

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

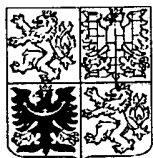
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

554-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **25. 02. 98**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **27.02.97**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **97/039186**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16. 09. 98**

(Věstník č. 9/98)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 F 2/00
C 08 F 220/18

// **C 10 M 145/14**

(71) Přihlášovatel:

ROHM AND HAAS COMPANY, Philadelphia,
PA, US;

(72) Původce:

Kinker Bernard George, Kintnersville, PA,
US;

Bollinger Joseph Martin, North Wales, PA,
US;

Gore Robert Howard, Southampton, PA, US;
Pierce David Arthur, Warrington, PA, US;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1,
Praha 4, 14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob přípravy kopolymerů s plynule
proměnným složením**

(57) Anotace:

Způsob přípravy kopolymerů s plynule proměnným složením zahrnuje kroky: a/ vytvoření první reakční směsi obsahující monomerní fázi, ve které jsou dva nebo více kopolymerovatelných monomerů přítomno v poměru od X_1/Y_1 do Y_1/X_1 , b/ vytvoření jedné nebo více přídatných reakčních směsí obsahujících monomerní fázi, ve které jsou dva nebo více kopolymerovatelných monomerů přítomno v poměru od X_n/Y_n do Y_n/X_n , c/ iniciaci radikálové adiční polymerace postupným přidáváním první reakční směsi nebo směsi první reakční směsi s jednou či více přídatnými reakčními směsmi do reaktoru za polymeračních podmínek, d/ pokračování polymerace postupným přidáváním jedné či více přídatných reakčních směsí I/ do reaktoru nebo II/ do první reakční směsi, a to v bodě, který je umístěn před bodem, kde je první reakční směs přidávána do reaktoru. e/ udržování po-

lymeračních podmínek do té doby, než je alespoň 90 % dvou nebo více kopolymerovatelných monomerů přeměněno na kopolymer. Zde X_1 a Y_1 , X_n a Y_n představují hmotnostní procenta dvou monomerů. Maximální hodnota n představuje celkový počet reakčních směsí, použitých v postupu. Postupný přírůstek jedné či více přídatných reakčních směsí v kroku d/ se provádí tak, že alespoň jedna z absolutních hodnot $[X_i - X_T]$ nebo $[Y_i - Y_T]$ v reaktoru je nejméně 5 procent. X_i , X_T , Y_i a Y_T představují okamžitá hmotnostní procenta kterýchkoliv dvou monomerů X a Y přidávaných do reaktoru na počátku / X_i a Y_i / a po určité době polymerace / X_T a Y_T /.

CZ 554-98 A3

Způsob přípravy kopolymerů s plynule proměnným složením

Oblast techniky

Tento vynález se týká způsobu přípravy kopolymerů s plynule proměnným složením, kterého se dosahuje postupnými změnami složení monomerní směsi během polymerizačního děje. Příkladem použití tohoto způsobu je příprava poly(meth)akrylátových kopolymerů, které mají zlepšené vlastnosti jako přísady do mazacích olejů, například v tom, že snižují bod tečení nebo zlepšují viskozitní index ve srovnání s polymerními aditivami vyráběnými běžnými způsoby.

Dosavadní stav techniky

Chování přípravků na bázi ropných olejů za podmínek studeného toku je silně ovlivněno přítomností parafinů (voskovitých materiálů), které při chladnutí vykrytalizovávají z oleje. Tyto parafiny významně snižují tekutost olejů za podmínek nízkých teplot. Činidla zlepšující polymerní tok, známé jako snižovadla bodu tečení, byla vyvinuta k účinnému snížení "bodu tečení" neboli bodu tuhnutí olejů za konkrétních podmínek (to jest nejnižší teploty, při které vyrobené oleje zůstávají tekuté). Snižovadla bodu tečení jsou účinná při velmi nízkých koncentracích, např. mezi 0,05 a 1 hmot.% v oleji. Panuje názor, že snižovadla bodu tečení se zabudovávají do rostoucích krystalických struktur parafinu, účinně brání dalšímu růstu krystalů a tvorbě rozměrných krystalických aglomerátů a tím umožňují, aby olej zůstal kapalný při nižších teplotách, než by jinak bylo možné.

