



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **119160** (13) **C2**
(51) МПК (2019.01)**C08F 230/06** (2006.01)**C10M 145/14** (2006.01)**C08L 43/00****C08F 220/20** (2006.01)МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2016 09098	(72) Винахідник(и):	Нгуєн Ті Хан Нга (FR), Ніколай Рено (FR), Йовін Рафаель (FR), Іліопулос Іліас (FR)
(22) Дата подання заявки:	26.01.2015	(73) Власник(и):	ТОТАЛЬ МАРКЕТИНГ СЕРВІСЗ, 24, Cours Michelet, F-92800 Puteaux, France (FR), ЕКОЛЬ СЮПЕРІОР ДЕ ФІЗІК Е ДЕ ШІМІ ЕНДЮСТРІЕЛЬ ДЕ ЛЯ ВІЛЬ ДЕ ПАРІ (ЕСФШЕ), 10 rue Vauquelin, F-75231 Paris Cedex 05, France (FR), САНТР НАСЪЙОНАЛЬ ДЕ ЛЯ РЕШЕРШ СЪЯНТІФІК (СНРС), 3 rue Michel Ange, F-75794 Paris Cedex 16, France (FR)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	10.05.2019	(74) Представник:	Міхашина Людмила Михайлівна, реєстр. №14
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	1450657	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US4401797, А, 30.08.1983 EP0570073, А1, 18.11.1993
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	27.01.2014		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	FR		
(41) Публікація відомостей про заявку:	27.02.2017, Бюл.№ 4		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	10.05.2019, Бюл.№ 9		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	РСТ/EP2015/051518, 26.01.2015		

(54) ЗМАЩУВАЛЬНА КОМПОЗИЦІЯ, ЩО МІСТИТЬ ТЕРМОЗВ'ЯЗАНИ І ВЗАЄМОЗАМІННІ СПІВПОЛІМЕРИ

(57) Реферат:

Винахід належить до композиції, яку одержують змішуванням щонайменше однієї змащувальної олії, щонайменше одного статистичного співполімеру А1, і щонайменше однієї сполуки А2, що містить щонайменше дві боронові складноефірні функціональні групи; причому статистичний співполімер А1 одержують співполімеризацією щонайменше одного першого мономеру М1, що має діолові функціональні групи, та щонайменше одного другого мономеру М2, що має іншу хімічну структуру відносно мономеру М1.

Винахід також належить до застосування цієї композиції для змащування механічних деталей. Цей винахід також належить до галузі змащувальних речовин.

UA 119160 C2

ГАЛУЗЬ ТЕХНІКИ

Винахід відноситься до композиції, яку одержують змішуванням щонайменше однієї змащувальної олії, щонайменше одного статистичного співполімеру A1, і щонайменше однієї сполуки A2, що містить щонайменше дві боронові складноефірні функції; причому статистичний співполімер A1 одержують співполімеризацією щонайменше одного першого мономеру M1, що несе діолові функції, та щонайменше одного другого мономеру M2, що має іншу хімічну структуру відносно мономеру M1.

Винахід також відноситься до застосування цієї композиції для змащування механічних деталей.

Цей винахід також відноситься до галузі змащувальних речовин.

РІВЕНЬ ТЕХНІКИ

Змащувальними композиціями є такі композиції, що наносяться між поверхнями, зокрема металевими поверхнями, рухомих деталей. Вони роблять можливим зменшити тертя та знос між двома деталями, які знаходяться у контакті і рухаються одна відносно одної. Вони також слугують для того, щоб розсіювати частину теплової енергії, яку створює це тертя. Змащувальні композиції утворюють захисну плівку між поверхнями деталей, на які наносяться.

Композиції, що застосовують для змащування механічних частин, загалом складаються з первинної олії і добавок. В'язкість первинної олії, зокрема нафтового або синтетичного походження, змінюється при зміні температури.

Так, при підвищенні температури первинної олії її в'язкість зменшується, і коли температура первинної олії знижується, то її в'язкість збільшується. У той же час, товщина захисної плівки є пропорційною в'язкості, і, таким чином, також залежить від температури. Композиція має добрі змащувальні властивості, якщо товщина захисної плівки залишається по суті постійною незалежно від умов та тривалості застосування змащувальної речовини.

У двигуні внутрішнього згорання змащувальна композиція може бути піддана змінам внутрішньої або зовнішньої температури. Зміни зовнішньої температури відбуваються відповідно до змін у температурі навколишнього повітря, таких, як зміни у температурі між літом та зимою, наприклад. Зміни внутрішньої температури відбуваються через роботу двигуна. Температура двигуна є нижчою протягом його запуску, особливо при холодній погоді, ніж протягом тривалого використання. Як результат, товщина захисної плівки може змінюватись у цих різних ситуаціях.

Таким чином, існує потреба мати доступну змащувальну композицію, яка має змащувальні властивості і в'язкість якої не змінюється суттєво під впливом змін температури.

Відомим є додавання добавок, що покращують в'язкість змащувальної композиції. Ці добавки мають функцію, яка модифікує реологічну поведінку змащувальної композиції. Вони роблять можливим підтримувати по суті постійну в'язкість у всьому температурному діапазоні, при якому застосовують змащувальну композицію. Наприклад, ці добавки обмежують зменшення в'язкості змащувальної композиції, коли температура підвищується, або обмежують зростання в'язкості змащувальної композиції, коли температура знижується.

Добавки, що покращують в'язкість (або добавки, що покращують індекс в'язкості), які застосовуються у теперішній час, є полімерами, такими як поліальфаолефіни, метилполіметакрилати, співполімери, одержані полімеризацією мономеру етилену і альфаолефіну. Ці полімери є високомолекулярними полімерами. Загалом, вклад цих полімерів у контролювання в'язкості є тим вище, чим вищою є їх молекулярна маса.

У той же час, високомолекулярні полімери мають недолік у тому, що вони мають низьку постійну міцність на зсув відносно таких полімерів тієї самої природи, але меншого розміру.

У той же час, змащувальна композиція піддається значним напругам зсуву, зокрема у двигунах внутрішнього згорання, де поверхні, що піддаються тертю, мають дуже малий кліренс, а величини тиску, що давить на деталі, є високими. Такі обмеження по зсуву високомолекулярних полімерів призводять до розщеплювань макромолекулярних зв'язків. Таким чином, полімер розпадається і більше не має згущувальних властивостей, і в'язкість безповоротно падає. Ця втрата постійної міцності на зсув, таким чином, призводить до погіршення змащувальних властивостей змащувальної композиції.

Полімери з рівня техніки, зокрема РММА (метилполіметакрилати) мають характеристику потовщення зсуву. При високій швидкості зсуву ланцюг РММА руйнується. Це призводить до утворення двох молекул, що мають приблизно половину молярної маси первинного РММА. Загальний гідродинамічний об'єм цих двох малих молекул є меншим, ніж у первинного РММА, який призводить до меншого впливу на в'язкість, і це призводить до зменшення в'язкості.

Етиленальфаолефінові співполімери, що мають високий вміст етилену, є добавками, що покращують в'язкість і є стабільними при зсуві. У той же час, ці полімери мають недолік

агрегування у композиціях, що їх містять, і це призводить до змащувальних композицій, які є у вищій мірі в'язкими, таких як гелі. Це агрегування загалом має місце за умов оточуючого середовища, або протягом охолодження.

Таким чином, Заявник встановив собі за мету одержання нових змащувальних композицій, в'язкість яких була б краще контрольованою у порівнянні зі змащувальними композиціями з рівня техніки. Зокрема, його метою є забезпечити нові реологічні добавки, поведінка яких при їх внесенні у первинну олію є протилежною відносно зміни температури у порівнянні з поведінкою первинної олії і реологічних добавок полімерного типу з рівня техніки.

Ця мета досягається завдяки новим реологічним добавкам, які є здатними зв'язуватись, щоб необов'язково утворювати гель, і є взаємозамінними у термооборотний спосіб. На відміну від первинної олії, яка перетворюється на рідину при підвищенні температури, добавки за цим винаходом мають перевагу у загущенні середовища, в якому вони розподіляються при підвищенні температури.

Цю характеристику одержують комбінованим застосуванням двох окремих сполук: співполімеру, що несе діолові функції, та сполуки, що містить боронові складноефірні функції.

Полімери, в яких щонайменше один мономер містить боронові складноефірні функції, відомі з документу WO 2013147795. Ці полімери застосовують для одержання електронних пристроїв, зокрема пристроїв, у яких бажано одержати гнучкий інтерфейс користувача. Ці полімери також застосовуються як проміжні продукти синтезу. Вони дозволяють функціоналізацію полімерів за допомогою поєднання з люмінесцентними групами, електрон-транспортуючими групами, тощо. Поєднання цих груп проводять за допомогою стандартних реакцій у галузі органічної хімії, із залученням атому бору, таких як, наприклад, реакція поєднання Сузукі. У той же час, не були досліджені ані інше застосування цих полімерів, ані поєднання з іншими сполуками.

Співполімер, який одержують співполімеризацією мономеру метилметакрилату (MMA) і мономеру гліцерилметакрилату, необов'язково захищений бороновим складним ефіром (а саме бутиловий адукт боронової кислоти гліцерилметакрилату (BBA-GMA)) відомий із документу US 4,401,797. Цей співполімер утворює гідрогель у присутності води і застосовується для виробництва контактних лінз. У той же час не були досліджені ані інше застосування цього співполімеру у галузі змащувальних композицій, ані поєднання через взаємозамінні хімічні зв'язки з іншими сполуками.

Документ EP 0570073 розкриває добавку, що покращує індекс в'язкості змащувальної композиції, в яку вона додається. Ця добавка є співполімером, одержаним від полімеризації 1-(метакрилоїлетокси)-4,4,6-триметил-діоксаборинану і метакрилату лінійного (C12-C18) алкілу. Ця добавка належить до сімейства боратів, які можуть бути представлені загальною формулою B(OR)₃ з R, який є алкіловою або ариловою групою. Ця добавка не належить до сімейства боронатів, які можуть бути представлені загальною формулою R-B(OR)₂ з R, який є алкіловою або ариловою групою. Ця добавка не може бути поєднана з іншими сполуками через взаємозамінні хімічні зв'язки.

Несподівано, Заявник виявив, що при низькій температурі полідіоловий співполімер за винаходом не є, або є лише злегка перехресно зшитим за допомогою боронових складноефірних функцій. Коли температура зростає, діолові функції співполімеру реагують із бороновими складноефірними функціями сполуки, що їх містить, за допомогою реакції переетерифікації. Полідіолові статистичні співполімери і сполуки, що містять боронові складноефірні функції, потім зв'язуються разом і можуть взаємно обмінюватися. Залежно від функціональності полідіолів і сполук, що містять боронові складноефірні функції, так само як і залежно від композиції сумішей, у первинній олії може утворюватись гель. Коли температура знову знижується, боронові складноефірні зв'язки між полідіоловими статистичними співполімерами і сполуками, що їх містять, руйнуються, і за необхідністю, композиція втрачає свою гелеву природу.

Заявник встановив собі за мету одержання нових реологічних добавок, які є стабільнішими при зсуві у порівнянні зі сполуками з рівня техніки.

Ця мета досягається завдяки новим реологічним добавкам, які можуть зв'язуватися і перехресно зшиватися у термооборотний спосіб. На відміну від полімерів із рівня техніки, було помічено, що молярна маса співполімерів за винаходом не є, або є лише злегка модифікованою при застосуванні високої швидкості зсуву. Співполімери за винаходом, таким чином, мають перевагу у тому, що вони є стабільнішими при напругах зсуву.

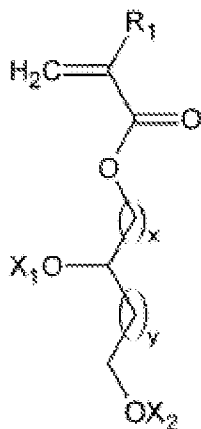
СУТЬ ВИНАХОДУ

Таким чином, об'єктом винаходу є композиція, одержана змішуванням:

- щонайменше однієї змащувальної олії,
- щонайменше одного статистичного співполімеру A1 і щонайменше однієї сполуки

A2, що містить щонайменше дві боронові складноефірні функції;

- статистичного співполімеру A1, одержаного співполімеризацією:
- щонайменше одного першого мономеру M1 загальної формули (I)



(I)

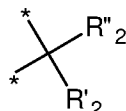
5

де:

- R1 вибирають із групи, що охоплює -H, -CH3, і -CH2-CH3;
- x є цілим числом від 2 до 18;
- y є цілим числом, що дорівнює 0 або 1;
- X1 і X2, що є однаковими або різними, вибирають із групи, що охоплює водень, тетрагідропіраніл, метилоксиметил, трет-бутил, бензил, триметилсиліл і t-бутилдиметилсиліл;
- або
- X1 і X2 утворюють з атомами кисню місточковий зв'язок наступної формули

10

15

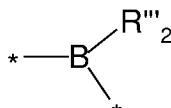


де:

- зірочки (*) позначають зв'язки до атомів кисню,
- R'2 і R''2, що є однаковими або різними, вибирають із групи, що охоплює водень і C1-C11 алкіл, переважно метил;
- або
- X1 і X2 утворюють з атомами кисню бороновий складний ефір наступної формули

20

25

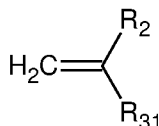


де:

- зірочки (*) позначають зв'язки до атомів кисню,
- R'''2 вибирають із групи, що охоплює C6-C18 арил, C7-C18 аралкіл і C2-C18 алкіл, переважно C6-C18 арил;
- зі щонайменше одним другим мономером M2 загальної формули (II-A):

30

35



(II-A)

де:

- R2 вибирають із групи, що охоплює -H, -CH3 і -CH2-CH3,
- R31 вибирають із групи, що охоплює C6-C18 арил, C6-C18 арил, заміщений R'3, -C(O)-O-R'3, -O-R'3, -S-R'3 і -C(O)-N(H)-R'3 групою, причому R'3 є C1-C30 алкіловою групою.

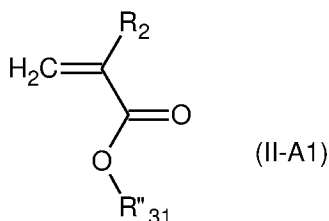
40

В одному варіанті реалізації винаходу, статистичний співполімер A1 одержують співполімеризацією щонайменше одного мономеру M1 зі щонайменше двома мономерами M2, що мають різні R31 групи.

Переважно, один із мономерів M2 статистичного співполімеру A1 має загальну формулу (II-

A1):

5



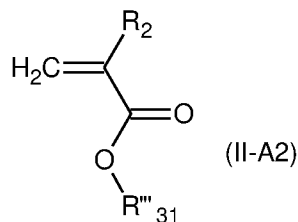
10

де:

- R₂ вибирають із групи, що охоплює -H, -CH₃ і -CH₂-CH₃,
- R'₃₁ є C1-C14 алкіловою групою,

та інший мономер M2 статистичного співполімеру A1 має загальну формулу (II-A2):

15



20

де:

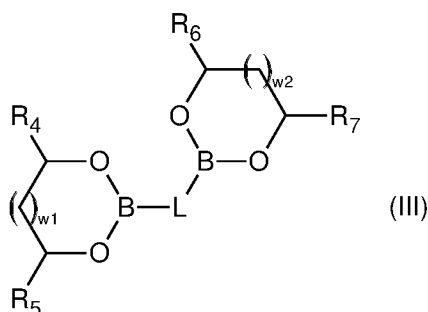
- R₂ вибирають із групи, що охоплює -H, -CH₃ і -CH₂-CH₃,
- R''₃₁ є C15-C30 алкіловою групою.

25

В одному варіанті реалізації композиції, сполука A2 є сполукою формули

(III):

30



35

де:

- w₁ і w₂, що є однаковими або різними, є цілими числами, вибраними між 0 і 1;
- R₄, R₅, R₆ і R₇, що є однаковими або різними, вибирають із групи, що охоплює водень і вуглеводневу групу, що містить від 1 до 24 атомів вуглецю, переважно між 4 і 18 атомами вуглецю, переважно між 6 і 14 атомами вуглецю;
- L є двовалентною зв'язуючою групою, яку вибирають із групи, що охоплює C6-C18 арил, C6-C18 аралкіл і C2-C24 вуглеводневий ланцюг.

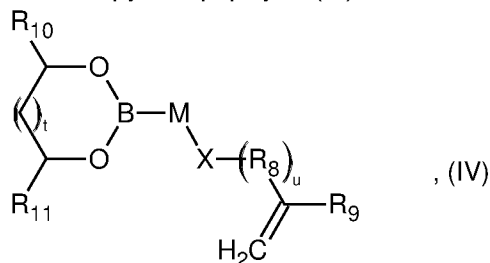
40

В іншому варіанті реалізації композиції, сполука A2 є статистичним співполімером, одержаним співполімеризацією:

45

- щонайменше одного мономеру M3 формули (IV):

50



55

де:

- t є цілим числом, що дорівнює 0 або 1;
- u є цілим числом, що дорівнює 0 або 1;
- M і R₈ є двовалентними зв'язуючими групами, що є однаковими або різними, які вибирають із групи, що охоплює C6-C18 арил, C7-C24 аралкіл і C2-C24 алкіл, переважно C6-C18 арил,

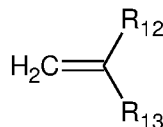
60

- X є функцією, яку вибирають із групи, що охоплює $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-$, $-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}(\text{H})-$, $-\text{N}(\text{R}'4)-$ і $-\text{O}-$, причому $\text{R}'4$ є вуглеводневим ланцюгом, що містить від 1 до 15 атомів вуглецю;

- R_9 вибирають із групи, що охоплює $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ і $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$;

- R_{10} і R_{11} , що є однаковими або різними, вибирають із групи, що охоплює водень і вуглеводневу групу, що містить від 1 до 24 атомів вуглецю, переважно між 4 і 18 атомами вуглецю, переважно між 6 і 14 атомами вуглецю;

▪ зі щонайменше одним другим мономером M_4 загальної формули (V):



(V)

де:

- R_{12} вибирають із групи, що охоплює $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ і $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$,

- R_{13} вибирають із групи, що охоплює C6-C18 арил, C6-C18 арил, заміщений $\text{R}'13$, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}'13$,

$-\text{S}-\text{R}'13$ і $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{R}'13$ групою, причому $\text{R}'13$ є C1-C25 алкіловою групою.

Переважно, описана вище композиція має одну або більше нижченаведених характеристик, узятих окремо або у комбінації:

• ланцюг, утворений послідовністю груп R_{10} , M , X і $(\text{R}_8)_u$, де u дорівнює 0 або 1, мономеру загальної формули (IV) має загальну кількість атомів вуглецю між 8 і 38, переважно між 10 і 26;

• бічні ланцюги співполімеру A_2 мають середню довжину більше ніж або дорівнює 8 атомів вуглецю, переважно від 11 до 16 атомів вуглецю;

• статистичний співполімер A_2 має молярну концентрацію мономеру формули (IV) у вказаному співполімері від 0,25 до 20 %, переважно від 1 до 10 %;

• статистичний співполімер A_2 має середньо-числове значення полімеризації від 50 до 1500, переважно від 80 до 800;

• бічні ланцюги статистичного співполімеру A_1 мають середню довжину від 8 до 20 атомів вуглецю, переважно від 9 до 15 атомів вуглецю;

• статистичний співполімер A_1 має молярну концентрацію мономеру M_1 формули (I) у вказаному співполімері від 1 до 30%, переважно від 5 до 25 %, переважніше від 9 до 21 %;

• статистичний співполімер A_1 має середньо-числове значення полімеризації від 100 до 2000, переважно від 150 до 1000;

• змащувальну олію вибирають з олій Групи I, Групи II, Групи III, Групи IV, Групи V відповідно до класифікації API і однієї їх суміші;

• композиція додатково містить функціональну добавку, вибрану з групи, що охоплює миючі присадки, протизносні добавки, протизадирні присадки, додаткові антиоксиданти, полімери, що покращують індекс в'язкості, покращувачі точки застигання, піногасники, інгібітори корозії, згущувачі, дисперсанти, модифікатори тертя та їх суміші;

• масове співвідношення між статистичним співполімером A_1 і сполукою A_2 (співвідношення A_1/A_2) становить від 0,001 до 100, переважно від 0,05 до 20, переважніше від 0,1 до 10, переважніше від 0,2 до 5;

• сума мас статистичного співполімеру A_1 і сполуки A_2 у композиції становить від 0,5 до 20 мас. % відносно загальної маси змащувальної композиції, а маса змащувальної олії становить від 80 мас. % до 99,5 мас. % відносно загальної маси змащувальної композиції.

Об'єктом винаходу є також застосування композиції, такої, як описано вище, для змащування механічних деталей.

Об'єктом винаходу є також первинна композиція, одержана із суміші:

• щонайменше одного статистичного співполімеру A_1 ;

• щонайменше однієї сполуки A_2 , що містить щонайменше дві боронові складноефірні функції;

і

• щонайменше однієї функціональної добавки, вибраної з групи, що охоплює миючі присадки, протизносні добавки, протизадирні присадки, антиоксиданти, полімери, що покращують індекс в'язкості, покращувачі точки застигання, піногасники, інгібітори корозії,

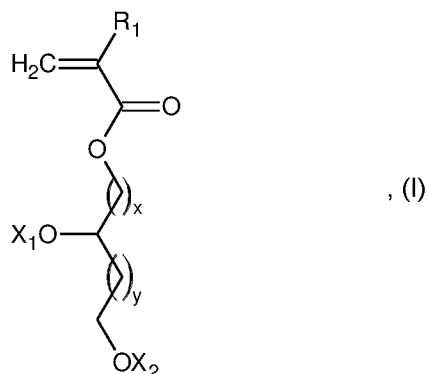
згущувачі, дисперсанти, модифікатори тертя та їх суміші;

- статистичного співполімеру А1, одержаного співполімеризацією
- щонайменше одного першого мономера М1 загальної формули (I)

5

10

15



де:

- R1 вибирають із групи, що охоплює –H, –CH₃, і –CH₂–CH₃;

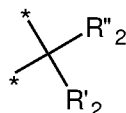
- x є цілим числом від 2 до 18;

- y є цілим числом, що дорівнює 0 або 1;

- X1 і X2, що є однаковими або різними, вибирають із групи, що охоплює водень, тетрагідропіраніл, метилоксиметил, трет-бутил, бензил, триметилсиліл і t-бутилдиметилсиліл;

або

- X1 і X2 утворюють з атомами кисню місточковий зв'язок наступної формули



30

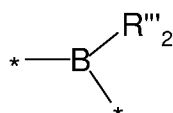
де:

- зірочки (*) позначають зв'язки до атомів кисню,

- R'2 і R''2, що є однаковими або різними, вибирають із групи, що охоплює водень і C1-C11 алкіл, переважно метил;

або

- X1 і X2 утворюють з атомами кисню бороновий складний ефір наступної формули



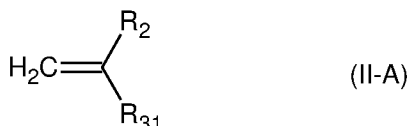
40

де:

- зірочки (*) позначають зв'язки до атомів кисню,

- R'''2 вибирають із групи, що охоплює C6-C18 арил, C7-C18 аралкіл і C2-C18 алкіл, переважно C6-C18 арил;

▪ зі щонайменше одним другим мономером М2 загальної формули (II-A):



50

де:

- R2 вибирають із групи, що охоплює –H, –CH₃ і –CH₂–CH₃,

- R31 вибирають із групи, що охоплює C6-C18 арил, C6-C18 арил, заміщений R'3, –C(O)–O–R'3, –O–R'3, –S–R'3 і –C(O)–N(H)–R'3 групою, причому R'3 є C1-C30 алкіловою групою.

КОРОТКИЙ ОПИС ГРАФІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Фігура 1 схематично демонструє статистичний співполімер (P1), градієнтний співполімер (P2) і блок-співполімер (P3); і кожне коло показує мономерну ланку. Різниця у хімічній структурі між мономерами позначена за допомогою різних кольорів (світло-сірий/чорний).

Фігура 2 схематично демонструє гребінцевий співполімер.

Фігура 3 ілюструє і схематично демонструє випробування на розчинність композиції за винаходом у тетрагідрофурані (THF).

Фігура 4 схематично демонструє поведінку композиції за винаходом як функцію від температури. Статистичний співполімер (2), що містить діолові функції (функція А), може зв'язуватися у термооборотний спосіб зі статистичним співполімером (1), що містить боронові складноефірні функції (функція В) за допомогою реакції переетерифікації. Органічна група боронових складноефірних функцій (функція В), яка є взаємозамінною протягом реакції переетерифікації, є діолом, позначеним чорним півмісяцем. Хімічний зв'язок (3) боронового складноефірного типу утворюється з вивільненням діолової сполуки.

Фігура 5 демонструє зміну в'язкості для різних температур між 10 °C і 110 °C (Па·с, вісь у) як функцію від швидкості зсуву (с-1, вісь х) розчину при 10 мас. % полідіолового статистичного співполімеру А1-1 і 0,77 мас. % диборонової складноефірної сполуки А2-1 у первинній олії групи ІІІ.

Фігура 6А демонструє зміну відносної в'язкості (без одиниць виміру, вісь у) як функцію від температури (°C, вісь х) композицій А, В-1, С-1 і D-1.

Фігура 6В демонструє зміну відносної в'язкості (без одиниць виміру, вісь у) як функцію від температури (°C, вісь х) композицій А, В-2, С-2 і D-2.

Фігура 6С демонструє зміну відносної в'язкості (без одиниць виміру, вісь у) як функцію від температури (°C, вісь х) композицій А, В-3 і С-3.

Фігура 6D демонструє зміну відносної в'язкості (без одиниць виміру, вісь у) як функцію від температури (°C, вісь х) композицій А, В-4, С-4 і D-4.

Фігура 7 демонструє зміну в'язкості для різних температур між 10°C і 110°C (Па·с, вісь у) як функцію від швидкості зсуву (с-1, вісь х) композиції Е.

