMA	甲基丙烯酸正丁酯
[0195]	C1 AMA	甲基丙烯酸C1-烷基酯=甲基丙烯酸甲酯(MMA)
[0196]	C4 AMA	甲基丙烯酸C4-烷基酯=甲基丙烯酸正丁酯(BMA)
[0197]	C12-15 AMA	甲基丙烯酸C12-15-烷基酯的混合物
[0198]	C16-18 AA	丙烯酸C16-18烷基酯的混合物
[0199]	100N油	KV100为4cSt的第II类基础油
[0200]	DDM	十二烷硫醇
[0201]	HTHS80	高温高剪切粘度@80℃,根据CEC L-036测量
[0202]	HTHS100	高温高剪切粘度@100℃,根据CEC L-036测量
[0203]	HTHS150	高温高剪切粘度@150℃,根据CEC L-036测量
[0204]	IDMA	包含至多15重量%的甲基丙烯酸C11烷基酯的甲基丙烯酸异癸酯
[0205]	KV	根据ASTM D445测量的运动粘度
[0206]	KV40	运动粘度@40℃,根据ISO 3104测量
[0207]	KV100	运动粘度@100℃,根据ISO 3104测量
[0208]	LMA	甲基丙烯酸月桂酯,73%C12、27%C14,都是直链的
[0209]	MM	大分子单体
[0210]	MMA	甲基丙烯酸甲酯
[0211]	M_n	数均分子量
[0212]	M_w	重均分子量

[0213] NB 3020 **Nexbase®**3020,来自Neste的第III类基础油,KV100为2.2cSt

[0214] NB 3043 **Nexbase®**3043,来自Neste的第III类基础油,KV100为4.3cSt

[0215] OLOA 9728X 用于PCMO的DI包,可购自Oronite

[0216] PCMO 乘用车发动机油

[0217] PDI 多分散性指数

[0218] SMA 甲基丙烯酸C16-20烷基酯,都是直链的

[0219] VI 粘度指数,根据ISO 2909测量

[0220] 试验方法

[0221] 表征根据本发明和对比例的聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物的分子量和PDI。

[0222] 分子量通过使用市售聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)标样的尺寸排阻色谱法(SEC)测定。用THF作为洗脱剂(流量:1mL/min;注入体积:100μl)通过凝胶渗透色谱法进行测定。

[0223] 柱:5个SDV柱8×300mm或8×50mm(位于Mainz的公司PSS)

[0224] 1个溶剂峰分离柱8×100mm(公司Shodex)

[0225]

编号	类型		尺寸	序号.
前置柱	SDV	10μ	8 × 50 mm	91121224
1	SDV LXL	10μ	8 × 300 mm	6013101
2	SDV LinL	10μ	8 × 300 mm	6082302
3	SDV 100Å	10μ	8 × 300 mm	0071401
4	SDV 100Å	10μ	8 × 300 mm	0070508
5	KF-800D		8 × 100 mm	2007012

[0226] 仪器:Agilent 1100系列 泵G1310A

[0227] PSS SECcurity 在线脱气装置409-0024

[0228] Agilent 1260系列 自动进样器G1329B

[0229] Agilent 1260 系列 UV检测器G1314B

[0230] Agilent 1100 系列 RI检测器G1362A

[0231] Agilent 1100 系列 控制模块G1323B

[0232] Techlab 柱烘箱K-5

[0233] 烘箱:温度35℃

[0234] 洗脱剂:四氢呋喃

[0235] 将洗脱剂连续蒸馏并通过泵循环

[0236] 流量:1ml/min

[0237] 注入体积:100μl

[0238] 检测:RI:温度35℃

[0239] UV:波长239nm

[0240] 延迟体积:0.175ml(在UV信号和RI信号之间)

[0241] 软件:PSS WinGPC-Software

[0242] 样品溶液浓度:2g/L(Mw>106:1g/L...0.5g/L)

[0243] 标样:PMMA(例如PSS(Mainz)或Polymer Laboratories)

[0244] 标准溶液浓度:1g/l(对于Mw>106:0.5g/l,Mw>2*106:0.25g/l)(窄分布)

[0245] 内标:1,2-二氯苯→0.2μL至99.8μL样品

[0246] 表征包括根据本发明和对比例的聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物的润滑油组合物的根据ASTM D445在40℃(KV40)和100℃(KV100)下的运动粘度、根据ASTM D 2270的粘度指数(VI)和根据ASTM D-5950的倾点。

[0247] 对它们进一步表征它们的根据DIN 51398在-40℃下的布鲁克菲尔德粘度、根据ASTM D 5293在-30℃下的CCS(冷启动模拟器)表观粘度和根据ASTM D-4684(微型旋转粘度计-MRV-TP1)在-35℃下的屈服应力。

[0248] 为了表明润滑油组合物的剪切稳定性,基于根据ASTM D-445/CEC L-45-A-99(″Kegelrollenlager(圆锥滚子轴承)″-KRL,在60℃下20小时,5kN,1475+/-25rpm)测得的数据,根据ASTM D 6022-01(永久剪切稳定性指数的计算的标准实践(Standard Practice for Calculation of Permanent Shear Stability Index)计算PSSI(永久剪切稳定性指数)。

[0249] 进一步根据ASTM D-445/CEC-L-14(Bosch喷油器,30个循环)测量润滑油组合物的剪切稳定性,并且根据ASTM D 6022-01(永久剪切稳定性指数的计算的标准实践)计算PSSI。

