



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101548002 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 24

(21) 申请号 200780041652. 8

C08F 20/18 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 11. 06

C10N 20/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C10N 40/25 (2006. 01)

60/864, 865 2006. 11. 08 US

C10N 40/08 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C10N 40/04 (2006. 01)

2009. 05. 08

C10N 30/02 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/US2007/083728 2007. 11. 06

CN 1382167 A, 2002. 11. 27, 权利要求 1-14.

(87) PCT申请的公布数据

GB 759918 A, 1956. 10. 24, 全文.

W02008/058108 EN 2008. 05. 15

W0 9623012 A1, 1996. 08. 01, 全文.

(73) 专利权人 卢布里佐尔公司

US 5955405 A, 1999. 09. 21, 全文.

地址 美国俄亥俄州

EP 1696020 A2, 2006. 08. 30, 全文.

审查员 曹赞华

(72) 发明人 J·约翰逊 D·C·维斯格 M·鲍姆

B·J·朔贝尔 王颖

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C10M 145/14 (2006. 01)

C10M 149/06 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称

交联聚合物

(57) 摘要

本发明提供了一种润滑组合物, 其含有 (a) 润滑粘度的油, 以及 (b) 由含有如下的单体衍生出的交联聚合物: (i) 0. 001 重量% - 7 重量% 的二 - 或更高官能度的交联单体; (ii) 30 重量% 或更高的烷基取代的 (甲基) 丙烯酸单体, 其中每个烷基含有多于 8 个碳原子; (iii) 0 重量% - 40 重量% 的烷基取代的 (甲基) 丙烯酸单体, 其中每个烷基含有 8 个或更少碳原子。本发明进一步提供一种制备交联聚合物的方法以及在润滑内燃机的润滑组合物中使用交联聚合物的方法。

1. 一种润滑组合物,其包括:
 - (a) 润滑粘度的油,以及
 - (b) 由含有如下的单体制得的交联聚合物
 - (i) 0.001 重量% -7 重量%的含有可聚合的(甲基)丙烯酸、烯丙基、乙烯基或其混合的二-或更高官能度的交联单体;
 - (ii) 30 重量%或更高的烃基取代的(甲基)丙烯酸单体,其中每个烃基含有多于8个碳原子;
 - (iii) 0 重量% -40 重量%的烃基取代的(甲基)丙烯酸单体,其中每个烃基含有8个或更少的碳原子;以及
 - (iv) 0 重量% -10 重量%的含氮单体。
2. 权利要求1的润滑组合物,其中交联聚合物的重均分子量为2000-5000000。
3. 权利要求1的润滑组合物,其中交联聚合物的分子量分布为1.5-20。
4. 权利要求1的润滑组合物,其中交联聚合物含有无规共聚物或嵌段共聚物。
5. 权利要求1的润滑组合物,其中二-或更高官能度的交联单体包括三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯,或上述的混合物。
6. 权利要求1的润滑组合物,其中(b)(ii)和(b)(iii)为(甲基)丙烯酸单体,包括甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺及其混合物。
7. 权利要求1的润滑组合物,烃基取代的(甲基)丙烯酸单体(b)(ii)的烃基含有9-30个碳原子。
8. 权利要求1的润滑组合物,其中烃基取代的(甲基)丙烯酸单体(b)(iii)的烃基含有1-8个碳原子。
9. 权利要求1的润滑组合物,进一步含有常规粘度调节剂。
10. 权利要求9的润滑组合物,其中常规粘度调节剂包括苯乙烯-丁二烯的氢化共聚物、聚烯烃、烯烃共聚物如乙烯-丙烯共聚物、聚异丁烯、氢化苯乙烯-异戊二烯聚合物、氢化异戊二烯聚合物、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚烷基苯乙烯、氢化烯基芳烃共轭二烯烃共聚物、聚甲基丙烯酸烷基酯以及马来酸酐-苯乙烯共聚物的酯。
11. 权利要求10的润滑组合物,其中常规粘度调节剂包括聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯,或其混合物。
12. 权利要求11的润滑组合物,其中聚甲基丙烯酸酯或聚丙烯酸酯为线型。
13. 权利要求9的润滑组合物,其中常规粘度调节剂的量为1重量% -50重量%。
14. 权利要求1的组合物,其进一步含有至少一种附加的性能添加剂,附加的性能添加剂选自自由金属减活化剂、清洁剂、分散剂、摩擦改性剂、分散剂粘度改性剂、极压剂、抗磨剂、抗氧化剂、缓蚀剂、消泡剂、破乳剂、倾点下降剂、密封膨胀剂或上述的混合物组成的组。
15. 一种制备交联聚合物的方法,包括在45℃或更高温度下反应下述物质:
 - (i) 0.001 重量% -7 重量%的含有可聚合的(甲基)丙烯酸、烯丙基、乙烯基或其混合的二-或更高官能度的交联单体;
 - (ii) 30 重量%或更高的烃基取代的(甲基)丙烯酸单体,其中每个烃基含有多于8个碳原子;
 - (iii) 0 重量% -40 重量%的烃基取代的(甲基)丙烯酸单体,其中每个烃基含有8个

或更少的碳原子；

(iv) 自由基引发剂；以及

(v) 任选的链转移剂；以形成交联聚合物。

16. 权利要求 15 的方法，进一步包括在交联聚合物中加入或制备常规聚合物。

17. 权利要求 15 的方法，其中该方法包括在常规聚合物中制备交联聚合物。

18. 权利要求 16 或 17 的方法，其中交联聚合物与常规聚合物之间的重量比为 10 : 90-70 : 30。

19. 通过权利要求 15-18 中任何一项的方法获得的聚合物。

20. 权利要求 15 的方法，其中交联聚合物通过自由基聚合或可控自由基聚合制备。

21. 权利要求 20 的方法，其中可控自由基聚合包括由可逆加成-断裂链转移、原子转移自由基聚合和氮氧化物为媒介的稳定自由基聚合组成的组中的至少一种。

22. 权利要求 15 的方法，其中温度为 80℃ -150℃。

23. 一种用于润滑传送、齿轮、液压设备或内燃机的方法，其中包括向其提供包含权利要求 1 的组合物的润滑剂。

交联聚合物

发明领域

本发明涉及一种新型交联聚合物以及其在润滑组合物中的应用。本发明进一步提供一种制备新型交联聚合物的方法。

背景技术

[0001] 聚合物作为在润滑粘度的油中的流变改性剂（或粘度改性剂）或分散剂的用途已经为人熟知。典型的聚合物包括物理特性为具有高和低温度粘度以及剪切稳定性的聚甲基丙烯酸酯。对于典型的线型聚合物来说这些特性与聚合物的分子量有关。因此，对于润滑组合物可用的分子量范围是有限的。例如，选择聚合物的分子量最优化剪切性能时，可能会导致无法接受的低温年度或降低了燃油经济性。

[0002] 在克服线型聚合物的限制的尝试中，国际申请 WO 06/478398, WO 06/47393, WO96/23012 A1 和欧洲专利申请 EP 979 834 A2 和 EP 936225 A1 中公开了星形聚合物。WO 06/478398, WO 06/47393 中的星形聚合物是由 RAFT, ATRP 或氮氧化物为媒介的稳定自由基聚合制备的，而 WO96/23012 和 EP 936 225 中公开的星形聚合物是由阴离子聚合制备的。

[0003] 制备星形聚合物的过程是复杂的。星形聚合物的公开文件中描述了通过先形成臂、先形成核或臂-核-臂技术来制备星形聚合物。此外，阴离子聚合法需要更加复杂的过程。例如，该过程需要基本无水的高纯溶剂以及惰性气氛，同时典型地要在低于室温下进行。

[0004] 需要有一种聚合物，其适用于润滑组合物，同时具有可接受的粘度参数改进特性，可接受的清洁度，可接受的剪切稳定性，可接受的就增稠性能而言的粘度指数，以及可接受的分散性中至少一种性能。进一步，需要通过相对于常规聚合物的制备复杂度较低的方法制备的聚合物，例如，不使用特别的或非商品的催化剂 / 引发剂，纯化溶剂或低于室温的温度。本发明提供的聚合物就具有上述的特性。