Фігура 8 демонструє зміну відносної в'язкості (без одиниць виміру, вісь у) як функцію від температури (°C, вісь х) композицій А, В, С, D і Е.

Фігура 9 схематично демонструє реакції обміну боронових складноефірних зв'язків між двома полідіоловими статистичними полімерами (А1-1 і А1-2) і двома бороновими складноефірними статистичними полімерами (А2-1 і А2-2) у присутності діолів.

ДЕТАЛЬНИЙ ОПИС СУТІ ВИНАХОДУ

Першим об'єктом винаходу є композиція, одержана зі:

- щонайменше однієї змащувальної олії,
- щонайменше одного статистичного співполімеру А1, і
- щонайменше однієї сполуки А2, що містить щонайменше дві боронові складноефірні функції;

причому статистичний співполімер А1 одержують співполімеризацією щонайменше одного першого мономеру М1, що несе діолові функції, зі щонайменше одним другим мономером М2, що має іншу хімічну структуру у порівнянні з мономером М1.

○ Змащувальна первинна олія

Під "олією" розуміють жирну речовину, яка є рідкою при кімнатній температурі (25 °C) і атмосферному тиску (760 мм рт. ст., тобто 105 Па).

Під "змащувальною олією" розуміють олію, що послаблює тертя між двома рухомими деталями із видимим полегшенням функціонування цих деталей. Змащувальні олії можуть бути натурального, мінерального або синтетичного походження.

Змащувальні олії натурального походження можуть бути оліями рослинного або тваринного походження, переважно оліями рослинного походження, такі як рапсова олія, соняшникова олія, пальмова олія, кокосова олія тощо.

Змащувальні олії мінерального походження можуть бути оліями нафтового походження, і екстраговані з нафтових фракцій, одержаних за допомогою атмосферної та вакуумної дистиляції сирої нафти. Дистиляція може бути проведена із подальшими операціями очищення, таких як сольвентна екстракція, деасфальтування, сольвентна депарафінізація, гідропереробка, гідрокрекінг, гідроізомеризація, гідроочищення тощо. У вигляді ілюстрації можуть бути зазначені наступні: парафінові мінеральні первинні олії, такі як високов'язка циліндрова (BSS) олія, нафтові мінеральні первинні олії, ароматичні мінеральні олії, гідроочищені мінеральні основи, індекс в'язкості яких складає приблизно 100, гідрокрекінгові мінеральні основи, індекс в'язкості яких складає між 120 і 130, гідроізомеризовані мінеральні основи, індекс в'язкості яких складає між 140 і 150.

Змащувальні олії синтетичного походження (або синтетичні основи) походять, як вказує їх назва, від хімічного синтезу, такого як додавання продукту самого по собі або полімеризації, або додавання продукту до іншого, такого як етерифікація, алкілування, фторування, тощо, сполук, одержаних від нафтохімії, хімії вуглецю і хімії мінералів, таких як: олефіни, ароматичні

речовини, спирти, кислоти, галогеновані сполуки, сполуки, що містять фосфор, сполуки, що містять кремній, тощо. У вигляді ілюстрації можуть бути зазначені наступні:

- синтетичні олії на основі синтезу вуглеводнів, такі як поліальфаолефіни (PAO), внутрішні поліолефіни (PIO), полібутени і поліізобутени (PIB), діалкілбенени, алкіловані поліфеніли;
- синтетичні олії на основі складних ефірів, такі як двокислотні складні ефіри, неополіолові складні ефіри;
- синтетичні олії на основі полігліколів, такі як моноалкіленгліколи, поліалкіленгліколи і поліалкіленгліколеві моноефіри;
- синтетичні олії на основі складноефірних фосфатів;
- синтетичні олії на основі кремнійвмісних похідних, такі як силіконові олії або полісилоксани.

Змащувальні олії, які можуть бути застосовані у композиції за винаходом, можуть бути вибрані з будь-яких олій Груп I-V, наведених у Base Oil Interchangeability Guidelines of the American Petroleum Institute (API) (або їх еквівалентів відповідно до класифікації ATIEL (Association Technique de l'Industrie Européenne des Lubrifiants), таких, як підсумовані нижче:

	Вміст насичених вуглеводнів *	Вміст сірки **	Індекс в'язкості (VI)**
Група I Мінеральні олії	< 90%	> 0,03%	$80 \leq VI < 120$
Група II Гідрокрекінгові олії	$\geq 90\%$	$\leq 0,03\%$	$80 \leq VI < 120$
Група III Гідрокрекінгові або гідро-ізомеризовані олії	$\geq 90\%$	$\leq 0,03\%$	≥ 120
Група IV	(PAO) Поліальфаолефіни		
Група V	Складні ефіри та інші основи, що не входять в основи груп від I до IV		

* вимірний відповідно до стандарту ASTM D2007

** вимірний відповідно до стандартів ASTM D2622, ASTM D4294, ASTM D4927 і ASTM D3120

** вимірний відповідно до стандарту ASTM D2270

Композиції за винаходом можуть містити одну або більше змащувальних олій. Змащувальна олія або суміш змащувальних олій складає щонайменше 50 мас. % відносно загальної маси композиції.

Переважно, змащувальна олія або суміш змащувальних олій складає щонайменше 70 мас. % відносно загальної маси композиції.

В одному варіанті реалізації винаходу, змащувальну олію вибирають із групи, що охоплює олії Групи I, Групи II, Групи III, Групи IV, Групи V за класифікацією API і одну з їх сумішей. Переважно, змащувальну олію вибирають із групи, що охоплює олії Групи III, Групи IV, Групи V за класифікацією API і їх сумішей. Переважно, змащувальна олія є олією групи III за класифікацією API.

Змащувальна олія має кінематичну в'язкість при 100 °C, виміряну за стандартом ASTM D445, що складає від 2 до 150 сСт, переважно від 5 до 15 сСт.

Змащувальні олії можуть змінюватись від сорту SAE 15 до сорту SAE 250, і переважно від сорту SAE 20W до сорту SAE 50 (SAE позначає Товариство Автомобільних інженерів).

- Полідіолові статистичні співполімери (статистичний співполімер A1)

Композиція за винаходом містить щонайменше один полідіоловий статистичний співполімер, одержаний співполімеризацією щонайменше одного першого мономеру M1, що несе діолові функції, та щонайменше одного другого мономеру M2, що має іншу хімічну структуру відносно мономеру M1.

Під "співполімером" розуміють олігомер, або лінійну або розгалужену макромолекулу, що містить послідовність, яка складається з кількох ланок, що повторюються (або мономерна ланка), причому з них щонайменше дві ланки мають різну хімічну структуру.

Під "мономерною ланкою" або "мономером" розуміють молекулу, яка спроможна бути перетвореною на олігомер або макромолекулу за допомогою зв'язування із самою собою або з іншими молекулами такого самого типу. Мономер вказує на найменшу базову ланку, повторення якої призводить до олігомеру або макромолекули.

Під "статистичним співполімером" розуміють олігомер або макромолекулу, у якому послідовний розподіл мономерних ланок підпадає під відомі закони розподілу. Наприклад, співполімер вказаний як статистичний, коли він складається із мономерних ланок, розподілення яких є Марковським розподілом. Схематично статистичний співполімер (P1) продемонстрований на Фігурі 1. Розподіл мономерних ланок у полімерному ланцюгу залежить від реакційної спроможності здатних до полімеризації функцій мономерів і від відносної концентрації мономерів. Полідіюлові статистичні співполімери за винаходом відрізняються від блок-співполімерів і від градієнтних співполімерів. Під "блоком" розуміють частину співполімеру, що містить кілька ідентичних або різних мономерних ланок, які мають щонайменше одну ознаку у своїй будові або конфігурації, що дозволяє відрізнити її від суміжних частин. Схематично блок-співполімер (P3) продемонстрований на Фігурі 1. Градієнтним співполімером називають співполімер, що складається зі щонайменше двох мономерних ланок, що мають різні структури, мономерна композиція яких змінюється поступово вздовж полімерного ланцюга, таким чином, проходячи поступово від одного кінця полімерного ланцюга з високим вмістом однієї мономерної ланки до іншого кінця з високим вмістом іншого спів-мономеру. Схематично градієнтний співполімер (P2) продемонстрований на Фігурі 1.

Під "співполімеризацією" розуміють спосіб, що дозволяє суміші щонайменше двох мономерних ланок з різними хімічними структурами бути перетвореній на олігомер або на співполімер.

У подальшому описі цієї заявки "В" є атомом бору.

Під "Cі-Cj алкілом" розуміють насичений, лінійний або розгалужений вуглеводневий ланцюг, який містить від і до j атомів вуглецю. Наприклад, під "C1-C10 алкілом" розуміють насичений, лінійний або розгалужений вуглеводневий ланцюг, який містить від 1 до 10 атомів вуглецю.

Під "C6-C18 арилом" розуміють функціональну групу, що походить від ароматичної вуглеводневої сполуки, яка містить від 6 до 18 атомів вуглецю. Ця функціональна група може бути моноциклічною або поліциклічною. У вигляді ілюстрації, C6-C18 арил може бути фенілом, нафталіном, антраценом, фенантроном та тетраценом.

Під "C2-C10 алкенілом" розуміють лінійний або розгалужений вуглеводневий ланцюг, який містить щонайменше один ненасичений, переважно подвійний зв'язок, і який містить від 2 до 10 атомів вуглецю.

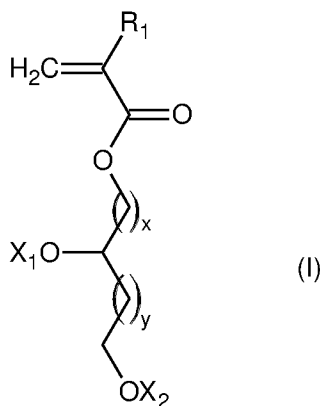
Під "C7-C18 аралкілом" розуміють вуглеводневу ароматичну сполуку, переважно моноциклічну, заміщену щонайменше одним лінійним або розгалуженим алкіловим ланцюгом, і яка містить загальну кількість атомів вуглецю ароматичного кільця та його замісників, що становить від 7 до 18 атомів вуглецю. У вигляді ілюстрації, C7-C18 аралкіл може бути вибраний із групи, що охоплює бензил, толіл і ксиліл.

Під "C6-C18 ариловою групою, заміщеною R'3 групою" розуміють вуглеводневу ароматичну сполуку, переважно моноциклічну, що містить від 6 до 18 атомів вуглецю, з яких щонайменше один атом вуглецю ароматичного кільця заміщений R'3 групою.

Під "Hal" або "галогеном" розуміють атом галогену, вибраний із групи, що охоплює хлор, бром, фтор і йод.

- Мономер М1

Перший мономер М1 полідіолового статистичного співполімеру (А1) за винаходом має загальну формулу (I):

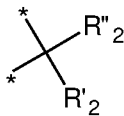


де:

- R1 вибирають із групи, що охоплює $-H$, $-CH_3$ і $-CH_2-CH_3$, переважно $-H$ і $-CH_3$;

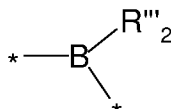
- x є цілим числом від 2 до 18; переважно від 3 до 8; переважніше x дорівнює 4;

- у є цілим числом, що дорівнює 0 або 1; переважно у дорівнює 0;
- X1 і X2, що є однаковими або різними, вибирають із групи, що охоплює водень, тетрагідропіраніл, метилоксиметил, трет-бутил, бензил, триметилсиліл і t-бутилдиметилсиліл;
- або
- X1 і X2 утворюють з атомами кисню місточковий зв'язок наступної формули:



де:

- зірочки (*) позначають зв'язки до атомів кисню,
- R'2 і R''2, що є однаковими або різними, вибирають із групи, що охоплює водень і C1-C11 алкілову групу;
- або
- X1 і X2 утворюють з атомами кисню бороновий складний ефір наступної формули:



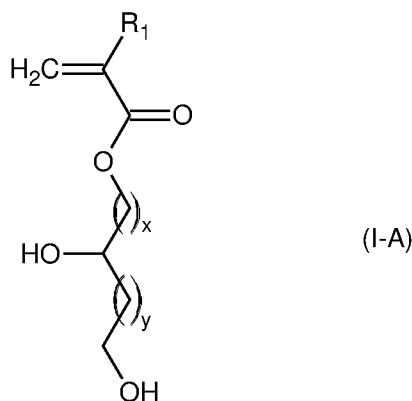
де:

- зірочки (*) позначають зв'язки до атомів кисню,
- R'''2 вибирають із групи, що охоплює C6-C18 арил, C7-C18 аралкіл і C2-C18 алкіл, переважно C6-C18 арил, переважніше феніл.

Переважно, коли R'2 і R''2 є C1-C11 алкіловою групою; вуглеводневий ланцюг є лінійним ланцюгом. Переважно C1-C11 алкілову групу вибирають із групи, що охоплює метил, етил, n-пропіл, n-бутил, n-пентил, n-гексил, n-гептил, n-октил, n-ноніл, n-децил і n-ундецил. Переважніше, C1-C11 алкілова група є метилом.

Переважно, коли R'''2 є C2-C18 алкіловою групою; вуглеводневий ланцюг є лінійним ланцюгом.

Серед мономерів формули (I) мономери, що відповідають формулі (I-A), утворюють їх частину, що є переважною:



де:

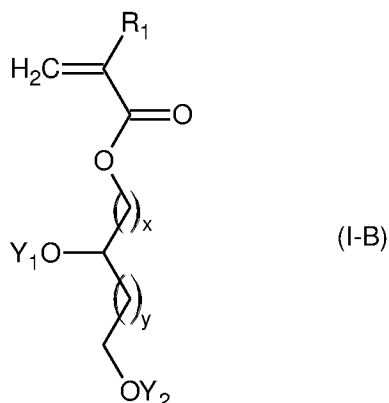
- R1 вибирають із групи, що охоплює -H, -CH3 і -CH2-CH3, переважно -H і -CH3;
- x є цілим числом від 2 до 18; переважно від 3 до 8; переважніше x дорівнює 4;
- у є цілим числом, що дорівнює 0 або 1; переважно у дорівнює 0.

Серед мономерів формули (I) мономери, що відповідають формулі (I-B), утворюють їх частину, що є переважною:

5

10

15

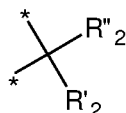


де:

20

- R₁ вибирають із групи, що охоплює –H, –CH₃ і –CH₂-CH₃, переважно –H і –CH₃;
- x є цілим числом від 2 до 18; переважно від 3 до 8; переважніше x дорівнює 4;
- y є цілим числом, що дорівнює 0 або 1; переважно y дорівнює 0;
- Y₁ і Y₂, що є однаковими або різними, вибирають із групи, що охоплює тетрагідропіраніл, метилоксиметил, трет-бутил, бензил, триметилсиліл і t-бутилдиметилсиліл;
- або
- Y₁ і Y₂ утворюють з атомами кисню місточковий зв'язок наступної формули:

25



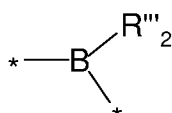
30

де:

35

- зірочки (*) позначають зв'язки до атомів кисню,
- R'₂ і R''₂ що є однаковими або різними, вибирають із групи, що охоплює водень і C₁-C₁₁ алкілову групу;
- або
- Y₁ і Y₂ утворюють з атомами кисню бороновий складний ефір наступної формули:

40



де:

45

- зірочки (*) позначають зв'язки до атомів кисню,
- R'''₂ вибирають із групи, що охоплює C₆-C₁₈ арил, C₇-C₁₈ аралкіл і C₂-C₁₈ алкіл, переважно C₆-C₁₈ арил, переважніше феніл.

Переважно, коли R'₂ і R''₂ є алкіловою групою; вуглеводневий ланцюг є лінійним ланцюгом. Переважно C₁-C₁₁ алкілову групу вибирають із групи, що охоплює метил, етил, n-пропіл, n-бутил, n-пентил, n-гексил, n-гептил, n-октил, n-ноніл, n-децил і n-ундецил. Переважніше, C₁-C₁₁ алкілова група є метилом.

50

Переважно, коли R'''₂ є C₂-C₁₈ алкіловою групою; вуглеводневий ланцюг є лінійним ланцюгом.

- Одержання мономеру M1

55

Мономер M1 загальної формули (I-A) одержують за допомогою зняття захисту зі спиртової функції мономеру загальної формули (I-B) відповідно до реакційної схеми 1 нижче:

60

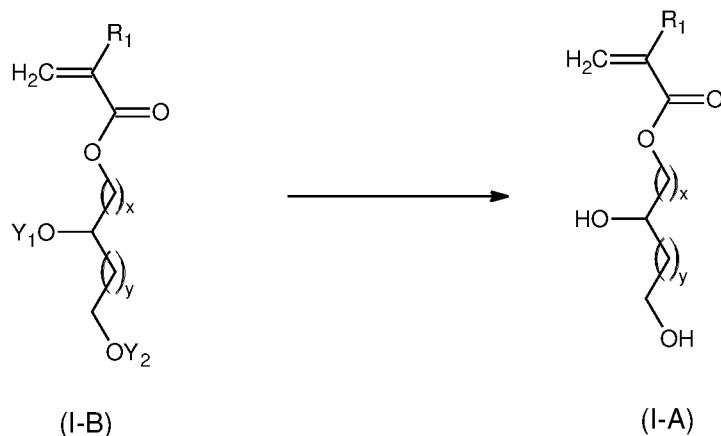


Схема 1

разом із R1, Y1, Y2, x і y, визначеними у загальній формулі (I-B), описаній вище.

Реакція зняття захисту з діолових функцій мономеру загальної формули (I-B) є добре відомою спеціалісту у цій галузі. Він знає, як адаптувати умови реакції зняття захисту як функцію від природи захисних груп Y1 і Y2.

Мономер M1 загальної формули (I-B) може бути одержаний за допомогою реакції сполуки загальної формули (I-c) зі спиртовою сполукою загальної формули (I-b) відповідно до реакційної схеми 2 нижче:

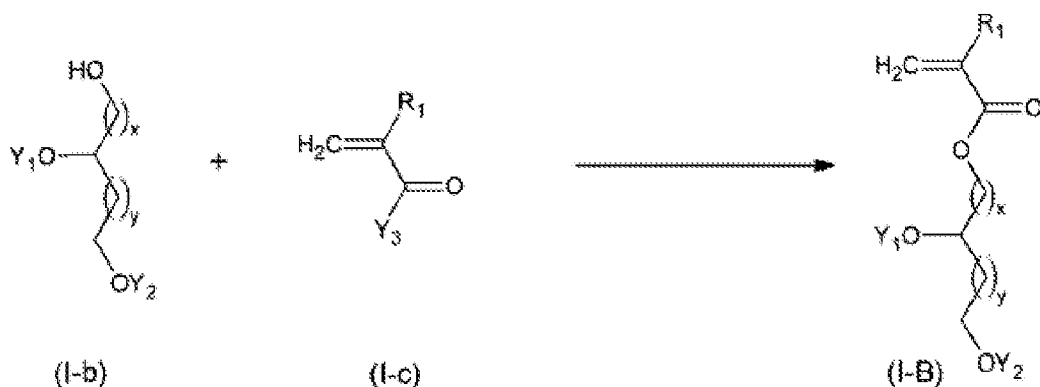


Схема 2

де

- Y3 вибирають із групи, що охоплює атом галогену, переважно хлору, -OH і O-C(O)-R'1, причому R'1 вибирають із групи, що охоплює -H, -CH3 і -CH2-CH3, переважно -H і -CH3;
- R1, Y1, Y2, x і y мають такі самі значення, які надані для загальної формули (I-B).

Ці реакції поєднання є добре відомими спеціалісту у цій галузі.

Сполука загальної формули (I-c) є комерційно доступною від постачальників: Sigma-Aldrich® і Alfa Aesar®.

Спиртову сполуку загальної формули (I-b) отримували від відповідного поліолу формули (I-a) за допомогою захисту діолових функцій відповідно до наступної реакційної схеми 3:

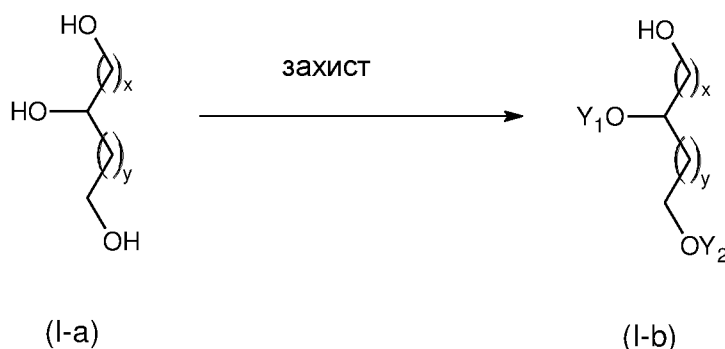


Схема 3

з x, y, Y1 і Y2, як визначено у загальній формулі (I-B).

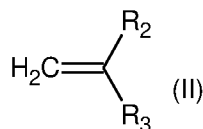
Реакція захисту діолових функцій сполуки загальної формули (I-a) є добре відомою спеціалісту у цій галузі. Він знає, як адаптувати умови реакції захисту як функцію від природи застосованих захисних груп Y1 і Y2.

5 Поліол загальної формули (I-a) є комерційно доступним від постачальників: Sigma-Aldrich® і Alfa Aesar®.

● Мономер M2

Другий мономер статистичного співполімеру за винаходом має загальну формулу (II):

10



де:

15

- R2 вибирають із групи, що охоплює –H, –CH3 і –CH2–CH3, переважно –H і –CH3;
- R3 вибирають із групи, що охоплює атом водню, C1-C10 алкілову групу, C2-C10 алкенілову групу, C6-C18 арилову групу, C6-C18 арил, заміщений R'3, –C(O)–O–R'3; –O–R'3, –S–R'3 і –C(O)–N(H)–R'3 групою, причому R'3 є C1-C30 алкіловою групою.

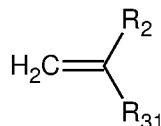
Переважно, R'3 є C1-C30 алкіловою групою, де вуглеводневий ланцюг є лінійним.

20

Серед мономерів формули (II), мономери, що відповідають формулі (II-A) утворюють їх частину, що є переважною:

25

(II-A)



де:

30

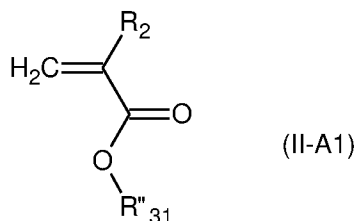
- R2 вибирають із групи, що охоплює –H, –CH3 і –CH2–CH3, переважно –H або –CH3;
- R31 вибирають із групи, що охоплює C6-C18 арилову групу, C6-C18 арил, заміщений R'3, –C(O)–O–R'3; –O–R'3, –S–R'3 і –C(O)–N(H)–R'3 групою, причому R'3 є C1-C30 алкіловою групою.

Переважно, R'3 є C1-C30 алкіловою групою, де вуглеводневий ланцюг є лінійним.

35

Серед мономерів формули (II-A) мономери, що відповідають формулі (II-A1) утворюють їх частину, що є переважною:

40



45

де:

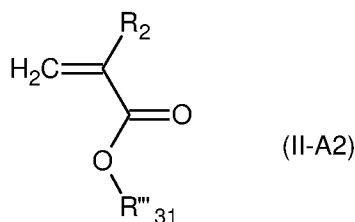
- R2 вибирають із групи, що охоплює –H, –CH3 і –CH2–CH3, переважно –H і –CH3;
- R''31 є C1-C14 алкіловою групою.

50

Під "C1-C14 алкіловою групою" розуміють насичений, лінійний або розгалужений вуглеводневий ланцюг, який містить від 1 до 14 атомів вуглецю. Переважно, вуглеводневий ланцюг є лінійним. Переважно, вуглеводневий ланцюг містить від 4 до 12 атомів вуглецю.

Серед мономерів формули (II-A) мономери, що відповідають формулі (II-A2), також утворюють їх частину, що є переважною:

55



60

де:

- 5 - R₂ вибирають із групи, що охоплює –H, –CH₃ і –CH₂–CH₃, переважно –H і –CH₃;
 - R^{'''}₃₁ є C₁₅–C₃₀ алкіловою групою.

Під "C₁₅–C₃₀ алкіловою групою" розуміють насичений, лінійний або розгалужений вуглеводневий ланцюг, який містить від 15 до 30 атомів вуглецю. Переважно, вуглеводневий ланцюг є лінійним. Переважно, вуглеводневий ланцюг містить від 16 до 24 атомів вуглецю.

- 10 Серед мономерів формули (II) мономери, що відповідають формулі (II-B) утворюють їх частину, що є переважною:



де:

- 20 - R₂₂ вибирають із групи, що охоплює H і CH₃;
 - R₃₂ вибирають із групи, що охоплює атом водню, C₁–C₁₀ алкілову групу і C₂–C₁₀ алкенілову групу.

• Одержання мономеру M₂

- 25 Мономери формул (II), (II-A), і зокрема (II-A₁) і (II-A₂), (II-B) є добре відомими спеціалісту у цій галузі. Вони є доступними від Sigma-Aldrich® і TCI®.

• Переважні полідіолові співполімери

В одному варіанті реалізації винаходу, переважний статистичний співполімер одержують співполімеризацією щонайменше:

- 30 - першого мономеру M₁ загальної формули (I), як описано вище;
 - другого мономеру M₂ формули (II), як описано вище, де R₂ є –H і R₃ є C₆–C₁₈ ариловою групою; переважно R₃ є фенілом.

В іншому варіанті реалізації винаходу, переважний статистичний співполімер одержують співполімеризацією щонайменше:

- 35 - першого мономеру M₁ загальної формули (I), як описано вище;
 - другого мономеру M₂ формули (II-A₁) як описано вище; та
 - третього мономеру M₂ формули (II-A₂) як описано вище.