[0250] 羟基化氢化聚丁二烯的合成

[0251] 制备的大分子醇是具有平均摩尔质量M_n=4750g/mol的羟丙基封端的氢化聚丁二烯。

[0252] 通过1,3-丁二烯用丁基锂在20-45℃下的阴离子聚合来合成大分子醇。在达到所需聚合度后,通过加入环氧丙烷终止反应,并通过用甲醇进行沉淀除去锂。随后,将该聚合物在氢气气氛下,在贵金属催化剂存在下,在最高至140℃和200巴的压力下氢化。在氢化结束后,除去贵金属催化剂,并在减压下抽出有机溶剂。最后,使用基础油NB 3020稀释至70重量%的聚合物含量。

[0253] 该大分子醇的乙烯基含量为61%,氢化水平>99%且OH官能度>98%。这些值通过1H-NMR(核磁共振波谱学)测定。

[0254] 大分子单体(MM)的合成

[0255] 在配备军刀式搅拌器、进气管、带有控制器的热电偶、加热罩、具有3mm金属丝螺旋线无规填料的柱、蒸气分配器、顶部温度计、回流冷凝器和基底冷却器的2升搅拌装置中,通过在60℃下搅拌而将1000克上述大分子醇溶解在450克甲基丙烯酸甲酯(MMA)中。向该溶液中加入20ppm的2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基和200ppm的氢醌单甲基醚。在使空气通过以便稳定化的同时加热至MMA回流(底部温度大约110℃)之后,蒸馏出大约20克MMA以共沸干燥。在冷却至95℃后,加入0.30克$LiOCH_3$,并将该混合物加热回至回流。在大约1小时的反应时间后,由于甲醇形成,顶部温度降至~64℃。不断蒸馏出形成的甲醇/MMA共沸物,直至再次建立大约100℃的恒定顶部温度。在这一温度下,使该混合物再反应1小时。为了进一步后处理,在减压下抽出大部分MMA。通过压滤(Seitz T1000深度过滤器)除去不溶性催化剂残余物。将“夹带”到下文进一步描述的共聚物合成中的NB 3020的含量相应地考虑在内。

[0256] 实施例1的合成

[0257] 将62.70克NB3043、26.00克第II/III类油、28.40克MM(在Nexbase3020中70％)、7.00克LMA、8.70克SMA、0.10克苯乙烯、61.20克BMA和0.30克MMA置于配备有搅拌器、温度传感器和氮气管以及回流冷凝器的4颈玻璃烧瓶中。将烧瓶用氮气吹扫并加热至90℃。此后,加入1.16克10％的过氧-2-乙基已酸叔丁酯在NB3043中的溶液以启动该反应,并经180分钟的时间加入由0.10克MM(在NB 3020中70％)、7.00克LMA、8.80克SMA、0.20克苯乙烯、61.20克BMA、0.6克MMA、57.0克NB3043和20.8克第II/III类油组成的混合物。同时,经240分钟的时间加入0.27克过氧-2-乙基已酸叔丁酯和2.45克NB3043的第二混合物。

[0258] 在反应开始后240分钟,经120分钟的时间加入另外87.5克NB3043。同时,经180分钟的时间加入0.35克过氧-2-乙基已酸叔丁酯和3.15克NB3043的混合物。在第二次进料开始后60分钟,将1.10克LMA和2.57克SMA的混合物添加到尾料(heel)中以帮助减少BMA残余物。

[0259] 将混合物在90℃下搅拌过夜。第二天,将256.90克NB3043添加到烧瓶中并在90℃下搅拌大约90分钟,然后将该批料转移到玻璃瓶中。

[0260] 实施例2的合成

[0261] 将62.70克NB3043、26.00克第II/III类油、28.40克MM(在Nexbase3020中70％)、15.70克SMA、0.10克苯乙烯、61.20克BMA和0.30克MMA置于配备有搅拌器、温度传感器和氮气管以及回流冷凝器的4颈玻璃烧瓶中。将烧瓶用氮气吹扫并加热至90℃。此后,加入1.16克10％过氧-2-乙基已酸叔丁酯在NB3043中的溶液以启动该反应,并经180分钟的时间加入由0.10克MM(在NB 3020中70％)、15.80克SMA、0.20克苯乙烯、61.20克BMA、0.60克MMA、57.00克NB3043和20.80克第II/III类油组成的混合物。同时,经240分钟的时间加入0.27克过氧-2-乙基已酸叔丁酯和2.45克NB3043的第二混合物。

[0262] 在反应开始后240分钟,经120分钟的时间加入另外87.50克NB3043。同时,经180分钟的时间加入0.35克过氧-2-乙基已酸叔丁酯和3.15克NB3043的混合物。在第二次进料开始后60分钟,将1.10克LMA和2.60克SMA的混合物添加到尾料中以帮助减少BMA残余物。

[0263] 将混合物在90℃下搅拌过夜。第二天,将256.90克NB3043添加到烧瓶中并在90℃下搅拌大约90分钟,然后将该批料转移到玻璃瓶中。

[0264] 实施例3的合成

[0265] 将62.60克NB3043、26.00克第II/III类油、29.00克MM(在Nexbase3020中70％)、11.30克LMA、4.80克SMA、0.10克苯乙烯、60.60克BMA和0.30克MMA置于配备有搅拌器、温度传感器和氮气管以及回流冷凝器的4颈玻璃烧瓶中。将烧瓶用氮气吹扫并加热至90℃。此后,加入1.17克10％的过氧-2-乙基已酸叔丁酯在NB3043中的溶液以启动该反应,并经180分钟的时间加入由0.10克MM(在NB 3020中70％)、11.30克LMA、4.80克SMA、0.20克苯乙烯、60.60克BMA、0.60克MMA、56.90克NB3043和20.80克第II/III类油组成的混合物。同时,经240分钟的时间加入0.27克过氧-2-乙基已酸叔丁酯和2.45克NB3043的第二混合物。

