



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104884516 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 02

(21) 申请号 201380062917. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 12. 04

C08K 5/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

C08K 5/10(2006. 01)

13152974. 5 2013. 01. 29 EP

C08L 33/00(2006. 01)

61/749, 088 2013. 01. 04 US

F28F 13/00(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 06. 02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/075500 2013. 12. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2014/106556 EN 2014. 07. 10

(71) 申请人 赢创油品添加剂有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 R·桑德亚雅 R·高哈雷

T·司道赫 J·葛布哈德 I·米勒

A·S·罗斯

(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 11038

代理人 宓霞

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

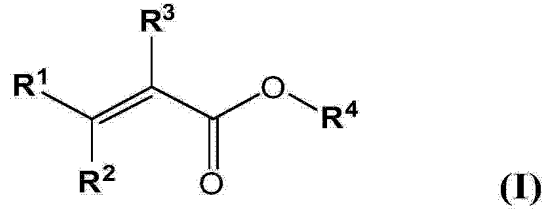
具有电绝缘性质的传热流体

(57) 摘要

本发明涉及液体组合物作为传热流体的用途,其特征在于所述液体组合物包含衍生自至少烯键式不饱和单体或烯键式不饱和单体的混合物的聚合物。所述液体组合物优选用作电气设备的传热流体。

1. 液体组合物作为传热流体的用途,其特征在于所述液体组合物包含衍生自至少烯键式不饱和单体或烯键式不饱和单体的混合物的聚合物。

2. 根据权利要求 1 的液体组合物的用途,其特征在于所述烯键式不饱和单体或烯键式不饱和单体的混合物是根据式 (I) 的化合物或根据式 (I) 的化合物的混合物



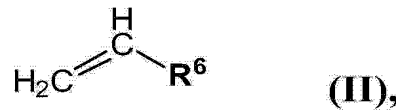
其中 R^1 和 R^2 独立地代表氢原子或式 $-\text{COOR}^5$ 的基团, R^3 代表氢原子或甲基, R^4 代表 C_1 至 C_{30} 烷基、 C_2 至 C_{30} 烯基、 C_2 至 C_{30} 炔基或 C_3 至 C_{30} 环烷基,且 R^5 代表氢原子或 C_1 至 C_{30} 烷基、 C_2 至 C_{30} 烯基或 C_2 至 C_{30} 炔基。

3. 根据权利要求 2 的液体组合物的用途,其特征在于 R^1 和 R^2 代表氢原子且 R^4 代表 C_1 至 C_{30} 烷基。

4. 根据权利要求 1 至 3 任一项的液体组合物的用途,其特征在于所述聚合物是共聚物,其至少衍生自

- a) 烯键式不饱和单体或烯键式不饱和单体的混合物,和
- b) 1-链烯或 1-链烯的混合物。

5. 根据权利要求 4 的液体组合物的用途,其特征在于所述 1-链烯或 1-链烯的混合物是根据式 (II) 的化合物或根据式 (II) 的化合物的混合物



其中 R^6 是 C_2 至 C_{32} 烷基。

6. 根据权利要求 1 至 5 任一项的液体组合物的用途,其特征在于所述液体组合物包含 10 至 100 重量%的所述聚合物。

7. 根据权利要求 1 至 6 任一项的液体组合物的用途,其特征在于所述液体组合物进一步包含选自以下的添加剂:抗氧化剂、抗磨添加剂、倾点下降剂、缓蚀剂、金属钝化剂或静电放电抑制剂、消泡剂、密封固定或密封相容剂或它们的混合物。

8. 根据权利要求 1 至 7 任一项的液体组合物的用途,其特征在于所述液体组合物包含少于 100 重量 ppm 的水。

9. 根据权利要求 1 至 8 任一项的液体组合物的用途,其特征在于所述液体组合物用作电气设备的传热流体。

10. 根据权利要求 9 的液体组合物的用途,其特征在于所述电气设备选自蓄电池、电动机、电力变压器、电力变换器、电容器、流体填充的传输线路、流体填充的电力电缆和计算机。

11. 根据权利要求 1 至 10 任一项的液体组合物的用途,其特征在于所述液体组合物具有至少 1.80kJ/kg/K 的根据 ASTM E 1269 在 40°C 下的比热容。

