



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107540784 B

(45) 授权公告日 2021.02.09

(21) 申请号 201710505564.4

(22) 申请日 2017.06.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107540784 A

(43) 申请公布日 2018.01.05

(66) 本国优先权数据
201610490600.X 2016.06.28 CN

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号
专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院

(72) 发明人 张耀 段庆华 魏克成 刘依农
孙洪伟

(51) Int.Cl.

C08F 220/18 (2006.01)

C10M 145/14 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105524209 A, 2016.04.27

CN 1244540 A, 2000.02.16

CN 101535355 A, 2009.09.16

审查员 宋甜甜

权利要求书8页 说明书32页 附图1页

(54) 发明名称

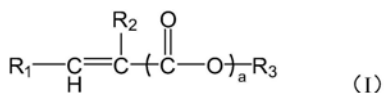
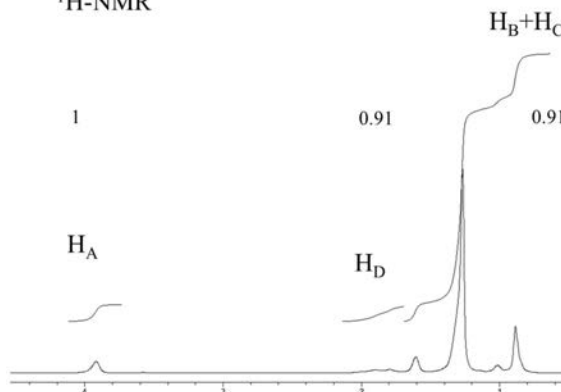
一种梯度共聚物、其制造方法及其应用

(57) 摘要

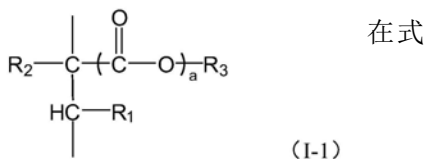
本发明公开了一种梯度共聚物、其制造方法及其应用。所述梯度共聚物包含n种聚合物组分或者由所述n种聚合物组分构成。所述n种聚合物组分各自独立地代表式(I)所示单体的加成聚合物和/或其混合物,或者所述n种聚合物组分各自独立地包含一种或多种式(I-1)所示的结构单元或基本上由一种或多种式(I-1)所示的结构单元构成。符号n代表闭区间[5,∞]内的一个整数。设第i种聚合物组分的核磁共振法侧链平均碳原子数为X_i,符号i代表从1至n的任意整数,关系式X₁<X₂<...<X_{n-1}<X_n成立。所述梯度共聚物能够表现出优异的润滑油降凝效力或者广泛的基础油降

书。

¹H-NMR

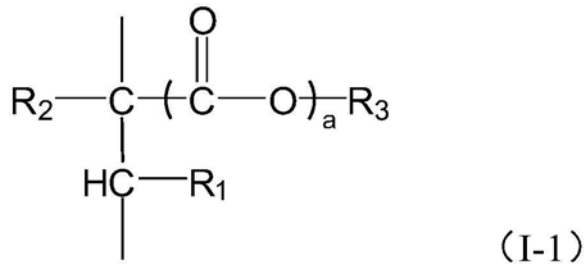
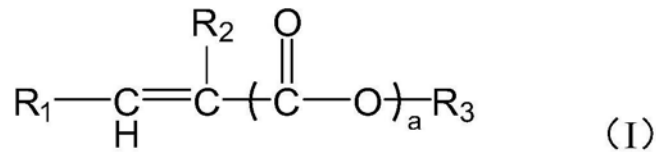


凝适应性。



(I) 或者式 (I-1) 中, 各基团和数值的定义同说明

1. 一种梯度共聚物, 包含n种聚合物组分或者由所述n种聚合物组分构成, 其中所述n种聚合物组分各自独立地代表式(I)所示单体的加成聚合物和/或其混合物, 或者所述n种聚合物组分各自独立地包含一种或多种式(I-1)所示的结构单元或基本上由一种或多种式(I-1)所示的结构单元构成, 符号n代表闭区间[5, ∞]内的一个整数,



在式(I)或者式(I-1)中,

基团R₁代表H或者 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—O—R}'$,

基团R₂代表H或者C₁₋₄直链或支链烷基,

符号a代表0或者1,

基团R'代表H或者基团R₃,

基团R₃代表C_{1-C30}直链或支链烷基,

设第i种聚合物组分的核磁共振法侧链平均碳原子数为X_i, 符号i代表从1至n的任意整数, 以下关系式成立,

$$X_1 < X_2 < \cdots < X_{n-1} < X_n \quad (\text{II}),$$

设第i种聚合物组分占所述n种聚合物组分总重量的重量百分比为Y_i, 符号i代表从1至n的任意整数, 以下关系式成立,

$$Y_1 < Y_2 < \cdots < Y_j > \cdots > Y_{n-1} > Y_n \quad (\text{III})$$

在式(III)中, 符号j代表闭区间[(n+1)/4, 3(n+1)/4]内的一个整数, 且Y₁+Y₂+⋯+Y_j+⋯+Y_{n-1}+Y_n=100%。

2. 根据权利要求1所述的梯度共聚物, 其特征在于, 所述n种聚合物组分各自独立地代表式(I)所示单体的自由基加成聚合物和/或其混合物; 符号n代表闭区间[8, ∞]内的一个整数; 基团R₁代表H; 基团R₂代表H或者甲基; 符号a代表1; 基团R'代表基团R₃; 基团R₃代表C_{6-C24}直链或支链烷基; 从X₁至X_n逐渐增大。

3. 根据权利要求1所述的梯度共聚物, 其特征在于, 符号n所代表的整数的上限是20000、10000、5000、1000、500、200、100或者50; 基团R₃代表C_{6-C20}直链烷基; 从X₁至X_n线性增大。

4. 根据权利要求1所述的梯度共聚物, 其特征在于, 符号j代表闭区间[(n+1)/3, 2(n+1)/3]内的一个整数; 从Y₁至Y_j逐渐增大, 或者从Y_j至Y_n逐渐降低。

5. 根据权利要求1所述的梯度共聚物,其特征在於,符号j代表闭区间 $[2(n+1)/5, 3(n+1)/5]$ 内的一个整数;从 Y_1 至 Y_j 线性增大,或者从 Y_j 至 Y_n 线性降低。

6. 根据权利要求1所述的梯度共聚物,其特征在於, Y_i 与 X_i 满足以下关系式,

$$Y_i = f(X_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{(X_i-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{IV})$$

在式(IV)中,符号 μ 代表开区间(12.5, 14.2)内的任意一个数值,符号 σ 代表开区间(0.5, 2)内的任意一个数值。

7. 根据权利要求6所述的梯度共聚物,其特征在於,符号 μ 代表开区间(12.6, 13.8)内的任意一个数值。

8. 根据前述权利要求1所述的梯度共聚物,其中所述梯度共聚物的核磁共振法侧链平均碳原子数为从5至20,或者所述n种聚合物组分或者所述梯度共聚物的数均分子量 M_n 各自独立地为从1万至100万,或者所述n种聚合物组分或者所述梯度共聚物的分子量分布 M_w/M_n 各自独立地为从1.8至3.5。

9. 根据前述权利要求1所述的梯度共聚物,其中所述梯度共聚物的核磁共振法侧链平均碳原子数为从11.5至17,或者所述n种聚合物组分或者所述梯度共聚物的数均分子量 M_n 各自独立地为从1万至50万,或者所述n种聚合物组分或者所述梯度共聚物的分子量分布 M_w/M_n 各自独立地为从1.9至3.3。

10. 根据前述权利要求1所述的梯度共聚物,其中所述梯度共聚物的核磁共振法侧链平均碳原子数为从11.5至16.2,或者所述n种聚合物组分或者所述梯度共聚物的数均分子量 M_n 各自独立地为从1万至10万。

11. 根据前述权利要求1所述的梯度共聚物,其中所述梯度共聚物的核磁共振法侧链平均碳原子数为从12.2至15.7。

12. 根据前述权利要求1所述的梯度共聚物,其中所述梯度共聚物的核磁共振法侧链平均碳原子数为从12.2至15.5。

13. 根据前述权利要求1所述的梯度共聚物,其中所述式(I)所示的单体选自(甲基)丙烯酸 C_6 直链烷基酯、(甲基)丙烯酸 C_8 直链烷基酯、(甲基)丙烯酸 C_{10} 直链烷基酯、(甲基)丙烯酸 C_{12} 直链烷基酯、(甲基)丙烯酸 C_{14} 直链烷基酯、(甲基)丙烯酸 C_{16} 直链烷基酯、(甲基)丙烯酸 C_{18} 直链烷基酯和(甲基)丙烯酸 C_{20} 直链烷基酯中的一种或多种。

14. 根据前述权利要求1所述的梯度共聚物,以摩尔为计,其中基团 R_3 代表 C_{10} - C_{18} 直链或支链烷基的所述一种或多种式(I-1)所示的结构单元占构成每种所述n种聚合物组分的全部结构单元的比例为从40%至95%。

15. 根据前述权利要求1所述的梯度共聚物,以摩尔为计,其中基团 R_3 代表 C_{10} - C_{18} 直链或支链烷基的所述一种或多种式(I-1)所示的结构单元占构成每种所述n种聚合物组分的全部结构单元的比例为从55%至95%。

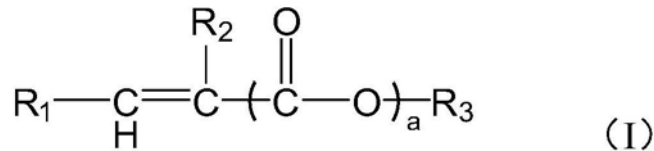
16. 根据前述权利要求1所述的梯度共聚物,其中所述 X_1 代表闭区间[6.5, 12.5]内的任意一个数值,或者所述 X_n 代表闭区间[13.8, 19.5]内的任意一个数值。

17. 根据前述权利要求1所述的梯度共聚物,其中所述 X_1 代表闭区间[7.8, 12.0]内的任意一个数值,或者所述 X_n 代表闭区间[14.5, 18.2]内的任意一个数值。

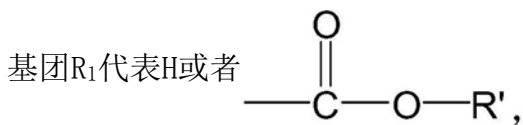
18. 根据前述权利要求1所述的梯度共聚物,其中所述 Y_j 为从20%至75%,或者所述 Y_1 或 Y_n 为从0.01%至20%。

19. 根据前述权利要求1所述的梯度共聚物,其中所述 Y_j 为从25%至65%,或者所述 Y_1 或 Y_n 为从0.1%至10%。

20. 一种梯度共聚物的制造方法,包括向聚合反应体系中添加至少两种单体,使所述至少两种单体发生加成共聚反应的步骤,其中所述至少两种单体各自独立地代表式(I)所示的化合物和/或式(I)所示的化合物的混合物,



在式(I)中,



基团 R_2 代表H或者 C_{1-4} 直链或支链烷基,

符号 a 代表0或者1,

基团 R' 代表H或者基团 R_3 ,

基团 R_3 代表 C_1-C_{30} 直链或支链烷基,

设所述至少两种单体向所述聚合反应体系中添加的起始时刻为 t_0 ,终止时刻为 t_m ,则所述至少两种单体的单体添加时间为 t , $t=t_m-t_0$,在将所述单体添加时间划分为 m 个等份时,符号 m 代表闭区间 $[5, \infty]$ 内的一个整数,在任一单体添加时刻 t_x ,所述至少两种单体向所述聚合反应体系中添加的相对比例使得由所述至少两种单体按照所述相对比例构成的混合物的核磁共振法侧链平均碳原子数 X_x 满足以下关系式,符号 x 代表从0至 m 的任意整数,

$$X_0 < X_1 < \dots < X_{m-1} < X_m \quad (\text{V});$$

其中设在所述单体添加的终止时刻 t_m ,所述至少两种单体在所述单体添加时间内向所述聚合反应体系中的累计添加量之和为 G ,并且设在任一单体添加时刻 t_x ,所述至少两种单体向所述聚合反应体系中的添加量之和为 G_x ,符号 x 代表从0至 m 的任意整数,以下关系式成立,

$$G_0/G < G_1/G < \dots < G_j/G < \dots < G_{m-1}/G < G_m/G \quad (\text{VI})$$

在式(VI)中,符号 j 代表闭区间 $[m/4, 3m/4]$ 内的一个整数,且 $G_0+G_1+\dots+G_j+\dots+G_{m-1}+G_m=G$,

从 G_0/G 至 G_j/G 逐渐增大,或者从 G_j/G 至 G_m/G 逐渐降低。

21. 根据权利要求20所述的制造方法,其特征在于,使所述至少两种单体发生自由基加成共聚反应的步骤;基团 R_1 代表H;基团 R_2 代表H或者甲基;符号 a 代表1;基团 R' 代表基团 R_3 ;基团 R_3 代表 C_6-C_{24} 直链或支链烷基;符号 m 代表闭区间 $[8, \infty]$ 内的一个整数;从 X_0 至 X_m 逐渐增大。

22. 根据权利要求20所述的制造方法,其特征在于,基团 R_3 代表 C_6-C_{20} 直链烷基;所述符号 m 所代表的整数的上限是20000、10000、5000、1000、500、200、100或者50;从 X_0 至 X_m 线性增大。

23. 根据前述权利要求20所述的制造方法,其特征就在于,符号j代表闭区间 $[m/3, 2m/3]$ 内的一个整数;从 G_0/G 至 G_j/G 线性增大,或者从 G_j/G 至 G_m/G 线性降低。

24. 根据前述权利要求20所述的制造方法,其特征就在于, G_x/G 与 X_x 满足以下关系式,

$$G_x/G = f(X_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(X_x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{VII})$$

在式(VII)中,符号 μ 代表开区间(12.5, 14.2)内的任意一个数值,符号 σ 代表开区间(0.5, 2)内的任意一个数值。

25. 根据前述权利要求24所述的制造方法,其特征就在于,符号 μ 代表开区间(12.6, 13.8)内的任意一个数值。

26. 根据前述权利要求20所述的制造方法,其中所述至少两种单体选自(甲基)丙烯酸 C_6 直链烷基酯、(甲基)丙烯酸 C_8 直链烷基酯、(甲基)丙烯酸 C_{10} 直链烷基酯、(甲基)丙烯酸 C_{12} 直链烷基酯、(甲基)丙烯酸 C_{14} 直链烷基酯、(甲基)丙烯酸 C_{16} 直链烷基酯和(甲基)丙烯酸 C_{18} 直链烷基酯中的两种或多种。

27. 根据前述权利要求20所述的制造方法,其中所述至少两种单体选自(甲基)丙烯酸 C_8 直链烷基酯、(甲基)丙烯酸 C_{10} 直链烷基酯、(甲基)丙烯酸 C_{12} 直链烷基酯、(甲基)丙烯酸 C_{14} 直链烷基酯、(甲基)丙烯酸 C_{16} 直链烷基酯、(甲基)丙烯酸 C_{18} 直链烷基酯和(甲基)丙烯酸 C_{20} 直链烷基酯中的两种或多种。

28. 根据前述权利要求20所述的制造方法,以摩尔为计,其中基团 R_3 代表 C_{10} - C_{18} 直链或支链烷基的所述式(I)所示的化合物占全部单体用量的比例为从40%至95%。

29. 根据前述权利要求20所述的制造方法,以摩尔为计,其中基团 R_3 代表 C_{10} - C_{18} 直链或支链烷基的所述式(I)所示的化合物占全部单体用量的比例为从55%至95%。

30. 根据前述权利要求20所述的制造方法,其中所述 X_0 代表闭区间 $[6.5, 12.5]$ 内的任意一个数值,或者所述 X_m 代表闭区间 $[13.8, 19.5]$ 内的任意一个数值。

31. 根据前述权利要求20所述的制造方法,其中所述 X_0 代表闭区间 $[7.8, 12.0]$ 内的任意一个数值,或者所述 X_m 代表闭区间 $[14.5, 18.2]$ 内的任意一个数值。

32. 根据前述权利要求20所述的制造方法,其中比值 G_j/G 为从20%至75%,或者比值 G_0/G 或比值 G_m/G 为从0.01%至20%。

33. 根据前述权利要求20所述的制造方法,其中比值 G_j/G 为从25%至65%,或者比值 G_0/G 或比值 G_m/G 为从0.1%至10%。

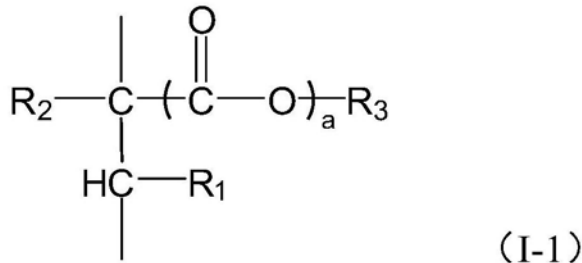
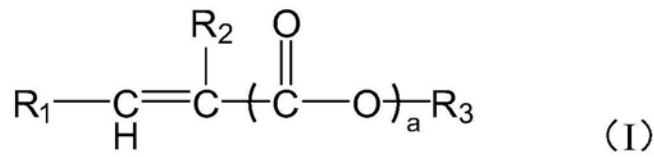
34. 根据前述权利要求20所述的制造方法,其中所述共聚反应的反应温度为从50°C至180°C,所述共聚反应的反应时间为从1小时至24小时,所述单体添加时间t为从0.5小时至12小时。

35. 根据前述权利要求20所述的制造方法,其中所述共聚反应的反应温度为从55°C至165°C,所述共聚反应的反应时间为从1.5小时至20小时,所述单体添加时间t为从1小时至10小时。

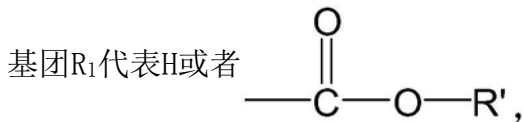
36. 根据前述权利要求20所述的制造方法,其中所述共聚反应的反应温度为从60°C至150°C。

