



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109679727 A

(43)申请公布日 2019.04.26

(21)申请号 201711122468.8

C10N 30/08(2006.01)

(22)申请日 2017.11.14

C10N 30/10(2006.01)

(66)本国优先权数据

C10N 40/25(2006.01)

201710971693.2 2017.10.18 CN

(71)申请人 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

申请人 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 徐杰 张耀 段庆华 武志强

张倩 刘依农 魏克成 孙文斌

(51)Int.Cl.

C10M 145/14(2006.01)

C10M 169/04(2006.01)

C10N 30/04(2006.01)

权利要求书2页 说明书22页

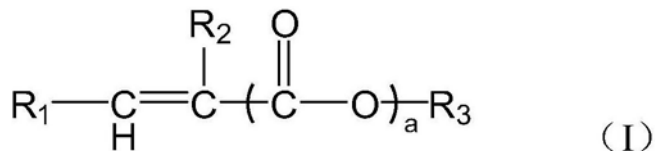
(54)发明名称

重负荷柴油发动机润滑油组合物及其制备
方法

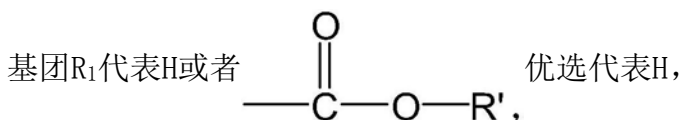
(57)摘要

本发明提出了一种重负荷柴油发动机润滑油组合物及其制备方法。本发明的重负荷柴油发动机润滑油组合物,包括梯度共聚物、黏度指数改进剂、分散剂、清净剂、二烷基二硫代磷酸锌、抗氧剂、金属减活剂和润滑油基础油。本发明的重负荷柴油发动机润滑油组合物具有非常优异的低温性能、抗氧性能和高温清净性能,能够满足ACEA E4重负荷柴油发动机润滑油的要求。

1. 一种重负荷柴油发动机润滑油组合物, 包括梯度共聚物、黏度指数改进剂、分散剂、清净剂、二烷基二硫代磷酸锌、抗氧剂、金属减活剂和润滑油基础油, 所述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,



在式 (I) 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,

符号 a 代表 0 或者 1, 优选代表 1,

基团 R' 代表 H 或者基团 R_3 , 优选代表基团 R_3 ,

基团 R_3 代表 $\text{C}_1\text{—C}_{30}$ 直链或支链烷基, 优选代表 $\text{C}_6\text{—C}_{24}$ 直链或支链烷基, 更优选代表 $\text{C}_6\text{—C}_{20}$ 直链烷基,

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, 优选代表闭区间 $[8, \infty]$ 内的一个整数, 优选所述符号 m 所代表的整数的上限是 20000、10000、5000、1000、500、200、100 或者 50, 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,

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

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。

2. 按照权利要求 1 所述的润滑油组合物, 其特征在于, 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,

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

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

优选从 G_0/G 至 G_j/G 逐渐增大, 更优选从 G_0/G 至 G_j/G 线性增大, 或者从 G_j/G 至 G_m/G 逐渐降低, 更优选从 G_j/G 至 G_m/G 线性降低,

更优选 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,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。

3.按照权利要求2所述的润滑油组合物,其特征在于,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(以摩尔为计)为从40%至95%,优选从55%至95%。

4.按照权利要求3所述的润滑油组合物,其特征在于,其中所述 X_0 代表闭区间[6.5,12.5]内的任意一个数值,优选代表闭区间[7.8,12.0]内的任意一个数值,或者所述 X_m 代表闭区间[13.8,19.5]内的任意一个数值,优选代表闭区间[14.5,18.2]内的任意一个数值。

5.按照权利要求4所述的润滑油组合物,其特征在于,其中比值 G_j/G 为从20%至75%,优选从25%至65%,或者比值 G_0/G 或比值 G_m/G 为从0.01%至20%,优选从0.1%至10%。

6.按照权利要求5所述的润滑油组合物,其特征在于,其中所述共聚反应的反应温度为从50℃至180℃,优选从55℃至165℃,更优选从60℃至150℃,所述共聚反应的反应时间为从1小时至24小时,优选从1.5小时至20小时,所述单体添加时间 t 为从0.5小时至12小时,优选从1小时至10小时。