发明概述

[0005] 在本发明一个实施方式中，提供了一种润滑组合物，改组合物包含：(a) 润滑粘度的油，以及 (b) 由含有如下的单体衍生出的交联聚合物：(i) 0.001 重量% -7 重量%的二-或更高官能度的交联单体；(ii) 30 重量%或更高的烷基取代的（甲基）丙烯酸单体，其中每个烷基含有多于 8 个碳原子；(iii) 0 重量% -40 重量%的烷基取代的（甲基）丙烯酸单体，其中每个烷基含有 8 个或更少碳原子。

[0006] 在本发明一个实施方式中，提供了一种润滑组合物，改组合物包含：(a) 润滑粘度的油，以及 (b) 由含有如下的单体衍生出的交联聚合物：(i) 0.001 重量% -7 重量%的二-或更高官能度的交联单体；(ii) 30 重量%或更高的烷基取代的（甲基）丙烯酸单体，其中每个烷基含有多于 8 个碳原子；(iii) 0 重量% -40 重量%的烷基取代的（甲基）丙烯酸单体，其中每个烷基含有 8 个或更少碳原子；以及 (iv) 0 重量% -10 重量%的含氮单体。

[0007] 在本发明一个实施方式中,提供了一种制备聚合物的方法,其中包括在 45℃或更高温度下反应下述:(i)0.001 重量% -7 重量%的二-或更高官能度的交联单体;(ii)30 重量%或更高的烃基取代的(甲基)丙烯酸单体,其中每个烃基含有多于 8 个碳原子;(iii)0 重量% -40 重量%的烃基取代的(甲基)丙烯酸单体,其中每个烃基含有 8 个或更少的碳原子;(iv)自由基引发剂,以及(v)任选的链转移剂;以形成交联聚合物。

[0008] 在本发明的一个实施方式中,制备聚合物的方法为一步法。

[0009] 在本发明的一个实施方式中,提供了一种通过上述方法获得(或可以获得)的交联聚合物。

[0010] 在本发明一个实施方式中,提供了由含有如下的单体衍生出的交联聚合物:(i)0.001 重量% -7 重量%的二-或更高官能度的交联单体;(ii)30 重量%或更高的烃基取代的(甲基)丙烯酸单体,其中每个烃基含有多于 8 个碳原子;和(iii)0 重量% -40 重量%的烃基取代的(甲基)丙烯酸单体,其中每个烃基含有 8 个或更少的碳原子;和(iv)0 重量% -10 重量%的含氮单体。

[0011] 在本发明的一个实施方式中,提供了一种制备聚合物混合物的方法,该方法包括:(1)加入如下原料并且在 45℃或更高的温度下反应:(i)0.001 重量% -7 重量%的二-或更高官能度的交联单体;(ii)30 重量%或更高的烃基取代的(甲基)丙烯酸单体,其中每个烃基含有多于 8 个碳原子;(iii)0 重量% -40 重量%的烃基取代的(甲基)丙烯酸单体,其中每个烃基含有 8 个或更少的碳原子;(iv)自由基引发剂,以及(v)任选的链转移剂;以形成交联聚合物;并且(2)在步骤 1 中加入或制备常规聚合物。

[0012] 在本发明的一个实施方式中,提供了一种制备聚合物混合物的方法,该方法包括:(1)制备常规聚合物(2)在步骤 1 的常规聚合物中,加入如下原料并且在 45℃或更高的温度下反应:(i)0.001 重量% -7 重量%的二-或更高官能度的交联单体;(ii)30 重量%或更高的烃基取代的(甲基)丙烯酸单体,其中每个烃基含有多于 8 个碳原子;(iii)0 重量% -40 重量%的烃基取代的(甲基)丙烯酸单体,其中每个烃基含有 8 个或更少的碳原子;(iv)自由基引发剂,以及(v)任选的链转移剂;以形成交联聚合物。

[0013] 在本发明的一个实施方式中,提供了上述交联聚合物作为粘度改性剂的用途。在本发明一个实施方式中,提供了上述交联聚合物在润滑剂中作为粘度改性剂的用途。

发明详述

[0014] 本发明提供了一种含有上述聚合物的润滑组合物以及制备上述聚合物的方法。

[0015] 在一个实施方式中交联聚合物可为油溶性的。

[0016] 交联聚合物的重均分子量可为 2000-5000000,或 5000-2000000,或者 7500-1000000。

[0017] 交联聚合物的分子量分布可为 1.01-20,1.5-20,2-16,4-14 或 6-12。

[0018] 交联聚合物可为无规共聚物或嵌段共聚物。在一个实施方式中,交联聚合物的交联之间的链段可含有均聚物,无规共聚物或嵌段共聚物结构。

[0019] 在本发明一个实施方式中,进一步提供了一种通过上述步骤获得(或可以获得)的交联聚合物。

[0020] 制备交联聚合物的方法可在 60℃ -250℃,70℃ -200℃或 80℃ -150℃下实施。该

过程可在 30 秒 -48 小时, 2 分钟 -24 小时, 5 分钟 -16 小时或者 30 分钟 -4 小时内实施。该过程可在 86.4kPa-266kPa (650mmHg-2000mm Hg), 91.8kPa-200kPa (690mm Hg-1500mm Hg) 或者 95.1kPa-133kPa (715mm Hg-1000mm Hg) 下实施。

[0021] 在本发明的一个实施方式中, 提供了一种制备聚合物混合物的方法, 该方法包括: (1) 加入如下原料并且在 45°C 或更高的温度下反应: (i) 0.001 重量% -7 重量% 的二-或更高官能度的交联单体; (ii) 30 重量% 或更高的烃基取代的 (甲基) 丙烯酸单体, 其中每个烃基含有多于 8 个碳原子; (iii) 0 重量% -40 重量% 的烃基取代的 (甲基) 丙烯酸单体, 其中每个烃基含有 8 个或更少的碳原子; (iv) 自由基引发剂, 以及 (v) 任选的链转移剂; 以形成交联聚合物, 并且 (2) 任选地, 在步骤 1 中加入或制备常规聚合物。

[0022] 在一个实施方式中, 上述方法包括在常规聚合物中制备上述步骤 (1) 中的聚合物。

[0023] 该方法进一步任选地含有在交联聚合物中制备常规聚合物的步骤 (1) 和 / 或 (2), 其中通过加入和使用单体混合物反应来形成上述常规聚合物。步骤 (1) 和 / 或 (2) 的典型温度范围为 20°C -250°C, 30°C -200°C 或 50°C -150°C。步骤 (1) 和 / (2) 的反应时间和压力可以相似。在一个实施方式中, 该方法进一步包括在交联聚合物中制备常规聚合物。

[0024] 在其他实施方式中, 常规聚合物可为线性聚合物; 或星形聚合物; 或者是线性聚合物和星形聚合物的混合物。常规聚合物更详细地定义为常规的、如下文定义的非交联的粘度改性剂。在一个实施方式中, 常规聚合物可通过将同样的烃基取代的 (甲基) 丙烯酸单体如上文 (ii) 和 / 或 (iii) 中反应获得。

[0025] 典型地, 反应物在步骤 (1) 中在进行步骤 (2) 之前应反应了至少 50% 或至少 80%。在一个实施方式中, 步骤 (1) 的反应物已经全部反应完全, 导致最终的反应产品在步骤 (2) 中已相对没有针对步骤 (2) 反应产品的反应活性。在另一个实施方式中, 步骤 (1) 中的反应物在步骤 (2) 前只是部分反应。

[0026] 在一个实施方式中, 步骤 (1) 的产品在生成常规线性聚合物中作为聚合介质。因此, 方法中步骤 (2) 在步骤 (1) 产品存在下进行, 以允许生成得自步骤 (1) 和步骤 (2) 的聚合物的混合物。获得的聚合物混合物典型地交联聚合物与常规聚合物之间的重量比为 1 : 99-99 : 1, 10 : 90-70 : 30 或者 20 : 80-50 : 50。