37. 一种梯度共聚物的制造方法,包含混合p种聚合物组分的步骤,其中所述p种聚合物组分各自独立地代表式(I)所示单体的加成聚合物和/或其混合物,或者所述p种聚合物组

分各自独立地包含一种或多种式(I-1)所示的结构单元或基本上由一种或多种式(I-1)所示的结构单元构成,符号p是从5至10000的一个整数,



在式(I)或者式(I-1)中,



基团R₂代表H或者C₁₋₄直链或支链烷基,

符号a代表0或者1,

基团R'代表H或者基团R₃,

基团R₃代表C_{1-C30}直链或支链烷基,

设第i种聚合物组分的核磁共振法侧链平均碳原子数为X_i,符号i代表从1至p的任意整数,以下关系式成立,

$$X_1 < X_2 < \dots < X_{p-1} < X_p \quad (\text{VIII});$$

其中设第i种聚合物组分占所述p种聚合物组分总重量的重量百分比为Y_i,符号i代表从1至p的任意整数,以下关系式成立,

$$Y_1 < Y_2 < \dots < Y_j > \dots > Y_{p-1} > Y_p \quad (\text{X})$$

在式(X)中,符号j代表闭区间 $[(p+1)/4, 3(p+1)/4]$ 内的一个整数,且Y₁+Y₂+...+Y_j+...+Y_{p-1}+Y_p=100%,

从Y₁至Y_j逐渐增大,或者从Y_j至Y_p逐渐降低。

38. 根据权利要求37所述的制造方法,其中所述p种聚合物组分各自独立地代表式(I)所示单体的自由基加成聚合物和/或其混合物,符号p是从8至5000的一个整数

基团R₁代表H,

基团R₂代表H或者甲基,

符号a代表1,

基团R'代表基团R₃,

基团R₃代表C_{6-C24}直链或支链烷基,

从X₁至X_p逐渐增大。

39. 根据权利要求37所述的制造方法,符号p是从5至20的一个整数,基团R₃代表C_{6-C20}直链烷基,从X₁至X_p线性增大。

40. 根据前述权利要求37所述的制造方法, 符号j代表闭区间 $[(p+1)/3, 2(p+1)/3]$ 内的一个整数; 从 Y_1 至 Y_j 线性增大, 或者从 Y_j 至 Y_p 线性降低。

41. 根据前述权利要求37所述的制造方法, 其特征在于, Y_i 与 X_i 满足以下关系式,

$$Y_i = f(X_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{(X_i-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{XI})$$

在式(XI)中, 符号 μ 代表开区间(12.5, 14.2)内的任意一个数值, 符号 σ 代表开区间(0.5, 2)内的任意一个数值。

42. 根据前述权利要求41所述的制造方法, 其特征在于, 符号 μ 代表开区间(12.6, 13.8)内的任意一个数值。

43. 根据前述权利要求37所述的制造方法, 以摩尔为计, 其中基团 R_3 代表 C_{10} - C_{18} 直链或支链烷基的所述一种或多种式(I-1)所示的结构单元占构成每种所述p种聚合物组分的全部结构单元的比例为从40%至95%。

44. 根据前述权利要求37所述的制造方法, 以摩尔为计, 其中基团 R_3 代表 C_{10} - C_{18} 直链或支链烷基的所述一种或多种式(I-1)所示的结构单元占构成每种所述p种聚合物组分的全部结构单元的比例为从55%至95%。

45. 根据前述权利要求37所述的制造方法, 其中所述 X_1 代表闭区间[6.5, 12.5]内的任意一个数值, 或者所述 X_p 代表闭区间[13.8, 19.5]内的任意一个数值。

46. 根据前述权利要求37所述的制造方法, 其中所述 X_1 代表闭区间[7.8, 12.0]内的任意一个数值, 或者所述 X_p 代表闭区间[14.5, 18.2]内的任意一个数值。

47. 根据前述权利要求37所述的制造方法, 其中所述 Y_j 为从20%至75%, 或者所述 Y_1 或 Y_p 为从0.01%至20%。

48. 根据前述权利要求37所述的制造方法, 其中所述 Y_j 为从25%至65%, 或者所述 Y_1 或 Y_p 为从0.1%至10%。

49. 一种聚合物组合物, 包含根据前述权利要求1-19任一项所述的梯度共聚物、或者按照根据前述权利要求20-48任一项所述的制造方法制造的梯度共聚物。

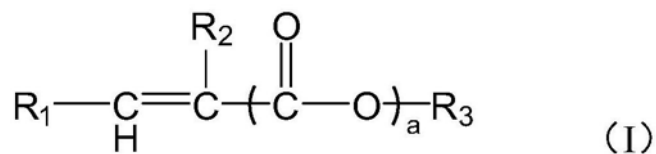
50. 一种润滑油降凝剂, 包含根据前述权利要求1-19任一项所述的梯度共聚物、或者按照根据前述权利要求20-48任一项所述的制造方法制造的梯度共聚物。

51. 一种润滑油组合物, 包含根据前述权利要求1-19任一项所述的梯度共聚物、或者按照根据前述权利要求20-48任一项所述的制造方法制造的梯度共聚物, 以及润滑油基础油, 其中以所述梯度共聚物为计, 其在所述润滑油基础油中的重量含量为从0.01重量%至2重量%。

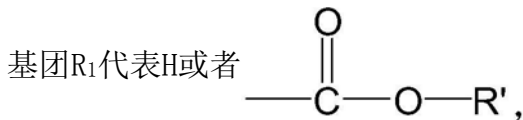
52. 根据权利要求51所述的润滑油组合物, 其中以所述梯度共聚物为计, 其在所述润滑油基础油中的重量含量为从0.05重量%至1.5重量%。

53. 根据前述权利要求1-19任一项所述的梯度共聚物、或者按照根据前述权利要求20-48任一项所述的制造方法制造的梯度共聚物作为润滑油降凝剂的用途。

54. 一种共聚反应的控制方法, 所述共聚反应是将至少两种单体添加至聚合反应体系而在其中发生的加成共聚反应, 其中所述至少两种单体各自独立地代表式(I)所示的化合物和/或式(I)所示的化合物的混合物,



在式 (I) 中,



基团 R_2 代表 H 或者 C_{1-4} 直链或支链烷基,

符号 a 代表 0 或者 1,

基团 R' 代表 H 或者基团 R_3 ,

基团 R_3 代表 C_{1-30} 直链或支链烷基,

设所述至少两种单体向所述聚合反应体系中添加的起始时刻为 t_0 , 终止时刻为 t_m , 则所述至少两种单体的单体添加时间为 t , $t = t_m - t_0$, 在将所述单体添加时间划分为 m 个等份时, 符号 m 代表闭区间 $[5, \infty]$ 内的一个整数,

所述控制方法包括调节所述至少两种单体在任一单体添加时刻 t_x 向所述聚合反应体系中添加的相对比例, 使得由所述至少两种单体按照所述相对比例构成的混合物的核磁共振法侧链平均碳原子数 X_x 满足以下关系式的步骤, 符号 x 代表从 0 至 m 的任意整数,

$$X_0 < X_1 < \dots < X_{m-1} < X_m \quad (\text{V});$$

其中设在所述单体添加的终止时刻 t_m , 所述至少两种单体在所述单体添加时间内向所述聚合反应体系中的累计添加量之和为 G , 所述控制方法还包括调节所述至少两种单体在任一单体添加时刻 t_x 向所述聚合反应体系中的添加量之和 G_x , 使比值 G_x/G 满足以下关系式的步骤, 符号 x 代表从 0 至 m 的任意整数,

$$G_0/G < G_1/G < \dots < G_j/G < \dots < G_{m-1}/G < G_m/G \quad (\text{VI})$$

在式 (VI) 中, 符号 j 代表闭区间 $[m/4, 3m/4]$ 内的一个整数, 且 $G_0 + G_1 + \dots + G_j + \dots + G_{m-1} + G_m = G$,

从 G_0/G 至 G_j/G 逐渐增大, 或者从 G_j/G 至 G_m/G 逐渐降低。

55. 根据权利要求 54 所述的控制方法, 所述共聚反应是将至少两种单体添加至聚合反应体系而在其中发生的自由基加成共聚反应;

基团 R_1 代表 H,

基团 R_2 代表 H 或者甲基,

符号 a 代表 1,

基团 R' 代表基团 R_3 ,

基团 R_3 代表 C_6-C_{24} 直链或支链烷基,

符号 m 代表闭区间 $[8, \infty]$ 内的一个整数,

从 X_0 至 X_m 逐渐增大。

56. 根据权利要求 54 所述的控制方法, 基团 R_3 代表 C_6-C_{20} 直链烷基, 所述符号 m 所代表的整数的上限是 20000、10000、5000、1000、500、200、100 或者 50, 从 X_0 至 X_m 线性增大。

57. 根据前述权利要求 54 所述的控制方法, 符号 j 代表闭区间 $[m/3, 2m/3]$ 内的一个整

数;从 G_0/G 至 G_j/G 线性增大,或者从 G_j/G 至 G_m/G 线性降低。

58. 根据前述权利要求54所述的控制方法, G_x/G 与 X_x 满足以下关系式,

$$G_x/G = f(X_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(X_x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{VII})$$

在式(VII)中,符号 μ 代表开区间(12.5,14.2)内的任意一个数值,符号 σ 代表开区间(0.5,2)内的任意一个数值。

59. 根据前述权利要求58所述的控制方法,符号 μ 代表开区间(12.6,13.8)内的任意一个数值。

60. 根据前述权利要求54所述的控制方法,以摩尔为计,其中基团 R_3 代表 C_{10} - C_{18} 直链或支链烷基的所述式(I)所示的化合物占全部单体用量的比例为从40%至95%。

61. 根据前述权利要求54所述的控制方法,以摩尔为计,其中基团 R_3 代表 C_{10} - C_{18} 直链或支链烷基的所述式(I)所示的化合物占全部单体用量的比例为从55%至95%。

62. 根据前述权利要求54所述的控制方法,其中所述 X_0 代表闭区间[6.5,12.5]内的任意一个数值,或者所述 X_m 代表闭区间[13.8,19.5]内的任意一个数值。

63. 根据前述权利要求54所述的控制方法,其中所述 X_0 代表闭区间[7.8,12.0]内的任意一个数值,或者所述 X_m 代表闭区间[14.5,18.2]内的任意一个数值。

64. 根据前述权利要求54所述的控制方法,其中比值 G_j/G 为从20%至75%,或者比值 G_0/G 或比值 G_m/G 为从0.01%至20%。

65. 根据前述权利要求54所述的控制方法,其中比值 G_j/G 为从25%至65%,或者比值 G_0/G 或比值 G_m/G 为从0.1%至10%。

一种梯度共聚物、其制造方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物领域,具体涉及一种梯度共聚物。本发明还涉及所述梯度共聚物的制造方法及其应用。

背景技术

[0002] 目前,节能、环保和发动机技术的进步已成为润滑油发展的主要驱动力,这对基础油的粘度、粘温性能、低温性能等提出了新的要求。已知的是,基础油是由不同结构的烷烃组成的极为复杂的混合物,其中正构烷烃和具有较低支化度的异构烷烃虽具有良好的粘温性能,但在低温条件下易结晶析出并形成蜡晶网状结构,由此导致基础油的流动性会随着温度下降而逐渐变差。为了避免这一不利情况,在润滑油调和时往往需要添加降凝剂以改善润滑油的低温性能。

[0003] 为此,现有技术已经开发出了许多种类的降凝剂。

[0004] CN106520261A公开了一种润滑油降凝剂组合物,由聚 α -烯烃型降凝剂和富马酸酯型降凝剂组成,其中聚 α -烯烃型降凝剂和富马酸酯型降凝剂的质量比为3:1-5。

[0005] 随着润滑油的发展,对降凝剂的性能表现也提出了更高的要求。鉴于此,现有技术仍旧需要性能更为优良的新型降凝剂。

发明内容

[0006] 本发明人经过刻苦的研究,发现了一种新型的梯度共聚物,同时还发现该梯度共聚物比如特别适合作为降凝剂使用,并由此完成了本发明。

[0007] 具体而言,本发明至少涉及以下几个方面的内容:

[0008] 1.一种梯度共聚物,包含n种聚合物组分或者由所述n种聚合物组分构成,其中所述n种聚合物组分各自独立地代表式(I)所示单体的加成聚合物(特别是自由基加成聚合物)和/或其混合物,或者所述n种聚合物组分各自独立地包含一种或多种式(I-1)所示的结构单元或基本上由一种或多种式(I-1)所示的结构单元构成,符号n代表闭区间 $[5, \infty]$ 内的一个整数,优选代表闭区间 $[8, \infty]$ 内的一个整数,

[0009] 设第i种聚合物组分的核磁共振法侧链平均碳原子数为 X_i ,符号i代表从1至n的任意整数,以下关系式成立,

$$[0010] \quad X_1 < X_2 < \dots < X_{n-1} < X_n \quad (\text{II})$$

[0011] 优选从 X_1 至 X_n 逐渐增大,更优选从 X_1 至 X_n 线性增大。

[0012] 2.一种梯度共聚物的制造方法,包括向聚合反应体系中添加至少两种单体,使所述至少两种单体发生加成共聚反应(特别是自由基加成共聚反应)的步骤,其中所述至少两种单体各自独立地代表式(I)所示的化合物和/或其混合物,

[0013] 设所述至少两种单体向所述聚合反应体系中添加的起始时刻为 t_0 ,终止时刻为 t_m ,则所述至少两种单体的单体添加时间为 t ($t = t_m - t_0$),在将所述单体添加时间划分为m个等份时,符号m代表闭区间 $[5, \infty]$ 内的一个整数,优选代表闭区间 $[8, \infty]$ 内的一个整数,在任

一单体添加时刻 t_x ,所述至少两种单体向所述聚合反应体系中添加的相对比例使得由所述至少两种单体按照所述相对比例构成的混合物的核磁共振法侧链平均碳原子数 X_x 满足以下关系式,符号 x 代表从0至 m 的任意整数,

$$[0014] \quad X_0 < X_1 < \dots < X_{m-1} < X_m \quad (V)$$

[0015] 优选从 X_0 至 X_m 逐渐增大,更优选从 X_0 至 X_m 线性增大。

[0016] 3.一种梯度共聚物的制造方法,包含混合 p 种聚合物组分的步骤,其中所述 p 种聚合物组分各自独立地代表式(I)所示单体的加成聚合物(特别是自由基加成聚合物)和/或其混合物,或者所述 p 种聚合物组分各自独立地包含一种或多种式(I-1)所示的结构单元或基本上由一种或多种式(I-1)所示的结构单元构成,符号 p 是从5至10000的一个整数,优选从8至5000的一个整数,或者从5至20的一个整数,

[0017] 设第 i 种聚合物组分的核磁共振法侧链平均碳原子数为 X_i ,符号 i 代表从1至 p 的任意整数,以下关系式成立,

$$[0018] \quad X_1 < X_2 < \dots < X_{p-1} < X_p \quad (VIII)$$

[0019] 优选从 X_1 至 X_p 逐渐增大,更优选从 X_1 至 X_p 线性增大。

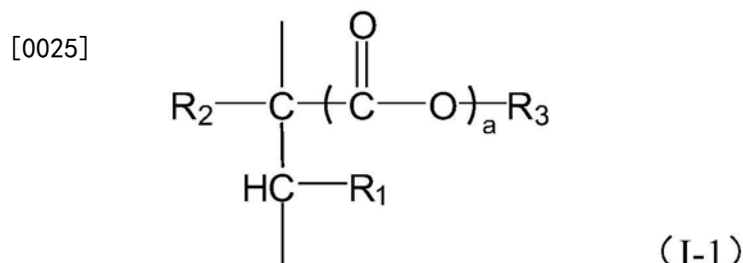
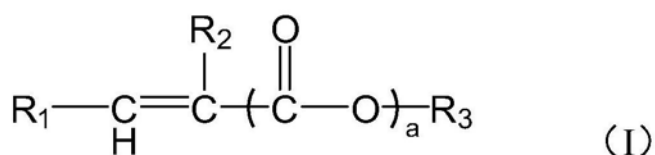
[0020] 4.一种共聚反应的控制方法,所述共聚反应是将至少两种单体添加至聚合反应体系而在其中发生的加成共聚反应(特别是自由基加成共聚反应),其中所述至少两种单体各自独立地代表式(I)所示的化合物和/或其混合物,

[0021] 设所述至少两种单体向所述聚合反应体系中添加的起始时刻为 t_0 ,终止时刻为 t_m ,则所述至少两种单体的单体添加时间为 t ($t = t_m - t_0$),在将所述单体添加时间划分为 m 个等份时,符号 m 代表闭区间 $[5, \infty]$ 内的一个整数,优选代表闭区间 $[8, \infty]$ 内的一个整数,

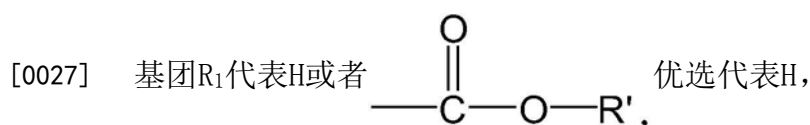
[0022] 所述控制方法包括调节所述至少两种单体在任一单体添加时刻 t_x 向所述聚合反应体系中添加的相对比例,使得由所述至少两种单体按照所述相对比例构成的混合物的核磁共振法侧链平均碳原子数 X_x 满足以下关系式的步骤,符号 x 代表从0至 m 的任意整数,

$$[0023] \quad X_0 < X_1 < \dots < X_{m-1} < X_m \quad (V)$$

[0024] 优选从 X_0 至 X_m 逐渐增大,更优选从 X_0 至 X_m 线性增大。



[0026] 根据前述任一项所述的方面,在式(I)或者式(I-1)中,



- [0028] 基团R₂代表H或者C₁₋₄直链或支链烷基,优选代表H或者甲基,
- [0029] 符号a代表0或者1,优选代表1,
- [0030] 基团R'代表H或者基团R₃,优选代表基团R₃,
- [0031] 基团R₃代表C_{1-C30}直链或支链烷基,优选代表C_{6-C24}直链或支链烷基,更优选代表C_{6-C20}直链烷基。
- [0032] 本发明在其他方面还涉及所述梯度共聚物的各种应用。