7.按照权利要求1-6之一中所述的润滑油组合物,其特征在于,其中所述梯度共聚物占润滑油组合物总质量的0.01%~2%(优选0.05%~1.5%);所述黏度指数改进剂占润滑油组合物总质量的0.1%~25%(优选0.5%~20%);所述分散剂占润滑油组合物总质量的0.5%~15%(优选1%~12%);所述清净剂占润滑油组合物总质量的0.5%~12%(优选2%~10%);所述二烷基二硫代磷酸锌在润滑油组合物中的加入量为0.3%~3%(优选0.6%~2.5%);所述抗氧剂占润滑油组合物总质量的0.1%~6%(优选0.2%~3%);所述金属减活剂占润滑油组合物总质量的0.01%~0.5%(优选0.03%~0.25%);所述润滑油基础油构成润滑油组合物的主要成分。

8.按照权利要求1-6之一中所述的润滑油组合物,其特征在于,述黏度指数改进剂选自无定形乙烯丙烯共聚物、聚甲基丙烯酸酯、聚烷基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯共聚物、苯乙烯与丙烯酸酯的共聚物,苯乙烯/异戊二烯、苯乙烯/丁二烯、异戊二烯/丁二烯的氢化或部分氢化的共聚物,丁二烯和异戊二烯、异戊二烯/二乙烯基苯的部分氢化的均聚物;所述分散剂选自抗氧型聚异丁烯丁二酰亚胺无灰分散剂和聚异丁烯丁二酰亚胺无灰分散剂的混合物;所述清净剂选自磺酸盐和硫化烷基酚盐的混合物;所述二烷基二硫代磷酸锌中的烷基为 C_2 - C_{12} 的烷基;所述抗氧剂选自酚型抗氧剂、胺型抗氧剂、酚酯型抗氧剂和硫代酚酯型抗氧剂中的一种或多种;所述金属减活剂选自苯三唑及其衍生物、噻二唑及其衍生物中的一种或多种;所述润滑油基础油选自APII类、II类、III类、IV类和V类基础油中的一种或多种。

9.一种重负荷柴油发动机润滑油组合物的制备方法,包括将权利要求1-8之一中所述的各种添加剂和润滑油基础油混合的步骤。

重负荷柴油发动机润滑油组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种润滑油组合物,尤其涉及一种重负荷柴油发动机润滑油组合物。

背景技术

[0002] 环保和节能的要求促进了发动机技术的发展,也促进了柴油机油的不断升级换代和各方面性能要求的提高。

[0003] 低温泵送性一直是发动机油的一项重要指标,近年来,老化后润滑油的低温泵送性引起了工业界的持续关注并逐步引入到发动机油的规格要求中。同时,随着生物柴油在世界很多地区的使用,生物柴油对发动机油的污染也引起关注。在欧洲,ACEA 2016油品规格采用CEC L-105-12试验模拟在生物柴油污染条件下的润滑油老化,要求老化后旧油的MRV低温泵送性仍然符合新油的标准。ACEA 2016要求所有规格的轻重负荷发动机油满足这一要求。对重负荷柴油机油来说,ACEA E4是延长换油期的油品规格,适用于满足欧V及以前的排放标准、不带微粒捕集器的柴油机,与标准换油期的油品相比,延长换油期的油品在抗氧化性能、高温清净性能等方面都有更高的要求。

[0004] 在油品配方开发中,降凝剂被用来改善油品的低温性能。现有技术已经开发出了许多种类的降凝剂。CN 106520261A公开了一种润滑油降凝剂组合物,由聚 α -聚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。WO 2015/110340公开了两种烷基(甲基)丙烯酸酯共聚物的混合物,可以改善老化后发动机油的低温泵送性。

[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。

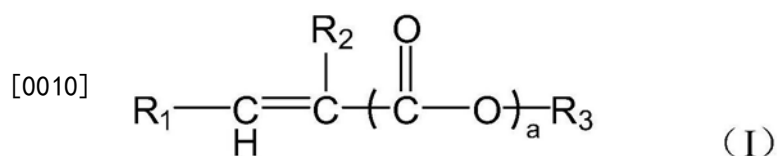
[0006] 降凝剂在全配方发动机油中的作用受到黏度指数改进剂和功能添加剂的影响,通过添加剂之间的复配,平衡油品各方面的性能,满足越来越严格的油品低温性能要求,是十分必要的。

发明内容

[0007] 本发明提出了一种重负荷柴油发动机润滑油组合物及其制备方法。

[0008] 具体而言,本发明至少涉及以下几个方面的内容:

[0009] 1.一种重负荷柴油发动机润滑油组合物,包括梯度共聚物、黏度指数改进剂、分散剂、清净剂、二烷基二硫代磷酸锌、抗氧剂、金属减活剂和润滑油基础油,所述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,



[0011] 在式 (I) 中,

[0012] 基团R₁代表H或者 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---O---R}' \end{array}$ 优选代表H,

[0013] 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,

[0014] 符号a代表0或者1, 优选代表1,

[0015] 基团R'代表H或者基团R₃, 优选代表基团R₃,

[0016] 基团R₃代表C₁-C₃₀直链或支链烷基, 优选代表C₆-C₂₄直链或支链烷基, 更优选代表C₆-C₂₀直链烷基,

[0017] 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t₀, 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 - t₀), 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, ∞]内的一个整数, 优选代表闭区间[8, ∞]内的一个整数, 优选所述符号m所代表的整数的上限是20000、10000、5000、1000、500、200、100或者50, 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,

[0018] $X_0 < X_1 < \cdots < X_{m-1} < X_m$ (V)

[0019] 优选从X₀至X_m逐渐增大, 更优选从X₀至X_m线性增大。

[0020] 2. 前面任一方面所述的制造方法, 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,

[0021] $G_0/G < G_1/G < \cdots < G_j/G < \cdots < G_{m-1}/G < G_m/G$ (VI)

[0022] 在式 (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G₀+G₁+⋯+G_j+⋯+G_{m-1}+G_m=G,

[0023] 优选从G₀/G至G_j/G逐渐增大, 更优选从G₀/G至G_j/G线性增大, 或者从G_j/G至G_m/G逐渐降低, 更优选从G_j/G至G_m/G线性降低,

[0024] 更优选G_x/G与X_x满足以下关系式,

[0025] $G_x/G = f(X_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(X_x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$ (VII)

[0026] 在式 (VII) 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。

[0027] 3. 前面任一方面所述的制造方法, 其中基团R₃代表C₁₀-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的比例 (以摩尔为计) 为从40%至95%, 优选从55%至95%。

[0028] 4. 前面任一方面所述的制造方法, 其中所述X₀代表闭区间[6.5, 12.5]内的任意一个数值, 优选代表闭区间[7.8, 12.0]内的任意一个数值, 或者所述X_m代表闭区间[13.8, 19.5]内的任意一个数值, 优选代表闭区间[14.5, 18.2]内的任意一个数值。

[0029] 5.前面任一方面所述的制造方法,其中比值 G_j/G 为从20%至75%,优选从25%至65%,或者比值 G_0/G 或比值 G_m/G 为从0.01%至20%,优选从0.1%至10%。

[0030] 6.前面任一方面所述的制造方法,其中所述共聚反应的反应温度为从50℃至180℃,优选从55℃至165℃,更优选从60℃至150℃,所述共聚反应的反应时间为从1小时至24小时,优选从1.5小时至20小时,所述单体添加时间 t 为从0.5小时至12小时,优选从1小时至10小时。

[0031] 7.前面任一方面所述的润滑油组合物,其中所述梯度共聚物占润滑油组合物总质量的0.01%~2%(优选0.05%~1.5%);所述黏度指数改进剂占润滑油组合物总质量的0.1%~25%(优选0.5%~20%);所述分散剂占润滑油组合物总质量的0.5%~15%(优选1%~12%);所述清净剂占润滑油组合物总质量的0.5%~12%(优选2%~10%);所述二烷基二硫代磷酸锌在润滑油组合物中的加入量为0.3%~3%(优选0.6%~2.5%);所述抗氧剂占润滑油组合物总质量的0.1%~6%(优选0.2%~3%);所述金属减活剂占润滑油组合物总质量的0.01%~0.5%(优选0.03%~0.25%);所述润滑油基础油构成润滑油组合物的主要成分。