Jedním z omezení použití polymerních snižovadel bodu tečení je, že oleje na bázi ropy, pocházející z různých zdrojů, obsahují různé typy voskovitých či parafinických materiálů a ne všechna polymerní snižovadla bodu tečení jsou stejně účinná při snižování bodu tečení různých ropných olejů. Jinými slovy, určité polymerní snižovadlo bodu tečení může být účinné pro jeden typ oleje a neúčinné pro jiný. Bylo by žádoucí, aby jediné polymerní snižovadlo bodu tečení bylo použitelné pro široký výběr ropných

olejů.

Jeden z přístupů k řešení tohoto problému je uveden v článku "Snižující účinek směsných snižovadel bodu tečení pro surovou ropu" [B. Zhao, J. Shenyang. Inst. Chem. Tech., 8 (3), 228-230 (1994)], kde se zlepšení bodu tečení u dvou různých vzorků surové ropy dosahovalo použitím fyzikální směsi dvou různých běžných snižovadel bodu tečení, přičemž výsledek byl lepší než při použití těchto snižovadel v olejích jednotlivě. Podobně patent USA č. 5,281,329 a Evropská patentová přihláška EP 140,274 uvádějí použití fyzikálních směsí různých polymerních aditiv pro dosažení bodu tečení, který je lepší ve srovnání s případem, kdy každé polymerní aditivum bylo použito v mazivech zvlášť.

Patent USA č. 4,048,413 uvádí způsob přípravy kopolymerů jednotného složení řízením poměru a rychlosti přidávání monomerů přiváděných do polymerizující směsi monomerů tak, aby byly vykompenzovány přirozené rozdíly v reaktivitách jednotlivých monomerů, protože tyto rozdíly by v průběhu běžně prováděné polymerizace vedly k "posunu" ve složení kopolymerů. V tomto patentu USA č. 4,148,413 není uvedeno, jak řídit poměr a rychlost přidávání monomerů k polymerizující směsi, aby se dosáhlo plynule se měnícího čili plynule proměnného složení kopolymeru.

Žádný z těchto předchozích přístupů nezajišťuje dobrou tekutost při nízkých teplotách, pokud je pro široký výběr mazacích olejů použito jediné polymerní aditivum. Předmětem předkládaného vynálezu je způsob přípravy kopolymerů majících plynule proměnné složení a tudíž polymerů, majících zmíněnou žádoucí kombinaci vlastností v jediném polymerním aditivu pro mazací oleje.

Podstata vynálezu

Předkládaný vynález se týká způsobu přípravy kopolymerů s plynule proměnným složením, přičemž tento způsob zahrnuje tyto kroky: a) vytvoření prvotní reakční směsi obsahující monomerní fázi, ve které jsou přítomny nejméně dva kopolymerizace schopné monomery v poměru hmotnostních procent od X_1/Y_1 do Y_1/X_1 , b) vytvoření jedné nebo více přídatných reakčních směsí obsahujících monomerní fázi, ve které jsou přítomny nejméně dva kopolymerizace

schopné monomery v poměru hmotnostních procent od X_n/Y_n do Y_n/X_n , c) iniciaci radikálové řetězové polymerizace postupným přidáváním prvotní reakční směsi nebo směsi prvotní reakční směsi s jednou nebo více přidavnými reakčními směsami do reaktoru za polymerizačních podmínek, d) pokračování polymerizace postupným přidáváním jedné nebo více přidavných reakčních směsí (i) do reaktoru nebo (ii) k prvotní reakční směsi přidávané do reaktoru v místě předcházejícím tomu, kde je prvotní reakční směs přidávána do reaktoru a e) udržování polymerizačních podmínek, dokud se alespoň 90 % oněch dvou či více kopolymerizace schopných monomerů nepřeměnilo na kopolymer; zde X_1 a Y_1 představují hmotnostní procenta kterýchkoliv dvou monomerů X a Y ze dvou či více kopolymerizabilních monomerů v prvotní reakční směsi; X_n a Y_n představují hmotnostní procenta kterýchkoliv dvou monomerů X a Y ze dvou či více kopolymerizabilních monomerů v jedné či více přidavných reakčních směsí; hodnoty X_1 , X_n , Y_1 a Y_n leží v rozmezí nula až 100 %; n jsou po sobě jdoucí přirozená čísla od 2 do 10 odpovídající každé z jedné či více přidavných reakčních směsí obsahujících analogických X_n a Y_n hmotnostních procent; maximální hodnota n je rovna celkovému počtu reakčních směsí použitých v procesu; postupné přidávání jedné či více přidavných reakčních směsí v kroku d) je prováděno tak, že alespoň jedna z absolutních hodnot veličin $[X_i - X_T]$ nebo $[Y_i - Y_T]$ v reaktoru je nejméně 5 procent, přičemž veličiny X_i , X_T , Y_i a Y_T představují okamžitá hmotnostní procenta kterýchkoliv ze dvou monomerů X a Y přidávaných do reaktoru na počátku (X_i a Y_i) a po určité době polymerizace (X_T a Y_T).