附图说明

- [0033] 图1是本发明一个实施方式的甲基丙烯酸酯聚合物的核磁谱图。
- [0034] 技术效果
- [0035] 根据本发明的梯度共聚物,在一个实施方式中,可以实现优异的润滑油降凝效果。
- [0036] 根据本发明的梯度共聚物,在一个实施方式中,对润滑油基础油表现出广泛的降凝适应性。
- [0037] 根据本发明的梯度共聚物,在一个实施方式中,能够同时实现前述的多种技术效果。

具体实施方式

- [0038] 下面对本发明的具体实施方式进行详细说明,但是需要指出的是,本发明的保护范围并不受这些具体实施方式的限制,而是由附录的权利要求书来确定。
- [0039] 本说明书提到的所有出版物、专利申请、专利和其它参考文献全都引于此供参考。
- [0040] 除非另有定义,本发明或本说明书所用的所有技术和科学术语都具有本领域技术人员常规理解的含义。在有冲突的情况下,以本说明书的定义为准。
- [0041] 当本说明书以词头“本领域技术人员公知”、“现有技术”或其类似用语来导出材料、物质、方法、步骤、装置或部件等时,该词头导出的对象涵盖本申请提出时本领域常规使用的那些,但也包括目前还不常用,却将变成本领域公认为适用于类似目的的那些。
- [0042] 在本发明的上下文中,术语“(甲基)丙烯酸”指的是丙烯酸或者甲基丙烯酸。
- [0043] 在本发明的上下文中,在没有特别说明的情况下,表述“至少两种”、“两种或者多种”或其类似用语,或者单独使用表述“多种”或其类似用语时,通常指的是2以上,比如从2至15,或者从3至10,比如从5至8。
- [0044] 在本发明的上下文中,在没有特别说明的情况下,数均分子量M_n和分子量分布M_w/M_n是由凝胶渗透色谱法(GPC)测定的。在此,所述凝胶渗透色谱法(GPC)的测量条件为:测量仪器为美国Waters公司生产的1515型凝胶渗透色谱仪;检测器为Waters 2414示差折光检测器;配置标准品所用的溶剂为由Acros公司生产的色谱纯四氢呋喃;色谱柱由Waters公司提供,为3支不同孔径硅胶柱串联,具体规格为(1) Waters Styragel[®] HR 0.5THF,相对分子量测量范围1-1000 (7.8×300mm), (2) Waters Styragel[®] HR 1THF,相对分子量测量范围100-5000 (7.8×300mm), (3) Waters Styragel[®] HR 3THF,相对分子量测量范围5000-600,000 (7.8×300mm);流动相为四氢呋喃,流动相流速为1.0mL/min,柱温为35℃,检测器温度为35℃,进样量为200μL,样品浓度为0.05mmol/L,聚合物标准样品为聚甲基丙烯酸丁酯。

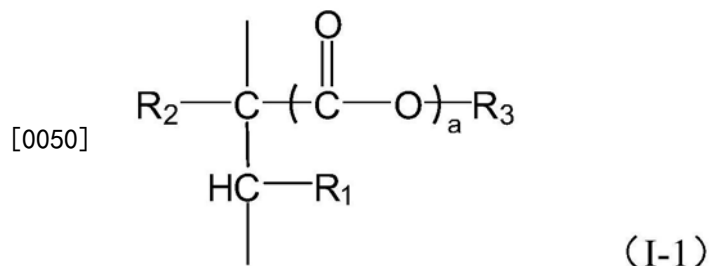
[0045] 最后,在没有明确指明的情况下,本说明书内所提到的所有百分数、份数、比例等都是以重量为基准的,除非以重量为基准时不符合本领域技术人员的常规认识。

[0046] 在本发明的上下文中,本说明书记载的任何两个或多个方面都可以任意组合,由此而形成的组合方案构成本说明书原始记载内容的一部分,同时也落入本发明的保护范围之内,而不属于新的技术方案。

[0047] 根据本发明的一个方面,涉及一种梯度共聚物。在此,所述梯度共聚物可以包含n种聚合物组分或者可以由所述n种聚合物组分构成,优选由所述n种聚合物组分构成。从这一角度来说,所述梯度共聚物实际上是一种分子间梯度共聚物,其包含或者呈现为所述n种聚合物组分的混合物。

[0048] 根据本发明的一个方面,所述n种聚合物组分各自独立地代表式(I)所示单体的加成聚合物(以下称为聚合物A),特别是自由基加成聚合物。在此,所述聚合物A可能是单独一种所述式(I)所示单体的均聚物,也可能是两种或者多种所述式(I)所示单体的共聚物。作为所述共聚物,具体比如可以举出无规共聚物、嵌段共聚物或者交替共聚物等等。而且,这些聚合物A中两种或多种的混合物也可以作为所述聚合物组分。鉴于此,所述n种聚合物组分中的一个或多个也可能代表所述聚合物A中两种或多种的混合物。

[0049] 根据本发明的该方面,所述聚合物A或者所述n种聚合物组分各自独立地包含一种或多种式(I-1)所示的结构单元(以下有时简称为特定结构单元)或基本上由一种或多种所述特定结构单元构成。显然的是,所述式(I-1)所示的结构单元衍生自所述式(I)所示的单体。在此,所谓“基本上”,指的是以摩尔为计,占总体的85%以上,优选90%以上,更优选95%以上。这些聚合物结构的其余部分可能是除了所述特定结构单元之外的其他结构单元或者端基,但一般是端基,具体比如引发剂残基等。

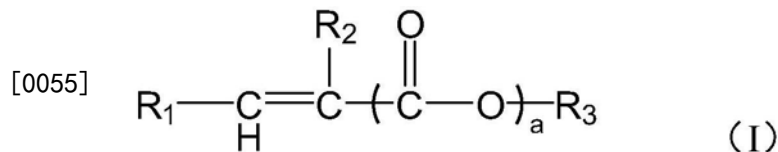


[0051] 根据本发明的一个方面,所述n种聚合物组分的数均分子量M_n各自独立地为从1万至100万,优选从1万至50万,更优选从1万至10万。

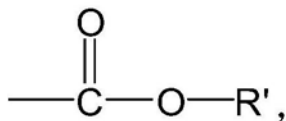
[0052] 根据本发明的一个方面,所述n种聚合物组分的分子量分布M_w/M_n各自独立地为从1.8至3.5,优选从1.9至3.3。

[0053] 根据本发明的一个方面,所述梯度共聚物或者所述聚合物A的数均分子量M_n为从1万至100万,优选从1万至50万,更优选从1万至10万。

[0054] 根据本发明的一个方面,所述梯度共聚物或者所述聚合物A的分子量分布M_w/M_n为从1.8至3.5,优选从1.9至3.3。



[0056] 根据本发明的一个方面,在式(I)或者式(I-1)中,基团R₁代表H或者



优选代表H。在此,基团R'代表H或者基团R₃,优选代表基团R₃。

[0057] 根据本发明的一个方面,在式(I)或者式(I-1)中,基团R₂代表H或者C₁₋₄直链或支链烷基,优选代表H或者甲基。

[0058] 根据本发明的一个方面,在式(I)或者式(I-1)中,符号a代表0或者1,优选代表1。

[0059] 根据本发明的一个方面,在式(I)或者式(I-1)中,基团R₃代表C_{1-C30}直链或支链烷基,优选代表C_{6-C24}直链或支链烷基,更优选代表C_{6-C20}直链烷基或者C_{8-C24}直链烷基。

[0060] 根据本发明的一个方面,优选的是,对于所述聚合物A或者所述n种聚合物组分中的一种或多种而言,基团R₃代表C_{10-C18}直链或支链烷基的所述特定结构单元占构成这些聚合物的全部结构单元的比例(以摩尔为计)一般为从40%至95%,优选从55%至95%。

[0061] 根据本发明的一个方面,作为所述式(I)所示的单体,具体比如可以举出富马酸单C_{1-C30}直链或支链烷基酯、富马酸二C_{1-C30}直链或支链烷基酯、C_{3-C30}直链或支链α-烯炔和(甲基)丙烯酸C_{1-C30}直链或支链烷基酯,更具体比如可以举出富马酸单C_{8-C24}直链或支链烷基酯、富马酸二C_{8-C24}直链或支链烷基酯、C_{6-C20}直链或支链α-烯炔和(甲基)丙烯酸C_{6-C20}直链或支链烷基酯,更具体比如可以举出富马酸单C_{8-C24}直链烷基酯、富马酸二C_{8-C24}直链烷基酯、C_{6-C20}直链α-烯炔和(甲基)丙烯酸C_{6-C20}直链烷基酯。这些单体可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0062] 根据本发明的一个方面,作为所述富马酸单C_{8-C24}直链或支链烷基酯,具体比如可以举出富马酸单C₈直链烷基酯、富马酸单C₁₀直链烷基酯、富马酸单C₁₂直链烷基酯、富马酸单C₁₄直链烷基酯、富马酸单C₁₆直链烷基酯、富马酸单C₁₈直链烷基酯、富马酸单C₂₀直链烷基酯、富马酸单C₂₂直链烷基酯和富马酸单C₂₄直链烷基酯。这些富马酸单C_{8-C24}直链或支链烷基酯可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0063] 根据本发明的一个方面,作为所述富马酸二C_{8-C24}直链或支链烷基酯,具体比如可以举出富马酸二C₈直链烷基酯、富马酸二C₁₀直链烷基酯、富马酸二C₁₂直链烷基酯、富马酸二C₁₄直链烷基酯、富马酸二C₁₆直链烷基酯、富马酸二C₁₈直链烷基酯、富马酸二C₂₀直链烷基酯、富马酸二C₂₂直链烷基酯和富马酸二C₂₄直链烷基酯。这些富马酸二C_{8-C24}直链或支链烷基酯可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0064] 根据本发明的一个方面,作为所述C_{6-C20}直链或支链α-烯炔,具体比如可以举出1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯和1-二十碳烯。这些C_{6-C20}直链或支链α-烯炔可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0065] 根据本发明的一个方面,作为所述(甲基)丙烯酸C_{6-C20}直链或支链烷基酯,具体比如可以举出(甲基)丙烯酸C₆直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₈直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₀直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₂直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₄直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₆直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₈直链烷基酯和(甲基)丙烯酸C₂₀直链烷基酯。这些(甲基)丙烯酸C_{6-C20}直链或支链烷基酯可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0066] 根据本发明的一个方面,作为所述(甲基)丙烯酸C_{6-C20}直链或支链烷基酯,比如可以组合使用(甲基)丙烯酸C₆直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₈直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₀直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₂直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₄直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₆直

链烷基酯和(甲基)丙烯酸C₁₈直链烷基酯中的两种或多种,或者组合使用(甲基)丙烯酸C₈直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₀直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₂直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₄直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₆直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₈直链烷基酯和(甲基)丙烯酸C₂₀直链烷基酯中的两种或多种,或者组合使用(甲基)丙烯酸 C₁₀直链烷基酯、(甲基)丙烯酸 C₁₂直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₄直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₆直链烷基酯、(甲基)丙烯酸 C₁₈直链烷基酯和(甲基)丙烯酸C₂₀直链烷基酯,优选组合使用(甲基)丙烯酸C₁₂直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₄直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₆直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₈直链烷基酯和(甲基)丙烯酸C₂₀直链烷基酯,或者组合使用(甲基)丙烯酸C₁₀直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₄直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₆直链烷基酯、(甲基)丙烯酸 C₁₈直链烷基酯和(甲基)丙烯酸 C₂₀直链烷基酯,或者组合使用(甲基)丙烯酸C₈直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₄直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₆直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₈直链烷基酯和(甲基)丙烯酸C₂₀直链烷基酯。

[0067] 根据本发明的一个方面,设第*i*种聚合物组分的核磁共振法侧链平均碳原子数(以下有时简称为侧链平均碳数)为X_{*i*},符号*i*代表从1至*n*的任意整数,以下关系式成立。基于以下关系式可知,所述*n*种聚合物组分彼此之间在结构和/或组成上是不同的,而这种差异至少表现为不同的侧链平均碳数。

$$[0068] \quad X_1 < X_2 < \dots < X_{n-1} < X_n \quad (II)$$

[0069] 在本发明的上下文中,术语“侧链”特指所述式(I)或者式(I-1)中的基团R₃。

[0070] 在本发明的上下文中,表述“核磁共振法侧链平均碳原子数”或者“侧链平均碳数”指的是通过如下记载的核磁共振解析法而获得的目标物质的基团R₃的平均碳原子数。

[0071] 根据本发明的一个方面,所述目标物质可能包含基团R₃不同(特别是其烷基碳原子数不同)的多种所述式(I-1)所示的结构单元(或者所述式(I)所示的单体),并且对于不同的目标物质而言,这些结构单元(或者单体)的相对比例也可能是不同的。因此从总体上来看,所述目标物质所包含的基团R₃的碳原子数适合用平均值进行描述。鉴于此,举例而言,所述侧链平均碳数X不仅能够反映所述目标物质中所述式(I-1)所示的结构单元(或者所述式(I)所示的单体)的种类数目,而且还能够反映这些不同种类的结构单元(或者单体)之间的相对比例。

[0072] 核磁共振解析法

[0073] 操作仪器:美国Varian公司生产的INOVA 500MHz核磁共振波谱仪,固体双共振探头(5mm)。

[0074] 操作条件:操作温度为室温,扫描次数nt=1000,化学位移定标δ四甲基硅烷=0,去偶方式dm=nny(反门控去偶),重水锁场。

[0075] 解析步骤:对样品进行¹H-NMR表征,通过解析相应获得的核磁谱图,计算所述样品的侧链平均碳数X。更为具体的解析过程和计算方法参见本说明书在实施例中的相应记载内容。

[0076] 根据本发明的一个方面,在进行所述核磁共振解析法时,所述目标物质可能是单一物质,包括一种纯物质或者组成均一的混合物,比如某一种聚合物组分、由多种聚合物组分构成的均一混合物、某一种单体、由多种单体构成的均一混合物、某一种梯度共聚物或者由多种梯度共聚物构成的均一混合物,此时直接以该目标物质作为样品进行相应表征和解

析即可。或者,所述目标物质可能是多种独立存在的物质,比如所述 n 种聚合物组分,如本说明书上文所述,这些聚合物组分彼此之间处于分别独立存在的状态,而并未预先混合在一起而成为单一物质,或者比如在本说明书下文中将要描述的在某一单体添加时刻向聚合反应体系中添加的至少两种单体,这些单体在所述单体添加时刻,彼此之间很可能处于分别独立存在的状态(比如通过向所述聚合反应体系中分别添加),而并未预先混合在一起而成为单一物质。因此,如果所述目标物质是多种独立存在的物质,可以在进行所述核磁共振解析法之前,按照如下的样品准备步骤准备核磁共振解析法所需要的样品。

[0077] 样品准备步骤:将所述多种独立存在的物质按照预定比例混合直至均匀,获得混合物,然后以该混合物作为样品。

[0078] 根据本发明的一个方面,在所述样品准备步骤中,所谓预定比例,指的是将所述多种独立存在的物质假想为处于彼此混合状态时,这些物质作为所述混合物(假想混合物)的组分时原本具有的相对比例。作为具体举例,对于所述 n 种聚合物组分而言,所谓预定比例,指的是这些聚合物组分在包含其或由其构成的梯度共聚物中的相对比例;或者,对于所述至少两种单体而言,所谓预定比例,指的是所述至少两种单体在所述单体添加时刻向所述聚合反应体系中添加的相对比例。

[0079] 根据本发明的一个方面,所述梯度共聚物的侧链平均碳数 X 一般为从5至20,优选从11.5至17,优选从11.5至16.2,更优选从12.2至15.7,更优选从12.2至15.5。

[0080] 根据本发明的一个方面,所述 n 种聚合物组分的侧链平均碳数 X 一般为从5至20,优选从11.5至17,优选从11.5至16.2,更优选从12.2至15.7,更优选从12.2至15.5。

[0081] 根据本发明的一个方面,所述符号 n 代表闭区间 $[5, \infty]$ 内的一个整数,优选代表闭区间 $[8, \infty]$ 内的一个整数。在此,所述符号 n 代表一个整数,其下限可以是5或者8,或者也可以是10或者20。作为所述符号 n 所代表的整数的上限,可以是 ∞ ,或者也可以是20000、10000、5000、1000、500、200、100或者50。

[0082] 根据本发明的一个方面,所述符号 n 所代表的整数的值越大,表明所述梯度共聚物包含的聚合物组分的种类就越多。为了方便测量,所述梯度共聚物包含所述 n 种聚合物组分的状态可以通过凝胶渗透色谱拆分法(参见本说明书下文的相应记载内容)进行确认和鉴别。此时,所述聚合物组分的种类数目 n 也就相应于所述凝胶渗透色谱拆分法所称的流出液或者拆分组分的段数 n 。在此,所述符号 n 所代表的整数的值越大,不但表明所述梯度共聚物包含的聚合物组分的种类越多,而且也表明通过所述凝胶渗透色谱拆分法而获得的流出液或者拆分组分的段数也越多。当所述符号 n 所代表的整数的值足够大,比如其上限值达到 ∞ 时,当然这并不意味着该上限值在数值上实际达到了 ∞ ,而是意味着所述 n 种聚合物组分彼此之间在结构和/或组成上的差异(特别是在侧链平均碳数 X 上的差异)已经达到了连续或无级平滑变化的程度,这也意味着所述凝胶渗透色谱拆分法实现了流出液或者拆分组分的连续拆分或无级平滑拆分。举例而言,在 $n = \infty$ 时,侧链平均碳数的数值从 X_1 至 X_n ,不再呈现为有穷递增数列变化,而是呈现为连续递增变化,特别是无级差或平滑递增变化。

[0083] 根据本发明的一个方面,如所述式(II)所示,所述侧链平均碳数 X 的数值从 X_1 至 X_n 呈现为递增变化,比如逐渐递增变化或者线性递增变化。本发明对所述递增变化中任意相邻两个 X 之间的递增幅度(也称为步长)没有特别的限定,只要是本领域技术人员认为已经达到了有效递增的程度即可。而且,所述递增变化可以是等步长递增变化,也可以是不等步