[0032] 8.前面任一方面所述的润滑油组合物,所述黏度指数改进剂选自无定形乙烯丙烯共聚物、聚甲基丙烯酸酯、聚烷基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯共聚物、苯乙烯与丙烯酸酯的共聚物,苯乙烯/异戊二烯、苯乙烯/丁二烯、异戊二烯/丁二烯的氢化或部分氢化的共聚物,丁二烯和异戊二烯、异戊二烯/二乙烯基苯的部分氢化的均聚物;所述分散剂选自抗氧型聚异丁烯丁二酰亚胺无灰分散剂和聚异丁烯丁二酰亚胺无灰分散剂的混合物;所述清净剂选自磺酸盐和硫化烷基酚盐的混合物;所述二烷基二硫代磷酸锌中的烷基为C2-C12的烷基;所述抗氧剂选自酚型抗氧剂、胺型抗氧剂、酚酯型抗氧剂和硫代酚酯型抗氧剂中的一种或多种;所述金属减活剂选自苯三唑及其衍生物、噻二唑及其衍生物中的一种或多种;所述润滑油基础油选自APII类、II类、III类、IV类和V类基础油中的一种或多种。

[0033] 所述无定形乙烯丙烯共聚物是指非结晶型或半结晶型的乙烯丙烯共聚物,其乙烯含量为25Wt%-60Wt%,结晶度为0%-2.5%,优选0-2%,更优选 0-1.5%。所述黏度指数改进剂常见的商品牌号有Lubrizol公司的LZ7070、LZ7065、LZ7067、LZ7077,Infineum公司的SV260、SV261等。

[0034] 所述抗氧型聚异丁烯丁二酰亚胺无灰分散剂,是将聚烯烃基丁二酰亚胺上的氮原子与甲氧基苯酚中的苯环通过亚烃基相连而形成的偶联的丁二酰亚胺分散剂,制备方法是在甲氧基苯酚和多烯多胺的混合物中加入醛反应得到缩合胺,再与聚烯烃基丁二酸酐反应而成。所述聚烯烃优选C2-C4烯烃的共聚物或均聚物,可以是聚异丁烯、聚丙烯、乙丙共聚物,其数均分子量为850-5000,优选为1000-4000;所述甲氧基苯酚选自对甲氧基苯酚、邻甲氧基苯酚、间甲氧基苯酚的一种或多种;醛选自甲醛、多聚甲醛、乙醛、丙醛、丁醛和苯甲醛中的一种或多种,优选甲醛和/或多聚甲醛。所述抗氧型聚异丁烯丁二酰亚胺无灰分散剂可以按专利CN 00107484.9的方法制得。

[0035] 所述聚异丁烯丁二酰亚胺无灰分散剂选自单聚异丁烯丁二酰亚胺、双聚异丁烯丁二酰亚胺、多聚异丁烯丁二酰亚胺和高分子聚异丁烯丁二酰亚胺中的一种或多种,其中聚异丁烯(PIB)部分的数均分子量为800-4000,优选 900-3000,最好是1000-2400,可以选用无锡南方添加剂有限公司生产的T151、T152,苏州特种油品厂生产的T161,锦州石化

分公司添加剂厂生产的T155、T161A、T161B,路博润兰炼添加剂有限公司生产LZL157,路博润公司生产的 LZ6418、LZ6420,雅富顿公司生产的Hitec646等。

[0036] 所述抗氧型聚异丁烯丁二酰亚胺无灰分散剂与聚异丁烯丁二酰亚胺无灰分散剂之间的质量比优选在10:90至90:10之间。

[0037] 所述清净剂优选中碱磺酸盐和/或低碱磺酸盐与高碱硫化烷基酚盐的混合物,最好是中碱磺酸钙和高碱硫化烷基酚钙的混合物,二者之间的优选质量比在0.2:1至3:1之间。所述清净剂可以选用但不限于新乡市瑞丰化工有限责任公司生产的T106B、T122、T104B,锦州石化分公司添加剂厂生产的T105,兰州路博润兰炼添加剂有限公司生产的LZL115B,Lubrizol公司生产的 LZ6477C、LZ6478,Afton公司生产的E611、E614,Chevron Oronite公司生产的OL0A219,Infineum公司生产的C9330、C9394等。

[0038] 所述二烷基二硫代磷酸锌中的烷基优选C2-C8的烷基,包括但不限于乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正戊基、异戊基、正己基、异己基、正辛基、2-乙基己基、环己基和甲基环戊基中的一种或多种。所述二烷基二硫代磷酸锌可以选用无锡南方石油添加剂有限公司生产的T202、T203,锦州石化分公司添加剂厂生产的T202、T203、伯仲烷基T204、仲烷基T205, Lubrizol公司的LZ1371、LZ1375、Infineum公司的C9417、C9425、C9426, Afton公司的Hitec7169、Hitec1656等。