[0266] 在反应开始后240分钟,经120分钟的时间加入另外87.50克NB3043。同时,经180分钟的时间加入0.35克过氧-2-乙基已酸叔丁酯和3.15克NB3043的混合物。在第二次进料开始后60分钟,将1.10克LMA和2.60克SMA的混合物添加到尾料中以帮助减少BMA残余物。

[0267] 将混合物在90℃下搅拌过夜。第二天,将256.90克NB3043添加到烧瓶中并在90℃

下搅拌大约90分钟,然后将该批料转移到玻璃瓶中。

[0268] 实施例4的合成

[0269] 将64.20克NB3043、26.00克第II/III类油、23.30克MM(在Nexbase3020中70％)、9.09克IDMA、16.40克SMA、0.10克苯乙烯、55.10克BMA和0.20克MMA置于配备有搅拌器、温度传感器和氮气管以及回流冷凝器的4颈玻璃烧瓶中。将烧瓶用氮气吹扫并加热至90℃。此后,加入1.15克10％的过氧-2-乙基己酸叔丁酯在NB3043中的溶液以启动该反应,并经180分钟的时间加入由0.10克MM(在NB 3020中70％)、8.92克IDMA、16.10克SMA、0.20克苯乙烯、54.10克BMA、0.20克MMA、58.30克NB3043和21.30克第II/III类油组成的混合物。同时,经240分钟的时间加入0.28克过氧-2-乙基己酸叔丁酯和2.51克NB3043的第二混合物。

[0270] 在反应开始后240分钟,经120分钟的时间加入另外88.40克NB3043。同时,经180分钟的时间加入0.35克过氧-2-乙基己酸叔丁酯和3.15克NB3043的混合物。在第二次进料开始后60分钟,将1.10克LMA和2.60克SMA的混合物添加到尾料中以帮助减少BMA残余物。

[0271] 将混合物在90℃下搅拌过夜。第二天,将259.50克NB3043添加到烧瓶中并在90℃下搅拌大约90分钟,然后将该批料转移到玻璃瓶中。

[0272] 实施例5的合成

[0273] 将62.70克NB3043、26.00克第II/III类油、28.40克MM(在Nexbase3020中70％)、12.70克LMA、3.10克SMA、0.10克苯乙烯、61.20克BMA和0.30克MMA置于配备有搅拌器、温度传感器和氮气管以及回流冷凝器的4颈玻璃烧瓶中。将烧瓶用氮气吹扫并加热至90℃。此后,加入1.16克10％的过氧-2-乙基己酸叔丁酯在NB3043中的溶液以启动该反应,并经180分钟的时间加入由0.10克MM(在NB 3020中70％)、12.70克LMA、3.10克SMA、0.20克苯乙烯、61.20克BMA、0.60克MMA、57.00克NB3043和20.80克第II/III类油组成的混合物。同时,经240分钟的时间加入0.27克过氧-2-乙基己酸叔丁酯和2.45克NB3043的第二混合物。

[0274] 在反应开始后240分钟,经120分钟的时间加入另外87.50克NB3043。同时,经180分钟的时间加入0.35克过氧-2-乙基己酸叔丁酯和3.15克NB3043的混合物。在第二次进料开始后60分钟,将1.10克LMA和2.60克SMA的混合物添加到尾料中以帮助减少BMA残余物。

[0275] 将混合物在90℃下搅拌过夜。第二天,将256.90克NB3043添加到烧瓶中并在90℃下搅拌大约90分钟,然后将该批料转移到玻璃瓶中。

[0276] 实施例6的合成(对比)

[0277] 将62.70克NB3043、25.90克第II/III类油、27.90克MM(在Nexbase3020中70％)、1.20克LMA、22.00克SMA、0.10克苯乙烯、54.00克BMA和0.30克MMA置于配备有搅拌器、温度传感器和氮气管以及回流冷凝器的4颈玻璃烧瓶中。将烧瓶用氮气吹扫并加热至90℃。此后,加入1.16克10％的过氧-2-乙基己酸叔丁酯在NB3043中的溶液以启动该反应并经180分钟的时间加入由0.10克MM(在NB 3020中70％)、1.20克LMA、22.00克SMA、0.20克苯乙烯、54.00克BMA、0.6克MMA、57.1克NB3043和20.8克第II/III类油组成的混合物。同时,经240分钟的时间加入0.27克过氧-2-乙基己酸叔丁酯和2.46克NB3043的第二混合物。

[0278] 在反应开始后240分钟,经120分钟的时间加入另外87.5克NB3043。同时,经180分钟的时间加入0.35克过氧-2-乙基己酸叔丁酯和3.15克NB3043的混合物。

[0279] 将混合物在90℃下搅拌过夜。第二天,将256.90克NB3043添加到烧瓶中并在90℃下搅拌大约90分钟,然后将该批料转移到玻璃瓶中。

[0280] 实施例7的合成(对比)

[0281] 将62.70克NB3043、25.90克第II/III类油、27.90克MM(在Nexbase3020中70％)、8.58克IDMA、1.20克LMA、22.00克SMA、0.20克苯乙烯、45.40克BMA和0.20克MMA置于配备有搅拌器、温度传感器和氮气管以及回流冷凝器的4颈玻璃烧瓶中。将烧瓶用氮气吹扫并加热至90℃。此后,加入1.16克10％的过氧-2-乙基已酸叔丁酯在NB3043中的溶液以启动该反应,并经180分钟的时间加入由0.10克MM(在NB 3020中70％)、8.58克IDMA、1.20克LMA、22.00克SMA、0.20克苯乙烯、45.40克BMA、0.60克MMA、57.10克NB3043和20.80克第II/III类油组成的混合物。同时,经240分钟的时间加入0.27克过氧-2-乙基已酸叔丁酯和2.46克NB3043的第二混合物。