长递增变化,并没有特别的限定。作为所述步长,一般比如可以是0.01至4.00范围内的任一数值,或者是0.05至1.5范围内的任一数值,但本发明并不限于此。

[0084] 根据本发明的一个方面,作为所述 X_1 ,它代表了整个所述递增变化的起点和最小值,比如可以是6.5至12.5范围内的任一数值,或者是7.8至12.0范围内的任一数值,但本发明并不限于此。另外,作为所述 X_n ,它代表了整个所述递增变化的终点和最大值,比如可以是13.8至19.5范围内的任一数值,或者是14.5至18.2范围内的任一数值,但本发明并不限于此。

[0085] 根据本发明的一个方面,设第 i 种聚合物组分占所述 n 种聚合物组分(或者所述梯度共聚物)总重量的重量百分比(以下有时简称为组分占比)为 Y_i ,符号 i 代表从1至 n 的任意整数,以下关系式成立。

[0086] $Y_1 < Y_2 < \dots < Y_j < \dots > Y_{n-1} > Y_n$ (III)

[0087] 根据本发明的一个方面,在所述式(III)中,符号 j 代表闭区间 $[(n+1)/4, 3(n+1)/4]$ 内的一个整数,优选代表闭区间 $[(n+1)/3, 2(n+1)/3]$ 内的一个整数,更优选代表闭区间 $[2(n+1)/5, 3(n+1)/5]$ 内的一个整数,且 $Y_1 + Y_2 + \dots + Y_j + \dots + Y_{n-1} + Y_n = 100\%$ 。

[0088] 根据本发明的一个方面,如所述式(III)所示,所述组分占比 Y 的数值从 Y_1 至 Y_j 呈现为递增变化,比如逐渐递增变化或者线性递增变化。本发明对所述递增变化中任意相邻两个 Y 之间的递增幅度(也称为步长)没有特别的限定,只要是本领域技术人员认为已经达到了有效递增的程度即可。而且,所述递增变化可以是等步长递增变化,也可以是不等步长递增变化,并没有特别的限定。作为所述步长,一般比如可以是0.05%至20%范围内的任一数值,或者是0.1%至5%范围内的任一数值,但本发明并不限于此。

[0089] 根据本发明的一个方面,作为所述 Y_1 ,它代表了整个所述递增变化的起点和最小值,比如可以是0.01%至20%范围内的任一数值,或者是0.1%至10%范围内的任一数值,但本发明并不限于此。另外,作为所述 Y_j ,它代表了整个所述递增变化的终点和最大值,比如可以是20%至75%范围内的任一数值,或者是25%至65%范围内的任一数值,但本发明并不限于此。

[0090] 根据本发明的一个方面,如所述式(III)所示,所述组分占比 Y 的数值从 Y_j 至 Y_n 呈现为递减变化,比如逐渐递减变化或者线性递减变化。本发明对所述递减变化中任意相邻两个 Y 之间的递减幅度(也称为步长)没有特别的限定,只要是本领域技术人员认为已经达到了有效递减的程度即可。而且,所述递减变化可以是等步长递减变化,也可以是不等步长递减变化,并没有特别的限定。作为所述步长,一般比如可以是0.05%至20%范围内的任一数值,或者是0.1%至5%范围内的任一数值,但本发明并不限于此。

[0091] 根据本发明的一个方面,作为所述 Y_j ,如本说明书前文所述,它代表了整个所述递减变化的起点和最大值,比如可以是20%至75%范围内的任一数值,或者是25%至65%范围内的任一数值,但本发明并不限于此。另外,作为所述 Y_n ,它代表了整个所述递减变化的终点和最小值,比如可以是0.01%至20%范围内的任一数值,或者是0.1%至10%范围内的任一数值,但本发明并不限于此。

[0092] 根据本发明的一个方面,所述 Y_n 与所述 Y_1 可以相同,也可以不同,并没有特别的限定。

[0093] 根据本发明的一个方面,如所述式(III)所示,所述组分占比 Y 的数值从 Y_1 至 Y_n 表

现出两边低中间高的分布状态,非常类似于高斯分布。因此,根据本发明的一个实施方式,在理想的状态下,在以组分占比Y的数值作为纵坐标,以侧链平均碳数X的数值作为横坐标,并且从第1种聚合物组分变化至第n种聚合物组分时,二者的关系符合或者基本上符合高斯分布,比如如式(IV)所示。在此,所谓“基本上符合”,指的是二者的关系与所述式(IV)所示的高斯分布稍有偏离,但该偏离在本领域技术人员可接受的幅度之内。

$$[0094] \quad Y_i = f(X_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(X_i-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (IV)$$

[0095] 根据本发明的一个方面,在所述式(IV)中,符号 μ 代表开区间(12.5,14.2)内的任意一个数值,优选代表开区间(12.6,13.8)内的任意一个数值,符号 σ 代表开区间(0.5,2)内的任意一个数值。 π 是圆周率,一般可以取3.141592654或3.14,e是自然常数,一般可以取2.718281828或2.72。

[0096] 根据本发明的一个方面,所述梯度共聚物可以通过如下的一种或多种制造方法进行制造。在本说明书的下文中,为了简化篇幅起见,任何针对所述制造方法未详细或具体描述的内容,比如反应器类型、各种添加剂的使用方式、进料的预处理、反应产物的分离等内容,可以直接参照本领域已知的相应内容。

[0097] 根据本发明的一个方面,所述制造方法包括向聚合反应体系中添加至少两种单体,使所述至少两种单体发生加成共聚反应的步骤。以下有时将所述制造方法称为制造方法A。

[0098] 根据本发明的一个方面,所谓至少两种单体,可以指的是至少两种单体化合物,也可以指的是至少两种单体混合物,其中所述单体混合物包含两种或多种单体化合物,而且也可以指的是其组合情况。由此可见,所述至少两种单体中的一种或多种有时也可以呈现为单体混合物。鉴于此,在本发明的上下文中,在没有特别说明的情况下,术语“单体”在其含义中包括单体化合物和单体混合物。

[0099] 根据本发明的一个方面,向所述聚合反应体系中添加所述至少两种单体,具体比如两种单体。举例而言,作为单体添加方式,所述两种单体一般向所述聚合反应体系中同步添加,即,所述两种单体向所述聚合反应体系中同时开始添加,并且同时终止添加。而且,举例而言,作为进一步的单体添加方式,所述两种单体可以向所述聚合反应体系中按照预定比例分别添加,也可以按照预定比例彼此混合成单体混合物后再向所述聚合反应体系中添加,并没有特别的限定。在此,所述添加通常是连续添加,但也可以根据情况按照预定的时间间隔分段或者间歇添加,其中优选连续添加。另外,在所述单体的种类超过两种,比如为三种或更多种时,也可以按照与两种单体的情况类似的添加方式向所述聚合反应体系中添加这些单体。具体举例而言,在所述单体的种类超过两种,比如为单体A、单体B和单体C这三种时,作为单体添加方式,除了前述与两种单体的情况类似的添加方式之外,一种可能的添加方式包括:单体A和单体B向所述聚合反应体系中同时开始添加,然后在某一时刻,终止添加单体B,并在该时刻开始添加单体C,最终同时终止添加单体A和单体C。当然,这三种单体可以作为三种进料分别添加,也可以彼此混合成单体混合物后作为一种进料添加,也可以其中两种混合成单体混合物,再与第三种单体作为两种进料分别添加,并没有特别的限定。另外,在所述单体的种类超过三种时,也可以按照与三种单体的情况类似的添加方式向所述聚合反应体系中添加这些单体,也可以按照本领域技术人员可能想到的各种其他单体添

加方式添加这些单体,并没有特别的限定。具体举例而言,在所述单体的种类为四种时,比如包括单体A、单体B、单体C和单体D,一种可能的其他单体添加方式包括:单体A和单体B向所述聚合反应体系中同时开始添加,然后在某一时刻,终止添加单体A和单体B,并在该时刻同时开始添加单体C和单体D,最终同时终止添加单体C和单体D。

[0100] 根据本发明的一个方面,为了方便所述加成共聚反应的实施,所述至少两种单体有时以进料混合物的形式添加至所述聚合反应体系中。在此,作为所述进料混合物,除了包含所述至少两种单体之外,一般还可以根据需要进行进一步包含溶剂、稀释剂、引发剂、分子量调节剂、聚合催化剂等对于加成共聚反应而言常规使用的一种或多种添加剂。而且,这些添加剂的种类和用量可以参照现有技术的相关要求,本发明对此并没有特别的限定。

[0101] 根据本发明的一个方面,在所述聚合反应体系中,所述至少两种单体发生碳碳双键的加成共聚反应,特别是自由基加成共聚反应,即可获得一种梯度共聚物。所述梯度共聚物包括本发明在本说明书的各个方面所述的梯度共聚物。

[0102] 根据本发明的一个方面,所述加成共聚反应的反应温度一般为从 50°C至180°C,优选从55°C至165°C,更优选从60°C至150°C。

[0103] 根据本发明的一个方面,所述加成共聚反应的反应时间一般为从1 小时至24小时,优选从1.5小时至20小时。

[0104] 根据本发明的一个方面,所述加成共聚反应可以按照本体聚合、溶液聚合、乳液聚合、悬浮聚合等任一方式进行,优选溶液聚合。

[0105] 根据本发明的一个方面,为了有利于单体转化率的提高,在单体添加结束之后,有时还可以使所述加成共聚反应继续进行0.5-2小时,或者根据需要在进一步补加了引发剂、聚合催化剂或者稀释剂等之后,将所述聚合反应体系的温度升至100-150°C,再继续反应0.5-5小时。这些反应方式是本领域技术人员已知的。

[0106] 根据本发明的一个方面,作为所述引发剂,可以使用本领域常规使用的那些,特别是自由基聚合引发剂,并没有特别的限定。作为所述引发剂,具体比如可以举出偶氮类引发剂、过氧化物类引发剂和氧化还原类引发剂。作为所述偶氮类引发剂,具体比如可以举出偶氮二异丁酸二甲酯、偶氮二异丁腈盐酸盐、偶氮二甲酰胺、偶氮二异丙基咪唑啉盐酸盐、偶氮异丁氰基甲酰胺、偶氮二环己基甲腈、偶氮二氰基戊酸、偶氮二异丙基咪唑啉、偶氮二异丁腈、偶氮二异戊腈和偶氮二异庚腈。作为所述过氧化物类引发剂,具体比如可以举出过氧化氢、过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾、过氧化月桂酰、叔丁基过氧化氢、过氧化二异丙苯、过氧化二叔丁基、过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酰叔丁酯、过氧化叔戊酸叔丁酯、过氧化环己酮、过氧化甲乙酮、过氧化二碳酸二异丙酯。作为所述氧化还原类引发剂,具体比如可以举出硫酸盐-亚硫酸盐、过硫酸盐-硫脲、过硫酸盐-有机盐和过硫酸铵-脂肪胺。这些引发剂可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。另外,本发明对所述引发剂的用量没有特别的限定,可以适用本领域常规已知的那些,比如作为所述引发剂在整个所述加成共聚反应中的总体用量,一般为0.01-2.5重量份,优选0.05-2重量份,更优选0.1-1.5 重量份,相对于100重量份单体总用量。

[0107] 根据本发明的一个方面,作为所述稀释剂,可以使用本领域常规使用的那些,特别是稀释油,并没有特别的限定。作为所述稀释油,具体比如可以举出柴油、煤油、溶剂油、芳烃溶剂、白油、矿物油基础油或者合成油,优选白油、矿物油基础油或者合成油,优选矿物基

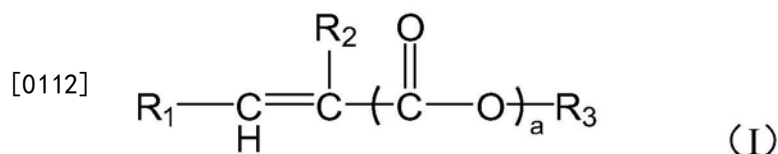
础油。所述稀释油可以通过商购得到,例如,可以为购自双龙公司牌号为100N的稀释油。所述稀释油在所述加成共聚反应结束之后,可以与所述梯度共聚物分离,也可以不分离。这些稀释油可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。另外,本发明对所述稀释油的用量没有特别的限定,可以适用本领域常规已知的那些,比如作为所述稀释油在整个所述加成共聚反应中的总体用量,一般为10-150重量份,优选50-100重量份,更优选60-80重量份,相对于100重量份单体总用量。

[0108] 根据本发明的一个方面,作为所述分子量调节剂,可以使用本领域常规使用的那些,并没有特别的限定。作为所述分子量调节剂,具体比如可以举出十二烷基硫醇或者2-巯基乙醇。这些分子量调节剂可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。另外,本发明对所述分子量调节剂的用量没有特别的限定,可以适用本领域常规已知的那些。

[0109] 根据本发明的一个方面,作为所述聚合催化剂,可以使用本领域常规使用的那些,并没有特别的限定。作为所述聚合催化剂,具体比如可以举出自由基聚合催化剂,特别是齐格勒-纳塔催化剂。这些聚合催化剂可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。另外,本发明对所述聚合催化剂的用量没有特别的限定,可以适用本领域常规已知的那些。

[0110] 根据本发明的一个方面,所述加成共聚反应通常在惰性气氛中进行。在此,所谓惰性气氛,指的是不与反应物和产物发生化学反应的非活性气体氛围。作为所述非活性气体,比如可以举出氮气和惰性气体等。作为保持所述惰性气氛的方法,比如可以举出向所述聚合反应体系中持续通入所述惰性气体的方法。

[0111] 根据本发明的一个方面,所述至少两种单体各自独立地代表式(I)所示的化合物。如本说明书前文所述,所述至少两种单体中的一种或多种有时也可以呈现为单体混合物。在这种情况下,根据本发明的该方面,所述单体混合物所包含的两种或多种单体化合物各自独立地代表式(I)所示的化合物。



[0113] 根据本发明的一个方面,在式(I)中,基团R₁代表H或者 $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$, 优选代表H。在此,基团R'代表H或者基团R₃, 优选代表基团R₃。

[0114] 根据本发明的一个方面,在式(I)中,基团R₂代表H或者C₁₋₄直链或支链烷基, 优选代表H或者甲基。

[0115] 根据本发明的一个方面,在式(I)中,符号a代表0或者1, 优选代表1。

[0116] 根据本发明的一个方面,在式(I)中,基团R₃代表C_{1-C30}直链或支链烷基, 优选代表C_{6-C24}直链或支链烷基, 更优选代表C_{6-C20}直链烷基或者C_{8-C24}直链烷基。

[0117] 根据本发明的一个方面,优选的是,基团R₃代表C_{10-C18}直链或支链烷基的所述式(I)所示的化合物占全部单体用量(所述至少两种单体的总体用量)的比例(以摩尔为计)一般为从40%至95%, 优选从55%至95%。

[0118] 根据本发明的一个方面,作为所述式(I)所示的化合物,具体比如可以举出富马酸

单C₁-C₃₀直链或支链烷基酯、富马酸二C₁-C₃₀直链或支链烷基酯、C₃-C₃₀直链或支链 α -烯烃和(甲基)丙烯酸C₁-C₃₀直链或支链烷基酯,更具体比如可以举出富马酸单C₈-C₂₄直链或支链烷基酯、富马酸二C₈-C₂₄直链或支链烷基酯、C₆-C₂₀直链或支链 α -烯烃和(甲基)丙烯酸C₆-C₂₀直链或支链烷基酯,更具体比如可以举出富马酸单C₈-C₂₄直链烷基酯、富马酸二C₈-C₂₄直链烷基酯、C₆-C₂₀直链 α -烯烃和(甲基)丙烯酸C₆-C₂₀直链烷基酯。这些单体可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0119] 根据本发明的一个方面,作为所述富马酸单C₈-C₂₄直链或支链烷基酯,具体比如可以举出富马酸单C₈直链烷基酯、富马酸单C₁₀直链烷基酯、富马酸单C₁₂直链烷基酯、富马酸单C₁₄直链烷基酯、富马酸单C₁₆直链烷基酯、富马酸单C₁₈直链烷基酯、富马酸单C₂₀直链烷基酯、富马酸单C₂₂直链烷基酯和富马酸单C₂₄直链烷基酯。这些富马酸单C₈-C₂₄直链或支链烷基酯可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0120] 根据本发明的一个方面,作为所述富马酸二C₈-C₂₄直链或支链烷基酯,具体比如可以举出富马酸二C₈直链烷基酯、富马酸二C₁₀直链烷基酯、富马酸二C₁₂直链烷基酯、富马酸二C₁₄直链烷基酯、富马酸二C₁₆直链烷基酯、富马酸二C₁₈直链烷基酯、富马酸二C₂₀直链烷基酯、富马酸二C₂₂直链烷基酯和富马酸二C₂₄直链烷基酯。这些富马酸二C₈-C₂₄直链或支链烷基酯可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0121] 根据本发明的一个方面,作为所述C₆-C₂₀直链或支链 α -烯烃,具体比如可以举出1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯和1-二十碳烯。这些C₆-C₂₀直链或支链 α -烯烃可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0122] 根据本发明的一个方面,作为所述(甲基)丙烯酸C₆-C₂₀直链或支链烷基酯,具体比如可以举出(甲基)丙烯酸C₆直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₈直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₀直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₂直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₄直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₆直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₈直链烷基酯和(甲基)丙烯酸C₂₀直链烷基酯。这些(甲基)丙烯酸C₆-C₂₀直链或支链烷基酯可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0123] 根据本发明的一个方面,作为所述(甲基)丙烯酸C₆-C₂₀直链或支链烷基酯,比如可以组合使用(甲基)丙烯酸C₆直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₈直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₀直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₂直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₄直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₆直链烷基酯和(甲基)丙烯酸C₁₈直链烷基酯中的两种或多种,或者组合使用(甲基)丙烯酸C₈直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₀直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₂直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₄直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₆直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₈直链烷基酯和(甲基)丙烯酸C₂₀直链烷基酯中的两种或多种,或者组合使用(甲基)丙烯酸C₁₀直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₂直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₄直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₆直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₈直链烷基酯和(甲基)丙烯酸C₂₀直链烷基酯,优选组合使用(甲基)丙烯酸C₁₂直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₄直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₆直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₈直链烷基酯和(甲基)丙烯酸C₂₀直链烷基酯,或者组合使用(甲基)丙烯酸C₁₀直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₄直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₆直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₈直链烷基酯和(甲基)丙烯酸C₂₀直链烷基酯,或者组合使用(甲基)丙烯酸C₈直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₄直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₆直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₈直链烷基酯和(甲基)丙烯酸C₂₀直链烷基酯。