Předkládaný vynález se také týká kopolymerů s proměnným složením, připravených zmíněným způsobem, přičemž monomery schopné kopolymerizace jsou vybrány z jednoho či více vinylaromatických monomerů, monomerů s dusíkatým kruhem, α -olefinů, esterů vinylalkoholu, vinylhalogenidů, vinylnitrilů, derivátů kyseliny (meth)akrylové, derivátů kyseliny maleinové a fumarové.

Předkládaný vynález se také týká způsobu udržování nízkoteplotní tekutosti mazacích olejových prostředků, spočívajícího v tom, že se do mazacího oleje přidá 0,05 až 3 procenta kopolymeru s plynule proměnným složením, připraveného

výše uvedeným způsobem.

V dalším provedení se předkládaný vynález týká kopolymeru s plynule proměnným složením, obsahujícího alespoň čtyři různé kopolymeru s jednoduchým složením, přičemž žádný kopolymer s jednoduchým složením nepředstavuje více než 50 hmot.% kopolymeru s proměnným složením a kopolymeru s jednoduchým složením mají dvě či více monomerních jednotek, vybraných z methylnmethakrylátu, butylmethakrylátu, isodecylmethakrylátu, lauryl-myristylmethakrylátu, dodecyl-pentadecylmethakrylátu, cetyl-eikosylmethakrylátu a cetyl-stearylmethakrylátu.

Tak jak se zde používá, výraz "alkyl(meth)akrylát" označuje buď příslušný akrylát nebo methakrylát. Podobně výraz "(meth)akrylová, -ý" označuje buď kyselinu akrylovou nebo methakrylovou nebo jejich deriváty. Všechny zde užívané procentuální údaje budou vyjádřeny v hmotnostních procentech (%) ze základu celkové hmotnosti dotyčného polymeru nebo prostředku, pokud nebude uvedeno jinak. Tak jak je zde používán, výraz "kopolymer" nebo "kopolymerní materiál" označuje polymerní prostředky obsahující jednotky dvou monomerů nebo monomerních typů.

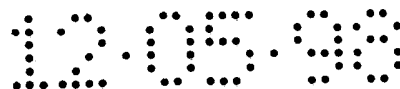
Tak jak se zde používá, výraz "postupný přídavek" nebo "postupné přidávání" označuje plynulé nebo přerušované přidávání monomeru, monomerní směsi nebo monomerů po určitou dobu, po kapkách nebo proudem. Sem patří například oddělené násady různých monomerů nebo směsí monomerů do polymerizačního reaktoru (reakční nádoby), anebo odděleně dávkované násady různých monomerů nebo směsí monomerů, kde oddělené monomerní směsi mohou být spojeny v místě, předcházejícím tomu, kde jedna monomerní směs je přidávána do reaktoru, čehož může být dosaženo použitím lineárního směšovacího zařízení nebo nasazováním jedné monomerní směsi přímo do zásobníku s jinou monomerní směsí, která je přidávána do polymerizačního reaktoru, čímž se vzájemné poměry monomerů mohou měnit, aby se dosáhlo žádoucího efektu. Tak jak se zde používá, výraz "přerušovaný přídavek" nebo "přerušované přidávání" se týká krátkého přerušování přidávání monomerní násady do reaktoru nebo lineárního směšovacího zařízení, pokud přerušování odpovídá teoretické tvorbě ne více než asi 50 % kopolymeru s jednoduchým složením (v přepočtu na poměr monomerů v reaktoru)

v rozmezí složení kopolymeru vytvořeného během polymerizace. Prerušované přidávání může také zahrnovat vícenásobné oddělené přídavky monomerů nebo monomerních směsí, kdy složení monomerní směsi při každém odděleném přídavku se liší od alespoň jednoho ze složení jiných oddělených přídavků o nejméně 5 % u jedné nebo více složek monomerní směsi a maximální příspěvek jakéhokoliv odděleného přídavku monomerů odpovídá méně než 50 % kopolymeru s jednoduchým složením (v přepočtu na poměr monomerů v reaktoru) v rozmezí složení kopolymeru vytvořeného během polymerizace.