[0039] 所述酚型抗氧剂可以选用2,6-二叔丁基- α -二甲氨基对甲酚、2,6-二叔丁基对甲酚、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基酚)和2,6-二叔丁基-4-烷氧基酚中的一种或多种。所述胺型抗氧剂可以是烷基化苯胺、烷基化二苯胺和苯基 α 萘胺中的一种或多种,优选油溶性的二烷基二苯胺,例如二丁基二苯胺、二辛基二苯胺、二壬基二苯胺、丁辛基二苯胺、苯基萘胺。市场上销售的烷基化二苯胺如德国BASF公司生产的IRGANOX L-01、IRGANOX L-57,北京兴普精细化工技术开发公司生产的T534,兰州路博润兰炼添加剂有限公司生产的LZ5150A,美国R.T.Vanderbilt公司生产的VANLUBE NA、VANLUBE 961、二辛基二苯胺VANLUBE 81,德国Rhein Chemie公司生产的对,对'二异辛基二苯胺 RC7001,Chemtura公司生产的N438L等。所述酚酯型抗氧剂优选分子量为200-500的羟基苯基羧酸酯,如德国BASF公司生产的IRGANOX L-135,北京兴普精细化工技术开发公司生产的T512。所述硫代酚酯型抗氧剂可以选用2,2'-硫代双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸乙酯],例如四川永业化工有限公司生产的抗氧剂1035,BASF公司生产的IRGANOX L115。所述抗氧剂优选包含烷基化二苯胺和硫代酚酯的复合抗氧剂,所述烷基化二苯胺占复合抗氧剂总质量的50%-95%,优选为60%-90%,所述硫代酚酯型抗氧剂占复合抗氧剂总质量的5%-50%,优选为10%-40%。

[0040] 所述金属减活剂可以选用甲基三唑、辛基三唑、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑、2-巯基-5-炔取代-1,3,4-噻二唑、2-二巯基-5-二硫代-1,3,4-噻二唑,N,N-二己基氨基亚甲基苯三唑、2-巯基苯并噻二唑等,商品牌号可以选用锦州康泰润滑油添加剂有限公司生产的T551、T561、T706,R.T.Vanderbilt公司的CUVAN 484等。所述金属减活剂优选噻二唑衍生物。

[0041] 所述润滑油基础油优选API II类基础油和/或API III类基础油。

[0042] 9.本发明的重负荷柴油发动机润滑油组合物的制备方法,包括将前面任一方面所述的各种添加剂和润滑油基础油混合的步骤。

[0043] 本发明的重负荷柴油发动机润滑油组合物具有非常优异的低温性能和抗氧、高温

清净性能,能够满足ACEAE4级别重负荷柴油发动机润滑油的要求。

具体实施方式

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] 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。

[0054] 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 。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] 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 $100-150^{\circ}\text{C}$,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。

[0058] 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。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。

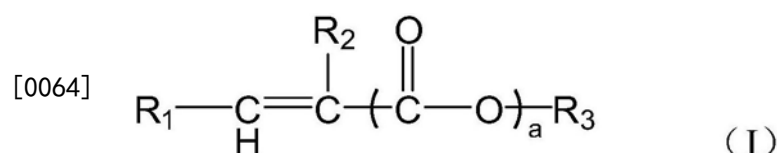
[0059] 根据本发明的一个方面,作为所述稀释剂,可以使用本领域常规使用的那些,特别是稀释油,并没有特别的限定。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] 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。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。



[0065] 根据本发明的一个方面,在式(I)中,基团R₁代表H或者 $\text{—C}(=\text{O})\text{O—R}'$, 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。

[0066] 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。

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] 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

一般为从40%至95%，优选从55%至95%。

[0070] 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。

[0071] 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。

[0072] 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。

[0073] 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C₆-C₂₀直链或支链烷基酯可以通过(甲基)丙烯酸与C₆-C₂₀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C₆-C₂₀直链或支链烷醇的酯交换反应而得到，并没有特别的限定。

[0074] 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t₀，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-t₀)。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。

[0075] 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。

[0076] $X_0 < X_1 < \cdots < X_{m-1} < X_m$ (V)

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] $G_0/G < G_1/G < \cdots < G_j/G < \cdots < G_{m-1}/G < G_m/G$ (VI)

[0086] 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 $G_0+G_1+\cdots+G_j+\cdots+G_{m-1}+G_m=G$ 。

[0087] 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。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 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。

[0093] 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。

$$[0094] \quad G_x/G = f(X_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(X_x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{VII})$$