12. 根据权利要求 1 至 11 任一项的液体组合物的用途,其特征在于所述聚合物具有小

于 $100\text{mm}^2/\text{s}$ 的根据 ASTM D 445 在 100°C 下测得的运动粘度。

具有电绝缘性质的传热流体

技术领域

[0001] 本发明涉及包含烯键式不饱和单体的聚合物的液体组合物作为蓄电池系统或其中出于安全原因需要不导电流体的其它应用领域中的传热流体的用途。

背景技术

[0002] 近年来,能源短缺和环境问题对技术进步的影响巨大。环境意识的提高导致对所谓的绿色技术越来越感兴趣,尤其是在汽车工业中。对由可再生能源供应燃料的零排放车辆,如纯电动车(EV)、混合电动车(HEV)和燃料电池电动车的需求逐渐变得更显著并预计在未来20年会增长。此类车辆的能量提供和储存在具有高比能量密度的蓄电池中。各种蓄电池可供用于EV和HEV,如铅酸、锌/卤素、金属/空气、钠-β、镍金属氢化物(Ni-MH)和锂离子(Li-离子)。

[0003] 为了提高电动车的性能,需要具有高电流排放的大型蓄电池。由于尺寸和功率输出,这些大型蓄电池在高电流水平下的快速充放电循环过程中生成大量的热。因此,蓄电池必须通过冷却或散热来进行热管理以避免蓄电池故障并提高蓄电池的使用寿命。

[0004] 此外,蓄电池的性能依赖于温度。根据类型,蓄电池仅以特定温度范围表现最佳。因此,适当的热管理使得能够优化蓄电池性能。

[0005] 目前,使用基于空气和基于流体的冷却系统(Rao和Wang, Renewable Sustainable Energy Reviews 15(2011), 4554-4571)。但是,已经发现,基于空气的风扇冷却热管理系统较低效,尽管它们构造简单。基于液体的热管理系统目前更流行,因为它们提供高传热能力。

[0006] 已经为基于液体的热管理系统研究了各种类型的液体。US4,007,315(Varta Batterie AG, 1977)公开了采用浸在电解质中的冷却元件的多节蓄电池(multi-cell battery)冷却系统。US 3,834,945(Eltra Corp., 1973)例示了水冷工业蓄电池。

[0007] 水早就已知并流行用作冷却流体,因为其易得并具有高热容。为了扩大工作温度的范围,也已经报道了水与乙二醇或丙二醇的混合物(Salem和Urciuoli, "Power Module Cooling for Future Electric Vehicle Applications", Proceedings of the 25th US Army Science Conference 2006)。

[0008] 但是,由于蓄电池安全性对EV应用而言是一个关键问题且水基溶液导电,使用不导电(电绝缘)的传热流体至关重要。

[0009] 已经报道了不导电液体用于蓄电池的热管理。WO 2010/076451 A1(Renault, 2008)描述了一种使用制冷剂流体冷却EV或HEV中的蓄电池的装置,所述制冷剂流体也用于空调系统。WO 2011/113851 A1(Shell International Research, 2010)例示了使用润滑剂作为混合动力车的动能回收系统(Kinetic Energy Recovery System)中的蓄电池的冷却和/或电绝缘流体。特别地,WO 2011/113851A1公开了与市售热油相比具有高比热容的基于聚 α 烯烃(PAO)的合成润滑剂作为冷却流体的用途。

[0010] 电绝缘液也可用作其它电器中的热管理用的流体,包括但不限于,变压器油、重

型电机中的热油、用于静态蓄电池、计算机服务器、电线和电缆的冷却液。例如,若干现有技术文献描述了此类液体在计算机用冷却装置中的用途(参见例如 US 4,644,443、US 6,708,515、US 7,284,389)。

发明内容

[0011] 本发明因此旨在提供用作冷却流体,尤其是电气设备用的冷却流体的电绝缘液。该电绝缘液应具有高比热容,特别应适用于大功率蓄电池用的热管理系统。此外,该电绝缘液不应有毒或对环境有害。

[0012] 在本发明中,已经令人惊讶地发现,包含烯键式不饱和单体的聚合物的液体组合物可用作蓄电池和其它电气设备的导热管理流体。

[0013] 本发明因此涉及液体组合物作为传热流体的用途,其特征在于所述液体组合物包含衍生自至少烯键式不饱和单体或烯键式不饱和单体的混合物的聚合物。优选,该液体组合物用作电气设备的传热流体。

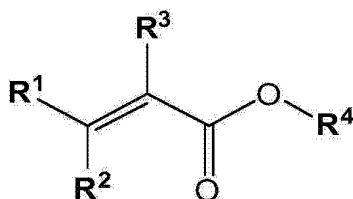
[0014] 本发明的液体组合物优选可作用于电气设备,如蓄电池、电动机、电力变压器、电力变换器、电容器、流体填充的传输线路、流体填充的电力电缆和计算机的传热流体。