[0027] 步骤 (1) 和 / 或 (2) 中的聚合物可通过一锅法或两锅法制得。进一步的, 步骤 (1) 和 / 或 (2) 中的聚合物可通过一步法或多步法制得。

[0028] 在一个实施方式中, 方法包括步骤 (1)。在一个实施方式中, 方法包括步骤 (1) 和 (2)。在一个实施方式中, 方法包括在常规聚合物中制备步骤 (1) 的交联聚合物。

[0029] 在一步法中, 在聚合前将全部反应物 (i)-(iv) 加入反应器中。

[0030] 在多步法中, 反应物 (i)-(iv) 可以和其他添加物在开始时按照需要一起加入。本领域技术人员能够理解也可在多步法开始时加入不同量的反应物来制备交联聚合物。

[0031] 在一个实施方式中, 交联聚合物可通过已知的聚合技术制备, 例如自由基聚合或可控自由基聚合。可控自由基聚合的例子包括原子转移自由基聚合 (ATRP) 或者氮氧化物为媒介的稳定自由基聚合。Matyjaszewski 等 (见 "Handbook of Radical Polymerization", Krzysztof Matyjaszewski 和 Thomas P. Davis 编辑, Copyright 2002, John Wiley and Sons Inc. 出版, 第 11 章, 523-628 页, 关于 ATRP; 以及第 10 章, 463-522

页,关于氮氧化物为媒介)公开了通过如上述 ATRP 或者氮氧化物为媒介的稳定自由基聚合方法制备交联聚合物可能的机理。也可使用可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合(见“Handbook of Radical Polymerization”, Krzysztof Matyjaszewski 和 Thomas P. Davis 编辑,第 12 章,629-690 页)。在一个实施方式中,可控自由基聚合选自可逆加成-断裂链转移聚合,原子转移自由基聚合和氮氧化物为媒介的稳定自由基聚合组成的组。

[0032] 在一个实施方式中,方法不包括阴离子聚合,这是由于其需要基本无水的惰性气体,高纯度溶剂,低反应温度以及使用金属(例如碱金属)负碳离子引发剂。

[0033] 典型地交联聚合物可基本不含有至完全不含有核(得到的交联聚合物不是星形聚合物)。在一个实施方式中,不是星形聚合物。

[0034] 在一个实施方式中,交联聚合物可基本不含有至完全不含有金属或硅。二-或更高官能度的交联单体

[0035] 本申请的一个重要特点就是交联聚合物为轻度交联。轻度交联聚合物是由 0.001 重量%-7 重量%的二-或更高官能度的交联单体衍生获得。二-或更高官能度的交联单体存在的量能够减少形成胶凝聚合物的可能性。在一个实施方式中,交联聚合物没有胶凝,意即聚合物没有达到胶凝点。

[0036] 本领域技术人员能够理解当用于制备交联聚合物的交联单体浓度较高时,就可能需要更高浓度的自由基引发剂和/或链转移剂。较高浓度的自由基引发剂和/或链转移剂会降低形成胶凝聚合物的可能性。对自由基引发剂和/或链转移剂的浓度的合适的调整对于本领域技术人员来说就是很明显的。

[0037] 在另一个实施方式中,二-或更高官能度的交联单体的基于交联聚合物可能的范围为 0.05 重量%-6 重量%,0.075 重量%-3 重量%,或者高于 3 重量%-5.5 重量%。

[0038] 二-或更高官能度的交联单体包括可自由基聚合的部分。这些部分可含有相对于自由基相同或不同的活性。这些部分典型地包括不饱和基团。部分的例子包括(甲基)丙烯酸、烯丙基、乙烯基、苯乙烯基、共轭双键,或者上述的混合物。

[0039] 在另一个实施方式中,二-或更高官能度的交联单体含有多官能的季戊四醇单(甲基)丙烯酸酯,多官能(甲基)丙烯酸酯,二乙烯基丙烯酸单体(例如,二乙烯苯),多官能(甲基)丙烯酸单体(例如多醇或多胺的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)。在一个实施方式中,官能交联单体含有三官能或更高的交联单体。

[0040] 多价的(甲基)丙烯酸单体包括二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯或上述的反应性等同物,或多胺或聚酰胺(比如多胺的酰胺,例如甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺)或上述的反应性等同物。

[0041] 二-或更高官能度的交联单体包括二乙烯基苯、六甲基丙烯酸二季戊四醇酯、六丙烯酸二季戊四醇酯、八甲基丙烯酸三季戊四醇酯,八丙烯酸三季戊四醇酯,四甲基丙烯酸五季戊四醇酯、四丙烯酸五季戊四醇酯、分子量为 200-4000 的聚乙二醇的二丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,二丙烯酸聚己内酯二醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯、三甲基丙烯酸季戊四醇酯、1,1,1-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二丙烯酸季戊四醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、二丙烯酸三甘醇酯、二甲基丙烯酸三甘醇酯、1,1,1-三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯或 1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯或亚烷基二(甲基)丙烯酰胺。

[0042] 含有烯丙基部分的二-或更高交联单体包括烯丙基蔗糖、三羟甲基丙烷二烯丙基

醚、烯丙基季戊四醇,或上述的混合物。

[0043] 含有对自由基不同反应活性的部分的二-或更高交联单体的例子包括甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸丙氧基化烯丙酯(可由 Sartomer 商购获得,包括 CD513®)、丙烯酸丙氧基化烯丙酯、甲基丙烯酸乙氧基化烯丙酯(可由 3B Scientific Corporation, Amfinecom Inc, 和 Monomer-Polymer&Dajac Laboratories Inc 商购获得)、丙烯酸乙氧基化烯丙酯,或者其混合物。

[0044] 交联单体在聚合开始时可以以单体加料的一部分存在。交联单体在聚合物中的结合可为 (i) 相对活性和 (ii) 交联单体浓度的函数(Principles of Polymerisation, 3rd Edition”, George Odian, John Wiley&Sons, Inc., 1991, 510-512 页中有所研究)。在那些交联单体的反应活性与非交联单体相比有很大差异的情况中,在聚合早期形成的链中的交联单体的量与在聚合末期形成的链中的交联单体的量会有部分漂移。本领域技术人员完全能够理解如果交联单体的活性较低,则聚合物早期形成的单体也会含有较少的交联单体。随着聚合的进行,交联单体的相对浓度相对于其他被消耗的单体的量逐渐升高。因此,由于升高的浓度,在反应末期形成的链中交联单体的量也会较高。但是,本领域技术人员清楚,这些单体仍旧结合在每个链上。

[0045] 本领域技术人员能够理解如果在聚合的末期加入交联单体,通过这种方法获得聚合物有可能不在本发明的范围内。

[0046] 在不同的实施方式中,烃基取代的(甲基)丙烯酸酯单体和交联单体的反应活性可以相同,相似或不同。如果烃基取代的(甲基)丙烯酸酯和交联单体的反应活性不同,差距应小于 30%,或小于 20%,或小于 10%。

[0047] 当高官能度交联单体是多官能团甲基丙烯酸酯,交联单体的反应活性可以与烃基取代的(甲基)丙烯酸单体的大致相同(参见“Principles of Polymer Chemistry”, Paul Flory, Cornell University Press, 1953, 391)。

[0048] 本领域技术人员能够理解,根据使用的链转移剂和/或自由基引发剂的量的不同,交联单体的量也可不同。典型地,在链转移剂的存在下,可以使用较高浓度的二-或更高官能度的交联单体。相反,如果链转移剂不存在或用量减少,则二-或更高官能度的交联单体需要的量也将减少。(甲基)丙烯酸单体

[0049] 术语“烃基取代的(甲基)丙烯酸单体”包括甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酰胺、丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、甲基丙烯腈以及上述的混合物,或反应性等同物。

[0050] 在一个实施方式中,术语“烃基取代的(甲基)丙烯酸单体”包括甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酰胺、丙烯酰胺以及上述的混合物,或反应性等同物。含有多于 8 个碳原子的(甲基)丙烯酸单体