[0095] 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。

[0096] 实施例

[0097] 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。

[0098] 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。

[0099] 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。

[0100] 1. 凝胶渗透色谱(GPC)拆分法

[0101] 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:

[0102] (1) Waters Styragel[®]HR 0.5THF, 相对分子量测量范围1-1000 (7.8×300mm),

[0103] (2) Waters Styragel[®]HR 1THF, 相对分子量测量范围100-5000 (7.8×300mm),

[0104] (3) Waters Styragel[®]HR 3THF, 相对分子量测量范围5000-600,000 (7.8×300mm)。

[0105] 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。

[0106] 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 L_1 、 L_2 、 $\cdots$ 、 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。

[0107] 2.核磁共振解析法

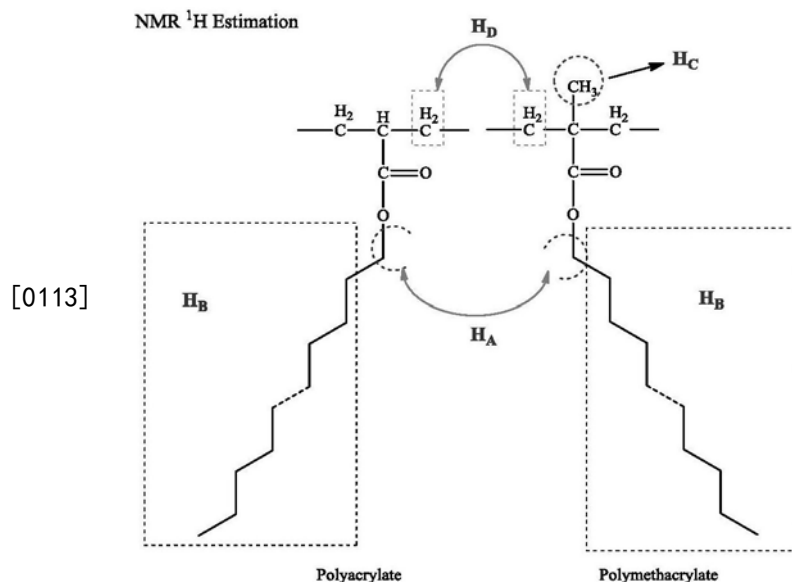
[0108] 操作仪器:美国Varian公司生产的INOVA 500MHz核磁共振波谱仪 (^1H -NMR),固体双共振探头(5mm)。

[0109] 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 $dm=nn$ (反门控去偶),重水锁场。

[0110] 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。

[0111] 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。

[0112] 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(S)。



[0114] 根据 ^1H -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上述结构单元(S)中所示的 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)。

$$[0115] \quad H_A = H_D = \frac{2}{3}H_C = \frac{2}{2X-1}H_B \quad (1)$$

$$[0116] \quad \frac{2}{2X+4} = \frac{H_A}{H_B + H_C + H_D} \quad (2)$$

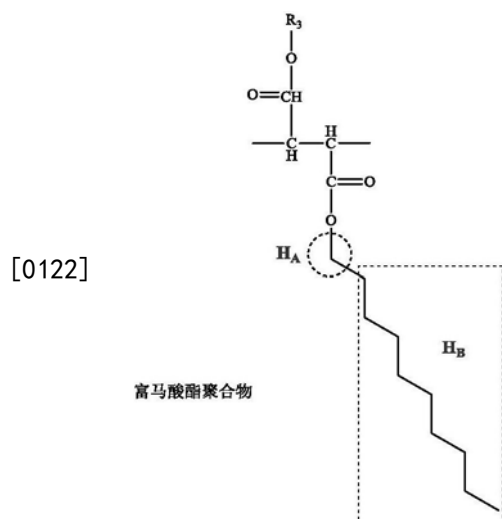
$$[0117] \quad X = \frac{H_B + H_C + H_D}{H_A} - 2 \quad (3)$$

[0118] 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。

[0119] 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上述结构单元(S)中所示的 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。

$$[0120] \quad X = \frac{H_B + H_D}{H_A} - 1/2 \quad (4)$$

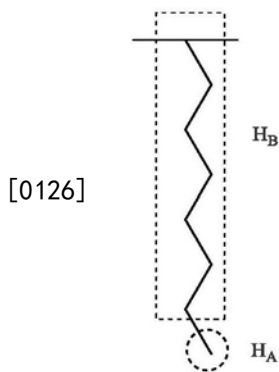
[0121] 仅作为例子,所述富马酸酯聚合物一般包含如下所示的结构单元。



[0123] 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。

$$[0124] \quad X = \frac{H_B}{H_A} + \frac{1}{2} \quad (5)$$

[0125] 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。



[0127] 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。

[0128]

$$X = \frac{3H_B}{2H_A} + 1 \tag{6}$$

[0129] 具体举例而言,如果某一甲基丙烯酸酯聚合物具有如上述结构单元 (S) 中所示的结构单元,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。