Tak jak se zde používá, výraz "teoretická tvorba" odpovídá množství (v hmot.%) kopolymeru s určitým jednoduchým složením, který vznikl jako podíl z celého rozsahu dostupných kopolymerních složení, za předpokladu, že všechny monomery, přidávané do polymerizačního prostředí jsou prakticky okamžitě přeměněny na kopolymer (v poměru daném okamžitým složením prostředí). Jestliže například 10 % veškeré monomerní násady během celé polymerizace odpovídá jednoduchému složení kopolymeru X/Y, pak konečný kopolymerní materiál bude teoreticky obsahovat 10 % tohoto jednoduchého složení. Jsou-li monomery nasazovány do polymerizačního prostředí za podmínek, které neodpovídají polymerizačním podmínkám, jako je tomu například při chlazení reakční směsi na teplotu, při které polymerizace probíhá jen pomalu nebo neprobíhá vůbec, pak konkrétní složení kopolymeru vzniklého během této doby bude odpovídat teoretické tvorbě kopolymeru o složení, odpovídajícímu průměrnému složení (chybí: monomerní směsi, pozn. překl.), vložené do reaktoru před ustavením nebo znovuustavením polymerizačních podmínek.

Tak jak je zde používán, výraz "za polymerizačních podmínek" označuje podmínky v polymerizačním reaktoru, které stačí pro zabudování v podstatě všech přítomných monomerů do kopolymeru. Tak například kombinace teploty, typu radikálového iniciátoru a volitelného urychlovače vytváří prostředí, v němž poločas života iniciátorového systému je kratší než asi 2 hodiny, s výhodou kratší než 1 hodina, přednostně kratší než 10 minut a nejlépe kratší než asi 5 minut.

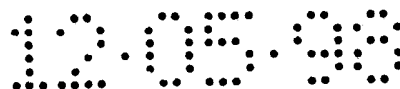
Tak jak je zde používán, termín "plynule proměnné složení" označuje kopolymerní složení dané tím, že v kopolymerním materiálu existuje distribuce kopolymerů s jednoduchým složením,



to jest kopolymerních materiálů vzniklých jednoduchým kopolymerizačním procesem. Distribuce kopolymerů s jednoduchým složením musí být taková, aby jakýkoliv kopolymer s jednoduchým složením byl zastoupen v kopolymerním materiálu v distribučním rozsahu kopolymerů s jednoduchým složením nanejvýše 50 procenty, s výhodou nejvýše 20 %, přednostně nejvýše 10 % a nejlépe méně než 5 % a aby kopolymer s plynule proměnným složením se skládal alespoň ze čtyř, s výhodou z 10 a přednostně z 20 různých kopolymerů s jednoduchým složením.

Pro účely předkládaného vynálezu je kopolymer, mající plynule proměnné složení, definován tak, že rozdíl v obsahu alespoň jedné z jeho monomerních složek (nebo složek monomerního typu) mezi odpovídajícími kopolymerem s jednoduchým složením je v rozsahu kopolymerního složení nejméně 5 %, s výhodou nejméně 10 %, přednostně nejméně 20 % a nejlépe alespoň 30 %, a to při splnění předchozího požadavku, že v kopolymerním materiálu není přítomno více než 50 % jakéhokoliv kopolymeru s jednoduchým složením. Kopolymer s jednoduchým složením je definován jako kopolymer, lišící se od nejbližšího podobného kopolymeru o alespoň 1 % v obsahu alespoň jedné monomerní složky.

Například v kopolymerním materiálu obsahujícím kopolymerem s jednoduchým složením, které se (vyjádřeno poměrem procent složek) mění od 70 monomeru X/30 monomeru Y k 30 monomeru X/70 monomeru Y (kterýžto materiál byl připraven polymerizací monomerní směsi o počátečním složení 70 X/30 Y s plynulým upravováním složení monomerní směsi až do dosažení 30 X/70 Y na konci přídavku monomerů), je složka 61 X/39 Y pokládána za kopolymer s jednoduchým složením a složka 62 X/38 Y za jiný kopolymer s jednoduchým složením. Použijeme-li tento příklad k dalšímu osvětlení pojmu kopolymer s plynule proměnným složením, pak uvedený kopolymer by v rozmezí složení od 70 X/30 Y do 30 X/70 Y teoreticky obsahoval nejméně 40 různých kopolymerů s jednoduchým složením, přičemž rozdíl ve složení nejbližších (sousedních) kopolymerů by byl vždy 1 %, za předpokladu teoretické tvorby každého kopolymeru s jednoduchým složením a za předpokladu, že polymerizovaná monomerní násada byla během polymerizačního procesu kontinuálně upravována od jednoho extrémního složení X/Y k druhému extrémnímu složení X/Y.