[0282] 在反应开始后240分钟,经120分钟的时间加入另外87.50克NB3043。同时,经180分钟的时间加入0.35克过氧-2-乙基已酸叔丁酯和3.15克NB3043的混合物。

[0283] 将混合物在90℃下搅拌过夜。第二天,将256.90克NB3043添加到烧瓶中并在90℃下搅拌大约90分钟,然后将该批料转移到玻璃瓶中。

[0284] 实施例8的合成(对比)

[0285] 将62.70克NB3043、25.90克第II/III类油、27.90克MM(在Nexbase3020中70％)、12.87克IDMA、1.20克LMA、22.00克SMA、0.10克苯乙烯、41.10克BMA和0.20克MMA置于配备有搅拌器、温度传感器和氮气管以及回流冷凝器的4颈玻璃烧瓶中。将烧瓶用氮气吹扫并加热至90℃。此后,加入1.16克10％的过氧-2-乙基已酸叔丁酯在NB3043中的溶液以启动该反应,并经180分钟的时间加入由0.10克MM(在NB 3020中70％)、12.87克IDMA、1.20克LMA、22.00克SMA、0.20克苯乙烯、41.10克BMA、0.60克MMA、57.10克NB3043和20.90克第II/III类油组成的混合物。同时,经240分钟的时间加入0.27克过氧-2-乙基已酸叔丁酯和2.46克NB3043的第二混合物。

[0286] 在反应开始后240分钟,经120分钟的时间加入另外87.50克NB3043。同时,经180分钟的时间加入0.35克过氧-2-乙基已酸叔丁酯和3.15克NB3043的混合物。

[0287] 将混合物在90℃下搅拌过夜。第二天,将256.90克NB3043添加到烧瓶中并在90℃下搅拌大约90分钟,然后将该批料转移到玻璃瓶中。

[0288] 实施例9的合成(对比)

[0289] 将65.30克NB3043、26.90克第II/III类油、27.90克MM(在Nexbase3020中70％)、13.60克LMA、7.00克C16-18 AA、0.10克苯乙烯、60.00克BMA和0.30克MMA置于配备有搅拌器、温度传感器和氮气管以及回流冷凝器的4颈玻璃烧瓶中。将烧瓶用氮气吹扫并加热至90℃。此后,加入1.20克10％的过氧-2-乙基已酸叔丁酯在NB3043中的溶液以启动该反应,并经180分钟的时间加入由0.10克MM(在NB 3020中70％)、13.60克LMA、0.20克苯乙烯、60.00克BMA、0.60克MMA、54.50克NB3043和19.90克第II/III类油组成的混合物。同时,经240分钟的时间加入0.26克过氧-2-乙基已酸叔丁酯和2.35克NB3043的第二混合物。

[0290] 在反应开始后240分钟,经120分钟的时间加入另外87.50克NB3043。同时,经180分钟的时间加入0.35克过氧-2-乙基已酸叔丁酯和3.15克NB3043的混合物。

[0291] 将混合物在90℃下搅拌过夜。第二天,将257.00克NB3043添加到烧瓶中并在90℃下搅拌大约90分钟,然后将该批料转移到玻璃瓶中。

[0292] 实施例10的合成

[0293] 将62.80克NB3043、26.00克第II/III类油、28.40克MM(在Nexbase3020中70％)、10.63克IDMA、10.10克LMA、7.40克SMA、0.10克苯乙烯、49.00克BMA和0.20克MMA置于配备有搅拌器、温度传感器和氮气管以及回流冷凝器的4颈玻璃烧瓶中。将烧瓶用氮气吹扫并加热至90℃。此后,加入1.95克10％的过氧-2-乙基已酸叔丁酯在NB3043中的溶液以启动该反应,并经180分钟的时间加入由0.10克MM(在NB 3020中70％)、10.63克IDMA、10.10克LMA、7.40克SMA、0.30克苯乙烯、49.00克BMA、0.20克MMA、在1.40克NB3043中的0.16克过氧-2-乙基已酸叔丁酯、56.90克NB3043和20.80克第II/III类油组成的混合物。

[0294] 在反应开始后240分钟,经180分钟的时间加入另外87.50克NB3043与在3.15克NB3043中的0.35克过氧-2-乙基已酸叔丁酯。在加入后120分钟,加入0.35克过氧-2-乙基已酸叔丁酯。

[0295] 将混合物在90℃下搅拌过夜。第二天,将256.20克NB3043添加到烧瓶中并在90℃下搅拌大约90分钟,然后将该批料转移到玻璃瓶中。

[0296] 实施例11的合成

[0297] 将63.20克NB3043、25.00克第II/III类油、17.40克MM(在Nexbase3020中70％)、10.11克IDMA、5.30克LMA、12.20克SMA、0.10克苯乙烯、53.40克BMA和0.20克MMA置于配备有搅拌器、温度传感器和氮气管以及回流冷凝器的4颈玻璃烧瓶中。将烧瓶用氮气吹扫并加热至90℃。此后,加入1.87克10％的过氧-2-乙基已酸叔丁酯在NB3043中的溶液以启动该反应,并经180分钟的时间加入由0.10克MM(在NB 3020中70％)、10.11克IDMA、5.30克LMA、12.30克SMA、0.30克苯乙烯、53.40克BMA、0.20克MMA、在1.47克NB3043中的0.16克过氧-2-乙基已酸叔丁酯、59.70克NB3043和21.80克第II/III类油组成的混合物。