Відповідно до цього іншого варіанту реалізації винаходу, переважний статистичний співполімер одержують співполімеризацією щонайменше:

- 40 - першого мономеру M₁ загальної формули (I), як описано вище;
 - другого мономеру M₂ формули (II-A₁), де R₂ є –CH₃ і R^{'''}₃ є C₄–C₁₂ алкіловою групою, переважно лінійним C₄–C₁₂ алкілом;
 - третього мономеру M₂ формули (II-A₂), де R₂ є –CH₃ і R^{'''}₃ є C₁₆–C₂₄ алкіловою групою, переважно лінійним C₁₆–C₂₄ алкілом.

- 45 Відповідно до цього варіанту реалізації винаходу, переважний статистичний співполімер одержують співполімеризацією щонайменше:

- першого мономеру M₁ загальної формули (I), як описано вище;
 - другого мономеру M₂, вибраного з групи, що охоплює n-октилметакрилат, n-децилметакрилат і n-додецилметакрилат;
 - третього мономеру M₂, вибраного з групи, що охоплює пальмітилметакрилат, стеарилметакрилат, арахідилметакрилат і бегенілметакрилат.

- 50 В іншому варіанті реалізації винаходу, переважний статистичний співполімер одержують співполімеризацією щонайменше:

- 55 - першого мономеру M₁ загальної формули (I), як описано вище;
 - другого мономеру M₂ формули (II-B), як описано вище, де R₂₂ і R₃₂ є атомом водню;
 - третього мономеру M₂ формули (II-B), як описано вище, де R₂₂ є атомом водню, R₃₂ є C₁–C₁₀ алкіловою групою, переважно R₃₂ є лінійною C₁–C₁₀ алкіловою групою, переважно R₃₂ вибирають із групи, що охоплює CH₃, CH₂–CH₃, CH₂–CH₂–CH₃, CH₂–(CH₂)₂–CH₃ і CH₂–(CH₂)₃–CH₃.

- 60 Відповідно до цього варіанту реалізації винаходу, переважний статистичний співполімер одержують співполімеризацією щонайменше:

- першого мономеру М1 загальної формули (I), як описано вище;
- другого мономеру М2 формули (II-B), який є етиленом;
- третього мономеру М2 формули (II-B), який є пропіленом.

Відповідно до іншого варіанту реалізації винаходу, переважний статистичний співполімер одержують на стадії співполімеризації щонайменше:

- першого мономеру M1 загальної формули (I), як описано вище;
- другого мономеру M2 загальної формули (II-B), як описано вище, де R22 є атомом водню і R32 вибирають із групи, що охоплює водень і C1-C10 алкілову групу;
- третього мономеру M2 загальної формули (II-A1), як описано вище.

В іншому варіанті реалізації винаходу, переважний статистичний співполімер одержують на стадії співполімеризації щонайменше:

- першого мономеру M1 загальної формули (I), як описано вище;
- другого мономеру M2 формули (II), як описано вище, де R2 є H і R3 є C6-C18 ариловою групою; переважно R3 є фенілом; і
- третього мономеру M2 формули (II-B), як описано вище, де R22 вибирають із групи, що охоплює H або CH₃, R32 є C2-C10 алкениловою групою, переважно R32 є -C(H)=CH₂;
і на стадії гідрогеінізації.

Гідроґенізація може бути здійснена за допомогою будь-яких методів, добре відомих спеціалісту у цій галузі.

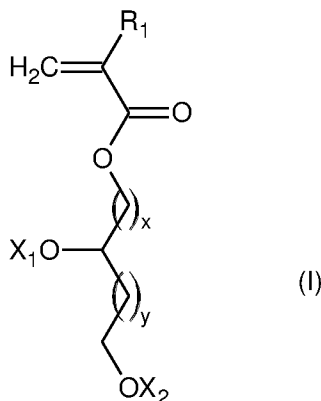
- Спосіб одержання полідіолових співполімерів

Спеціаліст у цій галузі здатний синтезувати полідіолові статистичні співполімери А1, звертаючись до відомого рівня техніки.

Співполімеризація може бути ініційована об'ємною співполімеризацією або у розчині в органічному розчиннику за допомогою сполук, які утворюють вільні радикали. Наприклад, співполімери за винаходом, зокрема, одержані співполімеризацією щонайменше одного мономеру формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A), або щонайменше одного мономеру формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), одержують за допомогою способів, відомих як радикальна співполімеризація, зокрема, контрольована радикальна співполімеризація, така як спосіб, що називається полімеризація шляхом оборотного приєднання і фрагментування (RAFT) і способу, що називається радикальною співполімеризацією, контрольованою за допомогою радикальної полімеризації з атомним перенесенням (ARTP). Традиційна радикальна полімеризація і теломеризація також можуть бути застосовані для одержання співполімерів за винаходом (Moad, G.; Solomon, D. H., *The Chemistry of Radical Polymerization*. 2nd ed.; Elsevier Ltd: 2006; p 639; Matyaszewski, K.; Davis, T. P. *Handbook of Radical Polymerization*; Wiley-Interscience: Hoboken, 2002; p 936).

Спосіб одержання статистичного співполімеру включає щонайменше одну стадію полімеризації (а), де щонайменше наступні інгредієнти приводять у контакт:

- i) перший мономер M1 загальної формули (I):



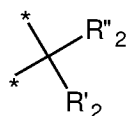
де:

- R1 вибирають із групи, що охоплює —H , —CH_3 , і $\text{—CH}_2\text{—CH}_3$;
- x є цілим числом від 2 до 18;
- y є цілим числом, що дорівнює 0 або 1;
- X_1 і X_2 , що є однаковими або різними, вибирають із групи, що охоплює водень.

тетрагідропіраніл, метилоксиметил, трет-бутил, бензил, триметилсиліл і t-бутилдиметилсиліл;

або

- X1 і X2 утворюють з атомами кисню місточковий зв'язок наступної формули



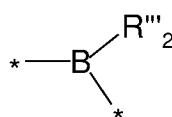
де:

- зірочки (*) позначають зв'язки до атомів кисню;

- R'2 і R''2, що є однаковими або різними, вибирають із групи, що охоплює водень і C1-C11 алкіл, переважно метил;

або

- X1 і X2 утворюють з атомами кисню бороновий складний ефір наступної формули

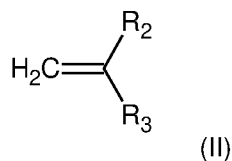


де:

- зірочки (*) позначають зв'язки до атомів кисню;

- R'''2 вибирають із групи, що охоплює C6-C18 арил, C7-C18 арил і C2-C18 алкіл, переважно C6-C18 арил;

ii) щонайменше один другий мономер M2 загальної формули (II-A):



де:

- R2 вибирають із групи, що охоплює -H, -CH3 і -CH2-CH3,

- R3 вибирають із групи, що охоплює C6-C18 арил, заміщений R'3, -C(O)-O-R'3, -O-R'3, -S-R'3 і -C(O)-N(H)-R'3 групою, причому R'3 є C1-C30 алкіловою групою;

iii) щонайменше одне джерело вільних радикалів.

В одному варіанті реалізації винаходу, спосіб може додатково включати iv) щонайменше один регулятор міри полімеризації.

Під "джерелом вільних радикалів" розуміють хімічну сполуку, що робить можливим генерувати хімічні речовини, що мають один або більше електронів, які є непарними у їх зовнішній електронній оболонці. Спеціаліст у цій галузі може застосовувати будь-яке джерело вільних радикалів, відоме per se, таке як джерело, зручне для способів полімеризації, зокрема контрольованої радикальної співполімеризації. Серед джерел вільних радикалів наступні є переважними, з метою ілюстрації: бензоїлпероксид, трет-бутилпероксид, діазосполуки, такі як азобісізобутиронітрил, пероксигеновані сполуки, такі як персульфати або перекис водню, окислювально-відновлювальні системи, такі як окислення Fe2+, суміші персульфати/натрій-метабісульфіт, або суміші аскорбінова кислота/перекис водню, або також сполуки, що можуть бути розщеплені фотохімічно або за допомогою іонізуючої радіації, наприклад, ультрафіолетовим випромінюванням, або бета- або гамма-випромінюванням.

Під "регулятором міри полімеризації" розуміють сполуку, метою якої є забезпечити рівномірне зростання макромолекулярних ланцюгів за допомогою реакцій передачі ланцюга, які є оборотними між речовинами протягом зростання, тобто полімерні ланцюги завершуються радикалом, що містить вуглець, і неактивні речовини, тобто полімерні ланцюги завершуються регулюючим агентом. Цей оборотний спосіб передачі робить можливим контролювати молекулярні маси співполімерів, які одержують таким чином. Переважно у способі за винаходом, регулятор міри полімеризації містить тіокарбонілітіо-групу -S-C(=S)-. З метою ілюстрації регулятора міри полімеризації, можуть бути зазначені дитіоефіри, тритіокарбонати, ксантати і дитіокарбамати. Переважним регулятором міри полімеризації є кумілдитіобензоат

або 2-ціано-2-пропілбензодитіоат.

Під "регулятором міри полімеризації" також розуміють сполуку, метою якої є обмежити зростання макромолекулярних ланцюгів протягом утворення за допомогою додавання мономерних молекул і для того, щоб започаткувати нові ланцюги, що робить можливим

обмежити кінцеві молекулярні маси, або навіть контролювати їх. Такий тип регулюючого агента застосовується у теломеризації. Переважним регулюючим агентом є цистеамін.

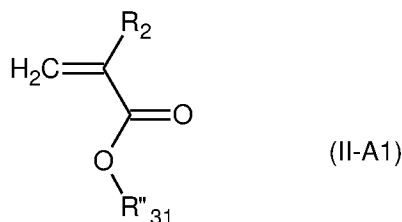
Спосіб одержання полідіолового статистичного співполімеру може включати:

- щонайменше одну стадію полімеризації (а), як визначено вище, де мономер M1 і M2 вибрані разом із X1 і X2, відмінними від водню, і крім того

- щонайменше одну стадію зняття захисту (b) з діолових функцій співполімеру, одержаного наприкінці стадії (а), таким чином, щоб одержати співполімер, у якому X1 і X2 є однаковими і є атомом водню.

В одному варіанті реалізації винаходу, стадія полімеризації (а) включає приведення у контакт щонайменше одного мономера M1 із щонайменше двома мономерами M2, що мають різні R31 групи.

В цьому варіанті реалізації винаходу, один із мономерів M2 має загальну формулу (II-A1):

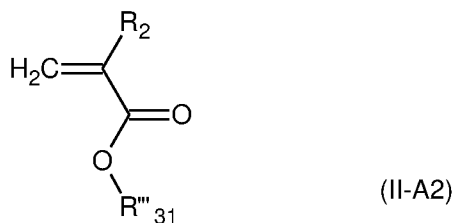


де:

- R2 вибирають із групи, що охоплює -H, -CH3 і -CH2-CH3, переважно -H і -CH3;

- R''31 є C1-C14 алкіловою групою;

та інший мономер M2 має загальну формулу (II-A2)



де:

- R2 вибирають із групи, що охоплює -H, -CH3 і -CH2-CH3, переважно -H і -CH3;

- R'''31 є C15-C30 алкіловою групою.

Переваги і визначення, описані для загальних формул (I), (I-A), (I-B), (II-A), (I-B), (II-A), (II-A1) і (II-A2), також застосовують і до способів, описаних вище.

- Властивості полідіолових співполімерів A1

Полідіолові статистичні співполімери A1 є гребінцевими співполімерами.

Під "гребінцевими співполімерами" розуміють співполімер, що має основний ланцюг (який також називається головний ланцюг) і бічні ланцюги. Бічні ланцюги виступають по обидва боки основного ланцюга. Довжина кожного бічного ланцюга є меншою, ніж довжина основного ланцюга. Фігура 2 схематично демонструє гребінцевий співполімер.

Співполімери за винаходом, зокрема одержані співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), мають основний ланцюг із здатних до полімеризації функцій, зокрема основний ланцюг із метакрилатових функцій, і сукупність бічних вуглеводневих ланцюгів, заміщених або ні діоловими функціями.

Через те, що мономер формул (I) і (II-A) мають здатні до полімеризації функції однакової

або по суті однакової реактивності, співполімер, одержаний із цих мономерів, і який містить діолові функції, є розподіленим уздовж основного ланцюга співполімеру відносно мономерів, алкілові ланцюги яких є не-заміщеними діоловими функціями.

Полідіолові статистичні співполімери за винаходом, зокрема одержані співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), мають перевагу у тому, що вони є чутливими до зовнішніх подразників, таких як температура, тиск, швидкість зсуву; і ця чутливість демонструється зміною властивостей. У відповідь на подразник, просторова конформація співполімерних ланцюгів модифікується, і діолові функції стають більш доступними або менш доступними як для реакцій зв'язування, спроможних до утворення перехресного зшивання, так і до реакцій обміну. Ці процеси зв'язування та обміну є оборотними. Співполімер за винаходом A1 є термочутливим співполімером, тобто є чутливим до зміни температури.

Переважно, бічні ланцюги полідіолового статистичного співполімеру, зокрема одержаного співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), мають середню довжину від 8 до 20 атомів вуглецю, переважно від 9 до 15 атомів вуглецю. Під "середньою довжиною бічного ланцюга" розуміють середню довжину бічних ланцюгів кожного мономера, що складає співполімер. Спеціаліст у цій галузі знає, як одержати середню довжину за допомогою належним чином вибраних типів та співвідношень мономерів, що складають полідіоловий статистичний співполімер. Вибір цієї середньої довжини ланцюга робить можливим одержати полімер, який є розчинним у гідрофобному середовищі, незалежно від температури, при якій цей співполімер є розчинним. Співполімер A1 є, таким чином, таким, що змішується із гідрофобним середовищем. Під "гідрофобним середовищем" розуміють середовище, яке зовсім не має, або має дуже малу схожість із водою, тобто не є таким, що розчиняється у воді або у водному середовищі.

Переважно, полідіоловий статистичний співполімер за винаходом, зокрема одержаний співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), має молярну концентрацію мономера M1 формули (I) у вказаному співполімері від 1 до 30 %, переважно від 5 до 25 %, переважніше від 9 до 21 %.

У переважному варіанті реалізації винаходу, співполімер за винаходом має молярну концентрацію мономера M1 формули (I) у вказаному співполімері від 1 до 30 %, переважно від 5 до 25 %, переважніше від 9 до 21 %, а молярну концентрацію мономера M2 формули (II-A1) у вказаному співполімері від 8 до 92 % і молярну концентрацію мономера M2 формули (II-A2) у вказаному співполімері від 0,1 до 62 %. Молярну концентрацію мономерів у співполімері одержують безпосередньо регулюванням кількостей мономерів, що застосовують для синтезу співполімеру.

У переважному варіанті реалізації винаходу, співполімер A1 має молярну концентрацію мономера M1 формули (I) у вказаному співполімері від 1 до 30 %, молярну концентрацію мономера M2 формули (II-A) у вказаному співполімері від 8 до 62 % і молярну концентрацію мономера M2 формули (II-B) у вказаному співполімері від 8 до 91 %. Молярну концентрацію мономерів у співполімері одержують безпосередньо регулюванням кількостей мономерів, що застосовують для синтезу співполімеру.

Переважно, полідіоловий статистичний співполімер за винаходом, зокрема одержаний співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), має середньо-числове значення полімеризації від 100 до 2000, переважно від 150 до 1000. Значення полімеризації контролюють відомим шляхом, застосовуючи метод контрольованої радикальної співполімеризації, метод теломеризації, або за допомогою регулювання кількості джерел вільних радикалів при одержанні співполімерів за винаходом традиційною радикальною співполімеризацією.

Переважно, полідіоловий статистичний співполімер за винаходом, зокрема одержаний співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), має коефіцієнт полідисперсності (PDI) від 1,05 до 3,75; переважно від 1,10 до 3,45. Коефіцієнт

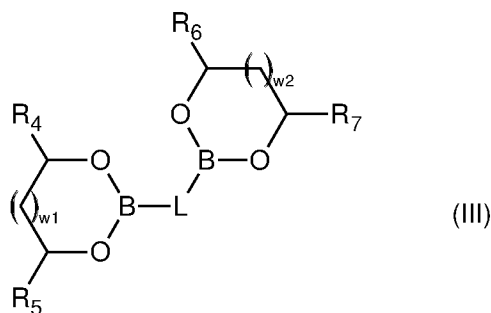
полідисперсності одержують вимірюванням за допомогою просторово-ексклюзійної хроматографії із застосуванням полістиролового калібрування.

Переважно, полідіоловий статистичний співполімер за винаходом, зокрема одержаний співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), має середньо-числову молярну масу від 10000 до 400000 г/моль, переважно від 25000 до 150000 г/моль, причому середньо-числову молярну масу одержують вимірюванням за допомогою просторово-ексклюзійної хроматографії із застосуванням полістиролового калібрування.

Метод вимірювання за допомогою просторово-ексклюзійної хроматографії із застосуванням полістиролового калібрування описаний у роботі (Fontanille, M.; Gnanou, Y., *Chimie et physico-chimie des polymères*. 2nd ed.; Dunod: 2010; p 546).

○ Сполука A2 дибороновий складний ефір

В одному варіанті реалізації композиції за винаходом, сполука A2, що містить дві боронові складноєфірні функції, має загальну формулу (III):



де:

- w_1 і w_2 , що є однаковими або різними, є цілими числами, вибраними між 0 і 1,
- R_4 , R_5 , R_6 і R_7 , що є однаковими або різними, вибирають із групи, що охоплює водень і вуглеводневу групу, що містить від 1 до 24 атомів вуглецю, переважно від 4 до 18 атомів вуглецю, переважно від 6 до 14 атомів вуглецю;
- L є двовалентною зв'язуючою групою, яку вибирають із групи, що охоплює C6-C18 арил, C7-C24 арил і C2-C24 вуглеводневий ланцюг, переважно C6-C18 арил.

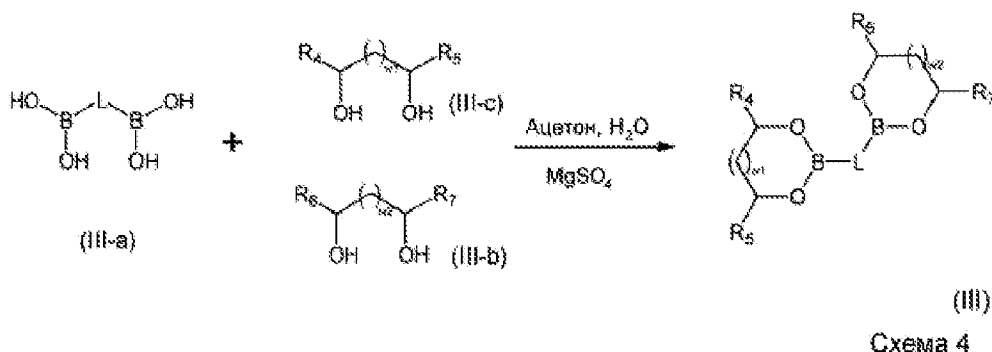
Під "вуглеводневою групою, що містить від 1 до 24 атомів вуглецю" розуміють лінійну або розгалужену алкілову або алкенілову групу, що містить від 1 до 24 атомів вуглецю. Переважно, вуглеводнева група містить від 4 до 18 атомів вуглецю, переважно від 6 до 14 атомів вуглецю. Переважно, вуглеводнева група є лінійним алкілом.

Під "C2-C24 вуглеводневим ланцюгом" розуміють лінійну або розгалужену алкілову або алкенілову групу, що містить від 2 до 24 атомів вуглецю. Переважно, вуглеводневий ланцюг є лінійною алкіловою групою. Переважно, вуглеводневий ланцюг містить від 6 до 16 атомів вуглецю.

В одному варіанті реалізації винаходу, сполука A2 є сполукою зазначеної вище загальної формули (III), де:

- w_1 і w_2 , що є однаковими або різними, є цілими числами, вибраними між 0 і 1;
- R_4 і R_6 є однаковими і є атомами водню;
- R_5 і R_7 однаковими і є вуглеводневою групою, переважно лінійним алкілом, що містить від 1 до 24 атомів вуглецю, переважно від 4 до 18 атомів вуглецю, переважно від 6 до 16 атомів вуглецю;
- L є двовалентною зв'язуючою групою і є C6-C18 арилом, переважно фенілом.

Боронову дієфірну сполуку A2 формули (III), як описано вище, одержують за допомогою реакції конденсації між бороною кислотою загальної формули (III-a) та діоловими функціями сполук загальних формул (III-b) і (III-c) відповідно до реакційної схеми 4 нижче:



з w1, w2, L, R4, R5, R6 і R7, визначеними вище.

Отже, шляхом конденсації функцій боронової кислоти сполуки (III-a) з діоловими функціями сполук формули (III-b) і формули (III-c), одержують сполуки, які містять дві боронові складноефірні функції (сполука формули (III)). Цю стадію проводять відповідно до засобів, добре відомих спеціалісту у цій галузі.

У контексті цього винаходу, сполука загальної формули (III-a) є розчинною у присутності води, і у полярному розчиннику, такому як ацетон. Присутність води дозволяє хімічну рівновагу між молекулами боронової кислоти формули (III-a) і молекули бороксину, одержані з боронових кислот формули (III-a), є зсунутими. Отже, добре відомим є те, що боронові кислоти можуть спонтанно утворювати молекули бороксину при кімнатній температурі. Зараз, присутність молекул бороксину є небажаною у контексті цього винаходу.

Реакцію конденсації проводять у присутності дегідратційного агенту, такого як сульфат магнію. Цей агент робить можливим захоплювати молекули води як внесені з самого початку, так само і ті, що вивільняються шляхом конденсації між сполукою формули (III-a) та сполукою формули (III-b) а і між сполукою формули (III-a) та сполукою формули (III-c).

В одному варіанті реалізації винаходу, сполука (III-b) і сполука (III-c) є ідентичними.

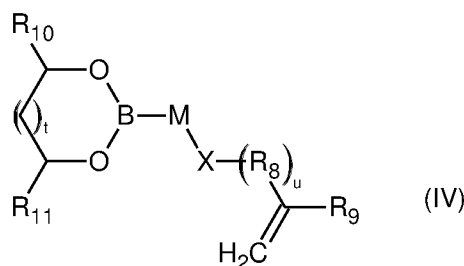
Фахівець у цій галузі знає, як адаптувати кількості реагентів формули (III-b) та/або (III-c) і формули (III-a) для того, щоб одержати продукт формули (III).

- Сполука A2 співполімер боронового складного ефіру

В іншому варіанті реалізації композиції за винаходом, сполука A2, що містить щонайменше дві боронові складноефірні функції, є бороновим складноефірним статистичним співполімером, одержаним співполімеризацією щонайменше одного мономера M3 формули (IV) як описано нижче, зі щонайменше одним мономером M4 формули (V), як описано нижче.

✓ Мономер M3 формули (IV)

Мономер M3 боронового складноефірного статистичного співполімеру сполуки A2 має загальну формулу (IV):



де:

- t є цілим числом, що дорівнює 0 або 1;

- u є цілим числом, що дорівнює 0 або 1;

- M і R8 є двовалентними зв'язуючими групами, однаковими або різними, і які вибирають із групи, що охоплює C6-C18 арил, C7-C24 аралкіл і C2-C24 алкіл, переважно C6-C18 арил,

- X є функцією, вибраною з групи, що охоплює -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -S-, -N(H)-, -N(R'4)- і -O-, причому R'4 є вуглеводневим ланцюгом, що містить від 1 до 15 атомів вуглецю;

- R9 вибирають із групи, що охоплює -H, -CH3 і -CH2-CH3; переважно -H і -CH3;

- R10 і R11, що є однаковими або різними, вибирають із групи, що охоплює водень і вуглеводневий ланцюг, що містить від 1 до 24 атомів вуглецю, переважно між 4 і 18 атомами

вуглецю, переважно між 6 і 12 атомами вуглецю;

Під "C2-C24 алкілом" розуміють насичений, лінійний або розгалужений вуглеводневий ланцюг, що містить від 2 до 24 атомів вуглецю. Переважно, вуглеводневий ланцюг є лінійним. Переважно, вуглеводневий ланцюг містить від 6 до 16 атомів вуглецю.

5 Під "вуглеводневим ланцюгом, що містить від 1 до 15 атомів вуглецю" розуміють лінійну або розгалужену алкілову або алкенілову групу, що містить від 1 до 15 атомів вуглецю. Переважно, вуглеводневий ланцюг є лінійною алкіловою групою. Переважно, вона містить від 1 до 8 атомів вуглецю.

10 Під "вуглеводневим ланцюгом, що містить від 1 до 24 атомів вуглецю" розуміють лінійну або розгалужену алкілову або алкенілову групу, що містить від 1 до 24 атомів вуглецю. Переважно, вуглеводневий ланцюг є лінійною алкіловою групою. Переважно, вона містить від 4 до 18 атомів вуглецю, переважно між 6 і 12 атомами вуглецю.

В одному варіанті реалізації винаходу, мономер M3 має загальну формулу (IV), де:

- t є цілим числом, що дорівнює 0 або 1;

15 - u є цілим числом, що дорівнює 0 або 1;

- M і R8 є двовалентними зв'язуючими групами і різними, M є C6-C18 арилом, переважно фенолом, а R8 є C7-C24 аралкілом, переважно бензилом;

- X є функцією, вибраною з групи, що охоплює $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-$ і $-\text{O}-$, переважно $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ або $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$;

20 - R9 вибирають із групи, що охоплює $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, переважно $-\text{H}$;

- R10 і R11 є різними, причому одна з R10 або R11 груп є H і інша R10 або R11 група є вуглеводневим ланцюгом, переважно лінійною алкіловою групою, що містить від 1 до 24 атомів вуглецю, переважно між 4 і 18 атомами вуглецю, переважно між 6 і 12 атомами вуглецю.

25 ✓ Синтез мономери M3 формули (IV)

На всіх схемах, показаних нижче, якщо не зазначено інакше, змінні R10, R11, M, u, t, X, R8, R'4 і R9 мають ті самі значення, як у формулі (IV) вище.

