



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106459307 B

(45)授权公告日 2019.11.05

(21)申请号 201580006037.8

(22)申请日 2015.01.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106459307 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(30)优先权数据
1450654 2014.01.27 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.07.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2015/051517 2015.01.26

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/110642 FR 2015.07.30

(73)专利权人 道达尔销售服务公司
地址 法国皮托
专利权人 巴黎工业物理化学学校
国家科学研究中心

(72)发明人 蒂·洪·恩加·阮 雷诺·尼古拉
利斯·德韦斯

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 顾晋伟 蔡胜有

(51)Int.Cl.
C08F 230/06(2006.01)
C10M 145/14(2006.01)
C08L 43/00(2006.01)
C08F 220/20(2006.01)

(56)对比文件
US 4401797 A,1983.08.30,
EP 0570073 A1,1993.11.18,
WO 2004106457 A3,2005.03.31,
CN 1791664 A,2006.06.21,
US 5370807 A,1994.12.06,
审查员 何红艳
权利要求书4页 说明书42页 附图10页

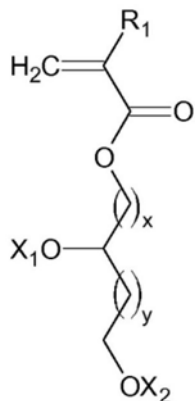
(54)发明名称
热缔合和可交换共聚物以及包含其的组合
物

(57)摘要
本发明涉及由至少一种共聚物A1与包含至少两个硼酸酯官能团的至少一种化合物A2的混合物得到的组合物,所述共聚物A1由通过二醇官能团官能化的至少一种单体的共聚得到。它们具有根据所使用的A1与A2化合物的比例而非常多变的流变性。本发明的领域为缔合和可交换聚合物的领域。

1. 一种由至少以下物质的混合物得到的组合物:

○统计共聚物A1,其由以下物质的共聚得到:

■通式(I)的至少一种第一单体M1:



(I)

其中:

-R₁选自自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组;

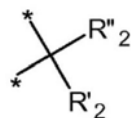
-x为2至18的整数;

-y为等于0或1的整数;

-X₁和X₂相同或不同,选自自由氢、四氢吡喃基、甲氧基甲基、叔丁基、苄基、三甲基甲硅烷基和叔丁基二甲基甲硅烷基形成的组;

或者

-X₁和X₂与氧原子形成下式的桥



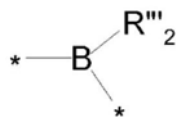
其中:

-星号(*)表示与氧原子的键,

-R'和R''相同或不同,选自自由氢和C₁-C₁₁烷基形成的组;

或者

-X₁和X₂与氧原子形成下式的硼酸酯

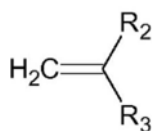


其中:

-星号(*)表示与氧原子的键,

-R'''₂选自自由C₆-C₁₈芳基、C₇-C₁₈芳烷基和C₂-C₁₈烷基形成的组;

■通式(II)的至少一种第二单体M2:

**(II)**

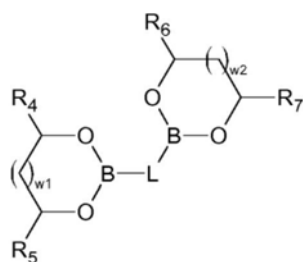
其中：

-R₂选自-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组，

-R₃选自自由C₆-C₁₈芳基、被R'₃取代的C₆-C₁₈芳基、-C(O)-O-R'₃、-O-R'₃、-S-R'₃和-C(O)-N

(H)-R'₃基团形成的组，其中R'₃为C₁-C₃₀烷基；以及

○化合物A2，其包含至少两个硼酸酯官能团，其中所述化合物A2为式(III)的化合物：

**III**

其中：

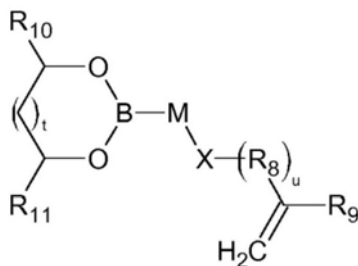
-w₁和w₂相同或不同，为选自0至1的整数；

-R₄、R₅、R₆和R₇相同或不同，选自自由氢和具有1至24个碳原子的含烃基团形成的组；

-L为二价键合基团并且选自自由C₆-C₁₈芳基、C₆-C₁₈芳烷基和C₂-C₂₄含烃链形成的组，或者

其中所述化合物A2为由以下物质的共聚得到的统计共聚物：

■式(IV)的至少一种单体M3：

**(IV)**

其中：

-t为等于0或1的整数；

-u为等于0或1的整数；

-M和R₈为二价键合基团，相同或不同，选自自由C₆-C₁₈芳基、C₇-C₂₄芳烷基和C₂-C₂₄烷基形成的组，

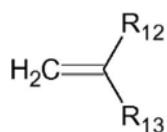
-X是选自自由-O-C(O)-、-C(O)-O-、-C(O)-N(H)-、-N(H)-C(O)-、-S-、-N(H)-、-N(R'₄)-和-

O-形成的组的官能团,其中R'₄为包含1至15个碳原子的含烃链;

-R₉选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组;

-R₁₀和R₁₁相同或不同,选自由氢和具有1至24个碳原子的含烃基团形成的组;

■通式(V)的至少一种第二单体M₄:



(V)

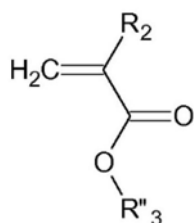
其中:

-R₁₂选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组,

-R₁₃选自由C₆-C₁₈芳基、被R'₁₃取代的C₆-C₁₈芳基、-C(O)-O-R'₁₃、-O-R'₁₃、-/S-R'₁₃和-C(O)-N(H)-R'₁₃基团形成的组,其中R'₁₃为C₁-C₂₅烷基。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述统计共聚物A1由至少一种单体M1与具有不同R₃基团的至少两种单体M2的共聚得到。

3. 根据权利要求2所述的组合物,其中所述单体M2之一具有通式(II-A):



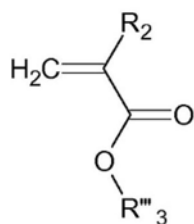
(II-A)

其中:

-R₂选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组;

-R''₃为C₁-C₁₄烷基,

并且其他单体M2具有通式(II-B):



(II-B)

其中:

-R₂选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组,

-R'''₃为C₁₅-C₃₀烷基。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其中所述统计共聚物A1的侧链的平均长度为8至20个碳原子。

5. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其中所述统计共聚物A1的式(I)的单体M1在所述共聚物中的摩尔百分数为1%至30%。

6. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其中所述统计共聚物A1的数均聚合度为100至2000。

7. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其中所述统计共聚物A1的多分散指数为1.05至3.75。

8. 根据权利要求1所述的组合物,其中R'₂和R''₂为甲基。

9. 根据权利要求1所述的组合物,其中R'''₂为C₆-C₁₈芳基。

10. 根据权利要求1所述的组合物,其中由通式(IV)的单体的R₁₀、M、X和(R₈)_u基团的序列形成的链的碳原子总数为8至38,其中u等于0或1。

11. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述化合物A2为所述统计共聚物,所述统计共聚物的侧链的平均长度大于或等于8个碳原子。

12. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述化合物A2为所述统计共聚物,所述统计共聚物的式(IV)的单体在所述共聚物中的摩尔百分数为0.25%至20%。

13. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述化合物A2为所述统计共聚物,所述统计共聚物的数均聚合度为50至1500。

14. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述化合物A2为所述统计共聚物,所述统计共聚物的多分散指数为1.04至3.54。

15. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其中相对于所述组合物的总重量,所述共聚物A1的含量范围为0.1重量%至50重量%。

16. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其中相对于所述组合物的总重量,所述化合物A2的含量范围为0.1重量%至50重量%。

17. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其中所述共聚物A1与所述化合物A2按重量计的比率为0.005至200。

18. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,还包含选自由以下形成的组中的至少一种添加剂:聚合物、颜料、染料、填料、增塑剂、纤维、抗氧化剂、用于润滑的添加剂、相容剂、消泡剂、分散剂添加剂、助粘剂和稳定剂。

热缔合和可交换共聚物以及包含其的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及由使至少一种共聚物A1与包含至少两个硼酸酯官能团的至少一种化合物A2混合得到的组合物,所述共聚物A1由通过二醇官能团官能化的至少一种单体的共聚得到。它们具有根据所使用的化合物A1和A2的比例而非常多变的流变性。

[0002] 本发明的领域是缔合和可交换聚合物的领域。

背景技术

[0003] 在多种领域中,例如石油和纸工业、水处理、采矿、化妆品和纺织工业并且一般地在所有使用增稠溶液的工业技术中,高分子量聚合物广泛用于增加溶液的粘度。

[0004] 现在,这些高分子量聚合物的缺点是相对于较小尺寸的相同聚合物具有低的永久剪切强度。对高分子量聚合物的这些剪切约束导致了大分子链裂解。由此分解的聚合物不再具有增稠的性质,并且包含其的溶液的粘度不可逆地降低。永久剪切强度的该损失导致了基于高分子量聚合物的溶液性质劣化。

[0005] 申请人本人设定了新添加剂制剂的目标,其与现有技术的化合物相比在剪切下将更稳定。

[0006] 该目标由于新的添加剂而实现,其以热可逆方式缔合并可交换。本发明的缔合(潜在交联)和可交换的共聚物的优点是对剪切应力更稳定。这个特征由两种特定化合物,即带有二醇官能团的统计共聚物和包含至少两个硼酸酯官能团的化合物的组合使用而得到。

[0007] 由文献W02013147795已知其中至少一种单体包含硼酸酯官能团的聚合物。这些聚合物用于生产电子装置,特别是其中期望获得柔性用户界面的装置。这些聚合物还被用作合成中间体。它们通过与发光基团、电子传递基团等偶联而使聚合物官能化。这些基团的偶联通过涉及硼原子的标准有机化学反应来进行,如例如Suzuki偶联。然而,没有设想这些聚合物的其他用途,也没有设想与其他化合物的缔合。

[0008] 由文献US 4,401,797已知由甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体与任选地由硼酸酯保护的甲基丙烯酸甘油酯单体(即甲基丙烯酸甘油酯的丁基硼酸加合物(BBA-GMA))共聚得到的共聚物。该共聚物在水的存在下形成水凝胶并且用于生产隐形眼镜。然而,没有设想该共聚物在润滑组合物领域中的其他用途,也没有设想通过可交换化学键与其他化合物的缔合。

[0009] 文献EP0570073公开了一种添加剂,其改善了其中添加有所述添加剂的润滑组合物的粘度指数。该添加剂是由1-(甲基丙烯酰基乙氧基)-4,4,6-三甲基-二氧硼杂环己烷与直链(C₁₂-C₁₈)烷基的甲基丙烯酸酯聚合得到的共聚物。该添加剂属于可以由通式B(OR)₃表示的硼酸酯化合物类,其中R为烷基或芳基。该添加剂不属于可以由通式R-B(OR)₂表示的硼酸酯化合物类,其中R为烷基或芳基。该添加剂不能通过可交换化学键与其他化合物缔合。

[0010] 申请人本人还设定了合成新的聚合物的目标,使得与现有技术的聚合物相比能够增加包含其的溶液的粘度。特别地,他的目标是提供新的流变添加剂,当将其引入溶液,特别是引入疏水性溶液中时,其行为对于温度改变与所述溶液和现有技术的聚合物型流变添加剂相比是相反的。

[0011] 该目标由于新的流变添加剂而实现,其能够以热可逆方式缔合以可能地形成凝胶、以及交换化学键。当温度升高时,本发明的添加剂具有增加包含其的溶液的粘度的优点。

[0012] 首先,申请人尝试由商业化合物例如由 **Sigma-Aldrich®** 销售的甲基丙烯酸丙酮缩甘油酯合成带有二醇官能团的共聚物。

[0013] 然而,使用该单体显示出若干缺点:

[0014] -其购买价格高;

[0015] -甲基丙烯酸丙酮缩甘油酯和甲基丙烯酸2,3-二羟基丙酯单元(由丙酮缩甘油官能团的去保护得到)的极性限制了共聚物在非极性介质中的溶解度;

[0016] -侧基二醇官能团难以接近共聚物;

[0017] -根据共聚物的性质,一旦聚合之后的单体的去保护可能是困难的和/或导致凝胶的形成。

[0018] 因此,申请人本人还设定了合成带有二醇官能团的新的统计共聚物的目标,其克服了上述缺点。

[0019] 该目标由于包含下述通式(I)的至少一种单体M1的新聚二醇统计共聚物A1而实现。

[0020] 本发明的聚二醇统计共聚物A1特别具有以下优点:

[0021] -一旦聚合之后的受保护二醇官能团的去保护由于其更大的可及性而更简单;

[0022] -他们可更容易溶解于非极性介质中;

[0023] -这些聚合物是自适应的,即它们能够通过改变性质响应外部刺激;

[0024] -例如它们可以热可逆方式与具有至少两个硼酸酯官能团的化合物缔合和交换,特别是在非极性介质中。

[0025] 其次,申请人尝试由商业化合物例如由 **Sigma-Aldrich®** 销售的4-乙烯基苯硼酸合成带有至少两个硼酸酯官能团的化合物。

[0026] 然而,使用该化合物显示出若干缺点:

[0027] -这些单体在疏水性介质中的聚合导致了凝胶的形成,这与期望的用途不相容;

[0028] -包含4-乙烯基苯硼酸官能团的共聚物在疏水性介质中不是温度稳定的,并且导致凝胶的形成。

[0029] 因此,申请人本人还设定了合成带有至少两个硼酸酯官能团的新化合物的目标,其克服了上述缺点。

[0030] 该目标由于具有下述通式(III)的至少两个硼酸酯官能团或者包含通式(IV)的至少一种单体M3的新化合物而实现。

[0031] 具有至少两个硼酸酯官能团的本发明化合物特别具有以下优点:

[0032] -其合成简单且便宜;

[0033] -他们可溶解于疏水性介质中,特别是非极性疏水性介质中;

[0034] -在聚合期间它们不形成凝胶;

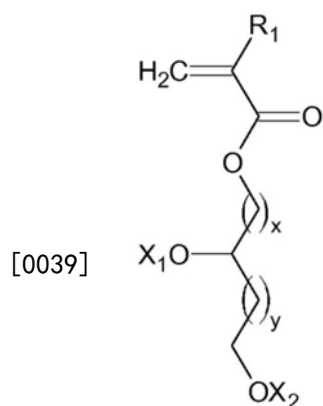
[0035] -它们在疏水性介质中是温度稳定的并且不导致凝胶的形成。

发明内容

[0036] 因此,本发明的主题是由至少以下物质混合得到的组合物:

[0037] o统计共聚物A1,其由以下物质的共聚得到:

[0038] • 通式(I)的至少一种第一单体M1:



(I)

[0040] 其中:

[0041] -R₁选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组;

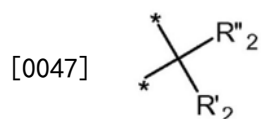
[0042] -x为2至18的整数;

[0043] -y为等于0或1的整数;

[0044] -X₁和X₂相同或不同,选自由氢、四氢吡喃基、甲氧基甲基、叔丁基、苄基、三甲基甲硅烷基和叔丁基二甲基甲硅烷基形成的组;

[0045] 或者

[0046] -X₁和X₂与氧原子形成下式的桥



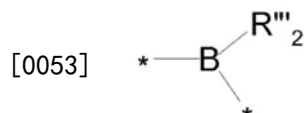
[0048] 其中:

[0049] -星号(*)表示与氧原子的键,

[0050] -R' ₂和R'' ₂相同或不同,选自由氢和C₁-C₁₁烷基形成的组,优选甲基;

[0051] 或者

[0052] -X₁和X₂与氧原子形成下式的硼酸酯

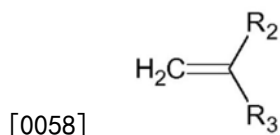


[0054] 其中:

[0055] -星号(*)表示与氧原子的键,

[0056] -R''' ₂选自由C₆-C₁₈芳基、C₇-C₁₈芳烷基和C₂-C₁₈烷基形成的组,优选C₆-C₁₈芳基;

[0057] • 通式(II)的至少一种第二单体M2:



(II)

[0059] 其中：

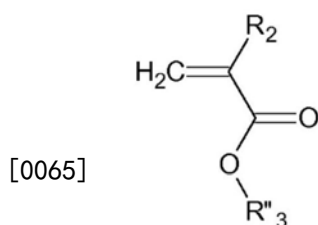
[0060] $-R_2$ 选自由-H、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ 形成的组，

[0061] $-R_3$ 选自由 C_6-C_{18} 芳基、被 R'_3 取代的 C_6-C_{18} 芳基、 $-C(O)-O-R'_3$ 、 $-O-R'_3$ 、 $-S-R'_3$ 和 $-C(O)-N(H)-R'_3$ 基团形成的组，其中 R'_3 为 C_1-C_{30} 烷基；以及

[0062] α 化合物A2，其包含至少两个硼酸酯官能团。

[0063] 在一个变型中，统计共聚物A1由至少一种单体M1与具有不同 R_3 基团的至少两种单体M2的共聚得到。

[0064] 优选地，单体M2之一具有通式(II-A)：



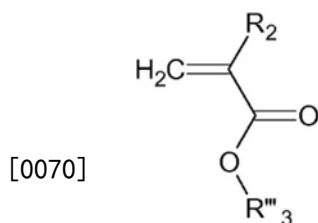
(II-A)

[0066] 其中：

[0067] $-R_2$ 选自由-H、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ 形成的组；

[0068] $-R''_3$ 为 C_1-C_{14} 烷基；

[0069] 并且其他单体M2具有通式(II-B)：



(II-B)

[0071] 其中：

[0072] $-R_2$ 选自由-H、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ 形成的组；

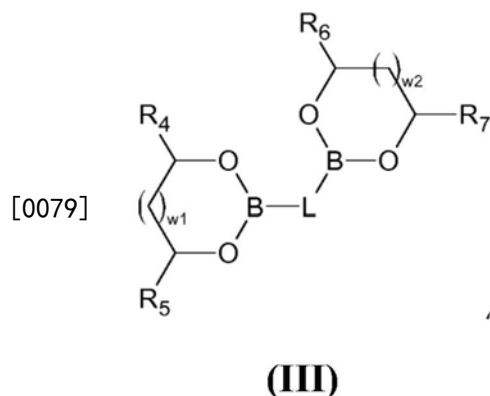
[0073] $-R'''_3$ 为 $C_{15}-C_{30}$ 烷基。

[0074] 优选地，上述统计共聚物A1包含单独或者组合的以下特征的一个或多个：

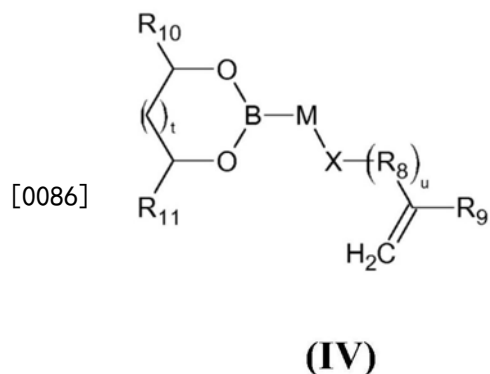
[0075] • 所述共聚物的侧链的平均长度为8至20个碳原子，优选9至15个碳原子；

[0076] • 式(I)的单体M1在所述共聚物中的摩尔百分数为1%至30%，优选为5%至25%，更优选为9%至21%；

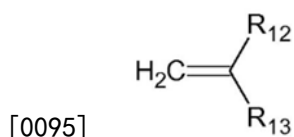
- [0077] • 其数均聚合度为100至2000,优选为150至1000;
- [0078] • 其多分散指数(PDI)为1.05至3.75;优选为1.10至3.45。在一个变型中,化合物A2为式(III)的化合物:



- [0080] 其中:
- [0081] $-w_1$ 和 w_2 相同或不同,为选自0至1的整数;
- [0082] $-R_4$ 、 R_5 、 R_6 和 R_7 相同或不同,选自由氢和具有1至24个碳原子、优选4至18个碳原子、优选6至14个碳原子的含烃基团形成的组;
- [0083] $-L$ 为二价键合基团并且选自由 C_6 - C_{18} 芳基、 C_6 - C_{18} 芳烷基和 C_2 - C_{24} 含烃链形成的组。
- [0084] 在另一个变型中,化合物A2为由以下物质的共聚得到的统计共聚物:
- [0085] • 式(IV)的至少一种单体M3:



- [0087] 其中:
- [0088] $-t$ 为等于0或1的整数;
- [0089] $-u$ 为等于0或1的整数;
- [0090] $-M$ 和 R_8 为二价键合基团,相同或不同,选自由 C_6 - C_{18} 芳基、 C_7 - C_{24} 芳烷基和 C_2 - C_{24} 烷基形成的组,优选 C_6 - C_{18} 芳基,
- [0091] $-X$ 为选自由 $-O-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-N(H)-$ 、 $-N(H)-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-N(H)-$ 、 $-N(R'_4)-$ 和 $-O-$ 形成的组的官能团,其中 R'_4 为包含1至15个碳原子的含烃链;
- [0092] $-R_9$ 选自由 $-H$ 、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ 形成的组;
- [0093] $-R_{10}$ 和 R_{11} 相同或不同,选自由氢和具有1至24个碳原子、优选4至18个碳原子、优选6至14个碳原子的含烃基团形成的组;
- [0094] • 和通式(V)的至少一种第二单体M4:



(V)

[0096] 其中：

[0097] $-R_{12}$ 选自由 $-H$ 、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ 形成的组， $-R_{13}$ 选自由 C_6-C_{18} 芳基、被 R'_{13} 取代的 C_6-C_{18} 芳基、 $-C(O)-O-R'_{13}$ 、 $-O-R'_{13}$ 、 $-S-R'_{13}$ 和 $-C(O)-N(H)-R'_{13}$ 基团形成的组，其中 R'_{13} 为 C_1-C_{25} 烷基。

[0098] 优选地，上述组合物包含单独或者组合的以下特征的一个或多个：

[0099] $-$ 由通式(IV)的单体的 R_{10} 、 M 、 X 和 $(R_8)_u$ 基团的序列形成的链的碳原子总数为8至38，优选为10至26，其中 u 等于0或1；

[0100] $-$ 共聚物A2的侧链的平均长度大于或等于8个碳原子，优选为11至16个碳原子；

[0101] $-$ 共聚物A2的式(IV)的单体在所述共聚物中的摩尔百分数为0.25%至20%，优选为1%至10%；

[0102] $-$ 共聚物A2的数均聚合度为50至1500，优选为80至800；

[0103] $-$ 共聚物A2的多分散指数(PDI)为1.04至3.54；优选为1.10至3.10；

[0104] $-$ 相对于组合物的总重量，共聚物A1在所述组合物中的含量为0.1重量%至50重量%；

[0105] $-$ 相对于组合物的总重量，化合物A2在所述组合物中的含量为0.1重量%至50重量%；

[0106] $-$ 共聚物A1与化合物A2按重量计的比率(A1/A2比率)为0.005至200，优选为0.05至20，仍然更优选为0.1至10；

[0107] $-$ 所述组合物还包含选自由以下物质形成的组中的至少一种添加剂：聚合物、颜料、染料、填料、增塑剂、纤维、抗氧化剂、用于润滑剂的添加剂、相容剂、消泡剂、分散剂添加剂、助粘剂和稳定剂。