[0298] 在反应开始后240分钟,经180分钟的时间加入另外87.50克NB3043与在3.15克NB3043中的0.35克过氧-2-乙基已酸叔丁酯。在加入后120分钟,加入0.35克过氧-2-乙基已酸叔丁酯。

[0299] 将混合物在90℃下搅拌过夜。第二天,将256.20克NB3043添加到烧瓶中并在90℃下搅拌大约90分钟,然后将该批料转移到玻璃瓶中。

[0300] 实施例12的合成

[0301] 将47.80克NB3043、40.30克第II/III类油、17.40克MM(在Nexbase3020中70％)、21.87克IDMA、5.30克LMA、12.20克SMA、0.10克苯乙烯、53.40克BMA和0.20克MMA置于配备有搅拌器、温度传感器和氮气管以及回流冷凝器的4颈玻璃烧瓶中。将烧瓶用氮气吹扫并加热至90℃。此后,加入1.87克10％的过氧-2-乙基已酸叔丁酯在NB3043中的溶液以启动该反应,并经180分钟的时间加入由0.10克MM(在NB 3020中70％)、10.11克IDMA、5.30克LMA、12.30克SMA、0.30克苯乙烯、53.40克BMA、0.20克MMA、在1.47克NB3043中的0.16克过氧-2-乙基已酸叔丁酯、59.70克NB3043和21.80克第II/III类油组成的混合物。

[0302] 在反应开始后240分钟,经180分钟的时间加入另外87.50克NB3043与在3.15克NB3043中的0.35克过氧-2-乙基已酸叔丁酯。在加入后120分钟,加入0.35克过氧-2-乙基已酸叔丁酯。

[0303] 将混合物在90℃下搅拌过夜。第二天,将256.20克NB3043添加到烧瓶中并在90℃下搅拌大约90分钟,然后将该批料转移到玻璃瓶中。

[0304] 实施例13的合成

[0305] 将61.39克NB3043、25.46克第II/III类油、22.41克MM(在Nexbase3020中70％)、0.17克LMA、17.32克SMA、7.33克IDMA、0.12克苯乙烯、53.03克BMA和0.15克MMA置于配备有搅拌器、温度传感器和氮气管以及回流冷凝器的4颈玻璃烧瓶中。将烧瓶用氮气吹扫并加热至90℃。此后,加入1.00克10％的过氧-2-乙基己酸叔丁酯在NB3043中的溶液以启动该反应,并经180分钟的时间加入由0.09克MM(在NB 3020中70％)、0.18克LMA、17.32克SMA、8.75克IDMA、0.23克苯乙烯、53.03克BMA、0.19克MMA、55.91克NB3043和21.34克第II/III类油组成的混合物。同时,经240分钟的时间加入0.28克过氧-2-乙基己酸叔丁酯和2.51克NB3043的第二混合物。

[0306] 在反应开始后240分钟,经90分钟的时间加入另外86.83克NB3043与0.35克过氧-2-乙基己酸叔丁酯。

[0307] 将混合物在90℃下搅拌过夜。第二天,将260.49克NB3043添加到烧瓶中并在90℃下搅拌大约90分钟,然后将该批料转移到玻璃瓶中。

[0308] 实施例14的合成

[0309] 将61.39克NB3043、25.46克第II/III类油、22.42克MM(在Nexbase3020中70％)、0.17克LMA、17.32克SMA、10.99克IDMA、0.12克苯乙烯、48.64克BMA和0.15克MMA置于配备有搅拌器、温度传感器和氮气管以及回流冷凝器的4颈玻璃烧瓶中。将烧瓶用氮气吹扫并加热至90℃。此后,加入1.00克10％的过氧-2-乙基己酸叔丁酯在NB3043中的溶液以启动该反应,并经180分钟的时间加入由0.07克MM(在NB 3020中70％)、0.18克LMA、17.33克SMA、13.13克IDMA、0.23克苯乙烯、48.66克BMA、0.19克MMA、55.91克NB3043和21.34克第II/III类油组成的混合物。同时,经240分钟的时间加入0.28克过氧-2-乙基己酸叔丁酯和2.51克NB3043的第二混合物。

[0310] 在反应开始后240分钟,经90分钟的时间加入另外86.85克NB3043与0.35克过氧-2-乙基己酸叔丁酯。

[0311] 将混合物在90℃下搅拌过夜。第二天,将259.95克NB3043添加到烧瓶中并在90℃下搅拌大约90分钟,然后将该批料转移到玻璃瓶中。

[0312] 实施例15的合成

[0313] 将61.39克NB3043、25.46克第II/III类油、22.41克MM(在Nexbase3020中70％)、5.25克LMA、12.25克SMA、7.33克IDMA、0.12克苯乙烯、53.03克BMA和0.15克MMA置于配备有搅拌器、温度传感器和氮气管以及回流冷凝器的4颈玻璃烧瓶中。将烧瓶用氮气吹扫并加热至90℃。此后,加入1.00克10％的过氧-2-乙基己酸叔丁酯在NB3043中的溶液以启动该反应,并经180分钟的时间加入由0.09克MM(在NB 3020中70％)、5.25克LMA、12.25克SMA、8.75克IDMA、0.23克苯乙烯、53.03克BMA、0.19克MMA、55.91克NB3043和21.34克第II/III类油组成的混合物。同时,经240分钟的时间加入0.28克过氧-2-乙基己酸叔丁酯和2.51克NB3043的第二混合物。