[0015] 本发明的液体组合物具有高的比热容,即至少 1.80kJ/kg/K,更优选至少 1.9kJ/kg/K 的根据 ASTM E 1269 在 40°C 下测得的比热容。甚至更优选,该液体组合物具有至少 1.80kJ/kg/K,更优选至少 1.9kJ/kg/K 的根据 ASTM E 1269 在 20°C 至 100°C 之间,特别在 40°C、60°C 和 100°C 的温度下测得的比热容。

[0016] 本发明中所用的聚合物具有低粘度,优选小于 100mm²/s,更优选小于 25mm²/s,最优选小于 15mm²/s 的根据 ASTM D 445 在 100°C 下测得的运动粘度。

[0017] 在一个优选实施方案中,该烯键式不饱和单体是根据式 (I) 的化合物

[0018]



(I)

[0019] 其中 R¹和 R²独立地代表氢原子或式 -COOR⁵的基团, R³代表氢原子或甲基, R⁴代表 C₁至 C₃₀烷基、C₂至 C₃₀烯基、C₂至 C₃₀炔基或 C₃至 C₃₀环烷基,且 R⁵代表氢原子或 C₁至 C₃₀烷基、C₂至 C₃₀烯基或 C₂至 C₃₀炔基。

[0020] 在一个特别优选的实施方案中,R¹和 R²代表氢原子,R³代表氢原子或甲基,且 R⁴代表 C₁至 C₃₀烷基,优选 C₆至 C₁₈烷基,再更优选 C₁₀至 C₁₅烷基。

[0021] 在本发明的上下文中,这些优选化合物也被称作“C_n(甲基)丙烯酸的酯”或“C_n(甲基)丙烯酸酯”,是指其中 R¹和 R²代表氢原子、R³代表氢原子或甲基且 R⁴代表 C_n烷基的根据式 (I) 的化合物。

[0022] 在本发明的上下文中,术语“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸或甲基丙烯酸,或丙烯酸和甲基丙烯酸的混合物。相应地,术语“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,或丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的混合物。

[0023] 已经发现,如果 R^4 代表直链烷基、烯基或炔基,则可以进一步降低该聚合物组合物的粘度。因此 R^4 特别优选代表直链烷基、烯基或炔基。

[0024] 根据式 (I) 的化合物可基于它们的线性度表征。在本发明的上下文中,术语“线性度”是指相对于根据式 (I) 的 (甲基)丙烯酸酯的总重量计,具有直链烷基、烯基或炔基作为取代基 R^4 的根据式 (I) 的 (甲基)丙烯酸酯的量。优选,本发明的聚合物衍生自具有至少 30%,优选至少 70%,最优选 100%的线性度的根据式 (I) 的 (甲基)丙烯酸酯。这意味着相对于根据式 (I) 的 (甲基)丙烯酸酯的总重量计,至少 30 重量%,优选至少 70 重量%,最优选 100 重量%的根据式 (I) 的 (甲基)丙烯酸酯具有直链烷基、烯基或炔基作为取代基 R^4 。

[0025] 式 (I) 的化合物的非限制性实例包括 (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、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸 2-丙炔酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸乙烯酯、二甲基富马酸酯和马来酸酯。

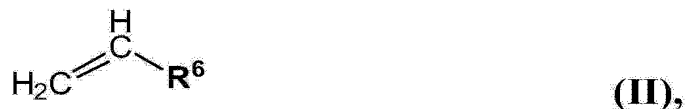
[0026] 式 (I) 的化合物的另外的非限制性实例包括 (甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸 2-叔丁基庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸 3-异丙基-庚酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸 5-甲基十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸 5-甲基十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸油基酯、(甲基)丙烯酸 3-乙基环己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸冰片酯和相应的富马酸酯和马来酸酯。

[0027] 式 (I) 的化合物的另外的非限制性实例包括 (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)丙烯酸十六烷基二十烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基二十烷基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基三十四烷基酯、2,4,5-三-叔丁基-3-乙基-环己基-(甲基)丙烯酸酯、2,3,4,5-四-叔丁基环己基-(甲基)丙烯酸酯,和相应的富马酸酯和马来酸酯。

[0028] 在本发明的另一优选实施方案中,所述聚合物是衍生自至少 a) 烯键式不饱和单体或烯键式不饱和单体的混合物,和 b) 1-链烯或 1-链烯的混合物的共聚物。这种共聚物具有特别低的粘度。

[0029] 该 1-链烯优选是式 (II) 的化合物

[0030]