[0051] 在另一个实施方式中,烃基取代的(甲基)丙烯酸单体含有 9 个或更多的碳原子或者 10 个或更多的碳原子的烃基。例如,(甲基)丙烯酸(酯)的烃基由酯的醇前体前体获得,可含有至少 9 个碳原子。在其他实施方式中,烃基取代的(甲基)丙烯酸单体中的碳原子数可为最大 40、最大 30、最大 26、最大 22,或最大 18,或最大 15。

[0052] 烃基中碳原子数的例子包括 9-40, 9-30, 12-18 或 12-15。

[0053] 在另一个实施方式中,基于交联聚合物,每个烃基含有超过 8 个碳原子的烃基

取代的(甲基)丙烯酸单体的量为 30 重量%或更高、35 重量% -99.9999 重量%, 45 重量% -99.85 重量%, 60 重量% -99.825 重量%, 或者 75 重量% -99.625 重量%。

[0054] 烃基取代的(甲基)丙烯酸单体可为甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯单体, 其中每个烃基含有超过 8 个碳原子, 所述单体的例子包括(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸 2-叔丁基庚酯、(甲基)丙烯酸 3-异丙基庚酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸 5-甲基十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸 5-甲基十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基十六烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸 5-异丙基十七烷基酯、(甲基)丙烯酸 4-叔丁基十八烷基酯、(甲基)丙烯酸 5-乙基十八烷基酯、(甲基)丙烯酸 3-异丙基十八烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸鲸蜡基二十烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基二十烷基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、和/或(甲基)丙烯酸二十烷基三十四烷基酯、由醇获得的(甲基)丙烯酸酯, 比如(甲基)丙烯酸油醇酯、(甲基)丙烯酸环烷基酯、比如, (甲基)丙烯酸 3-乙基-2-丁基-环己基酯或(甲基)丙烯酸冰片酯。

[0055] 可以通过将甲基丙烯酸或丙烯酸与含有 8 个或更多碳原子的醇反应来获得甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯。合适的醇的例子包括, Monsanto 的 Oxo Alcohol® 7911, Oxo Alcohol® 7900 和 Oxo Alcohol® 1100; ICI 的 Alphanol® 79; Condea 的 Nafol® 1620, Alfal® 610 和 Alfal® 810; Ethyl Corporation 的 Epal® 610 和 Epal® 810; Shell AG 的 Linevol® 79, Linevol® 911, Neodol® 25 和 Dobanol® 25L; Condea Augusta, Milan 的 Lial® 125; Henkel KGaA 的 Dehydral® 和 Lorol® 以及 Ugine Kuhlmann 的 Linopol® 7-11 和 Acropol® 91。含有 8 个或更少碳原子的(甲基)丙烯酸单体

[0056] 任选地, 交联单体可由烃基取代的(甲基)丙烯酸单体获得, 其中每个烃基含有 8 个或更少的碳原子。在另一个实施方式中, 烃基中碳原子的数量可为 1-8, 1-6, 1-4 或者 1-2。

[0057] 在另一个实施方式中, 其中每个烃基含有 8 个或更少的碳原子的烃基取代的(甲基)丙烯酸酯单体的量基于交联聚合物, 可为 0 重量% -40 重量%, 0 重量% -30 重量%, 0.05 重量% -20 重量%, 或者 0.1 重量% -10 重量%。

[0058] 在一个实施方式中, 烃基取代的(甲基)丙烯酸单体, 其中每个烃基含有 8 个或更少的碳原子为甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯。合适的酯的例子包括(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯, (甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯或(甲基)丙烯酸己酯, 或上述的混合物。含氮单体 (b) (iv)

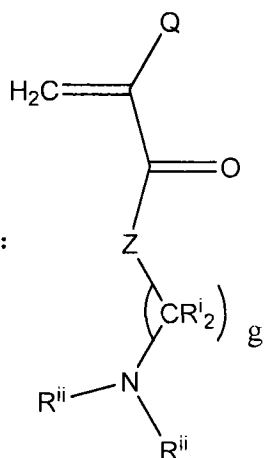
[0059] 在一个实施方式中, 交联聚合物进一步由含氮单体或其混合物制得。含氮单体也可表述为分散剂单体。

[0060] 当烃基取代的(甲基)丙烯酸单体为甲基丙烯酸、丙烯酸、甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯时, 典型地, 含氮单体可以与定义为 (b) (i) 和/或 (b) (ii) 的单体反应。

[0061] 含氮单体包括乙烯基取代氮杂环单体、二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸酯单体、二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺单体、叔-(甲基)丙烯酰胺单体或以上的混合物。

[0062] 合适的含氮单体包括乙烯基嘧啶、N- 乙烯基咪唑、N- 乙烯基吡咯烷酮 (N-vinyl pyrrolidinone)、N- 乙烯基己内酰胺、丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基丙酯或者上述的混合物, 或者上述的活性等同物。

[0063] 在一个实施方式中, 交联聚合物可进一步含有可具有如下通式的 (甲基) 丙烯酰胺或含氮的 (甲基) 丙烯酸酯单体:



其中: Q 为氢或甲基, 并且在一个实

施方式中, Q 为甲基; Z 为 N-H 基团或 O (氧); 每个 R^{II} 独立地为氢或含有 1-8 个, 或 1-4 个碳原子的烃基基团; 每个 R^I 独立地为氢或含有 1-2 个碳原子的烃基基团, 并且在一个实施方式中, 每个 R^I 为氢原子; 并且 g 为 1-6 之间的整数, 在一个实施方式中, g 为 1-3。

[0064] 合适的含氮单体包括 N,N- 二甲基丙烯酰胺、N- 乙烯基碳酰胺, 比如 N- 乙烯基 - 甲酰胺、乙烯基吡啶、N- 乙烯基乙酰胺、N- 乙烯基 - 正丙酰胺、N- 乙烯基羟基乙酰胺, N- 乙烯基咪唑, N- 乙烯基吡咯烷酮, N- 乙烯基己内酰胺, 丙烯酸二甲基氨基乙酯 (DMAEA), 甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯 (DMAEMA), 二甲基氨基丁基丙烯酰胺, 丙烯酸二甲基氨基 - 甲基丙酯 (dimethylamine-propylmethacrylate) (DMPMA), 二甲基氨基丙基 - 丙烯酰胺, 甲基丙烯酸二甲基氨基丙酯, 二甲基氨基乙基丙烯酰胺或其混合物。

[0065] 交联聚合物可以包括存在于其他实施方式中的含氮单体, 其为交联聚合物的 0 重量%至 10 重量%, 0.1 重量%至 8 重量%, 0.1 重量%至 4 重量%或 0.2 重量%至 2 重量%。

[0066] 在特定的实施方式中, 交联聚合物组合物可以是:

实施方式	单体重量%			
	(b)(i)	(b)(ii)	(b)(iii)	(b)(iv)
1	0.001 至 7	35 至 99.999	0 至 40	0 至 10
2	0.05 至 6	45 至 99.85	0 至 30	0.1 至 8
3	0.075 至 3	60 至 99.825	0 至 20	0 至 4
4	0.075 至 3	75 至 99.625	0.1 至 10	0.2 至 2
5	3 至 5.5	60 至 97	0 至 20	0 至 4
6	3 至 5.5	75 至 96.7	0.1 至 10	0.2 至 2

(其中 (b) (i), (b) (ii), (b) (iii) 和 (b) (iv) 定义如上)。

[0067] 任选地交联聚合物进一步包括非 (甲基) 丙烯酸的单体例如苯乙烯、烯烃或酰化剂例如马来酸酐。该非 (甲基) 丙烯酸的单体可以存在于其他实施方式中, 其为交联聚合物的 0 重量%至 10 重量%, 0 重量%至 8 重量%, 0 重量%至 6 重量%或 0 重量%至 2 重量%