[0314] 在反应开始后240分钟,经90分钟的时间加入另外86.83克NB3043与0.35克过氧-2-乙基己酸叔丁酯。

[0315] 将混合物在90℃下搅拌过夜。第二天,将260.49克NB3043添加到烧瓶中并在90℃下搅拌大约90分钟,然后将该批料转移到玻璃瓶中。

[0316] 实施例16的合成

[0317] 将61.39克NB3043、25.46克第II/III类油、22.42克MM(在Nexbase3020中70％)、5.25克LMA、12.25克SMA、10.99克IDMA、0.12克苯乙烯、48.64克BMA和0.15克MMA置于配备有搅拌器、温度传感器和氮气管以及回流冷凝器的4颈玻璃烧瓶中。将烧瓶用氮气吹扫并加热至90℃。此后,加入1.00克10％的过氧-2-乙基己酸叔丁酯在NB3043中的溶液以启动该反应,并经180分钟的时间加入由0.07克MM(在NB 3020中70％)、5.25克LMA、12.25克SMA、13.13克IDMA、0.23克苯乙烯、48.66克BMA、0.19克MMA、55.91克NB3043和21.34克第II/III类油组成的混合物。同时,经240分钟的时间加入0.28克过氧-2-乙基己酸叔丁酯和2.51克NB3043的第二混合物。

[0318] 在反应开始后240分钟,经90分钟的时间加入另外86.65克NB3043与0.35克过氧-2-乙基己酸叔丁酯。

[0319] 将混合物在90℃下搅拌过夜。第二天,将259.95克NB3043添加到烧瓶中并在90℃下搅拌大约90分钟,然后将该批料转移到玻璃瓶中。

[0320] 实施例17的合成

[0321] 86.89克100N油、22.41克MM(在Nexbase 3020中70％)、0.17克LMA、17.32克SMA、1.67克IDMA、0.12克苯乙烯、60.12克BMA和0.15克MMA置于配备有搅拌器、温度传感器和氮气管以及回流冷凝器的4颈玻璃烧瓶中。将烧瓶用氮气吹扫并加热至90℃。此后,加入1.00克10％的过氧-2-乙基己酸叔丁酯在100N油中的溶液以启动该反应,并经180分钟的时间加入由0.09克MM(在NB 3020中70％)、0.18克LMA、17.32克SMA、1.66克IDMA、0.23克苯乙烯、60.12克BMA、0.19克MMA、77.25克100N油组成的混合物。同时,经240分钟的时间加入0.28克过氧-2-乙基己酸叔丁酯和2.51克NB3043的第二混合物。

[0322] 在反应开始后240分钟,经90分钟的时间加入另外87.20克100N油与0.35克过氧-2-乙基己酸叔丁酯。

[0323] 将混合物在90℃下搅拌过夜。第二天,将261.59克100N油添加到烧瓶中并在90℃下搅拌大约90分钟,然后将该批料转移到玻璃瓶中。

[0324] 实施例18的合成

[0325] 将86.89克100N油、24.94克MM(在Nexbase 3020中70％)、0.18克LMA、17.51克SMA、1.68克IDMA、0.13克苯乙烯、58.11克BMA和0.16克MMA置于配备有搅拌器、温度传感器和氮气管以及回流冷凝器的4颈玻璃烧瓶中。将烧瓶用氮气吹扫并加热至90℃。此后,加入1.00克10％的过氧-2-乙基己酸叔丁酯在100N油中的溶液以启动该反应,并经180分钟的时间加入由5.26克MM(在NB 3020中70％)、0.18克LMA、17.10克SMA、1.64克IDMA、0.22克苯乙烯、56.76克BMA、0.19克MMA、77.20克100N油组成的混合物。同时,经240分钟的时间加入0.28克过氧-2-乙基己酸叔丁酯和2.56克NB3043的第二混合物。

[0326] 在反应开始后240分钟,经90分钟的时间加入另外87.78克100N油与0.35克过氧-2-乙基己酸叔丁酯。

[0327] 将混合物在90℃下搅拌过夜。第二天,将263.34克100N油添加到烧瓶中并在90℃下搅拌大约90分钟,然后将该批料转移到玻璃瓶中。

[0328] 实施例19的合成

[0329] 将86.89克100N油、24.67克MM(在Nexbase 3020中70％)、0.17克LMA、17.16克SMA、1.65克IDMA、0.15克苯乙烯、58.67克BMA和0.15克MMA置于配备有搅拌器、温度传感器和氮

气管以及回流冷凝器的4颈玻璃烧瓶中。将烧瓶用氮气吹扫并加热至90℃。此后,加入1.00克10%的过氧-2-乙基己酸叔丁酯在100N油中的溶液以启动该反应,并经180分钟的时间加入由0.09克MM(在NB 3020中70%)、0.18克LMA、17.52克SMA、1.68克IDMA、0.20克苯乙烯、59.92克BMA、0.20克MMA、77.25克100N油组成的混合物。同时,经240分钟的时间加入0.28克过氧-2-乙基己酸叔丁酯和2.51克NB3043的第二混合物。