附图说明

[0108] 图1示意性示出了统计共聚物(P1)、梯度共聚物(P2)和嵌段共聚物(P3)；各圆圈表示单体单元。单体之间化学结构的差异由不同颜色(浅灰/黑色)表示。

[0109] 图2示意性示出了梳形共聚物。

[0110] 图3示意性举例说明并示出了根据本发明的组合物在四氢呋喃(THF)中的交联。

[0111] 图4示意性示出了本发明的组合物的行为作为温度的函数。具有二醇官能团(官能团A)的统计共聚物(2)可以通过酯交换反应与具有硼酸酯官能团(官能团B)的统计共聚物(1)以热可逆方式缔合。在酯交换反应期间交换的硼酸酯官能团(官能团B)的有机基团是由黑色月牙形表示的二醇。硼酸酯型的化学键(3)随着二醇化合物的释放而形成。

[0112] 图5示出了对于10°C至110°C的不同温度，在第III类基础油中10重量%的聚二醇统计共聚物A1-1和0.77重量%的二硼酸酯化合物A2-1的溶液的粘度(Pa.s, y-轴)作为剪切速率(s^{-1} , x-轴)的函数的变化。

[0113] 图6A示出了组合物A、B-1、C-1和D-1的相对粘度(没有单位,y-轴)作为温度($^{\circ}\text{C}$,x-轴)的函数的变化。

[0114] 图6B示出了组合物A、B-2、C-2和D-2的相对粘度(没有单位,y-轴)作为温度($^{\circ}\text{C}$,x-轴)的函数的变化。

[0115] 图6C示出了组合物A、B-3和C-3的相对粘度(没有单位,y-轴)作为温度($^{\circ}\text{C}$,x-轴)的函数的变化。

[0116] 图6D示出了组合物A、B-4、C-4和D-4的相对粘度(没有单位,y-轴)作为温度($^{\circ}\text{C}$,x-轴)的函数的变化。

[0117] 图7示出了对于 10°C 至 110°C 的不同温度,组合物E的粘度($\text{Pa}\cdot\text{s}$,y-轴)作为剪切速率(s^{-1} ,x-轴)的函数的变化。

[0118] 图8示出了组合物A、B、C、D和E的相对粘度(没有单位,y-轴)作为温度($^{\circ}\text{C}$,x-轴)的函数的变化。

[0119] 图9示意性示出了在二醇的存在下两种聚二醇统计聚合物(A1-1和A1-2)与两种硼酸酯统计聚合物(A2-1和A2-2)之间硼酸酯键的交换反应。

[0120] 图10示出了组合物F和G的相对粘度(没有单位,y-轴)作为温度($^{\circ}\text{C}$,x-轴)的函数的变化。

具体实施方式

[0121] 本发明的主题是化合物的组合物,所述化合物以热可逆方式缔合且可交换,该组合物由至少以下物质的混合得到:

[0122] -上述的或者特别地能够通过下述方法之一获得的聚二醇统计共聚物A1;

[0123] -包含至少两个硼酸酯官能团的化合物A2。

[0124] 聚二醇统计共聚物(统计共聚物A1)

[0125] 根据本发明的聚二醇统计共聚物(A1)由带有二醇官能团的至少一种第一单体M1与至少一种第二单体M2(具有与单体M1不同的化学结构)的共聚得到。

[0126] “共聚物”是指具有由若干重复单元(或者单体单元)构成的序列的低聚物或者直链或支化的大分子,所述重复单元的至少两种单元具有不同的化学结构。

[0127] “单体单元”或“单体”是指能够通过与其自身或与相同类型的其他分子缔合而转化成低聚物或大分子的分子。单体表示最小的构成单元,所述构成单元的重复产生了低聚物或大分子。

[0128] “统计共聚物”是指其中单体单元的序列分布服从已知的统计定律的低聚物或大分子。例如,当共聚物由其分布为马尔可夫分布(Markovian distribution)的单体单元构成时其被称为统计的。示意性统计聚合物A(P1)示于图1中。单体单元的聚合物链的分布取决于单体的可聚合官能团的反应性和单体的相对浓度。本发明的聚二醇统计共聚物不同于嵌段共聚物和梯度共聚物。“嵌段”是指共聚物的包含若干相同或不同单体单元的一部分,其具有至少一种其组成或构型的特征,使得能够将其区别于其相邻部分。示意性嵌段共聚物(P3)示于图1。梯度共聚物表示具有不同结构的至少两种单体单元的共聚物,其单体组成沿着聚合物链以逐渐的方式改变,因此逐渐地从聚合物链的富含一种单体单元的一端通向富含其他共聚单体的另一端。示意性梯度聚合物(P2)示于图1中。

[0129] “共聚”是指使不同化学结构的至少两种单体单元的混合物转化成低聚物或共聚物的过程。

[0130] 在本申请的剩余部分中,“B”表示硼原子。

[0131] “C_i-C_j烷基”是指包含i至j个碳原子的饱和、直链或支化的含烃链。例如,“C₁-C₁₀烷基”是指包含1至10个碳原子的饱和、直链或支化的含烃链。

[0132] “C₆-C₁₈芳基”是指衍生自包含6至18个碳原子的含芳香烃化合物的官能团。该官能团可为单环或多环的。作为举例说明,C₆-C₁₈芳基可为苯基、萘基、蒽基、菲基和并四苯基。

[0133] “C₂-C₁₀烯基”是指包含至少一个不饱和度,优选碳碳-双键并且包含2至10个碳原子的直链或支化的含烃链。

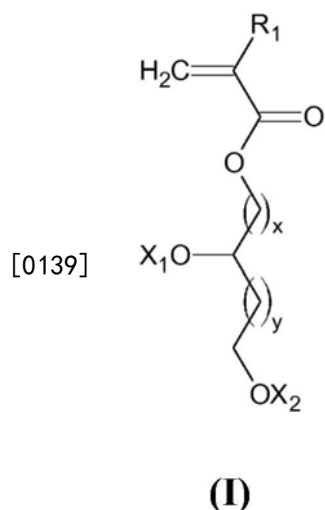
[0134] “C₇-C₁₈芳烷基”是指含芳香烃化合物,优选单环的,其被至少一种直链或支化的烷基链取代并且其芳香环和其取代基的碳原子总数为7至18个碳原子。作为举例说明,C₇-C₁₈芳烷基可选自由苄基、甲基苯基和二甲苯基形成的组。

[0135] “被R'₃基团取代的C₆-C₁₈芳基”是指包含6至18个碳原子的含芳香烃化合物,优选单环的,其芳香环的至少一个碳原子被R'₃基团取代。

[0136] “卤”或“卤素”是指选自氯、溴、氟和碘形成的组的卤素原子。

[0137] 单体M1

[0138] 本发明的聚二醇统计共聚物(A1)的第一单体M1具有通式(I):



[0140] 其中:

[0141] -R₁选自-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组,优选为-H和-CH₃;

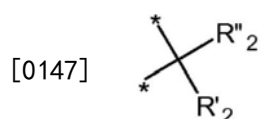
[0142] -x为2至18的整数;优选为3至8;更优选地x等于4;

[0143] -y为等于0或1的整数;优选地y等于0;

[0144] -X₁和X₂相同或不同,选自自由氢、四氢吡喃基、甲氧基甲基、叔丁基、苄基、三甲基甲硅烷基和叔丁基二甲基甲硅烷基形成的组;

[0145] 或者

[0146] -X₁和X₂与氧原子形成下式的桥:



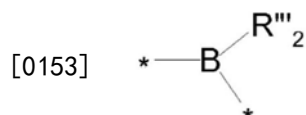
[0148] 其中：

[0149] -星号(*)代表与氧原子的键，

[0150] -R'₂和R''₂相同或不同，选自由氢和C₁-C₁₁烷基形成的组；

[0151] 或者

[0152] -X₁和X₂与氧原子形成下式的硼酸酯：



[0154] 其中：

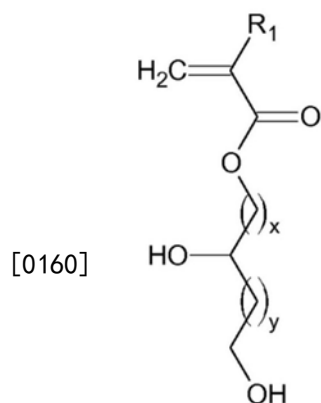
[0155] -星号(*)代表与氧原子的键，

[0156] -R''₂选自由C₆-C₁₈芳基、C₇-C₁₈芳烷基和C₂-C₁₈烷基形成的组，优选为C₆-C₁₈芳基，更优选为苯基。

[0157] 优选地，当R'₂和R''₂为C₁-C₁₁烷基时，含烃链为直链。优选地，C₁-C₁₁烷基选自由甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基和正十一烷基形成的组。更优选地，C₁-C₁₁烷基为甲基。

[0158] 优选地，当R''₂为C₂-C₁₈烷基时，含烃链为直链。

[0159] 在式(I)的单体中，对应于式(I-A)的单体形成优选的那些的一部分：



(I-A)

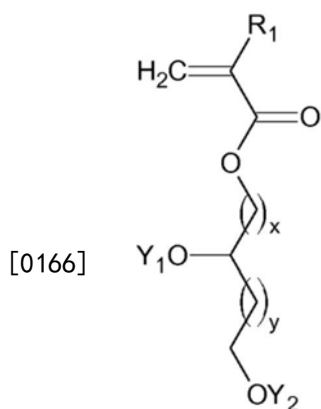
[0161] 其中：

[0162] -R₁选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组，优选为-H和-CH₃；

[0163] -x为2至18的整数；优选为3至8；更优选地x等于4；

[0164] -y为等于0或1的整数；优选地y等于0。

[0165] 在式(I)的单体中，对应于式(I-B)的单体形成优选的那些的一部分：

**(I-B)**

[0167] 其中：

[0168] -R₁选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组，优选为-H和-CH₃；

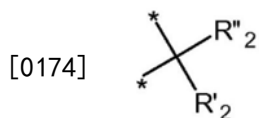
[0169] -x为2至18的整数；优选为3至8；更优选地x等于4；

[0170] -y为等于0或1的整数；优选地y等于0；

[0171] -Y₁和Y₂相同或不同，选自由四氢吡喃基、甲氧基甲基、叔丁基、苄基、三甲基甲硅烷基和叔丁基二甲基甲硅烷基形成的组；

[0172] 或者

[0173] -Y₁和Y₂与氧原子形成下式的桥：



[0175] 其中：

[0176] -星号(*)代表与氧原子的键，

[0177] -R'和R''相同或不同，选自由氢和C₁-C₁₁烷基形成的组；

[0178] 或者

[0179] -Y₁和Y₂与氧原子形成下式的硼酸酯：



[0181] 其中：

[0182] -星号(*)代表与氧原子的键，

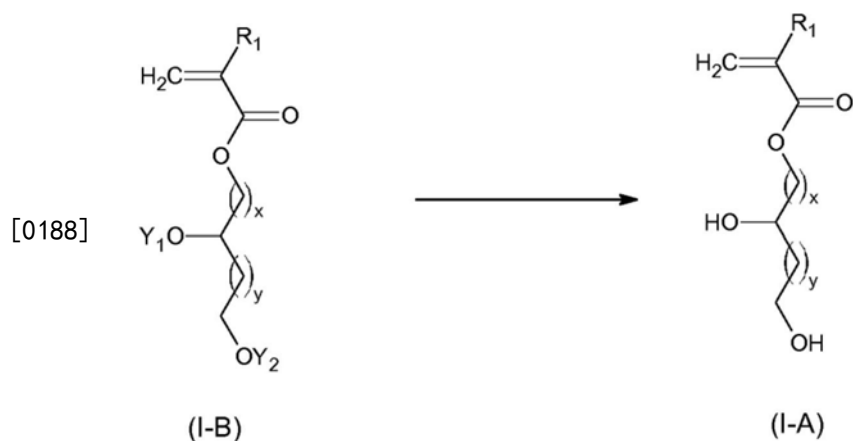
[0183] -R'''₂选自由C₆-C₁₈芳基、C₇-C₁₈芳烷基和C₂-C₁₈烷基形成的组，优选为C₆-C₁₈芳基，更优选为苯基。

[0184] 优选地，当R'和R''为C₁-C₁₁烷基时，含烃链为直链。优选地，C₁-C₁₁烷基选自由甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基和正十一烷基形成的组。更优选地，C₁-C₁₁烷基为甲基。

[0185] 优选地，当R'''₂为C₂-C₁₈烷基时，含烃链为直链。

[0186] 获得单体M1

[0187] 通式 (I-A) 的单体M1通过根据以下反应示意式1的通式 (I-B) 单体的醇官能团的去保护来获得:

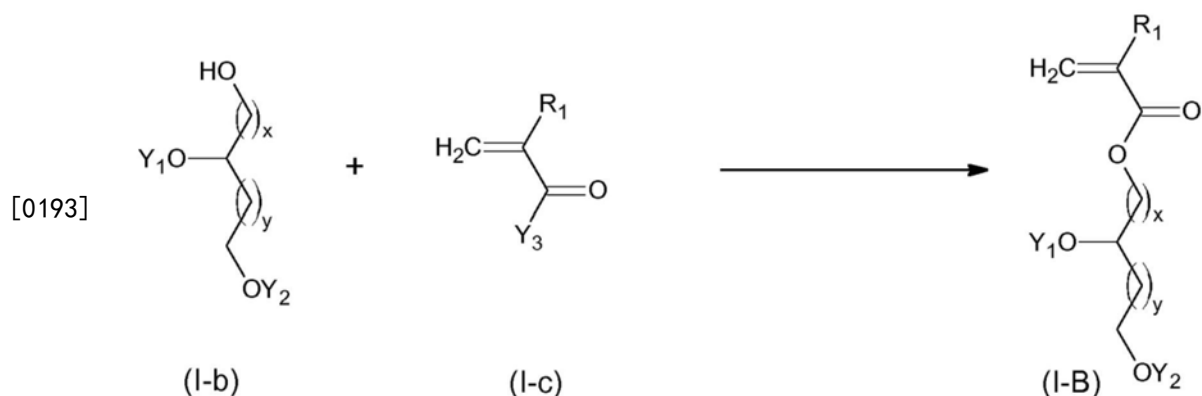


[0189] 示意式1

[0190] 其中 R_1 、 Y_1 、 Y_2 、 x 和 y 如上述通式 (I-B) 定义。

[0191] 通式 (I-B) 单体的二醇官能团的去保护反应是本领域技术人员熟知的。他知道怎样调整作为保护基团 Y_1 和 Y_2 性质的函数的去保护反应条件。

[0192] 通式 (I-B) 的单体M1可以根据下面反应示意式2通过通式 (I-c) 的化合物与通式 (I-b) 的醇化合物的反应获得:



[0194] 示意式2

[0195] 其中:

[0196] $-Y_3$ 选自由卤素原子(优选氯)、 $-OH$ 和 $O-C(O)-R'_1$ 形成的组,其中 R'_1 选自由 $-H$ 、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ 形成的组,优选为 $-H$ 和 $-CH_3$;

[0197] $-R_1$ 、 Y_1 、 Y_2 、 x 和 y 具有与在通式 (I-B) 中给出的相同含义。

[0198] 这些偶联反应是本领域的技术人员熟知的。

[0199] 通式 (I-c) 的化合物可商购自供应商:**Sigma-Aldrich®**和**Alfa Aesar®**。

[0200] 通式 (I-b) 的醇化合物由相应的式 (I-a) 的多元醇通过根据反应示意式3保护二醇官能团而获得:



[0202] 示意式3

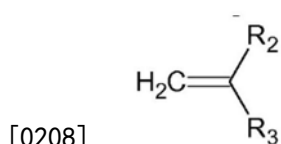
[0203] 其中x、y、Y₁和Y₂如通式(I-B)中定义的。

[0204] 通式(I-a)的化合物的二醇官能团的保护反应是本领域技术人员熟知的。他知道怎样调整作为所使用保护基团Y₁和Y₂性质的函数的保护反应条件。

[0205] 通式(I-a)的多元醇可商购自供应商：**Sigma-Aldrich®**和**Alfa Aesar®**。

[0206] 单体M2

[0207] 本发明的统计共聚物的第二单体具有通式(II)：



[0209] 其中：

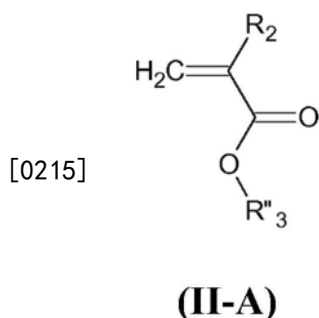
[0210] -R₂选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组，优选为-H和-CH₃；

[0211] -R₃选自由C₆-C₁₈芳基、被R'₃取代的C₆-C₁₈芳基、-C(O)-O-R'₃、-O-R'₃、-S-R'₃和-C(O)-N(H)-R'₃基团形成的组，其中R'₃为C₁-C₃₀烷基。

[0212] 优选地，R'₃为其中含烃链为直链的C₁-C₃₀烷基。

[0213] 优选地，R₃选自由C₆-C₁₈芳基(优选C₆芳基)和-C(O)-O-R'₃形成的组，其中R'₃为C₁-C₃₀烷基。

[0214] 在式(II)的单体中，对应于式(II-A)的单体形成了优选的那些的一部分：



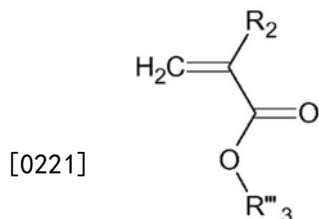
[0216] 其中：

[0217] -R₂选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组,优选为-H和-CH₃;

[0218] -R''₃为C₁-C₁₄烷基。

[0219] “C₁-C₁₄烷基”是指包含1至14个碳原子的饱和、直链或支化的含烃链。优选地,含烃链为直链的。优选地,含烃链包含4至12个碳原子。

[0220] 在式(II)的单体中,对应于式(II-B)的单体也形成了优选的那些的一部分:



(II-B)

[0222] 其中:

[0223] -R₂选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组,优选为-H和-CH₃;

[0224] -R'''₃为C₁₅-C₃₀烷基。

[0225] “C₁₅-C₃₀烷基”是指包含15至30个碳原子的饱和、直链或支化的含烃链。优选地,含烃链为直链的。优选地,含烃链包含16至24个碳原子。

[0226] 获得单体M2

[0227] 式(I)、(II-A)和(II-B)的单体是本领域的技术人员熟知的。它们由**Sigma-Aldrich®**和**TCI®**销售。

[0228] 优选的聚二醇共聚物

[0229] 在一个实施方案中,优选的统计共聚物由至少以下物质的共聚得到:

[0230] -上述通式(I)的第一单体M1;

[0231] -上述式(II)的第二单体M2,其中R₂为-H并且R₃为C₆-C₁₈芳基;

[0232] 优选R₃为苯基。

[0233] 在另一个实施方案中,优选的统计共聚物由至少以下物质的共聚得到:

[0234] -上述通式(I)的第一单体M1;

[0235] -上述式(II-A)的第二单体M2;以及

[0236] -上述式(II-B)的第三单体M2。

[0237] 根据该其他实施方案,优选的统计共聚物由至少以下物质的共聚得到:

[0238] -上述通式(I)的第一单体M1;

[0239] -式(II-A)的第二单体M2,其中R₂为-CH₃并且R'''₃为C₄-C₁₂烷基,

[0240] 优选直链C₄-C₁₂烷基;

[0241] -式(II-B)的第三单体M2,其中R₂为-CH₃并且R'''₃为C₁₆-C₂₄烷基,优选直链C₁₆-C₂₄烷基。

[0242] 根据该实施方案,优选的统计共聚物由至少以下物质的共聚得到:

[0243] -上述通式(I)的第一单体M1;

[0244] -第二单体M2,其选自由甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸正癸酯和甲基丙烯酸正十二烷基酯形成的组;

[0245] -第三单体M2,其选自由甲基丙烯酸棕榈基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸二十烷基酯和甲基丙烯酸山萘基酯形成的组。

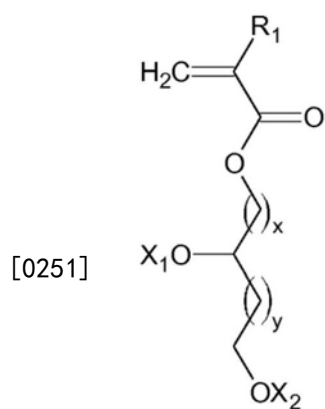
[0246] 用于获得聚二醇共聚物的方法

[0247] 本领域的技术人员能够通过调用他的一般知识来合成聚二醇统计共聚物A1。

[0248] 共聚可通过本体聚合或在有机溶剂的溶液中通过产生自由基的化合物引发。例如,本发明的共聚物通过被称为自由基聚合的方法获得,特别是控制自由基共聚,例如被称作可逆加成-断裂链转移(RAFT)控制的自由基聚合的方法和被称作原子转移自由基聚合(ATRP)控制的自由基共聚的方法。常规自由基聚合和调聚反应也可用于制备本发明的共聚物(Moad,G.;Solomon,D.H.,The Chemistry of Radical Polymerization.第2版;Elsevier Ltd:2006;第639页;Matyaszewski,K.;Davis,T.P.Handbook of Radical Polymerization;Wiley-Interscience:Hoboken,2002;第936页)。

[0249] 用于制备统计共聚物的方法包括至少一个聚合步骤(a),其中使至少以下物质相接触:

[0250] i) 通式(I)的第一单体M1:



(I)

[0252] 其中:

[0253] -R₁选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组;

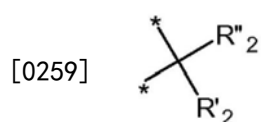
[0254] -x为2至18的整数;

[0255] -y为等于0或1的整数;

[0256] -X₁和X₂相同或不同,选自由氢、四氢吡喃基、甲氧基甲基、叔丁基、苄基、三甲基甲硅烷基和叔丁基二甲基甲硅烷基形成的组;

[0257] 或者

[0258] -X₁和X₂与氧原子形成下式的桥



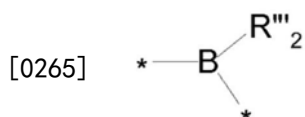
[0260] 其中:

[0261] -星号(*)代表与氧原子的键;

[0262] -R'₂和R''相同或不同,选自由氢和C₁-C₁₁烷基形成的组,优选为甲基;