或 0.1 至 2 重量%。自由基引发剂

[0068] 本发明的自由基引发剂是已知的,并且包括过氧化物、过氧化物、过氧化氢化物、和偶氮化合物,其能热分解以提供自由基。其他合适的例子描述在 J. Brandrup 和 E. H. Immergut 主编的“Polymer Handbook”, 第二版, John Wiley and Sons, New York (1975), II-1 至 II-40 中。

[0069] 自由基引发剂的例子包括衍生自自由基生成试剂的那些并且例子包括过氧化苯甲酰、过苯甲酸叔丁酯、间氯过苯甲酸叔丁基酯、叔丁基过氧化物、过氧化二碳酸仲丁酯、偶氮二异丁腈、叔丁基过氧化物、叔丁基氢过氧化物、叔戊基过氧化物、过氧化枯基、过辛酸叔丁酯、叔丁基-间氯过氧化苯甲酸、偶氮二异戊腈或其混合物。在一个实施方式中,自由基生成试剂可以是叔丁基过氧化物、叔丁基氢过氧化物、叔戊基过氧化物、过氧化枯基、过辛酸叔丁酯、叔丁基间氯过氧化苯甲酸、偶氮二异戊腈或其混合物中的至少一种。商购获得的自由基引发剂包括来自 Ciba Specialty Chemicals 的 Trigonox™-21。

[0070] 自由基引发剂可以存在于其他实施方式中,基于烃基取代的(甲基)丙烯酸的单体的总重量为 0.01 重量%至 10 重量%或 0.05 重量%至 2 重量%。链转移剂

[0071] 任选地本发明需要链转移剂。在一个实施方式中,制备交联聚合物的过程进一步包括至少一种链转移剂。本领域技术人员可以理解对于某些聚合方法需要的链转移剂的具体类型。

[0072] 合适的链转移剂的例子包括二甲苯、甲苯、叔十二烷基硫醇、异丙醇或其混合物。

[0073] 在一个实施方式中,链转移剂适合于 RAFT 聚合方法。合适的 RAFT 链转移剂的详细说明在 2004 年 10 月 25 日提交的美国专利申请 60/621745,现在是 W02006/047393 以及 2004 年 10 月 25 日提交的美国专利申请 60/621875,现在是 W02006/047398 中公开。

[0074] 合适的 RAFT 链转移剂例子包括苯甲基 1-(2-吡咯烷酮)二硫代羧酸酯、苯甲基(1,2-苯二羰基亚氨基)二硫代羧酸酯、1-吡咯二硫代羧酸-2-腈基-丙-2-酯、1-吡咯二硫代羧酸-2-腈基-丁-2-酯、苯甲基 1-咪唑二硫代羧酸酯、N,N-二甲基-S-(2-氰基-丙-2-基)-二硫代氨基甲酸酯、N,N-二乙基-S-苯基二硫代氨基甲酸酯、氰基甲基 1-(2-吡咯烷酮)二硫代羧酸酯、枯基二硫代苯甲酸酯、2-十二烷基硫烷基硫代羰基硫烷基-2-甲基-丙酸丁酯、0-苯基-S-苄基黄原酸酯、N,N-二乙基 S(2-乙氧基-羰基-丙-2-基)-二硫代氨基甲酸酯、二硫代苯甲酸、4-氯硫代苯甲酸、0-乙基-S-(1-苯乙基)黄原酸酯、0-乙基-S-(2(乙氧基羰基)-丙-2-基)黄原酸酯、0-乙基-S-(2-氰基-丙-2-基)黄原酸酯、0-乙基-S-(2-氰基-丙-2-基)黄原酸酯、0-乙基-S-氰基甲基黄原酸酯、0-全氟苯基-S-苄基黄原酸酯、3-苄硫基-5,5-二甲基-环己-2-烯-1-硫酮或苯甲基 3,3-二(苯甲硫)-丙-2-烯连二硫酸酯、S,S'-二(α,α'-二取代-α''-乙酸-三硫代碳酸酯、S,S'-二(α,α'-二取代-α''-乙酸)-三硫代碳酸酯或-S-烷基-S'-(α,α'-二取代-α''-乙酸)-三硫代碳酸酯、苯甲基二硫代苯甲酸酯、1-苯乙基二硫代苯甲酸酯、2-苯基-丙-2-基二硫代苯甲酸酯、1-乙酰氧基乙基二硫代苯甲酸酯、六(硫代苯甲酰基硫代甲基)苯、1,4-二(硫代苯甲酰基硫代甲基)苯、1,2,4,5-四(硫代苯甲酰基硫代甲基)苯、1,4-二(2-硫代苯甲酰基硫代)丙-2-基苯、1-(甲氧基苯基)乙基二硫代苯甲酸酯、苯甲基二硫代乙酸酯、乙氧基羰基甲基二硫代苯甲酸酯、2-(乙氧基羰基)丙-2-基二硫代苯甲酸酯、2,4,4-三甲基戊-2-基-二硫代苯甲酸酯、2-(4-氯苯基)

丙-2-基二硫代苯甲酸酯、3-乙基苄基二硫代苯甲酸酯、4-乙基苄基二硫代苯甲酸酯、S-苄基二乙氧基氧磷基二硫代甲酸酯、叔丁基三硫代过苯甲酸酯、2-苄基丙-2-基-4-氯硫代苯甲酸酯、2-苄基-2-丙基-1-二硫代萘酸酯、4-氰基戊酸二硫代苯甲酸酯、二苄基四硫代对苯二酸酯、二苄基三硫代碳酸酯、羧甲基二硫代苯甲酸酯或具有二硫代苯甲酸酯端基的聚(环氧乙烷),或其混合物。

[0075] 在其他实施方式中的方法中使用的链转移剂的量包括基于单体重量的 0-10 重量%,或 0.5-2 重量%。润滑组合物

[0076] 本发明一个实施方式提供一种润滑组合物,其包括:(a) 润滑粘度的油;以及 (b) 由如下单体得到的交联聚合物:(i) 0.001 重量%-7 重量%的二或更高官能度的交联单体;(ii) 30 重量%或更高的烷基-取代的(甲基)丙烯酸单体,其中每个烷基含有多于 8 个碳原子,以及 (iii) 0 重量%-40 重量%的烷基取代的(甲基)丙烯酸单体,其中每个烷基含有 8 个或更少的碳原子。

[0077] 本发明一个实施方式提供一种润滑组合物,其包括:(a) 润滑粘度的油;以及 (b) 由如下单体得到的交联聚合物:(i) 0.001 重量%-7 重量%的二或更高官能度的交联单体;(ii) 30 重量%或更高的烷基-取代的(甲基)丙烯酸单体,其中每个烷基含有超过 8 个碳原子,以及 (iii) 0 重量%-40 重量%的烷基取代的(甲基)丙烯酸单体,其中每个烷基含有 8 个或更少的碳原子;以及 (c) 常规粘度调节剂常规粘度调节剂

[0078] 在本发明一个实施方式中,润滑组合物进一步包括常规粘度调节剂,该调节剂不是如上文所述的交联粘度调节剂或其混合物。典型地常规粘度调节剂可为线性(或基本线性)聚合物或星形聚合物。

[0079] 在一个实施方式中,常规粘度调节剂包括苯乙烯-丁二烯的氢化共聚物、聚乙烯、烯烃共聚物,比如乙烯-丙烯共聚物、聚异丁烯、氢化苯乙烯-异戊二烯共聚物、氢化异戊二烯聚合物、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚烷基苯乙烯、氢化烯基芳烃共轭二烯烃共聚物、聚甲基丙烯酸烷基酯以及马来酸酐-苯乙烯共聚物的酯。在一个实施方式中,常规粘度调节剂包括聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯或以上的混合物。在另一个实施方式中,聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯为线性或星形。在一个实施方式中,基于烯烃的聚合物可为支化的。

[0080] 在其他实施方式中,常规粘度调节剂的重均分子量为高于 5000, 10000 或更多,或者 20000,或者 30000 或者更多。数均分子量的合适的范围的例子包括 5000-1000000, 10000-100000, 15000-50000,或者 20000-30000。