[0330] 在反应开始后240分钟,经90分钟的时间加入另外87.36克100N油与0.35克过氧-2-乙基己酸叔丁酯。

[0331] 将混合物在90℃下搅拌过夜。第二天,将262.09克100N油添加到烧瓶中并在90℃下搅拌大约90分钟,然后将该批料转移到玻璃瓶中。

[0332] 实施例20的合成

[0333] 将86.89克100N油、26.91克MM(在Nexbase 3020中70%)、0.17克LMA、17.01克SMA、1.63克IDMA、0.13克苯乙烯、57.30克BMA和0.15克MMA置于配备有搅拌器、温度传感器和氮气管以及回流冷凝器的4颈玻璃烧瓶中。将烧瓶用氮气吹扫并加热至90℃。此后,加入1.00克10%的过氧-2-乙基己酸叔丁酯在100N油中的溶液以启动该反应,并经180分钟的时间加入由0.09克MM(在NB 3020中70%)、0.18克LMA、17.72克SMA、1.70克IDMA、0.22克苯乙烯、59.69克BMA、0.20克MMA、77.25克100N油组成的混合物。同时,经240分钟的时间加入0.28克过氧-2-乙基己酸叔丁酯和2.51克NB3043的第二混合物。

[0334] 在反应开始后240分钟,经90分钟的时间加入另外87.54克100N油与0.35克过氧-2-乙基己酸叔丁酯。

[0335] 将混合物在90℃下搅拌过夜。第二天,将262.61克100N油添加到烧瓶中并在90℃下搅拌大约90分钟,然后将该批料转移到玻璃瓶中。

[0336] 所得聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物的组成总结在下表1中。

[0337] 表1:根据本发明制备的聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物的组成

[0338]

实施例#	MM [%]	MMA [%]	BMA [%]	IDMA [%]	LMA [%]	SMA [%]	苯乙烯 [%]
1	11.2	0.5	68.5	--	8.4	11.2	0.2
2	11.2	0.5	68.5	--	0.6	19.0	0.2
3	11.4	0.5	67.9	--	13.2	6.8	0.2
4	9.0	0.2	60.6	10.0	0.6	19.4	0.2
5	11.2	0.5	68.5	--	14.8	4.8	0.2
6 (CE)	11.2	0.5	61.6	--	1.4	25.1	0.2
7 (CE)	11.2	0.5	51.8	9.8	1.4	25.1	0.2
8 (CE)	11.2	0.5	46.9	14.7	1.4	25.1	0.2
9 (CE)	11.2	0.5	68.5	--	15.6	4.0*)	0.2
10	11.4	0.2	56.0	12.2	11.5	8.5	0.2
11	7.0	0.2	61.0	11.6	6.0	14.0	0.2
12	7.0	0.2	56.0	16.6	6.0	14.0	0.2
13	9.0	0.2	60.6	10.0	0.2	19.8	0.2
14	9.0	0.2	55.6	15.0	0.2	19.8	0.2
15	9.0	0.2	60.6	10.0	6.0	14.0	0.2
16	9.0	0.2	55.6	15.0	6.0	14.0	0.2
17	9.0	0.2	68.7	1.9	0.2	19.8	0.2
18	12.0	0.2	65.7	1.9	0.2	19.8	0.2
19	10.0	0.2	67.7	1.9	0.2	19.8	0.2
20	11.0	0.2	66.7	1.9	0.2	19.8	0.2

[0339] *)使用丙烯酸C16/18烷基酯代替甲基丙烯酸十八烷基酯

[0340] CE＝对比例

[0341] 如果没有另外说明,术语“%”是指wt.%(重量%)。

[0342] 实施例1-5和10-20是根据本发明的。实施例6-8是对比例,因为它们包含高于要求保护的范围的SMA含量。实施例9是对比例,因为其包含丙烯酸C16/18烷基酯代替甲基丙烯酸烷基酯。

[0343] 所得聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物的典型特性,如重均分子量M_w、数均分子量M_n和它们的多分散性指数(PDI)总结在下表2中。

[0344] 表2:本发明的聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物的典型特性:

[0345]

实施例#	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	PDI
1	740,000	150,000	5.0
2	772,000	144,000	5.4
3	688,000	152,000	4.5
4	731,000	140,000	5.2
5	511,000	131,000	3.9
6 (CE)	738,000	119,000	6.2
7 (CE)	744,000	127,000	5.9
8 (CE)	735,000	126,000	5.8
9 (CE)	620,000	125,000	5.0
10	585,000	139,000	4.2
11	586,000	140,000	4.2
12	559,000	129,000	4.3
13	791,000	127,000	6.2
14	751,000	132,000	5.7
15	686,000	130,000	5.3
16	644,000	128,000	5.0
17	829,000	142,000	5.9
18	870,000	134,000	6.5
19	812,000	138,000	5.9
20	815,000	138,000	5.9

[0346] CE＝对比例

[0347] 根据本发明的实施例具有在511,000g/mol(实施例5)和870,000g/mol(实施例18)的范围内的重均分子量。

[0348] 配制剂中的VI改进剂的评价

[0349] 为了证实根据本发明的聚(甲基)丙烯酸烷基酯基聚合物对润滑油组合物的性能的效果,制备不同的配制剂实施例A并测量相应的值。用如下表3中概括的固定量的DI包和粘度改进剂浓度制备以API第II类100N油(例如aramcoPRIMA)和API第II类220N(例如Chevron 220R)作为基础油的配制剂。这些配制剂旨在满足以下工业标准/规范:5W-30(SAE J300)、75W-80(SAE J306)、John Deere JD 20C、Caterpillar TO-4SAE 30。

[0350] 合并的配制剂目标概括在下表4中的第二列中。

[0351] 所得粘度改进添加剂含量通常在8重量％至12重量％之间。测量特征性EO/UTTO配制剂性质(KV40、KV100、HTHS150、Brookfield-40、MRV TP1-35、CCS-30和KV100(剪切的))并总结在表3中。

