

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480008699.0

[51] Int. Cl.

C10M 145/14 (2006.01)

C10M 149/06 (2006.01)

C10M 151/02 (2006.01)

C10M 177/00 (2006.01)

C08F 293/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 6 月 6 日

[11] 公开号 CN 1977035A

[22] 申请日 2004.1.24

[21] 申请号 200480008699.0

[30] 优先权

[32] 2003.3.31 [33] DE [31] 10314776.4

[86] 国际申请 PCT/EP2004/000594 2004.1.24

[87] 国际公布 WO2004/087850 德 2004.10.14

[85] 进入国家阶段日期 2005.9.29

[71] 申请人 罗麦斯添加剂有限公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 A·达尔丁 M·米勒

B·艾森贝格

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 3 页 说明书 29 页 附图 5 页

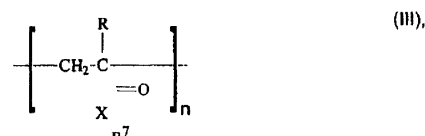
[54] 发明名称

具有优良摩擦性能的润滑油组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种具有优良摩擦性能的润滑剂组合物,所述组合物包括润滑油和至少一种具有摩擦减低性能的添加剂,其特征在于,具有摩擦减低性能的添加剂是一种嵌段共聚物,其中该嵌段共聚物包括疏水链段 P 和极性链段 D,其中所述疏水链段由单体组合物的聚合反应而获得,该单体组合物包括 a) 基于用于制备疏水链段的单体组合物的重量计,0 到 40 重量%的一种或多种式(I)的烯属不饱和酯化合物,其中 R 代表氢或甲基, R¹表示具有 1 到 5 个碳原子的直链或支链烷基,以及 R²和 R³分别独立地表示氢或式 -COOR'的基团,其中 R'表示氢或 1 到 5 个碳原子的烷基, b) 基于用于制备疏水链段的单体组合物的重量计,50 到 100 重量%的一种或多种式(II)的烯属不饱和酯化合物,其中 R 为氢或甲基, R⁴为 6 到 30 个碳原子的直链或支链烷基, R⁵和 R⁶分别独立地为氢或式 -COOR''的基团,其中

R''为氢或 6 到 30 个碳原子的烷基, c) 基于用于制备疏水链段的单体组合物的重量计,0 到 50 重量%的共聚单体,并且其中极性链段可用式(III)表示,其中 R 独立地为氢或甲基, R⁷独立地为包括 2 到 1000 个碳原子并且具有至少一个杂原子的基团, X 独立地为硫或氧原子或式 NR⁸的基团,其中 R⁸独立地为氢或具有 1 到 20 个碳原子的基团, n 为大于或等于 3 的整数。



1、具有优良摩擦性能的润滑剂组合物，其包括基础油以及至少一种具有摩擦减低性能的添加剂，其特征在于，该具有摩擦减低性能的添加剂是一种嵌段共聚物，其中该嵌段共聚物包括疏水链段P和极性链段D，其中该疏水链段通过单体组合物的聚合反应获得，该单体组合物包括

a) 基于用于制备疏水链段的单体组合物的重量计，0 到 40 重量%的一种或多种式 (I) 的烯属不饱和酯化合物



其中 R 为氢或甲基，R¹ 为 1 到 5 个碳原子的直链或支链烷基，R² 和 R³ 分别独立地为氢或式 -COOR' 的基团，其中 R' 为氢或 1 到 5 个碳原子的烷基，

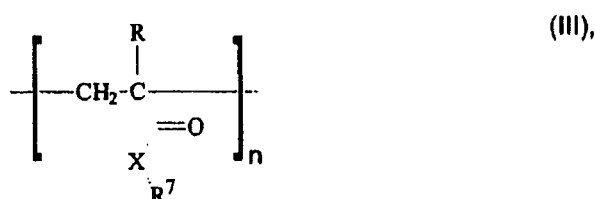
b) 基于用于制备疏水链段的单体组合物的重量计，50 到 100 重量%的一种或多种式 (II) 的烯属不饱和酯化合物



其中 R 为氢或甲基，R⁴ 为 6 到 30 个碳原子的直链或支链烷基，R⁵ 和 R⁶ 分别独立地为氢或式 -COOR'' 的基团，其中 R'' 为氢或 6 到 30 个碳原子的烷基，

c) 基于用于制备疏水链段的单体组合物的重量计，0 到 50 重量%的共聚单体，

并且其中极性链段可用式 (III) 表示，



其中 R 独立地为氢或甲基，R⁷ 独立地为包括 2 到 1000 个碳原子并且具有至少一个杂原子的基团，X 独立地为硫或氧原子或式 NR⁸ 的基团，其中 R⁸ 独立地为氢或具有 1 到 20 个碳原子的基团，n 为大于或等于 3 的整数。

2、根据权利要求1的润滑剂组合物，其特征在于，式(III)中的基团 R^7 具有至少一个式 $-OH$ 或 $-NR^8R^8$ 的基团，其中基团 R^8 独立地包括氢或具有1到20个碳原子的基团。

3、根据权利要求1或2的润滑剂组合物，其特征在于，式(III)中的基团X可用式NH表示。

4、根据前述权利要求中任一项的润滑剂组合物，其特征在于，杂原子与碳原子的数目比为1:1到1:5。

5、根据前述权利要求中任一项的润滑剂组合物，其特征在于，基团 R^7 包含最多10个碳原子。

6、根据前述权利要求中任一项的润滑剂组合物，其特征在于，极性链段D可以通过(甲基)丙烯酸氨基烷基酯、氨基烷基(甲基)丙烯酰胺和/或(甲基)丙烯酸羟烷基酯的聚合反应获得。

7、根据权利要求6的润滑剂组合物，其特征在于，极性链段D可以通过甲基丙烯酸-2-羟乙酯和/或N-(3-二甲基氨基丙基)甲基丙烯酰胺的聚合反应获得。

8、根据前述权利要求中任一项的润滑剂组合物，其特征在于，嵌段共聚物是一种二嵌段的、三嵌段的、多嵌段的、梳形的和/或星形的共聚物。

9、根据权利要求8的润滑剂组合物，其特征在于，m和n分别独立地为1或2。

10、根据权利要求8或9的润滑剂组合物，其特征在于，疏水链段P的重均聚合度在20到5000范围内。

11、根据权利要求8或9的润滑剂组合物，其特征在于，极性链段D的重均聚合度在10到1000范围内。

12、根据权利要求8到11中任一项的润滑剂组合物，其特征在于，极性链段D与疏水链段P的重量比在1:1到1:100范围内。

13、根据前述权利要求中任一项的润滑剂组合物，其特征在于，润滑油组合物包括粘度指数改进剂、抗氧化剂、腐蚀抑制剂、洗涤剂、分散剂、EP添加剂、消泡剂、摩擦减低剂和/或破乳剂。

14、根据前述权利要求中任一项的润滑剂组合物，其特征在于，具有链段P和D的嵌段共聚物以0.01到100重量%，特别是以0.01到50重量%的数量

存在。

15、制备权利要求1到14中任一项的润滑剂组合物的方法，其特征在于，在一种润滑油中，借助具有可转移原子团的引发剂，以及一种或多种包括至少一种过渡金属的催化剂，在能够与所述一种或多种金属催化剂生成配位化合物的配体存在下，将单体组合物聚合，其中通过在聚合反应期间改变单体组成而生成相互分隔开的疏水和极性链段。

16、制备权利要求1到14中任一项的润滑剂组合物的方法，其特征在于，在一种润滑油中，在二硫代羧酸酯存在下将单体组合物聚合，其中通过在聚合反应期间改变单体组成而生成相互分隔开的疏水和极性链段。

17、根据权利要求1到14中任一项的润滑剂组合物用作变速器油、发动机油、液压油或润滑脂的用途。

具有优良摩擦性能的润滑油组合物

本发明涉及具有优良摩擦性能的润滑油组合物，制备该润滑油组合物的方法，及其用途。

现代变速器、发动机或液压泵的效率不仅依赖于机器零件的性质，还在很大程度上依赖于所用润滑剂的摩擦性能。对于这种润滑剂的开发，特别重要的是了解所用润滑剂组分在成膜和摩擦方面的作用，其中，选择合适的添加剂例如可能导致运输工具的发动机平均燃料消耗降低几个百分点。在此，作为特别有效的润滑剂成分可以提及具有特别低粘度并因而具有低固有摩擦的基础油，以及有机摩擦减低剂（摩擦改进剂）。这种趋势的一个例子是最新一代所谓低负荷发动机油 SAE 级 5W-20、SAE 5W-30 或 SAE 0W-20，在手动或自动变速器用油方面也可以类似找到这种例子。

在开发能节省发动机燃料的润滑剂的同时，使用摩擦减低性添加剂变得更为重要：现代变速器和泵的外壳在其尺寸上明显更小，其被更差地冷却，且齿轮和轴承都必须承担更高负荷。因此，其运行温度远高于从前。结果是，两个相对移动的表面之间的摩擦接触具有减小的膜厚度，润滑剂和其中含有的添加剂必须能在这种混合摩擦条件下确保低的摩擦损失，并且保护表面不受磨损。

根据现有技术认为，典型的油溶性摩擦减低性润滑剂添加剂或者吸附在摩擦接触的金属表面上，或者形成所谓的反应层。前者通常由长链羧酸及其盐、酯、醚、醇、胺、酰胺和酰亚胺组成。这种摩擦改进剂的作用方式被认为是极性基团的排列，并相关地在摩擦接触中的表面上成膜。在真正的油膜失效时，这种薄膜阻止固体的接触。然而，极性相互作用如偶极-偶极相互作用或者氢键的实际机理和影响却没有最终弄清楚。

典型的形成反应层的摩擦改进剂是例如饱和脂肪酸酯、磷酸酯和三磷酸酯、黄原酸酯或含硫脂肪酸。所述种类还包括在摩擦接触中的摩擦学应力条件下不形成固体的而是形成具有高承载能力的液体的反应产物的化合物。其例子可提及不饱和脂肪酸、二羧酸的偏酯、二烷基邻苯二甲酸酯和磺化烯烃混合物。这种摩擦减低性添加剂的功能十分类似于所谓 EP 添加剂，其中在润滑缝隙中形成

‘反应层’的过程必须已在较温和的混合摩擦条件下进行。

另外，有机金属化合物如二硫代磷酸钼和二氨基甲酸钼，有机铜化合物，以及某些固体润滑剂如石墨和 MoS_2 也可以在润滑剂中起摩擦减低性添加剂作用。

这些化合物的缺点是其十分昂贵的价格。此外，很多化合物具有很高极性，使得它们不能溶于全合成的润滑油。

含油溶性聚合物的润滑剂的摩擦性能是多篇专利文献和公开出版物的组成部分。在此，仅仅在少数情况下描述了具体摩擦性能与聚合物或 VI 改进剂或其结构的存在之间的关系：

JP05271331 要求保护聚合物的制备方法及其在润滑剂中的使用。其中描述了 α -烯烃和二价酸酯的共聚物，及其与链烷醇胺、环烷醇胺、杂环胺和聚亚烷基多元胺的反应。含有该无规共聚物的润滑剂相对于参比物，具有从 0.1104 降低到 0.07134 的摩擦系数，这例如在 Falex 摩擦测试 (ASTM D 2714) 中体现出来。这些聚合物的缺点尤其是它们的制备复杂。