V tomto případě může být kopolymerní materiál popsán tak, že každého ze 40 různých kopolymerů s jednoduchým složením je ve směsi přítomno kolem 2,5 %, přičemž inkrement složení mezi dvěma nejbližšími kopolymery je vždy 1 % X a 1 % Y. Je-li však polymerizace vedena tak, že prvních 20 % monomerní násady má konstantní složení 70 X/30 Y, dalších 20 % složení 60 X/40 Y, dalších 20 % složení 50 X/50 Y, dalších 20 % složení 40 X/60 Y a posledních 20 % složení 30 X/70 Y, pak by v tomto případě mohl být kopolymerní materiál popsán tak, že každého z 5 různých kopolymerů s jednoduchým složením je ve směsi přítomno kolem 20 %, přičemž inkrement složení mezi dvěma nejbližšími kopolymery je vždy asi 10 % X a 10 % Y.

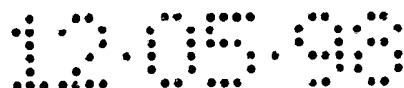
Výhodou způsobu podle předkládaného vynálezu je možnost měnit počet různých kopolymerů s jednoduchým složením, vytvořených během jediného polymerizačního pochodu. Polymerizační pochod může být mnohastupňový a může využívat jediného reaktoru nebo více reaktorů. Způsob je však zaměřen na výrobu jediného kopolymeru s plynule proměnným složením, což kontrastuje s dosavadními způsoby, kdy nezávislými polymerizacemi byly připravovány různé kopolymery, které pak byly smíchávány za vzniku fyzikální směsi kopolymerů s jednoduchým složením (viz patent USA č. 5,281,329 a Evropskou patentovou přihlášku EP 140,274). Tak mohou být kopolymery vhodně přizpůsobeny ("ušity na míru") konkrétním nárokům, které klade finální uživatel, aniž by bylo nutno provádět mnoho polymerizačních reakcí, a izolovat a skladovat různé kopolymery pro přípravu kombinovaných aditivních prostředků.

Pro krajní body intervalu složení daného kopolymerního materiálu, připraveného způsobem podle předkládaného vynálezu, neexistuje žádné omezení. Například kopolymerní materiál mající celkové průměrné složení 50 X/50 Y se může skládat z jednotlivých kopolymerů s jednoduchým složením, měnícím se v rozsahu od 100 X/0 Y do 0 X/100 Y nebo pouze od 55 X/45 Y do 45 X/55 Y. Podobně kopolymerní materiál mající celkové průměrné složení 80 X/20 Y/10 Z (kde Z představuje třetí monomer) se může skládat z jednotlivých kopolymerů s jednoduchým složením, měnícím se v rozsahu například od 100 X/0 Y/0 Z do 40 X/10 Y/50 Z nebo pouze od 75 X/20 Y/5 Z do 85 X/0 Y/15 Z.



Počet monomerů nebo monomerních typů, použitých k přípravě kopolymerů s plynule proměnným složením podle předkládaného vynálezu, není nijak omezen. V jedné nebo ve více reakčních směsích, které mají být přidávány do reaktoru, mohou být kombinovány různé monomery, anebo každý z různých monomerů může představovat samostatnou reakční směs. V typickém případě je počet (n) použitých reakčních směsí roven dvěma ($n = 2$), třebaže může být použito až deset různých reakčních směsí. Každá z fází reakční směsi, obsahující monomer, může obsahovat jiný monomer či monomerní typ nebo kombinaci různých monomerů či monomerních typů, podle požadovaného konečného výsledku. Jsou-li např. použity čtyři různé monomery, např. methylnmethakrylát, lauryl-myristylmethakrylát, cetyl-stearylnmethakrylát a hydroxypropylmethakrylát, pak každý monomer může představovat samostatnou reakční směs ($n = 4$), přidávanou do reaktoru, nebo mohou být použity pouze dvě reakční směsi a to tak, že buď (i) se obě liší v poměru navážek alespoň dvou z monomerů, například methylnmethakrylátu a cetyl-stearylnmethakrylátu, příp. methylnmethakrylátu a hydroxypropylmethakrylátu při nezměněné koncentraci zbývajících monomerů, anebo (ii) se obě liší v poměrech navážek kterýchkoliv tří monomerů při konstantní koncentraci čtvrtého monomeru, anebo (iii) každá z nich má jiné koncentrace všech čtyř monomerů.