Мономери M3 формули (IV) є, зокрема, одержаними за допомогою способу одержання, що включає щонайменше одну стадію конденсації боронової кислоти загальної формули (IV-f) з діоловою сполукою загальної формули (IV-g) відповідно до реакційної схеми 5 нижче:

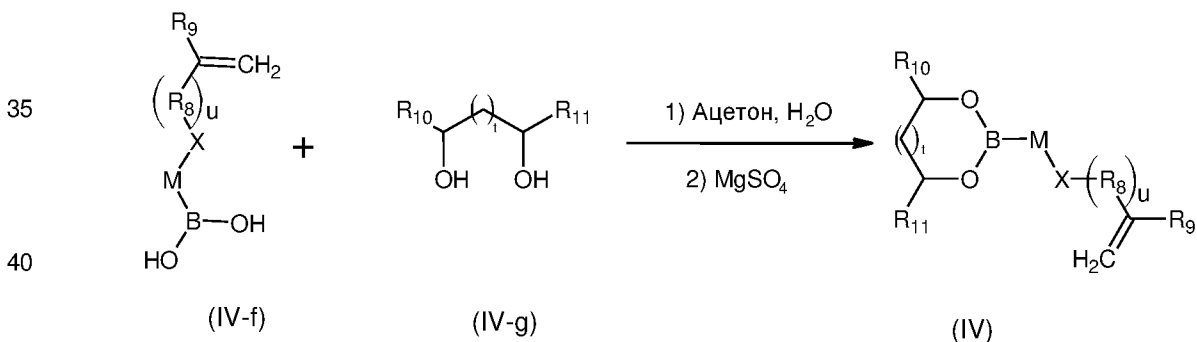


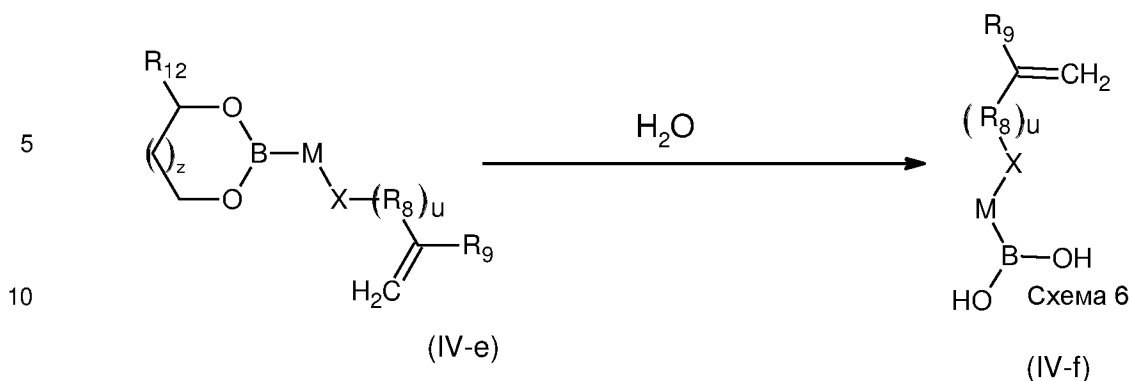
Схема 5

45 Отже, сполуку боронового складного ефіру формули (IV) одержують за допомогою конденсації функцій боронової кислоти сполуки формули (IV-f) із діоловими функціями сполук формули (IV-g). Цю стадію проводять відповідно до способів, добре відомих спеціалісту у цій галузі.

50 У контексті цього винаходу, сполука загальної формули (IV-f) є розчинною у присутності води, і у полярному розчиннику, такому як ацетон. Реакцію конденсації проводять у присутності дегідратаційного агента, такого як сульфат магнію.

Сполуки формули (IV-g) є комерційно доступними від наступних постачальників: Sigma-Aldrich®, Alfa Aesar® і TCI®.

55 Сполуку формули (IV-f) одержують безпосередньо зі сполуки формули (IV-e) шляхом гідролізу відповідно до реакційної схеми 6:



де:

- z є цілим числом, що дорівнює 0 або 1;
- R12 вибирають із групи, що охоплює -H, -CH3 і -CH2-CH3;
- u, X, M, R8 і R9 є такими, як визначено вище.

Сполуку формули (IV-e) одержують реакцією конденсації сполуки формули (IV-c) зі щонайменше сполукою формули (IV-d) відповідно до наступної реакційної схеми 7:

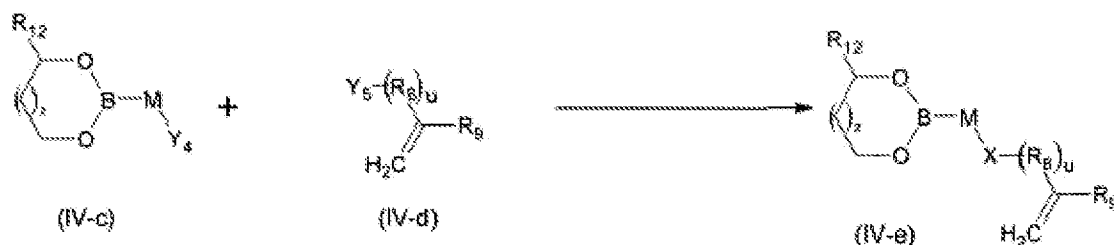


Схема 7

де:

- z, R12, M, R'4, R9 і R8 є такими, як визначено вище;
- і на цій схемі, якщо:

- X є -O-C(O)-, то Y4 є спиртовою функцією -OH або атомом галогену, переважно хлору або броду, і Y5 є функцією карбонової кислоти -C(O)-OH;
- X є -C(O)-O-, то Y4 є функцією карбонової кислоти -C(O)-OH і Y5 є спиртовою функцією -OH або атомом галогену, і переважно хлору або броду;
- X є -C(O)-N(H)-, то Y4 є функцією карбонової кислоти -C(O)-OH або функцією -C(O)-Hal, і Y5 є аміною функцією NH2;
- X є -N(H)-C(O)-, то Y4 є аміною функцією NH2 і Y5 є функцією карбонової кислоти -C(O)-OH або функцією -C(O)-Hal;
- X є -S-, то Y4 є атомом галогену і Y5 є тіоловою функцією -SH, або Y4 є тіоловою функцією -SH і Y5 є атомом галогену;
- X є -N(H)-, то Y4 є атомом галогену і Y5 є аміною функцією -NH2, або Y4 є аміною функцією -NH2 і Y5 є атомом галогену;
- X є -N(R'4)-, то Y4 є атомом галогену і Y5 є аміною функцією -N(H)(R'4), або Y4 є аміною функцією -N(H)(R'4) і Y5 є атомом галогену;
- X є -O-, то Y4 є атомом галогену і Y5 є спиртовою функцією -OH, або Y4 є спиртовою функцією -OH і Y5 є атомом галогену.

Ці реакції утворення складного ефіру, ефіризації, тіоефіризації, алкілювання або конденсації між аміною функцією та функцією карбонової кислоти є добре відомими спеціалісту у цій галузі. Спеціаліст у цій галузі, таким чином, знає, як вибрати умови реакції залежно від хімічної природи груп Y1 і Y2 з метою одержання сполуки формули (IV-e).

Сполуки формули (IV-d) є комерційно доступними від постачальників: Sigma-Aldrich® і TCI®.

Сполуку формули (IV-c) одержують за допомогою реакції конденсації між бороною кислотою формули (IV-a) та щонайменше однією діоловою сполукою формули (IV-b) відповідно до наступної реакційної схеми 8:

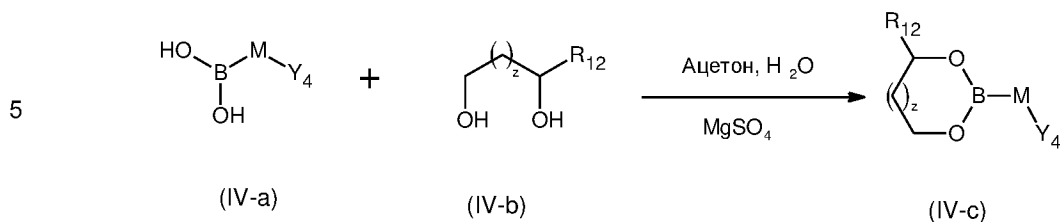


Схема 8

з M, Y₄, z і R₁₂, як визначено вище,
Серед сполук формули (IV-b) переважно є та, в якій R₁₂ є метилом і z=0.
Сполуки формули (IV-a) і (IV-b) є комерційно доступними від наступних постачальників:
Sigma-Aldrich®, Alfa Aesar® і TCI®.

✓ Мономер M4 загальної формули (V):
Мономер M4 боронового складноефірного статистичного співполімеру сполуки A2 має загальну формулу (V)



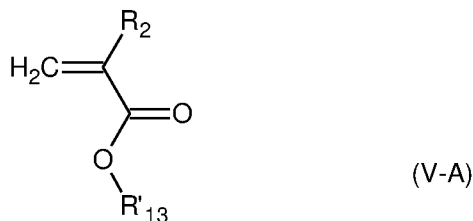
де:

- R₁₂ вибирають із групи, що охоплює -H, -CH₃ і -CH₂-CH₃, переважно -H і -CH₃;
- R₁₃ вибирають із групи, що охоплює C₆-C₁₈ арил, C₆-C₁₈ арил, заміщений групою R'₁₃, -C(O)-O-R'₁₃; -O-R'₁₃, -S-R'₁₃ і -C(O)-N(H)-R'₁₃, при тому, що R'₁₃ є C₁-C₂₅ алкіловою групою.

Під "C₁-C₂₅ алкіловою групою" розуміють насичений, лінійний або розгалужений вуглеводневий ланцюг, що містить від 1 до 25 атомів вуглецю. Переважно, вуглеводневий ланцюг є лінійним.

Під "C₆-C₁₈ арилом, заміщеним групою R'₁₃" групою розуміють ароматичну вуглеводневу сполуку, що містить від 6 до 18 атомів вуглецю, з яких щонайменше один атом вуглецю ароматичного кільця є заміщеним C₁-C₂₅ алкіловою групою, як визначено вище.

Серед мономерів формули (V) ті мономери, що відповідають формулі (V-A) є переважними:



де:

- R₂ вибирають із групи, що охоплює -H, -CH₃ і -CH₂-CH₃, переважно -H і -CH₃;
- R'₁₃ є C₁-C₂₅ алкіловою групою, переважно лінійним C₁-C₂₅ алкілом, навіть переважніше лінійним C₅-C₁₅ алкілом.

✓ Одержання мономеру M4:

Мономери формул (V) і (V-A) є добре відомими спеціалісту у цій галузі. Вони є комерційно доступними від Sigma-Aldrich® і TCI®.

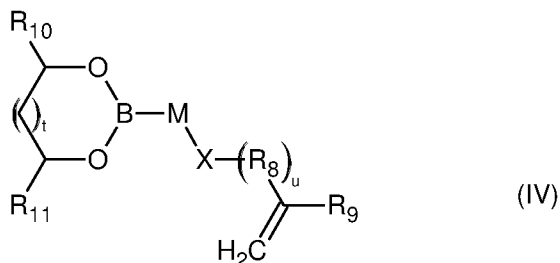
✓ Синтез боронового складноефірного статистичного співполімеру сполуки A2

Спеціаліст у цій галузі здатний синтезувати боронові складноефірні статистичні співполімери, звертаючись до відомого рівня техніки. Співполімеризація може бути ініційована об'ємною співполімеризацією або у розчині в органічному розчиннику за допомогою сполук, які утворюють вільні радикали. Наприклад, боронові складноефірні статистичні співполімери одержують за допомогою способів, відомих як радикальна співполімеризація, зокрема, контрольована радикальна співполімеризація, така як спосіб, що називається полімеризація шляхом оборотного приєднання і фрагментування (RAFT), і спосіб, що називається радикальною співполімеризацією, контрольованою за допомогою радикальної полімеризації з атомним перенесенням (ARTP). Традиційна радикальна полімеризація і теломеризація також

можуть бути застосовані для одержання співполімерів за винаходом (Moad, G.; Solomon, D. H., The Chemistry of Radical Polymerization. 2nd ed.; Elsevier Ltd: 2006; p 639; Matyaszewski, K.; Davis, T. P. Handbook of Radical Polymerization; Wiley-Interscience: Hoboken, 2002; p 936).

Таким чином, іншим об'єктом за цим винаходом є спосіб одержання боронового складноефірного статистичного співполімеру, який включає щонайменше одну стадію полімеризації (а), де щонайменше наступні інгредієнти приводять у контакт:

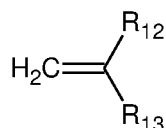
i) перший мономер М3 загальної формули (IV):



де:

- t є цілим числом, що дорівнює 0 або 1;
- u є цілим числом, що дорівнює 0 або 1;
- M і R8 є двовалентними зв'язуючими групами, однаковими або різними, і вибраними з групи, що охоплює C6-C18 арил, C7-C24 аралкіл і C2-C24 алкіл, переважно C6-C18 арил;
- X є функцією, вибраною з групи, що охоплює $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-$, $-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}(\text{H})-$, $-\text{N}(\text{R}'4)-$ і $-\text{O}-$; при тому, що R'4 є вуглеводневим ланцюгом, що містить від 1 до 15 атомів вуглецю;
- R9 вибирають із групи, що охоплює $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ і $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$; переважно $-\text{H}$ і $-\text{CH}_3$;
- R10 і R11, є однаковими або різними, і вибраними з групи, що охоплює водень і вуглеводневий ланцюг, що містить від 1 до 24 атомів вуглецю, переважно між 4 і 18 атомами вуглецю, переважно між 6 і 12 атомами вуглецю;

ii) щонайменше один другий мономер М4 загальної формули (V):



де:

- R12 вибирають із групи, що охоплює $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ і $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, переважно $-\text{H}$ і $-\text{CH}_3$;
- R13 вибирають із групи, що охоплює C6-C18 арил, C6-C18 арил, заміщений R'13, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}'13$, $-\text{O}-\text{R}'13$, $-\text{S}-\text{R}'13$ і $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{R}'13$ групою, при тому, що R'13 є C1-C25 алкіловою групою.

iii) щонайменше одне джерело вільних радикалів.

В одному варіанті реалізації винаходу, спосіб може додатково включати iv) щонайменше один регулятор міри полімеризації.

Переваги та визначення, описані для загальних формул (IV) і (V), також є застосовними і до цього способу.

Джерела радикалів і агенти передачі є такими самими, як описано для синтезу полідіолових статистичних співполімерів. Переваги, описані для джерел радикалів і агентів передачі, також є застосовними і до цього способу.

✓ Властивості боронових складноефірних статистичних співполімерів сполук А2

Переважно, ланцюг утворюється за допомогою послідовності груп R10, M, (R8)u з u, що є цілим числом, що дорівнює 0 або 1, і X мономеру М3 загальної формули (IV), що має загальну кількість атомів вуглецю від 8 до 38, переважно від 10 до 26.

Переважно, бічні ланцюги боронового складноефірного статистичного співполімеру мають середню довжину більше ніж 8 атомів вуглецю, переважно від 11 до 16. Ця довжина ланцюга робить можливим розчиняти бороновий складноефірний статистичний співполімер у гідрофобному середовищі. Під "середньою довжиною бічного ланцюга" розуміють середню довжину бічних ланцюгів кожного мономеру, що складає співполімер. Спеціаліст у цій галузі знає, яким чином одержати цю середню довжину за допомогою вибраних відповідним чином

типів і співвідношення мономерів, що складають бороновий складноефірний статистичний співполімер.

5 Переважно, бороновий складноефірний статистичний співполімер має молярну концентрацію мономеру формули (IV) у вказаному співполімері від 0,25 до 20 %, переважно від 1 до 10 %.

Переважно, бороновий складноефірний статистичний співполімер має молярну концентрацію мономеру формули (IV) у вказаному співполімері від 0,25 до 20 %, переважно від 1 до 10 % і молярну концентрацію мономеру формули (V) у вказаному співполімері від 80 до 99,75 %, переважно від 90 до 99 %.

10 Переважно, бороновий складноефірний статистичний співполімер має середньо-числове значення полімеризації від 50 до 1500, переважно від 80 до 800.

Переважно, бороновий складноефірний статистичний співполімер має коефіцієнт полідисперсності (PDI) від 1,04 до 3,54; переважно від 1,10 до 3,10. Ці значення одержували за допомогою просторово-ексклюзійної хроматографії із застосуванням тетрагідрофурану як елюенту і полістиролового калібрування.

15 Переважно, бороновий складноефірний статистичний співполімер має середньо-числову молярну масу від 10000 до 200000 г/моль, переважно від 25000 до 100000 г/моль. Ці значення одержували за допомогою просторово-ексклюзійної хроматографії із застосуванням тетрагідрофурану як елюенту і полістиролового калібрування.

20 ✓ Характеристики нових композицій за винаходом

Нові композиції за винаходом мають перевагу у тому, що вони мають здатність бути перехресно зшитими у термооборотний спосіб.

25 Полідіолові статистичні співполімери A1, зокрема одержані співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), і сполуки A2, як визначено вище, мають перевагу у тому, що вони є здатними зв'язуватись та обмінюватись хімічними зв'язками у термооборотний спосіб, зокрема у гідрофобному середовищі, зокрема аполярному гідрофобному середовищі.

30 За конкретних умов, полідіолові статистичні співполімери A1, зокрема одержані співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), і сполуки A2, як визначено вище, можуть бути перехресно зшитими.

35 Полідіолові статистичні співполімери A1, зокрема одержані співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), і сполуки A2 також мають перевагу у тому, що вони є взаємозамінними.

40 Під "здатними зв'язуватись" розуміють, що ковалентні хімічні зв'язки боронового складноефірного типу, встановлені між полідіоловими статистичними співполімерами A1, зокрема одержаними співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), і сполуками A2, містять щонайменше дві боронові складноефірні функції. Фігура 4 демонструє полімери, що здатні зв'язуватись. Залежно від функціональності полідіолів A1 зокрема одержаних співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), і сполук A2 і залежно від композиції їх сумішей, утворення ковалентних зв'язків між полідіолами A1 і сполуками A2 може або не може призвести до утворення тривимірної полімерної сітки.

Під "хімічним зв'язком" розуміють ковалентний хімічний зв'язок боронового складноефірного типу.

55 Під "взаємозамінними" розуміють те, що сполуки є здатними обмінюватися хімічними зв'язками одна з одною без модифікування загальної кількості хімічних функцій. Боронові складноефірні зв'язки сполук A2, так само як і боронові складноефірні зв'язки, утворені за допомогою зв'язування полідіолових статистичних співполімерів A1, зокрема одержаних співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше

одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), і сполук A2, можуть обмінюватись діоловими функціями, присутніми у композиції, щоб утворити нові боронові складні ефіри і нові діолові функції без змінення загальної кількості боронових складноефірних функцій і діолових функцій. Реакція хімічного обміну (переетерифікації) показана на наступній реакційній схемі 9:

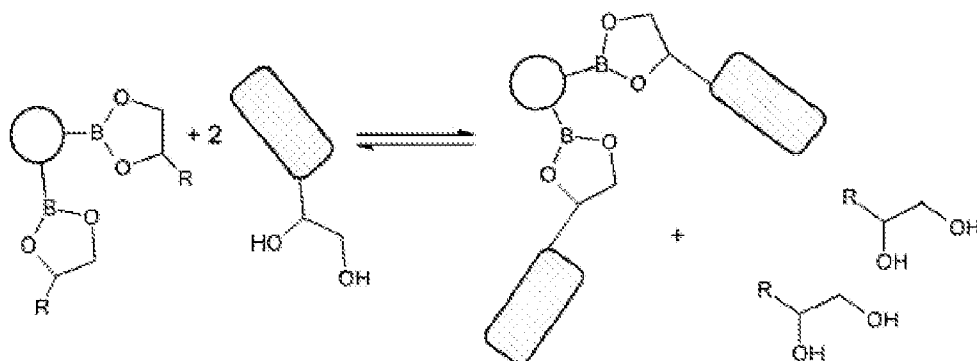


Схема 9

де:

- R є хімічною групою сполуки A2,
- заштриховане коло позначає решту хімічної структури сполуки A2,
- заштрихований навхрест прямокутник позначає решту хімічної структури полідіолового статистичного співполімеру A1, зокрема одержаного співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2).

Боронові складноефірні зв'язки сполук A2, так само як і боронові складноефірні зв'язки, утворені за допомогою зв'язування полідіолових статистичних співполімерів A1, зокрема одержаних співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), і сполук A2, можуть також бути взаємозамінними, щоб утворити нові боронові складні ефіри без змінення загальної кількості боронових складноефірних функцій. Цей інший спосіб обміну хімічними зв'язками проводять за допомогою реакції метатезису, через послідовні обміни боронових складноефірних функцій у присутності діолів; цей спосіб продемонстрований на Фігурі 9. Полідіоловий статистичний співполімер A1-1, який був зв'язаний із полімером A2-1, обмінявся бороновим складноефірним зв'язком із бороновим складноефірним статистичним співполімером A2-2. Полідіоловий статистичний співполімер A1-2, який був зв'язаний із полімером A2-2, обмінявся бороновим складноефірним зв'язком із бороновим складноефірним статистичним співполімером A2-1; при цьому загальна кількість боронових складноефірних зв'язків у композиції залишилася незмінною і рівною 4. Співполімер A1-1 потім зв'язується і з полімером A2-1, і зі співполімером A2-2. Співполімер A1-2 потім зв'язується і зі співполімером A2-1, і зі співполімером A2-2.

Інший спосіб обміну хімічними зв'язками продемонстрований на Фігурі 9, у якому можна спостерігати те, що полідіоловий статистичний співполімер A1-1, який був зв'язаний із полімером A2-1, обмінявся двома бороновими складноефірними зв'язками із бороновим складноефірним статистичним співполімером A2-2. Полідіоловий статистичний співполімер A1-2, який був зв'язаний із полімером A2-2, обмінявся двома бороновими складноефірними зв'язками із бороновим складноефірним статистичним співполімером A2-1; при цьому загальна кількість боронових складноефірних зв'язків у композиції залишилася незмінною і рівною 4. Співполімер A1-1 потім зв'язується з полімером A2-2. Співполімер A1-2 потім зв'язується з полімером A2-1. Співполімер A2-1 був замінений на полімер A2-2.

Під "перехресно зшитим" розуміють співполімер у формі сітки, одержаний за допомогою утворення містків між макромолекулярними ланцюгами співполімеру. Ці ланцюги, зшиті разом, в основному розподілені у трьох просторових вимірах. Перехресно зшитий співполімер утворює

тривимірну сітку. На практиці, утворення співполімерної сітки встановлюється за допомогою випробування на розчинність. Можливо підтвердити, що сітка співполімерів була утворена за допомогою поміщення співполімерної сітки у відомий розчинник, щоб розчинити співполімери тієї самої хімічної композиції, які не були перехресно зшиті. Якщо співполімер збільшується у розмірах замість розчинення, то спеціаліст у цій галузі знає, що сітка була утворена. Фігура 3 демонструє це випробування на розчинність.

Під "спроможним до перехресного зшивання" розуміють співполімер, що спроможний бути перехресно зшитим.

Під "перехресно зшитим оборотним чином" розуміють перехресно зшитий співполімер, місточки якого утворені за допомогою оборотної хімічної реакції. Оборотна хімічна реакція може бути зміщена в одному чи іншому напрямку, призводячи до зміни у структурі полімерної сітки. Співполімер може пройти від початкового не-перехресно зшитого стану до перехресно зшитого стану (тривимірна сітка співполімерів) і від перехресно зшитого стану до початкового не-перехресно зшитого стану. У контексті цього винаходу, місточки, що утворюються між співполімерними ланцюгами, є нестійкими. Ці місточки можуть утворюватися або бути взаємозамінними завдяки хімічній реакції, яка є оборотною. У контексті цього винаходу, оборотна хімічна реакція є реакцією переетерифікації між діоловими функціями статистичного співполімеру (співполімер A1), зокрема одержаного співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2)) і бороновими складноефірними функціями сполуки A2.). Утворені місточки є зв'язками боронового складноефірного типу. Ці боронові складноефірні зв'язки є ковалентними і нестійкими відповідно до оборотності реакції переетерифікації.

Під "перехресно зшитим у термооборотний спосіб" розуміють співполімер, який є перехресно зшитим відповідно до оборотної реакції, зміщення якої в одному напрямку або в іншому напрямку контролюється температурою. Механізм термооборотного перехресного зшивання композиції за винаходом схематично продемонстрований на Фігурі 4. Несподівано Заявник виявив, що при низькій температурі полідіоловий співполімер A1, зокрема одержаний співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2) (позначений на Фігурі 4 співполімером, що несе функції A) не є, або є лише злегка перехресно зшитим за допомогою боронових складноефірних сполук A2 (позначені на Фігурі 4 сполукою, що несе функції B). Коли температура зростає, діолові функції співполімеру реагують із бороновими складноефірними функціями сполуки A2 за допомогою реакції переетерифікації. Полідіолові статистичні співполімери A1, зокрема одержані співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2) і сполуки A2 містять щонайменше дві боронові складноефірні функції, які потім зв'язуються разом і можуть обмінюватися. Залежно від функціональності полідіолів A1, зокрема одержаних співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), і сполук A2 і залежно від композиції сумішей, у середовищі може утворюватись гель, особливо коли середовище є аполярним. Коли температура знову знижується, боронові складноефірні зв'язки між полідіоловими статистичними співполімерами A1, зокрема одержаних співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), і сполуками A2 руйнуються, і за необхідністю, композиція втрачає свою гелеву природу.

Кількість боронових складноефірних зв'язків (або боронових складноефірних місточків), яка може бути встановлена між полідіоловими статистичними співполімерами A1 і сполуками A2, регулюється спеціалістом у цій галузі засобами прийнятного вибору полідіолового статистичного співполімеру A1, зокрема одержаного співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), сполуки A2 і композиції суміші.