[0130] 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。

[0131] 表A

[0132]

基础油编号	A	B	C
级别	API-II 6	API-III 6	150SN
100℃粘度/(mm ² ·s ⁻¹)	5.67	5.54	5.46
粘度指数	112	121	90
倾点/℃	-18	-15	-15

[0133] 实施例A

[0134] 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C₁₀=61%,C₁₂=20%, C₁₄=12%,C₁₆=5%,C₁₈=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C₁₄=27重量%,C₁₆=42%,C₁₈=24%, C₂₀=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℃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Mn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。

[0135] 表1

[0136]

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Mn	21542	35411	48214	54525	65214

[0137] 实施例B

[0138] 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℃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Mn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。

[0139] 表2

[0140]

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

[0141] 对比例A

[0142] 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:

[0143] 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 M_n 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。

[0144] 表3

[0145]

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 M_n	32154	39024	45145	52153	59213

[0146] 实施例C

[0147] 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 M_n 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。

[0148] 表4

[0149]

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 M_n	20023	35289	50317	62527	74924

[0150] 实施例D

[0151] 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。

[0152] 表5

[0153]

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
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

[0154] 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℃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℃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。

[0155] 表6

[0156]

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

[0157] 按照表7规定的加入量,分别将梯度共聚物J1至J4及共聚物DJ1加入基础油中。各共聚物的用量、基础油的种类及所得降凝测试结果见表7。

[0158] 表7

[0159]

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

[0160] 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。

[0161] 实施例E

[0162] 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,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。

[0163] 表8

[0164]

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

[0165] 实施例F

[0166] 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 (C₈=12%, C₁₀=15%, C₁₂=48%, C₁₄=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 (C₁₄=38%, C₁₆=20%, C₁₈=25%, C₂₀=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。

[0167] 表9

[0168]

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

[0169] 柴油发动机润滑油组合物的实施例1-6与对比例1-9

[0170] 润滑油组合物的实施例和对比例中使用的添加剂的来源见表10。

[0171] 表10

[0172]

添加剂名称	来源
无定形乙丙共聚物黏指剂 LZ7065	Lubrizol 公司
氢化苯乙烯-异戊二烯黏指剂 SV260	Infineum 公司
半结晶型乙丙共聚物黏指剂 Paratone 8421	Chevron Oronite 公司
抗氧型聚异丁烯丁二酰亚胺分散剂 C-1 (PIB 数均分子量 1300)	按 CN 00107484.9 实例 4 制备
烷基化二苯胺 T534	北京兴普精细化工技术开发公司
硫代酚酯型抗氧剂 L115	BASF 公司
噻二唑衍生物金属减活剂 CUVAN 484	R.T.Vanderbilt 公司

[0173] 柴油发动机润滑油组合物的实施例1-6以及对比例1-9的配方组成见表11。分别将各组份按比例加入到调和容器中,加热45℃-80℃,搅拌1 小时,制得黏度级别为10W-40的ACEAE4柴油发动机润滑油组合物。

[0174] 对这些润滑油组合物按照CEC L-105-12标准方法进行老化试验,CEC L-105-12方法模拟发动机油在生物柴油污染的条件下长期使用老化情况,250g油样中加入5%生物柴油和铁催化剂,在150℃、10L/h空气流速下老化72h。

[0175] 采用ASTM D4684方法进行润滑油组合物新油和老化后旧油的MRV 低温泵送性测定,包括屈服应力和低温泵送黏度。在ACEA 2016版的E4 柴油机油规格中,规定老化后旧油的屈服应力和低温泵送黏度满足新油的标准即为合格,对10W-40柴油机油来说,合格标准为-30℃屈服应力< 35Pa,低温泵送黏度不大于60000mPa·s。实施例1-6和对比例1-7的MRV 试验结果见表12。