[0031] 其中 R^6 是 C_2 至 C_{32} 烷基。

[0032] R^6 优选是 C_6 至 C_{20} 烷基,更优选 C_6 至 C_{12} 烷基。

[0033] 式 (II) 的化合物的非限制性实例包括 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-十九碳烯、1-二十碳烯、1-二十一碳烯、1-二十二碳烯、1-二十三碳烯、1-二十四碳烯、1-二十五碳烯、1-二十六碳烯、1-二十七碳烯、1-二十八碳烯、1-二十九碳烯、1-三十碳烯、1-三十一碳烯、1-三十二碳烯。

[0034] 式 (II) 的化合物的尤其优选的实例是 1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯和 1-十四碳烯。

[0035] 在一个特别优选的实施方案中, 1-链烯选自 1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯和 1-十四碳烯或其混合物, 烯键式不饱和单体是 C_{10} 至 C_{18} (甲基) 丙烯酸酯, 且该聚合物具有小于 $25\text{mm}^2/\text{s}$ 的根据 ASTM D 445 在 100°C 下的运动粘度。

[0036] 该液体组合物可包含 10 至 100 重量%的所述聚合物, 优选 50 至 100 重量%, 最优选 80 至 100 重量%。

[0037] 本发明的液体组合物可进一步包含选自抗氧化剂、抗磨添加剂、倾点下降剂、缓蚀剂、金属钝化剂、静电放电抑制剂、消泡剂、密封固定或密封相容剂或其混合物的添加剂。

[0038] 优选, 该液体组合物进一步包含抗氧化剂。该液体组合物可包含 0.08 至 3 重量%的抗氧化剂, 优选 0.08 至 1 重量%, 更优选 0.08 至 0.4 重量%。

[0039] 抗氧化剂的非限制性实例包括空间位阻酚类或胺抗氧化剂, 例如萘酚、空间位阻一元、二元和三元酚、空间位阻双核、三核和多核酚、烷基化或苯乙烯化二苯胺或紫罗兰醇衍生的位阻酚。

[0040] 空间位阻酚类抗氧化剂的非限制性实例包括 2,6-二-叔丁基酚、二-叔丁基化羟基甲苯、亚甲基-4,4'-双-(2,6-叔丁基酚)、2,2'-亚甲基双-(4,6-二-叔丁基酚)、1,6-六亚甲基-双-(3,5-二-叔丁基-羟基氢化肉桂酸酯)、((3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基)甲基)硫代)乙酸、 C_{10} - C_{14} 异烷基酯、3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸、 C_7 - C_9 烷基酯、四-(3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)-丙酰氧基甲基)甲烷、硫代二亚乙基双(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)、3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸十八烷基酯和 2,5-二-叔丁基氢醌。

[0041] 胺抗氧化剂的非限制性实例包括芳胺抗氧化剂, 例如 N,N' -二-异丙基-对苯二胺、 N,N' -二-仲丁基-对苯二胺、 N,N' -双(1,4-二甲基-戊基)-对苯二胺、 N,N' -双(1-乙基-3-甲基-戊基)-对苯二胺、 N,N' -双(1-甲基-庚基)-对苯二胺、 N,N' -二环己基-对苯二胺、 N,N' -二苯基-对苯二胺、 N,N' -二(萘基-2)-对苯二胺、 N -异丙基- N' -苯基-对苯二胺、 N -(1,3-二甲基丁基)- N' -苯基-对苯二胺、 N -(1-甲基庚基)- N' -苯基-对苯二胺、 N' -环己基- N' -苯基-对苯二胺、4-(对甲苯-磺酰氨基)二苯胺、 N,N' -二甲基- N,N' -二-仲丁基-对苯二胺、二苯胺、 N -烯丙基二苯胺、4-异丙氧基-二苯胺、 N -苯基-1-萘基胺、 N -苯基-2-萘基胺、辛基化二苯胺, 例如对, 对'-二-叔辛基二苯胺、4-正丁基氨基酚、4-丁酰氨基酚、4-壬酰氨基酚、4-十二烷酰氨基酚、4-十八烷酰氨基酚、二(4-甲氧基苯基)胺、2,6-二-叔丁基-4-二甲基-氨基甲基酚、2,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯甲烷、 N,N,N',N' -四甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷、1,2-二(苯基氨基)乙烷、1,2-二[(2-甲基苯基)氨基]乙烷、1,3-二-(苯基氨基)丙烷、(邻甲苯基)双胍、二[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺、叔辛基化 N -苯基-1-萘基胺、单-和二烷基化叔

丁基-叔辛基二苯胺的混合物、2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪、吩噻嗪、N-叔辛基化吩噻嗪、3,7-二-叔辛基吩噻嗪。