Vícenásobné přídavky monomerů mohou probíhat různými rychlostmi tak, aby bylo možno řídit zabudovávání monomerů, které se výrazně liší svými reaktivitami, do kopolymerního materiálu, jako je tomu u (meth)akrylátových esterů a derivátů styrenu. Je-li to žádoucí, může být složení kopolymeru řízeno pomocí známé kopolymerační rovnice, obsahující kopolymerační parametry (F. W. Billmeyer, Jr., Textbook of Polymer Science, str. 310-325 (1966)). Patent USA č. 4,048,413 uvádí použití kopolymeračních parametrů a způsob, při kterém je reaktivnější monomerní složka žádaného kopolymeru přidávána během polymerizace v narůstajícím množství tak, aby se dosáhlo konstantního složení kopolymeru. Na rozdíl od předmětu patentu USA č. 4,048,413 a vysvětlení v něm podaném, je způsob podle předkládaného vynálezu zaměřen na dosažení plynule proměnného složení nebo kopolymerů s plynule proměnným složením v průběhu jediného polymerizačního procesu.

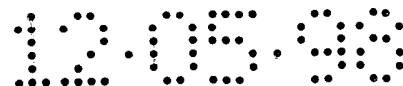


S výhodou je způsob podle předkládaného vynálezu uplatňován při přípravě kopolymerních materiálů obsahujících velký počet jednotlivých kopolymerů s jednoduchým složením, přičemž interval je dán extrémy v kopolymerním složení, nastavenými pomocí podmínek monomerních přísad a kopolymeračními parametry. Změny ve složení monomerních přísad během polymerizace nejsou omezeny na plynulý vzrůst či pokles od počátečního složení směrem ke konkrétnímu konečnému složení. Například při postupu od počátečního složení 70 X/30 Y ke konečnému složení 30 X/70 Y není nutné postupovat plynule od počátečních do konečných podmínek. Poměr monomerů v násadě X/Y může vzrůstat (např. až do 80 X/20 Y), zůstat konstantní nebo klesat (např. na 20 X/80 Y) v kterémkoliv bodě během přidávání násady. Nezbytné je pouze to, aby byly splněny celkové požadavky, definující přípravu kopolymeru s plynule proměnným složením:

- 1) žádný z jednotlivých kopolymerů s jednoduchým složením, definujících kopolymerní materiál, nesmí představovat více než 50 % kopolymerního materiálu,
- 2) kopolymerní materiál musí obsahovat jednotlivé kopolymery s jednoduchým složením, které se liší o nejméně 5 % v obsahu nejméně jedné z monomerních složek (nebo složek monomerního typu) kopolymerů s jednoduchým složením,
- 3) kopolymerní materiál musí obsahovat alespoň čtyři různé kopolymery s jednoduchým složením, a
- 4) kopolymer s jednoduchým složením je definován tak, že jeho složení se liší od složení nejbližšího (nejpodobnějšího) kopolymeru s jednoduchým složením o nejméně 1 % v obsahu alespoň jedné z monomerních složek.

Monomery, užívané ve způsobu podle předkládaného vynálezu, mohou být jakékoliv monomery, které jsou schopné polymerizovat s komonomery a které jsou relativně rozpustné ve vytvořeném kopolymeru. S výhodou obsahují tyto nenasycené monomery jedinou olefinickou dvojnou vazbu. Monomery s více olefinickými dvojnými vazbami, které během polymerizace vedou k síťování, jsou obecně nežádoucí. Monomery s více olefinickými dvojnými vazbami, které nevedou k síťování nebo síťují jen do malého stupně, např. butadien, jsou také vyhovujícími komonomery.