[0176] 用CEC L-085-99 (PDSC) 标准方法测定油品的氧化诱导期,2mg油样在密闭系统100psi压力下从50℃加热到210℃并保持2h。在ACEA 2016版的 E4柴油机油规格中,规定合格油品的氧化诱导期不小于65min。油品的氧化诱导期越长,抗氧化性能越好。实施例1-6和对比例6-7的氧化诱导期结果见表13。

[0177] 对实施例1-6与对比例6-9调制的油品进行了成焦板试验,成焦板试验采用的设备是日本Meitech公司生产的25B-19型成焦板仪,该试验模拟发动机曲轴箱和缸套活塞环润滑油循环的工作条件,使测试油品不断受热氧化成焦的过程。试验时间为6h,油温为150℃,板温为330℃。试验结果见表14。

表 11

组分含量 (质量分数) %	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4	对比 例 5	对比 例 6	对比 例 7	对比 例 8	对比 例 9
	J1	J2	J3	J4	J5	J6	DJ1	DJ1	—	DJ1	J4	J2	J3	J3	J4
降凝剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
加量															
无定形乙丙共聚物黏指剂	9.3	9.3			9.3		9.3		9.3			9.3			
氯化苯乙烯-异戊二烯黏指剂			13.0	13.0		13.0		13.0					13.0	13.0	13.0
半结晶型乙丙共聚物黏指剂										9.3	9.3				
高分子聚异丁烯丁二酰亚胺 (PIB 数均分子量 2300)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
抗氧型聚异丁烯丁二酰亚胺 C-1 (PIB 数均分子量 1300)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
中碱值磺酸钙 (TBN 145)	1.0	1.0	2.5	2.5	4.0	4.0	1.0	2.5	4.0	1.0	2.5	1.0	2.5	5.0	
高碱值硫化烷基酚钙 (TBN 250)	3.5	3.5	2.5	2.5	2.0	2.0	3.5	2.5	2.0	3.5	2.5	3.5	2.5		5.0
丁基辛基二硫代磷酸锌	1.0	1.0	0.8	0.8	0.6	0.6	1.0	0.8	0.6	1.0	0.8		0.8	0.8	0.8
双辛基二硫代磷酸锌	0.6	0.6	0.8	0.8	1.0	1.0	0.6	0.8	1.0	0.6	0.8		0.8	0.8	0.8
烷基化二苯胺 T534	0.8	0.8	1.4	1.4	1.2	1.2	0.8	1.4	1.2	0.8	1.4	0.8		1.4	1.4
硫代酚酯 L115	0.4	0.4	0.2	0.2	0.3	0.3	0.4	0.2	0.3	0.4	0.2	0.4		0.2	0.2
噻二唑衍生物 CUVAN 484	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		0.1	0.1
II 类基础油 150N	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63
III 类基础油 100N	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量

[0178]

[0179] 表12

[0180]

润滑油组合物	新油		老化后旧油	
	屈服应力 (-30℃)/Pa	MRV 低温 泵送黏度	屈服应力 (-30℃)/Pa	MRV 低温 泵送黏度
实施例 1	<35	33400	<35	46800
实施例 2	<35	31800	<35	46100
实施例 3	<35	20900	<35	40000
实施例 4	<35	22100	<35	36300
实施例 5	<35	35800	<35	49300
实施例 6	<35	25300	<35	43900
对比例 1	<35	41500	70	83400
对比例 2	<35	31400	70	59200
对比例 3	<35	38700	固体	—
对比例 4	<35	27500	175	104600
对比例 5	<35	21000	105	57200
对比例 6	<35	36100	<35	92400
对比例 7	<35	33200	<35	65900

[0181] 表13

[0182]

油样	PDSC/min
实施例1	82.1
实施例2	81.8
实施例3	78.2
实施例4	79.4
实施例5	78.5
实施例6	77.3
对比例6	58.0
对比例7	54.5

[0183] 表14

[0184]

油样	成焦板试验板面焦重（焦重越低说明油品的清净性越好）/mg	成焦板试验板面评级（板面评级越高说明油品的清净性越好）
实施例 1	42	8.5
实施例 2	45	8.5
实施例 3	40	9
实施例 4	38	9
实施例 5	37	9
实施例 6	35	9.5
对比例 6	70	6
对比例 7	65	7
对比例 8	60	7.5
对比例 9	58	7.5

[0185] 从表12-14的结果可以看出,本发明的润滑油组合物具有非常优异的低温泵送性能、抗氧性能和高温清净性能,可以满足ACEA E4重负荷柴油机油的性能要求。