[0124] 根据本发明的一个方面,所述式(I)所示的化合物可以通过商购得到,也可以采用现有已知的各种方法进行制造。具体举例而言,所述(甲基)丙烯酸 C_6-C_{20} 直链或支链烷基酯可以通过(甲基)丙烯酸与 C_6-C_{20} 直链或支链烷醇的酯化反应而得到,也可以通过(甲基)丙烯酸甲酯与 C_6-C_{20} 直链或支链烷醇的酯交换反应而得到,并没有特别的限定。

[0125] 根据本发明的一个方面,设所述至少两种单体向所述聚合反应体系中添加的起始时刻为 t_0 ,终止时刻为 t_m ,则所述至少两种单体的单体添加时间为 t ($t = t_m - t_0$)。为了尽可能提高单体转化率,或者取决于所述至少两种单体的单体添加方式,所述单体添加时间通常要比所述共聚反应的反应时间短。举例而言,所述单体添加时间一般为从0.5小时至12小时,优选从1小时至10小时。

[0126] 根据本发明的一个方面,在将所述单体添加时间 t 划分为 m 个等份时,在任一单体添加时刻 t_x ,设所述至少两种单体的侧链平均碳数为 X_x ,以下关系式成立。换句话说,在任一单体添加时刻 t_x ,所述至少两种单体向所述聚合反应体系中添加的相对比例使得由所述至少两种单体按照所述相对比例构成的(假想)混合物的核磁共振法侧链平均碳原子数 X_x 满足以下关系式。在此,符号 x 代表从0至 m 的任意整数。

[0127] $X_0 < X_1 < \dots < X_{m-1} < X_m$ (V)

[0128] 根据本发明的一个方面,所谓至少两种单体的侧链平均碳数 X_x ,如本说明书前文所述,指的是由所述至少两种单体按照预定比例构成的(假想)混合物的侧链平均碳数,其中所述预定比例指的是在任一单体添加时刻 t_x ,所述至少两种单体向所述聚合反应体系中添加的相对比例。

[0129] 根据本发明的一个方面,对所述至少两种单体在所述单体添加时刻 t_x 向所述聚合反应体系中添加的相对比例没有特别的限定,所述相对比例可以是任意数值,只要其能够使得所述假想混合物的侧链平均碳数 X_x 满足所述式(V)的规定即可。简单举例而言,假设所述至少两种单体代表两种单体,即单体A和单体B,其中所述单体A的侧链平均碳数大于所述单体B的侧链平均碳数。为了满足所述式(V)的规定,从所述两种单体向所述聚合反应体系中添加的起始时刻 t_0 至终止时刻 t_m ,可以维持所述单体B的添加量不变,而逐渐增加所述单体A的添加量,或者维持所述单体A的添加量不变,而逐渐减少所述单体B的添加量,或者同时改变二者,只要使得所述单体B的添加量与所述单体A的添加量相比相对减少即可。

[0130] 根据本发明的一个方面,可以采用手动调控或程序自动调控单体A和单体B的添加量,从而实现单体A和单体B的添加量比例持续变化,且总添加量不断改变。简单举例而言:在聚合反应的初始时刻 t_0 至终止时刻 t_m ,维持所述单体B的添加量不变,通过设定 m 个控制点,以间断的方式手动不断调控单体A的添加速率,使得间断性实现所述单体B的添加量与所述单体A的添加量相比相对减少。也可以通过设定控制程序,该程序为业内人士容易开发掌握,通过此控制程序,连续实现调控单体A的添加速率,从而满足式(V)的规定。

[0131] 根据本发明的一个方面,所述符号 m 代表闭区间 $[5, \infty]$ 内的一个整数,优选代表闭区间 $[8, \infty]$ 内的一个整数。在此,所述符号 m 代表一个整数,其下限可以是5或者8,或者也可以是10或者20。作为所述符号 m 所代表的整数的上限,可以是 ∞ ,或者也可以是20000、10000、5000、1000、500、200、100或者50。

[0132] 根据本发明的一个方面,所述符号 m 所代表的整数的值越大,表明相邻两个单体添加时刻的变化越连续,同时也意味着相邻两个单体添加时刻的侧链平均碳数的变化越连

续。当所述符号 m 所代表的整数的值足够大,比如其上限值达到 ∞ 时,当然这并不意味着该上限值在数值上实际达到了 ∞ ,而是意味着随着所述单体添加时刻的连续变化,所述侧链平均碳数也已经达到了连续或无级平滑变化的程度。举例而言,在 $m = \infty$ 时,所述侧链平均碳数的数值从 X_0 至 X_m ,不再呈现为有穷递增数列变化,而是呈现为连续递增变化,特别是无级差或平滑递增变化。

[0133] 根据本发明的一个方面,如所述式(V)所示,所述侧链平均碳数 X 的数值从 X_0 至 X_m 呈现为递增变化,比如逐渐递增变化或者线性递增变化。本发明对所述递增变化中任意相邻两个 X 之间的递增幅度(也称为步长)没有特别的限定,只要是本领域技术人员认为已经达到了有效递增的程度即可。而且,所述递增变化可以是等步长递增变化,也可以是不等步长递增变化,并没有特别的限定。作为所述步长,一般比如可以是0.01至4.00范围内的任一数值,或者是从0.05至1.5范围内的任一数值,但本发明并不限于此。

[0134] 根据本发明的一个方面,作为所述 X_0 ,它代表了所述至少两种单体在所述至少两种单体向所述聚合反应体系中添加的起始时刻 t_0 的侧链平均碳数,也代表了整个所述递增变化的起点和最小值,比如可以是6.5至12.5范围内的任一数值,或者是从7.8至12.0范围内的任一数值,但本发明并不限于此。另外,作为所述 X_m ,它代表了所述至少两种单体在所述至少两种单体向所述聚合反应体系中添加的终止时刻 t_m 的侧链平均碳数,也代表了整个所述递增变化的终点和最大值,比如可以是13.8至19.5范围内的任一数值,或者是从14.5至18.2范围内的任一数值,但本发明并不限于此。

[0135] 根据本发明的一个方面,设在所述单体添加的终止时刻 t_m ,所述至少两种单体在所述单体添加时间 t 内向所述聚合反应体系中的累计添加量之和为 G ,并且设在任一单体添加时刻 t_x ,所述至少两种单体向所述聚合反应体系的添加量之和为 G_x ,符号 x 代表从0至 m 的任意整数,以下关系式成立。以下有时将比值 G_x/G 简称为添加量比。

[0136] $G_0/G < G_1/G < \dots < G_j/G < \dots < G_{m-1}/G < G_m/G$ (VI)

[0137] 根据本发明的一个方面,在所述式(VI)中,符号 j 代表闭区间 $[m/4, 3m/4]$ 内的一个整数,优选代表闭区间 $[m/3, 2m/3]$ 内的一个整数,更优选代表闭区间 $[2m/5, 3m/5]$ 内的一个整数,且 $G_0 + G_1 + \dots + G_j + \dots + G_{m-1} + G_m = G$ 。

[0138] 根据本发明的一个方面,在任一单体添加时刻 t_x ,向所述聚合反应体系中添加所述至少两种单体,用 q 种单体表示。在此,符号 q 代表所述制造方法A所涉及的单体种类数目,比如可以是2至100的任意整数或者从2至20的任意整数,特别是从2至5的任意整数。在此,设每一种单体在所述单体添加时刻 t_x 向所述聚合反应体系中的单独添加量(绝对值)为 g_s ,符号 s 代表从1至 q 的任意整数,则这些单独添加量的总和即等于所述 G_x ,而这些单独添加量之间的比例即为所述至少两种单体在所述单体添加时刻 t_x 向所述聚合反应体系中添加的相对比例。如本说明书前文所述,在任一单体添加时刻 t_x ,要求所述相对比例使得所述假想混合物的侧链平均碳数 X_x 满足所述式(V)的规定。这是针对所述至少两种单体的这些单独添加量的相对值而提出的要求。根据本发明的该方面,对于所述至少两种单体的这些单独添加量各自的绝对值没有特别的限定,只要其总和达到所述 G_x ,并进一步使得所述 G_x 或者所述 G_x/G 满足所述式(VI)的规定即可。简单举例而言,假设所述至少两种单体代表两种单体,即单体A和单体B,其中所述单体A的侧链平均碳数大于所述单体B的侧链平均碳数。为了使所述两种单体的所述单独添加量同时满足所述式(V)的规定和所述式(VI)的规定,从所

述两种单体向所述聚合反应体系中添加的起始时刻 t_0 至单体添加时刻 t_j ,维持所述单体B的添加量不变,而逐渐增加所述单体A的添加量,然后从所述单体添加时刻 t_j 至所述单体添加的终止时刻 t_m ,逐渐减少所述单体B的添加量,而维持所述单体A的添加量不变。

[0139] 根据本发明的一个方面,如所述式(VI)所示,所述添加量比的数值从 G_0/G 至 G_j/G 呈现为递增变化,比如逐渐递增变化或者线性递增变化。本发明对所述递增变化中任意相邻两个数值之间的递增幅度(也称为步长)没有特别的限定,只要是本领域技术人员认为已经达到了有效递增的程度即可。而且,所述递增变化可以是等步长递增变化,也可以是不等步长递增变化,并没有特别的限定。作为所述步长,一般比如可以是0.05%至20%范围内的任一数值,或者是从0.1%至5%范围内的任一数值,但本发明并不限于此。

[0140] 根据本发明的一个方面,作为所述添加量比 G_0/G ,它代表了在所述至少两种单体向所述聚合反应体系中添加的起始时刻 t_0 ,所述至少两种单体的(瞬时)总体添加量相对于所述至少两种单体在整个所述单体添加时间 t 内的总体添加量 G 的比值,也代表了整个所述递增变化的起点和最小值,比如可以是0.01%至20%范围内的任一数值,或者是从0.1%至10%范围内的任一数值,但本发明并不限于此。另外,作为所述添加量比 G_j/G ,它代表了在所述单体添加时刻 t_j ,所述至少两种单体的(瞬时)总体添加量相对于所述总体添加量 G 的比值,也代表了整个所述递增变化的终点和最大值,比如可以是20%至75%范围内的任一数值,或者是从25%至65%范围内的任一数值,但本发明并不限于此。

[0141] 根据本发明的一个方面,如所述式(VI)所示,所述添加量比的数值从 G_j/G 至 G_m/G 呈现为递减变化,比如逐渐递减变化或者线性递减变化。本发明对所述递减变化中任意相邻两个数值之间的递减幅度(也称为步长)没有特别的限定,只要是本领域技术人员认为已经达到了有效递减的程度即可。而且,所述递减变化可以是等步长递减变化,也可以是不等步长递减变化,并没有特别的限定。作为所述步长,一般比如可以是0.05%至20%范围内的任一数值,或者是从0.1%至5%范围内的任一数值,但本发明并不限于此。

[0142] 根据本发明的一个方面,作为所述添加量比 G_j/G ,它代表了在所述单体添加时刻 t_j ,所述至少两种单体的(瞬时)总体添加量相对于所述总体添加量 G 的比值,也代表了整个所述递减变化的起点和最大值,比如可以是20%至75%范围内的任一数值,或者是从25%至65%范围内的任一数值,但本发明并不限于此。另外,作为所述添加量比 G_m/G ,它代表了在所述至少两种单体向所述聚合反应体系中添加的终止时刻 t_m ,所述至少两种单体的(瞬时)总体添加量相对于所述总体添加量 G 的比值,也代表了整个所述递减变化的终点和最小值,比如可以是0.01%至20%范围内的任一数值,或者是从0.1%至10%范围内的任一数值,但本发明并不限于此。

[0143] 根据本发明的一个方面,所述添加量比 G_m/G 与所述添加量比 G_0/G 可以相同,也可以不同,并没有特别的限定。

[0144] 根据本发明的一个方面,如所述式(VI)所示,所述添加量比的数值从 G_0/G 至 G_m/G 表现出两边低中间高的分布状态,非常类似于高斯分布。因此,根据本发明的一个实施方式,在理想的状态下,在以所述添加量比的数值作为纵坐标,以侧链平均碳数 X 的数值作为横坐标,并且从所述至少两种单体向所述聚合反应体系中添加的起始时刻 t_0 变化至所述至少两种单体向所述聚合反应体系中添加的终止时刻 t_m 时,二者的关系符合或者基本上符合高斯分布,比如如式(VII)所示。在此,所谓“基本上符合”,指的是二者的关系与所述式(VII)

所示的高斯分布稍有偏离,但该偏离在本领域技术人员可接受的幅度之内。

$$[0145] \quad G_x/G = f(X_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(X_x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{VII})$$

[0146] 根据本发明的一个方面,在所述式(VII)中,符号 x 代表从0至 m 的任意整数,符号 μ 代表开区间(12.5,14.2)内的任意一个数值,优选代表开区间(12.6,13.8)内的任意一个数值,符号 σ 代表开区间(0.5, 2)内的任意一个数值。 π 是圆周率,一般可以取3.141592654或3.14, e 是自然常数,一般可以取2.718281828或2.72。

[0147] 根据本发明的一个方面,还涉及一种共聚反应的控制方法。所述共聚反应是将至少两种单体添加至聚合反应体系而在其中发生的加成共聚反应,特别是自由基加成共聚反应。由于所述控制方法能够用来控制或者特别用来控制所述制造方法A的实施,因此除了以下方面明确记载的内容以外,有关所述控制方法的任何方面、特征、范围或信息等内容,均可以直接适用所述制造方法A的相应内容,在此不再赘述。

[0148] 根据本发明的一个方面,所述控制方法包括调节所述至少两种单体在任一单体添加时刻 t_x 向所述聚合反应体系中添加的相对比例,使得由所述至少两种单体按照所述相对比例构成的(假想)混合物的核磁共振法侧链平均碳原子数 X_x 满足以下关系式的步骤,其中符号 x 代表从0至 m 的任意整数。

$$[0149] \quad X_0 < X_1 < \dots < X_{m-1} < X_m \quad (\text{V})$$

[0150] 根据本发明的一个方面,所述控制方法还可以包括调节所述至少两种单体在所述单体添加时刻 t_x 向所述聚合反应体系中的添加量之和 G_x ,使所述比值 G_x/G 满足以下关系式的步骤。

$$[0151] \quad G_0/G < G_1/G < \dots < G_j/G < \dots > G_{m-1}/G > G_m/G \quad (\text{VI})$$

[0152] 根据本发明的一个方面,所述调节步骤或者所述控制方式可以通过本领域已知的任何方式予以实现,具体比如可以举出流量控制阀与PLC控制回路的组合,并没有特别的限定。

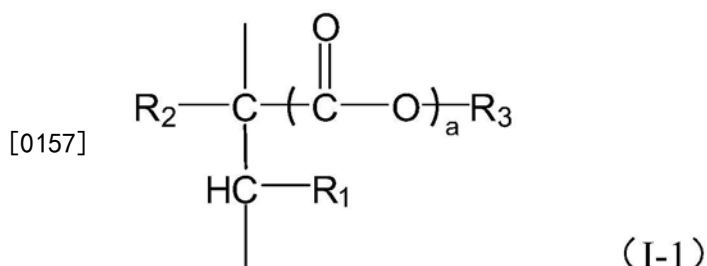
[0153] 根据本发明的一个方面,所述梯度共聚物的制造方法包含混合 p 种聚合物组分的步骤。以下有时将所述制造方法称为制造方法B。

[0154] 根据本发明的一个方面,所述 p 种聚合物组分已经被预先制造。在此,所述 p 种聚合物组分可以按照本领域已知的任何方法进行制造,也可以按照本说明书前文所述的制造方法A进行制造,还可以通过商购得到,并没有特别的限定。然后,将所述 p 种聚合物组分通过现有技术已知的任何方式混合在一起,即可获得一种梯度共聚物。所述梯度共聚物包括本发明在本说明书的各个方面所述的梯度共聚物。

[0155] 根据本发明的一个方面,所述 p 种聚合物组分各自独立地代表式(I)所示单体的加成聚合物(以下称为聚合物B),特别是自由基加成聚合物。在此,所述聚合物B可能是单独一种所述式(I)所示单体的均聚物,也可能是两种或者多种所述式(I)所示单体的共聚物。作为所述共聚物,具体比如可以举出无规共聚物、嵌段共聚物或者交替共聚物等等。而且,这些聚合物B中两种或多种的混合物也可以作为所述聚合物组分。鉴于此,所述 p 种聚合物组分中的一个或多个也可能代表所述聚合物B中两种或多种的混合物。

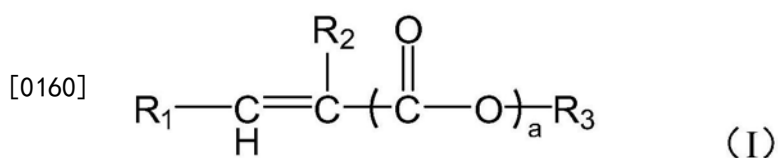
[0156] 根据本发明的该方面,所述聚合物B或者所述 p 种聚合物组分各自独立地包含一种或多种式(I-1)所示的结构单元(以下有时简称为特定结构单元)或基本上由一种或多种所

述特定结构单元构成。显然的是,所述式(I-1)所示的结构单元衍生自所述式(I)所示的单体。在此,所谓“基本上”,指的是以摩尔为计,占总体的85%以上,优选90%以上,更优选95%以上。这些聚合物结构的其余部分可能是除了所述特定结构单元之外的其他结构单元或者端基,但一般是端基,具体比如引发剂残基等。