[0081] 在其他实施方式中,润滑组合物中,常规粘度调节剂的量可为 0 重量%-50 重量%, 1 重量%-50 重量%, 1 重量%-35 重量%, 1.5 重量%-30 重量%或者 2 重量%-20 重量%。润滑粘度的油

[0082] 在一个实施方式中,润滑组合物包括润滑粘度的天然或合成油,氢化裂解、加氢、加氢精制、未精炼、精炼以及再精炼油得到的油,或上述的混合物。

[0083] 天然油包括动物油、植物油、矿物油或上述的混合物。合成油包括烃油、基于硅的油、含磷酸的液态酯。合成油可由费-托反应制得,并且可为加氢异构化的费-托烃或蜡。

[0084] 润滑粘度的油也可如美国石油组织 (API) 基础油可互换性指导定义。在其他实施方式中,润滑粘度的油包括 API I、II、III、IV、V、VI 族中的油或者上述的混合物,或者 API I、II、III 族的油或者以上的混合物。如果润滑粘度的油为 API II、III、IV、V、或者 VI 族

的油,则可有最高 40 重量%或最高润滑油重量 5 重量%的 API I 族油。

[0085] 在一个实施方式中,润滑组合物的 SAE 粘度等级为 XW-Y,其中 X 可为 0-85 之间的整数,并且 Y 为 20-250 之间的整数。

[0086] 在其他实施方式中, X 可为选自 0, 5, 10, 15, 20, 70, 75, 80 或 85 的整数;同时 Y 可为选自 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 90, 110, 140 190 或 250 的整数。

[0087] 在其他实施方式中,润滑粘度的油的量可为基于润滑组合物的 5 重量% -99.9 重量%,或者 25 重量% -98.9 重量%,或者 40 重量% -97.9 重量%,或者 60 重量% -96.5 重量%。附加性能添加剂

[0088] 组合物可进一步任选地含有至少一种附加性能添加剂。附加性能添加剂包括金属减活化剂、清洁剂、分散剂、摩擦改性剂、分散剂粘度改性剂、极压剂、抗磨剂、抗氧化剂、缓蚀剂、消泡剂、破乳剂、倾点下降剂、密封膨胀剂或上述的混合物。

[0089] 在其他实施方式中,附加性能添加剂的全部组合的量为组合物的 0 重量% -25 重量%, 0.01 重量% -20 重量%, 0.1 重量% -15 重量%,或者 0.5 重量% -10 重量%。虽然可以有一或多种附加性能添加剂,但比较常见的是每种附加性能添加剂之间的量并不相同。

[0090] 如果本发明为浓缩物形态(可与附加的油组合使用来整体或部分形成最终的润滑剂),本发明的润滑粘度的油中的交联聚合物和任选地性能添加剂与稀释剂油之间的重量比例为 80 : 20-10 : 90。

[0091] 抗氧化剂包括二硫代氨基甲酸钼、硫化烯烃、受阻酚、二苯胺。清洁剂包括中性或高碱值、牛顿或非牛顿液体、碱金属、碱土金属和过渡金属与一个或多个苯酚的碱性盐、硫化酚盐、磺酸盐、羧酸、亚磷酸、单和/或二硫代磷酸、水杨苷、烷基水杨酸或水杨酸盐。分散剂包括 N 取代的长链烯基琥珀酰亚胺以及其后处理产物。后处理分散剂包括通过与尿素、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸、烃-取代的琥珀酸酐、腈、环氧化物、硼化物、或磷化合物反应处理的那些。粘度调节剂包括苯乙烯-丁二烯的氢化共聚物、聚烯烃、烯烃共聚物例如乙烯-丙烯聚合物、聚异丁烯、氢化苯乙烯-异戊二烯聚合物、氢化异戊二烯聚合物、聚甲基丙烯酸酯酸性酯、聚丙烯酸酯酸性酯、聚烷基苯乙烯、链烯基芳烃共轭二烯共聚物、聚甲基丙烯酸烷基酯和马来酸酐-苯乙烯共聚物的酯。

[0092] 抗磨剂包括化合物例如金属硫代磷酸盐、特别是二烷基二硫代磷酸锌;磷酸酯或其盐;亚磷酸酯/盐;以及含磷的羧酸酯、醚、和酰胺。抗磨剂包括有机硫化物和聚硫化物,例如苄基二硫化物、二-(氯苄基)二硫化物、二丁基四硫化物、二-叔丁基聚硫化物、二叔丁基硫化物、硫化的 Diels-Alder 加合物或烷基氧硫基 N'-N-二烷基二硫代氨基甲酸盐。极压 (EP) 添加剂包括氯化蜡、有机硫化物和聚硫化物,例如苄基二硫化物、二-(氯苄基)二硫化物、二丁基四硫化物、油酸的硫化甲酯、硫化的烷基苯酚、硫化的二戊烯、硫化的萘烯、和硫化的 Diels-Alder 加合物;磷硫化烃、金属硫氨基甲酸盐,例如二辛基二硫代氨基甲酸锌和庚基苯酚二酸钡。任何上述添加剂的类型还可以用于本发明的组合物中。

[0093] 此外,本发明还可以包括摩擦改性剂,包括脂肪族胺,酯例如硼化甘油酯,脂肪族亚磷酸酯,脂肪酸酰胺,脂肪族环氧化物,硼化脂肪族环氧化物,烷氧化脂肪族胺,硼化烷氧化脂肪族胺,脂肪酸的金属盐,脂肪族咪唑啉,羧酸和聚亚烷基-聚胺的缩合产物,烷基磷酸的胺盐。

[0094] 本发明的配方还可以包括分散剂粘度调节剂(通常称为 DVM),包括官能化的聚烯

烃,例如通过与马来酸酐反应并且随后与胺反应被官能化的乙烯-丙烯共聚物;用胺官能化的聚甲基丙烯酸酯,或与胺反应的苯乙烯-马来酸酐共聚物。

[0095] 本发明的组合物还可以使用其他性能添加剂,例如缓蚀剂包括辛酸辛酸盐、十二烷基丁二酸或酸酐和脂肪酸例如油酸与聚胺的缩合产物;金属钝化剂包括苯并三唑的衍生物、1,2,4-三唑、苯并咪唑、2-烷基二硫代苯并咪唑或2-烷基二硫代苯并噻唑;泡沫抑制剂包括丙烯酸乙酯和丙烯酸2-乙基己基酯和任选地醋酸乙烯酯的共聚物;反乳化剂包括磷酸三烷基酯、聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和(环氧乙烷-环氧丙烷)聚合物;倾点下降剂包括马来酸酐-苯乙烯的酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯或聚丙烯酰胺;和密封膨胀剂包括 Exxon Necton-37™(FN 1380) 和 Exxon Mineral Seal Oil(FN 3200)。工业应用

[0096] 本发明的交联聚合物可以用作粘度指数改进(粘度调节剂)添加剂。在其他实施方式中,交联聚合物可以适用于传动液、齿轮油、液压用液体或内燃机润滑剂,例如用于柴油机燃料发动机、汽油燃料发动机、天然气燃料发动机或混合汽油/酒精燃料发动机。

[0097] 在本发明的一个实施方式中,提供了一种用于润滑变速器、齿轮、液压装置或内燃机的方法,包括向其提供包括此处描述的交联聚合物和任选的常规聚合物的润滑剂。

[0098] 交联聚合物在传动液、齿轮油、液压用液体或内燃机中的使用可以提供一种或多种性能包括可接受的清洁度、可接受的剪切稳定性、可接受的粘度指数、可接受的测定粘度(即低温测定粘度或可接受的高温测定粘度)、可接受的燃料经济性和可接受的分散剂性能。

[0099] 在其他实施方式中,交联聚合物可以存在于润滑组合物中,其为润滑组合物的0.001重量%-30重量%,0.1重量%-20重量%,0.5重量%-15重量%,1重量%-10重量%或2重量%-8重量%。