Додатково, спеціаліст у цій галузі знає, як підібрати структуру сполуки A2 як функцію структури статистичного співполімеру A1, зокрема одержаного співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або

щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2). Переважно, коли статистичний співполімер A1, зокрема одержаних співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), містить щонайменше один мономер M1, у якому $y=1$, то сполука A2 загальної формули (III) або співполімер A2 містить щонайменше один мономер M3 формули (IV), і переважно вибирається із $w_1=1$, $w_2=1$ і $t=1$, відповідно.

Переважно, вміст статистичного співполімеру A1, зокрема одержаного співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), у композиції становить від 0,25 мас. % до 20 мас. % відносно загальної маси кінцевої композиції, переважно від 1 мас. % до 10 мас. % відносно загальної маси кінцевої композиції.

Переважно, вміст сполуки A2 у композиції становить від 0,25 мас. % до 20 мас. % відносно загальної маси кінцевої композиції, переважно від 0,5 мас. % до 10 мас. % відносно загальної маси кінцевої композиції.

Переважно, масове співвідношення між полідіоловою статистичною сполукою A1, зокрема одержаної співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) зі щонайменше одним мономером формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), і сполукою A2 (співвідношення A1/A2) у композиції становить від 0,001 до 100, переважно від 0,05 до 20, переважніше від 0,1 до 10, найпреважніше від 0,2 до 5.

В одному варіанті реалізації винаходу, сума мас полідіолового статистичного співполімеру A1, зокрема одержаного співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), і сполуки A2 становить від 0,5 мас. % до 20 мас. % відносно загальної маси змащувальної композиції, і маса змащувальної олії становить від 80 мас. % до 99,5 мас. % відносно загальної маси змащувальної композиції.

В одному варіанті реалізації винаходу, композиція за винаходом може додатково містити функціональну добавку, вибрану з групи, що охоплює миючі присадки, протизносні добавки, протизадирні присадки, антиоксиданти, полімери, що покращують індекс в'язкості, покращувачі точки застигання, піногасники, згущувачі, інгібітори корозії, дисперсанти, модифікатори тертя та їх суміші.

○ Функціональні добавки

Функціональна добавка(и), які додають до композиції за винаходом, вибирають залежно від кінцевого застосування змащувальної композиції. Ці добавки можуть бути внесеними двома різними шляхами:

- будь-яку і кожену добавку додають у композицію окремо і послідовно,
- або суміш добавок додають у композицію одночасно, причому добавки у цьому випадку є загалом доступними у формі пакету, що називаються пакетом домішок.

Функціональна добавка або суміш функціональних добавок, де вони є присутні, складають від 0,1 мас. % до 10 мас. % відносно загальної маси композиції.

✓ Миючі присадки:

Ці миючі присадки зменшують утворення відкладень на поверхні металевих деталей за допомогою розчинення побічних продуктів окислення та згоряння. Миючі присадки, що можуть бути застосовані у змащувальній композиції за винаходом, є добре відомими спеціалісту у цій галузі. Миючі присадки, які загалом застосовують при одержанні змащувальних композицій, зазвичай є аніонними сполуками, що містять довгий ліпофільний вуглеводневий ланцюг і гідрофільну головку. Зв'язаний катіон є зазвичай металевим катіоном лужного або лужноземельного металу. Миючі присадки переважно вибирають із солей лужних або лужноземельних металів карбонових кислот, сульфонатів, саліцилатів, нафтенатів, так само як і солей фенолів. Лужні або лужноземельні метали є переважно кальцієм, магнієм, натрієм або барієм. Ці солі металів можуть містити метал у приблизно стехіометричній кількості або у надлишку (у кількості, більшій, ніж стехіометрична кількість). В останньому випадку, ці миючі присадки відносяться до надосновних миючих присадок. Надлишок металу забезпечує миючу присадку з надосновними властивостями, що присутня у формі металевих солей, які є нерозчинними у нафті, наприклад карбонат, гідроксид, оксалат, ацетат, глутамат, переважно карбонат.

✓ Протизносні добавки та протизадирні присадки:

Ці добавки захищають поверхні тертя за допомогою утворення захисної плівки, адсорбуючись на цих поверхнях. Існує велика множина протизносних добавок та протизадирних присадок. Як приклади, можуть бути зазначені наступні: добавки, що містять фосфор і сірку, такі як алкілтіофосфати металів, зокрема алкілтіофосфати цинку, і конкретніше діалкілдитіофосфати цинку, або ZnDTP, фосфати аміну, полісульфіди, зокрема олефіни, що містять сірку, і дитіокарбамати металів.

✓ Антиоксиданти:

Ці добавки уповільнюють розкладання композиції. Розкладання композиції може відбуватися через утворення відкладень, присутність осадів, або збільшення в'язкості композиції. Антиоксидантні домішки діють як інгібітори радикалів або руйнівники гідропероксидів. Антиоксиданти фенольного або амінного типу є серед тих, що зараз застосовуються.

✓ Інгібітори корозії:

Ці добавки вкривають поверхню плівкою, що захищає металеву поверхню від доступу кисню. Вони можуть інколи нейтралізувати кислоти або деякі хімічні продукти, щоб уникнути корозії металу. Як ілюстрація, наприклад, можуть бути зазначені наступні: димеркаптотіадіазол (DMTD), бензотриазолі, фосфіти (що захоплюють вільну сірку).

✓ Полімери, що покращують індекс в'язкості:

Ці добавки роблять можливим гарантувати хороший опір холоду і мінімальну в'язкість при високій температурі композиції. Як ілюстрація, наприклад, можуть бути зазначені наступні: полімерні складні ефіри, олефінові співполімери (ОСП), гомополімери співполімерів стиролу, бутадієну або ізопрену, і поліметакрилати (РМА).

✓ Покращувачі точки застигання:

Ці добавки покращують поведінку композицій при низьких температурах шляхом уповільнення утворення кристалів парафіну. Вони є, наприклад, алкілполіметакрилатами, поліакрилатами, поліариламідами, поліалкілфенолами, поліалкілнафталінами і алкілованими полістиролами.

✓ Піногасники:

Ці добавки мають ефект протидії дії миючих присадок. Як ілюстрація, можуть бути зазначені наступні: поліметилсилоксани і поліакрилати.

✓ Згущувачі:

Згущувачі є добавками, що застосовуються насамперед для змащування у промисловості і роблять можливим утворювати змащувальні речовини з в'язкістю вищою, ніж у змащувальних композицій для двигунів. Як ілюстрація, можуть бути зазначені наступні: поліізобутени, що мають молярну масу по масі від 10000 до 100000 г/моль.

✓ Дисперсанти:

Ці добавки забезпечують підтримання суспензії і видалення нерозчинних твердих забруднювачів, як складаються з побічних продуктів окислення, що утворюються протягом застосування композиції. Як ілюстрація, можуть бути зазначені наступні: сукциніміди, сукциніміди PIB (поліізобутену) і основи Манніха.

✓ Модифікатори тертя;

Ці добавки покращують коефіцієнт тертя композиції. Як ілюстрація, можуть бути зазначені наступні: дитіокарбамат молібдену, аміни, що мають щонайменше один вуглеводневий ланцюг, що містить щонайменше 16 атомів вуглецю, складні ефіри жирних кислот і поліолів, такі як складні ефіри жирних кислот і гліцеролу, зокрема моноолеат гліцеролу.

✓ Спосіб одержання нових композицій за винаходом

Нові композиції за винаходом одержують за допомогою засобів, добре відомих спеціалісту у цій галузі. Наприклад, для спеціаліста у цій галузі є достатнім, зокрема:

- підібрати бажану кількість розчину, що містить полідіоловий статистичний співполімер A1, як визначено вище, зокрема одержаний співполімеризацією щонайменше одного мономеру формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономеру формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2);

- підібрати бажану кількість розчину, що містить сполуку A2, як визначено вище;

- змішати два розчини, підібраних у змащувальну основу таким чином, щоб одержати композицію за винаходом.

Спеціаліст у цій галузі також знає, як підібрати різні параметри композиції за винаходом таким чином, щоб одержати перехресно зшити композицію. Наприклад, спеціаліст у цій галузі знає, як підібрати, зокрема:

- молярну концентрацію мономеру M1, що несе діолові функції у полідіоловому

статистичному співполімері A1, зокрема одержаного співполімеризацією щонайменше одного мономеру формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономеру формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2);

- 5 - молярну концентрацію мономеру M3, що несе боронові складноефірні функції у бороновому складноефірному статистичному співполімері A2,
- середню довжину бічних ланцюгів полідіолового статистичного співполімеру A1, зокрема одержаного співполімеризацією щонайменше одного мономеру формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономеру формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2);
- 10 - середню довжину бічних ланцюгів боронового складноефірного статистичного співполімеру A2,
- довжину мономеру M3 боронового складноефірного статистичного співполімеру A2,
- 15 - довжину боронової складної діефірної сполуки A2,
- середньо-числове значення полімеризації полідіолового статистичного співполімеру A1, зокрема одержаного співполімеризацією щонайменше одного мономеру формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономеру формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), і боронових складноефірних статистичних співполімерів A2,
- 20 - масовий відсоток полідіолових статистичних співполімерів A1, зокрема одержаних співполімеризацією щонайменше одного мономеру формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономеру формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2),
- 25 - масовий відсоток диборонової складноефірної сполуки A2,
- масовий відсоток боронового складноефірного статистичного співполімеру A2,
- тощо.

✓ Застосування нових композицій за винаходом

Іншим об'єктом цього винаходу є застосування композиції, як описано вище, для змащування механічних деталей.

Композиції за винаходом можуть бути застосовані для змащування поверхонь деталей, які зазвичай можна знайти у двигуні, такі як поршні, кільця, система покриттів.

Таким чином, іншим об'єктом цього винаходу є композиція для змащування щонайменше одного двигуна, що містить щонайменше одну композицію, яку одержують змішуванням:

- 35 - від 97 мас. % до 99,9 мас. % змащувальної олії, і
- від 0,1 мас. % до 3 мас. % щонайменше одного полідіолового статистичного співполімеру A1, зокрема одержаного співполімеризацією щонайменше одного мономеру формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономеру формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), і щонайменше однієї сполуки A2, що містить щонайменше дві боронові складноефірні функції, такі як визначені вище;

причому композиція має кінематичну в'язкість при 100 °C, виміряну за стандартом ASTM D445, що складає від 3,8 до 26,1 сСт; а відсоткові вмісти виражають відносно загальної маси змащувальної композиції.

У композиції для змащування щонайменше одного двигуна, щонайменше один статистичний співполімер A1, зокрема одержаний співполімеризацією щонайменше одного мономеру формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономеру формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), і щонайменше одна сполука A2, що містить щонайменше дві боронові складноефірні функції так, як визначено вище, можуть зв'язуватися та обмінюватись у термооборотний спосіб; але вони не утворюють тривимірну сітку. Вони не є перехресно зшитими.

В одному варіанті реалізації винаходу, композиція для змащування щонайменше одного двигуна додатково містить щонайменше одну функціональну добавку, вибрану з групи, що охоплює миючі присадки, протизносні добавки, протизадирні присадки, додаткові антиоксиданти, інгібітори корозії, полімери, що покращують індекс в'язкості, покращувачі точки застигання, піногасники, згущувачі, дисперсанти, модифікатори тертя та їх суміші.

В одному варіанті реалізації винаходу, композиція для змащування щонайменше одного двигуна по суті складається з композиції, одержаної змішуванням:

- 60 - від 97 мас. % до 99,9 мас. % змащувальної олії, і

- від 0,1 мас. % до 3 мас. % щонайменше одного полідіолового статистичного співполімеру A1, зокрема одержаного співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), і щонайменше однієї сполуки A2, що містить щонайменше дві боронові складноефірні функції, такі як визначені вище;

причому композиція має кінематичну в'язкість при 100 °С, виміряну за стандартом ASTM D445, що складає від 3,8 до 26,1 сСт; а відсоткові вмісти виражають відносно загальної маси змащувальної композиції.

В одному варіанті реалізації винаходу, композиція для змащування щонайменше одного двигуна по суті складається з композиції, одержаної змішуванням:

- від 82 мас. % до 99,8 мас. % змащувальної олії, і

- від 0,1 мас. % до 3 мас. % щонайменше одного полідіолового статистичного співполімеру A1, зокрема одержаного співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), і щонайменше однієї сполуки A2, що містить щонайменше дві боронові складноефірні функції, такі як визначені вище;

- від 0,1 мас. % до 15 мас. % щонайменше однієї функціональної добавки, вибраної з групи, що охоплює миючі присадки, протизносні добавки, протизадирні присадки, додаткові антиоксиданти, інгібітори корозії, полімери, що покращують індекс в'язкості, покращувачі точки застигання, піногасники, згущувачі, дисперсанти, модифікатори тертя та їх суміші;

причому композиція має кінематичну в'язкість при 100 °С, виміряну за стандартом ASTM D445, що складає від 3,8 до 26,1 сСт; а відсоткові вмісти виражають відносно загальної маси змащувальної композиції.

Визначення і переваги, що відносяться до змащувальних олій, статистичних співполімерів A1, зокрема одержаних співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), і сполук A2, є також застосовними для композицій для змащування щонайменше одного двигуна.

Іншим об'єктом за цим винаходом є композиція для змащування щонайменше однієї коробки передач, такої як ручні або автоматичні коробки передач.

У композиції для змащування щонайменше однієї коробки передач, щонайменше один статистичний співполімер A1, зокрема одержаний співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), і щонайменше одна сполука A2, що містить щонайменше дві боронові складноефірні функції, такі як визначені вище, можуть зв'язуватися та обмінюватись у термооборотний спосіб; але вони не утворюють тривимірну сітку. Вони не є перехресно зшитими.

Таким чином, іншим об'єктом винаходу є композиція для змащування щонайменше однієї коробки передач, яка містить композицію, одержану змішуванням:

- від 85 мас. % до 99,5 мас. % змащувальної олії, і

- від 0,5 мас. % до 15 мас. % щонайменше одного полідіолового статистичного співполімеру A1, зокрема одержаного співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), і щонайменше однієї сполуки A2, що містить щонайменше дві боронові складноефірні функції, такі як визначені вище;

причому композиція має кінематичну в'язкість при 100 °С, виміряну за стандартом ASTM D445, що складає від 4,1 до 41 сСт; а відсоткові вмісти виражають відносно загальної маси змащувальної композиції.

В одному варіанті реалізації винаходу, композиція для змащування щонайменше однієї коробки передач додатково містить щонайменше одну функціональну добавку, вибрану з групи, що охоплює миючі присадки, протизносні добавки, протизадирні присадки, додаткові антиоксиданти, інгібітори корозії, полімери, що покращують індекс в'язкості, покращувачі точки застигання, піногасники, згущувачі, дисперсанти, модифікатори тертя та їх суміші.

В одному варіанті реалізації винаходу, композиція для змащування щонайменше однієї коробки передач по суті складається з композиції, одержаної змішуванням:

- від 95 мас. % до 99,5 мас. % змащувальної олії, і
 - від 0,5 мас. % до 15 мас. % щонайменше одного полідіолового статистичного співполімеру A1, зокрема одержаного співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), і щонайменше однієї сполуки A2, що містить щонайменше дві боронові складноефірні функції, такі як визначені вище;

причому композиція має кінематичну в'язкість при 100 °C, виміряну за стандартом ASTM D445, що складає від 4,1 до 41 сСт.

В одному варіанті реалізації винаходу, композиція для змащування щонайменше однієї коробки передач по суті складається з композиції, одержаної змішуванням:

- від 70 мас. % до 99,4 мас. % змащувальної олії, і
 - від 0,5 мас. % до 15 мас. % щонайменше одного полідіолового статистичного співполімеру A1, зокрема одержаного співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), і щонайменше однієї сполуки A2, що містить щонайменше дві боронові складноефірні функції, такі як визначені вище;

- від 0,1 мас. % до 15 мас. % щонайменше однієї функціональної добавки, вибраної з групи, що охоплює м'які присадки, протизносні добавки, протизадирні присадки, додаткові антиоксиданти, інгібітори корозії, полімери, що покращують індекс в'язкості, покращувачі точки застигання, піногасники, згущувачі, дисперсанти, модифікатори тертя та їх суміші;

причому композиція має кінематичну в'язкість при 100 °C, виміряну за стандартом ASTM D445, що складає від 4,1 до 41 сСт; а відсоткові вмісти виражають відносно загальної маси змащувальної композиції.

Визначення і переваги, що відносяться до змащувальних олій, статистичних співполімерів A1, зокрема одержаних співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), і сполук A2 також застосовуються до композицій для змащування щонайменше однієї коробки передач.

Ці композиції за винаходом можуть бути застосовані для двигунів або коробок передач легкових автомобілів, вантажних автомобілів, але також і кораблів.

Іншим об'єктом за цим винаходом є спосіб змащування щонайменше однієї механічної деталі, зокрема щонайменше одного двигуна або щонайменше однієї коробки передач, який включає стадію, в якій вказану механічну деталь приводять у контакт зі щонайменше однією композицією, як визначено вище.

Визначення і переваги, що відносяться до змащувальних олій, статистичних співполімерів A1, зокрема одержаних співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), і сполук A2 також застосовуються до способу змащування щонайменше однієї механічної деталі.

Інший об'єкт за цим винаходом відноситься до первинної композиції, одержаної змішуванням щонайменше одного статистичного співполімеру A1, як визначено вище, зокрема одержаного співполімеризацією щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A) або щонайменше одного мономера формули (I) зі щонайменше одним мономером формули (II-A1) і щонайменше одним мономером формули (II-A2), щонайменше однієї сполуки A2, що містить щонайменше дві боронові складноефірні функції, щонайменше однієї функціональної добавки, вибраної з групи, що охоплює м'які присадки, протизносні добавки, протизадирні присадки, антиоксиданти, полімери, що покращують індекс в'язкості, покращувачі точки застигання, піногасники, інгібітори корозії, згущувачі, дисперсанти, модифікатори тертя та їх суміші.

Під "первинною композицією" розуміють композицію, з якої спеціаліст у цій галузі може одержати робочі розчини за допомогою виготовлення конкретної кількості первинного розчину, одержаного за допомогою додавання необхідної кількості розбавляючої речовини (розчинника або іншої) з метою одержання бажаної концентрації. Робочу композицію, таким чином, одержують за допомогою розчинення первинної композиції. В одному варіанті реалізації винаходу змащувальні композиції за винаходом можуть бути одержані за допомогою розчинення змащувальної олії, зокрема первинної олії Групи I, Групи II, Групи III, Групи IV, Групи

V за класифікацією API або їх сумішей з первинною композицією, як визначено вище.

ПРИКЛАДИ

Наступні приклади ілюструють винахід, не обмежуючи його.

5 1 Синтез поліметакрилатових статистичних співполімерів А1 за винаходом, що несуть діолову функцію

○ 1.1: Початковий етап із мономеру, що несе захищену діолову функцію у формі кеталю

В одному варіанті реалізації винаходу, статистичний співполімер А1 за винаходом одержували відповідно до реакційної схеми 10:

10

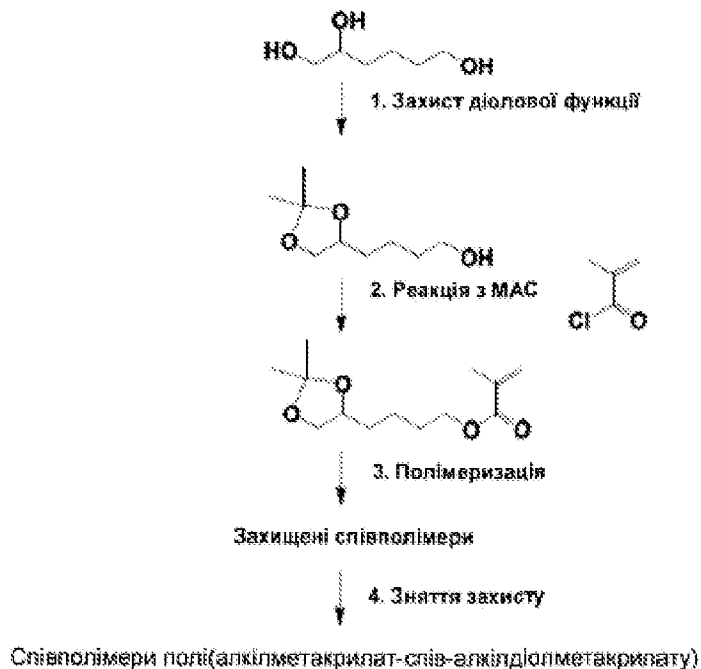


Схема 10

1.1.1 Синтез мономеру М1, що несе захищену діолову функцію у формі кеталю

15 Синтез метакрилатового мономеру, що несе захищену діолову функцію у формі кеталю, здійснювали у дві стадії (стадії 1 і 2 реакційної схеми 10) відповідно до протоколу нижче:

Стадія 1:

42,1 г (314 ммоль) 1,2,6-гексантиолу (1,2,6-НexTrі) вносили у 1-л колбу. 5,88 г цеоліту (4°А) додавали з наступними 570 мл ацетону. Потім повільно додавали 5,01 г (26,3 ммоль) паратолуолсульфонової кислоти (рTSA). Реакційне середовище залишали перемішуватись на 24 години при кімнатній температурі. Потім додавали 4,48 г (53,3 ммоль) NaHCO₃. Реакційне середовище залишали перемішуватись на 3 години при кімнатній температурі до фільтрування. Фільтрат потім концентрували у вакуумі за допомогою роторного випарника до одержання суспензії з білих кристалів. Потім до цієї суспензії додавали 500 мл води. Одержаний таким чином розчин екстрагували 4×300 мл дихлорметану. Органічні фази поєднували і сушили над MgSO₄. Потім розчинник повністю випарювали у вакуумі при 25 °С за допомогою роторного випарника.

Стадія 2:

Одержаний таким чином продукт потім вносили в 1-л колбу зі встановленою крапельною воронкою. Сляний посуд перед застосуванням сушили протягом ночі у печі термостатично при 100 °С. Потім вносили у колбу 500 мл безводного дихлорметану з наступними 36,8 г (364 ммоль) триетиламіну. Розчин 39,0 г (373 ммоль) метакрилоїлхлориду (MAC) у 50 мл безводного дихлорметану вносили у крапельну воронку. Потім колбу поміщали на крижану баню, щоб знизити температуру реакційного середовища до близько 0 °С. Потім по краплях додавали розчин метакрилоїлхлориду при енергійному перемішуванні. Як тільки завершували додавання метакрилоїлхлориду, реакційне середовище залишали перемішуватись при 0 °С на 1 годину, а потім при кімнатній температурі на 23 години. Потім переносили реакційне середовище у 3-л колбу Ерленмейера і додавали 1 л дихлорметану. Потім органічну фазу поступово промивали

4×300 мл води, 6×300 мл 0,5М водного розчину соляної кислоти, 6×300 мл насиченого водного розчину NaHCO₃ і знову 4×300 мл води. Органічну фазу сушили над MgSO₄, фільтрували і потім концентрували у вакуумі із застосуванням роторного випарника, щоб одержати 64,9 г (вихід 85,3 %) захищеного діолового мономеру у вигляді світло-жовтої рідини з наступними характеристиками:

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 6,02 (синглет, 1H), 5,47 (синглет, 1H), 4,08 (триплет, J = 6,8 Hz, 2H), 4,05-3,98 (мультиплет, 1H), 3,96 (дублет дублетів, J = 6 Hz і J = 7,6 Hz, 1H), 3,43 (дублет дублетів, J = 7,2 Hz і J = 7,2 Hz, 1H), 1,86 (дублет дублетів, J = 1,2 Hz і J = 1,6 Hz, 3H), 1,69-1,33 (мультиплет, 6H), 1,32 (синглет, 3H), 1,27 (синглет, 3H).

1.1.2 Синтез метакрилатових співполімерів за винаходом, що несуть діолові функції

Синтез метакрилатових співполімерів за винаходом, що несуть діолові функції, здійснювали у дві стадії (стадії 3 і 4 реакційної схеми 10):

- Співполімеризація двох алкілметакрилатових мономерів із метакрилатовим мономером, що несе захищену діолову функцію у формі кеталю;
- Зняття захисту зі співполімеру.

Конкретніше, синтез співполімеру здійснювали відповідно до протоколу нижче:

10,5 г (31,0 ммоль) стеарилметакрилату (StMA), 4,76 г (18,7 ммоль) лаурилметакрилату (LMA), 3,07 г (12,7 ммоль) метакрилату, що несе захищену діолову функцію у формі кеталю, одержані відповідно до протоколу, описаного у параграфі 1.1.1, 68,9 мг (0,253 ммоль) кумілдитіобензоату і 19,5 мл метоксибензолу вносили у 100-мл посудину Шленка. Реакційне середовище залишали перемішуватись і вносили у посудину Шленка 8,31 мг (0,0506 ммоль) азобісізобутиронітрилу (AIBN) у розчині в 85 мкл метоксибензолу. Потім реакційне середовище дегазували 30 хвилин за допомогою барботування аргону через нього до доведення температури до 65 °C на період 16 годин. Посудину Шленка поміщали на крижану баню, щоб зупинити полімеризацію, потім полімер ізолювали осаджуванням із метанолу, із наступною фільтрацією і сушінням у вакуумі при 30 °C протягом ночі.

Одержаний таким чином співполімер має середньо-числову молярну масу (M_n) 41000 г/моль, коефіцієнт полідисперсності (PDI) 1,22 і середньо-числове значення полімеризації (DP_n) 167. Ці значення одержали відповідно до просторово-ексклюзійної хроматографії із застосуванням тетрагідрофурану як елюенту і полістиролового калібрування і за допомогою моніторингу перетворення мономерів протягом співполімеризації.