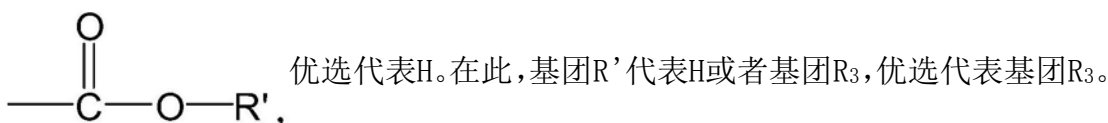


[0158] 根据本发明的一个方面,所述p种聚合物组分的数均分子量 M_n 各自独立地为从1万至100万,优选从1万至50万,更优选从1万至10万。

[0159] 根据本发明的一个方面,所述p种聚合物组分的分子量分布 M_w/M_n 各自独立地为从1.8至3.5,优选从1.9至3.3。



[0161] 根据本发明的一个方面,在式(I)或者式(I-1)中,基团 R_1 代表H或者



[0162] 根据本发明的一个方面,在式(I)或者式(I-1)中,基团 R_2 代表H或者 C_{1-4} 直链或支链烷基,优选代表H或者甲基。

[0163] 根据本发明的一个方面,在式(I)或者式(I-1)中,符号a代表0或者1,优选代表1。

[0164] 根据本发明的一个方面,在式(I)或者式(I-1)中,基团 R_3 代表 C_1-C_{30} 直链或支链烷基,优选代表 C_6-C_{24} 直链或支链烷基,更优选代表 C_6-C_{20} 直链烷基或者 C_8-C_{24} 直链烷基。

[0165] 根据本发明的一个方面,优选的是,对于所述聚合物B或者所述p种聚合物组分中的一种或多种而言,基团 R_3 代表 $C_{10}-C_{18}$ 直链或支链烷基的所述特定结构单元占构成这些聚合物的全部结构单元的比例(以摩尔为计)一般为从40%至95%,优选从55%至95%。

[0166] 根据本发明的一个方面,作为所述式(I)所示的单体,具体比如可以举出富马酸单 C_1-C_{30} 直链或支链烷基酯、富马酸二 C_1-C_{30} 直链或支链烷基酯、 C_3-C_{30} 直链或支链 α -烯烃和(甲基)丙烯酸 C_1-C_{30} 直链或支链烷基酯,更具体比如可以举出富马酸单 C_8-C_{24} 直链或支链烷基酯、富马酸二 C_8-C_{24} 直链或支链烷基酯、 C_6-C_{20} 直链或支链 α -烯烃和(甲基)丙烯酸 C_6-C_{20} 直链或支链烷基酯,更具体比如可以举出富马酸单 C_8-C_{24} 直链烷基酯、富马酸二 C_8-C_{24} 直链烷基酯、 C_6-C_{20} 直链 α -烯烃和(甲基)丙烯酸 C_6-C_{20} 直链烷基酯。这些单体可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0167] 根据本发明的一个方面,作为所述富马酸单 C_8-C_{24} 直链或支链烷基酯,具体比如可以举出富马酸单 C_8 直链烷基酯、富马酸单 C_{10} 直链烷基酯、富马酸单 C_{12} 直链烷基酯、富马酸单

C₁₄直链烷基酯、富马酸单C₁₆直链烷基酯、富马酸单C₁₈直链烷基酯、富马酸单C₂₀直链烷基酯、富马酸单C₂₂直链烷基酯和富马酸单C₂₄直链烷基酯。这些富马酸单C₈-C₂₄直链或支链烷基酯可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0168] 根据本发明的一个方面,作为所述富马酸二C₈-C₂₄直链或支链烷基酯,具体比如可以举出富马酸二C₈直链烷基酯、富马酸二C₁₀直链烷基酯、富马酸二C₁₂直链烷基酯、富马酸二C₁₄直链烷基酯、富马酸二C₁₆直链烷基酯、富马酸二C₁₈直链烷基酯、富马酸二C₂₀直链烷基酯、富马酸二C₂₂直链烷基酯和富马酸二C₂₄直链烷基酯。这些富马酸二C₈-C₂₄直链或支链烷基酯可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0169] 根据本发明的一个方面,作为所述C₆-C₂₀直链或支链 α -烯炔,具体比如可以举出1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯和1-二十碳烯。这些C₆-C₂₀直链或支链 α -烯炔可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0170] 根据本发明的一个方面,作为所述(甲基)丙烯酸C₆-C₂₀直链或支链烷基酯,具体比如可以举出(甲基)丙烯酸C₆直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₈直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₀直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₂直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₄直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₆直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₈直链烷基酯和(甲基)丙烯酸C₂₀直链烷基酯。这些(甲基)丙烯酸C₆-C₂₀直链或支链烷基酯可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0171] 根据本发明的一个方面,作为所述(甲基)丙烯酸C₆-C₂₀直链或支链烷基酯,比如可以组合使用(甲基)丙烯酸C₆直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₈直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₀直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₂直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₄直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₆直链烷基酯和(甲基)丙烯酸C₁₈直链烷基酯中的两种或多种,或者组合使用(甲基)丙烯酸C₈直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₀直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₂直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₄直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₆直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₈直链烷基酯和(甲基)丙烯酸C₂₀直链烷基酯中的两种或多种,或者组合使用(甲基)丙烯酸C₁₀直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₂直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₄直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₆直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₈直链烷基酯和(甲基)丙烯酸C₂₀直链烷基酯,优选组合使用(甲基)丙烯酸C₁₂直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₄直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₆直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₈直链烷基酯和(甲基)丙烯酸C₂₀直链烷基酯,或者组合使用(甲基)丙烯酸C₁₀直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₄直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₆直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₈直链烷基酯和(甲基)丙烯酸C₂₀直链烷基酯,或者组合使用(甲基)丙烯酸C₈直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₄直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₆直链烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁₈直链烷基酯和(甲基)丙烯酸C₂₀直链烷基酯。

[0172] 根据本发明的一个方面,设第i种聚合物组分的侧链平均碳数为 X_i,符号i代表从1至p的任意整数,以下关系式成立。基于以下关系式可知,所述p种聚合物组分彼此之间在结构和/或组成上是不同的,而这种差异至少表现为不同的侧链平均碳数。

[0173] $X_1 < X_2 < \dots < X_{p-1} < X_p$ (VIII)

[0174] 根据本发明的一个方面,所述符号p是从5至10000的一个整数,优选从8至5000的一个整数,或者从5至20的一个整数。

[0175] 根据本发明的一个方面,如所述式(VIII)所示,所述侧链平均碳数X的数值从X₁至X_p呈现为递增变化,比如逐渐递增变化或者线性递增变化。本发明对所述递增变化中任意

相邻两个X之间的递增幅度（也称为步长）没有特别的限定，只要是本领域技术人员认为已经达到了有效递增的程度即可。而且，所述递增变化可以是等步长递增变化，也可以是不等步长递增变化，并没有特别的限定。作为所述步长，一般比如可以从0.01至4.00范围内的任一数值，或者是从0.05至1.5范围内的任一数值，但本发明并不限于此。

[0176] 根据本发明的一个方面，作为所述 X_1 ，它代表了整个所述递增变化的起点和最小值，比如可以从6.5至12.5范围内的任一数值，或者是从7.8至12.0范围内的任一数值，但本发明并不限于此。另外，作为所述 X_p ，它代表了整个所述递增变化的终点和最大值，比如可以从13.8至19.5范围内的任一数值，或者是从14.5至18.2范围内的任一数值，但本发明并不限于此。

[0177] 根据本发明的一个方面，设第i种聚合物组分占所述p种聚合物组分总重量的重量百分比（以下有时简称为组分占比）为 Y_i ，符号i代表从1至p的任意整数，以下关系式成立。

$$[0178] \quad Y_1 < Y_2 < \dots < Y_j > \dots > Y_{p-1} > Y_p \quad (X)$$

[0179] 根据本发明的一个方面，在所述式(X)中，符号j代表闭区间 $[(p+1)/4, 3(p+1)/4]$ 内的一个整数，优选代表闭区间 $[(p+1)/3, 2(p+1)/3]$ 内的一个整数，更优选代表闭区间 $[2(p+1)/5, 3(p+1)/5]$ 内的一个整数，且 $Y_1 + Y_2 + \dots + Y_j + \dots + Y_{p-1} + Y_p = 100\%$ 。

[0180] 根据本发明的一个方面，如所述式(X)所示，所述组分占比Y的数值从 Y_1 至 Y_j 呈现为递增变化，比如逐渐递增变化或者线性递增变化。本发明对所述递增变化中任意相邻两个Y之间的递增幅度（也称为步长）没有特别的限定，只要是本领域技术人员认为已经达到了有效递增的程度即可。而且，所述递增变化可以是等步长递增变化，也可以是不等步长递增变化，并没有特别的限定。作为所述步长，一般比如可以从0.05%至20%范围内的任一数值，或者是从0.1%至5%范围内的任一数值，但本发明并不限于此。

[0181] 根据本发明的一个方面，作为所述 Y_1 ，它代表了整个所述递增变化的起点和最小值，比如可以从0.01%至20%范围内的任一数值，或者是从0.1%至10%范围内的任一数值，但本发明并不限于此。另外，作为所述 Y_j ，它代表了整个所述递增变化的终点和最大值，比如可以从20%至75%范围内的任一数值，或者是从25%至65%范围内的任一数值，但本发明并不限于此。

[0182] 根据本发明的一个方面，如所述式(X)所示，所述组分占比Y的数值从 Y_j 至 Y_p 呈现为递减变化，比如逐渐递减变化或者线性递减变化。本发明对所述递减变化中任意相邻两个Y之间的递减幅度（也称为步长）没有特别的限定，只要是本领域技术人员认为已经达到了有效递减的程度即可。而且，所述递减变化可以是等步长递减变化，也可以是不等步长递减变化，并没有特别的限定。作为所述步长，一般比如可以从0.05%至20%范围内的任一数值，或者是从0.1%至5%范围内的任一数值，但本发明并不限于此。

[0183] 根据本发明的一个方面，作为所述 Y_j ，如本说明书前文所述，它代表了整个所述递减变化的起点和最大值，比如可以从20%至75%范围内的任一数值，或者是从25%至65%范围内的任一数值，但本发明并不限于此。另外，作为所述 Y_p ，它代表了整个所述递减变化的终点和最小值，比如可以从0.01%至20%范围内的任一数值，或者是从0.1%至10%范围内的任一数值，但本发明并不限于此。

[0184] 根据本发明的一个方面，所述 Y_p 与所述 Y_1 可以相同，也可以不同，并没有特别的限定。

[0185] 根据本发明的一个方面,如所述式(X)所示,所述组分占比Y的数值从 Y_1 至 Y_p 表现出两边低中间高的分布状态,非常类似于高斯分布。因此,根据本发明的一个实施方式,在理想的状态下,在以组分占比Y的数值作为纵坐标,以侧链平均碳数X的数值作为横坐标,并且从第1种聚合物组分变化至第p种聚合物组分时,二者的关系符合或者基本上符合高斯分布,比如如式(XI)所示。在此,所谓“基本上符合”,指的是二者的关系与所述式(XI)所示的高斯分布稍有偏离,但该偏离在本领域技术人员可接受的幅度之内。

$$[0186] \quad Y_i = f(X_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(X_i-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (XI)$$

[0187] 根据本发明的一个方面,在所述式(XI)中,符号 μ 代表开区间(12.5,14.2)内的任意一个数值,优选代表开区间(12.6,13.8)内的任意一个数值,符号 σ 代表开区间(0.5,2)内的任意一个数值。 π 是圆周率,一般可以取3.141592654或3.14,e是自然常数,一般可以取2.718281828或2.72。

[0188] 根据本发明的一个方面,还涉及一种聚合物组合物。在此,所述聚合物组合物包含本发明在本说明书的各个方面所述的梯度共聚物、或者按照本发明在本说明书的各个方面所述的制造方法制造的梯度共聚物。取决于目标用途或者目标性能表现等的不同,所述聚合物组合物还可以包含其它组分。作为所述其它组分,比如可以举出抗氧化剂、润滑剂、溶剂、稀释剂、填料、除了所述梯度共聚物之外的其它聚合物、颜料等等本领域技术人员可能想到有用的各种组分。而且,本领域技术人员对这些其他组分可以常规选择。作为所述其它聚合物,比如可以举出聚(甲基)丙烯酸酯均聚物或共聚物、 α -烯烃均聚物或共聚物、富马酸酯均聚物或共聚物、醋酸乙烯酯均聚物或共聚物等。这些其它组分可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0189] 根据本发明的一个方面,所述聚合物组合物可以是一种润滑油降凝剂。在此,所述润滑油降凝剂包含本发明在本说明书的各个方面所述的梯度共聚物、或者按照本发明在本说明书的各个方面所述的制造方法制造的梯度共聚物。鉴于此,本发明还涉及本发明在本说明书的各个方面所述的梯度共聚物、或者按照本发明在本说明书的各个方面所述的制造方法制造的梯度共聚物作为润滑油降凝剂的用途。需要特别指出的是,所述梯度共聚物或者所述润滑油降凝剂能够实现优异的润滑油降凝效力。取决于目标性能表现等的不同,所述润滑油降凝剂还可以包含其它组分。作为所述其它组分,比如可以举出抗氧化剂、润滑剂、溶剂、稀释剂、除了所述梯度共聚物之外的其它降凝剂等等,本领域技术人员可以对此进行常规选择。这些其它组分可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0190] 根据本发明的一个方面,还涉及一种润滑油组合物。在此,所述润滑油组合物包含本发明在本说明书的各个方面所述的梯度共聚物、按照本发明在本说明书的各个方面所述的制造方法制造的梯度共聚物、本发明在本说明书的各个方面所述的聚合物组合物、或者本发明在本说明书的各个方面所述的润滑油降凝剂,以及润滑油基础油。

[0191] 根据本发明的一个方面,以所述梯度共聚物为计,所述梯度共聚物、所述聚合物组合物或者所述润滑油降凝剂在所述润滑油基础油中的重量含量一般为从0.01重量%至2重量%,优选从0.05重量%至1.5重量%,更优选从0.1重量%至1重量%。

[0192] 根据本发明的一个方面,所述润滑油基础油可以是不同来源的润滑油基础油,由

此所述梯度共聚物对润滑油基础油表现出广泛的降凝适应性。作为所述润滑油基础油,比如可以举出APII类矿物基础油、API II/III类加氢基础油或者含有一种或多种这些基础油的润滑油。另外,根据需要,所述润滑油基础油除了所述APII类或者所述API II/ III类基础油之外,还可以含有其他基础油,具体比如可以举出APIIV类合成油、API V类合成油或者GTL合成基础油。这些润滑油基础油可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0193] 根据本发明的一个方面,所述润滑油组合物还可以包含其它组分。作为所述其它组分,比如可以举出本领域在润滑油组合物中允许添加的各种添加剂,具体比如可以举出酚类、胺类或硫磷型抗氧化剂,羧酸盐、磺酸盐或烷基酚盐清净剂,丁二酰亚胺型无灰分散剂,聚酯、聚烯烃或烷基萘型降凝剂,甲基丙烯酸酯共聚物、乙丙共聚物、聚异丁烯或氢化苯乙烯/丁二烯共聚物型粘度指数改进剂,硫/磷型摩擦改进剂,含硫/磷、硼酸型极压剂,或者硅型、非硅型抗泡剂等。这些添加剂的种类和用量为本领域技术人员所公知,在此不作赘述。这些添加剂可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0194] 实施例

[0195] 以下采用实施例进一步详细地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0196] 在以下的实施例和对比例中,共聚物和稀释油各自的含量以及共聚物中各单体的含量按照投料量计算得到。

[0197] 在本发明的上下文中,包括在以下的实施例和对比例中,各测量方法和计算方法按照如下进行。

[0198] 1. 凝胶渗透色谱(GPC)拆分法

[0199] 操作仪器:美国Waters公司生产的1515型凝胶渗透色谱仪。检测器为Waters 2414示差折光检测器。配置标准品所用的溶剂为由Acros 公司生产的色谱纯四氢呋喃。色谱柱由Waters公司提供,为3支不同孔径硅胶柱串联,具体规格如下:

[0200] (1) Waters **Styragel**[®]HR 0.5THF, 相对分子量测量范围1-1000 (7.8×300mm),

[0201] (2) Waters **Styragel**[®]HR 1THF, 相对分子量测量范围100-5000 (7.8×300mm),

[0202] (3) Waters **Styragel**[®]HR 3THF, 相对分子量测量范围 5000-600,000 (7.8×300mm)。

[0203] 操作条件:流动相为四氢呋喃,流动相流速为1.0mL/min,柱温为 35℃,检测器温度为35℃,进样量为200μL。

[0204] 拆分步骤:将0.02至0.2g样品溶于10mL四氢呋喃中,摇匀,获得均匀溶液。然后将所述溶液在所述操作仪器上在所述操作条件下进行GPC分析。从凝胶色谱谱图上出现色谱峰开始直至该色谱峰结束为止,采用容量瓶,以该色谱峰的累积出峰时间为基础,等分为n段来分别收集检测器流出口的流出液。将所述n段流出液分别标记为L₁、L₂、…、L_n。重复上述操作10次,合并每次收集的各段流出液。然后,通过80℃蒸馏分别从各段流出液中脱除四氢呋喃,得到n段拆分组分,分别称重。测量每段拆分组分的数均分子量M_n和分子量分布M_w/M_n,并计算每段拆分组分占全部n段拆分组分总重量的重量百分比,即组分占比Y。