[0100] 下列实施例提供了本说明。这些实例是非穷举的并且不用于限制本发明的范围。

实施例

[0101] 实施例1(EX 1):在一个装有搅拌器、热电偶、回流冷凝器、压力平衡滴液漏斗的容器中进行聚合反应。压力平衡液滴漏洞中装有甲基丙烯酸 C_{12-15} 烷基酯(68.2g),甲基丙烯酸2-乙基己酯(30g)、羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)(0.31g)、十二烷基硫醇(5g)、Trigonox®-21引发剂(5g)、以及105.3g的矿物油。容器用氮气以流速为 $7.87\text{cm}^3/\text{s}$ (或 1.0scfh)清洗,并在室温下搅拌45分钟。之后在20分钟内将容器加热至 110°C 。之后向容器中加入二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺(DMAPMA)(1.82g)。将氮气流速降至 $0.79\text{cm}^3/\text{s}$ (或 0.1scfh)。压力平衡液滴漏洞中的物质以液滴的形式在1小时内向容器中滴加。将容器在 110°C 保温超过2小时,之后加入0.5g在5g油中的Trigonox®-21引发剂。容器在 106°C - 110°C 之间保温65分钟。之后将容器冷却至室温并移除产物。最终产物为粘稠淡黄色液体,其重均分子量为41300。

[0102] 实施例2(EX2):在一个装有搅拌器、热电偶、回流冷凝器、压力平衡滴液漏斗的容器中进行聚合反应。压力平衡液滴漏洞中装有甲基丙烯酸 C_{12-15} 烷基酯(70g),甲基丙烯酸2-乙基己酯(30g)、羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)(0.425g)、十二烷基硫醇(1.25g)、Trigonox®-21引发剂(6g)、以及25g的矿物油。容器用氮气以流速为 $7.87\text{cm}^3/\text{s}$ (或 1.0scfh)清洗,并在室温下搅拌30分钟。将氮气流速降至 $0.79\text{cm}^3/\text{s}$ (或 0.1scfh)。之后将容器放至 95°C 的油浴中。容器中的物质反应产生 124°C 的放热。在冷却至室温之

前,将容器在 124℃保温 1 小时。移出产物并分析。产物为粘稠淡黄色液体,其重均分子量为 69300。

[0103] 实施例 3-5(EX3-EX5):通过与 EX 2 相似的方法,将甲基丙烯酸 C₁₂₋₁₅ 烷基酯,羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、Trigonox®-21、以及 n-十二烷基硫醇反应来制备。EX3-EX5 中使用的单体的量如下表所示:

实施例	TMPTMA 的量 (重量%单体)	M _w (1000' s)	分子量分布 {“PDI”}	Mp [*]
EX3	0.85	132,	8.7	17,000
EX4	0.90	253	13	32,678
EX5	0.95	117	7.1	19,710

脚注:Mp 为峰值分子量

[0104] 实施例 6:通过与 EX1 相似的方法制备,不同的是链转移剂为二硫代苯甲酸枯基酯。反应的单体为甲基丙烯酸 C₁₂₋₁₅ 烷基酯(96g),甲基丙烯酸 2-乙基己酯(41g)、羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(1.19g)、稀释油(48g)以及 Trigonox®-21 引发剂(0.40g),将上述装入反应器,容器中为氮气气氛。容器放入预先加热为 90℃的油浴中。反应混合物在 90℃保持 12 小时。产物的重均分子量为 390000,且 PDI 为 7.5。

[0105] 实施例 7(EX7) 在一个装有搅拌器、热电偶、回流冷凝器、压力平衡滴液漏斗,并且氮气入口流速为 3.95cm³/s(或 0.5scfh)的容器中进行聚合反应。压力平衡液滴漏洞中装有甲基丙烯酸丁酯(54g),甲基甲基丙烯酸甲酯(54g)、甲基丙烯酸 C₁₂₋₁₄ 酯(141g)、甲基丙烯酸 C₁₆₋₁₈ 酯(51g)、甲基丙烯酸烯丙酯(1.5g)、矿物油(131.25g)、Trigonox®-21 引发剂(1.05g)、以及 n-十二烷基硫醇(1.05g)。将三分之一的上述混合物转移入容器,并加热至 110℃。在聚合放热后,将剩余的三分之二混合物通过滴液漏斗以液滴的形式在 1.5 小时内加入容器内。滴加结束后 1 小时后,最后剩余的单体通过向容器中加入稀释油(1.125g)中的 Trigonox®-21 引发剂(0.125g)并反应 1 小时消耗完。该同样的完成程序再重复三次。之后加入稀释油(61.3g)最终稀释,在从容器中趁热倒出前搅拌 0.5 小时。最终产物为粘稠淡黄色液体。

[0106] 实施例 8(EX8):通过与实施例 7 相似的方法制备,不同之处为使用了甲基丙烯酸烯丙酯(2.25g)、Trigonox®-21(1.5g)以及十二烷基硫醇(1.5g)。

[0107] 实施例 9(EX9):通过与实施例 7 相似的方法制备,不同之处为使用了甲基丙烯酸烯丙酯(4.5g)、Trigonox®-21(3g)以及十二烷基硫醇(3g)。

[0108] 实施例 10(EX10):通过在装有顶置搅拌器、水冷冷凝器、氮气入口、热电偶以及滴液漏斗以及加热套的 4 口 5 升圆底烧瓶中加入 Trigonox®-21(40g)、甲基丙烯酸 C₁₂₋₁₅ 烷基酯(1600g)、甲基丙烯酸甲酯(400g)、n-十二烷基硫醇(40g)以及矿物油(1060g)来制备。反应使用氮气覆盖大约 20 分钟并同时伴有搅拌。一部分(70%)反应混合物移入滴液漏斗。向容器中剩余的物质中加入 TMPTMA(15.07g)。将反应加热至 95℃。当反应达到 95℃时,开始放热。当 30 分钟后温度从最高的 145℃下降至 110℃。剩余的 70%重量的单

体以及油中剩余的 Trigonox[®]-21 和 n-十二烷基硫醇以液滴的形式在 110℃ 加入。反应混合物再搅拌 1 小时以获得最终产物。

[0109] 实施例 11(EX11): 通过在装有顶置搅拌器、水冷冷凝器、氮气入口、热电偶以及加热套的 4 口 250ml 圆底烧瓶中加入 Trigonox[®]-21 (2.5g)、甲基丙烯酸 C₁₂₋₁₅ 烷基酯 (80g)、甲基丙烯酸甲酯 (20g)、n-十二烷基硫醇 (2.5g)、TMPTMA (1.6g) 以及矿物油 (30g) 来制备。反应使用氮气覆盖大约 20 分钟并同时伴有搅拌。一部分反应混合物加热至 95℃, 开始放热至 110℃。反应在 110℃ 下继续搅拌 2 小时以获得最终产物。

[0110] EX7-EX11 表征如下:

	EX7	EX8	EX9	EX10	EX11
Mw	306,000	38,700	436,300	182,900	220,500
Mn	46,000	358,800	26,200	10,800	16,600
Mp	63,000	52,800	27,100	13,700	14,700
PDI	6.7	9.3	17.0	16.9	13.3

[0111] 参考例 1(RF1): 商用线型聚甲基丙烯酸甲酯粘度调节剂。

[0112] 参考例 2(RF2): 通过在一个装有机顶置搅拌器、水冷冷凝器、热电偶以及氮气进口的容器中反应。该容器装有 700g 甲基丙烯酸 C₁₂₋₁₅ 烷基酯、300g 甲基丙烯酸 2-乙基己酯、351.9g 矿物油、0.48g Trigonox[®]-21 引发剂以及 1.21g 二硫代苯甲酸枯酯。容器以 7.87cm³/s (或 1.0scfh) 吹扫 30 分钟。在加热至 90℃ 前氮气流速降至 3.94cm³/s (或 0.5scfh)。容器在冷却至室温前在 90℃ 保温 3 小时。移出产物并分析。最终产物为红色粘稠液体, 且重均分子量为 250000 且分子量分布为 1.3。