Зняття захисту зі співполімеру здійснювали відповідно до наступного протоколу:

7,02 г співполімеру, що містить приблизно 20 % попередньо одержаної захищеної діолової функції, вносили у 500-мл колбу Ерленмейєра. Додавали 180 мл діоксану і залишали реакційне середовище перемішуватися при 30 °C. Додавали по краплях 3 мл 1М водного розчину соляної кислоти, потім 2,5 мл водного розчину соляної кислоти, 35 мас. Реакційне середовище потім ставало трохи непрозорим, і вводили 20 мл THF, щоб зробити середовище повністю гомогенним і прозорим. Реакційне середовище потім залишали перемішуватися при 40 °C на 48 годин. Співполімер відновлювали осаджуванням із метанолу, фільтрацією і сушінням у вакуумі при 30 °C протягом ночі.

Одержували співполімер полі(алкілметакрилат-спів-алкілдіолметакрилату), що містить близько 20 мол. % діолових мономерних блоків M1, і має середню довжину бічного алкілового ланцюга 13,8 атомів вуглецю.

1.2: Початковий етап із мономеру, що несе захищену діолову функцію у формі боронового складного ефіру

В одному варіанті реалізації винаходу, статистичний співполімер A1 за винаходом одержували відповідно до наступної реакційної схеми 11:

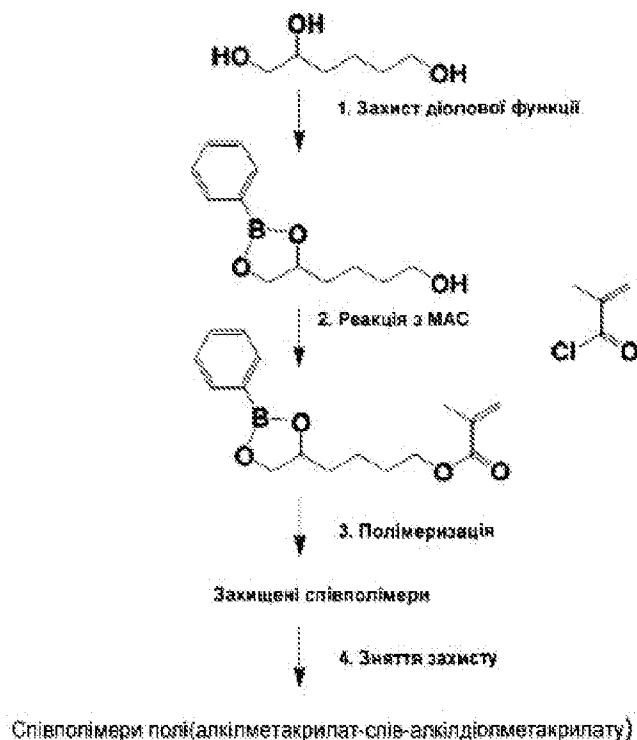


Схема 11

1.2.1 Синтез мономеру M1, що несе захищену діолову функцію у формі боронового складного ефіру

Синтез метакрилатового мономеру, що несе захищену діолову функцію у формі складного ефіру, здійснювали у дві стадії (стадії 1 і 2 реакційної схеми 11) відповідно до наступного протоколу:

Стадія 1:

6,01 г (49,3 ммоль) фенолборної кислоти (РВА) і 300 мл ацетону вносили у 500-мл хімічний стакан, із наступним внесенням 1,5 мл води. Реакційне середовище залишали перемішуватись і повільно додавали 6,07 г (45,2 ммоль) 1,2,6-гексантиролу. Додавали до реакційного середовища надлишок сульфату магнію, щоб захопити первинно внесену воду, так само як і воду, вивільнену при конденсації між фенолборною кислотою і 1,2,6-гексантиролом. Реакційне середовище залишали перемішуватись при кімнатній температурі на 30 хвилин до фільтрування, а потім концентрували у вакуумі за допомогою роторного випарника.

Стадія 2:

Одержану таким чином на попередній стадії світло-жовту рідину потім поміщали у 1-л колбу зі встановленою крапельною воронкою. Скляний посуд перед застосуванням сушили протягом ночі у печі термостатично при 100 °С. Потім вносили у колбу 90 мл безводного дихлорметану з наступними 6,92 г (68,4 ммоль) триетиламіну. Розчин 5,82 г (55,7 ммоль) метакрилоїлхлориду (MAC) у 10 мл безводного дихлорметану вносили у крапельну воронку. Потім колбу поміщали на крижану баню, щоб знизити температуру реакційного середовища до близько 0 °С. Потім по краплях додавали розчин метакрилоїлхлориду при енергійному перемішуванні. Як тільки завершували додавання метакрилоїлхлориду, реакційне середовище залишали перемішуватись при 0 °С на 1 годину, а потім при кімнатній температурі на 17 годин. Потім переносили реакційне середовище у 500-мл колбу Ерленмейєра і додавали 300 мл дихлорметану. Потім органічну фазу поступово промивали 4×300 мл води, 4×100 мл 0,1М водного розчину соляної кислоти, 4×100 мл насиченого водного розчину NaHCO₃ і знову 4×100 мл води. Органічну фазу сушили над MgSO₄, фільтрували і потім концентрували у вакуумі із застосуванням роторного випарника, щоб одержати 11,6 г (вихід 89%) захищеного діолового мономеру у вигляді світло-жовтої рідини з наступними характеристиками:

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7,81 (дублет дублетів, J = 4 Hz і J = 8 Hz, 2H), 7,48 (триплет триплетів, J = 1,2 Hz і J = 7,2 Hz, 1H), 7,38 (триплет триплетів, J = 1,2 Hz і J = 6,8 Hz, 1H), 6,10

(синглет, 1H), 5,55 (синглет, 1H), 4,63-4,53 (мультиплет, 1H), 4,44 (дублет дублетів, $J = 7,6$ Hz і $J = 8,8$ Hz, 1H), 4,18 (триплет, $J = 6,8$ Hz, 2H), 3,95 (дублет дублетів, $J = 6,8$ Hz і $J = 8,8$ Hz, 1H), 1,94 (дублет дублетів, $J = 1,2$ Hz і $J = 1,6$ Hz, 3H), 1,81-1,47 (мультиплет, 6H).

1.2.2 Синтез метакрилатових співполімерів за винаходом, що несуть діолові функції

Синтез метакрилатових співполімерів за винаходом, що несуть діолові функції, здійснювали у дві стадії (стадії 3 і 4 реакційної схеми 11):

- Співполімеризація двох алкілметакрилатових мономерів із метакрилатовим мономером, що несе захищену діолову функцію у формі боронового складного ефіру;
- Зняття захисту зі співполімеру.

Наступні процедури описують синтез співполімеру полі(алкілметакрилат-спів-алкілдіолметакрилату), що містить приблизно 10 мол. % діолових мономерних блоків, і має середню довжину бічного алкілового ланцюга 13,8 атомів вуглецю.

Синтез полімеру здійснювали відповідно до наступного протоколу:

13,5 г (40 ммоль) стеарилметакрилату (StMA), 12 г (47,2 ммоль) лаурилметакрилату (LMA), 3,12 г (10,8 ммоль) метакрилату, що несе захищену діолову функцію у формі боронового складного ефіру, 92,1 мг (0,416 ммоль) кумілдитіобензоату і 34 мл метоксибензолу вносили у 100-мл посудину Шленка. Реакційне середовище залишали перемішуватись і вносили у посудину Шленка 13,7 мг (0,0833 ммоль) азобісізобутиронітрилу (AIBN) у розчині в 135 мкл метоксибензолу. Потім реакційне середовище дегазували 30 хвилин за допомогою барботування аргону через нього до доведення температури до 65 °C на період 24 години. Посудину Шленка поміщали на крижану баню, щоб зупинити полімеризацію, і потім додавали до реакційного середовища 30 мл тетрагідрофурану (THF). Полімер ізолювали осаджуванням із холодного метанолу, із наступною фільтрацією і сушінням у вакуумі при 30 °C протягом ночі.

Одержаний таким чином співполімер має середньо-числову молярну масу (M_n) 70400 г/моль, коефіцієнт полідисперсності (PDI) 3,11 і середньо-числове значення полімеризації (DP_n) 228. Ці значення одержали відповідно до просторово-ексклюзійної хроматографії із застосуванням тетрагідрофурану як елюенту і полістиролового калібрування і за допомогою моніторингу перетворення мономерів протягом співполімеризації.

Зняття захисту зі співполімеру здійснювали відповідно до наступного протоколу:

19 г співполімеру, одержаного на попередній стадії, що містить близько 10 % захищеної діолової функції, вносили у 1-л колбу Ерленмейєра. Додавали 250 мл дихлорметану і 30 мл водного розчину соляної кислоти. Реакційне середовище перемішували при кімнатній температурі 24 години, потім наливали по краплях в 1 л водного розчину гідроксиду натрію (pH=10), і потім перемішували при кімнатній температурі ще 24 години. Протягом цього періоду перемішування реакційне середовище складалося з двох фаз. Органічну фазу відновлювали із застосуванням роздільної воронки і осаджували полімер із холодного метанолу. Таким чином одержаний полімер повторно розчиняли у 100 мл дихлорметану, щоб знову осадити його з холодного метанолу. Полімер відновлювали і сушили у вакуумі при 30 °C протягом ночі.

Одержували співполімер полі(алкілметакрилат-спів-алкілдіолметакрилату), що містить близько 10 мол. % діолових мономерних блоків, і має середню довжину бічного алкілового ланцюга 13,8 атомів.

2. Синтез сполук A2 за винаходом

- 2.1: Синтез боронового складного ефіру як перехресно зшиваючої речовини

Синтез сполуки A2 за винаходом здійснювали відповідно до наступного протоколу і до реакційної схеми 12:

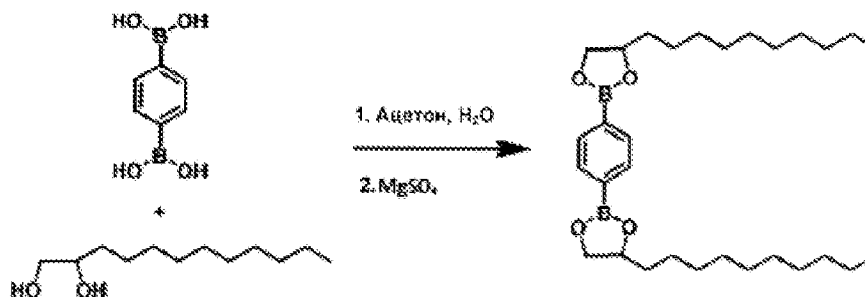


Схема 12

1,4 бензендиборонову кислоту (1,4-BDBA) (1,5 г; 9,05 ммоль) вносили у 500-мл хімічний стакан, із наступним внесенням 300 мл ацетону. Реакційне середовище залишали перемішуватись і вносили по краплях 0,300 г (16,7 ммоль) води. Реакційне середовище потім ставало прозорим і гомогенним, і повільно додавали 1,2-додекандіол (4,02 г; 19,9 ммоль). Після того, як останній повністю розчинявся, додавали надлишок сульфату магнію, щоб захопити первинно внесену воду, так само як і воду, вивільнену при конденсації між 1,4-BDBA і 1,2-додекандіолом. Після 15 хвилин перемішування, реакційне середовище фільтрували. Потім розчинник видаляли з фільтрату за допомогою роторного випарника, щоб одержати 4,41 г боронового складного ефіру і 1,2-додекандіолу (вихід 98%) у формі білої твердої речовини.

Характеристики були наступними:

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) Бороновий складний ефір: δ : 7,82 (синглет, 2H), 4,63-4,51 (мультиплет, 2H), 4,42 (дублет дублетів, $J = 8$ Hz і $J = 8,8$ Hz, 2H), 3,95 (дублет дублетів, $J = 7,2$ Hz і $J = 8,8$ Hz, 2H), 1,81-1,31 (мультиплет, 36H), 0,88 (триплет, $J = 7,2$ Hz, 6H); 1,2-додекандіол: δ : 3,85-3,25 (мультиплет, приблизно 2,17H), 1,81-1,31 (мультиплет, приблизно 13,02H), 0,88 (триплет, $J = 7,2$ Hz, приблизно 2,17H).

2.2: Синтез співполімеру полі(алкілметакрилат-спів-боронового складноефірного мономеру)

2.2.1 Синтез мономеру боронового складного ефіру

Бороновий складноефірний мономер за винаходом синтезували відповідно до наступної реакційної схеми 13:

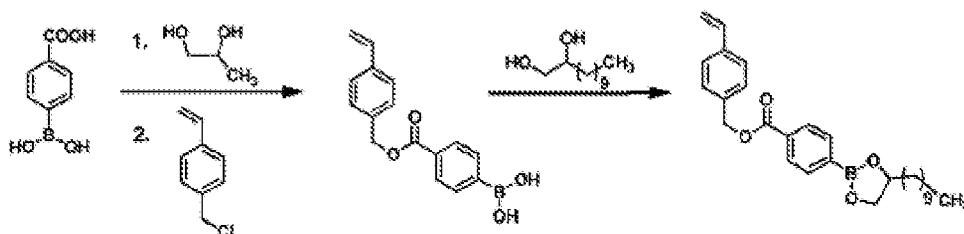


Схема 13

Мономер одержували відповідно до двостадійного протоколу:

Перша стадія складається із синтезування боронової кислоти, і друга стадія складається з одержання боронового складноефірного мономеру.

Стадія 1:

4-карбоксифенілборонову кислоту (CPBA) (5,01 г; 30,2 ммоль) вносили в 1-л хімічний стакан, із наступним внесенням 350 мл ацетону, і реакційне середовище залишали перемішуватись. Додавали по краплях 7,90 мл (439 ммоль) води доти, поки 4-карбоксифенілборонова кислота повністю розчиниться. Реакційне середовище потім ставало прозорим і гомогенним. Потім повільно додавали 1,2-пропандіол (2,78 г; 36,6 ммоль), із наступним надлишком сульфату магнію, щоб захопити первинно внесену воду, так само як і воду, вивільнену при конденсації між CPBA і 1,2-пропандіолом. Реакційне середовище залишали перемішуватися на 1 годину при 25 °C до фільтрування. Потім розчинник видаляли з фільтрату за допомогою роторного випарника. Одержаний таким чином продукт і 85 мл DMSO поміщали у 250-мл колбу. Реакційне середовище залишали перемішуватися і потім, після повної гомогенізації реакційного середовища додавали 8,33 г (60,3 ммоль) K_2CO_3 . Потім у колбу повільно вносили 4-(хлорметил)стирол (3,34 г; 21,9 ммоль). Реакційне середовище потім залишали перемішуватися при 50 °C на 16 годин. Реакційне середовище переносили у 2-л колбу Ерленмейера, потім додавали 900 мл води. Водну фазу екстрагували 3×250 мл води. Органічну фазу сушили над MgSO_4 і фільтрували. Розчинник видаляли з фільтрату із застосуванням роторного випарника, щоб одержати мономер боронової кислоти (5,70 г; вихід 92,2 %) у формі білого порошку, характеристики якого є наступними:

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7,98 (дублет, $J = 5,6$ Hz, 4H), 7,49 (дублет, $J = 4$ Hz, 4H), 6,77 (дублет дублетів, $J = 10,8$ Hz і $J = 17,6$ Hz, 1H), 5,83 (дублет дублетів, $J = 1,2$ Hz і $J = 17,6$ Hz, 1H), 5,36 (синглет, 2H), 5,24 (дублет дублетів, $J = 1,2$ Hz і $J = 11,2$ Hz, 1H).

Стадія 2:

Мономер боронової кислоти (5,7 г; 20,2 ммоль), одержаний протягом першої стадії, і 500 мл ацетону поміщали в 1-л колбу Ерленмейєра. Реакційне середовище залишали перемішуватися і додавали по краплях 2,6 мл (144 ммоль) води, поки мономер боронової кислоти повністю розчиниться. Реакційне середовище потім ставало прозорим і гомогенним. До реакційного середовища повільно додавали розчин 1,2-додекандіолу (5,32 г; 26,3 ммоль) у 50 мл ацетону, із наступним надлишком сульфату магнію, щоб захопити первинно внесену воду, так само як і воду, вивільнену при конденсації між мономером боронової кислоти і 1,2-додекандіолом. Після 3 годин перемішування при кімнатній температурі реакційне середовище фільтрували. Розчин потім видаляли з фільтрату за допомогою роторного випарника, щоб одержати 10,2 г суміші боронового складноефірного мономеру і 1,2-додекандіолу у формі світло-жовтої твердої речовини, характеристики якої були наступними:

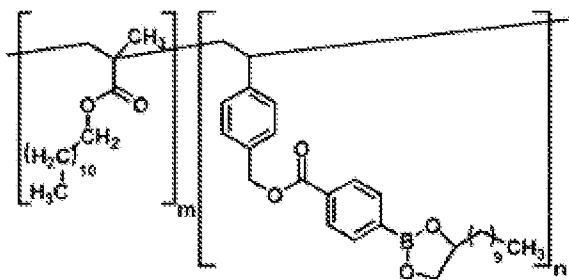
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): Бороновий складноефірний мономер: δ : 8,06 (дублет, $J = 8$ Hz, 2H), 7,89 (дублет, $J = 8$ Hz, 2H), 7,51 (дублет, $J = 4$ Hz, 4H), 6,78 (дублет дублетів, $J = 8$ Hz і $J = 16$ Hz, 1H), 5,84 (дублет дублетів, $J = 1,2$ Hz і $J = 17,6$ Hz, 1H), 5,38 (синглет, 2H), 5,26 (дублет дублетів, $J = 1,2$ Hz і $J = 11,2$ Hz, 1H), 4,69-4,60 (мультиплет, 1H), 4,49 (дублет дублетів, $J = 8$ Hz і $J = 9,2$ Hz, 1H), 3,99 (дублет дублетів, $J = 7,2$ Hz і $J = 9,2$ Hz, 1H), 1,78-1,34 (мультиплет, 18H), 0,87 (триплет, $J = 6,4$ Hz, 3H); 1,2-додекандіол: δ : 3,61-3,30 (мультиплет, приблизно 1,62H), 1,78-1,34 (мультиплет, приблизно 9,72H), 0,87 (триплет, $J = 6,4$ Hz, приблизно 1,62H).

2.2.2 Синтез сполуки A2, статистичного співполімеру полі(алкілметакрилат-спів-боронового складноефірного мономеру)

Статистичний співполімер A2 за винаходом одержували за наступним протоколом:

2,09 г попередньо одержаної суміші мономеру боронової кислоти і 1,2-додекандіолу (що містить 3,78 ммоль мономеру боронової кислоти), 98,3 мг (0,361 ммоль) кумілдитіобензоату, 22,1 г (86,9 ммоль) лаурилметакрилату (LMA) і 26,5 мл метоксибензолу вносили у 100-мл посудину Шленка. Реакційне середовище залишали перемішуватись і вносили у посудину Шленка 11,9 мг (0,0722 ммоль) азобісізобутиронітрилу (AIBN) у розчині в 120 мкл метоксибензолу. Потім реакційне середовище дегазували 30 хвилин за допомогою барботування аргону через нього до доведення температури до 65 °C на період 16 годин. Посудину Шленка поміщали на крижану баню, щоб зупинити полімеризацію, потім полімер ізолювали осаджуванням із безводного ацетону, із наступною фільтрацією і сушінням у вакуумі при 30 °C протягом ночі.

Одержаний таким чином співполімер має наступну структуру:



з $m = 0,96$ і $n = 0,04$.

Одержаний бороновий складноефірний співполімер має середньо-числову молярну масу (M_n), що дорівнює 37200 г/моль, коефіцієнт полідисперсності (PDI), що дорівнює 1,24 і середньо-числове значення полімеризації (DPn), що дорівнює 166. Ці значення одержали відповідно до просторово-ексклюзійної хроматографії із застосуванням тетрагідрофурану як елюенту і полістиролового калібрування і за допомогою моніторингу перетворення мономерів протягом співполімеризації. NMR протонний аналіз кінцевого співполімеру дав композицію 4 мол. % боронового складноефірного мономеру і 96 % лаурилметакрилату.

3. Реологічні дослідження

3.1 Обладнання і протоколи для вимірювання в'язкості

Реологічні дослідження здійснювали із застосуванням реометру з контролем струшування Couette MCR 501 від компанії Anton Paar. Вимірювання здійснювали на композиціях полімерів у розчині у первинній олії групи III із застосуванням циліндричної геометрії DG 26.7. В'язкість вимірювали як функцію від швидкості зсуву у випадку зміни температур у діапазоні від 10 °C до 110 °C. Для кожної температури в'язкість системи була виміряна як функція від швидкості зсуву

від 0,01 до 1000 с-1. Вимірювання в'язкості як функції від швидкості зсуву при T=10 °C, 20 °C, 30 °C, 50 °C, 70 °C, 90 °C і 110 °C здійснювали (змінюючи температуру від 10 °C до 110 °C) за новими вимірюваннями при 10 °C та/або 20 °C, щоб оцінити оборотність систем. Середня в'язкість потім була підрахована для кожної температури, застосовуючи точки вимірювань на тій самій пластині.

Відносна в'язкість

$$(\eta_{\text{відносна}} = \frac{\eta_{\text{розчину}}}{\eta_{\text{первинної олії}}})$$

також була вибрана, щоб представити зміну в'язкості системи як функцію від температури, через те, що ця зміна безпосередньо відображує компенсацію втрати природної в'язкості у первинній олії групи III полімерних систем, які досліджувались.

3.2: Композиції на основі полідіолових статистичних співполімерів A1 і боронових складноефірних сполук A2.

Композиції, що досліджувалися

Співполімери A1:

Досліджували чотири статистичні співполімери полі(алкілметакрилат-спів-алкілдіолметакрилату) за винаходом. Співполімери були наступними:

✓ Співполімер A1-1: Цей співполімер містить 20 мол. % мономерів, що містять діолові функції. Середня довжина бічного ланцюга складає 13,8 атомів вуглецю. Його середньочислова молярна маса складає 49600 г/моль. Його коефіцієнт полідисперсності дорівнює 1,51. Його середньо-числове значення полімеризації (DP_n) складає 167. Середньочислову молярну масу і коефіцієнт полідисперсності вимірювали за допомогою просторово-ексклюзійної хроматографії із застосуванням полістиролового калібрування.

✓ Співполімер A1-2: Цей співполімер містить 20 мол. % мономерів, що містять діолові функції. Середня довжина бічного ланцюга складає 10,8 атомів вуглецю. Його середньочислова молярна маса складає 59700 г/моль. Його коефіцієнт полідисперсності дорівнює 1,6. Його середньо-числове значення полімеризації (DP_n) складає 196. Середньочислову молярну масу і коефіцієнт полідисперсності вимірювали за допомогою просторово-ексклюзійної хроматографії із застосуванням полістиролового калібрування.

✓ Співполімер A1-3: Цей співполімер містить 10 мол. % мономерів, що містять діолові функції. Середня довжина бічного ланцюга складає 13,8 атомів вуглецю. Його середньочислова молярна маса складає 47800 г/моль. Його коефіцієнт полідисперсності дорівнює 1,3. Його середньо-числове значення полімеризації (DP_n) складає 198. Середньочислову молярну масу і коефіцієнт полідисперсності вимірювали за допомогою просторово-ексклюзійної хроматографії із застосуванням полістиролового калібрування.

✓ Співполімер A1-4: Цей співполімер містить 10 мол. % мономерів, що містять діолові функції. Середня довжина бічного ланцюга складає 13,8 атомів вуглецю. Його середньочислова молярна маса складає 97100 г/моль. Його коефіцієнт полідисперсності дорівнює 3,11. Його середньо-числове значення полімеризації (DP_n) складає 228. Середньочислову молярну масу і коефіцієнт полідисперсності вимірювали за допомогою просторово-ексклюзійної хроматографії із застосуванням полістиролового калібрування.

Співполімери A1-1, A1-2, A1-3 і A1-4 одержували відповідно до одного з протоколів, описаних у розділі 1.

Сполука A2:

Сполука A2-1 є бороновим складним ефіром, яку одержували відповідно до протоколу, описаного у розділі 2.1.

Змащувальна первинна олія

Змащувальна первинна олія, яку застосовували у композиціях, які піддавали дослідженням, була олією групи III відповідно до класифікації API, доступна від SK під назвою Yubase 4. Вона мала наступні характеристики:

- її кінематична в'язкість при 40 °C, виміряна за стандартом ASTM D445, складала 19,57 сСт;
- її кінематична в'язкість при 100 °C, виміряна за стандартом ASTM D445, складала 4,23 сСт;
- її індекс в'язкості, виміряний за стандартом ASTM D2270, складав 122;
- її леткість за Noack у масових відсотках, виміряна за стандартом DIN 51581, складала 14,5;
- її точка спалахування у градусах Цельсія, виміряна за стандартом ASTM D92, складала 230 °C;
- її точка застигання у градусах Цельсія, виміряна за стандартом ASTM D97, складала -15 °C.

Композицію А (не за винаходом) застосовували як базову.

Вона містила розчин із 4,2 мас. % поліметилакрилатового полімеру у змащувальній первинній олії групи III відповідно до класифікації API. Цей полімер мав середньо-числову молярну масу (M_n), що дорівнює 106000 г/моль, коефіцієнт полідисперсності (PDI), що дорівнює 3,06, середньо-числове значення полімеризації 466 і середню довжину бічного ланцюга 14 атомів вуглецю.

Цей поліметакрилат застосовували як добавку, яка покращує індекс в'язкості.

4,95 г композиції, що має концентрацію цього поліметакрилату 42 мас. % у первинній олії групи III і 44,6 г первинної олії групи III, вносили у колбу. Розчин, одержаний таким чином, залишали перемішуватися при 90 °С до повного розчинення поліметакрилату.

Одержували розчин із 4,2 мас. % поліметакрилату.

Композицію В-1 (не за винаходом) одержували наступним чином:

4,14 г полідіолового співполімеру А1-1 і 37,2 г первинної олії групи III вносили у колбу. Таким чином одержаний розчин перемішували при 90 °С, до повного розчинення полідіолу.

Одержували розчин із 10 мас. % полідіолового співполімеру А1-1.

Композицію С-1 (за винаходом) одержували наступним чином:

Попередньо одержані 8 г розчину з 10 мас. % полідіолового співполімеру А1-1 у первинній олії групи III вносили у колбу. У цей розчин додавали 55,8 мг боронового складного ефіру А2-1. Розчин, одержаний таким чином, залишали перемішуватися при 90 °С до повного розчинення боронового складного ефіру.