JP2000355695 (US6426323) 公开了用于连续自动变速器 (CVT) 的润滑剂组合物，其含有分散性的 VI 改进剂。在此，为了获得改进的氧化稳定性，优选使用具有分散性共聚单体的聚甲基丙烯酸烷基酯作为 VI 改进剂，这些共聚单体例如为甲基丙烯酸二甲氨基乙基酯、2-甲基-5-乙烯基吡啶和 N-乙烯基吡咯烷酮。这些润滑剂的摩擦试验以举例方式描述，但是没有研究上述 VI 改进剂的影响。

EP570073 公开了作为润滑剂添加剂的含硼的聚丙烯酸烷基酯和聚甲基丙烯酸烷基酯，其同时具有 VII 和摩擦减低剂（摩擦改进剂）的作用。其中，作为摩擦减低性组分已知的环状硼化合物作为官能基团被无规引入常规 PAMA-VI 改进剂的侧链。作为相关试验，公开了 SRV（振动-摩擦-磨损）和 LFW-1 摩擦计 (ASTM D 2714 = Falex 试验) 摩擦试验与商购 PAMA VI 改进剂相比的结果。这些共聚物的缺点是制备十分复杂，使得这些产品至今没有在商业上以较大规模使用。

EP286996 (US5064546) 要求保护一定环烷烃基基础油组成的润滑剂组合物，其含有 0.01-5% 的摩擦改进剂，并且特别适合于自动和连续变速器。特别是 PAMA 的 VI 改进剂作为附加组分被公开，但是它们的类型在配方的摩擦行为方面被评

判为是不关键的。

US4699723 公开了由乙烯-丙烯共聚物 (OCP) 构成的分散性多官能 VI 改进剂, 该共聚物上接枝有分散性的起抗氧化作用的官能团。没有公开这些 VII 对所得润滑剂的摩擦性能的影响。在此, 通常获得不具有摩擦改进性能的无规共聚物。

US6444622 和 US6303547 公开了经摩擦改进的润滑剂, 其中通过结合有改进的传统摩擦改进剂, 在 C_5 - C_{60} 羧酸和胺的情况下, 从而影响摩擦性能。仅在与调整润滑油粘度 (SAE 品级) 和剪切稳定性相关地同时要求保护添加聚甲基丙烯酸烷基酯 VI 改进剂。

EP0747464 公开了一种用于自动变速器中的具有持久“抗颤抖”摩擦性能的润滑剂组合物。该组合物包含烷氧基化的脂肪酸胺以及其他摩擦减低性添加剂 (摩擦改进剂) 的混合物。分散性和非分散性 VI 改进剂在权利要求中仅仅作为润滑剂的进一步组分被提及, 而没有公开对润滑剂摩擦性能的影响。

W000/58423 公开了高效发动机油和其他润滑剂, 该润滑剂基于具有高 VI 的聚 α -烯烃 (HVI-PAO) 和较高分子量增稠剂 (典型地为具有 10000 到 100000g/mol 的重均分子量 M_w 的氢化聚 (苯乙烯-共聚-异戊二烯)、HSI、乙烯-丙烯共聚物 (OCP) 或聚异丁烯 (PIB)) 的混合物。与现有技术相比, 所要求保护的润滑剂被评价为具有增加的润滑膜厚度和良好的防磨损性。作者强调, 使用常规高分子量 VI 改进剂具有显著缺点, 原因在于所得油的非牛顿型行为。例如, 特别地, 由于这些聚合物添加剂的高剪切应力和低临时剪切稳定性, 润滑膜的厚度在摩擦接触中会减小。含有聚合物的润滑剂的行为被本发明驳斥。

US6358896 公开了用于具有改进的发动机燃料效率的发动机油组合物的摩擦改进剂, 其基于酮酰胺和酮酯。聚合物型粘度指数改进剂在此专利文献中称为所述润滑剂的组分。分散性的 VII 仅在有关于其起到分散剂作用方面被提及。

W09524458 (US5622924) 要求保护具有比例为最小 70 重量%的不多于 10 个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯的粘度指数改进剂。除了优良的低温性能, 用这种 VI 改进剂配制的油, 当其与含钼的摩擦改进剂结合使用时, 还拥有改善的低摩擦性能。

JP08157855 公开了含有使钼基摩擦改进剂的作用最大化的 VI 改进剂的润滑剂。其中要求保护与在 W09524458 中公开的相同的聚合物。

US3925217 要求保护由具有一个或两个环己基环的化合物组成的润滑剂，其在滚柱轴承的摩擦接触中提供改善的膜厚度。注释：该专利文献是所谓的牵引液体，即润滑剂的基础，由于其在流体动力学范围内的摩擦性能（在高速下），该润滑剂可以通过摩擦接触而传递力。为了使力的传递尽可能有效，在此希望其具有特别高的牵引或摩擦系数。

由此衍生一系列专利文献，它们还公开了聚合物、聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯或者其他具有环状结构的 VI 改进剂。在此例如可以提及：

W08902911/EP339088

JP61044997

JP61019697

然而，这些专利的内容涉及在上述流体动力学条件下，在摩擦接触完全被润滑膜分隔开时，达到尽可能高的摩擦/牵引系数。即使摩擦性能的影响对这些液体是重要的，所述油、添加剂以及特别是 VI 改进剂的效果也与在混合摩擦领域中起到摩擦减低作用的效果相反。例如，Kyotani 等人研究了聚合物溶液的牵引性能，他们发现具有环状侧链的聚合物显示出更高摩擦/牵引系数的趋势（Kyotani, T. ; Yamada, Y. ; Tezuka, T. ; Yamamoto, H. ; Tamai, Y. ; *Sekiyu Gakkaishi* (1987), 30(5), 353-8）。

在科学文献中，可以发现有关聚合物对润滑剂摩擦行为的影响的部分上有争议的论述：

Kugimiya 从他的对自动变速器用润滑油的摩擦试验中得出结论，粘度指数改进剂（聚甲基丙烯酸烷基酯和烯烃共聚物两者）不影响所述油的摩擦性能（Kugimiya, T. ; *Toraiborojisu* (2000), 45(5), 387-395）。

Rodgers 等人对用于自动变速器的润滑剂应用中的聚甲基丙烯酸烷基酯、其 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物和聚异丁烯得到类似的结果（Rodgers, John J. ; Gallopoulos, Nicholas E ; *ASLE Trans.* (1967), 10(1), 102-12, 讨论部分 113-14）。聚甲基丙烯酸烷基酯和 PIB 在摩擦特征（摩擦曲线）中都未显示出变化。仅有 PMA-N-乙烯基吡咯烷酮共聚物更可能会降低静摩擦系数。然而，此行为只是由于所研究的含有 VI 改进剂的油的较高粘度，而不是由于聚合物结构。

Gunsel 等人报道了一些 VI 改进剂，这些改进剂在摩擦接触中形成最大至 20nm 厚的膜，因此可以将极限摩擦区的到达移动到较慢的滑动和滚动速度

(Gunsel, S. ; Smeeth, M. ; Spikes H. ; Society of Automotive Engineers, (1996), SP-1209 (Subjects in Engine Oil Rheology and Tribology (发动机油流变学与摩擦学方面的课题)), 85-109)。在此, 没有给出聚合物结构及其对润滑剂混合物的实际摩擦行为的影响之间的关系。

相反, Sharma 等人发现粘度指数改进剂, 特别是 PAO 中的聚甲基丙烯酸烷基酯, 对于摩擦接触中的润滑剂的膜厚度没有显著贡献 (Sharma, S. -K. ; Forster, N.-H. ; Gschwender, L.-J ; *Tribol. Trans.* (1993), 36 (4), 555-64)。

Yoshida 从他的磨损实验中甚至得出了一个这样的结论, 即高负荷条件下在摩擦接触的真正润滑间隙产生之前, 聚甲基丙烯酸烷基酯会积聚, 导致润滑间隙中的油的贫乏, 从而导致高摩擦 (Yoshida, K. ; *Tribol. Trans.* (1990), 33 (20), 229-37)。

因此, 已知摩擦改进剂的问题是价格。此外, 许多已知摩擦减低性添加剂在新型全合成油中的溶解性较低。

另外, 很多上述添加剂仅仅起摩擦改进剂的作用。然而, 所希望的是添加剂能赋予基础油其他有利的性能。从而可以减少添加剂的总添加量, 进而可以进一步节约成本。

考虑到现有技术, 本发明的目的是提供可以特别低成本制备的高有效性摩擦减低性添加剂。本发明的另一目的是提供相对氧化和热负荷具有高稳定性以及具有高剪切强度的添加剂。另外, 所述添加剂还应该大量溶解在非常非极性的润滑油中, 例如全合成油中。本发明的另一目的是提供一种添加剂, 其除了摩擦减低性作用外, 还能改善润滑油的流动性能, 即具有粘度指数改进性作用。

这些目的和其他虽然并没有明确提及, 但可以从在此引入讨论的上下文毫无疑问地衍生出或推出的目的, 通过具有权利要求 1 的全部特征的润滑油组合物得以实现。在从属于权利要求 1 的权利要求中保护本发明润滑油组合物的有利改进。

通过如下方式成功地提供了具有特别优良的摩擦性能的成本上有利的润滑剂组合物: 将一种嵌段共聚物作为具有摩擦减低性能的添加剂用于润滑油中, 其中所述嵌段共聚物包括疏水链段 P 和极性链段 D, 其中该疏水链段通过单体组合物的聚合反应获得, 该单体组合物由如下物质组成:

a) 0 到 40 重量%的一种或多种式 (I) 的烯属不饱和酯化合物,



其中 R 为氢或甲基, R¹ 为 1 到 5 个碳原子的直链或支链烷基, R² 和 R³ 分别独立地为氢或式 -COOR' 的基团, 其中 R' 为氢或 1 到 5 个碳原子的烷基,

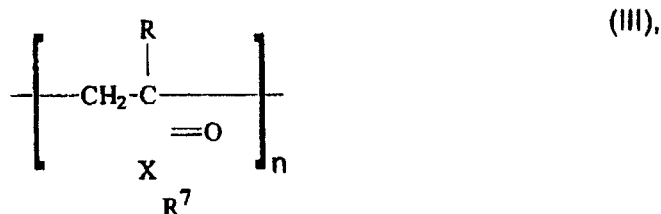
b) 50 到 100 重量%的一种或多种式 (II) 的烯属不饱和酯化合物,



其中 R 为氢或甲基, R⁴ 为 6 到 30 个碳原子的直链或支链烷基, R⁵ 和 R⁶ 分别独立地为氢或式 -COOR'' 的基团, 其中 R'' 为氢或 6 到 30 个碳原子的烷基,

c) 0 到 50 重量%的共聚单体,

并且其中极性链段可由式 (III) 表示



其中 R 独立地为氢或甲基, R⁷ 独立地为包括 2 到 1000 个碳原子并且具有至少一个杂原子的基团, X 独立地为硫或氧原子或式 NR⁸ 的基团, 其中 R⁸ 独立地为氢或具有 1 到 20 个碳原子的基团, n 为大于或等于 3 的整数。

另外, 包括本发明嵌段共聚物的润滑剂组合物显示出作为粘度指数改进剂的优异的性能。粘度指数改进作用例如, 依据按照 ASTM D 2270 在 40°C 和 100°C 时的运动粘度而表明。

此外, 本发明的润滑剂组合物具有优异的低温性能。此低温性能可以通过按照 ASTM D 4684 所获得的微型转动粘度测定值(MRV)以及例如根据 ASTM D 5133 的扫描布氏(Brookfield)结果得出。本发明用在润滑油中的嵌段共聚物的冻凝点改进作用可以根据例如 ASTM D 97 而确定。