[0042] 该液体组合物应含有少于 100 重量 ppm 的水, 优选少于 60 重量 ppm, 最优选少于 50 重量 ppm。

[0043] 本发明的聚合物可通过包含下列步骤的方法制备:

[0044] a) 制备一种反应混合物, 其包含作为组分 A), 烯键式不饱和单体或烯键式不饱和单体的混合物;

[0045] b) 将 Co(II) 配合物添加到所述反应混合物中;

[0046] c) 加入自由基引发剂; 和

[0047] d) 使所述反应混合物反应以获得所述聚合物组合物。

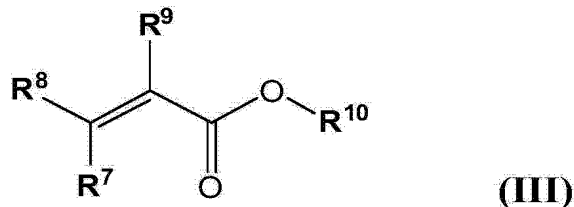
[0048] 该反应混合物可任选进一步包含 1-链烯或 1-链烯的混合物作为组分 B)。在这种情况下, 步骤 a) 中制成的反应混合物优选包含相对于组分 A) 和 B) 的总重量计的至少 50 重量%的组分 A)。步骤 a) 中制成的反应混合物还优选包含相对于组分 A) 和 B) 的总重量计的至少 10 重量%的组分 B)。最优选, 步骤 a) 中制成的反应混合物包含相对于组分 A) 和 B) 的总重量计的 50 至 90 重量%的组分 A) 和 10 至 50 重量%的组分 B)。

[0049] 如果该反应混合物还包含 1-链烯, 则该方法任选进一步包含在步骤 d) 后的蒸馏出残留 1-链烯的附加步骤。

[0050] 优选地, 组分 A) 是一种混合物, 其包含

[0051] 作为组分 A1), 根据式 (III) 的化合物或根据式 (III) 的化合物的混合物

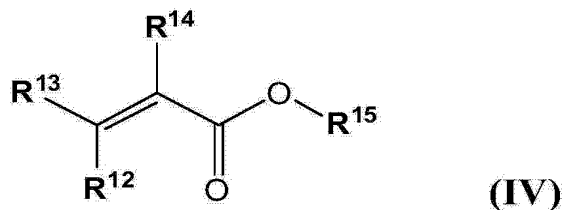
[0052]



[0053] 其中 R^7 和 R^8 独立地代表氢原子或式 $-COOR^{11}$ 的基团, R^9 代表氢原子或甲基, R^{10} 代表 C_1 至 C_5 烷基、 C_2 至 C_5 烯基、 C_2 至 C_5 炔基或 C_3 至 C_5 环烷基, 且 R^{11} 代表氢原子或 C_1 至 C_5 烷基、 C_2 至 C_5 烯基或 C_2 至 C_5 炔基;

[0054] 作为组分 A2), 根据式 (IV) 的化合物或根据式 (IV) 的化合物的混合物

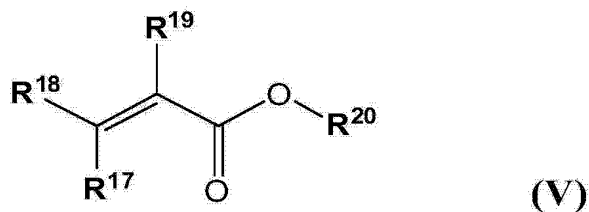
[0055]



[0056] 其中 R^{12} 和 R^{13} 独立地代表氢原子或式 $-COOR^{16}$ 的基团, R^{14} 代表氢原子或甲基, R^{15} 代表 C_6 至 C_{15} 烷基、烯基或炔基或 C_6 至 C_{15} 环烷基, 且 R^{16} 代表氢原子或 C_6 至 C_{15} 烷基、烯基或炔基; 和

[0057] 作为组分 A3), 根据式 (V) 的化合物或根据式 (V) 的化合物的混合物

[0058]



[0059] 其中 R¹⁷和 R¹⁸独立地代表氢原子或式 -COOR²¹的基团, R¹⁹代表氢原子或甲基, R²⁰代表 C₁₆至 C₃₀烷基、烯基或炔基或 C₁₆至 C₃₀环烷基, 且 R²¹代表氢原子或 C₁₆至 C₃₀烷基、烯基或炔基。