Одержували розчин із 10 мас. % полідіолового співполімеру А1-1 і 20 мол. % боронового складного ефіру А2-1 відносно діолових функцій полідіолового співполімеру А1-1.

Композицію D-1 (за винаходом) одержували наступним чином:

Попередньо одержані 8 г розчину з 10 мас. % полідіолового співполімеру А1-1 у первинній олії групи III вносили у колбу. У цей розчин додавали 223 мг боронового складного ефіру А2-1. Розчин, одержаний таким чином, залишали перемішуватися при 90 °С до повного розчинення боронового складного ефіру.

Одержували розчин із 10 мас. % полідіолового співполімеру А1-1 і 80 мол. % боронового складного ефіру А2-1 відносно діолових функцій полідіолового співполімеру А1-1.

Композицію В-2 (не за винаходом) одержували наступним чином:

6,52 г полідіолового співполімеру А1-2 і 58,7 г первинної олії групи III вносили у колбу. Розчин, одержаний таким чином, залишали перемішуватися при 90 °С до повного розчинення полідіолу.

Одержували розчин із 10 мас. % полідіолового співполімеру А1-2.

Композицію С-2 (за винаходом) одержували наступним чином:

Попередньо одержані 8 г розчину з 10 мас. % полідіолового співполімеру А1-2 у первинній олії групи III вносили у колбу. Додавали у розчин 65,4 боронового складного ефіру А2-1. Розчин, одержаний таким чином, залишали перемішуватися при 90 °С до повного розчинення боронового складного ефіру.

Одержували розчин із 10 мас. % полідіолового співполімеру А1-2 і 20 мол. % боронового складного ефіру А2-1 відносно діолових функцій полідіолового співполімеру А1-2.

Композицію D-2 (за винаходом) одержували наступним чином:

Попередньо одержані 8 г розчину з 10 мас. % полідіолового співполімеру А1-2 у первинній олії групи III вносили у колбу. У цей розчин додавали 262 мг боронового складного ефіру А2-1. Розчин, одержаний таким чином, залишали перемішуватися при 90 °С до повного розчинення боронового складного ефіру.

Одержували розчин із 10 мас. % полідіолового співполімеру А1-2 і 80 мол. % боронового складного ефіру А2-1 відносно діолових функцій полідіолового співполімеру А1-2.

Композицію В-3 (не за винаходом) одержували наступним чином:

7,24 г полідіолового співполімеру А1-3 і 65,2 г первинної олії групи III вносили у колбу. Таким чином одержаний розчин перемішували при 90 °С, до повного розчинення полідіолу.

Одержували розчин із 10 мас. % полідіолового співполімеру А1-3.

Композицію С-3 (за винаходом) одержували наступним чином:

Попередньо одержані 8 г розчину з 10 мас. % полідіолового співполімеру А1-3 у первинній олії групи III вносили у колбу. У цей розчин додавали 28,2 мг боронового складного ефіру А2-1. Розчин, одержаний таким чином, залишали перемішуватися при 90 °С до повного розчинення боронового складного ефіру.

Одержували розчин із 10 мас. % полідіолового співполімеру А1-3 і 20 мол. % боронового складного ефіру А2-1 відносно діолових функцій полідіолового співполімеру А1-3.

Композицію В-4 (не за винаходом) одержували наступним чином:

4,99 г полідіолового співполімеру А1-4 і 44,4 г первинної олії групи ІІІ вносили у колбу. Розчин, одержаний таким чином, залишали перемішуватися при 90 °С до повного розчинення полідіолу.

Одержували розчин із 10 мас. % полідіолового співполімеру А1-4.

5 Композицію С-4 (за винаходом) одержували наступним чином:

Попередньо одержані 6,01 г розчину з 10 мас. % полідіолового співполімеру А1-4 у первинній олії групи ІІІ вносили у колбу. У цей розчин додавали 18,6 мг боронового складного ефіру А2-1. Розчин, одержаний таким чином, залишали перемішуватися при 90 °С до повного розчинення боронового складного ефіру.

10 Одержували розчин із 10 мас. % полідіолового співполімеру А1-4 і 20 мол. % боронового складного ефіру А2-1 відносно діолових функцій полідіолового співполімеру А1-4.

Композицію D-4 (за винаходом) одержували наступним чином:

15 Попередньо одержані 6,03 г розчину з 10 мас. % полідіолового співполімеру А1-4 у первинній олії групи ІІІ вносили у колбу. У цей розчин додавали 74,7 мг боронового складного ефіру А2-1. Розчин, одержаний таким чином, залишали перемішуватися при 90 °С до повного розчинення боронового складного ефіру.

Одержували розчин із 10 мас. % полідіолового співполімеру А1-4 і 80 мол. % боронового складного ефіру А2-1 відносно діолових функцій полідіолового співполімеру А1-4.

▪ Одержані реологічні результати

20 Реологічну поведінку композиції С1-1 досліджували у випадку діапазону температур від 10 °С до 110 °С. Результати представлені на Фігурі 5. Динамічна в'язкість композиції С1-1 змінювалася при низьких швидкостях зсуву і для температур нижче 50 °С. Композиція С1-1 деформувалася при напрузі зсуву при температурах нижче 50 °С.

25 У випадку температур понад 50 °С динамічна в'язкість композиції С1-1 змінювалася дуже незначно або не змінювалася взагалі при низьких швидкостях зсуву. Композиція С1-1 більше не деформувалася при напрузі зсуву при цих температурах.

30 Досліджували відносну в'язкість композицій А, В-1, С-1, D-1, В-2, С-2, D-2, В-3, С-3, D-3, В-4, С-4, D-4. Зміна відносної в'язкості цих композицій проілюстрована на Фігурах 6А-6D. Шляхом порівняння одержаних результатів було виявлено, що конкретні параметри впливають на відносну в'язкість композицій.

❖ Вплив LC (середня довжина бічного ланцюга)

Полідіолові співполімери А1-1 і А1-2 мають один і той самий відсотковий вміст діолового мономеру М1 на кожний ланцюг, порівняні молярні маси, але різну середню довжину алкілового ланцюга мономерів (LC=13,8 і LC=10,8 відповідно).

35 Зміна відносної в'язкості як функція від температури для розчинів, утворених із цих полімерів (Фігура 6А і 6В) показує, що середня довжина алкілового ланцюга мономерів, що складають полідіоловий співполімер, відіграє роль у реологічних властивостях композицій.

❖ Вплив молярної концентрації діолового мономеру (% діолу)

40 Полідіолові співполімери А1-1 і А1-3 мають однакову середню довжину алкілового ланцюга (LC), порівняні молярні маси, але різну концентрацію діолового мономеру (М1) в основному ланцюзі (20 % і 10 % відповідно).

Зміна відносної в'язкості як функція від температури для розчинів, утворених із цих полімерів (Фігура 6А і 6С) показує, що концентрація діолового мономеру у основному ланцюзі відіграє роль у реологічних властивостях композицій.

45 ❖ Вплив молярних мас (DP_n)

Полідіоли А1-3 і А1-4 мають однакову концентрацію діолового мономеру (М1) в основному ланцюзі, однакову середню довжину алкілового ланцюга (LC), але суттєво різні молярні маси (47800 г/моль і 97100 г/моль відповідно) і суттєво різні середньо-числові значення полімеризації (DP_n=198 і 228 відповідно).

50 Зміна відносної в'язкості як функція від температури для розчинів, утворених із цих полімерів (Фігура 6.С і 6.Д) показує, що молярна маса полідіолових співполімерів (M_n) відіграє роль у реологічних властивостях композицій.

○ 3.2: Композиції на основі полідіолових статистичних співполімерів А1 і боронових складноефірних полімерних сполук А2 .

55 ▪ Досліджувані композиції

Співполімери А1:

Досліджували статистичний співполімер полі(алкілметакрилат-спів-алкілдіолметакрилату) за винаходом. Співполімер був наступним:

60 ✓ Співполімер А1-1: Цей співполімер містить 20 мол. % мономерів, що містять діолові функції. Середня довжина бічного ланцюга складає 13,8 атомів вуглецю. Його середньочислова

молярна маса складає 49600 г/моль. Його коефіцієнт полідисперсності дорівнює 1,51. Його середньо-числове значення полімеризації (DP_n) складає 167. Середньочислову молярну масу і коефіцієнт полідисперсності вимірювали за допомогою просторово-ексклюзійної хроматографії із застосуванням полістиролового калібрування.

5 Співполімер А1-1 одержували відповідно до одного з протоколів, описаних у розділі 1. Сполука А2:

Сполука А2-2 є бороновим складноефірним полімером, який одержували відповідно до протоколу, описаного у розділі 2.2. Цей співполімер містить 4 мол. % мономерів, що містять боронові складноефірні функції. Середня довжина бічного ланцюга складає більше ніж 12 атомів вуглецю. Його середньочислова молярна маса складає 37200 г/моль. Його коефіцієнт полідисперсності дорівнює 1,24. Його середньо-числове значення полімеризації (DP_n) складає 166. Середньочислову молярну масу і коефіцієнт полідисперсності вимірювали за допомогою просторово-ексклюзійної хроматографії із застосуванням полістиролового калібрування.

Змащувальна первинна олія

15 Змащувальна первинна олія, яку застосовували у композиціях, які піддавали дослідженням, була олією групи III, попередньо описаною у параграфі 3.1.

Композицію А (не за винаходом) застосовували як базову і вона була такою самою, як і композиція А, яку застосовували у параграфі 3.1.

Композицію В (не за винаходом) одержували наступним чином:

20 Композиція В була такою самою, як і композиція В-1, яку застосовували у параграфі 3.1.

Композицію С (за винаходом) одержували наступним чином:

Попередньо одержані 4 г розчину з 10 мас. % полідіолового співполімеру А1-1 у первинній олії групи III вносили у колбу. У цей розчин додавали 76,8 мг боронового складного ефіру А2-2 і 4 г первинної олії групи III. Розчин, одержаний таким чином, залишали перемішуватися при 25 90 °С до повного розчинення боронового складноефірного полімеру.

Одержували розчин із 5 мас. % полідіолового співполімеру А1-1 і 1 мас. % боронового складноефірного полімеру А2-2 відносно загальної маси композиції.

Композицію D (за винаходом) одержували наступним чином:

30 Попередньо одержані 6 г композиції С (тобто композиції з 5 мас. % полідіолового співполімеру А1-1 і 1 мас. % боронового складноефірного полімеру А2-2 відносно загальної маси композиції) вносили у колбу. У цей розчин додавали 61,9 мг боронового складноефірного полімеру А2-2. Розчин, одержаний таким чином, залишали перемішуватися при 90 °С до повного розчинення боронового складноефірного полімеру.

35 Одержували розчин із 5 мас. % полідіолового співполімеру А1-1 і 2 мас. % боронового складноефірного полімеру А2-2 відносно загальної маси композиції.

Композицію Е (за винаходом) одержували наступним чином:

40 Попередньо одержані 3 г розчину з 10 мас. % полідіолового співполімеру А1-1 у первинній олії групи III вносили у колбу. У цей розчин додавали 176 мг боронового складноефірного полімеру А2-2 і 3 г первинної олії групи III. Розчин, одержаний таким чином, залишали перемішуватися при 90 °С до повного розчинення боронового складноефірного полімеру.

Одержували розчин із 5 мас. % полідіолового співполімеру А1-1 і 3 мас. % боронового складноефірного полімеру А2-2 відносно загальної маси одержаної композиції.

▪ Одержані реологічні результати

45 Реологічну поведінку композиції Е досліджували у випадку діапазону температур від 10 °С до 110 °С. Результати представлені на Фігурі 7. Динамічна в'язкість композиції Е змінювалася при низьких швидкостях зсуву і для температур нижче 50 °С. Композиція Е деформувалася при напрузі зсуву при температурах нижче 50 °С.

50 У випадку температур понад 50 °С динамічна в'язкість композиції Е змінювалася дуже незначно або не змінювалася взагалі при низьких швидкостях зсуву. Композиція Е більше не деформувалася при напрузі зсуву при цих температурах.

Досліджували відносну в'язкість композицій А, В, С, D і Е. Зміна відносної в'язкості цих композицій проілюстрована на Фігурі 8. Ця фігура демонструє, що полідіол/полі(бороновий складний ефір) системи роблять можливим дуже суттєво компенсувати падіння природної в'язкості первинної олії як функцію температури. Більше того, одержаний ефект може бути 55 регульованим за допомогою регулювання масових концентрацій різних полімерів у розчині у первинній олії III.

Композицію F (не за винаходом) одержували наступним чином:

Покращувач індексу в'язкості полімеру (Viscoplex V6.850, доступний від компанії Rohmax) додавали до змащувальної олії, яка описана вище.

60 Viscoplex 6.850 містить 41,8% лінійного поліметакрилату як активного матеріалу.

Одержана таким чином композиція мала наступні характеристики; відсоткові значення відповідають масовим відсоткам відносно загальної маси композиції F:

	%
Змащувальна первинна олія	80,86
Viscoplex V6.850	19,14 (відповідає 8 % поліметакрилату як активного матеріалу)

- 5 Кінематичні в'язкості при 40 °C і при 100 °C вимірювали для композицій E і F за стандартом ASTM D445 і VI (індекс в'язкості) підраховували для цих двох композицій; результати наведені у Таблиці 1 нижче.

Таблиця 1

	Композиція E	Композиція F
KV 40 (мм ² /с)	48,16	98,17
KV 100 (мм ² /с)	21,417	23,82
VI	450	274

- 10 Ці результати демонструють, що змащувальні композиції за винаходом показують дуже чітке збільшення VI відносно змащувальної композиції, що містить традиційний покращувач VI полімеру.

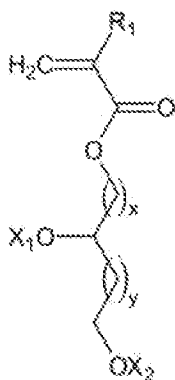
Слід зазначити, що це підвищення VI продемонстровано без збільшення вмісту полімеру у змащувальній композиції.

15

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Змащувальна композиція, яка являє собою суміш таких компонентів:

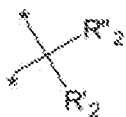
- 20 - від 80 до 99,5 мас. % щонайменше однієї змащувальної олії відносно загальної маси змащувальної композиції,
 - щонайменше одного статистичного співполімеру A1 і щонайменше однієї сполуки A2, що містить щонайменше дві боронові складноефірні функції, де сума мас статистичного співполімеру A1 і сполуки A2 у композиції становить від 0,5 до 20 мас. % відносно загальної маси змащувальної композиції;
 25 де статистичний співполімер A1 одержаний співполімеризацією:
 щонайменше одного першого мономера M1 загальної формули (I):



, (I)

де:

- 30 R1 вибирають із групи, що охоплює -H, -CH₃ і -CH₂-CH₃;
 x є цілим числом від 2 до 18;
 y є цілим числом, що дорівнює 0 або 1;
 X1 і X2, що є однаковими або різними, вибирають з групи, що охоплює водень, тетрагідропіраніл, метилоксиметил, трет-бутил, бензил, триметилсиліл і t-бутилдиметилсиліл;
 або
 35 X1 і X2 утворюють з атомами кисню місточковий зв'язок наступної формули



де:

зірочки (*) позначають зв'язки до атомів кисню,

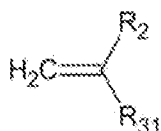
- 5 R'2 і R''2, що є однаковими або різними, вибирають з групи, що охоплює водень і C1-C11алкіл, переважно метил;
або

X1 і X2 утворюють з атомами кисню бороновий складний ефір наступної формули



де:

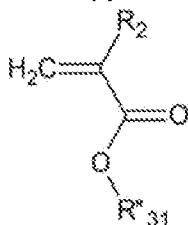
- 10 зірочки (*) позначають зв'язки до атомів кисню,
R''2 вибирають з групи, що охоплює C6-C18арил, C7-C18аралкіл і C2-C18алкіл, переважно C6-C18арил; зі щонайменше одним другим мономером M2 загальної формули (II-A):



, (II-A)

де:

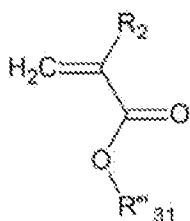
- 15 R2 вибирають з групи, що охоплює -H, -CH3 і -CH2-CH3,
R31 вибирають з групи, що охоплює C6-C18арил, C6-C18арил, заміщений R'3, -C(O)-O-R'3, -O-R'3, -S-R'3 і -C(O)-N(H)-R'3-групою, причому R'3 є C1-C30алкільною групою.
2. Композиція за п. 1, яка **відрізняється** тим, що статистичний співполімер A1 одержують співполімеризацією щонайменше одного мономера M1 зі щонайменше двома мономерами M2, що мають різні R31-групи.
20 3. Композиція за п. 2, яка **відрізняється** тим, що один з мономерів M2 статистичного співполімеру A1 має загальну формулу (II-A1):



, (II-A1)

де:

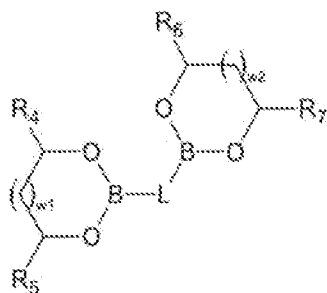
- 25 R2 вибирають з групи, що охоплює -H, -CH3 і -CH2-CH3,
R''31 є C1-C14алкільною групою,
та інший мономер M2 статистичного співполімеру A1 має загальну формулу (II-A2):



, (II-A2)

де:

- 30 R2 вибирають з групи, що охоплює -H, -CH3 і -CH2-CH3,
R'''31 є C15-C30алкільною групою.
4. Композиція за будь-яким з пп. 1-3, яка **відрізняється** тим, що сполука A2 є сполукою формули (III):



, (III)

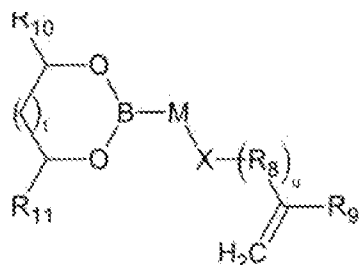
де:

w1 і w2, що є однаковими або різними, є цілими числами, вибраними між 0 і 1,

R4, R5, R6 і R7, що є однаковими або різними, вибирають з групи, що охоплює водень і вуглеводневу групу, що містить від 1 до 24 атомів вуглецю, переважно між 4 і 18 атомами вуглецю, переважно між 6 і 14 атомами вуглецю;

L є двовалентною зв'язуючою групою, яку вибирають з групи, що охоплює C6-C18арил, C6-C18аралкіл і C2-C24вуглеводневий ланцюг.

5. Композиція за будь-яким з пп. 1-3, яка **відрізняється** тим, що сполука A2 є статистичним співполімером, одержаним співполімеризацією щонайменше одного мономера M3 формули (IV):



, (IV)

де:

t є цілим числом, що дорівнює 0 або 1;

u є цілим числом, що дорівнює 0 або 1;

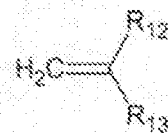
M і R8 є двовалентними зв'язуючими групами, що є однаковими або різними, які вибирають з групи, що охоплює C6-C18арил, C7-C24аралкіл і C2-C24алкіл, переважно C6-C18арил,

X є функцією, яку вибирають з групи, що охоплює -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -S-, -N(H)-, -N(R'4)- і -O-, причому R'4 є вуглеводневим ланцюгом, що містить від 1 до 15 атомів вуглецю;

R9 вибирають з групи, що охоплює -H, -CH3 і -CH2-CH3;

R10 і R11, що є однаковими або різними, вибирають з групи, що охоплює водень і вуглеводневу групу, що містить від 1 до 24 атомів вуглецю, переважно між 4 і 18 атомами вуглецю, переважно між 6 і 14 атомами вуглецю,

зі щонайменше одним другим мономером M4 загальної формули (V):



, (V)

де:

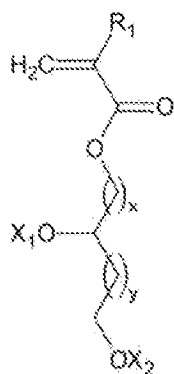
R12 вибирають з групи, що охоплює -H, -CH3 і -CH2-CH3,

R13 вибирають з групи, що охоплює C6-C18арил, C6-C18арил, заміщений R'13, -C(O)-O-R'13; -O-R'13, -S-R'13 і -C(O)-N(H)-R'13 групою, причому R'13 є C1-C25алкільною групою.

6. Композиція за п. 5, яка **відрізняється** тим, що ланцюг, утворений послідовністю груп R10, M, X і (R8)u, де u дорівнює 0 або 1, мономер загальної формули (IV) має загальну кількість атомів вуглецю між 8 і 38, переважно між 10 і 26.

7. Композиція за будь-яким з пп. 5-6, яка **відрізняється** тим, що бічні ланцюги співполімеру A2 мають середню довжину більше ніж 8 атомів вуглецю, переважно від 11 до 16 атомів вуглецю.

8. Композиція за будь-яким з пп. 5-7, яка **відрізняється** тим, що статистичний співполімер A2 має молярну концентрацію мономера формули (IV) у вказаному співполімері від 0,25 до 20 %, переважно від 1 до 10 %.
9. Композиція за будь-яким з пп. 5-8, яка **відрізняється** тим, що статистичний співполімер A2 має середньо-числове значення полімеризації від 50 до 1500, переважно від 80 до 800.
10. Композиція за будь-яким з пп. 1-9, яка **відрізняється** тим, що бічні ланцюги статистичного співполімеру A1 мають середню довжину від 8 до 20 атомів вуглецю, переважно від 9 до 15 атомів вуглецю.
11. Композиція за будь-яким з пп. 1-10, яка **відрізняється** тим, що статистичний співполімер A1 має молярну концентрацію мономера M1 формули (I) у вказаному співполімері від 1 до 30 %, переважно від 5 до 25 %, переважніше від 9 до 21 %.
12. Композиція за будь-яким з пп. 1-11, яка **відрізняється** тим, що статистичний співполімер A1 має середньо-числове значення полімеризації від 100 до 2000, переважно від 150 до 1000.
13. Композиція за будь-яким з пп. 1-12, яка **відрізняється** тим, що змащувальну олію вибирають з олій Групи I, Групи II, Групи III, Групи IV, Групи V відповідно до класифікації API і їх суміші.
14. Композиція за будь-яким з пп. 1-13, яка додатково містить функціональну добавку, вибрану з групи, що охоплює мийні присадки, протизносні добавки, протизадирні присадки, додаткові антиоксиданти, полімери, що покращують індекс в'язкості, покращувачі точки застигання, піногасники, інгібітори корозії, згущувачі, дисперсанти, модифікатори тертя та їх суміші.
15. Композиція за будь-яким з пп. 1-14, яка **відрізняється** тим, що масове співвідношення між статистичним співполімером A1 і сполукою A2 (співвідношення A1/A2) становить від 0,001 до 100, переважно від 0,05 до 20, переважніше від 0,1 до 10, переважніше від 0,2 до 5.
16. Застосування композиції за будь-яким з пп. 1-15 для змащування механічних деталей.
17. Первинна композиція для одержання змащувальної композиції шляхом розчинення із змащувальною олією, яка містить:
- щонайменше один статистичний співполімер A1;
- щонайменше одну сполуку A2, що містить щонайменше дві боронові складноефірні функції;
- і
- щонайменше одну функціональну добавку, вибрану з групи, що охоплює мийні присадки, протизносні добавки, протизадирні присадки, антиоксиданти, полімери, що покращують індекс в'язкості, покращувачі точки застигання, піногасники, згущувачі, дисперсанти, модифікатори тертя та їх суміші;
- причому статистичний співполімер A1 одержаний співполімеризацією щонайменше одного першого мономера M1 загальної формули (I):



, (I)

де:

R1 вибирають з групи, що охоплює -H, -CH₃ і -CH₂-CH₃;

x є цілим числом від 2 до 18;

y є цілим числом, що дорівнює 0 або 1;

X1 і X2, що є однаковими або різними, вибирають із групи, що охоплює водень, тетрагідропіраніл, метилоксиметил, трет-бутил, бензил, триметилсиліл і t-бутилдиметилсиліл; або

X1 і X2 утворюють з атомами кисню місточковий зв'язок наступної формули:



де:

зірочки (*) позначають зв'язки до атомів кисню,

R'2 і R"2, що є однаковими або різними, вибирають із групи, що охоплює водень і C1-C11алкіл, переважно метил; або

5

X1 і X2 утворюють з атомами кисню бороновий складний ефір наступної формули

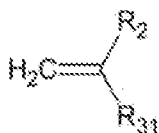


де:

зірочки (*) позначають зв'язки до атомів кисню,

10 R'''2 вибирають з групи, що охоплює C6-C18арил, C7-C18аралкіл і C2-C18алкіл, переважно C6-C18арил;

зі щонайменше одним другим мономером M2 загальної формули (II-A):



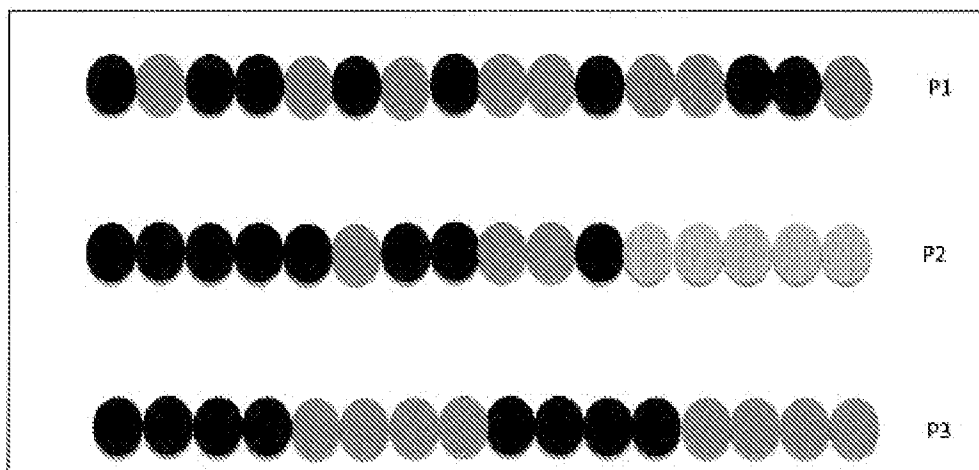
, (II-A)

де:

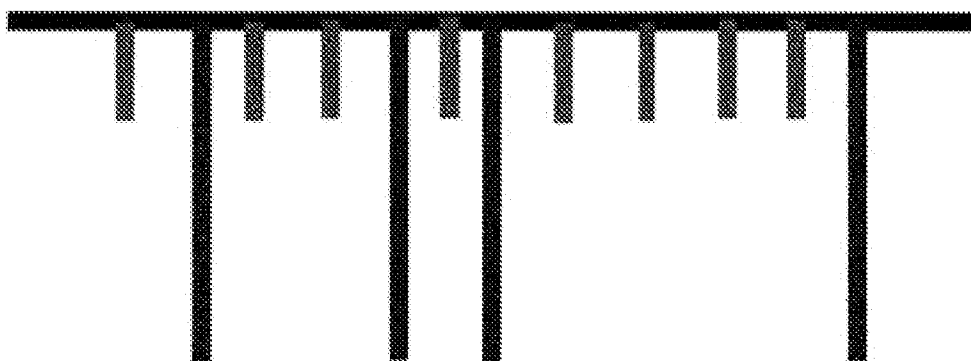
15

R2 вибирають з групи, що охоплює -H, -CH3 і -CH2-CH3,

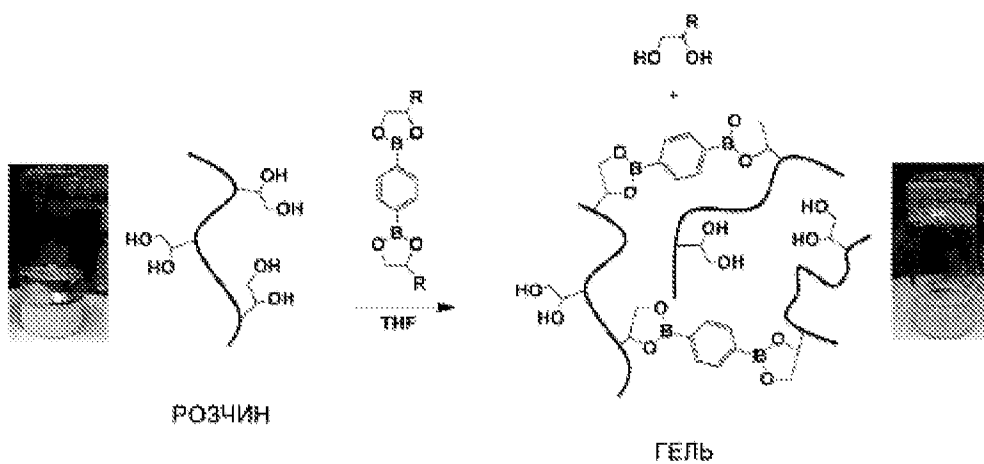
R31 вибирають з групи, що охоплює C6-C18арил, C6-C18арил, заміщений R'3, -C(O)-O-R'3, -O-R'3, -S-R'3 і -C(O)-N(H)-R'3 групою, причому R'3 є C1-C30алкільною групою.