[0205] 2. 核磁共振解析法

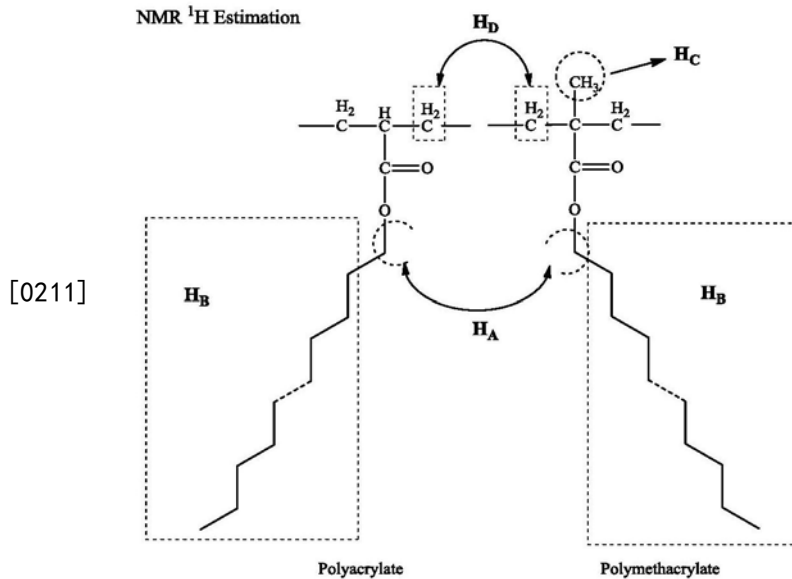
[0206] 操作仪器:美国Varian公司生产的INOVA 500MHz核磁共振波谱仪(¹H-NMR),固体双共振探头(5mm)。

[0207] 操作条件:操作温度为室温,扫描次数 $nt=1000$,化学位移定标 δ 四甲基硅烷 $=0$,去偶方式 $dm=ny$ (反门控去偶),重水锁场。

[0208] 解析步骤:对样品进行 $^1\text{H-NMR}$ 表征,通过解析相应获得的核磁谱图,计算所述样品的侧链平均碳数 X 。

[0209] 以下分别以甲基丙烯酸酯聚合物、丙烯酸酯聚合物、富马酸酯聚合物和 α -烯烃聚合物为例,具体说明所述核磁谱图的解析过程以及所述侧链平均碳数 X 的计算方法,但本发明并不限于此,其它聚合物也可以参照该内容进行类似解析和计算。

[0210] 仅作为例子,所述甲基丙烯酸酯聚合物或者所述丙烯酸酯聚合物一般包含如下所示的结构单元。



[0212] 根据 $^1\text{H-NMR}$ 谱图的明显差异性,针对甲基丙烯酸酯聚合物,可将其结构单元中的氢原子大致分为如式所示的 H_A 、 H_B 、 H_C 、 H_D 四个区域,这些区域存在式(1)所示的关系。由于 H_C 所处化学位移被 H_B 所覆盖,且 H_D 处较难积分,可将 H_B 、 H_C 和 H_D 合并计算。因此,可将公式(1)变换为公式(2),并进一步推导为公式(3)。

[0213]
$$H_A = H_D = \frac{2}{3} H_C = \frac{2}{2X - 1} H_B \quad (1)$$

[0214]
$$\frac{2}{2X + 4} = \frac{H_A}{H_B + H_C + H_D} \quad (2)$$

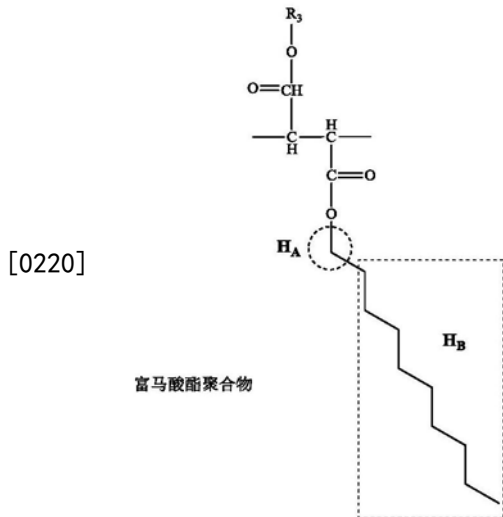
[0215]
$$X = \frac{H_B + H_C + H_D}{H_A} - 2 \quad (3)$$

[0216] 在这些公式中, X 代表甲基丙烯酸酯聚合物的侧链平均碳数。

[0217] 与甲基丙烯酸酯聚合物的解析类似,可将其结构单元中的氢原子大致分为如式所示的 H_A 、 H_B 、 H_D 三个区域,同样可以计算出丙烯酸酯聚合物的侧链平均碳数 X ,如公式(4)所示。

[0218]
$$X = \frac{H_B + H_D}{H_A} - 1/2 \quad (4)$$

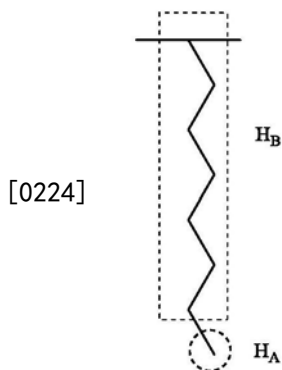
[0219] 仅作为例子,所述富马酸酯聚合物一般包含如下所示的结构单元。



[0221] 与甲基丙烯酸酯聚合物的解析类似,同样可以计算出富马酸酯聚合物的侧链平均碳数X,如公式(5)所示。

[0222]
$$X = \frac{H_B}{H_A} + \frac{1}{2} \quad (5)$$

[0223] 仅作为例子,所述 α -烯烃聚合物一般包含如下所示的结构单元。



[0225] 与甲基丙烯酸酯聚合物的解析类似,同样可以计算出 α -烯烃聚合物的侧链平均碳数X,如公式(6)所示。

[0226]
$$X = \frac{3H_B}{2H_A} + 1 \quad (6)$$

[0227] 具体举例而言,如果某一甲基丙烯酸酯聚合物具有如图1所示的核磁谱图及积分数据,则由公式(3)计算可知,所述甲基丙烯酸酯聚合物的侧链平均碳数X=14.86。

[0228] 在以下的实施例和对比例中,润滑油基础油A至F的性质如表A所示。

[0229] 表A

[0230]

基础油编号	A	B	C
级别	API-II 6	API-III 6	150SN
100°C粘度	5.67	5.54	5.46
粘度指数	112	121	90

倾点/°C	-18	-15	-15
-------	-----	-----	-----

[0231] 实施例A

[0232] 在氮气保护下,向装有机械搅拌的反应釜中加入113kg稀释油(购自双龙公司,牌号为100N,下同),加热至83-91°C,将270kg第一单体(甲基丙烯酸癸酯/甲基丙烯酸十二烷基酯/甲基丙烯酸十四烷基酯/甲基丙烯酸十六烷基酯/甲基丙烯酸十八烷基酯的混合物,其中 $C_{10}=61\%$, $C_{12}=20\%$, $C_{14}=12\%$, $C_{16}=5\%$, $C_{18}=2\%$, $X=11.1$)、1.35kg 过氧化苯甲酰和1.08kg十二烷基硫醇的混合物A滴加至反应釜中,同时将150kg第二单体(甲基丙烯酸十四烷基酯/甲基丙烯酸十六烷基酯/甲基丙烯酸十八烷基酯/甲基丙烯酸二十烷基酯的混合物,其中 $C_{14}=27$ 重量%, $C_{16}=42\%$, $C_{18}=24\%$, $C_{20}=7$ 重量%, $X=16.0$)、0.75kg过氧化苯甲酰和0.6kg十二烷基硫醇的混合物B滴加至反应釜中。在滴加的初始时刻,混合物A的滴加量(kg/小时)与混合物B的滴加量(kg/小时)之比A/B为4:1,二者之和为20kg/小时,然后A/B逐渐减少,二者之和逐渐增加,直至滴加3小时的时刻,A/B达到5:3,二者之和达到80kg/小时。然后,A/B逐渐减少,二者之和逐渐减少,直至滴加6小时的时刻,A/B达到1:2,二者之和达到15kg/小时,滴加结束。然后,反应釜在95°C下继续保持1小时,然后加入0.3kg过氧化苯甲酰和113kg稀释油,升温至103°C下保持2小时后结束聚合反应,得到梯度共聚物J1。在此,所述聚合反应的单体转化率为99.1%,梯度共聚物J1的数均分子量 M_n 为47120,侧链平均碳数 X 为12.5。以梯度共聚物J1作为样品,经过GPC拆分,得到5段拆分组分。对所述5段拆分组分分别进行测量,结果见表1。

[0233] 表1

[0234] 项目	1	2	3	4	5
组分占比Y/%	7.1	16.7	50	16.7	9.5
侧链平均碳数X	12.21	12.42	12.80	13.71	14.13
数均分子量 M_n	21542	35411	48214	54525	65214

[0235] 实施例B

[0236] 在氮气保护下,向装有机械搅拌的反应釜中加入113kg稀释油(购自双龙公司,牌号为100N,下同),加热至83-91°C,将50kg第一单体(甲基丙烯酸己酯/甲基丙烯酸辛酯/甲基丙烯酸癸酯的混合物,其中 $C_6=71\%$, $C_8=21\%$, $C_{10}=8\%$, $X=6.6$)、0.32kg过氧化苯甲酰和0.21kg 十二烷基硫醇的混合物A滴加至反应釜中,同时将370kg第二单体(甲基丙烯酸十二烷基酯/甲基丙烯酸十四烷基酯/甲基丙烯酸十六烷基酯的混合物,其中 $C_{12}=55$ 重量%, $C_{14}=17$ 重量%, $C_{16}=28$ 重量%, $X=13.3$)、1.8kg过氧化苯甲酰和1.5kg十二烷基硫醇的混合物B滴加至反应釜中。在滴加的初始时刻,混合物A的滴加量(kg/小时)与混合物B的滴加量(kg/小时)之比A/B为7:1,二者之和为12kg/小时,然后A/B逐渐减少,二者之和逐渐增加,直至滴加3小时的时刻,A/B达到1:10,二者之和达到150kg/小时。然后,A/B逐渐减少,二者之和逐渐减少,直至滴加6小时的时刻,A/B达到1:20,二者之和达到20kg/小时,滴加结束。然后,反应釜在95°C下继续保持1小时,然后加入0.3kg过氧化苯甲酰和113kg稀释油,升温至103°C下保持2小时后结束聚合反应,得到梯度共聚物J2。在此,所述聚合反应的单体转化率为98.3%,梯度共聚物J2的数均分子量 M_n 为45975,侧链平均碳数 X 为12.0。以梯度共聚物J2作为样品,经过GPC拆分,得到8段拆分组分。对所述8段拆分组分分别进行测量,结果见表2。

[0237] 表2

项目	1	2	3	4	5	6	7	8
组分占比Y/%	4.2	5.9	8.5	9.6	43.1	14.4	8.4	6.0
侧链平均碳数X	7.30	9.84	11.17	11.82	12.44	12.65	12.70	12.89
数均分子量Mn	19542	25057	31124	38512	44215	47045	50215	59021

[0239] 对比例A

[0240] 按照实施例A的方法制备梯度共聚物,不同的是,将第一单体和第二单体混合均匀之后再以恒定速率滴加至反应体系中,具体地:

[0241] 在氮气保护下,向装有机械搅拌的反应釜中加入113kg稀释油,加热至83-91℃,将270kg第一单体(甲基丙烯酸癸酯/甲基丙烯酸十二烷基酯/甲基丙烯酸十四烷基酯/甲基丙烯酸十六烷基酯/甲基丙烯酸十八烷基酯的混合物,其中 $C_{10}=61\%$, $C_{12}=20\%$, $C_{14}=12\%$, $C_{16}=5\%$, $C_{18}=2\%$, $X=11.1$)、150kg第二单体(甲基丙烯酸十四烷基酯/甲基丙烯酸十六烷基酯/甲基丙烯酸十八烷基酯/甲基丙烯酸二十烷基酯的混合物,其中 $C_{14}=27$ 重量%, $C_{16}=42\%$, $C_{18}=24\%$, $C_{20}=7$ 重量%, $X=16.0$)、2.1kg 过氧化苯甲酰和1.68kg十二烷基硫醇的混合物以70kg/小时的恒定速率滴加至反应釜中,滴加时间为6小时,滴加结束时,反应釜在95℃下继续保持1小时,然后加入0.3kg过氧化苯甲酰和113kg稀释油,升温至103℃下保持2小时后结束反应,得到共聚物DJ1。在此,所述聚合反应的单体转化率为99.3%,共聚物DJ1的数均分子量Mn为41768,侧链平均碳数X为12.5。以共聚物DJ1作为样品,经过GPC拆分,得到5段拆分组分。对所述5段拆分组分分别进行测量,结果见表3。

[0242] 表3

项目	1	2	3	4	5
组分占比Y/%	13.2	17.5	30.0	21.1	18.2
侧链平均碳数X	12.41	12.54	12.54	12.47	12.40
数均分子量Mn	32154	39024	45145	52153	59213

[0244] 实施例C

[0245] 在氮气保护下,向装有机械搅拌的反应釜中加入113kg稀释油(购自双龙公司,牌号为100N,下同),加热至83-91℃,将150kg第一单体(甲基丙烯酸癸酯/甲基丙烯酸十二烷基酯的混合物,其中 $C_{10}=50\%$, $C_{12}=50\%$, $X=10.9$)、0.75kg过氧化苯甲酰和0.7kg十二烷基硫醇的混合物A滴加至反应釜中,前4小时,第一单体混合物的进料速度保持在10kg/小时匀速滴加,同时将100kg第二单体(甲基丙烯酸十二烷基酯/甲基丙烯酸十四烷基酯的混合物,其中 $C_{12}=70$ 重量%, $C_{14}=30\%$, $X=12.5$)、0.6kg过氧化苯甲酰和0.55kg十二烷基硫醇的混合物B滴加至反应釜中。在滴加的初始时刻,混合物A的滴加量(kg/小时)与混合物B的滴加量(kg/小时)之比A/B为2:1,二者之和为15kg/小时,然后B逐渐增加,二者之和逐渐增加,直至滴加4小时的时刻,A/B 达到1:3,二者之和达到80kg/小时,此时第二单体进料结束,此刻,将170kg的第三单体(甲基丙烯酸十四烷基酯/甲基丙烯酸十六烷基酯/甲基丙烯酸十八烷基酯混合物的混合物,其中 $C_{14}=64$ 重量%, $C_{16}=25\%$, $C_{18}=11\%$, $X=14.8$)、0.8kg过氧化苯甲酰和0.7kg十二烷基硫醇的混合物C滴加至反应釜中,此时,混合物A的滴加量(kg/小时)与混合物C的滴加量(kg/小时)之比A/C为1:2,二者之和为100kg/小时,然后A逐渐减少,二者之和逐渐减少,直至继续滴加5小时的时刻,A/C达到1:3,二者之和达到

10kg/小时,滴加结束。然后,反应釜在 95℃下继续保持1小时,然后加入0.5kg过氧化苯甲酰和113kg稀释油,升温至103℃下保持2小时后结束聚合反应,得到梯度共聚物J3。在此,所述聚合反应的单体转化率为99.6%,梯度共聚物J3的数均分子量Mn 为52120,侧链平均碳数X为11.8。以梯度共聚物J3作为样品,经过 GPC拆分,得到5段拆分组分。对所述5段拆分组分分别进行测量,结果见表4。

[0246] 表4

[0247] 项目	1	2	3	4	5
组分占比Y/%	8.2	24.5	38.8	22.4	6.1
侧链平均碳数X	11.70	11.91	12.36	13.68	13.90
数均分子量Mn	20023	35289	50317	62527	74924

[0248] 实施例D

[0249] 准备5种不同的甲基丙烯酸直链烷基酯单体混合物A至E,各混合物的组成如表5所示。

[0250] 表5

混合物编号	A	B	C	D	E
C6 直链烷基酯/%	50	0	0	0	0
C8 直链烷基酯/%	50	0	0	0	0
C10 直链烷基酯/%	0	73	31	0	0
C12 直链烷基酯/%	0	25	47	65	0
C14 直链烷基酯/%	0	2	22	35	0
[0251] C16 直链烷基酯/%	0	0	0	0	70
C18 直链烷基酯/%	0	0	0	0	30
侧链平均碳数 X	6.9	10.5	11.7	12.6	16.6
总添加量/kg	20	30	150	200	20
过氧化苯甲酰/kg	0.09	0.35	0.61	0.81	0.14
十二烷基硫醇/kg	0.075	0.30	0.45	0.65	0.11

[0252] 在氮气保护下,向装有机械搅拌的反应釜中加入113kg稀释油(购自双龙公司,牌号为100N,下同),加热至92-100℃在滴加的初始时刻,混合物A以10kg/小时的速度恒定滴加近入反应釜中,同时,混合物B以5kg/小时的速度滴加,混合物B的进料速度逐渐增加,当达到 2h时,混合物A和混合物B进料结束,接着混合物C和混合物D滴加入反应釜,混合物C的滴加量(kg/小时)与混合物D的滴加量(kg/小时)之比C/D为3:1,二者之和为60kg/小时,然后C逐渐减少,混合物D逐渐增加,二者之和逐渐增加,直至滴加5小时的时刻,C/D 达到1:1,二者之和达到130kg/小时,此时,混合物C滴加结束,接着将混合物E滴加入反应釜,此时混合物D的滴加量(kg/小时)与混合物E的滴加量(kg/小时)之比D/E为10:1,二者之和为

130kg/小时,然后D逐渐减少,二者之和逐渐减少,直至滴加7小时的时刻,D/E 达到1:1,二者之和达到13kg/小时,滴加结束。然后,反应釜在100 °C下继续保持1小时,然后加入0.3kg过氧化苯甲酰和113kg稀释油,升温至103°C保持2小时后结束聚合反应,得到梯度共聚物J4。在此,所述聚合反应的单体转化率为99.2%,梯度共聚物J4的数均分子量Mn 为39120,侧链平均碳数X为12.14。以梯度共聚物J4作为样品,经过 GPC拆分,得到8段拆分组分。对所述8段拆分组分分别进行测量,结果见表6。

[0253] 表6

项目	1	2	3	4	5	6	7	8
组分占比Y/%	3.2	6.3	11.9	15.1	26.2	23.8	11.1	2.4
侧链平均碳数X	8.00	9.64	12.05	12.00	12.23	13.16	13.50	14.13
数均分子量Mn	18154	25124	30147	34987	37651	40154	49872	58326