如果要在预定温度下达到一定的流动性能, 则可以通过本发明减少添加剂

的用量。

同时,本发明的润滑剂组合物可以实现一系列的其他优点。它们特别包括:

-本发明的润滑剂组合物可以低成本地制备。

-本发明的润滑剂组合物可以在预定性能分布下含有特别低的总添加剂含量。

-本发明的润滑剂组合物可以包括非常大量的合成油,因为按本发明作为摩擦减低性添加剂使用的嵌段共聚物甚至可溶解在非常非极性的油中。

-本发明润滑剂组合物中含有的嵌段共聚物显示出高氧化稳定性并且在化学上非常稳定。

嵌段共聚物表示具有至少两个嵌段的共聚物。其中,嵌段是具有由一种或多种单体结构单元组成的恒定组成的共聚物链段。

本发明中用作摩擦减低性添加剂的嵌段共聚物包括疏水链段,该链段通过单体组合物的共聚反应获得,所述组合物特别可以具有可具有不同醇基的(甲基)丙烯酸酯,马来酸酯和/或富马酸酯。

表述“(甲基)丙烯酸酯”包括甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯以及二者的混合物。这些单体是众所周知的。在此,烷基可以是直链、环状或支链烷基。

从其可以获得嵌段共聚物的疏水链段的混合物,可以含有基于用以制备疏水链段的单体组合物的重量计,0到40重量%,特别是0.5到20重量%的一种或多种式(I)的烯属不饱和酯化合物



其中R为氢或甲基,R¹为1到5个碳原子的直链或支链烷基,R²和R³分别独立地为氢或式-COOR'的基团,其中R'为氢或1到5个碳原子的烷基。

组分a)的例子特别包括衍生自饱和醇的(甲基)丙烯酸酯、富马酸酯和马来酸酯,如(甲基)丙烯酸甲酯,(甲基)丙烯酸乙酯,(甲基)丙烯酸正丙酯,(甲基)丙烯酸异丙酯,(甲基)丙烯酸正丁酯,(甲基)丙烯酸叔丁酯和(甲基)丙烯酸戊酯;(甲基)丙烯酸环烷基酯,如(甲基)丙烯酸环戊酯;衍生自不饱和醇的(甲基)丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸-2-丙炔酯,(甲基)丙烯酸烯丙酯和(甲基)丙烯酸乙

烯酯。

为制备疏水链段而待聚合的组合物含有的其他成分，可以为基于用以制备疏水链段的单体组合物重量计，50到100重量%，特别为55到95重量%的一种或多种式(II)的烯属不饱和酯化合物



其中R为氢或甲基，R⁴为6到30个碳原子的直链或支链烷基，R⁵和R⁶分别独立地为氢或式-COOR''的基团，其中R''为氢或6到30个碳原子的烷基。

它们特别包括衍生自饱和醇的(甲基)丙烯酸酯、富马酸酯和马来酸酯，如(甲基)丙烯酸己酯，(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯，(甲基)丙烯酸庚酯，(甲基)丙烯酸-2-叔丁基庚酯，(甲基)丙烯酸辛酯，(甲基)丙烯酸-3-异丙基庚酯，(甲基)丙烯酸壬酯，(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)丙烯酸十七烷基酯，(甲基)丙烯酸-5-异丙基十七烷基酯，(甲基)丙烯酸-4-叔丁基十八烷基酯，(甲基)丙烯酸-5-乙基十八烷基酯，(甲基)丙烯酸-3-异丙基十八烷基酯，(甲基)丙烯酸十八烷基酯，(甲基)丙烯酸十九烷基酯，(甲基)丙烯酸二十烷基酯，(甲基)丙烯酸鲸蜡基二十烷基酯，(甲基)丙烯酸硬脂基二十烷基酯，(甲基)丙烯酸二十二烷基酯和/或(甲基)丙烯酸二十烷基三十四烷基酯；(甲基)丙烯酸环烷基酯，如(甲基)丙烯酸-2,4,5-三叔丁基-3-乙基环己基酯，(甲基)丙烯酸-2,3,4,5-四叔丁基环己基酯；衍生自不饱和醇的(甲基)丙烯酸酯，例如(甲基)丙烯酸油基酯；(甲基)丙烯酸环烷基酯，如(甲基)丙烯酸-3-乙基环己酯，(甲基)丙烯酸环己酯，(甲基)丙烯酸冰片酯；以及相应的富马酸酯和马来酸酯。

带有长链醇基团的酯化合物，特别是根据组分(b)的化合物，可以通过例如(甲基)丙烯酸酯、富马酸酯、马来酸酯和/或相应的酸与长链脂肪醇反应而获得，其中一般形成酯混合物，例如带有不同长链醇基团的(甲基)丙烯酸酯的混合物。

这些脂肪醇特别包括Monsanto的Oxo Alcohol® 7911和Oxo Alcohol® 7900, Oxo Alcohol® 1100; ICI的Alphanol® 79; Condea的Nafol® 1620、Alfol® 610和Alfol® 810; Ethyl Corporation的Epal® 610和Epal® 810; Shell AG的Linevol® 79、Linevol® 911和Dobanol® 25L; Augusta® Mailand的Lial 125; Henkel KGaA的Dehydad®和Lorol®以及Linopol® 7-11和Acropol® 91 Ugine Kuhlmann.

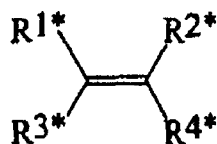
在本发明的一个特别方面, 用于制备疏水链段的混合物具有, 基于用于制备疏水链段的单体组合物的重量计, 至少 60 重量%, 优选至少 70 重量%的式(II)单体。

在烯属不饱和酯化合物中, 相对于马来酸酯和富马酸酯, 特别优选(甲基)丙烯酸酯, 即式(I)和(II)中的 R^2 、 R^3 、 R^5 和 R^6 在特别优选的实施方式中为氢。通常, 甲基丙烯酸酯优于丙烯酸酯。

在本发明的一个特别方面, 优选使用根据组分b)的长链(甲基)丙烯酸烷基酯的混合物, 其中混合物具有至少一种在醇基团中有 6 到 15 个碳原子的(甲基)丙烯酸酯, 以及至少一种在醇基团中有 16 到 30 个碳原子的(甲基)丙烯酸酯。在醇基团中有 6 到 15 个碳原子的(甲基)丙烯酸酯的比例基于用于制备疏水链段的单体组合物的重量计, 优选在 20 到 95 重量%范围内。在醇基团中有 16 到 30 个碳原子的(甲基)丙烯酸酯的比例基于用于制备疏水链段的单体组合物的重量计, 优选在 0.5 到 60 重量%范围内。

用于制备疏水链段的组合物的组分c)特别地包括烯属不饱和单体, 该单体可以与式(I)和/或(II)的烯属不饱和酯化合物共聚。

然而, 特别适合用于本发明聚合反应的共聚单体是符合下式的共聚单体:



其中 $R1^*$ 和 $R2^*$ 分别独立地选自氢、卤素、CN, 具有 1 到 20 个碳原子, 优选 1 到 6 个碳原子, 特别优选 1 到 4 个碳原子的直链或支链烷基, 这些烷基可以被 1 到 $(2n+1)$ 个卤素原子取代, 其中 n 是烷基的碳原子数 (例如 CF_3), 具有 2 到 10 个碳原子, 优选 2 到 6 个碳原子, 特别优选 2 到 4 个碳原子的 α , β -不饱和直

链或支链烯基或炔基, 这些取代基可以被 1 到 $(2n-1)$ 个卤素原子, 优选氯取代, 其中 n 是烷基的碳原子数, 例如 $\text{CH}_2=\text{CCl}-$, 具有 3 到 8 个碳原子的环烷基, 该环烷基可以被 1 到 $(2n-1)$ 个卤素原子, 优选氯取代, 其中 n 是环烷基的碳原子数; $\text{C}(=\text{Y})\text{R}^{5*}$, $\text{C}(=\text{Y})\text{NR}^{6*}\text{R}^{7*}$, $\text{Y}'\text{C}(=\text{Y})\text{R}^{5*}$, SOR^{5*} , SO_2R^{5*} , $\text{OSO}_2\text{R}^{5*}$, $\text{NR}^{8*}\text{SO}_2\text{R}^{5*}$, PR^{5*}_2 , $\text{P}(=\text{Y})\text{R}^{5*}_2$, $\text{Y}'\text{PR}^{5*}_2$, $\text{Y}'\text{P}(=\text{Y})\text{R}^{5*}_2$, NR^{8*}_2 , 其可以用附加的 $\text{R}^{8*}-$ 、芳基或杂环基季铵化, 其中 Y' 可以是 NR^{8*} 、 S 或 O , 优选为 O ; R^{5*} 是具有 1 到 20 个碳原子的烷基、具有 1 到 20 个碳原子的烷基硫代、 OR^{15} (R^{15} 是氢或碱金属)、1 到 20 个碳原子的烷氧基、芳氧基或杂环氧基; R^{6*} 和 R^{7*} 分别独立地是氢或具有 1 到 20 个碳原子的烷基, 或者 R^{6*} 和 R^{7*} 可以共同形成一个具有 2 到 7 个碳原子, 优选 2 到 5 个碳原子的亚烷基, 其中它们形成一个 3 元到 8 元环, 优选 3 元到 6 元环, R^{8*} 是氢、具有 1 到 20 个碳原子的直链或支链烷基或芳基; R^{3*} 和 R^{4*} 分别独立地选自氢、卤素 (优选氟或氯)、具有 1 到 6 个碳原子的烷基以及 COOR^{9*} , 其中 R^{9*} 是氢、碱金属或具有 1 到 40 个碳原子的烷基, 或者 R^{1*} 和 R^{3*} 可以共同形成式 $(\text{CH}_2)_n$ 的基团, 其可以被 1 到 $2n'$ 个卤素原子或 C_1 到 C_4 烷基取代, 或者形成式 $\text{C}(=\text{O})-\text{Y}'-\text{C}(=\text{O})$ 的基团, 其中 n' 为 2 到 6, 优选为 3 或 4, 并且 Y' 如上所定义; 其中基团 R^{1*} 、 R^{2*} 、 R^{3*} 和 R^{4*} 中至少 2 个为氢或卤素。

它们特别包括:

(甲基)丙烯酸芳基酯, 如甲基丙烯酸苯甲酯或甲基丙烯酸苯酯, 其中芳基各自可以不被取代或有最多至 4 个位置被取代;

卤化醇的甲基丙烯酸酯, 如甲基丙烯酸-2, 3-二溴丙基酯, 甲基丙烯酸-4-溴苯酯, 甲基丙烯酸-1, 3-二氯-2-丙基酯, 甲基丙烯酸-2-溴乙酯, 甲基丙烯酸-2-碘乙酯, 甲基丙烯酸氯甲酯;

乙烯基卤化物, 例如氯乙烯, 氟乙烯, 偏二氯乙烯和偏二氟乙烯。

乙烯基酯, 如乙酸乙烯酯;

苯乙烯, 侧链中具有烷基取代基的取代的苯乙烯, 例如 α -甲基苯乙烯和 α -乙基苯乙烯, 在环上具有烷基取代基的取代的苯乙烯, 例如乙烯基甲苯和对甲基苯乙烯, 卤化苯乙烯, 例如一氯苯乙烯、二氯苯乙烯、三溴苯乙烯和四溴苯乙烯;