[0263] 或者

[0264] $-X_1$ 和 X_2 与氧原子形成下式的硼酸酯

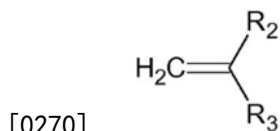


[0266] 其中:

[0267] -星号(*)代表与氧原子的键;

[0268] $-R'''_2$ 选自由 C_6-C_{18} 芳基、 C_7-C_{18} 芳烷基和 C_2-C_{18} 烷基形成的组,优选为 C_6-C_{18} 芳基;

[0269] ii) 至少一种通式(II)的第二单体 M_2 :



(II)

[0271] 其中:

[0272] $-R_2$ 选自由-H、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ 形成的组;

[0273] $-R_3$ 选自由 C_6-C_{18} 芳基、被 R'_3 取代的 C_6-C_{18} 芳基、 $-C(O)-O-R'_3$ 、 $-O-R'_3$ 、 $-S-R'_3$ 和 $-C(O)-N(H)-R'_3$ 基团形成的组,其中 R'_3 为 C_1-C_{30} 烷基;

[0274] iii) 至少一种自由基源。

[0275] 在一个实施方案中,所述方法还可包括iv) 至少一种链转移剂。

[0276] “自由基源”是指能够产生这样的化学物质的化学化合物:所述化学物质在其外壳中具有未成对的一个或更多个电子。本领域的技术人员可以使用自身已知的且适用于聚合方法(特别是控制自由基聚合)的任何自由基源。在自由基源中,作为举例说明,以下是优选的:过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化物、偶氮化合物例如偶氮二异丁腈、产生过氧基的化合物例如过硫酸盐或过氧化氢、氧化还原体系例如 Fe^{2+} 的氧化、过硫酸盐/偏亚硫酸氢钠的混合物、或抗坏血酸/过氧化氢的混合物、或者可以光化学裂解或通过电离辐射例如紫外线或者通过 β 或 γ 辐射裂解的化合物。

[0277] “链转移剂”是指这样的化合物,其目标是通过转移反应确保大分子链的均匀生长,在生长期间所述转移反应在物质之间是可逆的,所述物质即由含碳自由基终止的聚合物链、和非活性物质,即由转移剂终止的聚合物链。该可逆转移过程使得能够控制由此制备的共聚物的分子质量。优选在本发明的方法中,链转移剂包含硫羰基硫代基团 $-S-C(=S)-$ 。作为对链转移剂的举例说明,可以提及二硫代酯、三硫代碳酸酯、黄原酸酯和二硫代氨基甲酸酯。优选的转移剂是二硫代苯甲酸枯基酯或二硫代苯甲酸2-氰基-2-丙酯。

[0278] “链转移剂”还指这样的化合物,其目标是通过添加单体分子限制在形成期间大分子链的生长并且引发新链,这使得能够限制最终的分子质量,或者甚至控制它们。在调聚反应中使用这种类型的转移剂。优选的转移剂是半胱胺。

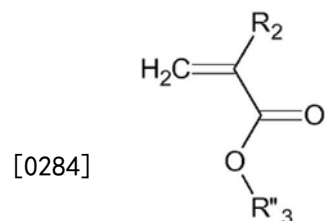
[0279] 用于制备聚二醇统计共聚物的方法可包括:

[0280] -如上所述的至少一个聚合步骤(a),其中,选择其中 X_1 和 X_2 与氢不同的单体 M_1 和 M_2 ,以及此外

[0281] 步骤(a)结束时获得的共聚物的二醇官能团的至少一个去保护步骤(b),从而获得其中X₁和X₂是相同的并且为氢原子的共聚物。

[0282] 在一个实施方案中,聚合步骤(a)包括使至少一种单体M1与具有不同R₃基团的至少两种单体M2相接触。

[0283] 在该实施方案中,单体M2之一具有通式(II-A):



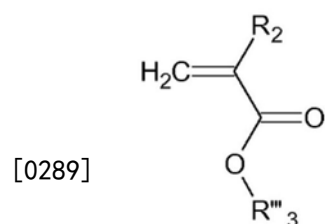
(II-A)

[0285] 其中:

[0286] -R₂选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组;

[0287] -R''₃为C₁-C₁₄烷基;

[0288] 并且其他单体M2具有通式(II-B):



(II-B)

[0290] 其中:

[0291] -R₂选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组;

[0292] -R'''₃为C₁₅-C₃₀烷基。

[0293] 针对通式(I)、(I-A)、(I-B)、(II-A)、(II-B)所述的优选和定义也适用于上述方法。

[0294] 聚二醇共聚物A1的特性

[0295] 聚二醇统计共聚物A1为梳形共聚物。

[0296] “梳形共聚物”,是指具有主链(也称为骨架)和侧链的共聚物。侧链悬挂在主链的两侧。各个侧链的长度小于主链的长度。图2图解地示出梳形共聚物。

[0297] 共聚物A1具有可聚合官能团的骨架,特别是甲基丙烯酸酯官能团的骨架,以及经二醇官能团取代或未经取代的含烃侧链的混合物。

[0298] 由于式(I)和式(II)的单体具有反应性相同或基本相同的可聚合官能团,获得了这样的共聚物:其中具有二醇官能团的单体沿共聚物的骨架在统计上分布,相对于单体,其烷基链未经二醇官能团取代。

[0299] 聚二醇统计共聚物A1具有对外部刺激(如温度、压力、剪切速率)敏感的优点;这种敏感性由特性的变化来证实。在对刺激的响应中,共聚物链的空间构象改变,并使二醇官能

团对于能够产生交联的缔合反应以及交换反应更可及或更不可及。这些缔合和交换过程是可逆的。共聚物A1是热敏共聚物,即,其对温度变化敏感。

[0300] 有利地,聚二醇统计共聚物A1的侧链的平均长度为8至20个碳原子,优选为9至15个碳原子。“侧链的平均长度”是指构成共聚物的各个单体的侧链的平均长度。本领域技术人员知道如何通过适当选择构成聚二醇统计共聚物的单体的类型和比率来获得所述平均长度。平均链长的选择使得可以获得可溶解于疏水性介质的共聚物,无论该共聚物在怎样的温度下溶解。因此,共聚物A1可混溶在疏水性介质中。“疏水性介质”是指对水没有亲和力或亲和力非常小的介质,即,其在水中或水性介质中不混溶。

[0301] 有利地,聚二醇统计共聚物A1的式(I)单体M1在所述共聚物中的摩尔百分数的范围为1%至30%,优选5%至25%,更优选9%至21%。

[0302] 在一个优选实施方案中,聚二醇统计共聚物A1的式(I)单体M1在所述共聚物中的摩尔百分数的范围为1%至30%,优选5%至25%,更优选9%至21%,式(II-A)的单体M2的摩尔百分数的范围为8%至92%,并且式(II-B)的单体M2的摩尔百分数的范围为0.1%至62%。共聚物中单体的摩尔百分数由调节合成共聚物所使用的单体的量直接导致。

[0303] 在一个优选实施方案中,聚二醇统计共聚物A1的式(I)单体M1在所述共聚物中的摩尔百分数的范围为1%至30%,式(II-A)的单体M2的摩尔百分数的范围为8%至62%,并且式(II-B)的单体M2的摩尔百分数的范围为8%至91%。共聚物中单体的摩尔百分数由调节合成共聚物所使用的单体的量直接导致。

[0304] 有利地,聚二醇统计共聚物A1的数均聚合度为100至2000,优选为150至1000。当本发明的共聚物通过常规的自由基聚合制备时,聚合度通过使用控制自由基聚合技术、调聚反应技术、或者通过调节自由基的来源量以已知方式进行控制。

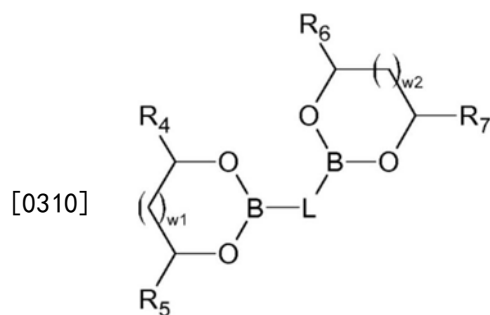
[0305] 有利地,聚二醇统计共聚物A1的多分散指数(PDI)的范围为1.05至3.75;优选范围为1.10至3.45。多分散指数通过使用聚苯乙烯校准的空间排阻色谱测量法获得。

[0306] 有利地,聚二醇统计共聚物A1的数均摩尔质量的范围为10,000g/mol至400,000g/mol,优选为25,000g/mol至150,000g/mol,数均摩尔质量通过使用聚苯乙烯校准的空间排阻色谱测量法获得。

[0307] 著作(Fontanille,M.;Gnanou,Y.,Chimie et physico-chimie des polymères. 第二版;Dunod:2010;第546页)中描述了使用聚苯乙烯校准的空间排阻色谱测量法。

[0308] 化合物A2二硼酸酯

[0309] 在本发明的组合物的一个实施方案中,包含两个硼酸酯官能团的化合物A2具有通式(III):



III

[0311] 其中：

[0312] $-w_1$ 和 w_2 ，相同或不同，为选自0至1的整数；

[0313] $-R_4$ 、 R_5 、 R_6 和 R_7 相同或不同，选自由氢和具有1至24个碳原子、优选4至18个碳原子、优选6至14个碳原子的含烃基团形成的组；

[0314] $-L$ 为二价键合基团并且选自由 C_6 - C_{18} 芳基、 C_7 - C_{24} 芳烷基和 C_2 - C_{24} 含烃链形成的组，优选 C_6 - C_{18} 芳基。

[0315] “具有1至24个碳原子的含烃链”是指具有1至24个碳原子的直链或支化烷基或烯基。优选地，含烃基团包含4至18个碳原子，优选6至14个碳原子。优选地，含烃基团为直链烷基。

[0316] “ C_2 - C_{24} 含烃链”是指包含2至24个碳原子的直链或支化烷基或烯基。优选地，含烃链为直链烷基。优选地含烃链包含6至16个碳原子。

[0317] 在本发明的一个实施方案中，化合物A2为以上通式(III)的化合物，其中：

[0318] $-w_1$ 和 w_2 相同或不同，为选自0至1的整数；

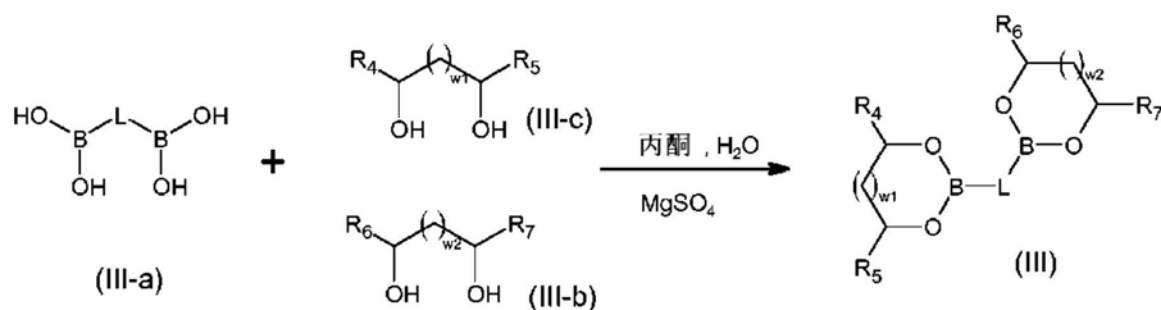
[0319] $-R_4$ 和 R_6 相同并且为氢原子；

[0320] $-R_5$ 和 R_7 相同并且为含烃基团，优选为具有1至24个碳原子、优选4至18个碳原子、优选6至16个碳原子的直链烷基；

[0321] $-L$ 为二价键合基团并且为 C_6 - C_{18} 芳基，优选苯基。

[0322] 根据以下反应示意式4，如上所述的式(III)的硼酸二酯化合物A2通过通式(III-a)的硼酸与通式(III-b)和(III-c)的化合物的二醇官能团之间的缩合反应来获得：

[0323]



[0324] 示意式4

[0325] 其中 w_1 、 w_2 、 L 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 如以上所限定。

[0326] 事实上，通过化合物(III-a)的硼酸官能团与式(III-b)和式(III-c)的化合物的二醇官能团的缩合，获得了具有两个硼酸酯官能团的化合物(式(III)的化合物)。该步骤根

据本领域技术人员已知的方式进行。

[0327] 本发明的上下文中,通式(III-a)的化合物在水的存在下溶解于极性溶剂(如丙酮)。水的存在使得式(III-a)的硼酸分子与由式(III-a)的硼酸获得的环硼氧烷分子之间的化学平衡移动。事实上,公知硼酸在室温下可以自发地形成环硼氧烷分子。现在,环硼氧烷分子的存在于本发明的背景中是不期望的。

[0328] 缩合反应在脱水剂(如硫酸镁)的存在下进行。该试剂使得可以捕集最初引入的水分子以及由式(III-a)化合物与式(III-b)化合物之间和式(III-a)化合物与式(III-c)化合物之间的缩合反应释放的那些。

[0329] 在一个实施方案中,化合物(III-b)和化合物(III-c)是相同的。

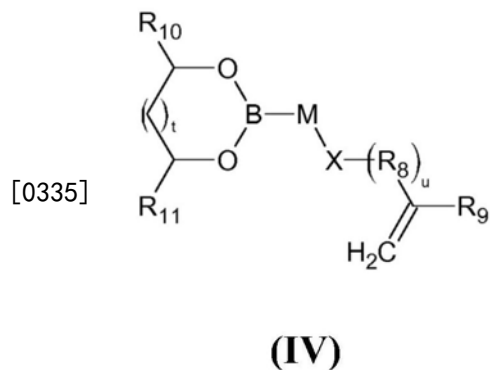
[0330] 本领域技术人员知道如何调节式(III-b)和/或(III-c)和式(III-a)试剂的量以获得式(III)产物。

[0331] 化合物A2硼酸酯共聚物

[0332] 在本发明的组合物的另一个实施方案中,包含至少两个硼酸酯官能团的化合物A2是由如下所述的式(IV)的至少一种单体M3与如下所述的式(V)的至少一种单体M4的共聚产生的硼酸酯统计共聚物。

[0333] 式(IV)的单体M3

[0334] 硼酸酯统计共聚物化合物A2的单体M3具有通式(IV),其中:



[0336] 其中:

[0337] -t为等于0或1的整数;

[0338] -u为等于0或1的整数;

[0339] -M和R₈为二价键合基团,相同或不同,选自由C₆-C₁₈芳基、C₇-C₂₄芳烷基和C₂-C₂₄烷基形成的组,优选C₆-C₁₈芳基,

[0340] -X为选自由-O-C(O)-、-C(O)-O-、-C(O)-N(H)-、-N(H)-C(O)-、-S-、-N(H)-、-N(R'₄)-和-O-形成的组的官能团,其中R'₄为包含1至15个碳原子的含烃链;

[0341] -R₉选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组,优选-H和-CH₃;

[0342] -R₁₀和R₁₁相同或不同,选自由氢和具有1至24个碳原子、优选4至18个碳原子、优选6至12个碳原子的含烃链形成的组;

[0343] “C₂-C₂₄烷基”是指包含2至24个碳原子的饱和的直链或支化含烃链。优选地,含烃链是直链。优选地含烃链包含6至16个碳原子。

[0344] “包含1至15个碳原子的含烃链”是指包含1至15个碳原子的直链或支化烷基或烯基。优选地,含烃链为直链烷基。优选地,其包含1至8个碳原子。

[0345] “包含1至24个碳原子的含烃链”是指包含1至24个碳原子的直链或支化烷基或烯基。优选地,含烃链为直链烷基。优选地,其包含4至18个碳原子,优选6至12个碳原子。

[0346] 在本发明的一个实施方案中,单体M3具有通式(IV),其中:

[0347] $-t$ 为等于0或1的整数;

[0348] $-u$ 为等于0或1的整数;

[0349] $-M$ 和 R_8 为二价键合基团并且是不同的, M 为 C_6-C_{18} 芳基,优选苯基, R_8 为 C_7-C_{24} 芳烷基,优选苄基;

[0350] $-X$ 为选自自由 $-O-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-N(H)-$ 和 $-O-$ 形成的组的官能团,优选 $-C(O)-O-$ 或 $-O-C(O)-$;

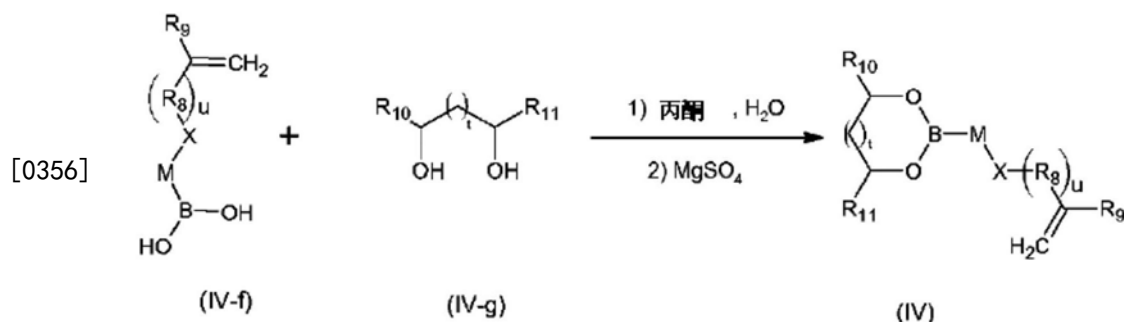
[0351] $-R_9$ 选自自由 $-H$ 、 $-CH_3$ 形成的组,优选 $-H$;

[0352] $-R_{10}$ 和 R_{11} 不同, R_{10} 或 R_{11} 基团之一为 H ,且 R_{10} 或 R_{11} 基团的另一个为含烃链,优选具有1至24个碳原子、优选4至18个碳原子、优选6至12个碳原子的直链烷基。

[0353] 式(IV)的单体M3的合成

[0354] 在以下所示的所有式中,除非另有说明,否则变量 R_{10} 、 R_{11} 、 M 、 u 、 t 、 X 、 R_8 、 R'_4 和 R_9 具有与上式(IV)中相同的定义。

[0355] 特别地,根据以下反应示意式5式(IV)的单体M3由这样的制备过程获得:所述制备过程包括至少一个通式(IV-f)硼酸与通式(IV-g)二醇化合物缩合的步骤:



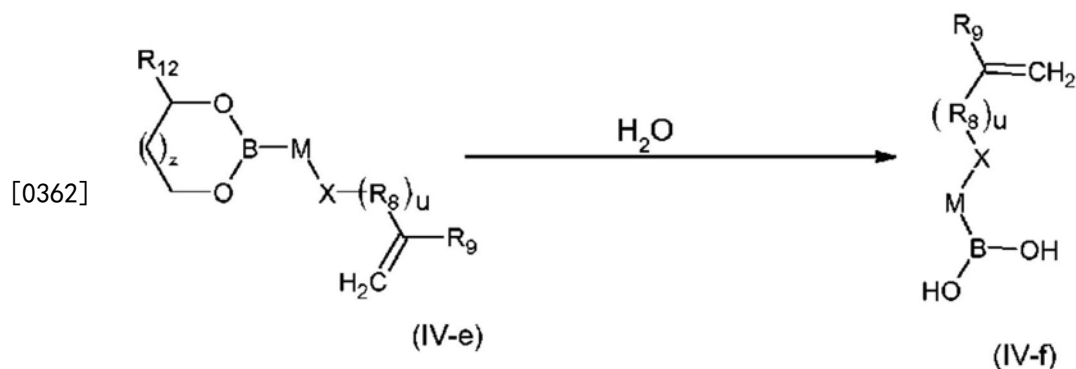
[0357] 示意式5

[0358] 事实上,通过式(IV-f)化合物的硼酸官能团与式(IV-g)化合物的二醇官能团的缩合,获得了式(IV)的硼酸酯化合物。该步骤根据本领域技术人员已知的方法进行。

[0359] 在本发明的上下文中,通式(IV-f)的化合物在水的存在下溶解于极性溶剂(如丙酮)中。缩合反应在脱水剂(如硫酸镁)的存在下进行。

[0360] 式(IV-g)的化合物可商购自以下供应商:**Sigma-Aldrich®**、Alfa **Aesar®**和**TCI®**。

[0361] 根据以下反应示意式6,式(IV-f)的化合物由式(IV-e)的化合物通过水解直接获得:



[0363] 示意式6

[0364] 其中

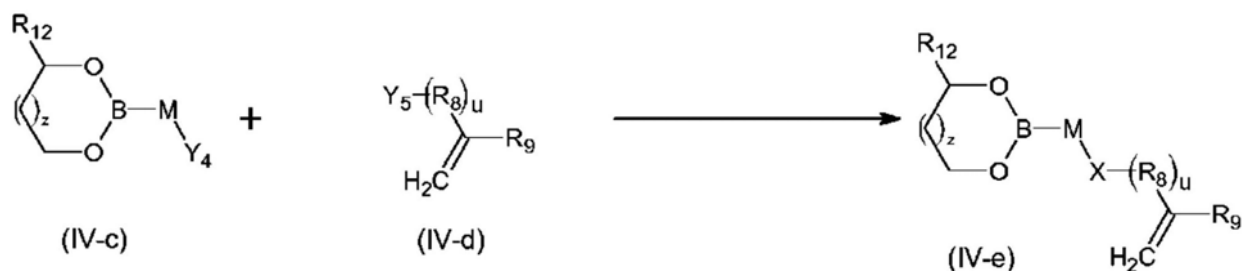
[0365] -z为等于0或1的整数；

[0366] -R₁₂选自-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组；

[0367] -u、X、M、R₈和R₉如以上所限定。

[0368] 根据以下反应示意式7,式(IV-e)的化合物由式(IV-c)化合物与式(IV-d)化合物的反应获得：

[0369]



[0370] 示意式7

[0371] 其中

[0372] -z、u、R₁₂、M、R'₄、R₉和R₈如以上所限定；

[0373] 并且在该式中,如果：

[0374] • X表示-O-C(O)-,则Y₄表示醇官能团-OH或卤原子,优选氯或溴,并且Y₅为羧酸官能团-C(O)-OH；

[0375] • X表示-C(O)-O-,则Y₄表示羧酸官能团-C(O)-OH,并且Y₅为醇官能团-OH或卤原子,优选氯或溴；

[0376] • X表示-C(O)-N(H)-,则Y₄表示羧酸官能团-C(O)-OH或-C(O)-Hal官能团,并且Y₅为胺官能团NH₂；

[0377] • X表示-N(H)-C(O)-,则Y₄表示胺官能团NH₂,并且Y₅为羧酸官能团-C(O)-OH或-C(O)-Hal官能团；

[0378] • X表示-S-,则Y₄为卤原子,并且Y₅为巯基官能团-SH,或者Y₄为巯基官能团-SH并且Y₅为卤原子；

[0379] • X表示-N(H)-,则Y₄为卤原子并且Y₅为胺官能团-NH₂,或者Y₄为胺官能团-NH₂并且Y₅为卤原子；

[0380] • X表示-N(R'₄)-,则Y₄为卤原子并且Y₅为胺官能团-N(H)(R'₄),或者Y₄为胺官能

团-N(H) (R'₄) 并且Y₅为卤原子;