[0060] 优选, 组分 A) 包含

[0061] 相对于组分 A) 的总重量计的 0 至 15 重量%的组分 A1),

[0062] 相对于组分 A) 的总重量计的 50 至 100 重量%的组分 A2), 和

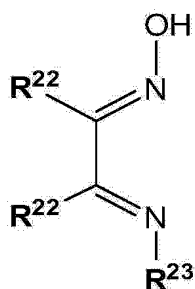
[0063] 相对于组分 A) 的总重量计的 0 至 50 重量%的组分 A3),

[0064] 其中组分 A1) 至 A3) 的量合计为相对于组分 A) 的总重量计的 100 重量%。

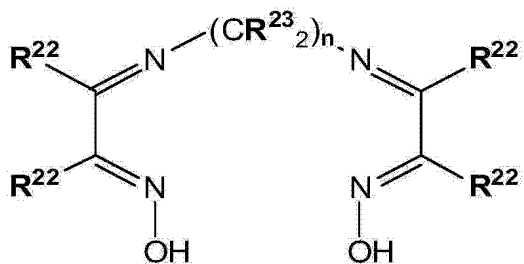
[0065] 通过添加 Co(II) 配合物, 可以制造粘度极低的聚合物组合物。为了实现低粘度, 以 Co(II) 配合物的形式添加到反应混合物中的 Co(II) 的量优选为相对于组分 A) 的总重量计, 或如果存在组分 B), 相对于组分 A) 和 B) 的总重量计的至少 30 重量 ppm 的 Co(II), 更优选至少 50 重量 ppm, 最优选 50 至 100 重量 ppm。

[0066] 本发明的 Co(II) 配合物的合适实例包括包含 Co(II) 和根据式 (VI) 至 (XI) 的配体中至少一种配体的配合物

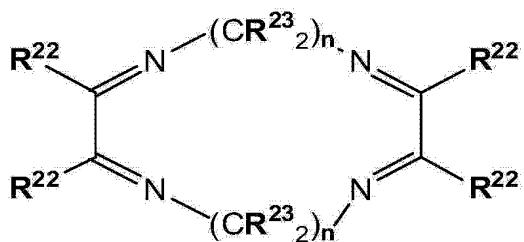
[0067]



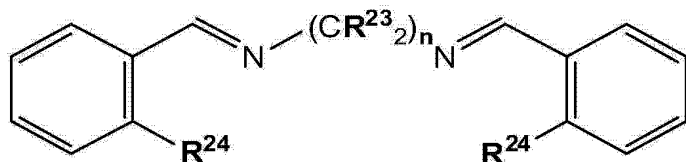
(VI),



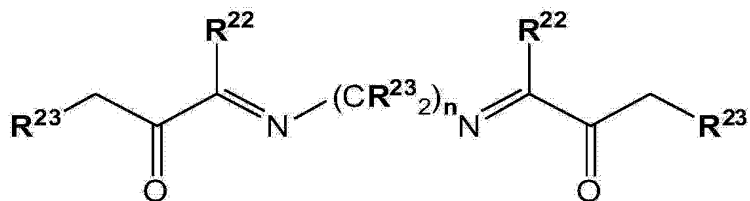
(VII),



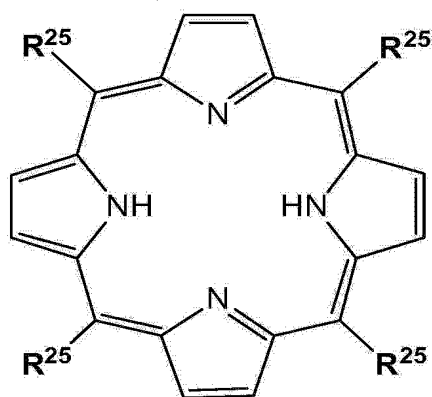
(VIII),



(IX),



(X),



(XI),

[0068] 其中各 R^{22} 独立地代表苯基或 C_1 至 C_{12} 烷基, 或相邻碳原子上的两个 R^{22} 一起代表 C_5 至 C_8 亚烷基; 各 R^{23} 独立地代表氢原子或 C_1 至 C_{12} 烷基; 各 R^{24} 独立地代表羟基或氨基; 各 R^{25} 独立地代表氢原子、 C_1 至 C_{12} 烷基、苯基、羟基苯基或 C_1 至 C_4 烷氧基苯基; 且各 n 代表

整数 2 或 3。

[0069] 在一个特别优选的实施方案中,Co(II) 配合物包含 Co(II) 和式 (XI) 的配体。更优选,Co(II) 配合物是 5, 10, 15, 20- 四苯基 - 卟吩 Co(II)。

[0070] 本发明的方法中所用的自由基引发剂可以是适用于自由基聚合反应的任何自由基引发剂。此类自由基引发剂是本领域中公知的。偶氮化合物是特别优选的自由基引发剂。