杂环乙烯基化合物, 如 2-乙烯基吡啶、3-乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、3-乙基-4-乙烯基吡啶、2, 3-二甲基-5-乙烯基吡啶、乙烯基嘧啶、乙烯

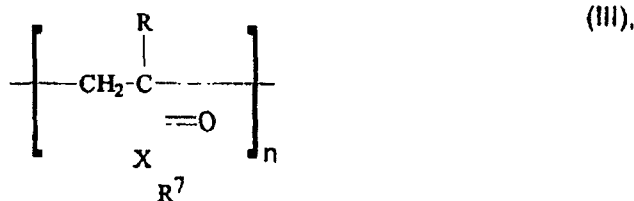
基吡啶、9-乙烯基吡啶、3-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、1-乙烯基咪唑、2-甲基-1-乙烯基咪唑、N-乙烯基吡咯烷酮、2-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷、3-乙烯基吡咯烷、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基丁内酰胺、乙烯基氧杂环戊烷(oxolan)、乙烯基呋喃、乙烯基噻吩、乙烯基硫杂环戊烷(thiolan)、乙烯基噻唑和氢化乙烯基噻唑、乙烯基噁唑和氢化乙烯基噁唑；乙烯基醚和异戊二烯基醚；马来酸和马来酸衍生物，例如马来酸单酯和马来酸二酯、马来酸酐、甲基马来酸酐、马来酰亚胺、甲基马来酰亚胺；富马酸和富马酸衍生物，例如富马酸单酯和富马酸二酯；

二烯，例如二乙烯基苯。

用于制备疏水链段的非常特别优选的混合物具有甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸月桂基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯和/或苯乙烯。

这些组分可以单独或混合使用。

另外，根据本发明作为摩擦减低性添加剂而包含在润滑剂组合物中的嵌段共聚物包括极性链段D，其可以用式(III)表示



其中R独立地为氢或甲基，R⁷独立地为包括2到1000个碳原子并且具有至少一个杂原子的基团，X独立地为硫或氧原子或式NR⁸的基团，其中R⁸独立地为氢或具有1到20个碳原子的基团，n为大于或等于3的整数。

基于一个极性链段D内部不同的重复单元，不同的基团X、R和R⁷可以相同或不同。

R⁷基团是一个具有2到1000个碳原子的基团，特别具有2到100个碳原子，优选2到20个碳原子的基团。表述“具有2到1000个碳原子的基团”表示具有2到1000个碳原子的有机化合物的残基。其包括芳族和杂芳族基团，和烷基、环烷基、烷氧基、环烷氧基、烯基、烷酰基、烷氧羰基，以及杂脂族基团。所述基团在此可以是支链的或非支链的。另外，这些基团可以具有常规的取代基。取代基是例如，具有1到6个碳原子的直链或支链烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、2-甲基丁基或己基；环烷基，例如环戊基和环己基；芳族基

团, 如苯基或萘基; 氨基, 醚基, 酯基和卤根。

根据本发明, 芳族基团代表具有优选 6 到 20 个碳原子, 特别是 6 到 12 个碳原子的单核或多核芳族化合物的残基。杂芳族基团代表芳基, 其中至少一个 CH 基团被 N 替代和/或至少两个相邻的 CH 基团被 S、NH 或 O 替代, 在此, 杂芳族基团具有 3 到 19 个碳原子。

根据本发明优选的芳族或杂芳族基团衍生自苯、萘、联苯、二苯醚、二苯甲烷、二苯基二甲基甲烷、二苯甲酮、二苯砜、噻吩、呋喃、吡咯、噻唑、噁唑、咪唑、异噻唑、异噁唑、吡唑、1,3,4-噁二唑、2,5-二苯基-1,3,4-噁二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,4-三唑、2,5-二苯基-1,3,4-三唑、1,2,5-三苯基-1,3,4-三唑、1,2,4-噁二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,4-三唑、1,2,3-三唑、1,2,3,4-四唑、苯并[b]噻吩、苯并[b]呋喃、吲哚、苯并[c]噻吩、苯并[c]呋喃、异吲哚、苯并噁唑、苯并噻唑、苯并咪唑、苯并异噁唑、苯并异噻唑、苯并吡唑、苯并噻二唑、苯并三唑、二苯并呋喃、二苯并噻吩、卞唑、吡啶、联吡啶、吡嗪、吡唑、嘧啶、哒嗪、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,4,5-三嗪、四嗪、喹啉、异喹啉、喹喔啉、喹唑啉、噌啉、1,8-二氮杂萘、1,5-二氮杂萘、1,6-二氮杂萘、1,7-二氮杂萘、酞嗪、吡啶并嘧啶、嘌呤、蝶啶或喹嗪、4H-喹嗪、二苯醚、蒽、苯并吡咯、苯并噁噻二唑、苯并噁二唑、苯并吡啶、苯并吡嗪、苯并吡嗪啶 (Benzopyrazidin)、苯并嘧啶、苯并三嗪、中氮茛、吡啶并吡啶、咪唑并嘧啶、吡嗪并嘧啶、卞唑、吡啶、吩嗪、苯并喹啉、吩噻嗪、吩塞嗪、吡啶嗪、苯并蝶啶、菲咯啉和菲, 它们还可以任选被取代。

优选的烷基包括甲基、乙基、丙基、异丙基、1-丁基、2-丁基、2-甲基丙基、叔丁基、戊基、2-甲基丁基、1,1-二甲基丙基、己基、庚基、辛基、1,1,3,3-四甲基丁基、壬基、1-癸基、2-癸基、十一烷基、十二烷基、十五烷基和二十烷基。

优选的环烷基包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基和环辛基, 它们可以任选被支链或非支链的烷基取代。

优选的烯基包括乙烯基、烯丙基、2-甲基-2-丙烯基、2-丁烯基、2-戊烯基、2-癸烯基和 2-二十碳烯基。

优选的炔基包括乙炔基、炔丙基、2-甲基-2-丙炔基、2-丁炔基、2-戊炔基和 2-癸炔基。

优选的烷酰基包括甲酰基、乙酰基、丙酰基、2-甲基丙酰基、丁酰基、戊酰基、新戊酰基、己酰基、癸酰基和十二烷酰基。

优选的烷氧羰基包括甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基、丁氧羰基、叔丁氧羰基、己氧羰基、2-甲基己氧羰基、癸氧羰基或十二烷氧羰基。

优选的烷氧基包括其烃基是上述优选烷基之一的烷氧基。

优选的环烷氧基包括其烃基是上述优选环烷基之一的环烷氧基。

基团 R' 中包含的优选的杂原子特别包括氧、氮、硫、硼、硅和磷。

根据本发明一个特别的实施方式，式 (III) 中的基团 R' 具有至少一个式 $-OH$ 或 $-NR^8R^8$ 的基团，其中 R^8 独立地包括氢或具有 1 到 20 个碳原子的基团。

式 (III) 中的基团 X 优选可由式 NH 表示。

式 (III) 的基团 R' 中的杂原子与碳原子的数目比例在很宽范围内。该比例优选为 1:1 到 1:10 范围内，特别是 1:1 到 1:5，特别优选为 1:2 到 1:4。

式 (III) 的基团 R' 包括 2 到 1000 个碳原子。根据一个特殊方面，基团 R' 具有最多 10 个碳原子。

极性链段 D 可以特别地通过聚合相应的(甲基)丙烯酸酯而制备。

它们特别包括(甲基)丙烯酸羧烷基酯，如甲基丙烯酸-3-羟丙基酯、甲基丙烯酸-3,4-二羟丁基酯、甲基丙烯酸-2-羟乙酯、甲基丙烯酸-2-羟丙基酯、2,5-二甲基-1,6-己二醇(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇(甲基)丙烯酸酯；

含羰基的甲基丙烯酸酯，如甲基丙烯酸-2-羧乙基酯、甲基丙烯酸羧甲基酯、甲基丙烯酸噁唑烷基乙基酯、 N -(甲基丙烯酰氧基)甲酰胺、甲基丙烯酸丙酮基酯、 N -甲基丙烯酰基吗啉、 N -甲基丙烯酰基-2-吡咯烷酮、 N -(2-甲基丙烯酰氧乙基)-2-吡咯烷酮、 N -(3-甲基丙烯酰氧丙基)-2-吡咯烷酮、 N -(2-甲基丙烯酰氧基十五烷基)-2-吡咯烷酮、 N -(3-甲基丙烯酰氧基十七烷基)-2-吡咯烷酮；

二醇二甲基丙烯酸酯，如 1,4-丁二醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸-2-丁氧乙基酯、甲基丙烯酸-2-乙氧乙氧甲基酯、甲基丙烯酸-2-乙氧乙基酯；

醚醇的甲基丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸四氢化糠基酯、甲基丙烯酸乙烯氧基乙氧乙基酯、甲基丙烯酸甲氧乙氧乙基酯、甲基丙烯酸-1-丁氧丙基酯、甲基丙烯酸-1-甲基-(2-乙烯氧基)乙基酯、甲基丙烯酸环己氧基甲基酯、甲基丙烯酸甲氧甲氧乙基酯、甲基丙烯酸苄氧甲基酯、甲基丙烯酸糠基酯、甲基丙烯酸

-2-丁氧乙基酯、甲基丙烯酸-2-乙氧乙氧甲基酯、甲基丙烯酸-2-乙氧乙基酯、甲基丙烯酸烯丙氧甲基酯、甲基丙烯酸-1-乙氧丁基酯、甲基丙烯酸甲氧甲基酯、甲基丙烯酸-1-乙氧乙基酯、甲基丙烯酸乙氧甲基酯，和乙氧基化的(甲基)丙烯酸酯，其优选具有1到20个乙氧基，特别是具有2到8个乙氧基。

(甲基)丙烯酸氨烷基酯和氨烷基(甲基)丙烯酰胺，例如 N-(3-二甲氨基丙基)甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸二甲氨基丙酯、甲基丙烯酸-2-二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸-3-二乙氨基戊酯、(甲基)丙烯酸-3-二丁氨基十六烷基酯；

(甲基)丙烯酸的脒及其他含氮的甲基丙烯酸酯，例如 N-(甲基丙烯酰氧乙基)二异丁基酮亚胺、N-(甲基丙烯酰氧乙基)双十六烷基酮亚胺、甲基丙烯酰氨基乙脒、2-甲基丙烯酰氧乙基甲基氨基脒、甲基丙烯酸氨甲基酯；

杂环的(甲基)丙烯酸酯，例如(甲基)丙烯酸-2-(1-咪唑基)乙基酯、(甲基)丙烯酸-2-(4-吗啉代)乙基酯和1-(2-甲基丙烯酰氧乙基)-2-吡咯烷酮；

甲基丙烯酸环氧乙烷基酯，例如甲基丙烯酸-2,3-环氧基丁酯、甲基丙烯酸-3,4-环氧基丁酯、甲基丙烯酸-10,11-环氧基十一烷基酯、甲基丙烯酸-2,3-环氧基环己酯、甲基丙烯酸-10,11-环氧基十六烷基酯；

甲基丙烯酸缩水甘油酯；

含硫的甲基丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸乙基亚磺酰乙酯、甲基丙烯酸-4-硫氰酸根合丁酯、甲基丙烯酸乙基磺酰乙酯、甲基丙烯酸硫氰酸根合甲酯、甲基丙烯酸甲基亚磺酰甲酯、双(甲基丙烯酰氧乙基)硫化物；