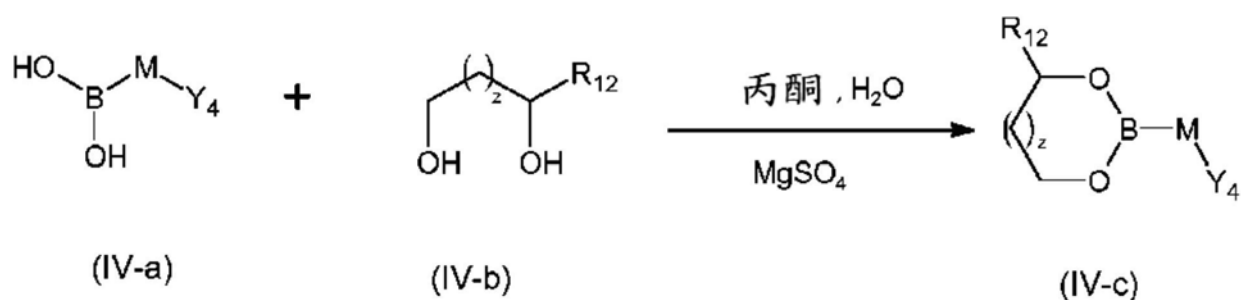
[0381] • X表示-O-, 则Y₄为卤原子并且Y₅为醇官能团-OH, 或者Y₄为醇官能团-OH并且Y₅为卤原子。

[0382] 胺官能团与羧酸官能团之间的这些酯化、醚化、硫醚化、烷基化或缩合反应是本领域技术人员已知的。因此本领域技术人员知道如何根据Y₁和Y₂基团的化学性质来选择反应条件以获得式(IV-e)的化合物。

[0383] 式(IV-d)的化合物可商购自供应商: **Sigma-Aldrich®**、**TCI®**和**Acros Organics®**。

[0384] 根据以下反应示意式8, 式(IV-c)的化合物由式(IV-a)的硼酸与式(IV-b)的至少一种二醇化合物之间的缩合反应获得:

[0385]



[0386] 示意式8

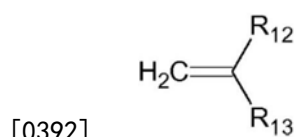
[0387] 其中M、Y₄、z和R₁₂如以上所限定。

[0388] 在式(IV-b)的化合物中, 优选其中R₁₂是甲基且z=0。

[0389] 式(IV-a)和(IV-b)的化合物可商购自以下供应商: **Sigma-Aldrich®**、**Alfa Aesar®**和**TCI®**。

[0390] 通式(V)的单体M₄

[0391] 硼酸酯统计共聚物化合物A₂的单体M₄具有通式(V)



[0392]

(V)

[0393] 其中:

[0394] -R₁₂选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组, 优选-H和-CH₃;

[0395] -R₁₃选自由C₆-C₁₈芳基、被R'₁₃取代的C₆-C₁₈芳基、-C(O)-O-R'₁₃、-O-R'₁₃、-S-R'₁₃和-C(O)-N(H)-R'₁₃形成的组, 其中R'₁₃为C₁-C₂₅烷基。

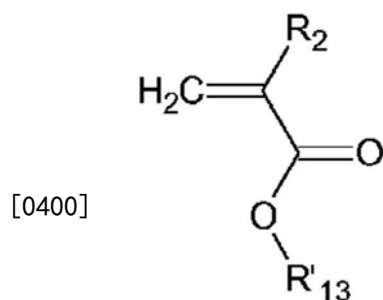
[0396] “C₁-C₂₅烷基”是指包含1至25个碳原子的饱和直链或支化含烃链。优选地, 含烃链是直链。

[0397] “被R₁₃基团取代的C₆-C₁₈芳基”基团是指包含6至18个碳原子的含芳香烃化合物, 其

中芳香环的至少一个碳原子被如上所定义的C₁-C₂₅烷基取代。

[0398] 优选地, R₁₃选自由C₆-C₁₈芳基(优选C₆芳基)和-C(O)-O-R'₁₃形成的组, 其中R'₁₃为C₁-C₂₅烷基。

[0399] 在式(V)的单体中, 对应于式(V-A)的单体形成优选的那些的一部分:



(V-A)

[0401] 其中:

[0402] -R₂选自由-H、-CH₃和-CH₂-CH₃形成的组, 优选-H和-CH₃;

[0403] -R'₁₃为C₁-C₂₅烷基, 优选直链C₁-C₂₅烷基, 更优选直链C₅-C₁₅烷基。

[0404] 获得单体M4

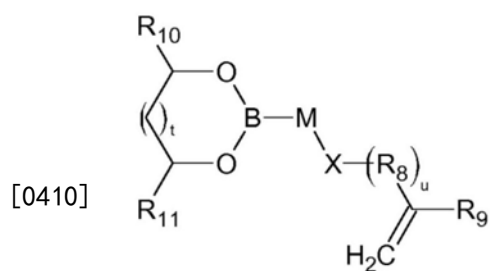
[0405] 式(V)和(V-A)的单体是本领域技术人员已知的。其由 **Sigma-Aldrich®** 和 **TCI®** 销售。

[0406] 硼酸酯统计共聚物化合物A2的合成

[0407] 本领域技术人员能够通过调用他的一般知识来合成硼酸酯统计共聚物。共聚反应可以通过本体聚合或者在有机溶剂的溶液中通过产生自由基的化合物来引发。例如, 硼酸酯统计共聚物通过被称为自由基共聚的方法获得, 特别是控制自由基聚合, 例如被称作可逆加成-断裂链转移(RAFT)控制自由基共聚的方法和被称作原子转移自由基聚合(ATRP)控制自由基聚合的方法。常规的自由基聚合和调聚反应也可用于制备本发明的共聚物(Moad, G.; Solomon, D.H., The Chemistry of Radical Polymerization. 第二版; Elsevier Ltd: 2006; 第639页; Matyaszewski, K.; Davis, T.P. Handbook of Radical Polymerization; Wiley-Interscience: Hoboken, 2002; 第936页)。

[0408] 一种用于制备硼酸酯统计共聚物的方法包括至少一个聚合步骤(a), 其中使至少以下物质相接触:

[0409] i) 通式(IV)的第一单体M3:



(IV)

[0411] 其中：

[0412] $-t$ 为等于0或1的整数；

[0413] $-u$ 为等于0或1的整数；

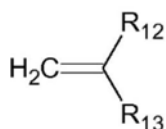
[0414] $-M$ 和 R_8 为二价键合基团，相同或不同，选自由 C_6 - C_{18} 芳基、 C_7 - C_{24} 芳烷基和 C_2 - C_{24} 烷基形成的组，优选 C_6 - C_{18} 芳基；

[0415] $-X$ 为选自由 $-O-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-N(H)-$ 、 $-N(H)-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-N(H)-$ 、 $-N(R'_4)-$ 和 $-O-$ 形成的组的官能团，其中 R'_4 为包含1至15个碳原子的含烃链；

[0416] $-R_9$ 选自由 $-H$ 、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ 形成的组，优选 $-H$ ；

[0417] $-R_{10}$ 和 R_{11} 相同或不同，选自由氢和具有1至24个碳原子、优选4至18个碳原子、优选6至12个碳原子的含烃链形成的组；

[0418] ii) 通式(V)的至少一种第二单体 M_4 ：



[0419]

(V)

[0420] 其中：

[0421] $-R_{12}$ 选自由 $-H$ 、 $-CH_3$ 和 $-CH_2-CH_3$ 形成的组，优选 $-H$ 或 $-CH_3$ ；

[0422] $-R_{13}$ 选自由 C_6 - C_{18} 芳基、被 R'_{13} 取代的 C_6 - C_{18} 芳基、 $-C(O)-O-R'_{13}$ 、 $-O-R'_{13}$ 、 $-S-R'_{13}$ 和 $-C(O)-N(H)-R'_{13}$ 基团形成的组，其中 R'_{13} 为 C_1 - C_{25} 烷基。

[0423] iii) 至少一种自由基源。

[0424] 该方法还可以包括iv) 至少一种链转移剂。

[0425] 针对通式(IV)和(V)所述的优选和定义也适用于该方法。

[0426] 自由基源和转移剂是已针对聚二醇统计共聚物的合成所描述的那些。针对自由基源和转移剂所述的优选也适用于该方法。

[0427] 硼酸酯统计共聚物化合物A2的特性

[0428] 有利地，由通式(IV)的单体 M_3 的 R_{10} 、 M 、 $(R_8)_u$ 基团和 X 的序列形成的链的碳原子总数范围为8至38，优选范围为10至26，其中 u 为等于0或1的整数。

[0429] 有利地，硼酸酯统计共聚物的侧链的平均长度大于8个碳原子，优选范围为11至16。所述链长度使得可以将硼酸酯统计共聚物溶解于疏水性介质中。“侧链的平均长度”意指构成共聚物的各个单体的侧链的平均长度。本领域技术人员知道如何通过适当地选择构成硼酸酯统计共聚物的单体的类型和比率来获得该平均长度。

[0430] 有利地，硼酸酯统计共聚物的式(IV)单体在所述共聚物中的摩尔百分数的范围为0.25%至20%，优选1%至10%。

[0431] 有利地，硼酸酯统计共聚物的式(IV)单体在所述共聚物中的摩尔百分数的范围为0.25%至20%，优选1至10%，并且式(V)单体在所述共聚物中的摩尔百分数的范围为80%至99.75%，优选90%至99%。

[0432] 有利地，硼酸酯统计共聚物的数均聚合度的范围为50至1500，优选80至800。

[0433] 有利地，硼酸酯统计共聚物的多分散指数(PDI)的范围为1.04至3.54；优选范围为

1.10至3.10。这些值通过使用四氢呋喃作为洗脱剂和聚苯乙烯校准的空间排阻色谱法获得。

[0434] 有利地,硼酸酯统计共聚物的数均摩尔质量的范围为10,000g/mol至200,000g/mol,优选为25,000g/mol至100,000g/mol。这些值通过使用四氢呋喃作为洗脱剂和聚苯乙烯校准的空间排阻色谱法获得。

[0435] 本发明的新组合物的特性

[0436] 由如上所限定的至少一种聚二醇统计共聚物A1与如前所限定的至少一种化合物A2的混合物产生的本发明的组合物根据所使用的化合物A1与A2的比例而具有非常多变的流变性质。

[0437] 如上所限定的聚二醇统计共聚物A1和化合物A2的优点在于:其以热可逆方式缔合并交换化学键,特别是在疏水性介质中,特别是在非极性疏水性介质中。

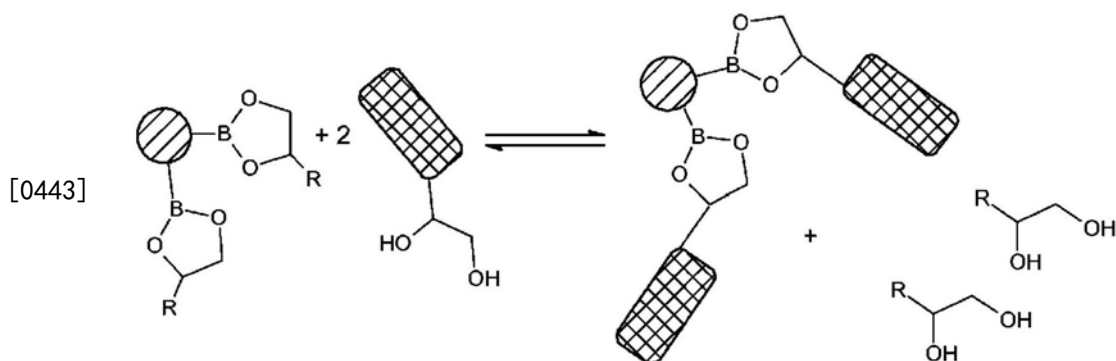
[0438] 在某些情况下,如上所限定的聚二醇统计共聚物A1和化合物A2可以是交联的。

[0439] 聚二醇统计共聚物A1和化合物A2还具有可交换的优点。

[0440] “缔合”是指在聚二醇统计共聚物A1和包含至少两个硼酸酯官能团的化合物A2之间建立硼酸酯类型的共价化学键。图4示出了缔合聚合物。根据聚二醇A1和化合物A2的官能度并根据混合物的组成,聚二醇A1和化合物A2之间的共价键的形成可能会或可能不会导致三维聚合网络的形成。

[0441] “化学键”,是指硼酸酯类型的共价化学键。

[0442] “可交换”,是指化合物能够在彼此之间交换化学键而不改变化学官能团的总数。化合物A2的硼酸酯键以及由聚二醇统计共聚物A1与化合物A2缔合而形成的硼酸酯键可以与存在于组合物中的二醇官能团交换,以形成新的硼酸酯和新的二醇官能团而不影响硼酸酯官能团和二醇官能团的总数。化学交换反应(酯交换反应)示于下述反应示意式9中:



[0444] 示意式9

[0445] 其中:

[0446] -R为化合物A2的化学基团,

[0447] -阴影圆圈表示化合物A2的化学结构的其余部分,

[0448] -交叉阴影矩形表示的聚二醇统计共聚物A1的化学结构的其余部分。

[0449] 化合物A2的硼酸酯键以及由聚二醇统计共聚物A1与化合物A2缔合而形成的硼酸酯键还可以交换以形成新的硼酸酯而不影响硼酸酯官能团的总数。交换化学键的该另外的过程通过在二醇的存在下经由连续交换硼酸酯官能团的复分解反应来进行;该过程示于图9中。与聚合物A2-1缔合的聚二醇统计共聚物A1-1与硼酸酯统计共聚物A2-2交换了硼酸酯

键。与聚合物A2-2缔合的聚二醇统计共聚物A1-2与硼酸酯统计共聚物A2-1交换了硼酸酯键；组合物中硼酸酯键的总数不变且等于4。然后共聚物A1-1与聚合物A2-1且与共聚物A2-2两者缔合。然后共聚物A1-2与共聚物A2-1且与共聚物A2-2两者缔合。

[0450] 交换化学键的另一过程示于图9中，其中可以观察到，与聚合物A2-1缔合的聚二醇统计共聚物A1-1与硼酸酯统计共聚物A2-2交换了两个硼酸酯键。与聚合物A2-2缔合的聚二醇统计共聚物A1-2与硼酸酯统计共聚物A2-1交换了2个硼酸酯键；组合物中硼酸酯键的总数不变且等于4。然后共聚物A1-1与聚合物A2-2缔合。然后共聚物A1-2与聚合物A2-1缔合。共聚物A2-1与聚合物A2-2进行了交换。

[0451] “交联的”是指通过在共聚物的大分子链之间建立桥而获得的呈网络形式的共聚物。这些连在一起的链主要分布在三个空间维度中。交联共聚物形成三维网络。在实践中，共聚物网络的形成由溶解性测试来确保。可以通过将共聚物网络置于已知溶剂中以溶解化学组成相同的非交联化合物来证实共聚物的网络已经形成。如果该共聚物溶胀而不是溶解，则本领域技术人员知道已经形成了网络。图3说明了该溶解性测试。

[0452] “可交联的”是指能够交联的共聚物。

[0453] “以可逆方式交联的”是指这样的交联共聚物：所述共聚物的桥通过可逆化学反应而形成。可逆化学反应可以沿一个方向或沿另一个方向移动，导致聚合物网络结构的变化。该共聚物可以从初始的非交联状态通向交联状态（共聚物的三维网络），以及从交联状态通向初始的非交联状态。在本发明的上下文中，在共聚物链之间形成桥是不稳定的。这些桥可以由可逆化学反应而形成或交换。在本发明的上下文中，可逆化学反应是统计共聚物（共聚物A1）的二醇官能团与交联剂（化合物A2）的硼酸酯官能团之间的酯交换反应。形成的桥是硼酸酯类型的键。这些硼酸酯键是共价的并且由于酯交换反应的可逆性而为不稳定的。

[0454] “以热可逆方式交联”，是指由于可逆反应而交联的共聚物，所述可逆反应沿一个方向或沿另一个方向的移动由温度控制。本发明的组合物的热可逆交联机理图解地示出于图4中。出乎意料地，本申请人观察到在低温下，聚二醇共聚物A1（在图4中由带有官能团A的共聚物表示）没有或者仅轻微地由硼酸酯化合物A2（在图4中由带有官能团B的化合物表示）交联。当温度升高时，共聚物A1的二醇官能团通过酯交换反应与化合物A2的硼酸酯官能团反应。然后聚二醇统计共聚物A1和包含至少两个硼酸酯官能团的化合物A2连接在一起并且可以交换。根据聚二醇A1和化合物A2的官能度并根据混合物的组成，可在介质中形成凝胶，特别是当介质为非极性时。当温度再次降低时，聚二醇统计共聚物A1与化合物A2之间的硼酸酯键断裂，并且如果适用的话，该组合物失去其凝胶特性。

[0455] 可以在聚二醇统计共聚物A1与化合物A2之间建立的硼酸酯键（或硼酸酯连接基团）的量由本领域技术人员通过适当选择聚二醇统计共聚物A1、化合物A2和混合物的组成来调整。

[0456] 此外，本领域技术人员知道如何选择作为统计共聚物A1的结构的函数的化合物A2的结构。优选地，当统计共聚物A1包含至少一种单体M1（其中 $y=1$ ）时，则通式(III)的化合物A2或包含式(IV)的至少一种单体M3的共聚物A2优选地分别被选为其中 $w_1=1$ 、 $w_2=1$ 且 $t=1$ 。

[0457] 有利地，统计共聚物A1在组合物中的含量相对于组合物的总重量为0.1重量%至99.5重量%，优选地相对于最终组合物的总重量为0.25重量%至80重量%，更优选地相对

于最终组合物的总重量为1重量%至50重量%。

[0458] 有利地,化合物A2在组合物中的含量相对于组合物的总重量为0.1重量%至99.5重量%,优选地相对于最终组合物的总重量为0.25重量%至80重量%,更优选地相对于最终组合物的总重量为0.5重量%至50重量%。

[0459] 在一个实施方案中,统计共聚物A1在组合物中的含量相对于组合物的总重量为0.5重量%至99.5重量%,并且化合物A2,特别是硼酸酯统计共聚物在组合物中的含量相对于组合物的总重量为0.5重量%至99.5重量%。

[0460] 优选地,在组合物中聚二醇统计化合物A1与化合物A2之间的重量比率(A1/A2比率)范围为0.005至200,优选0.05至20,还更优选0.1至10。

[0461] 在一个实施方案中,本发明的组合物包含:

[0462] -相对于组合物总重量的0.5重量%至40重量%的如前所限定的至少一种聚二醇统计共聚物A1与如前所限定的至少一种化合物A2的混合物,优选地包含相对于混合物总重量的0.5重量%至99.5重量%的统计共聚物A1与相对于混合物总重量的0.5重量%至99.5重量%的化合物A2(特别是硼酸酯统计共聚物)的混合物;

[0463] -相对于组合物总重量的60重量%至99.5重量%的疏水性介质。

[0464] 在一个实施方案中,本发明的组合物基本由以下组成:

[0465] -相对于组合物总重量的0.5重量%至40重量%的如前所限定的至少一种聚二醇统计共聚物A1与如前所限定的至少一种化合物A2的混合物,优选地包含相对于混合物总重量的0.5重量%至99.5重量%的统计共聚物A1与相对于混合物总重量的0.5重量%至99.5重量%的化合物A2(特别是硼酸酯统计共聚物)的混合物;

[0466] -相对于组合物总重量的60重量%至99.5重量%的疏水性介质。

[0467] 在一个实施方案中,本发明的组合物以储备组合物的形式呈现。“储备组合物”是指这样的组合物:本领域技术人员可以由所述组合物通过如下步骤制成工作溶液:对一定量的储备溶液进行取样,通过用所需量的稀释剂(溶剂或其他)配制以获得期望浓度来完成。因此,工作组合物通过储备组合物的稀释来获得。

[0468] 疏水性介质可以是溶剂、矿物油、天然油、合成油。

[0469] 在一个实施方案中,本发明的组合物可包含另外的选自以下形成的组中的至少一种添加剂:热塑性塑料、弹性体、热塑性弹性体、热固性聚合物、颜料、染料、填料、增塑剂、纤维、抗氧化剂、用于润滑剂的添加剂、相容剂、消泡剂、分散剂添加剂、助粘剂和稳定剂。

[0470] 制备本发明的新组合物的方法

[0471] 本发明的新组合物由本领域技术人员公知的方式制备。例如,本领域技术人员足以具体地:

[0472] -对期望量的包含如上所限定的聚二醇统计共聚物A1的溶液进行取样;

[0473] -对期望量的包含如上所限定的化合物A2的溶液进行取样;

[0474] -使经取样的两种溶液混合以获得本发明的组合物。

[0475] 本领域技术人员也知道如何调整本发明组合物的不同的参数以获得这样的组合物:其中聚二醇统计共聚物A1与化合物A2(特别是硼酸酯统计共聚物)缔合的组合物,或者其中聚二醇统计共聚物A1与化合物A2(特别是硼酸酯统计共聚物)交联的组合物。例如,本领域技术人员知道如何具体地调整:

- [0476] -聚二醇统计共聚物A1中带有二醇官能团的单体M1的摩尔百分数；
- [0477] -硼酸酯统计共聚物A2中带有硼酸酯官能团的单体M3的摩尔百分数；
- [0478] -聚二醇统计共聚物A1的侧链的平均长度；
- [0479] -硼酸酯统计共聚物A2的侧链的平均长度；
- [0480] -硼酸酯统计共聚物A2的单体M3的长度；
- [0481] -硼酸二酯化合物A2的长度；
- [0482] -聚二醇统计共聚物A1和硼酸酯统计共聚物A2的数均聚合度；
- [0483] -聚二醇统计共聚物A1的按重量计的百分数；
- [0484] -二硼酸酯化合物A2的按重量计的百分数；
- [0485] -硼酸酯统计共聚物A2的按重量计的百分数；
- [0486] -等。

[0487] 本发明的新组合物的用途

[0488] 本发明的组合物可以用于粘度作为温度的函数变化的所有溶液中。本发明的组合物使得可以增稠流体并控制其粘度。聚二醇统计共聚物A1、化合物A2和组合物可以用于多种领域中，如改进的油回收、造纸工业、涂料，食品添加剂、化妆品或药物制剂。

[0489] 例如，可以将本发明的组合物添加到用于润滑机械部件的组合物中。事实上，当被引入到基础油中时，与基础油和现有技术的聚合物型流变添加剂的行为相比，本发明的新组合物的行为是与温度变化反向的。不同于基油（其在温度升高时液化），本发明的组合物具有在温度升高时增稠的优点。可逆共价键的形成使得可以增加（可逆地）聚合物的摩尔质量，从而限制基础油在高温下的粘度下降。有利地，润滑组合物的粘度因此得到控制并更少依赖于温度波动。