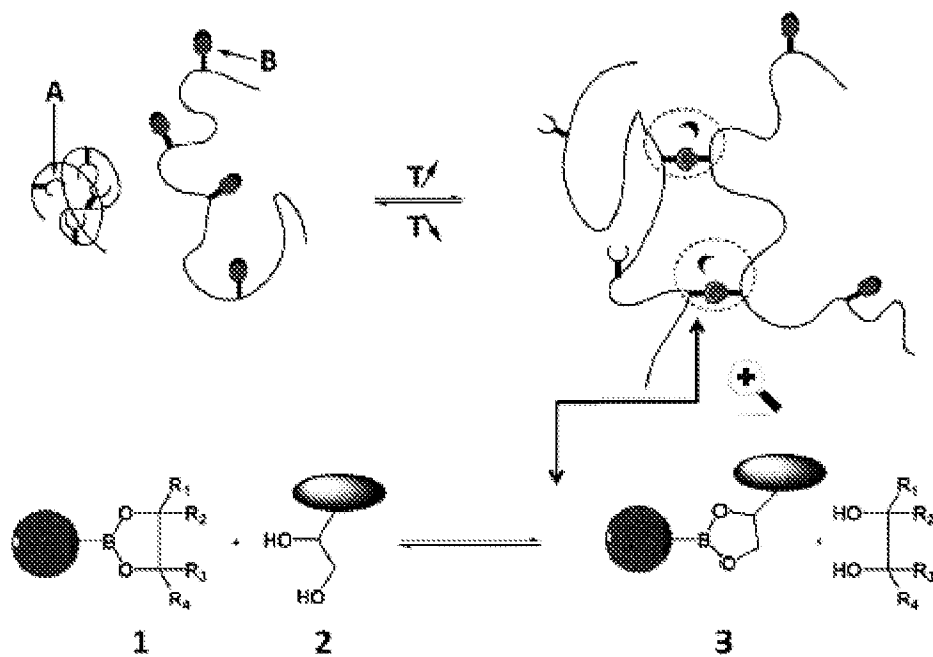
Фіг. 1



ФІГ. 2



ФІГ. 3



ФІГ. 4

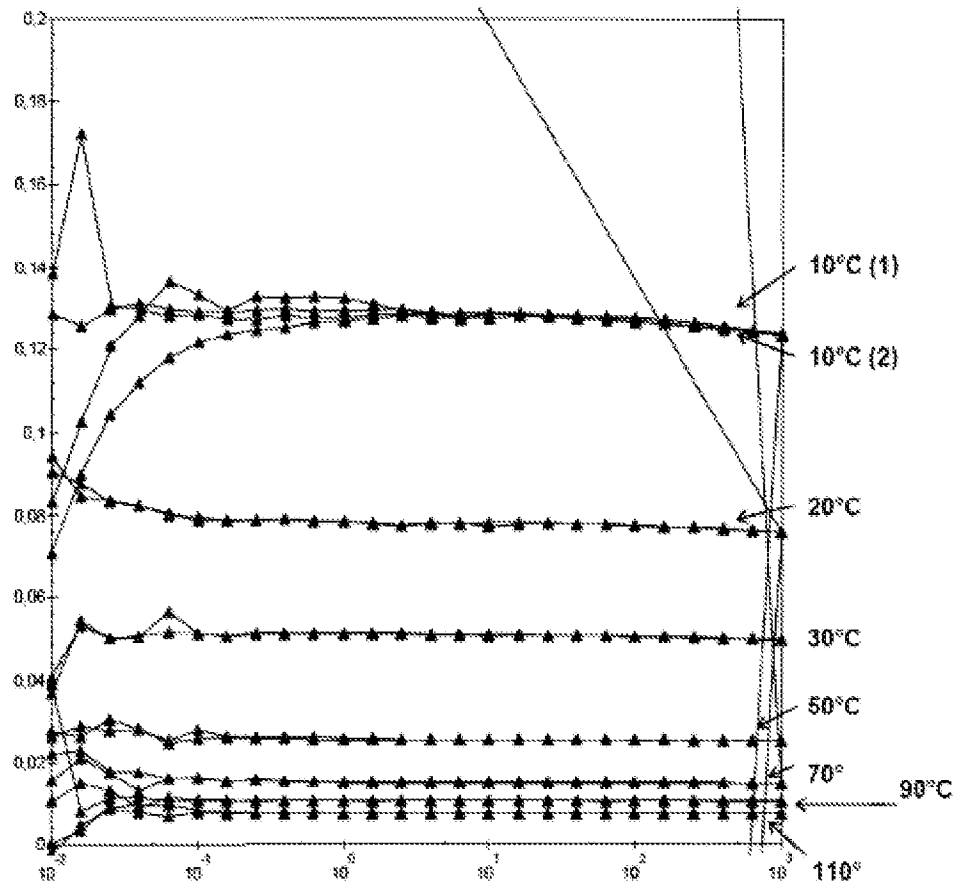
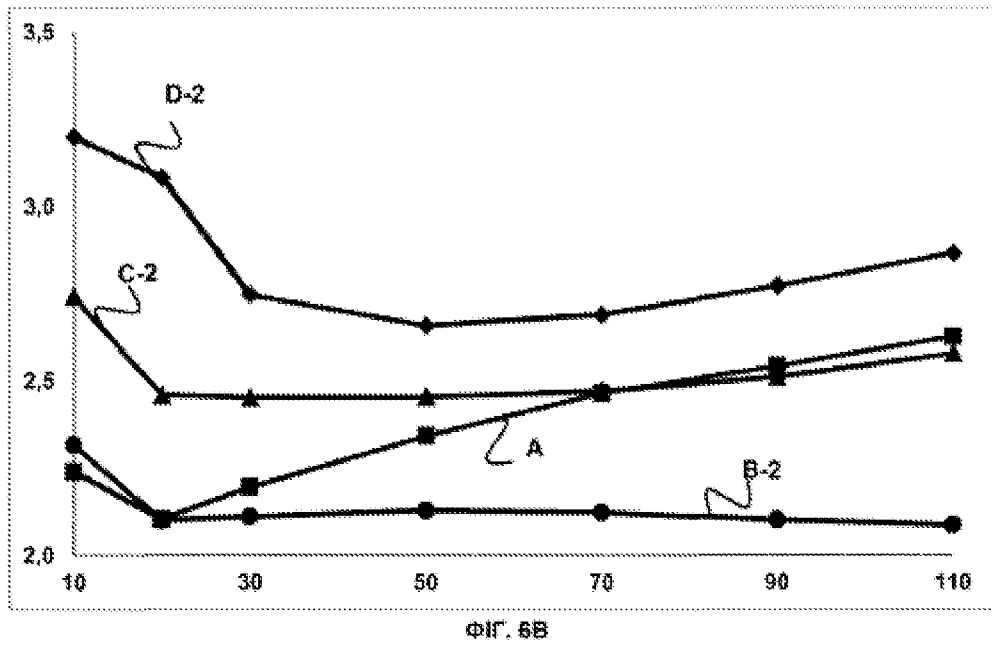
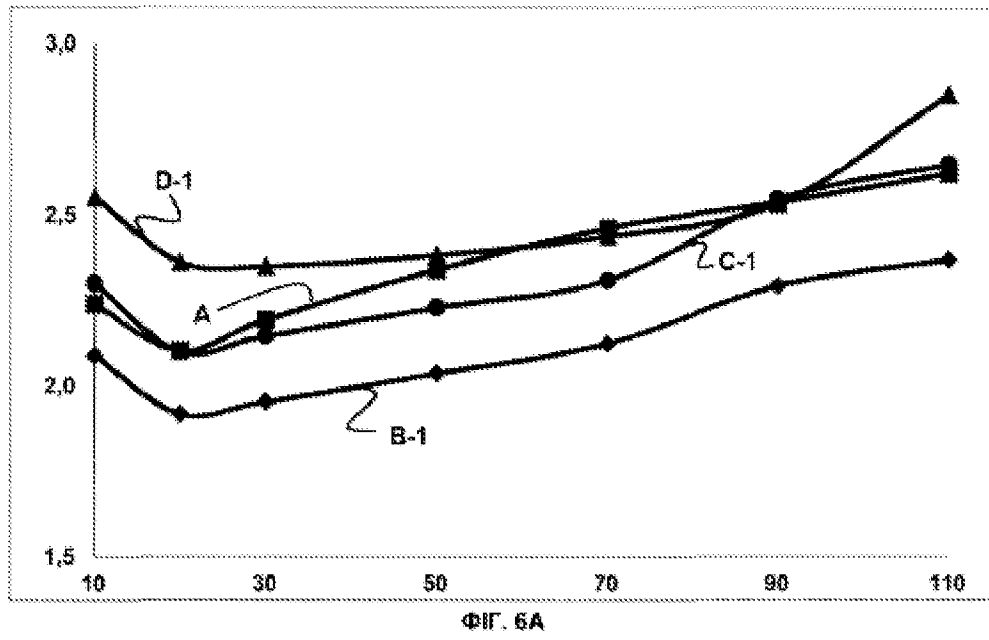
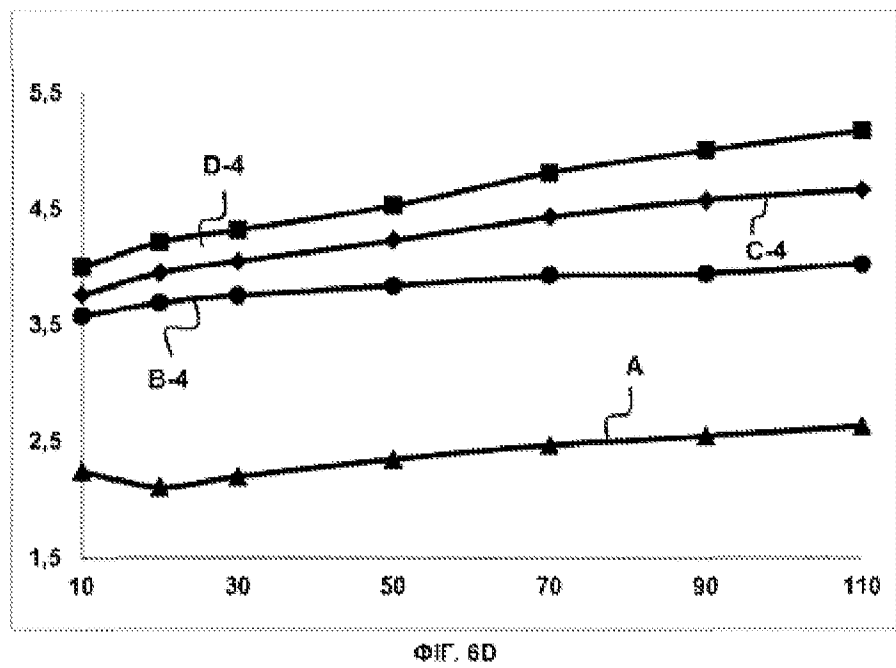
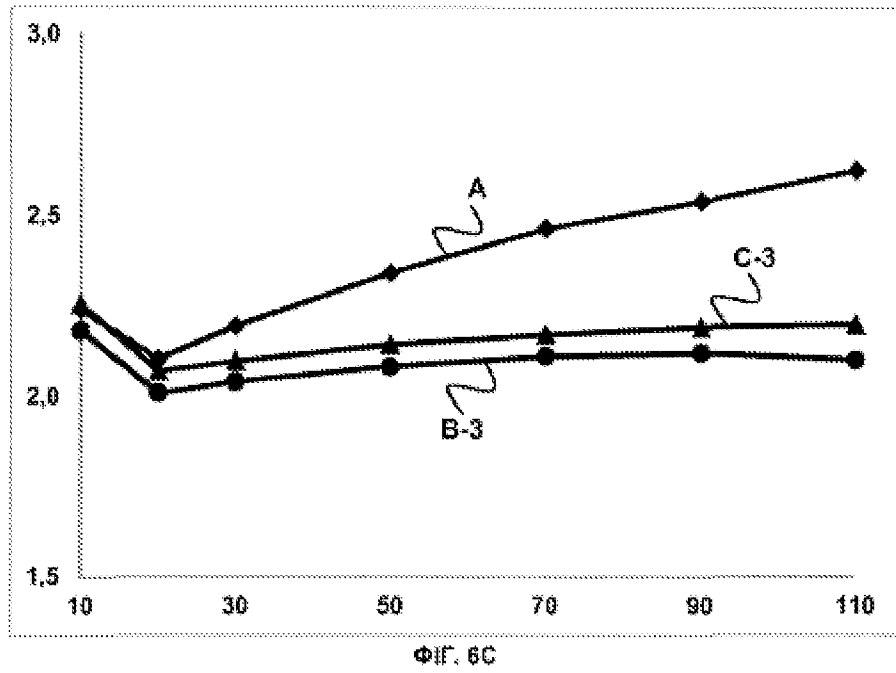
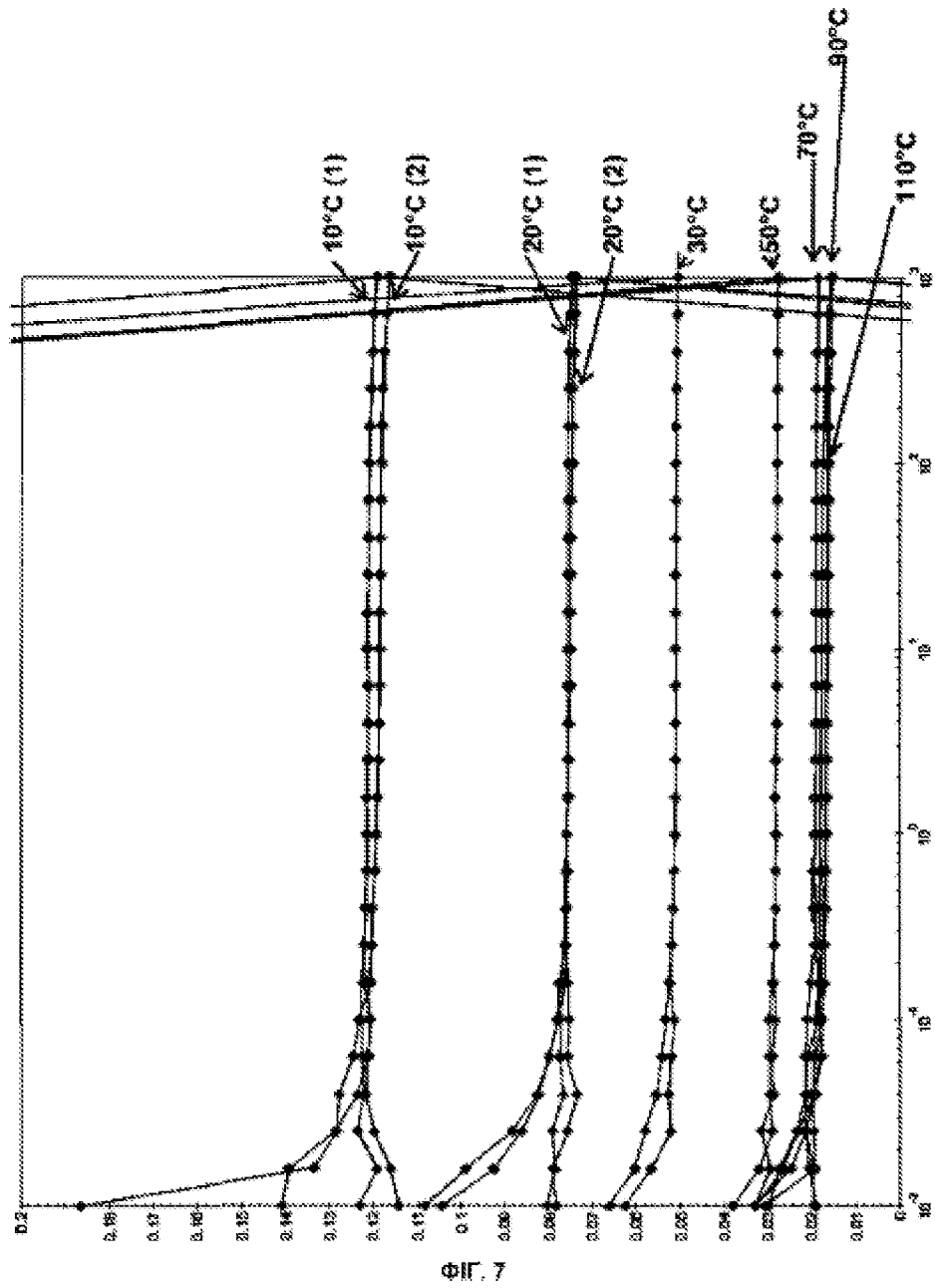


FIG. 5







Фиг. 7

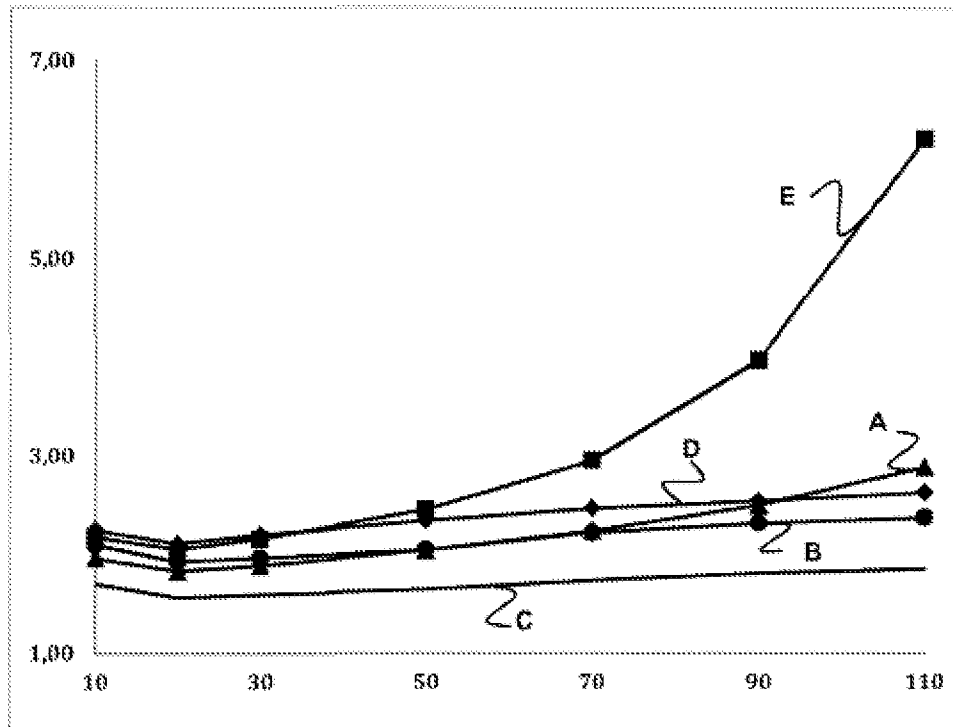
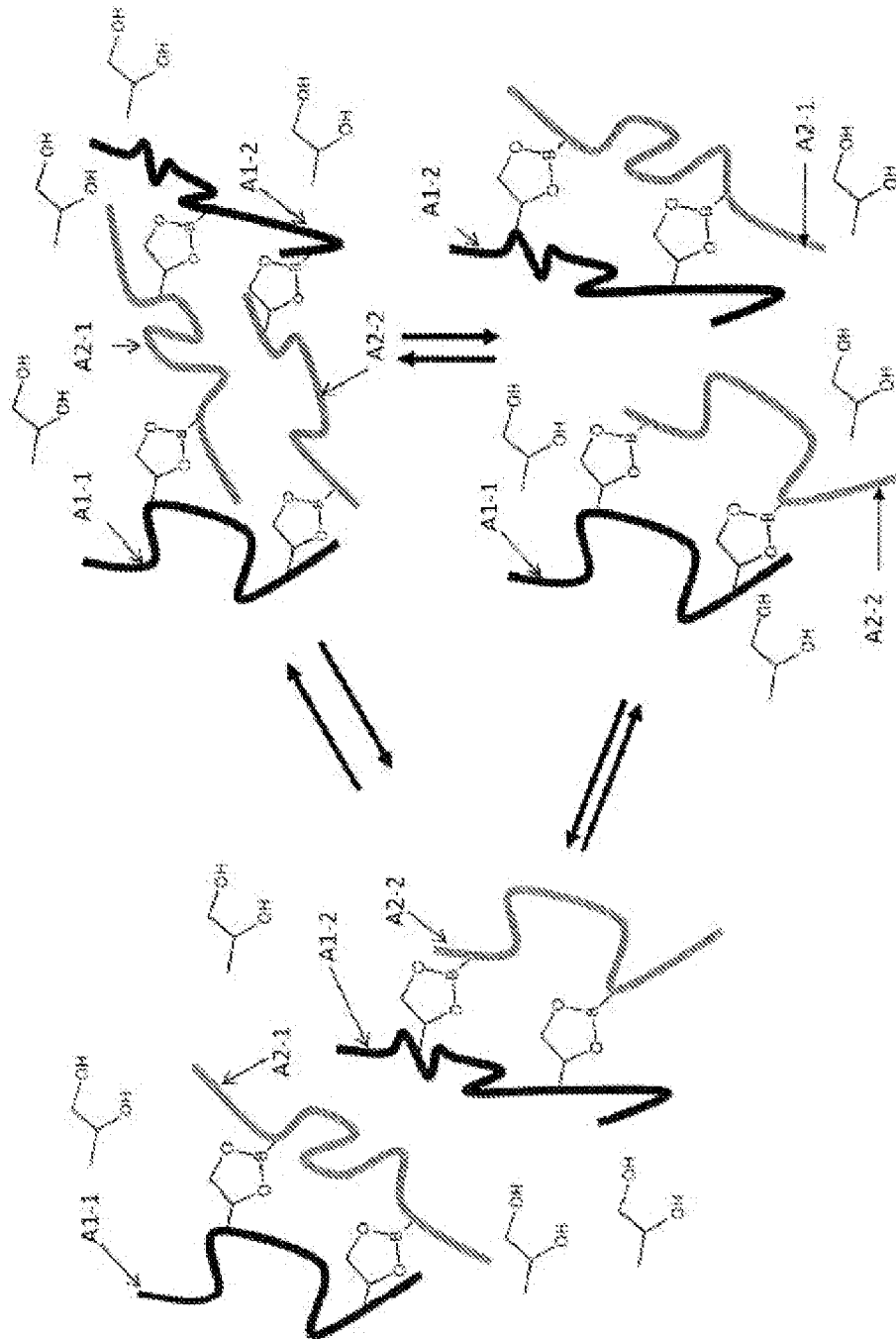


FIG. 8



ФІГ. 9

Комп'ютерна верстка О. Гергіль

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601