含磷、硼和/或硅的甲基丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸-2-(二甲基磷酸根合(phosphato))丙酯、甲基丙烯酸-2-(亚乙基亚磷酸根合(phosphito))丙酯、甲基丙烯酸二甲基膦基甲酯、甲基丙烯酸二甲基膦酰基乙酯、二乙基甲基丙烯酰基膦酸酯、二丙基甲基丙烯酰基膦酸酯、甲基丙烯酸-2-(二丁基膦酰基)-乙酯、2,3-亚丁基甲基丙烯酰乙基硼酸酯、甲基二乙氧基甲基丙烯酰乙氧基硅烷、甲基丙烯酸二乙基磷酸根合乙酯。

这些单体可以单独或混合使用。

可用于制备极性链段D的乙氧基化的(甲基)丙烯酸酯可以例如通过(甲基)丙烯酸烷基酯与乙氧基化醇的酯交换反应获得，该乙氧基化醇特别优选具有1到20个乙氧基，特别是具有2到8个乙氧基。乙氧基化醇的疏水基团可优选包括1到40个碳原子，特别是包括4到22个碳原子，其中直链和支链醇基团都

可以使用。根据另一个优选实施方式,乙氧基化的(甲基)丙烯酸酯具有OH端基。

可商购的可用于制备乙氧基化的(甲基)丙烯酸酯的乙氧基化物的例子是: Lutensol[®] A 牌号的醚,特别是Lutensol[®] A 3 N、Lutensol[®] A 4 N、Lutensol[®] A 7 N 和 Lutensol[®] A 8 N, Lutensol[®] TO 牌号的醚,特别是Lutensol[®] TO 2、Lutensol[®] TO 3、Lutensol[®] TO 5、Lutensol[®] TO 6、Lutensol[®] TO 65、Lutensol[®] TO 69、Lutensol[®] TO 7、Lutensol[®] TO 79、Lutensol[®] 8 和Lutensol[®] 89, Lutensol[®] AO 牌号的醚,特别是Lutensol[®] AO 3、Lutensol[®] AO 4、Lutensol[®] AO 5、Lutensol[®] AO 6、Lutensol[®] AO 7、Lutensol[®] AO 79、Lutensol[®] AO 8 和 Lutensol[®] AO 89, Lutensol[®] ON 牌号的醚,特别是Lutensol[®] ON 30、Lutensol[®] ON 50、Lutensol[®] ON 60、Lutensol[®] ON 65、Lutensol[®] ON 66、Lutensol[®] ON 70、Lutensol[®] ON 79 和Lutensol[®] ON 80, Lutensol[®] XL 牌号的醚,特别是Lutensol[®] XL 300、Lutensol[®] XL 400、Lutensol[®] XL 500、Lutensol[®] XL 600、Lutensol[®] XL 700、Lutensol[®] XL 800、Lutensol[®] XL 900 和Lutensol[®] XL 1000, Lutensol[®] AP 牌号的醚,特别是Lutensol[®] AP 6、Lutensol[®] AP 7、Lutensol[®] AP 8、Lutensol[®] AP 9、Lutensol[®] AP 10、Lutensol[®] AP 14 和Lutensol[®] AP 20, IMBENTIN[®] 牌号的醚,特别是IMBENTIN[®] AG 牌号的醚、IMBENTIN[®] U 牌号的醚、IMBENTIN[®] C 牌号的醚、IMBENTIN[®] T 牌号的醚、IMBENTIN[®] OA 牌号的醚、IMBENTIN[®] POA 牌号的醚、IMBENTIN[®] N 牌号的醚和IMBENTIN[®] O 牌号的醚以及Marlipal[®] 牌号的醚,特别是Marlipal[®] 1/7、Marlipal[®] 1012/6、Marlipal[®] 1618/1、Marlipal[®] 24/20、Marlipal[®] 24/30、Marlipal[®] 24/40、Marlipal[®] O 13/20、Marlipal[®] O 13/30、Marlipal[®] O 13/40、Marlipal[®] O 25/30、Marlipal[®] O 25/70、Marlipal[®] O 45/30、Marlipal[®] O 45/40、Marlipal[®] O 45/50、Marlipal[®] O 45/70 和Marlipal[®] O 45/80。

其中,特别优选的是(甲基)丙烯酸氨烷基酯和氨烷基(甲基)丙烯酰胺,例如N-(3-二甲基氨丙基)甲基丙烯酰胺(DMAPMAM),以及(甲基)丙烯酸羟烷基酯,例如甲基丙烯酸-2-羟乙酯(HEMA)。

除了二嵌段共聚物,本发明还提供具有至少三个,优选至少四个嵌段的多嵌段共聚物。这些嵌段共聚物可以具有交替的嵌段。另外,嵌段共聚物还可以梳形聚合物或星形聚合物形式存在。

据此,优选的具有疏水链段P和极性链段D的嵌段共聚物可以用下式表示

P_m-D_n (V),

其中 m 和 n 分别独立地为 1 到 40 的整数, 特别为 1 到 5 以及优选为 1 或 2 的整数, 但是不意由此进行限制。当 $m=1$ 和 $n=5$ 时, 可以例如形成梳形或星形聚合物。当 $m=2$ 和 $n=2$ 时, 可以形成例如星形聚合物或具有交替嵌段 $P-D-P-D$ 的嵌段共聚物。

疏水和极性链段的长度可以在很宽的范围内变化。优选疏水链段 P 的重均聚合度至少为 10, 特别是至少为 50。疏水链段的重均聚合度优选在 20 到 5000 范围内, 特别是在 60 到 2000 范围内。

极性链段 D 的长度为至少 3 个, 优选为至少 5 个, 特别优选为至少 10 个单体单元, 其中该数字由式 (III) 中的指数 x 描述。

优选极性链段 D 的重均聚合度在 10 到 1000 范围内。

根据一个特别的方面, 极性链段 D 与疏水链段 P 的重量比在 1:1 到 1:100 范围内, 优选从 1:2 到 1:30。

根据本发明一个优选实施方式, 共聚物的疏水链段的长度与极性链段的长度的比例在 10:1 到 1:10 范围内, 优选从 5:1 到 1:2, 特别优选从 3:1 到 1:1, 尽管本发明还意于包括其他链段相互之间的长度比例。

本领域技术人员会意识到嵌段共聚物和各自的链段的多分散性。所报导的数值涉及每种情况下的分子量的重均值。

可以通过例如在聚合反应期间, 改变待聚合的单体混合物的组成来获得起摩擦减低作用的嵌段共聚物。这可以连续地或间歇地进行, 其中分别制备疏水或极性链段。

为此, 不同的单体或单体混合物可以分批加入到反应混合物中。其中, 应当注意 ATRP 方法的活性特征, 使得可以在不同单体或单体混合物的加入过程之间经过较长的时间使反应中止。也可以在连续加入单体时, 通过在某个时刻突然改变其组成而达到类似的结果。

可以用具有可转移原子团的引发剂聚合上述单体。通常, 这些引发剂可以用式 $Y-(X)_m$ 描述, 其中 Y 代表被推测产生自由基的中心分子, X 代表可转移的原子或可转移的原子团, 并取决于基团 Y 的官能度, m 为 1 到 10 范围内的整数。如果 $m>1$, 则不同的可转移原子团 X 可以具有不同的含义。当引发剂的官能度 >2 时, 则获得星形聚合物。优选的可转移原子或原子团为卤素, 例如 Cl 、 Br 和/

或 I。

如上所述,推测基团 Y 产生用作引发剂分子的自由基,在此这些自由基被加成到烯属不饱和单体上。因此,基团 Y 优选具有可以使自由基稳定化的取代基。这些取代基特别包括-CN、-COR 和-CO₂R, 其中 R 各自为烷基或芳基,芳基和/或杂芳基基团。

烷基基团是具有 1 到 40 个碳原子的饱和的或不饱和的、支链或直链烃基,例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、2-甲基丁基、戊烯基、环己基、庚基、2-甲基庚烯基、3-甲基庚基、辛基、壬基、3-乙基壬基、癸基、十一烷基、4-丙烯基十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、鲸蜡基二十烷基、二十二烷基和/或二十烷基三十四烷基。

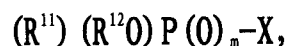
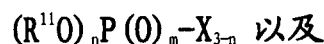
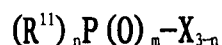
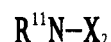
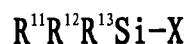
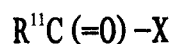
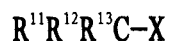
芳基是环状芳族基团,其在芳环上有 6 到 14 个碳原子。这些基团可以被取代。取代基为例如具有 1 到 6 个碳原子的直链或支链烷基,例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、2-甲基丁基或己基;环烷基,例如环戊基和环己基;芳族基团,例如苯基或萘基;氨基,醚基,酯基和卤根。

芳族基团包括,例如苯基、二甲苯基、甲苯基 (Toluy1)、萘基或联苯基。

术语“杂芳基”表示杂芳族环体系,其中至少一个 CH 基被 N 替代,或者两个相邻的 CH 基被 S、O 或 NH 替代,如噻吩、呋喃、吡咯、噻唑、噁唑、吡啶、嘧啶和苯并[a]呋喃的残基,它们同样可以具有上述取代基。

可根据本发明使用的引发剂可以是任何一种具有一种或多种原子或原子团的化合物,这些原子或原子团能够在聚合反应条件下以自由基方式进行转移。

合适的引发剂包括下列式中任何一种:



其中X选自Cl、Br、I、OR¹⁰ [其中R¹⁰表示1到20个碳原子的烷基, 其中的每个氢原子都可以独立地被卤根, 优选氟根或氯根替代, 还表示2到20个碳原子的烯基, 优选为乙烯基, 还表示2到10个碳原子的炔基, 优选乙炔基, 还表示可被1到5个卤素原子或者具有1到4个碳原子的烷基取代的苯基, 或者表示芳烷基(芳基取代的烷基, 其中芳基是苯基或取代的苯基, 烷基是具有1到6个碳原子的烷基, 例如苯甲基)]; SR¹⁴、SeR¹⁴、OC(=O)R¹⁴、OP(=O)R¹⁴、OP(=O)(OR¹⁴)₂、OP(=O)OR¹⁴、O-N(R¹⁴)₂、S-C(=S)N(R¹⁴)₂、CN、NC、SCN、CNS、OCN、CNO和N₃, 其中R¹⁴是芳基或者直链或支链烷基, 该烷基具有1到20个碳原子, 优选为1到10个碳原子, 如果存在两个R¹⁴基团, 则它们可以共同形成5、6或7元杂环;

R¹¹、R¹²和R¹³分别独立地选自氢、卤素, 具有1到20个碳原子, 优选为1到10个, 特别优选为1到6个碳原子的烷基, 具有3到8个碳原子的环烷基、R⁸₃Si、C(=Y*)R^{5*}、C(=Y*)NR^{6*}R^{7*}, 其中Y*、R^{5*}、R^{6*}和R^{7*}分别如上文所定义, COCl、OH(基团R¹¹、R¹²和R¹³中的一个优选为OH)、CN, 具有2到20个碳原子, 优选2到6个碳原子的烯基或炔基, 特别优选为烯丙基或乙烯基, 环氧乙烷基、缩水甘油基、具有2到6个碳原子的亚烷基或亚烯基, 其被环氧乙烷基或缩水甘油基、芳基、杂环基、芳烷基、芳烯基(芳基取代的烯基, 其中芳基如上所定义, 烯基是被一个或两个C₁到C₆烷基和/或卤素原子(优选氯)取代的乙烯基)所取代, 具有1到6个碳原子的烷基, 其中一个到所有的氢原子, 优选一个氢原子, 被卤素取代(当一个或多个氢原子被替代时, 优选为氟或氯, 且当一个氢原子被替代时, 优选为氟、氯或溴), 具有1到6个碳原子的烷基, 所述烷基被1到3个取代基(优选1个)取代, 取代基选自C₁-C₄烷氧基、芳基、杂环基、C(=Y*)R^{5*}(其中R^{5*}如上文所定义)、C(=Y*)NR^{6*}R^{7*}(其中R^{6*}和R^{7*}如上文所定义)、环氧乙烷基和缩水甘油基; (优选R¹¹、R¹²和R¹³基团中不超过2个为氢; 特别优选R¹¹、R¹²和R¹³基团中最多1个为氢); m=0或1; 并且m=0、1或2。