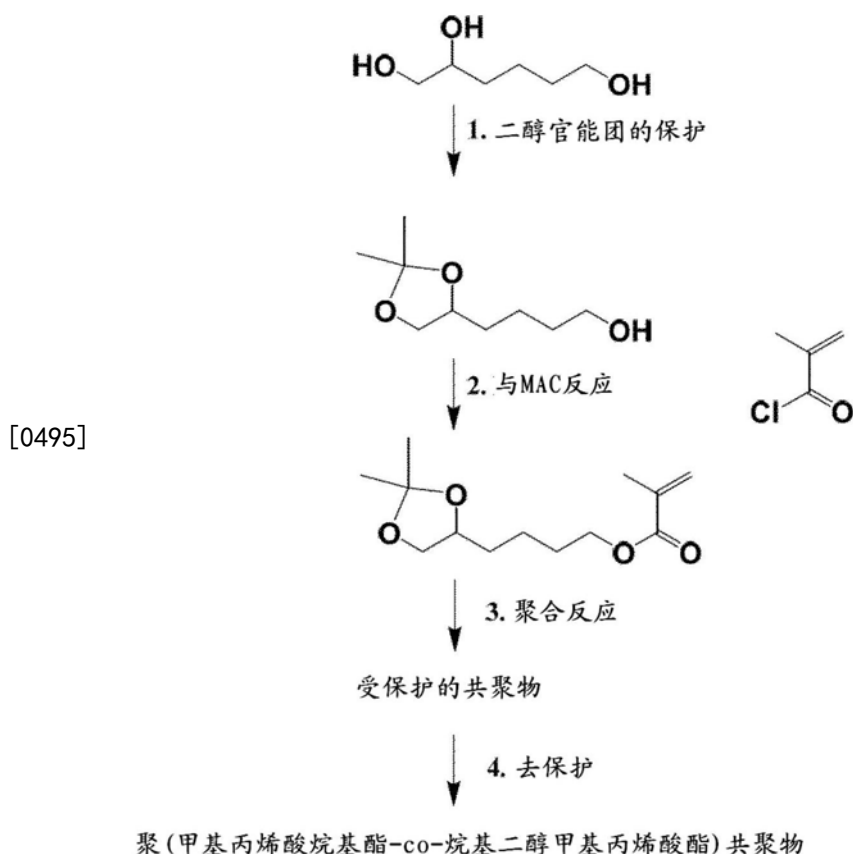
[0490] 实施例

[0491] 以下实施例举例说明本发明而不对其进行限制。

[0492] 1带有二醇官能团的聚甲基丙烯酸酯统计共聚物A1的合成

[0493] o1.1:从带有以缩酮形式受保护的二醇官能团的单体开始

[0494] 在一个实施方案中，本发明的统计共聚物A1根据以下反应示意式10获得：



[0496] 示意式10

[0497] 1.1.1带有以缩酮形式受保护的二醇官能团的单体M1的合成

[0498] 根据以下方案,带有以缩酮形式受保护的二醇官能团的甲基丙烯酸酯单体的合成以两个步骤(反应示意式10的步骤1和2)进行:

[0499] 第1步:

[0500] 将42.1g (314mmol) 1,2,6-己三醇(1,2,6-HexTri)引入到1L烧瓶中。添加5.88g分子筛(4°A),随后添加570mL丙酮。然后缓慢添加5.01g (26.3mmol) 对甲苯磺酸(pTSA)。将反应介质于环境温度下在搅拌下放置24小时。然后添加4.48g (53.3mmol) NaHCO₃。在过滤之前,将反应介质于环境温度下在搅拌下放置3小时。然后通过旋转蒸发仪将滤液在真空下浓缩直至获得白色晶体的悬浮液。然后向此悬浮液中添加500mL水。将由此获得的溶液用4×300mL二氯甲烷萃取。合并有机相并经MgSO₄干燥。然后通过旋转蒸发仪于25℃下在真空下完全蒸发掉溶剂。

[0501] 第2步:

[0502] 然后将由此获得的产物引入到顶部有滴液漏斗的1L烧瓶中。使用的玻璃仪器已预先在100℃下恒温控制的烘箱中干燥过夜。然后将500mL无水二氯甲烷引入到烧瓶中,随后引入36.8g (364mmol) 三乙胺。将39.0g (373mmol) 甲基丙烯酰氯(MAC)在50mL无水二氯甲烷中的溶液引入到滴液漏斗中。然后将烧瓶置于冰浴中以使反应介质的温度降低至约0℃。然后在剧烈搅拌下滴加甲基丙烯酰氯溶液。一旦甲基丙烯酰氯的添加完成,将反应介质于0℃下在搅拌下放置1小时,然后于环境温度下在搅拌下放置23小时。然后将反应介质转移到3L Erlenmeyer烧瓶中并添加1L二氯甲烷。然后将有机相依次用以下洗涤:4×300mL水、6×300mL 0.5M盐酸水溶液、6×300mL NaHCO₃饱和水溶液、以及再次4×300mL水。将有机相经

MgSO₄干燥、过滤,然后使用旋转蒸发仪在真空下浓缩以产生64.9g (85.3%的收率) 浅黄色液体形式的受保护二醇单体,其特征如下:

[0503] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ: 6.02 (单峰, 1H), 5.47 (单峰, 1H), 4.08 (三重峰, J = 6.8Hz, 2H), 4.05-3.98 (多重峰, 1H), 3.96 (双二重峰, J = 6Hz 和 J = 7.6Hz, 1H), 3.43 (双二重峰, J = 7.2Hz 和 J = 7.2Hz, 1H), 1.86 (双二重峰, J = 1.2Hz 和 J = 1.6Hz, 3H), 1.69-1.33 (多重峰, 6H), 1.32 (单峰, 3H), 1.27 (单峰, 3H)。

[0504] 1.1.2带有二醇官能团的根据本发明的甲基丙烯酸酯共聚物的合成

[0505] 根据本发明的带有二醇官能团的甲基丙烯酸酯共聚物的合成以两个步骤(反应示意式10的步骤3和4)进行:

[0506] -两种甲基丙烯酸烷基酯与带有以缩酮形式受保护的二醇官能团的甲基丙烯酸酯单体的共聚反应;

[0507] -共聚物的去保护。

[0508] 更确切地说,共聚物的合成根据以下方案进行:

[0509] 将10.5g (31.0mmol) 甲基丙烯酸硬脂基酯 (StMA)、4.76g (18.7mmol) 甲基丙烯酸月桂酯 (LMA)、3.07g (12.7mmol) 根据1.1.1节中描述的方案获得的带有以缩酮形式受保护的二醇官能团的甲基丙烯酸酯、68.9mg (0.253mmol) 二硫代苯甲酸枯基酯和19.5mL 苯甲醚引入到100mL Schlenk管中。将反应介质置于搅拌下并将8.31mg (0.0506mmol) 偶氮二异丁腈 (AIBN) 在85μL 苯甲醚中的溶液引入到Schlenk管中。然后在使反应介质到达65℃持续16小时的时间之前,通过使氩气通过其鼓泡进行脱气30分钟。将Schlenk管置于冰浴中以终止聚合,然后通过从甲醇中沉淀来分离聚合物,随后过滤并于30℃下在真空下干燥过夜。

[0510] 由此获得了共聚物,其数均摩尔重量 (M_n) 为41000g/mol,多分散指数 (PDI) 为1.22且数均聚合度 (DP_n) 为167。这些值是分别通过空间排阻色谱法(使用四氢呋喃作为洗脱剂和聚苯乙烯校准)和通过监测共聚反应期间单体的转化获得的。

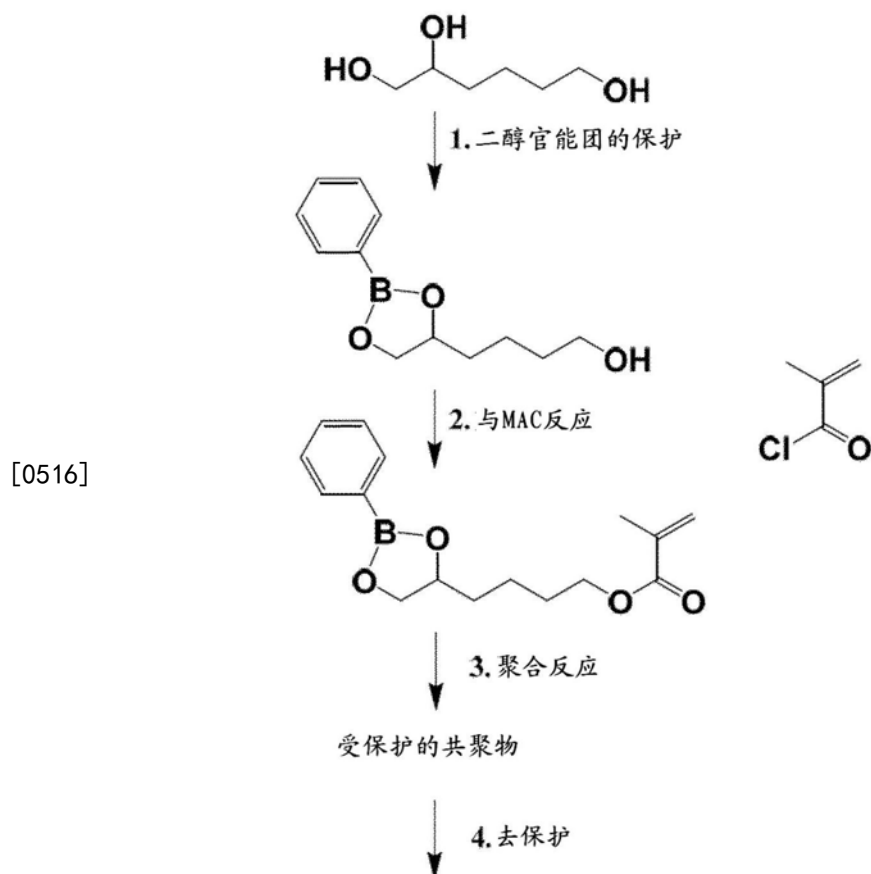
[0511] 共聚物的去保护根据以下方案进行:

[0512] 将7.02g预先获得的包含约20%受保护的二醇官能团的共聚物引入到500mL Erlenmeyer烧瓶中。添加180mL 二氧六环并将反应介质于30℃下置于搅拌下。滴加3mL 1M 盐酸水溶液,然后滴加2.5mL 35重量% 盐酸水溶液。然后反应介质变得略微不透明,并引入20mL THF以使介质完全均匀且透明。然后将反应介质于40℃下在搅拌下放置48小时。通过从甲醇中沉淀回收共聚物、过滤并于在30℃下在真空下干燥过夜。

[0513] 获得了聚(甲基丙烯酸烷基酯-co-烷基二醇甲基丙烯酸酯)共聚物,其包含约20mol% 二醇单体单元M1并且其平均侧基烷基链长度为13.8个碳原子。

[0514] o1.2:从带有以硼酸酯形式受保护的二醇官能团的单体开始

[0515] 在另一个实施方案中,本发明的统计共聚物A1根据以下反应示意式11获得:



聚(甲基丙烯酸烷基酯-co-烷基二醇甲基丙烯酸酯)共聚物

[0517] 示意式11

[0518] 1.2.1带有以硼酸酯形式受保护的二醇官能团的单体M1的合成

[0519] 根据以下方案,带有以酯形式受保护的二醇官能团的甲基丙烯酸酯单体的合成以两个步骤(示意式11的步骤1和2)进行:

[0520] 第1步:

[0521] 将6.01g (49.3mmol) 苯基硼酸(PBA)和300mL丙酮引入到500mL烧杯中,随后引入1.5mL水。将反应介质置于搅拌下并缓慢添加6.07g (45.2mmol) 1,2,6-己三醇。将过量的硫酸镁添加到反应介质中以捕获最初引入的水以及由苯基硼酸与1,2,6-己三醇之间的缩合释放的水。在过滤之前,将反应介质于环境温度下在搅拌下放置30分钟,然后通过旋转蒸发仪在真空下浓缩。

[0522] 第2步:

[0523] 然后将由此在前述步骤中获得的浅黄色液体引入到顶部有滴液漏斗的1L烧瓶中。使用的玻璃仪器已预先在于100℃下恒温控制的烘箱中预干燥过夜。然后将90mL无水二氯甲烷引入到烧瓶中,随后引入6.92g (68.4mmol) 三乙胺。将5.82g (55.7mmol) 甲基丙烯酰氯(MAC)在10mL无水二氯甲烷中的溶液引入到滴液漏斗中。然后将烧瓶置于冰浴中以使反应介质的温度降低至约0℃。然后在剧烈搅拌下滴加甲基丙烯酰氯溶液。一旦甲基丙烯酰氯的添加完成,将反应介质于0℃下在搅拌下放置1小时,然后于环境温度下在搅拌下放置17小时。然后将反应介质转移到500mL Erlenmeyer烧瓶中并添加300mL二氯甲烷。然后将有机相依次用以下洗涤:4×100mL水、4×100mL 0.1M盐酸水溶液、4×100mL NaHCO₃饱和水溶液、

以及再次 $4 \times 100\text{mL}$ 水。将有机相经 MgSO_4 干燥、过滤,然后使用旋转蒸发仪在真空下浓缩以产生 11.6g (89%的收率)浅黄色液体形式的受保护二醇单体,其特征如下:

[0524] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ : 7.81 (双二重峰, $J=4\text{Hz}$ 和 $J=8\text{Hz}$, 2H), 7.48 (三个三重峰, $J=1.2\text{Hz}$ 和 $J=7.2\text{Hz}$, 1H), 7.38 (三个三重峰, $J=1.2\text{Hz}$ 和 $J=6.8\text{Hz}$, 1H), 6.10 (单峰, 1H), 5.55 (单峰, 1H), 4.63-4.53 (多重峰, 1H), 4.44 (双二重峰, $J=7.6\text{Hz}$ 和 $J=8.8\text{Hz}$, 1H), 4.18 (三重峰, $J=6.8\text{Hz}$, 2H), 3.95 (双二重峰, $J=6.8\text{Hz}$ 和 $J=8.8\text{Hz}$, 1H), 1.94 (双二重峰, $J=1.2\text{Hz}$ 和 $J=1.6\text{Hz}$, 3H), 1.81-1.47 (多重峰, 6H)。

[0525] 1.2.2带有二醇官能团的根据本发明的甲基丙烯酸酯共聚物的合成

[0526] 根据本发明的带有二醇官能团的甲基丙烯酸酯共聚物的合成以两个步骤(反应示意式11的步骤3和4)进行:

[0527] -两种甲基丙烯酸烷基酯与带有以硼酸酯形式受保护的二醇官能团的甲基丙烯酸酯单体的共聚反应;

[0528] -共聚物的去保护。

[0529] 以下步骤描述了聚(甲基丙烯酸烷基酯-co-烷基二醇甲基丙烯酸酯)共聚物的合成,所述共聚物包含约10mol%的二醇单体单元并且其平均侧基烷基链长度为13.8个碳原子。

[0530] 聚合物的合成根据以下方案进行:

[0531] 将 13.5g (40mmol) 甲基丙烯酸硬脂基酯 (StMA)、 12g (47.2mmol) 甲基丙烯酸月桂酯 (LMA)、 3.12g (10.8mmol) 的带有以硼酸酯形式受保护的二醇官能团的甲基丙烯酸酯、 92.1mg (0.416mmol) 二硫代苯甲酸枯基酯和 34mL 苯甲醚引入到 100mL Schlenk管中。将反应介质置于搅拌下并将 13.7mg (0.0833mmol) 偶氮二异丁腈 (AIBN) 在 $135\mu\text{L}$ 苯甲醚中的溶液引入到Schlenk管中。然后在使反应介质到达 65°C 持续24小时的时间之前,通过使氩气通过其鼓泡进行脱气30分钟。将Schlenk管置于冰浴中以终止聚合,然后将 30mL 四氢呋喃 (THF) 添加到反应介质中。通过从冷甲醇中沉淀来分离聚合物,随后过滤并于 30°C 下在真空下干燥过夜。

[0532] 由此获得了共聚物,其数均摩尔重量 (M_n) 为 70400g/mol ,多分散指数 (PDI) 为3.11且数均聚合度 (DP_n) 为228。这些值是分别通过空间排阻色谱法(使用四氢呋喃作为洗脱剂和聚苯乙烯校准)和通过监测共聚反应期间单体的转化获得的。

[0533] 共聚物的去保护根据以下方案进行:

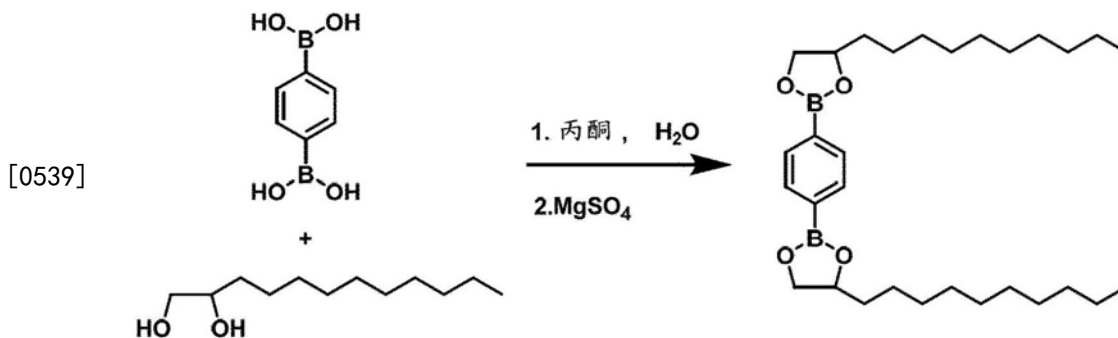
[0534] 将 19g 前述步骤中获得且包含约10%受保护二醇官能团的共聚物引入到 1L Erlenmeyer烧瓶中。添加 250mL 二氯甲烷和 30mL 盐酸水溶液。将反应介质在环境温度下搅拌24小时,之后将其逐滴倒入 1L 氢氧化钠水溶液 ($\text{pH}=10$) 中,然后在环境温度下再搅拌24小时。在整个所述搅拌期间,反应介质由两个相构成。使用分液漏斗回收有机相,并使聚合物从冷甲醇中沉淀。将由此获得的聚合物重新溶解在 100mL 二氯甲烷中以使其再次从冷甲醇中沉淀。回收聚合物并将其于 30°C 下在真空下干燥过夜。

[0535] 获得了聚(甲基丙烯酸烷基酯-co-烷基二醇甲基丙烯酸酯)共聚物,其包含约10mol%二醇单体单元并且其平均侧基烷基链长度为13.8个碳原子。

[0536] 2.本发明的化合物A2的合成

[0537] o2.1作为交联剂的硼酸二酯的合成

[0538] 根据本发明的化合物A2的合成根据以下方案并根据反应示意式12进行:



[0540] 示意式12

[0541] 将1,4-苯二硼酸(1,4-BDBA) (1.5g; 9.05mmol) 引入到500mL烧杯中, 随后引入300mL丙酮。将反应介质置于搅拌下并逐滴引入0.300g (16.7mmol) 水。然后反应介质变得透明且均匀, 并缓慢添加1,2-十二烷二醇(4.02g; 19.9mmol)。在后者完全溶解之后, 添加过量的硫酸镁以捕获最初引入的水以及由1,4-BDBA和1,2-十二烷二醇之间的缩合释放的水。在搅拌15分钟之后, 将反应介质过滤。然后通过旋转蒸发仪从滤液中除去溶剂, 以产生4.41g 白色固体形式的硼酸二酯和1,2-十二烷二醇(98%的收率)。

[0542] 特征如下:

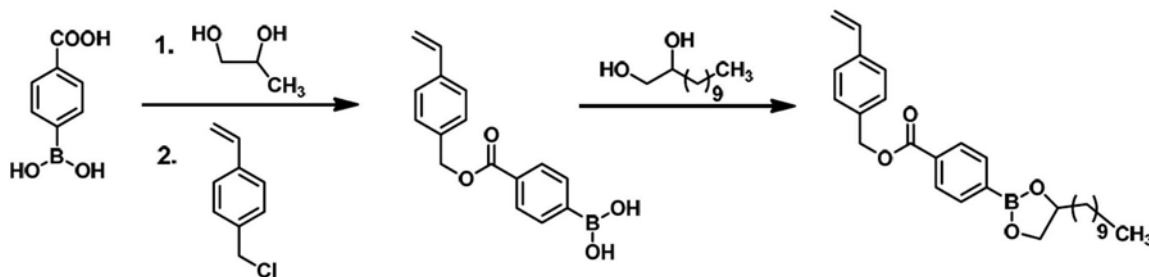
[0543] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) 硼酸二酯: δ : 7.82 (单峰, 2H), 4.63-4.51 (多重峰, 2H), 4.42 (双二重峰, $J=8\text{Hz}$ 和 $J=8.8\text{Hz}$, 2H), 3.95 (双二重峰, $J=7.2\text{Hz}$ 和 $J=8.8\text{Hz}$, 2H), 1.81-1.31 (多重峰, 36H), 0.88 (三重峰, $J=7.2\text{Hz}$, 6H); 1,2-十二烷二醇: δ : 3.85-3.25 (多重峰, 约2.17H), 1.81-1.31 (多重峰, 约13.02H), 0.88 (三重峰, $J=7.2\text{Hz}$, 约2.17H)。

[0544] o2.2: 聚(甲基丙烯酸烷基酯-co-硼酸酯单体) 共聚物的合成

[0545] 2.2.1 硼酸酯单体的合成

[0546] 本发明的硼酸酯单体根据以下反应示意式13合成:

[0547]



[0548] 示意式13

[0549] 单体根据两步方案获得:

[0550] 第一步骤由合成硼酸构成且第二步骤由获得硼酸酯单体构成。

[0551] 第1步:

[0552] 将4-羧基苯基硼酸 (CPBA) (5.01g; 30.2mmol) 引入到1L烧杯中, 随后引入350mL丙酮, 并将反应介质置于搅拌下。滴加7.90mL (439mmol) 水直至4-羧基苯基硼酸完全溶解。然后反应介质为透明且均匀的。然后缓慢添加1,2-丙二醇(2.78g; 36.6mmol), 随后添加过量的硫酸镁以捕获最初引入的水以及由CPBA和1,2-丙二醇之间的缩合释放的水。在过滤之

前,将反应介质于25℃下在搅拌下放置1小时。然后通过旋转蒸发仪从滤液中除去溶剂。将由此获得的产物和85mL DMSO引入到250mL烧瓶中。然后在反应介质完全均化之后,将反应介质置于搅拌下,添加8.33g (60.3mmol) K_2CO_3 。然后将4-(氯甲基)苯乙烯(3.34g;21.9mmol)缓慢引入到烧瓶中。然后将反应介质于50℃下在搅拌下放置16小时。将反应介质转移到2L Erlenmeyer烧瓶中,然后添加900mL水。将水相用8×150mL乙酸乙酯萃取。合并有机相,然后用3×250mL水萃取。将有机相经 $MgSO_4$ 干燥并过滤。通过旋转蒸发仪从滤液中除去溶剂以产生白色粉末形式的硼酸单体(5.70g;92.2%的收率),其特征如下:

[0553] 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ : 7.98 (双峰, $J=5.6Hz$, 4H), 7.49 (双峰, $J=4Hz$, 4H), 6.77 (双二重峰, $J=10.8Hz$ 和 $J=17.6Hz$, 1H), 5.83 (双二重峰, $J=1.2Hz$ 和 $J=17.6Hz$, 1H), 5.36 (单峰, 2H), 5.24 (双二重峰, $J=1.2Hz$ 和 $J=11.2Hz$, 1H)。

[0554] 第2步:

[0555] 将第一步骤期间获得的硼酸单体(5.7g;20.2mmol)和500mL丙酮引入到1L Erlenmeyer烧瓶中。将反应介质置于搅拌下并滴加2.6mL (144mmol) 水直至硼酸单体完全溶解。然后反应介质为透明且均匀的。将1,2-十二烷二醇(5.32g;26.3mmol)在50mL丙酮中的溶液缓慢添加到反应介质中,随后添加过量的硫酸镁以捕获最初引入的水以及由硼酸单体与1,2-十二烷二醇之间的缩合释放的水。在环境温度下搅拌3小时之后,将反应介质过滤。然后通过旋转蒸发仪从滤液中除去溶剂以产生10.2g浅黄色固体形式的硼酸酯单体与1,2-十二烷二醇的混合物。

[0556] 特征如下:

[0557] 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$): 硼酸酯单体: δ : 8.06 (双峰, $J=8Hz$, 2H), 7.89 (双峰, $J=8Hz$, 2H), 7.51 (双峰, $J=4Hz$, 4H), 6.78 (双二重峰, $J=8Hz$ 和 $J=16Hz$, 1H), 5.84 (双二重峰, $J=1.2Hz$ 和 $J=17.6Hz$, 1H), 5.38 (单峰, 2H), 5.26 (双二重峰, $J=1.2Hz$ 和 $J=11.2Hz$, 1H), 4.69-4.60 (多重峰, 1H), 4.49 (双二重峰, $J=8Hz$ 和 $J=9.2Hz$, 1H), 3.99 (双二重峰, $J=7.2Hz$ 和 $J=9.2Hz$, 1H), 1.78-1.34 (多重峰, 18H), 0.87 (三重峰, $J=6.4Hz$, 3H); 1,2-十二烷二醇: δ : 3.61-3.30 (多重峰, 约1.62H), 1.78-1.34 (多重峰, 约9.72H), 0.87 (三重峰, $J=6.4Hz$, 约1.62H)。

[0558] 在合成的一个变型中,第一步骤期间获得的硼酸单体可按照以下步骤由1,2-丙二醇代替1,2-十二烷二醇来保护:

[0559] 将第一步骤期间获得的硼酸单体(3.5g;12.4mmol)和250mL丙酮引入到500L Erlenmeyer烧瓶中。将反应介质置于搅拌下并滴加1.8mL (100mmol) 水直至硼酸单体完全溶解。然后反应介质为透明且均匀的。将1,2-丙二醇(1.08g;14.2mmol)缓慢添加到反应介质中,随后添加过量的硫酸镁以捕获最初引入的水以及由硼酸单体与1,2-丙二醇之间的缩合释放的水。在环境温度下搅拌2小时之后,将反应介质过滤。然后通过旋转蒸发仪从滤液中除去溶剂以产生浅黄色固体形式的硼酸酯单体与1,2-丙二醇的混合物。

[0560] 特征如下:

[0561] 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$): 硼酸酯单体: δ : 8.06 (双峰, $J=8Hz$, 2H), 7.87 (双峰, $J=8Hz$, 2H), 7.42 (双峰, $J=2Hz$, 4H), 6.72 (双二重峰, $J=11Hz$ 和 $J=18Hz$, 1H), 5.76 (双二重峰, $J=1Hz$ 和 $J=18Hz$, 1H), 5.35 (单峰, 2H), 5.26 (双二重峰, $J=1Hz$ 和 $J=11Hz$, 1H), 4.77-4.68 (多重峰, 1H), 4.48 (双二重峰, $J=8Hz$ 和 $J=9Hz$, 1H), 3.91 (双二重峰, $J=8Hz$ 和 $J=$

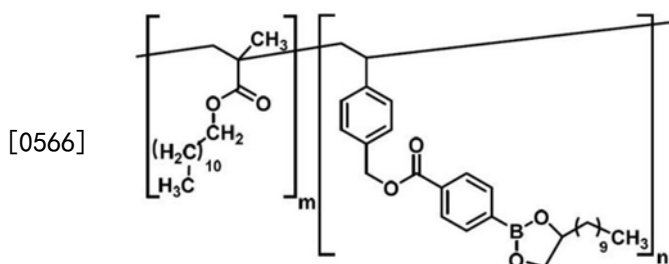
9Hz, 1H), 1.42 (双峰, $J=6\text{Hz}$, 3H); 1,2-十二烷二醇: δ : 3.66–3.37 (多重峰, 约0.26H), 1.17 (双峰, $J=6\text{Hz}$, 约0.39H)。

[0562] 2.2.2化合物A2, 聚(甲基丙烯酸烷基酯-co-硼酸酯单体)统计共聚物的合成

[0563] 本发明的统计共聚物A2根据以下方案获得:

[0564] 将2.09g预先制备的硼酸酯单体与1,2-十二烷二醇的混合物(包含3.78mmol硼酸酯单体)、98.3mg (0.361mmol) 二硫代苯甲酸枯基酯、22.1g (86.9mmol) 甲基丙烯酸月桂酯(LMA) 和26.5mL苯甲醚引入到100mL Schlenk管中。将反应介质置于搅拌下, 并将11.9mg (0.0722mmol) 偶氮二异丁腈(AIBN) 在120 μL 苯甲醚中的溶液引入到Schlenk管中。然后在使反应介质到达65 $^{\circ}\text{C}$ 持续16小时的时间之前, 通过使氩气通过其鼓泡进行脱气30分钟。将Schlenk管置于冰浴中以终止聚合, 然后通过从无水丙酮中沉淀来分离聚合物, 随后过滤并于30 $^{\circ}\text{C}$ 下在真空下干燥过夜。

[0565] 由此获得了具有以下结构的共聚物:



[0567] 其中 $m=0.96$ 且 $n=0.04$ 。

[0568] 获得的硼酸酯共聚物的数均摩尔重量(M_n) 等于37200g/mol, 多分散指数(PDI) 等于1.24且数均聚合度(DP_n) 等于166。这些值是分别通过空间排阻色谱法(使用四氢呋喃作为洗脱剂和聚苯乙烯校准) 和通过监测共聚反应期间单体的转化获得的。最终共聚物的质子NMR分析给出了4mol% 硼酸酯单体和96% 甲基丙烯酸月桂酯的组成。

[0569] 3. 聚合物在第III类(根据API分类) 基础油的溶液中的制剂的流变学研究

[0570] o3.1用于测量粘度的设备和方案

[0571] 流变学研究使用来自Anton Paar公司的应力控制式Couette MCR 501流变仪来进行。使用圆柱几何参照DG26.7对聚合物在III类基础油的溶液中的制剂进行测量。在温度范围从10 $^{\circ}\text{C}$ 至110 $^{\circ}\text{C}$ 变化的情况下, 测量作为剪切速率的函数的粘度。对于每个温度, 测量作为0.01 s^{-1} 至1000 s^{-1} 的剪切速率的函数的体系粘度。在 $T=10^{\circ}\text{C}$ 、20 $^{\circ}\text{C}$ 、30 $^{\circ}\text{C}$ 、50 $^{\circ}\text{C}$ 、70 $^{\circ}\text{C}$ 、90 $^{\circ}\text{C}$ 和110 $^{\circ}\text{C}$ 下对作为剪切速率的函数的粘度进行测量(从10 $^{\circ}\text{C}$ 至110 $^{\circ}\text{C}$), 随后在10 $^{\circ}\text{C}$ 和/或20 $^{\circ}\text{C}$ 下进行新的测量以评估体系的可逆性。然后使用位于同一板上的测量点计算每个温度的平均粘度。

[0572] 还选择相对粘度以表示体系粘度作为温度的函数的变化, 因为该变量直接反映了所研究的聚合物体系对第III类基础油的天然粘度损失的补偿。

[0573]
$$\left(\eta_{\text{相对}} = \frac{\eta_{\text{溶液}}}{\eta_{\text{基础油}}} \right)$$

[0574] o3.2: 基于聚二醇统计共聚物A1和硼酸二酯化合物A2的组合物

[0575] • 测试的组合物

[0576] 共聚物A1:

[0577] 对本发明的四种聚(甲基丙烯酸烷基酯-co-烷基二醇甲基丙烯酸酯)统计共聚物进行测试。所述共聚物如下:

[0578] √ 共聚物A1-1:该共聚物包含20mol%具有二醇官能团的单体。平均侧链长度为13.8个碳原子。其数均摩尔重量为49600g/mol。其多分散指数为1.51。其数均聚合度(DP_n)为167。数均摩尔重量和多分散指数通过使用聚苯乙烯校准的空间排阻色谱测量法测量。

[0579] √ 共聚物A1-2:该共聚物包含20mol%具有二醇官能团的单体。平均侧链长度为10.8个碳原子。其数均摩尔重量为59700g/mol。其多分散指数为1.6。其数均聚合度(DP_n)为196。数均摩尔重量和多分散指数通过使用聚苯乙烯校准的空间排阻色谱测量法测量。

[0580] √ 共聚物A1-3:该共聚物包含10mol%具有二醇官能团的单体。平均侧链长度为13.8个碳原子。其数均摩尔重量为47800g/mol。其多分散指数为1.3。其数均聚合度(DP_n)为198。数均摩尔重量和多分散指数通过使用聚苯乙烯校准的空间排阻色谱测量法测量。

[0581] √ 共聚物A1-4:该共聚物包含10mol%具有二醇官能团的单体。平均侧链长度为13.8个碳原子。其数均摩尔重量为97100g/mol。其多分散指数为3.11。其数均聚合度(DP_n)为228。数均摩尔重量和多分散指数通过使用聚苯乙烯校准的空间排阻色谱测量法测量。

[0582] 共聚物A1-1、A1-2、A1-3和A1-4根据第1节中描述的方案之一获得。

[0583] 化合物A2:

[0584] 化合物A2-1是根据2.1节中描述的方案获得的硼酸酯。

[0585] 润滑基础油

[0586] 用于待测试组合物的润滑基础油是API分类的第III类油,由SK以商品名Yubase 4销售。其具有以下特性:

[0587] -其在40℃下根据标准ASTM D445测量的运动粘度为19.57cSt;

[0588] -其在100℃下根据标准ASTM D445测量的运动粘度为4.23cSt;

[0589] -其根据标准ASTM D2270测量的粘度指数为122;

[0590] -其根据标准DIN51581测量的Noack挥发度(单位是重量百分数)为14.5;

[0591] -其根据标准ASTM D92测量的闪点(单位是摄氏度)为230℃;

[0592] -其根据标准ASTM D97测量的倾点(单位是摄氏度)为-15℃。

[0593] 组合物A(未根据本发明)用作参照。

[0594] 其包含4.2重量%聚甲基丙烯酸酯聚合物在API分类的第III类润滑基础油中的溶液。所述聚合物的数均摩尔重量(M_n)等于106000g/mol,多分散指数(PDI)等于3.06,数均聚合度为466,并且平均侧链长度为14个碳原子。

[0595] 将该聚甲基丙烯酸酯用作粘度指数改善添加剂。

[0596] 将浓度为42重量%的该聚甲基丙烯酸酯在第III类基础油中的4.95g制剂和44.6g第III类基础油引入到烧瓶中。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至聚甲基丙烯酸酯完全溶解。

[0597] 获得了具有4.2重量%的该聚甲基丙烯酸酯的溶液。

[0598] 组合物B-1(未根据本发明)如下获得:

[0599] 将4.14g聚二醇共聚物A1-1和37.2g第III类基础油引入到烧瓶中。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至聚二醇完全溶解。

- [0600] 获得了具有10重量%聚二醇共聚物A1-1的溶液。
- [0601] 组合物C-1 (根据本发明) 如下获得：
- [0602] 将预先制备的10重量%聚二醇共聚物A1-1在第III类基础油中的8g溶液引入到烧瓶中。向该溶液中添加55.8mg硼酸二酯A2-1。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至硼酸二酯完全溶解。
- [0603] 获得了具有10重量%的聚二醇共聚物A1-1和相对于聚二醇共聚物A1-1的二醇官能团为20mol%的硼酸二酯A2-1的溶液。
- [0604] 组合物D-1 (根据本发明) 如下获得：
- [0605] 将预先制备的10重量%聚二醇共聚物A1-1在第III类基础油中的8g溶液引入到烧瓶中。向该溶液中添加223mg硼酸二酯A2-1。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至硼酸二酯完全溶解。
- [0606] 获得了具有10重量%的聚二醇共聚物A1-1和相对于聚二醇共聚物A1-1的二醇官能团为80mol%的硼酸二酯A2-1的溶液。
- [0607] 组合物B-2 (未根据本发明) 如下获得：
- [0608] 将6.52g聚二醇共聚物A1-2和58.7g第III类基础油引入到烧瓶中。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至聚二醇完全溶解。
- [0609] 获得了具有10重量%聚二醇共聚物A1-2的溶液。
- [0610] 组合物C-2 (根据本发明) 如下获得：
- [0611] 将预先制备的10重量%聚二醇共聚物A1-2在第III类基础油中的8g溶液引入到烧瓶中。向该溶液中添加65.4mg硼酸二酯A2-1。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至硼酸二酯完全溶解。
- [0612] 获得了具有10重量%的聚二醇共聚物A1-2和相对于聚二醇共聚物A1-2的二醇官能团为20mol%的硼酸二酯A2-1的溶液。
- [0613] 组合物D-2 (根据本发明) 如下获得：
- [0614] 将预先制备的10重量%聚二醇共聚物A1-2在第III类基础油中的8g溶液引入到烧瓶中。向该溶液中添加262mg硼酸二酯A2-1。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至硼酸二酯完全溶解。
- [0615] 获得了具有10重量%的聚二醇共聚物A1-2和相对于聚二醇共聚物A1-2的二醇官能团为80mol%的硼酸二酯A2-1的溶液。
- [0616] 组合物B-3 (未根据本发明) 如下获得：
- [0617] 将7.24g聚二醇共聚物A1-3和65.2g第III类基础油引入到烧瓶中。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至聚二醇完全溶解。
- [0618] 获得了具有10重量%聚二醇共聚物A1-3的溶液。
- [0619] 组合物C-3 (根据本发明) 如下获得：
- [0620] 将预先制备的10重量%聚二醇共聚物A1-3在第III类基础油中的8g溶液引入到烧瓶中。向该溶液中添加28.2mg硼酸二酯A2-1。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至硼酸二酯完全溶解。
- [0621] 获得了具有10重量%的聚二醇共聚物A1-3和相对于聚二醇共聚物A1-3的二醇官能团为20mol%的硼酸二酯A2-1的溶液。

[0622] 组合物B-4(未根据本发明)如下获得:

[0623] 将4.99g聚二醇共聚物A1-4和44.4g第III类基础油引入到烧瓶中。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至聚二醇完全溶解。

[0624] 获得了具有10重量%聚二醇共聚物A1-4的溶液。

[0625] 组合物C-4(根据本发明)如下获得:

[0626] 将预先制备的10重量%聚二醇共聚物A1-4在第III类基础油中的6.01g溶液引入到烧瓶中。向该溶液中添加18.6mg硼酸二酯A2-1。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至硼酸二酯完全溶解。

[0627] 获得了具有10重量%的聚二醇共聚物A1-4和相对于聚二醇共聚物A1-4的二醇官能团为20mol%的硼酸二酯A2-1的溶液。

[0628] 组合物D-4(根据本发明)如下获得:

[0629] 将预先制备的10重量%聚二醇共聚物A1-4在第III类基础油中的6.03g溶液引入到烧瓶中。向该溶液中添加74.7mg硼酸二酯A2-1。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至硼酸二酯完全溶解。

[0630] 获得了具有10重量%的聚二醇共聚物A1-4和相对于聚二醇共聚物A1-4的二醇官能团为80mol%的硼酸二酯A2-1的溶液。

[0631] • 获得的流变学结果

[0632] 在温度范围从10℃至110℃的情况下研究组合物C1-1的流变行为。结果示于图5。组合物C1-1的动态粘度在低剪切速率和低于50℃的温度下变化。组合物C1-1在低于50℃的温度下在剪切应力下变形。

[0633] 在温度高于50℃的情况下,组合物C1-1的动态粘度在低剪切速率下变化很小或者不变化。组合物C1-1在这些温度下在剪切应力下不再变形。

[0634] 研究了组合物A、B-1、C-1、D-1、B-2、C-2、D-2、B-3、C-3、D-3、B-4、C-4、D-4的相对粘度。这些组合物的相对粘度变化示于图6A-6D。通过比较获得的结果,可以看出,某些参数影响组合物的相对粘度。

[0635] ◆ L_c (平均侧链长度)的影响

[0636] 聚二醇共聚物A1-1和A1-2每条链具有相同的二醇单体M1百分数、可比较的摩尔重量,但具有不同的单体平均烷基链长度(分别为 $L_c=13.8$ 和 $L_c=10.8$)。

[0637] 对于由这些聚合物配制的溶液,作为温度的函数的相对粘度的变化(图6A和6B)表明,构成聚二醇共聚物的单体的平均烷基链长度在制剂的流变特性中发挥作用。

[0638] ◆二醇单体的摩尔百分数(%二醇)的影响

[0639] 聚二醇共聚物A1-1和A1-3具有相同的平均烷基链长度(L_c)、可比较的摩尔重量,但每条主链具有不同的二醇单体M1百分数(分别为20%和10%)。

[0640] 对于由这些聚合物配制的溶液,作为温度的函数的相对粘度的变化(图6A和6C)表明,每条主链的二醇单体百分数在制剂的流变特性中发挥作用。

[0641] ◆摩尔重量和聚合度(DP_n)的影响

[0642] 聚二醇A1-3和A1-4每条链具有相同的二醇单体M1百分数、相同的平均烷基链长度(L_c),但具有不同的摩尔重量(分别为47800g/mol和97100g/mol)和基本上不同的数均聚合度(DP_n 分别为198和228)。

[0643] 对于由这些聚合物配制的溶液,作为温度的函数的相对粘度的变化(图6C和6D)表明聚二醇共聚物的摩尔重量(M_n)在制剂的流变特性中发挥作用。

[0644] o3.2:基于聚二醇统计共聚物A1和硼酸酯聚合物化合物A2的组合物

[0645] • 测试的组合物

[0646] 共聚物A1:

[0647] 对本发明的聚(甲基丙烯酸烷基酯-co-烷基二醇甲基丙烯酸酯)统计共聚物进行测试。所述共聚物如下:

[0648] ✓ 共聚物A1-1:该共聚物包含20mol%具有二醇官能团的单体。平均侧链长度为13.8个碳原子。其数均摩尔重量为49600g/mol。其多分散指数为1.51。其数均聚合度(DP_n)为167。数均摩尔重量和多分散指数通过使用聚苯乙烯校准的空间排阻色谱测量法测量。共聚物A1-1根据第1节中描述的方案之一获得。

[0649] 化合物A2:

[0650] 化合物A2-2是根据2.2节中描述的方案获得的硼酸酯聚合物。该共聚物包含4mol%的具有硼酸酯官能团的单体。平均侧链长度大于12个碳原子。其数均摩尔重量为37200g/mol。其多分散指数为1.24。其数均聚合度(DP_n)为166。数均摩尔重量和多分散指数通过使用聚苯乙烯校准的空间排阻色谱测量法测量。

[0651] 润滑基础油

[0652] 用于待测试组合物的润滑基础油是之前在3.1节中描述的第III类油。

[0653] 组合物A(未根据本发明)

[0654] 用作参照,与用于3.1节的组合物A相同。

[0655] 组合物B(未根据本发明)如下获得:

[0656] 组合物B是用于3.1节的相同组合物B-1。

[0657] 组合物C(根据本发明)如下获得:

[0658] 将预先制备的10重量%聚二醇共聚物A1-1在第III类基础油中的4g溶液引入到烧瓶中。向该溶液中添加76.8mg硼酸酯聚合物A2-2和4g第III类基础油。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至硼酸酯聚合物完全溶解。

[0659] 获得了相对于组合物总重量具有5重量%聚二醇共聚物A1-1和1重量%硼酸酯聚合物A2-2的溶液。

[0660] 组合物D(根据本发明)如下获得:

[0661] 将6g前述组合物C(即,相对于组合物总重量的5重量%聚二醇共聚物A1-1和1重量%硼酸酯聚合物A2-2的组合物)引入到烧瓶中。向该溶液中添加61.9mg硼酸酯聚合物A2-2。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至硼酸酯聚合物完全溶解。

[0662] 获得了相对于组合物的总重量具有5重量%聚二醇共聚物A1-1和2重量%硼酸酯聚合物A2-2的溶液。

[0663] 组合物E(根据本发明)如下获得:

[0664] 将预先制备的10重量%聚二醇共聚物A1-1在第III类基础油中的3g溶液引入到烧瓶中。向该溶液中添加176mg硼酸酯聚合物A2-2和3g第III类基础油。将由此获得的溶液在90℃下保持搅拌直至硼酸酯聚合物完全溶解。

[0665] 获得了相对于组合物总重量具有5重量%聚二醇共聚物A1-1和3重量%硼酸酯聚

合物A2-2的溶液。

[0666] • 获得的流变学结果

[0667] 在温度范围从10℃至110℃的情况下研究组合物E的流变行为。结果示于图7。组合物E的动态粘度在低剪切速率和低于50℃的温度下变化。组合物E在低于50℃的温度下在剪切应力下变形。

[0668] 在温度高于50℃的情况下,组合物E的动态粘度在低剪切速率下变化很小或者不变化。组合物E在这些温度下在剪切应力下不再变形。

[0669] 研究了组合物A、B、C、D和E的相对粘度。这些组合物的相对粘度的变化示于图8。该图表明,聚二醇/聚(硼酸酯)体系使得可以很显著地补偿基础油的天然粘度作为温度函数的下降。此外,所获得的效果可通过调节不同聚合物在基础油III的溶液中的重量浓度来调整。

[0670] 4聚(苯乙烯-烷基二醇甲基丙烯酸酯)统计共聚物A1的合成

[0671] 根据本发明的带有二醇官能团的苯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物的合成以两个步骤进行:

[0672] -苯乙烯单体与带有以缩酮形式受保护的二醇官能团的甲基丙烯酸酯单体的共聚反应;