[0255] 按照表7规定的加入量,分别将梯度共聚物J1至J4以及共聚物 DJ1加入基础油中。各共聚物的用量、基础油的种类以及所得的降凝测试结果如表7所示。

[0256] 表7

共聚物	基础油	共聚物加入量 (重量%)		
		0.1	0.3	0.5
		倾点/°C		
J1	A	-33	-33	-36
J2	A	-30	-33	-36
J3	A	-33	-36	-36
J4	A	-33	-33	-36
DJ1	A	-21	-30	-33
J1	B	-39	-45	-45
J2	B	-36	-45	-45
J3	B	-39	-42	-45
J4	B	-36	-42	-45
DJ1	B	-30	-39	-45
J1	C	-30	-33	-33
J2	C	-27	-30	-33
J3	C	-30	-30	-33
J4	C	-30	-33	-36
DJ1	C	-21	-24	-27
J5	A	-30	-33	-36
J6	A	-27	-33	-33
J7	C	-27	-33	-36
J8	C	-27	-30	-33

[0257]

[0258] 通过对比实施例和对比例所得结果可知,本发明获得的梯度共聚物对多种润滑油基础油均表现出优异的降凝效果。而且,即使添加量极少,润滑油基础油的倾点仍明显下降,表明本发明获得的梯度共聚物也具有显著的降凝效果。

[0259] 实施例E

[0260] 在氮气保护下,向装有机械搅拌的反应釜中加入113kg稀释油(购自双龙公司,牌号为100N,下同),加热至83-91℃,以50kg/小时的稳定速度将270kg第一单体[甲基丙烯酸癸酯/甲基丙烯酸十二烷基酯/甲基丙烯酸十四烷基酯/甲基丙烯酸十六烷基酯/甲基丙烯酸十八烷基酯($C_{10}=28\%$, $C_{12}=32\%$, $C_{14}=28\%$, $C_{16}=8\%$, $C_{18}=4\%$), $X=12.3$]、1.35kg过氧化苯甲酰和1.08kg十二烷基硫醇的混合物A滴加至反应釜中,稳定进料3小时,随后滴加速率线性减小,使得当总进料时间至6小时时,流量降低至30kg/小时。同时以10kg/小时的初始速度滴加150kg第二单体[甲基丙烯酸十四烷基酯/甲基丙烯酸十六烷基酯/甲基丙烯酸十八烷基酯/甲基丙烯酸二十烷基酯($C_{14}=38\%$, $C_{16}=20\%$, $C_{18}=25\%$, $C_{20}=17\%$, $X=16.2$)、0.75kg过氧化苯甲酰和0.6kg十二烷基硫醇的混合物B滴加至反应釜中,混合物B处的添加量为线性增加,使得当总进料时间至3小时时,流量增加至30kg/小时,然后保持该流量进料3小时。A、B混合物均滴加结束时,反应釜在95℃下继续保持1小时,然后加入0.3kg过氧化苯甲酰和113kg稀释油,升温至103℃下保持2小时后结束反应,得到润滑油降凝剂J5,其中,润滑油降凝剂J5中单体转化率为99.1%,梯度共聚物J5的数均分子量为40120,侧链平均碳数X为13.5。以梯度共聚物J5作为样品,经过GPC拆分,得到5段拆分组分。对所述5段拆分组分分别进行测量,结果见表8。

项目	1	2	3	4	5
组分占比Y/%	17.0	19.5	28.4	18.2	16.8
侧链平均碳数X	12.90	13.21	13.54	13.83	14.01
数均分子量Mn	25987	34561	41250	48647	57854

[0262] 实施例F

[0263] 在氮气保护下,向装有机械搅拌的反应釜中加入113kg稀释油,加热至83-91℃,以40kg/小时的初始速度将171kg第一单体[甲基丙烯酸辛基酯/甲基丙烯酸癸烷基酯/甲基丙烯酸十二烷基酯/甲基丙烯酸十四烷基酯($C_8=12\%$, $C_{10}=15\%$, $C_{12}=48\%$, $C_{14}=25\%$), $X=11.5$]、0.9kg过氧化苯甲酰和0.7kg十二烷基硫醇的混合物A添加至反应釜中,随后线性缓慢减小,使得当总进料时间至3小时时,流量降低至32kg/小时,随后线性快速减少,使得当总进料时间至6小时时,流量降低至10kg/小时。同时在以20kg/小时的初始速度滴加255kg第二单体[甲基丙烯酸十四烷基酯/甲基丙烯酸十六烷基酯/甲基丙烯酸十八烷基酯/甲基丙烯酸二十烷基酯($C_{14}=38\%$, $C_{16}=20\%$, $C_{18}=25\%$, $C_{20}=17\%$, $X=16.2$)、0.9kg过氧化苯甲酰和0.7kg十二烷基硫醇的混合物B添加至反应釜中,设定进料口B处泵的流量为线性增加,使得当总进料时间至3小时时,流量增加至50kg/小时,然后保持该流量进料3小时。A、B混合物添加结束时,反应釜在95℃下继续保持1小时,然后加入0.3kg过氧化苯甲酰和113kg稀释油,升温至103℃下保持2小时后结束反应,得到润滑油降凝剂J6,其中,润滑油降凝剂J6中单体转化率为99.4%,数均分子量为41702,侧链平均碳数X为14.0。以梯度共聚物J6作为样品,经过GPC拆分,得到5段拆分组分。对所述5段拆分组分分别进行测量,结果见表9。

[0264]	项目	1	2	3	4	5
	组分占比Y/%	18.8	16.5	25.3	20.3	19.2
	侧链平均碳数X	12.81	13.30	14.00	14.86	15.10
	数均分子量Mn	23781	34217	41702	51514	59248

[0265] 实施例G

[0266] 在氮气保护下,向装有机械搅拌的反应釜中加入100kg稀释油,加热至83-91℃,以48kg/小时的速度将166kg第一单体[甲基丙烯酸十二烷基酯/甲基丙烯酸十四烷基酯/甲基丙烯酸十六烷基酯/甲基丙烯酸十八烷基酯($C_{12}=50\%$, $C_{14}=18\%$ 重量%, $C_{16}=20\%$ 重量%, $C_{18}=12\%$ 重量%), $X=13.66$]、0.4kg过氧化苯甲酰和0.5kg十二烷基硫醇的混合物A添加至反应釜中,随后线性缓慢增加,使得当总进料时间至2h时时,流速增加至56kg/小时,随后线性快速减少,使得当总进料时间至4小时时时,流量降低至6kg/小时。同时以30kg/小时的初始速度滴加303kg 第二单体[甲基丙烯酸癸酯/甲基丙烯酸十二烷基酯/甲基丙烯酸十四烷基酯/甲基丙烯酸十六烷基酯/甲基丙烯酸十八烷基酯/甲基丙烯酸二十烷基酯($C_{10}=12\%$ 重量%, $C_{12}=27\%$ 重量%, $C_{14}=19\%$ 重量%, $C_{16}=18\%$ 重量%, $C_{18}=14\%$ 重量%, $C_{20}=10\%$ 重量%), $X=14.06$]、0.75kg过氧化苯甲酰和 0.9kg十二烷基硫醇的混合物添加至反应釜中,设定进料口B处泵的流量为线性增加,使得当总进料时间至2小时时时,流量增加至100kg/小时,然后保持该流量进料2小时。混合物A和B均滴加结束时,反应釜在95℃下继续保持2小时,然后加入0.2kg过氧化苯甲酰和142kg 稀释油,升温至103℃下保持2小时后结束反应,得到润滑油降凝剂J7,其中,润滑油降凝剂J7中单体转化率为98.9%,数均分子量为43196,侧链平均碳数X为13.9。以梯度共聚物J7作为样品,经过GPC拆分,得到5段拆分组分。对所述5段拆分组分分别进行测量,结果见表10

[0267]	项目	1	2	3	4	5
	组分占比Y/%	14.0	18.7	29.4	19.9	18.1
	侧链平均碳数X	13.82	13.86	13.92	14.01	14.03
	数均分子量Mn	32145	37451	42101	45324	50325

[0268] 实施例H

[0269] 在氮气保护下,向装有机械搅拌的反应釜中加入100kg稀释油,加热至83-91℃,以40kg/小时的速度将255kg第一单体[甲基丙烯酸十二烷基酯/甲基丙烯酸十四烷基酯/甲基丙烯酸十六烷基酯/甲基丙烯酸十八烷基酯($C_{12}=50\%$ 重量%, $C_{14}=18\%$ 重量%, $C_{16}=20\%$ 重量%, $C_{18}=12\%$ 重量%), $\bar{X}R1=13.66$]、1.2kg过氧化苯甲酰和1.0kg十二烷基硫醇的混合物A添加至反应釜中,随后线性缓慢增加,使得当总进料时间至 3h时时,流速增加至50kg/小时,随后线性快速减少,使得当总进料时间至6小时时时,流量降低至30kg/小时。同时在B进料口以10kg/小时的初始速度滴加150kg第二单体[甲基丙烯酸十四烷基酯/甲基丙烯酸十六烷基酯/甲基丙烯酸十八烷基酯/甲基丙烯酸二十烷基酯($C_{14}=38\%$ 重量%, $C_{16}=20\%$ 重量%, $C_{18}=25\%$ 重量%, $C_{20}=17\%$ 重量%), $X=16.20$]、0.70kg 过氧化苯甲酰和0.60kg十二烷基硫醇的混合物B添加至反应釜中,设定进料口B处泵的流量为线性增加,使得当总进料时间至3小时时时,流量增加至30kg/小时,然后保持该流量进料3h。混合物A和B均添加结束时,反应釜在95℃下继续保持2小时,然后加入0.2kg过氧化苯甲酰和66kg稀释油,升温至103℃下

保持2小时后结束反应,得到润滑油降凝剂J8,其中,润滑油降凝剂J8中单体转化率为99.7%,数均分子量为42637。侧链平均碳数X为14.5。以梯度共聚物J8作为样品,经过GPC拆分,得到5段拆分组分。对所述5段拆分组分分别进行测量,结果见表10

[0270]	项目	1	2	3	4	5
	组分占比Y/%	15.9	19.2	24.4	21.8	19.4
	侧链平均碳数X	14.21	14.33	14.52	14.61	14.80
	数均分子量Mn	35513	39425	43561	48215	55324

[0271] 实施例I

[0272] 在氮气保护下,向装有机械搅拌的反应釜中加入113kg稀释油,加热至95℃,并将420kg单体(甲基丙烯酸己酯/甲基丙烯酸辛酯/甲基丙烯酸癸基酯/甲基丙烯酸十二烷基酯/甲基丙烯酸十四烷基酯, X=11.2)、2.0kg过氧化苯甲酰和1.68kg十二烷基硫醇在进料罐中混合,然后将得到的单体以90kg/小时的速度添加至反应釜中,用时5小时,滴加结束后,然后加入0.3kg过氧化苯甲酰和113kg稀释油,升温至110℃下保持2小时后结束反应,得到聚合物M1。所述聚合反应的单体转化率为98.1%,聚合物M1的数均分子量Mn为35870。

[0273] 按照同样的方法制造聚合物M2至M20,结果见表11。

[0274] 表11

[0275]	聚合物	侧链平均碳数X	数均分子量Mn	单体转化率/%
	M1	11.2	35870	99.4
	M2	11.4	36490	98.6
	M3	11.6	36995	97.5
	M4	11.8	37542	98.1
	M5	12.1	38012	99.4
	M6	12.3	37954	98.6
	M7	12.5	39143	98.7
	M8	12.7	39997	98.4
	M9	13.0	42716	99.0
	M10	13.1	44546	98.9
	M11	13.3	44998	99.1
	M12	13.5	46154	99.1
	M13	13.7	47587	99.4
	M14	14.0	48957	97.6
	M15	14.2	50478	98.8
	M16	14.5	51257	97.7
	M17	14.7	53054	99.4
	M18	15.0	55214	99.0
	M19	15.2	56851	96.9
	M20	15.5	58245	97.3

[0276] 按照表9规定的比例混合这些聚合物,分别制造实施例C-1至实施例C-7的梯度共聚物以及对比例C-1至对比例C-2的对比共聚物,并考察各共聚物对润滑油基础油的降凝效

果,结果见表9。

[0277] 表9

聚合物	实施 例 C-1	实施 例 C-2	实施 例 C-3	实施 例 C-4	实施 例 C-5	实施 例 C-6	实施 例 C-7	对比 例 C-1	对比 例 C-2
M1	5	0	0	3	2	5	0	0	0
M2	0	10	0	0	0	0	20	50	0
M3	7	0	5	0	0	5	0	0	0
M4	0	20	0	20	3	0	0	0	0
M5	11	0	15	0	0	10	0	0	0
M6	0	0	0	0	0	0	0	20	0
M7	0	0	18	0	7	20	0	0	0
M8	15	0	0	0	0	0	0	0	0
M9	0	40	29	0	0	0	30	0	0
M10	33	0	0	0	75	30	0	10	100
M11	0	20	0	50	0	0	30	0	0
M12	15	0	18	0	0	0	0	0	0
M13	0	0	0	0	7	20	0	0	
M14	8	0	0	0	0	0	20	0	0
M15	0	10	8	20	0	0	0	0	0
M16	6	0	0	0	3	10	0	0	0
M17	0	0	5	0	0	0	0	0	0
M18	0	0	0	7	2	0	0	0	0
M19	0	0	2	0	0	0	0	0	0
M20	0	0	0	0	1	0	0	0	0
基础油 A	-33	-36	-30	-33	-30	-33	-27	-21	-27
基础油 B	-42	-45	-45	-42	-45	-45	-42	-36	-39
基础油 C	-33	-33	-30	-33	-30	-33	-27	-21	-24

[0279] 从表9的结果可以看出,对于不同加工工艺的基础油,采用本发明提供的梯度共聚物均具有优异的降凝效果。从实施例C-1至实施例 C-6与实施例C-7的对比可以看出,当将所述梯度共聚物中各聚合物组分的配比控制在优选范围内时,对应的梯度共聚物具有更好的降凝效果。从实施例C-2与对比例C-1至对比例C-2所得结果的对比可以看出,当所述梯度

共聚物的聚合物组分满足本发明的要求时,对应的梯度共聚物具有更好的降凝效果。

[0280] 在本发明的说明书中,公开了大量的具体技术细节。然而,能够理解的是,本发明的某些实施方式也可以在没有这些具体细节的情况下实现。而且,在一些实施方式中,并未详细记载本领域已知的方法、结构和技术,这并不会造成本领域技术人员对本发明任何方面的理解。

[0281] 类似地,应当理解,为了精简本公开并帮助理解所公开的方面中的一个或多个,在上面对本公开的示例性实施例的描述中,各个特征有时被一起分组到单个实施例、图、或者对其的描述中。然而,并不应将该公开的内容解释成反映如下意图:即所要求保护的本发明要求比在每个权利要求中所明确记载的特征更多的特征。更确切地说,如权利要求书所反映的那样,要求保护的技术方案可少于说明书中所描述的单个实施例的所有特征。因此,遵循具体实施方式的权利要求书由此明确地并入该具体实施方式,其中每个权利要求本身都刻作为本发明的单独实施例。

[0282] 还需要说明的是,在本文中,诸如第一和第二等之类的关系术语仅仅用来将一个实体或者操作与另一个实体或操作区分开来,而不一定要求或者暗示这些实体或操作之间存在任何这种实际的关系或者顺序。而且,术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。在没有更多限定的情况下,由语句“包括一个……”限定的要素,并不排除在包括所述要素的过程、方法、物品或者设备中还存在另外的相同要素。

[0283] 以上实施例仅用以说明本公开的实施例的技术方案,而非对其进行限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本公开各实施例技术方案的精神和范围。

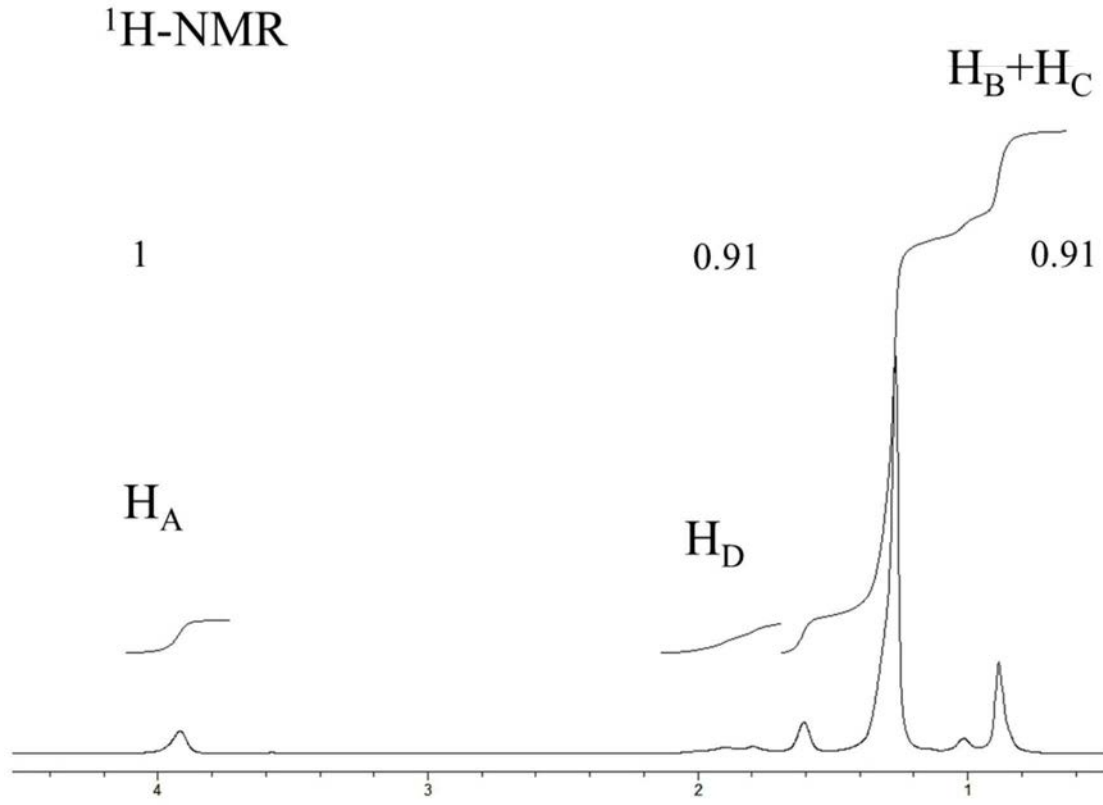


图1