特别优选的引发剂包括苄基卤, 如对氯甲基苯乙烯、 α -二氯二甲苯、 α , α -二氯二甲苯、 α , α -二溴二甲苯和六(α -溴甲基)苯、苄基氯、苄基溴、1-溴-1-苯基乙烷和1-氯-1-苯基乙烷;

在 α -位卤代的羧酸衍生物, 例如2-溴丙酸丙酯、2-氯丙酸甲酯、2-氯丙酸乙酯、2-溴丙酸甲酯、2-溴异丁酸乙酯; 甲苯磺酰卤, 如对甲苯磺酰氯; 烷基卤, 如四氯甲烷、三溴(甲)烷、1-乙烯基乙基氯、1-乙烯基乙基溴; 以及磷酸

酯的卤素衍生物，如二甲基磷酰氯。

所述引发剂通常的使用浓度范围是 10^{-4} 摩尔/升到 3 摩尔/升，优选的范围是 10^{-3} 摩尔/升到 10^{-1} 摩尔/升，特别优选的范围是 5×10^{-2} 摩尔/升到 5×10^{-1} 摩尔/升，但不意由此进行限制。如果所有的单体都转化，则聚合物分子量由引发剂与单体的比例得出。该比例优选范围是 $10^{-4}:1$ 到 $0.5:1$ ，特别优选范围是 $5 \times 10^{-3}:1$ 到 $5 \times 10^{-2}:1$ 。

为实施聚合反应，使用包括至少一种过渡金属的催化剂。其中，可以使用任何能够与引发剂或具有可转移原子团的聚合物链形成氧化还原循环的过渡金属化合物。在该循环中，可转移原子团和催化剂可逆地生成一种化合物，其中过渡金属的氧化态升高或降低。出发点是，在此自由基被释放或捕获，从而使自由基浓度保持很低。然而，也可以通过过渡金属化合物加成到可转移原子团上而使得可以或易于将烯属不饱和单体插入 $Y-X$ 键或 $Y(M)_z-X$ 键中，其中 Y 和 X 具有上文所述含义， M 代表单体，而 z 代表聚合度。

优选的过渡金属在此是 Cu 、 Fe 、 Cr 、 Co 、 Ni 、 Sm 、 Mn 、 Mo 、 Ag 、 Zn 、 Pd 、 Pt 、 Re 、 Rh 、 Ir 、 In 、 Yd 和/或 Ru ，它们以合适的氧化态使用。这些金属可以单独使用以及混合使用。据推测，这些金属催化了聚合反应的氧化还原循环，其中例如氧化还原对 Cu^+/Cu^{2+} 或 Fe^{2+}/Fe^{3+} 是有效的。相应地，金属化合物以卤化物例如氯化物或溴化物形式，以醇盐、氢氧化物、氧化物、硫酸盐、磷酸盐或六氟磷酸盐、三氟甲硫酸盐形式加入反应混合物中。优选的金属化合物包括 Cu_2O 、 $CuBr$ 、 $CuCl$ 、 CuI 、 CuN_3 、 $CuSCN$ 、 $CuCN$ 、 $CuNO_2$ 、 $CuNO_3$ 、 $CuBF_4$ 、 $Cu(CH_3COO)$ 、 $Cu(CF_3COO)$ 、 $FeBr_2$ 、 $RuBr_2$ 、 $CrCl_2$ 和 $NiBr_2$ 。

但还可以使用较高氧化态的化合物，例如 $CuBr_2$ 、 $CuCl_2$ 、 CuO 、 $CrCl_3$ 、 Fe_2O_3 和 $FeBr_3$ 。在这些情况下反应可以借助传统的自由基生成剂，例如 AIBN 进行引发。在此，首先还原过渡金属化合物，因为它们与由传统自由基生成剂产生的自由基发生反应。这是指逆向 ATRP，如其由 Wang 和 Matyjaszewski 在 *Macromolecules* (1995)，第 28 卷，第 7572-7573 页中所述。

另外，过渡金属可以作为零氧化态的金属，特别是以与前述化合物的混合物的形式用于催化，如在 W098/40415 中所描述的那样。在这些情况下可以提高反应的反应速率。据推测，通过高氧化态过渡金属与金属态过渡金属共成比例 (komproportionieren)，而由此提高了催化活性过渡金属化合物的浓度。

过渡金属与引发剂的摩尔比一般在 0.0001:1 到 10:1 范围内,优选在 0.001:1 到 5:1 范围内,特别优选在 0.01:1 到 2:1 范围内,但不意由此进行限制。

在配体存在下发生聚合反应,所述配体可以与所述一种或多种金属催化剂生成配位化合物。这些配体特别用于提高过渡金属化合物的溶解度。配体的另外一个重要的功能是避免形成稳定的有机金属化合物。由于这些稳定的化合物在选择反应条件下不会聚合,所以这是非常重要的。此外,推测这些配体使可转移原子团的抽出变得更容易。

这些配体是自身已知的并例如在 W097/18247、W098/40415 中描述。这些化合物通常具有一个或多个氮、氧、磷和/或硫原子,经过这些原子可以将金属原子键合。很多这些配体可以一般地通过式 $R^{16}-Z-(R^{18}-Z)_m-R^{17}$ 表示,其中 R^{16} 和 R^{17} 分别独立地为 H, C_1 到 C_{20} 的烷基、芳基、杂环基,它们必要时可以被取代。这些取代基特别包括烷氧基和烷基氨基。 R^{16} 和 R^{17} 必要时可以形成饱和的环、不饱和的环或杂环。 Z 是 O、S、NH、 NR^{19} 或 PR^{19} , 其中 R^{19} 与 R^{16} 含义相同。 R^{18} 独立地为具有 1 到 40 个碳原子,优选 2 到 4 个碳原子的二价基团,其可以是直链的、支链的或环状的,例如亚甲基、亚乙基、亚丙基或亚丁基。烷基和芳基的含义如上文所述。杂环基为具有 4 到 12 个碳原子的环状基团,其中环的一个或多个 CH_2 基团被杂原子基团如 O、S、NH 和/或 NR 所替代,这里 R 基团的含义与 R^{16} 相同。

另外一组适合的配体可以用下式表示:



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 分别独立地为 H、 C_1 到 C_{20} 的烷基、芳基、杂环基和/或杂芳基,其中基团 R^1 和 R^2 或 R^3 和 R^4 可以共同形成饱和的或不饱和的环。

在此优选的配体是含有氮原子的螯合配体。

优选的配体特别包括三苯基磷 (Triphenylphosphan)、2,2-联吡啶、烷基-2,2-联吡啶例如 4,4-二(5-壬基)-2,2-联吡啶、4,4-二(5-庚基)-2,2-联吡啶、三(2-氨基乙基)胺 (TREN)、N,N,N',N',N''-五甲基二亚乙

基三胺、1,1,4,7,10,10-六甲基-三亚乙基四胺和/或四甲基乙二胺。其他优选的配体如W097/47661中所述。配体可以单独使用或混合使用。

这些配体可以原位与金属化合物形成配位化合物，或者它们可以首先制备为配位化合物形式，随后加入反应混合物中。

配体与过渡金属的比例依赖于配体的配价和过渡金属的配位数。通常，摩尔比在100:1到0.1:1范围内，优选从6:1到0.1:1以及特别优选从3:1到0.5:1，但不意由此进行限制。

单体、过渡金属催化剂、配体和引发剂视所希望的聚合物溶液而进行选择。推测对于窄分子量分布，过渡金属-配体配合物与可转移原子团之间的高反应速率常数是必要的。如果该反应速率常数过低，则自由基浓度会过高，使得会发生典型的中止反应，其会造成宽的分子量分布。交换速率例如取决于可转移原子团、过渡金属、配体和过渡金属化合物的阴离子。本领域技术人员可以在例如W098/40415中发现对于选择这些组分方面有价值的信息。

除了上述ATRP方法外，还可以例如经由RAFT方法(“可逆加成碎裂链转移”)获得本发明的嵌段共聚物。例如，在W098/01478中详细描述了该方法，为了公开的目的而将其明确引入本申请作为参考。

在该方法中，在链转移剂存在下进行单体的组合，使得进行“活性”自由基聚合反应。在该方法中，特别地使用二硫代羧酸酯，在此聚合物型二硫代羧酸酯也是已知的。

优选的链转移剂特别包括下式的二硫代羧酸酯：



其中R¹基团是氢、卤素或1到20个碳原子的基团，Z基团是1到20个碳原子的基团。R¹和/或Z基团优选具有一个自由基稳定化性的基团。术语“自由基稳定化性的基团”关于ATRP方法而解释。

优选的二硫代羧酸酯特别包括二硫代甲酸异丙苯基酯(二硫代甲酸-2-苯基丙-2-基酯)、二硫代苯甲酸异丙苯基酯(二硫代苯甲酸-2-苯基丙-2-基酯)、二硫代苯甲酸苯甲酯和二硫代乙酸苯甲酯。

RAFT聚合反应通常用传统自由基生成剂进行引发。它们特别包括本领域公

知的偶氮引发剂,例如 AIBN 和 1,1-偶氮双环己腈,以及过氧化物,例如甲乙酮过氧化物、乙酰丙酮过氧化物、二月桂基过氧化物、过氧-2-乙基己酸叔丁基酯、酮过氧化物、过氧辛酸叔丁基酯、甲基异丁基酮过氧化物、过氧化环己酮、过氧化二苯甲酰、过氧苯甲酸叔丁基酯、过氧异丙基碳酸叔丁基酯、2,5-双(2-乙基己酰基过氧)-2,5-二甲基己烷、过氧-2-乙基己酸叔丁基酯、过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁基酯、过氧化二异丙苯基、1,1-双(叔丁基过氧)环己烷、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、异丙苯基氢过氧化物、叔丁基氢过氧化物、过氧化二碳酸双(4-叔丁基-环己基)酯,上述化合物中的两种或更多种彼此之间的混合物,以及上述化合物与未提及但同样可生成自由基的化合物的混合物。

聚合反应可以在常压、减压或超压条件下进行。聚合反应温度也不是关键的。然而,它通常在-20℃至 200℃范围内,优选为 0℃至 130℃,特别优选为 60℃至 120℃。

聚合反应可在存在或不存在溶剂的条件下进行。这里溶剂的概念应当广义地理解。

聚合反应优选在非极性溶剂中进行。它们包括烃类溶剂,例如芳族溶剂,如甲苯、苯和二甲苯,饱和烃类,例如环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十二烷,它们也可以支链形式存在。这些溶剂可以单独使用以及以混合物形式使用。特别优选的溶剂是矿物油和合成油,以及它们的混合物。其中,非常特别优选为矿物油。