[0673] -共聚物的二醇官能团的去保护。

[0674] 以下步骤描述了包含约10mol%二醇单体单元的聚(苯乙烯-co-烷基二醇甲基丙烯酸酯)共聚物的合成。

[0675] 更确切地说,该共聚物的合成根据以下方案进行:

[0676] 将3.03g (12.50mmol) 根据1.1.1节中描述的方案获得的带有以缩酮形式受保护的二醇官能团的己基二醇甲基丙烯酸酯单体、11.6g (111.7mmol) 苯乙烯和50.8mg二硫代苯甲酸2-苯基-2-丙酯(0.187mmol)在0.89g苯甲醚中的溶液引入到100mL Schlenk管中。然后将反应介质置于搅拌下,然后通过使氩气通过其鼓泡进行脱气30分钟,之后使反应介质到达120℃持续30小时的时间。然后将Schlenk管置于冷水浴中以终止聚合反应,然后将20mL四氢呋喃添加到反应介质中。通过环境温度下从甲醇中沉淀来分离聚合物,随后过滤并于30℃下在真空下干燥17小时。

[0677] 由此获得了共聚物,其数均摩尔重量(Mn)为39600g/mol聚苯乙烯当量,多分散指数(PDI)为1.47且数均聚合度为541(89mol%苯乙烯)。这些值是分别通过空间排阻色谱法(使用四氢呋喃作为洗脱剂和聚苯乙烯校准)和通过NMR监测聚合反应期间单体的转化获得的。

[0678] 共聚物的去保护根据以下方案进行:

[0679] 将9.72g在前述步骤中获得且包含约10%受保护二醇官能团的共聚物引入到500mL烧瓶中,所述烧瓶包含280mL二氧六环以溶解该聚合物。添加36mL盐酸水溶液(1mol/L)。然后介质变得完全不透明。在25℃下搅拌24小时之后,介质再次变得透明。然后将1.5mL盐酸(36重量%)添加到介质中,之后将该介质于25℃下在搅拌下放置24小时。一旦去保护完成,介质再次变得完全透明。通过环境温度下从甲醇中连续两次沉淀来分离聚合物,随后过滤并于30℃下在真空下干燥17小时。

[0680] 获得了聚(苯乙烯-co-烷基二醇甲基丙烯酸酯)共聚物,其数均摩尔重量(Mn)为

43800g/mol聚苯乙烯当量,多分散指数(PDI)为1.34。

[0681] 5聚(苯乙烯-苯基硼酸酯苯乙烯)统计共聚物A2的合成

[0682] 另一种化合物A2,苯乙烯-苯基硼酸酯苯乙烯共聚物的合成根据以下方案进行:

[0683] 将1.00g按照2.2.1节预先制备的硼酸酯单体与1,2-丙二醇的混合物(包含3.06mmol硼酸酯单体)、8.59g(82.5mmol)苯乙烯和33.5mg二硫代苯甲酸2-苯基-2-丙酯(0.123mmol)在0.59g苯甲醚中的溶液引入到30mL Schlenk管中。然后将反应介质置于搅拌下,然后通过使氩气通过其鼓泡进行脱气30分钟,之后使反应介质到达120℃持续24小时的时间。将Schlenk管置于冷水浴中以终止聚合反应,然后将15mL四氢呋喃添加到反应介质中。通过于环境温度下在己烷中沉淀来分离聚合物,随后过滤并于30℃下在真空下干燥17小时。

[0684] 由此获得了共聚物,其数均摩尔重量(M_n)为35200g/mol,多分散指数(PDI)为1.31且数均聚合度为528(96mol%苯乙烯)。这些值是分别通过空间排阻色谱法(使用四氢呋喃作为洗脱剂和聚苯乙烯校准)和通过NMR监测聚合反应期间单体的转化获得的。

[0685] 6. 聚合物在四氢化萘溶液中的制剂的流变学研究

[0686] o6.1用于测量粘度的设备和方案

[0687] 流变学研究使用来自Anton Paar公司的应力控制式Couette MCR302流变仪进行。

[0688] 使用圆柱几何参照DG 26.7进行流变学测量。在温度范围从50℃至100℃的情况下,测量作为剪切速率的函数的粘度。对于每个温度,对于单独的四氢化萘的研究,测量作为 $0.1s^{-1}$ 至 $200s^{-1}$ 的剪切速率的函数的体系粘度,而对于组合物A和B,测量作为 $1s^{-1}$ 至 $500s^{-1}$ 的剪切速率的函数的体系粘度。在 $T=50℃$ 、 $60℃$ 、 $70℃$ 、 $80℃$ 、 $90℃$ 和 $100℃$ 下对作为剪切速率的函数的粘度进行测量(从50℃至100℃)。然后使用位于同一板上的测量点计算每个温度的平均粘度。

[0689] 选择相对粘度以表示体系粘度作为温度的函数的变化,因为该变量直接反映了所研究的聚合物体系对四氢化萘的天然粘度损失的补偿。

[0690]
$$(\eta_{\text{相对}} = \frac{\eta_{\text{溶液}}}{\eta_{\text{基础油}}})$$

[0691] 6.2.四氢化萘中的组合物

[0692] 四氢化萘

[0693] 用于待测试组合物的1,2,3,4-四氢化萘(也称为四氢化萘)是低挥发性非极性烃溶剂。根据供应商提供的信息其具有以下特征:

[0694] -其密度为0.966;

[0695] -其熔点为 $-36℃$;

[0696] -其沸点位于 $206℃$ 和 $207℃$ 之间;

[0697] -其闪点为 $77℃$ 。

[0698] 共聚物A1-5

[0699] 该共聚物包含10mol%具有二醇官能团的单体和90mol%苯乙烯单体。其数均摩尔重量为43800g/mol。其多分散指数为1.34。数均摩尔重量和多分散指数通过使用聚苯乙烯校准的空间排阻色谱法测量。

[0700] 该共聚物根据第4节中描述的方法获得。

[0701] 共聚物A2-3

[0702] 该共聚物包含4mol%具有硼酸酯官能团的单体和96mol%苯乙烯单体。其数均摩尔重量为35200g/mol。其多分散指数为1.31。数均摩尔重量和多分散指数通过使用聚苯乙烯校准的空间排阻色谱法测量。

[0703] 该共聚物根据第5节中描述的方法获得。

[0704] 储备溶液B-5

[0705] 将1.00g聚二醇共聚物A1-5和19.00g四氢化萘引入到烧瓶中。将由此获得的溶液于环境温度下在搅拌下保持4小时直至聚二醇A1-5完全溶解。

[0706] 获得了包含5重量%聚二醇共聚物A1-5的溶液。

[0707] 储备溶液C-5

[0708] 将1.00g聚(硼酸酯)共聚物A2-3和19.00g四氢化萘引入到烧瓶中。将由此获得的溶液于环境温度下在搅拌下保持4小时直至聚(硼酸酯)A2-3完全溶解。

[0709] 获得了包含5重量%聚(硼酸酯)共聚物A2-3的溶液。

[0710] 组合物F

[0711] 将预先制备的在四氢化萘中包含5重量%聚(硼酸酯)共聚物A2-3的0.1mL储备溶液C-5引入到添加有0.9mL四氢化萘的烧瓶中。将溶液在于90℃下加热的油浴中置于搅拌下2分钟。然后将4mL包含5重量%聚二醇共聚物A1-5的储备溶液B-5添加到该溶液中(将烧瓶置于浴中并置于搅拌下)。将由此获得的溶液于90℃下保持搅拌1小时。

[0712] 获得了包含4重量%聚二醇共聚物A1-5和0.1重量%聚(硼酸酯)共聚物A2-3的溶液。

[0713] 组合物G

[0714] 将预先制备的在四氢化萘中包含5重量%聚(硼酸酯)共聚物A2-3的0.3mL储备溶液C-5引入到添加有1.7mL四氢化萘的烧瓶中。将溶液在于50℃下加热的油浴中置于搅拌下2分钟。然后将3mL包含5重量%聚二醇共聚物A1-5的储备溶液B-5添加到该溶液中(将烧瓶置于浴中并置于搅拌下)。将由此获得的溶液于50℃下保持搅拌1小时。

[0715] 获得了包含3重量%聚二醇共聚物A1-5和0.3重量%聚(硼酸酯)共聚物A2-3的溶液。

[0716] 6.3流变学结果

[0717] 在温度范围从50℃至100℃的情况下研究了组合物F和G的流变行为。结果示于图10。观察到聚(苯乙烯-烷基二醇甲基丙烯酸酯)共聚物A1-5和聚(苯乙烯-苯基硼酸酯苯乙烯)共聚物A2-3使得可以补偿当温度升高时四氢化萘粘度的降低。