[0352]

表 3a: 在基础油混合物中包括 DI 包的 0W20 发动机油配制剂

配制剂	单位	限值	A1	A2	A3	A4	A5	A6 (CE)	A7 (CE)	A8 (CE)	A9 (CE)
实施例 1	[%]		9.2	--	--	--	--	--	--	--	--
实施例 2	[%]		--	9.00	--	--	--	--	--	--	--
实施例 3	[%]		--	--	9.7	--	--	--	--	--	--
实施例 4	[%]		--	--	--	8.04	--	--	--	--	--
实施例 5	[%]		--	--	--	--	11.32	--	--	--	--
实施例 6 (CE)	[%]		--	--	--	--	--	7.53	--	--	--
实施例 7 (CE)	[%]		--	--	--	--	--	--	6.74	--	--
实施例 8 (CE)	[%]		--	--	--	--	--	--	--	6.36	--
实施例 9 (CE)	[%]		--	--	--	--	--	--	--	--	10.24
添加剂包 (DI 包)	[%]		6.40	6.40	6.40	6.40	6.40	6.40	6.40	6.40	6.40
第 II 类油(100N)	[%]		36.9	37.1	36.4	38.06	34.78	38.57	39.36	39.74	35.86
Chevron 220R	[%]		47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5
总和	[%]		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
聚合物含量	[%]		2.30	2.25	2.43	2.01	2.83	1.88	1.69	1.59	2.56
KV40（新鲜油）	[mm^2/s]		36.52	37.16	36.52	39.03	37.40	40.55	43.97	45.98	37.84
KV100（新鲜油）	[mm^2/s]	9.3-11.0	9.80	9.95	9.91	10.00	9.90	9.93	9.82	9.87	9.96
VI			270	270	275	257	267	244	218	208	265
屈服应力	[Pas]		<35	<35	<35	<35	<35	<35	<35	<35	<35
PP	[°C]	最小-36	-42	-42	-36	-45	-42	-42	-45	-48	-27
Brookfield @-40°C	[mPas]	最大	150,000	124,000	146,000	102,000	132,000	164,000	89,000	63,000	固体

[0353]

配制剂	单位	限值	A1	A2	A3	A4	A5	A6 (CE)	A7 (CE)	A8 (CE)	A9 (CE)
		150,000									
CCS@-30	[mPas]	最大6,600	6306	6308	6265	6302	6310	6644	6739	6761	6734
MRV TP1 @-35°C 动态粘度	[mPas]	最大60,000	13,500	13,200	14,000	13,500	13,600	13,700	13,800	13,900	17,800
KV100 (剪切的，KRL)	[mm²/s]	> 7.1	7.40	7.15	7.49		7.68	6.33	6.10	6.06	7.71
KV100 (剪切的，Bosch)	[mm²/s]	> 9.3	9.73	9.83	9.87	9.47	9.82	9.03	8.03	7.73	9.91
PSSI 100			1.6	2.6	1.0	11.6	1.7	20.2	40.9	48.3	1.2

[0354] 表3b:在基础油混合物中包括DI包的0W20发动机油配制剂

[0355]

配制剂	单位	限值	A10	A11
实施例 18	[%]		7.70	--
实施例 20	[%]		--	7.90
添加剂包 (DI 包)	[%]		6.40	6.40
第 II 类油(100N)	[%]		38.40	38.20
Chevron 220R	[%]		47.50	47.50
总和	[%]		100.00	100.00
聚合物含量	[%]		1.93	1.98
KV40（新鲜油）	[mm²/s]		37.84	37.69
KV100（新鲜油）	[mm²/s]	9.3-11.0	9.85	9.93
VI			261	265
屈服应力	[Pas]		<35	<35
PP	[℃]	最小-36	-42	-45
Brookfield @-40℃	[mPas]	最大 150,000	108,000	130,000
CCS@-30	[mPas]	最大 6,600	6040	6006
MRV TP1 @-35℃ 动态粘度	[mPas]	最大 60,000	13,900	13,500
KV100 (剪切的，KRL)	[mm²/s]	> 7.1	7.37	7.89
KV100 (剪切的，Bosch)	[mm²/s]	> 9.3	9.78	9.92
PSSI 100			1.47	0.29

[0356] 表3a和3b中给出的结果清楚地表明,只有包含根据本发明的聚合物的润滑油组合物才能满足结合几种工业规范提出的严格要求。它们表现出良好的蜡控制(倾点)和优异的低温性能(低Brookfield(布鲁克菲尔德粘度)),同时保持非常好的剪切稳定性。包含聚合物实施例1-5的实施例A1-A5实现了至少-36℃的倾点和低于6,600mPas的CCS值。配制剂A1-A5的KV100值在30个循环Bosch喷油器剪切后远高于目标9.3mm^2/s,满足对SAE J300的要求。它们还满足KV100>7.1mm^2/s的更严格的剪切后要求,这是满足75W-80配制剂的SAE J306要求或满足JD20C规范所需的。

[0357] 尽管使用相同比率的重质基础油,但对比例A6-A8表现出明显较差的CCS粘度。PSSI和剪切后KV100值显著较差,并且不符合严格的需求。

[0358] 聚合物实施例9(其中使用丙烯酸C16/18烷基酯代替甲基丙烯酸C16/18烷基酯(参见实施例5))的使用导致得到配制剂A9,其满足剪切稳定性要求,但无法满足低温要求。倾点仅为-27℃并且该配制剂在-40℃下为固体,即无法测量在-40℃下的布鲁克菲尔德粘度。