矿物油是自身已知的并且是可商购的。它们通常通过蒸馏和/或精炼以及必要时通过进一步纯化和精制方法从石油或原油中获得,在此术语“矿物油”特别地包括原油或石油中的较高沸点级分。通常,矿物油在 50 毫巴下的沸点高于 200℃,优选高于 300℃。同样也可能通过低温干馏页岩油、焦化石煤、在空气包围下蒸馏褐煤以及氢化石煤或褐煤来制备。矿物油也在低比例上由植物(例如从霍霍巴木、油菜籽中)或动物(例如蹄油)来源的原料制备。因此,根据来源而定,矿物油具有不同比例的芳族、环状、支链和直链烃类。

通常,区分原油或矿物油中的链烷烃基级分、环烷烃级分和芳族级分,在此术语“链烷烃基级分”代表较长链或高支化异烷烃,环烷烃级分代表环烷烃。另外,根据来源和精制而定,矿物油具有不同比例的正烷烃、低支化度的异烷

烃、所谓的单甲基支化的链烷烃，以及具有杂原子，特别是具有 O、N 和/或 S 的化合物，它们提供极性性能。优选矿物油中的正烷烃比例低于 3 重量%，含 O、N 和/或 S 的化合物的比例低于 6 重量%。芳族物质和单甲基支化的链烷烃的比例通常分别在 0 到 30 重量%范围内。根据一个令人感兴趣的方面，矿物油主要包括通常具有多于 13 个碳原子，优选多于 18 个碳原子以及非常特别优选多于 20 个碳原子的环烷烃和链烷烃基烷烃。这些化合物的比例通常 ≥ 60 重量%，优选 ≥ 80 重量%，但不意由此进行限制。

借助常规方法，如尿素分离和硅胶液相色谱，对特别优选的矿物油进行的分析显示出例如下列成分，其中百分比数据基于各自所用矿物油的总重：

具有约 18 到 31 个碳原子的正烷烃：0.7-1.0%，

具有 18 到 31 个碳原子的低支化烷烃：1.0-8.0%，

具有 14 到 32 个碳原子的芳族物质 0.4-10.7%，

具有 20 到 32 个碳原子的异烷烃和环烷烃：60.7-82.4%，

极性化合物：0.1-0.8%，

损失：6.9-19.4%。

关于矿物油的分析以及具有不同组成的矿物油的列举的有价值的信息，可以在例如乌尔曼工业化学大全，CD-ROM 第 5 版，1997，关键词“润滑剂及相关产品”中发现。

合成油特别包括有机酯、有机醚如硅油，以及合成烃类，特别是聚烯烃。它们通常稍微比矿物油贵，但是它们在工作性能上具有优点。为了清楚说明，还意于参见 5 个 API 类别的基础油类型（API: American Petroleum Institute（美国石油协会）），在此这些基础油特别优选作为溶剂使用。

基于混合物总重，可以特别使用 1 到 99 重量%，优选 5 到 95 重量%，特别优选 5 到 60 重量%，非常特别优选 10 到 50 重量%的这些溶剂，而并不意于由此进行限制。

所制备的嵌段共聚物通常的分子量在 1000 到 1000000g/mol 范围内，优选在 $10 \cdot 10^3$ 到 $500 \cdot 10^3$ g/mol 范围内，特别优选在 $20 \cdot 10^3$ 到 $300 \cdot 10^3$ g/mol 范围内，而并不意于由此进行限制。这些数值涉及组合物中多分散性聚合物的重均分子量。

与常规自由基聚合反应方法相比，ATRP 或 RAFT 的特别的优点是，可以制

备具有窄分子量分布的聚合物。不意由此进行限制,本发明的聚合物具有由 M_w/M_n 所表示的多分散性在 1 到 12 范围内,优选在 1 到 4.5 范围内,特别优选在 1 到 3 范围内,非常特别优选在 1.05 到 2 范围内。

重均分子量 M_w 和数均分子量 M_n 可以通过已知方法,如通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定。

本发明的润滑剂组合物除了嵌段共聚物以外还包括基础油。

原则上任何保证足够的即使在升高温度下也不撕破的润滑膜的化合物都适合作为基础油。例如粘度可以用来测定该性能,例如对于 SAE 规格发动机油所确定的那样是固定的。适合于此的化合物特别包括天然油、矿物油和合成油及其混合物。

天然油是动物或植物油,例如蹄油或霍霍巴油。矿物油已经在前面作为溶剂详细描述过。鉴于其有利的价格,它们是特别有利的。合成油特别包括有机酯、合成烃类,特别是聚烯烃,其满足前述要求。它们通常稍比矿物油贵,但是鉴于其工作性能,它们具有优点。

这些基础油还可以作为混合物使用,并且多数情况下可以商购获得。

本发明的润滑剂特别适合作为润滑脂和润滑油,其特别包括发动机油、变速器油、涡轮机油、液压液体、泵油、热传递油、绝缘油、切割油和汽缸油。

除了所述成分以外,本发明的润滑剂组合物还可以包含一种或多种本领域公知的添加剂。

这些添加剂特别包括粘度指数改进剂、抗氧化剂、防老化剂、腐蚀抑制剂、洗涤剂、分散剂、EP 添加剂、消泡剂、摩擦减低剂、冻凝点降低剂、染料、气味物质和/或破乳剂。

在低的和高的温度下,添加剂导致有利的流动行为(粘度指数的改善),它们悬浮起固体(洗涤剂-分散剂行为),中和化酸性反应产物并且在汽缸表面形成保护膜(EP 添加剂,用于“极限压力”)。本领域技术人员可以在乌尔曼工业化学大全,CD-ROM 第五版,1998 年版中发现更多有价值信息。

所使用的添加剂用量取决于润滑剂的应用领域。然而通常,基础油比例为 25 到 90 重量%,优选为 50 到 75 重量%。本发明润滑剂中的摩擦减低性嵌段共聚物的比例优选在 0.01 到 50 重量%范围内,特别优选在 0.01 到 25 重量%范围内。然而还存在无需添加基础油的情况。例如,当选择的嵌段共聚物分子量如此之

低,以至于即使不添加基础油也可以具有良好的流动性,例如在低聚嵌段共聚物情况下,这时,本发明润滑剂中的摩擦减低性嵌段共聚物的比例也可以为 0.01 到 100 重量%。

以下将通过实施例和对比例详细说明本发明,而不意于将本发明限于这些实施例。

实施例 1 到 4

在配备有军刀式搅拌器、加热套 (pilz)、氮气导引管线、强力冷却器和滴液漏斗的圆底烧瓶中进行 RAFT 聚合反应试验。在此,将 608.0g 的 LIMA 混合物 (LIMA: 由甲基丙烯酸甲酯与 Sasol 的®LIAL 125 反应所得的长链甲基丙烯酸酯的混合物; C₁₂到 C₁₅脂肪醇)与 2.90g 的二硫代苯甲酸异丙苯基酯、1.22g 的 tBPO (过氧辛酸叔丁基酯)和 160g 的矿物油预先放入反应烧瓶中,通过添加干冰和导引入氮气而使之惰性化。接着,在搅拌条件下加热混合物至 85°C。

在反应约 5 小时之后,加入 32.0g 分散性单体。在 2.5 小时后,加入 0.64g 的 tBPO 并且在 85°C 下搅拌反应混合物过夜。获得透明、粘稠的聚合物油溶液。使用的分散性单体可以从表 1 中取得。

通过色谱分析方法,如尺寸排阻色谱 (SEC)、梯度高压液相色谱 (梯度 HPLC) 和二维液相色谱,研究 VI 改进剂的结构。所得结果列于表 1。

对比例 1 到 4 和 9

将 855.0g 的 LIMA 与 45.0g 的分散性单体以及 27.0g 的十二烷基硫醇 (DDM) 混合。将 11.1g 的该混合物与 100.0g 的矿物油一同装入具有 2 升搅拌装置的反应烧瓶中,该搅拌装置具有军刀式搅拌器、搅拌马达、冷却器、温度计、加料泵和惰性气体导管。惰化该装置并用油浴加热到 100°C。向剩余的单体混合物中掺入 1.78g 的 tBPO (过氧辛酸叔丁基酯)。当反应烧瓶已达到所要求的内部温度 100°C 后,加入 0.33g 的 tBPO,同时用泵开始加入单体。在上述温度下于 210 分钟内均匀地加入单体。在加料结束后 2 小时,再加入 1.80g 的 tBPO,并且继续在 100°C 下再搅拌 2 小时。得到上述聚合物在油中的透明、低粘稠性溶液。

获得透明、粘稠的聚合物油溶液。所使用的分散性单体可以从表 1 中取得。

通过色谱分析方法,如尺寸排阻色谱 (SEC)、梯度高压液相色谱 (梯度

HPLC) 和二维液相色谱, 研究 VI 改进剂的结构。所得结果列于表 1。

表 1: VI 改进剂的组成

	分散性单体	结构
实施例 1	DMAPMAM	嵌段共聚物
实施例 2	HEMA	嵌段共聚物
实施例 3	乙氧基化的甲基丙烯酸酯	嵌段共聚物
实施例 4	DMAEMA	嵌段共聚物
对比例 1	DMAPMAM	无规共聚物
对比例 2	HEMA	无规共聚物
对比例 3	乙氧基化的甲基丙烯酸酯	无规共聚物
对比例 4	DMAEMA	无规共聚物
对比例 9	无	均聚物

在表 1 中,

DMAPMAM: 表示 N-(3-二甲基氨丙基) 甲基丙烯酰胺

HEMA: 表示甲基丙烯酸-2-羟乙酯

乙氧基化的甲基丙烯酸酯: 表示可通过甲基丙烯酸甲酯与 Sasol 公司的
®Marlipal 0 13/120 进行酯交换反应而获得的甲基丙烯酸酯

DMAEMA: 表示甲基丙烯酸二甲基氨乙酯

实施例 5 到 8 和对比例 5 到 8、10 和 11

将不同的 VI 改进剂以一定用量溶解在 SN 150 链烷烃基基础油中, 使得获得可比较的按照 ASTM D 445 在 120°C 下的运动粘度。作为对比, 也以这样的方式将两种不含 VI 改进剂的基础油彼此混合, 使得同样获得相同的运动粘度。这样得到的组成概括在表 2 中。所用配方的特征粘度数据概括在表 3 中。

表 2: 润滑剂的组成和表征

	VI 改进剂	比例[重量%]	基础油比例 [重量%]
对比例 5	对比例 1	11.0	89.0
实施例 5	实施例 1	9.5	90.5
对比例 6	对比例 2	10.7	89.3
实施例 6	实施例 2	19.3	80.7
对比例 7	对比例 3	15.6	84.4
实施例 7	实施例 3	19.3	80.7
对比例 8	对比例 4	31.5	68.5
实施例 8	实施例 4	19.2	80.8
对比例 10	—	0	100
对比例 11	对比例 9	31.5	68.5

表 3

组分	KV120/mm ² /s ASTM D 445	KV100/mm ² /s ASTM D 445	KV40/mm ² /s ASTM D 445	VI
对比例 5	9.189	13.26	80.10	168
实施例 5	9.183	13.19	83.94	158
对比例 6	9.156	13.12	76.09	175
实施例 6	9.114	13.15	79.64	167
对比例 7	9.195	75.60	12.98	174
实施例 7	9.205	92.01	13.54	148
对比例 8	9.172	100.5	13.91	140
实施例 8	9.188	80.85	13.28	167
对比例 10	9.241	152.5	14.69	95
对比例 11	9.196	13.62	92.56	149