[0113] 参考例 3(RF3): 通过与 RF2 相似的方法制备, 不同之处为形成的聚合物含有 70 重量%的甲基丙烯酸十二烷基酯以及 30 重量%的甲基丙烯酸 2-乙基己酯。RF3 的聚合物重均分子量为 109000 且分子量分布为 1.24。用于齿轮油的润滑组合物 (LC1-LC4)

[0114] 使用 EX1、EX2、RF1 和 RF2 的聚合物制备润滑组合物。润滑组合物经混合后在 100℃ 的运动粘度为 19mm²/s (或 19cSt)。润滑组合物含有 API III 族和 IV 族基础油混合物, 并且含有常规油添加剂。此外, 润滑组合物含有 0.2 重量%的聚甲基丙烯酸酯倾点下降剂。

[0115] 通过测量运动粘度和布式粘度 (分别在 100℃ (KV100) 下使用 ASTM D445 方法和在 -40℃ (BV-40) 下使用 D2983 来测量) 来评价润滑组合物。同时使用 ASTM D2270 方法测量粘度指数。使用 KRL 轴承剪切测试 (20 小时) 来测量剪切稳定性指数 (SSI)。结果如下表:

润滑组合物	聚合物	100℃ 下处理比率%	VI	SSI	BV-40
LC1	RF1	25.9	187	49	49,000
LC2	RF2	10.72	188	87	18,400

LC3	EX1	25.02	205	49	44,000
LC4	EX2	8.08	248	82	22,000

[0116] 本发明的聚合物能够提供一种润滑组合物,该组合物能够提高 VI 值,同时保持与常规线型聚合物(或含有 RF1 和 RF2 聚合物的润滑组合物)相似配方的初粘度和剪切稳定性。此外,本发明的聚合物还能够在更低或相等的处理比率时提供与含有参考聚合物的润滑组合物相比更好或相等的低温性能。用于自动变速器的润滑组合物(LC5-LC9)

[0117] 通过将 EX3、EX4、EX5、EX6 以及 RF3 的聚合物混入 $4\text{mm}^2/\text{s}$ 的 PetroCanada™ 基础油中制备运动粘度为 $7.2\text{mm}^2/\text{s}$ (cSt) 的润滑组合物。润滑组合物进一步含有常规添加剂包以及 0.2 重量%的聚甲基丙烯酸酯倾点下降剂。润滑组合物总结如下:

润滑组合物	实施例	聚合物处理比率(重量%)	KV 100	SSI	TE*
LC5	EX3	未测试			
LC6	EX4	3.25	7.4	69	7.3
LC7	EX5	未测试			
LC8	EX6	1.45	7.7	72	16
LC9	RF3	4.31	7.23	69	4.3

* 通过数学公式计算增稠性能(TE): $TE = [\log(\text{基础油的粘度} + \text{聚合物的粘度}) - \log(\text{基础油的粘度})] / (\text{聚合物的处理比率重量\%} / 100)$ 用于液压液的润滑组合物 LC10-LC14

[0118] 润滑组合物 LC10-LC12 分别使用 EX7、EX8 和 EX9 的聚合物制备。混合润滑组合物使其运动粘度在 40°C 为大约 $46\text{mm}^2/\text{s}$ (或 46cSt)。润滑组合物含有 TOTAL™ 150N 和 TOTAL™ 600N 基础油的混合物以及常规油添加剂。此外,润滑组合物还含有 0.4 重量%的聚甲基丙烯酸酯倾点下降剂。

[0119] 润滑组合物 LC13-LC14 分别使用 EX10 和 EX11 的聚合物制备。混合润滑组合物使其运动粘度在 40°C 为大约 $46\text{mm}^2/\text{s}$ (或 46cSt)。润滑组合物含有 Yubase™ 4 和 Yubase™ 6,以及常规油添加剂。此外,润滑组合物含有 0.2 重量%的聚甲基丙烯酸酯倾点下降剂。

[0120] 通过测量运动粘度和布氏粘度来评价润滑组合物(分别在 100°C 下使用 ASTM D445 方法(KV100)和在 -40°C 下使用 D2983(BV-40)来测量)。同时使用 ASTM D2270 方法测量粘度指数。使用 Orbahn 剪切 30 次(ASTMD6278)或 KRL 轴承剪切测试(20 小时)来测量剪切稳定性指数(SSI)。结果如下表:

	LC10	LC11	LC12	LC13	LC14
聚合物	EX7	EX8	EX9	EX10	EX11
聚合物的重量%*	3.03	2.95	3.02	7.6	5.5
100°C 下的 LC 粘度(cSt)	8	8	8	8	8
VI	151	150	151	149	150

Orbahn SSI	21.3	22.1	34.7	未运行	未运行
KRL SSI	未运行	未运行	未运行	32	40
BV-40	166,000	200,000	212,000	80,000	82,000

脚注：* 引用的聚合物量包括实施例 (EX7-EX11) 产品中油的含量

[0121] 总的来说,实验结果说明,与含有线型聚合物的润滑组合物相比,本发明的聚合物能够在相同的初始粘度和剪切稳定性下,提供具有更高的增稠性能 (TE) 的润滑组合物。

[0122] 如下文所述,粘度调节剂的分子量通过已知的方法来测量,比如使用聚苯乙烯标准的 GPC 分析。测量聚合物分子量的方法已广为熟知。方法的例子为:P. J. Flory, “Principles of Polymer Chemistry”, Cornell University Press 91953), 第 VII 章,第 266-315 页;或 (ii) “Macromolecules, an Introduction to Polymer Science”, F. A. Bovey 和 F. H. Winslow, Editors, Academic Press (1979), 第 296-312 页。

[0123] 此处使用的术语“烃基取代”或“烃基基团”为其常用含义,该含义为本领域技术人员所熟知。特别地,其指代碳原子直接连接在分子链其他部分上同时主要具有烃类特性的基团。烃基基团的例子包括:(i) 烃基取代基,也就是,脂肪族(例如,烷基或烯基)、脂环族(例如,环烷基、环烯基)取代基,和芳香族-、脂肪族-、和脂环族取代芳香族取代基,以及环与分子的另一部分结合完成环的环取代基(例如,两个取代基一起形成一个环);(ii) 取代烃取代基,也就是含有非烃基团的取代基,其中非烃基团在本发明的上下文中没有改变取代基的烃基本质(例如,卤素(特别是氯和氟)、羟基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基和硫氧基(sulphoxy));以及(iii) 杂取代基,也就是,该取代基在具有本发明上下文所示的烃基的主要特性的同时,还在若非如此由碳原子组成的环或链中具有非碳原子。杂原子包括硫、氧、氮,包括环取代基比如吡啶、呋喃、噻吩和咪唑基。大体上,在烃基中每 10 个碳原子中具有不超过 2 个或不超过 1 个非烃基取代基;典型地,烃基基团中没有非烃基取代基。

[0124] 上述每一份文件通过参考结合与此。除了实施例或除非有特别说明外,说明书中所有用于指明材料数量、反应条件、分子量、碳原子数以及类似的数字,都应被理解为通过“大约”来修饰。如果有另外的说明,此处的每个化学物质或组合物都应被理解为可能含有异构体、副产品、衍生物和其他类似的会出现在商用级别中的材料的商用物。但是,除非有另外的说明,每种化学组分都排除了任何通常可能出现在商用材料中的溶剂或稀释油。此处设定的数量的上限和下限、范围以及比例的限定都应理解为可独立组合。类似的,本发明每个元素的范围和数量都可与其他元素的范围或数量结合使用。此处使用的种类(或列表)中的任何元素都可能被排除在权利要求之外。

[0125] 已知上述的某些物质可能在最终的配方中互相作用,因此最终配方中的组分可能会与初始加入的配方不同。由此获得的产品,包括使用本发明组合物按其本意获得的产品,可能并不容易描述。虽然如此,所有改性以及反应产物都在本发明的范围之内,本发明包括通过将上述组分混合制得的组合物。

[0126] 虽然已对本发明做了说明,但应理解对本领域技术人员来说通过阅读说明书后很明显可对本发明进行各种改变。因此,由于上述改变落在了附加权利要求的范围内,此处公

开的本发明能够包括上述改变。