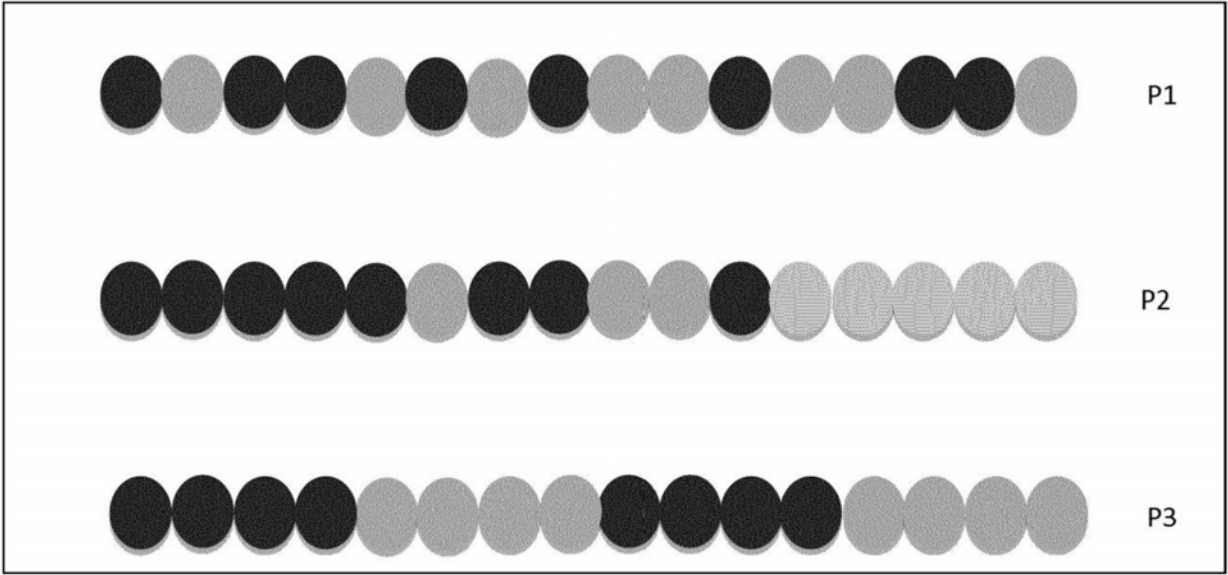


图1

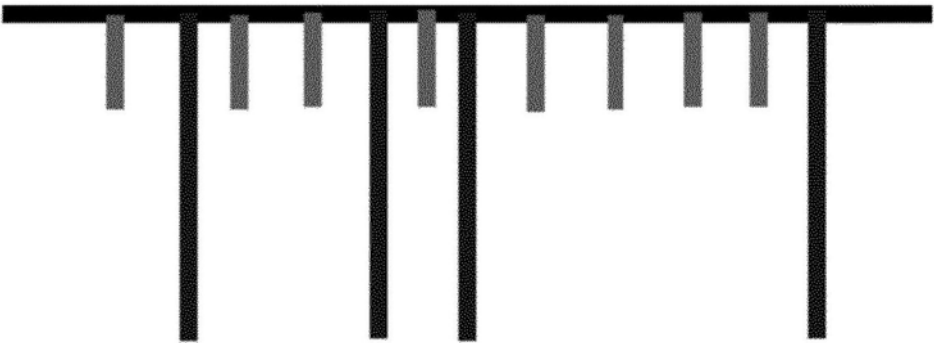


图2

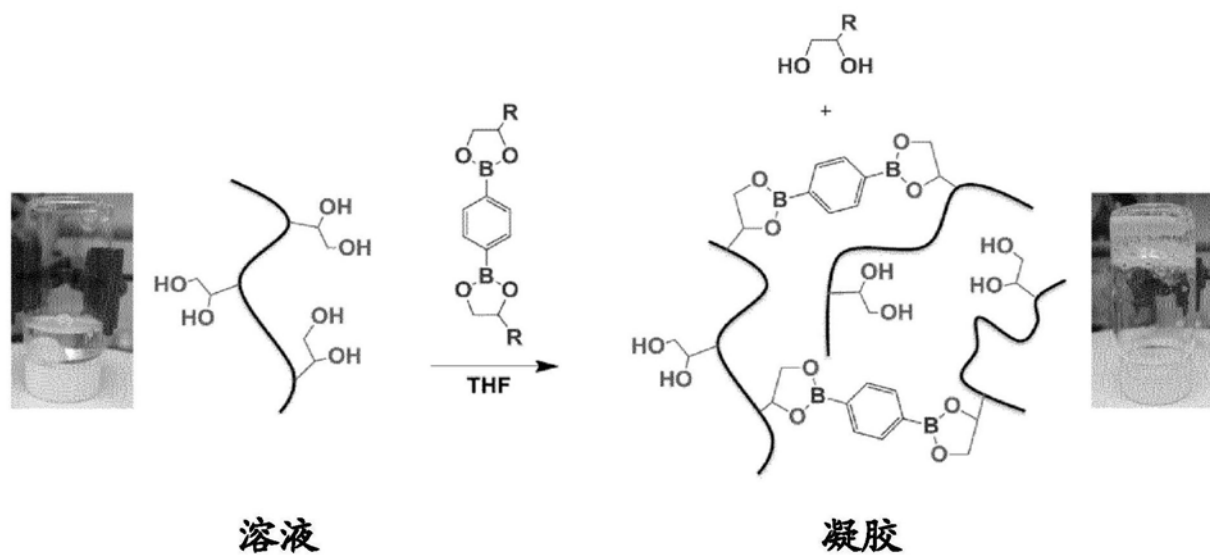


图3

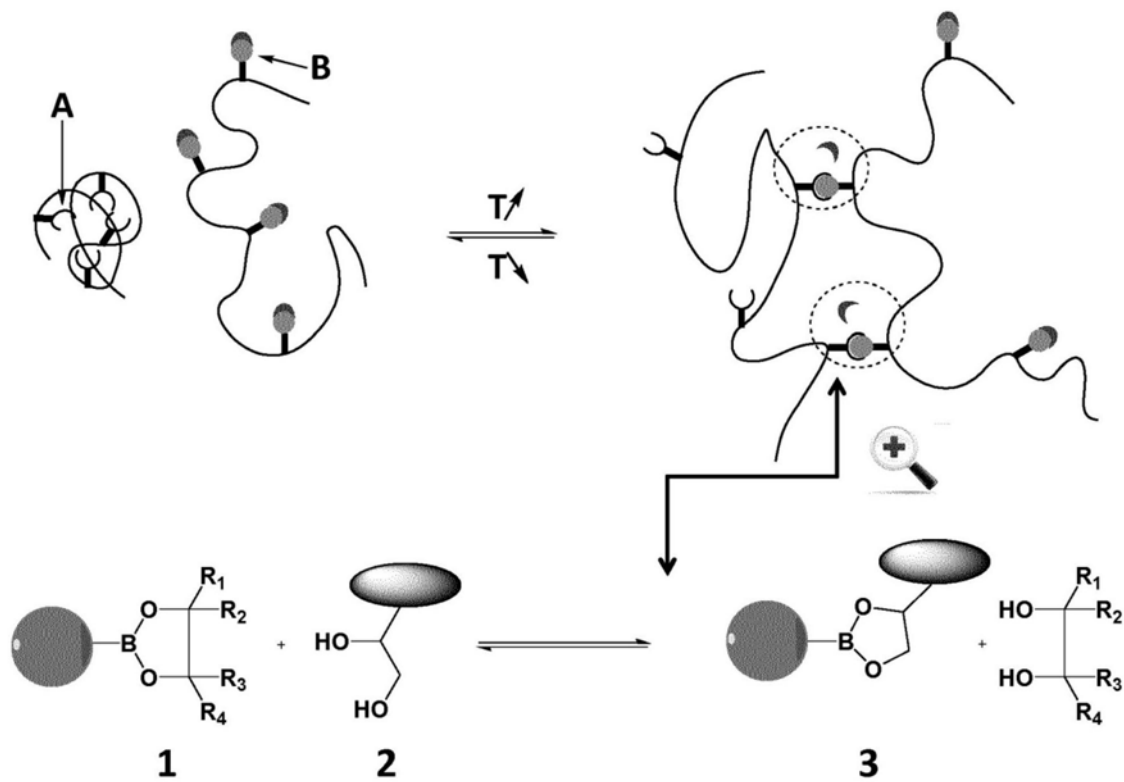


图4

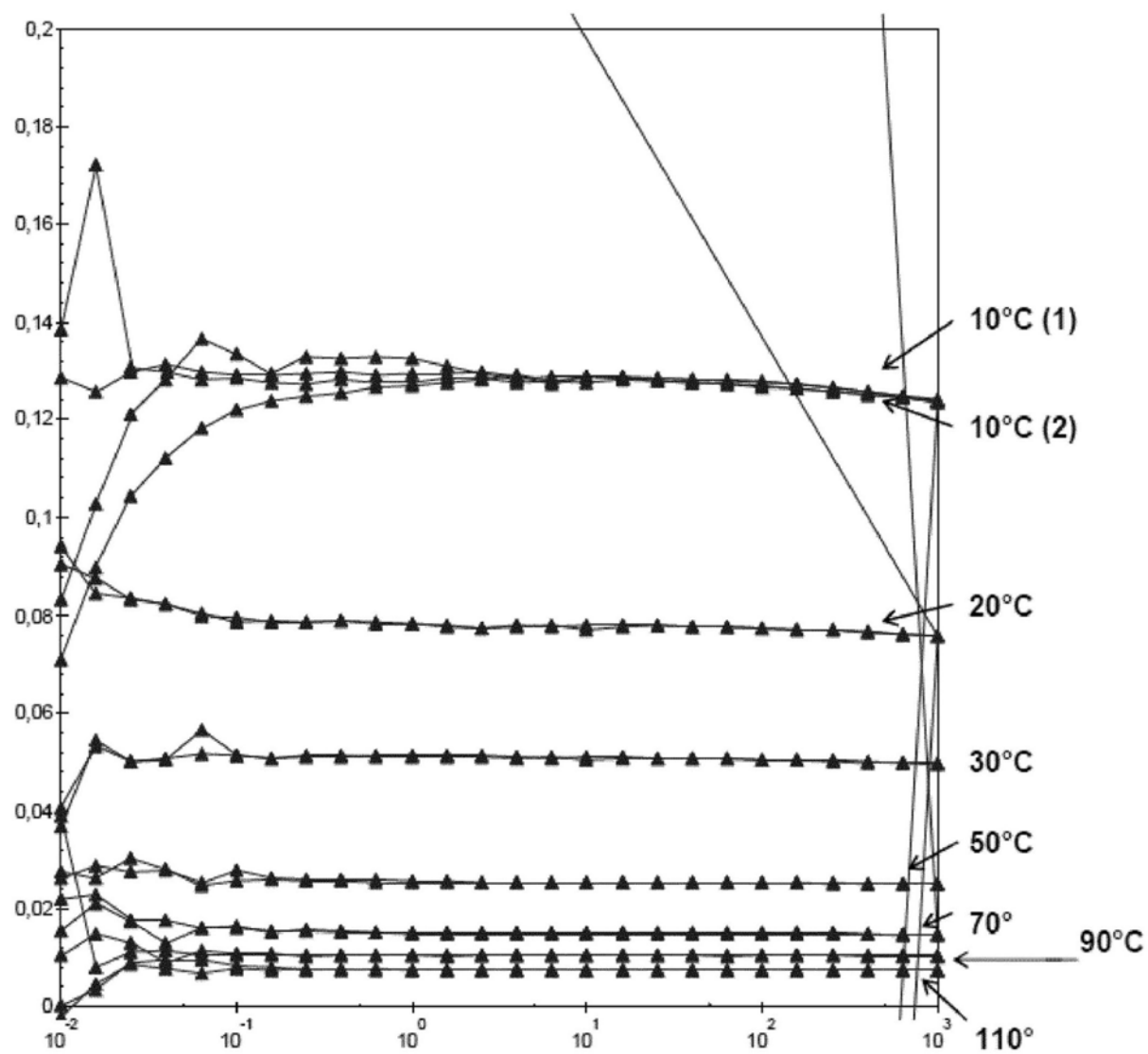


图5

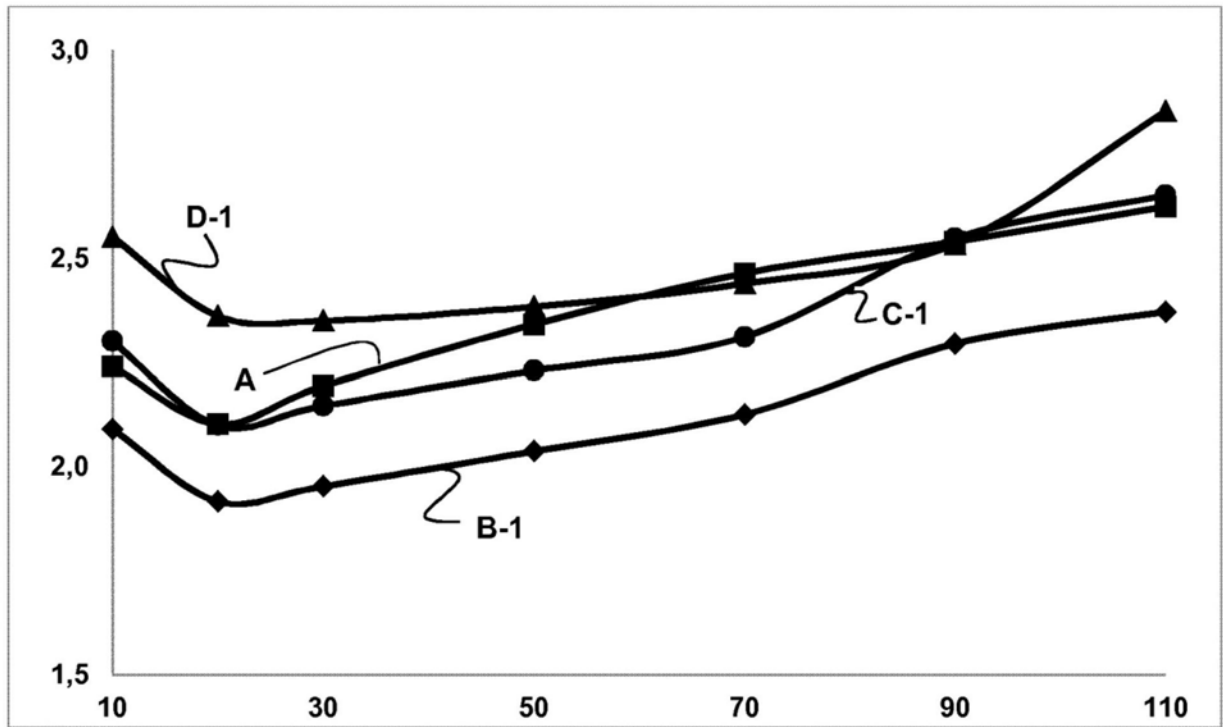


图6A

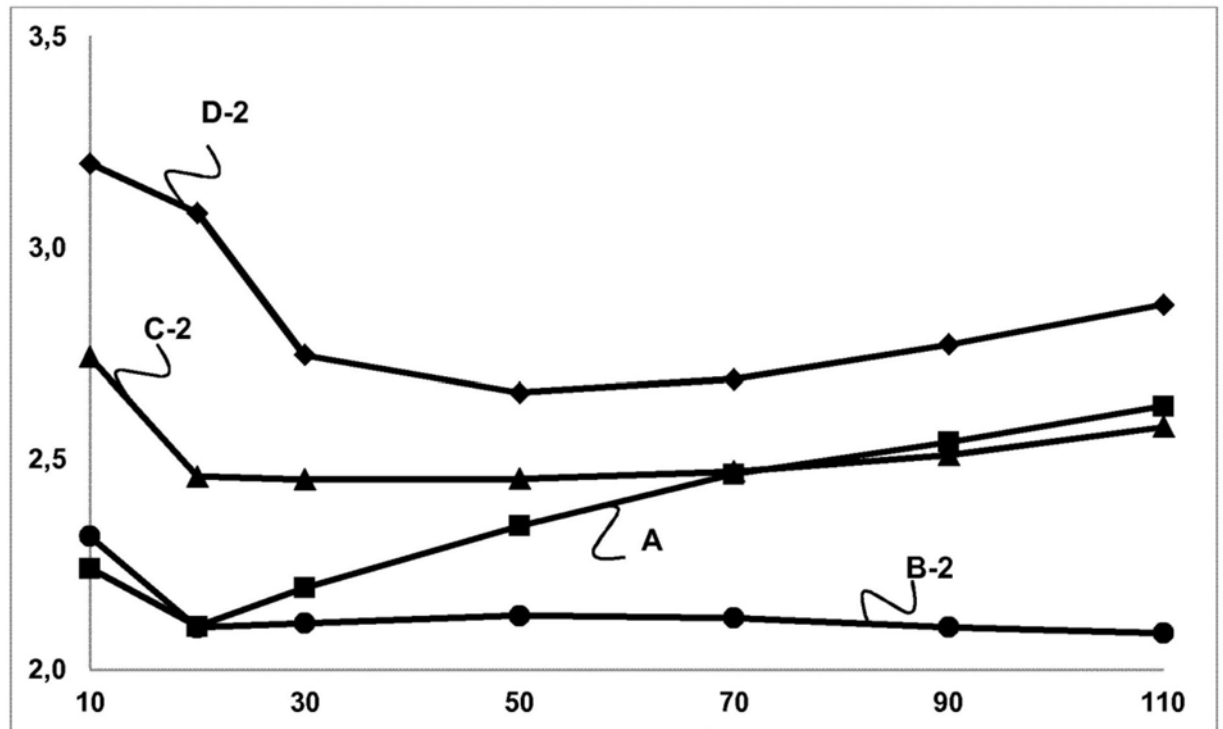


图6B

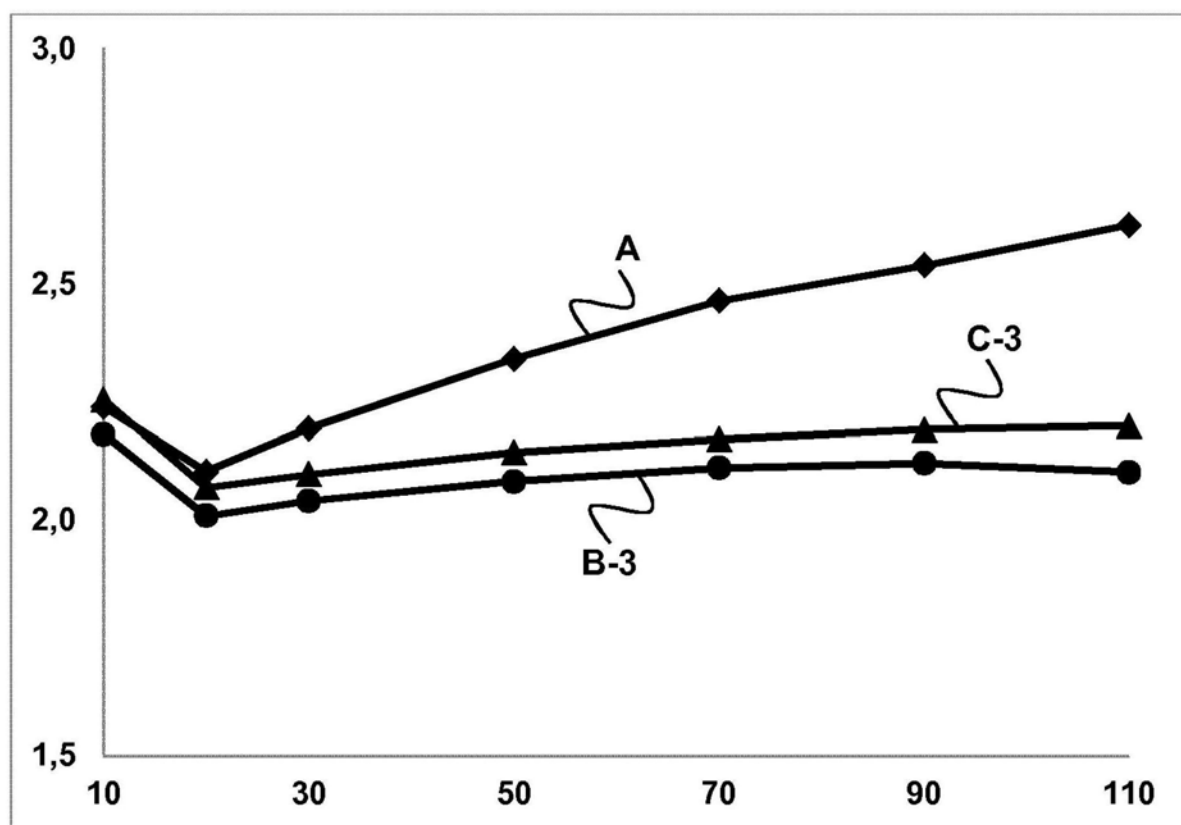


图6C

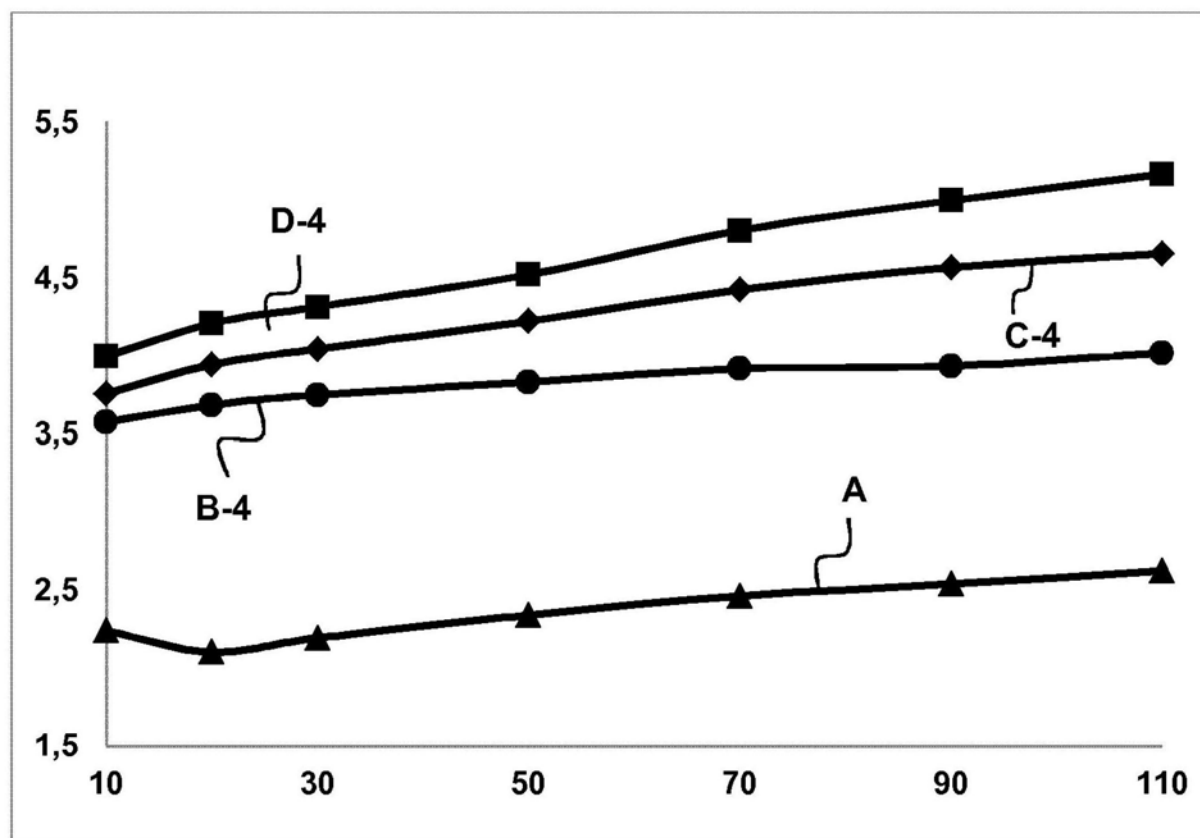


图6D

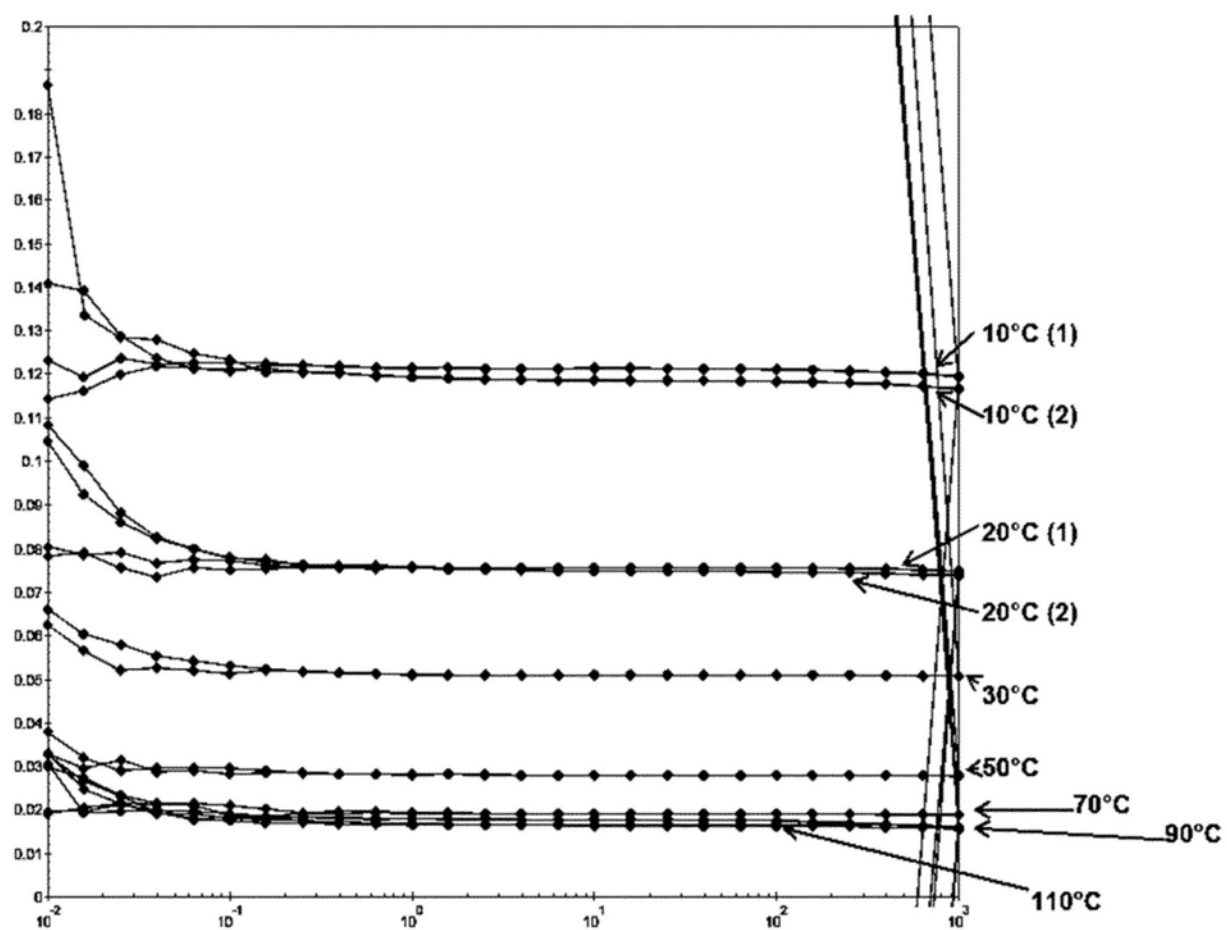


图7

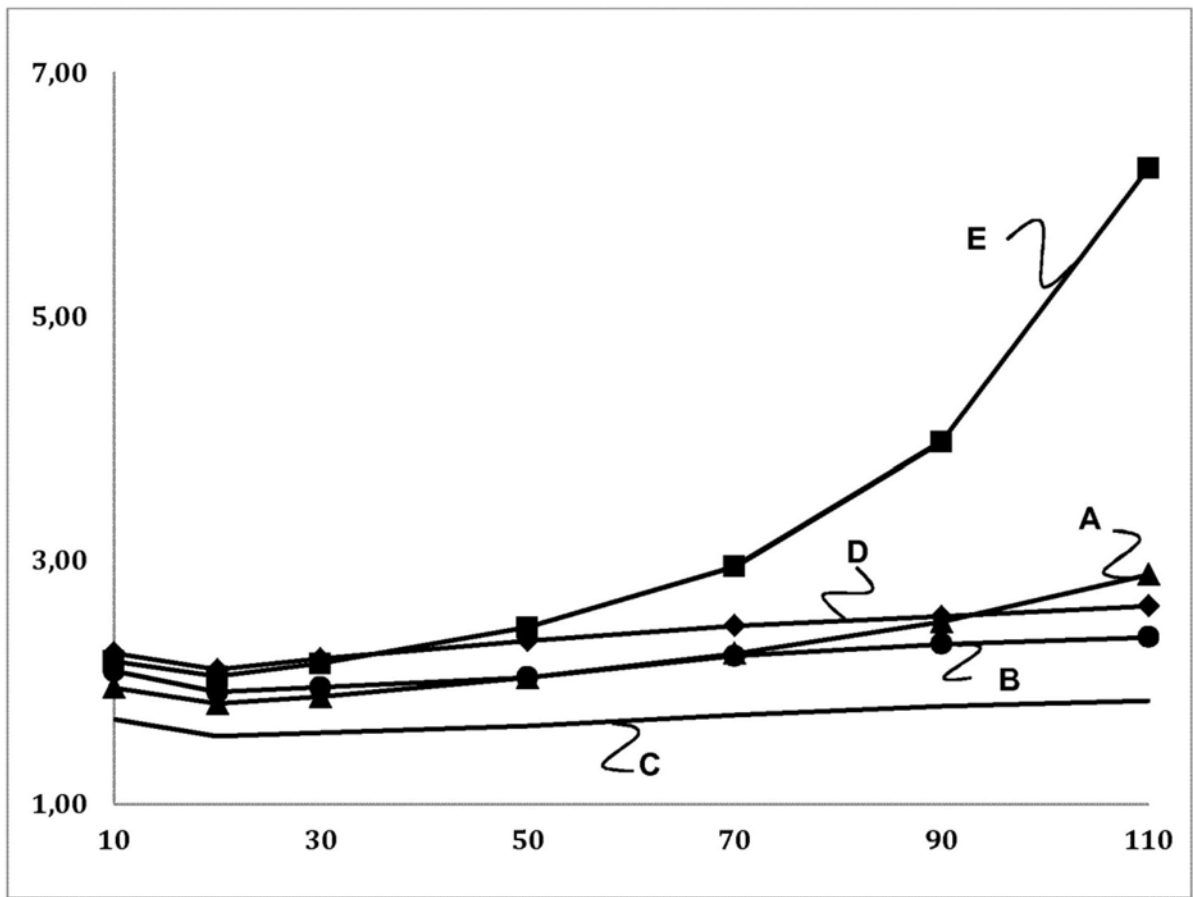


图8

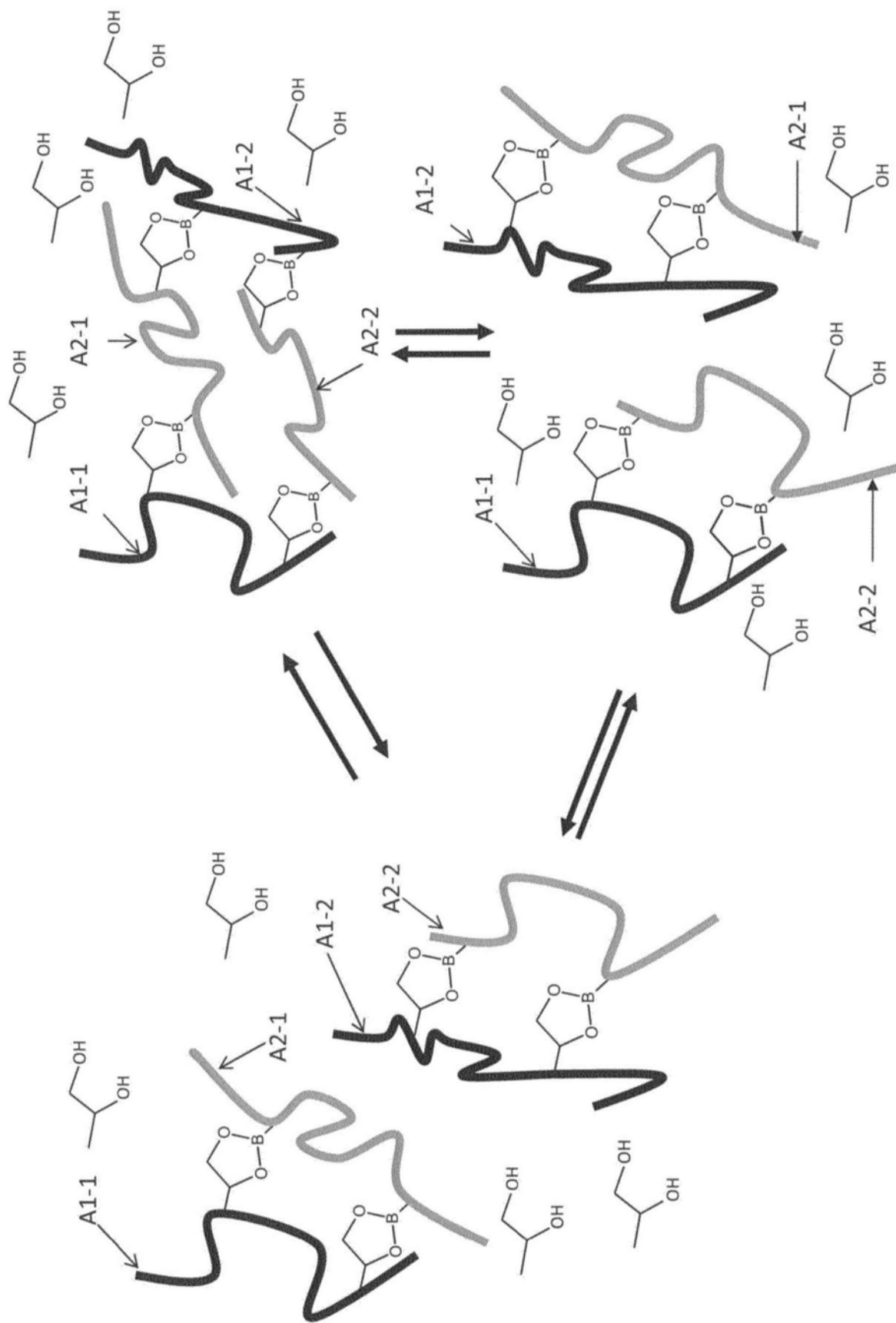


图9

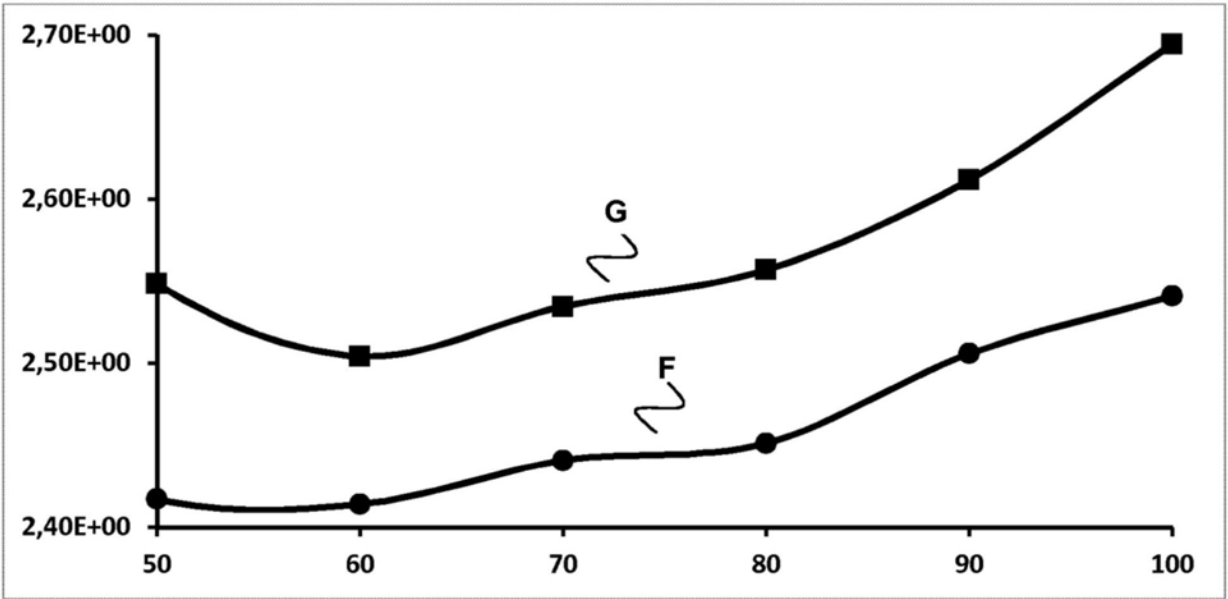


图10