[0071] 添加到反应混合物中的自由基引发剂的总量为相对于组分 A) 的总重量计,或如果存在组分 B),则相对于组分 A) 和 B) 的总重量计的至少 0.05 重量%,优选为 0.1 至 3.5 重量%。已经令人惊讶地发现,通过改变引发剂的量,可以制造具有不同粘度和不同倾点的聚合物组合物。为了实现特别低的粘度,添加到反应混合物中的引发剂的总量优选为相对于组分 A) 的总重量计,或如果存在组分 B),则相对于组分 A) 和 B) 的总重量计的 0.1 至 1.75 重量%。

[0072] 自由基引发剂可以逐步添加到反应混合物中以确保自由基引发剂在长的聚合时间期间不太快耗尽。例如,将第一剂量自由基引发剂添加到反应混合物中以引发聚合反应,然后使该反应进行一定时间,然后加入另一剂量引发剂,以此类推。但是,所有步骤中添加的总量不应超过上文提到的自由基引发剂的优选总量。不同剂量的自由基引发剂的添加之间的时间间隔可以为 10 分钟至 5 小时,优选 30 至 120 分钟。

[0073] 合适的自由基引发剂的实例包括偶氮化合物,如偶氮二异丁腈 (AIBN)、2, 2' - 偶氮双 (2- 甲基丁腈) 和 1, 1- 偶氮双环己烷甲腈;过氧化物,如过氧化甲乙酮、过氧化乙酰丙酮、过氧化二月桂酰、过 -2- 乙基己酸叔丁酯、酮过氧化物、过辛酸叔丁酯、过氧化甲基异丁基酮、过氧化环己酮、过氧化二苯甲酰、过氧苯甲酸叔丁酯、过氧异丙基碳酸叔丁酯、2, 5- 双 (2- 乙基己酰基过氧基) -2, 5- 二甲基己烷、过氧 -2- 乙基己酸叔丁酯、过氧 -3, 5, 5- 三甲基己酸叔丁酯、过氧化二异丙苯、1, 1- 双 (叔丁基过氧基) 环己烷、1, 1- 双 (叔丁基过氧基) -3, 3, 5- 三甲基环己烷、过氧化氢异丙 苯、氢过氧化叔丁基和过氧二碳酸双 (4- 叔丁基环己酯);和上述化合物的混合物。

[0074] 该反应混合物可以在步骤 d) 中在标准环境压力、减压或升高的压力下反应。反应温度可以为 -20°C 至 200°C,优选 50°C 至 150°C,更优选 80°C 至 130°C。

[0075] 在一个优选实施方案中,步骤 c) 中的自由基引发剂的添加和步骤 d) 中的反应在惰性气氛中进行以防止自由基引发剂降解。优选使用氮气作为惰性气体。

[0076] 可以在步骤 d) 中使该反应进行最多 12 小时,优选最多 6 小时,更优选 10 分钟至 6 小时。

具体实施方式

[0077] 实施例

[0078] 在下列实施例中,PAO 8 是具有 8mm²/s 的根据 ASTM D 445 在 100°C 下测得的运动粘度的聚 α 烯烃。PAO 40 是具有 40mm²/s 的根据 ASTM D 445 在 100°C 下测得的运动粘度的聚 α 烯烃。

[0079] 甲基丙烯酸异癸酯 (IDMA) 是由 98.7 重量% C₁₀甲基丙烯酸酯、0.8 重量% C₁₂甲基丙烯酸酯和 0.5 重量% C₁₄甲基丙烯酸酯组成的混合物。IDMA 的线性度为 0%。

[0080] 得自 **LIAL**[®] 125 醇的甲基丙烯酸酯 (LIMA) 是由 24.3 重量% C₁₂甲基丙烯酸酯、

29.4 重量% C₁₃甲基丙烯酸酯、28.4 重量% C₁₄甲基丙烯酸酯和 17.9 重量% C₁₅甲基丙烯酸酯组成的混合物。LIMA 的线性度为 40%。

[0081] 甲基丙烯酸月桂酯 (LMA) 是由 72.2 重量% C₁₂甲基丙烯酸酯和 27.8 重量% C₁₄甲基丙烯酸酯组成的混合物。LIAL 的线性度为 100%。

[0082] 甲基丙烯酸十八烷基酯 (SMA) 是由 29.3 重量% C₁₆甲基丙烯酸酯、69.8 重量% C₁₈甲基丙烯酸酯和 0.8 重量% C₂₀甲基丙烯酸酯组成的混合物。SMA 的线性度为 100%。