通过摩擦实验测定所得润滑油的性能。

在下列条件下,在微型牵引机(PCS 仪器)上进行摩擦实验:

表 4: MTM 摩擦试验的测量参数与条件

试验装置	PCS MTM 3
圆盘	钢, AISI 52100, 直径 = 40.0mm RMS = 25-30nm, 洛氏 C 硬度 = 63 弹性模量 = 207GPa
球	钢, AISI 52100, 直径 = 19.0mm RMS = 10-13nm, 洛氏 C 硬度 = 58-65 弹性模量 = 207GPa
速度	0.005m/s-2.5m/s
温度	120°C
滑动/滚动比率	50%
负荷	30N=0.93GPa 最大赫兹加压

作为摩擦实验的结果, 得到了斯氏 (Stribeck) 曲线 (摩擦系数作为滚动/滑动速度的函数), 其表示在图 1 到 4 中。

图 1 表示对比例 10 的链烷烃基基础油混合物的摩擦行为, 作为两个相对移动的表面的平均速度的函数。所得数据显示为贯穿 (durchgezogene) 的线。相比地, 对比例 11 的具有非分散性 VI 改进剂的润滑油的摩擦曲线虽然显示出绝对的稍稍减小的摩擦系数, 然而摩擦行为直到低速时也没有一点改进。所得数据以实心圆 (●) 表示。曲线的曲率在测量精度范围内几乎相同, 也就是说, 在不变地高速度下就已经获得了混合的和极限的摩擦区域。在含聚合物的配方情况下, 摩擦轨迹的绝对的下降在此是因为在润滑剂组合物中用一定比例 VI 改进剂 (对比例 9) 替换了基础油组分。

图 2 表示实施例 5、对比例 5 和对比例 11 的润滑剂混合物的斯氏曲线。实施例 5 的润滑剂混合物数据用空心正方形 (□) 表示, 对比例 5 和对比例 11 的润滑剂混合物的数据分别用实心正方形 (■) 或实心圆 (●) 表示。

图 2 显示, 含有实施例 1 所述 VI 改进剂的润滑剂从 0.4m/s 速度开始具有明显降低的摩擦值。斯氏曲线的摩擦轨迹在此远移到如此低的速度, 以至于在微型牵引机的测量可能性范围内直到 0.0056m/s 也没有观察到摩擦系数有显著的升高。在 0.4 到 0.04m/s 速度范围内, 随着速度下降, 摩擦系数甚至达到稍微下降。

图 3 显示了实施例 6、对比例 6 和对比例 11 的润滑剂混合物的斯氏曲线。实施例 6 的润滑剂混合物的数据用空心正方形 (□) 表示, 对比例 6 和对比例 11 的润滑剂混合物的数据分别用实心正方形 (■) 或实心圆 (●) 表示。

图 4 显示了实施例 7、对比例 7 和对比例 11 的润滑剂混合物的斯氏曲线。实施例 7 的润滑剂混合物的数据用空心正方形 (□) 表示, 对比例 7 和对比例 11 的润滑剂混合物的数据分别用实心正方形 (■) 或实心圆 (●) 表示。

图 5 显示了实施例 8、对比例 8 和对比例 11 的润滑剂混合物的斯氏曲线。实施例 8 的润滑剂混合物的数据用空心正方形 (□) 表示, 对比例 8 和对比例 11 的润滑剂混合物的数据分别用实心正方形 (■) 或实心圆 (●) 表示。

图 1:

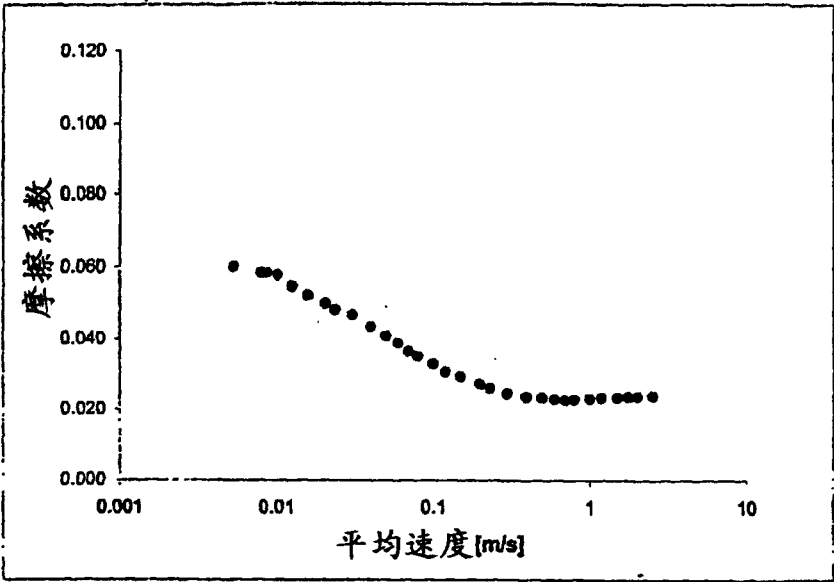
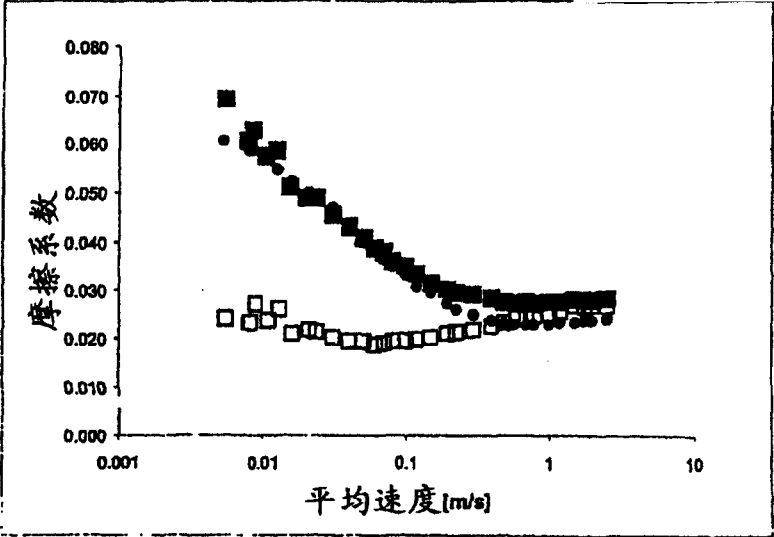
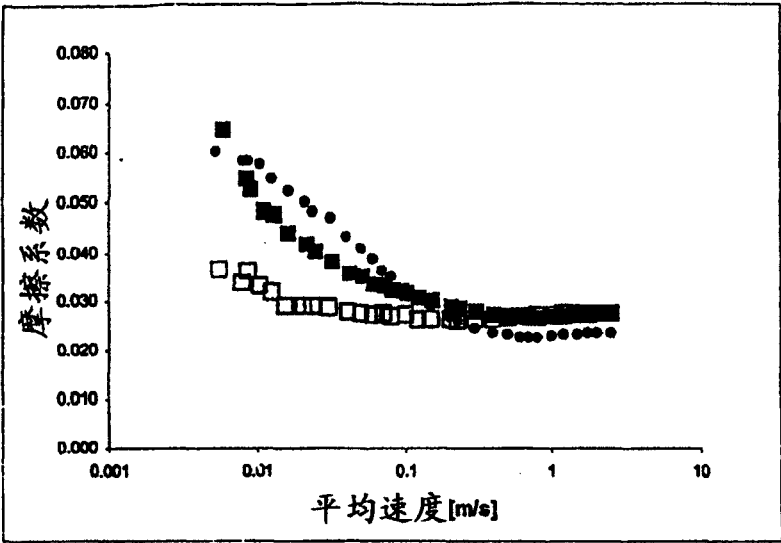


图 2:

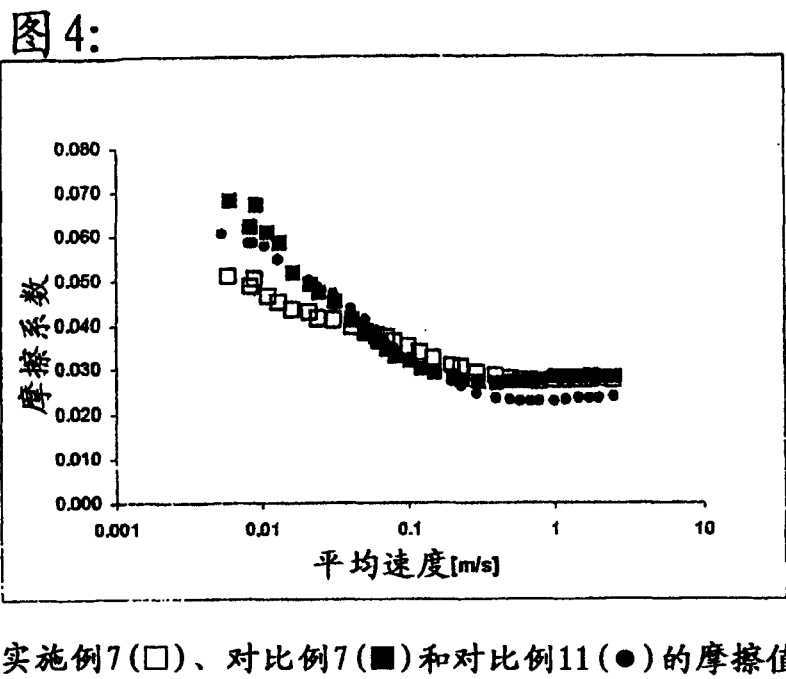


实施例5(□)、对比例5(■)和对比例11(●)的摩擦值

图 3:

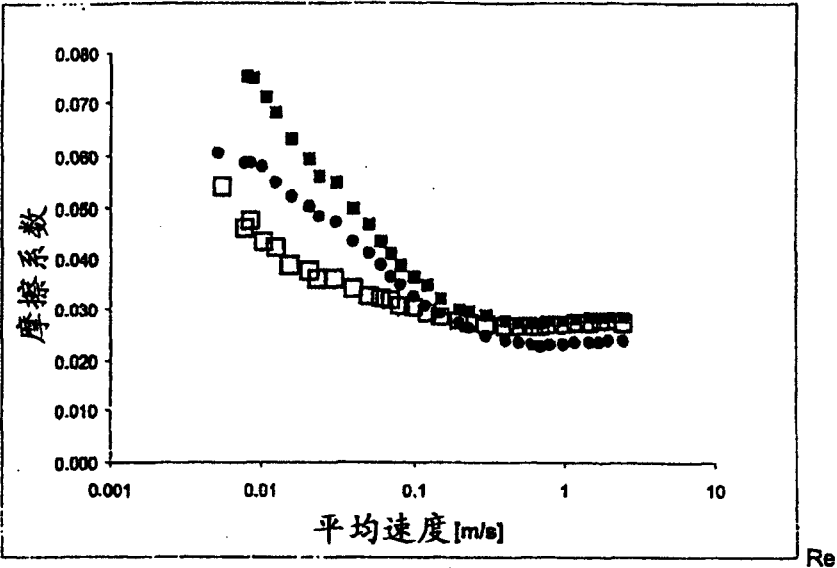


实施例6 (□)、对比例6 (■) 和对比例11 (●) 的摩擦值



实施例7(□)、对比例7(■)和对比例11(●)的摩擦值

图 5:



实施例8(□)、对比例8(■)和对比例11(●)的摩擦值