[0083] 实施例 1

[0084] 在 2 升釜中,用 279 克 1-癸烯稀释含有 365.7 克 SMA 和 297.8 克 IDMA 的单体混合物。向这种混合物中加入 90 克在四氢呋喃中的 1 重量% 5, 10, 15, 20-四苯基卟吩钴 (II) 溶液。将该混合物脱气并加热至 120℃。在此温度下,每 30 分钟引入 4.4 克 2, 2-双(叔丁基过氧基)丁烷,总共 6 次。在该反应的放热后,反应温度升至 140℃。在最后一次引入引发剂后,将该混合物搅拌另外 1 小时。此后,将 tonsil(5%) 添加到该混合物中。借助 tonsil,该浑浊的棕色产物经 K250Seitz 过滤器过滤,接着在 150℃下旋转真空蒸发以除去剩余 1-癸烯。过滤步骤重复两次直至产物不再浑浊(澄清,橙色)。

[0085] 通过 HPLC 测得的产物中的 1-癸烯残留浓度为 0.02%。通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 评估的该聚合物的数均分子量 (M_n) 为 1300g/mol。多分散性指数为 1.35。根据 ASTM D 445 在 100℃下的运动粘度为 12.1mm²/s。

[0086] 实施例 2(对比例)

[0087] 通过共混 71% PAO 和 29% PAO 40 以达到 12mm²/s 的根据 ASTM D 445 在 100℃下的目标运动粘度,而制备实施例 2。根据 ASTM D 445 在 100℃下测得的运动粘度为 12.3mm²/s。

[0088] 实施例 3

[0089] 如实施例 1 那样制备实施例 3,只是使用 672.1 克 LMA 和 288.1 克 1-癸烯作为单体。

[0090] 通过 HPLC 测得的产物中的 1-癸烯残留浓度为 0.32%。通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 评估的该聚合物的数均分子量 (M_n) 为 1480g/mol。多分散性指数为 1.41。根据 ASTM D 445 在 100℃下的运动粘度为 12.7mm²/s。

[0091] 实施例 4(对比例)

[0092] 通过共混 68% PAO 8 和 32% PAO 40 以达到 13mm²/s 的根据 ASTM D 445 在 100℃下的目标运动粘度,而制备实施例 4。根据 ASTM D 445 在 100℃下测得的运动粘度为 12.9mm²/s。

[0093] 实施例 5

[0094] 如实施例 1 那样制备实施例 5,只是使用 372.8 克 LIMA、303.6 克 IDMA 和 284.4 克 1-癸烯作为单体。

[0095] 通过 HPLC 测得的产物中的 1-癸烯残留浓度为 0.02%。通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 评估的该聚合物的数均分子量 (M_n) 为 1250g/mol。多分散性指数为 1.43。根据 ASTM D 445 在 100℃下的运动粘度为 13.8mm²/s。

[0096] 实施例 6(对比例)

[0097] 通过共混 62% PAO 8 和 38% PAO 40 以达到 14mm²/s 的根据 ASTM D 445 在 100℃下

的目标运动粘度,而制备实施例6。根据 ASTM D 445 在 100℃ 下测得的运动粘度为 14.2mm²/s。

[0098] 热容和电导率的测量

[0099] 如 ASTM D2624 中所述使用用于油基流体的电导率分析仪 MLA900 获得电导率值。由差示扫描量热法 (DSC) 分析得出热容评估。在带有穿孔盖子的铝盘中在惰性氮气下进行 DSC 分析。将样品以 5K/min 的加热速率从 0 加热到 120℃。根据 ASTM E1269-11 中的描述评估在各种温度下的热容测定。

[0100] 表 1 概括实施例 1 至 6 的运动粘度、热容和电导率。本发明的润滑组合物 (实施例 1、3 和 5) 与具有类似运动粘度的 PAO 基组合物 (实施例 2、4 和 6) 的直接比较证实,本发明的组合物具有在 20 至 100℃ 的温度下比具有类似运动粘度的 PAO 基组合物高的热容。

[0101] 表 1: 实施例 1 至 6 的性质。

[0102]

性质	测量温度 [°C]	1	2	3	4	5	6
运动粘度 [mm ² /s]	100	12.1	12.3	12.7	12.9	13.8	14.2
热容 [kJ/kg/K]	20	2.01	1.92	1.92	1.73	1.90	1.73
	40	2.08	1.98	1.97	1.77	1.96	1.79
	60	2.15	2.06	1.95	1.83	2.04	1.86
	100	2.24	2.25	2.14	2.00	2.19	2.04
电导率 [pS/m]	20	20	<1	25	<1	4	<1