Jednu skupinu vhodných monomerů s jedinou olefinickou dvojnou



vazbou tvoří vinylaromatické monomery, např. styren, α -methylstyren, vinyltoluen, ortho-, meta- a para-methylstyren, ethylvinylbenzen, vinylnaftalen a vinylxyleny. Mezi vinylaromatické monomery lze také zařadit jejich substituované analogy, např. halogenované deriváty, to jest takové deriváty, které obsahují jeden nebo více atomů halových prvků, jako je fluor, chlor nebo brom; dále tam patří nitro-, kyano-, haloalkyl-, karbalkoxy-, karboxy-, amino- a alkylaminoderiváty.

Další skupinou vhodných monomerů s jedinou olefinickou dvojnou vazbou jsou dusíkaté heterocyklické sloučeniny, např. vinylpyridin, 2-methyl-5-vinylpyridin, 2-ethyl-5-vinylpyridin, 3-methyl-5-vinylpyridin, 2,3-dimethyl-5-vinylpyridin, 2-methyl-3-ethyl-5-vinylpyridin, methylem substituované chinoliny a izochinoliny, 1-vinylimidazol, 2-methyl-1-vinylimidazol, N-vinylkaptoprolaktam, N-vinylbutyrolaktam a N-vinylpyrolidon.

Další skupinu vhodných monomerů s jedinou olefinickou dvojnou vazbou tvoří ethylen a substituované ethyleny, např. α -olefiny, jako je propylen, isobutylen a α -olefiny s dlouhým alkylem (C_{10} - C_{20}), estery vinylalkoholu, jako je vinylacetát a vinylstearát, vinylhalogenidy, jako je vinylchlorid, vinylfluorid, vinylbromid, vinylidenchlorid, vinylidenfluorid a vinylidenbromid, vinylnitrily, jako je akrylonitril a methakrylonitril, kyselina (meth)akrylová a její deriváty, jako jsou odpovídající amidy a estery, kyselina maleinová a její deriváty, jako je odpovídající anhydrid, její amidy a estery, kyselina fumarová a její deriváty, jako jsou odpovídající amidy a estery, kyseliny itakonová a citrakonová a jejich deriváty, jako jsou odpovídající anhydridy, amidy a estery.

S výhodou se používá skupina derivátů kyseliny (meth)akrylové, představovaná alkyl(meth)akrylátovými, substituovanými (meth)akrylátovými a substituovanými (meth)akrylamidovými monomery. Každý z těchto monomerů může být použit buď jako samostatný monomer nebo jako součást směsi, ve které mají alkylové substituenty různý počet uhlíkových atomů. S výhodou lze tyto monomery vybrat ze skupiny obsahující (C_1 - C_{24})alkyl(meth)akryláty, hydroxy(C_2 - C_6)alkyl(meth)akryláty, dialkylamino(C_2 - C_6)alkyl(meth)akryláty a dialkylamino(C_2 - C_6)alkyl(meth)akrylamidy. Alkylový substituent

každého monomeru může být lineární nebo rozvětvený.

Zvláště výhodnými polymery, užitečnými při způsobu podle předkládaného vynálezu, jsou poly(meth)akryláty vzniklé polymerizací alkyl(meth)akrylátových monomerů. Jako příklady alkyl(meth)akrylátových monomerů, jejichž alkylová skupina obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů [nazývají se též "nízké" alkyl(meth)akryláty], lze uvést methylmethakrylát (MMA), methyl- a ethylakrylát, propylmethakrylát, butylmethakrylát (BMA) a -akrylát (BA), isobutylmethakrylát (IBMA), hexyl- a cyklohexylmethakrylát, cyklohexylakrylát a jejich kombinace. Výhodnými nízkými alkylmethakryláty jsou methylmethakrylát a butylmethakrylát.

Jako příklady alkyl(meth)akrylátových monomerů, jejichž alkylová skupina obsahuje 7 až 15 uhlíkových atomů [takové se nazývají střední alkyl(meth)akryláty], lze uvést 2-ethylhexylakrylát (EHA), 2-ethylhexylmethakrylát, oktylmethakrylát, decylmethakrylát, izodecylmethakrylát (IDMA, který je směsí izomerních větvených C₁₀-alkylů), undecylmethakrylát, dodecylmethakrylát (známý též jako laurylmethakrylát), tridecylmethakrylát, tetradecylmethakrylát (známý též jako myristylmethakrylát), pentadecylmethakrylát a jejich kombinace. Užitečnými monomery jsou také: dodecyl-pentadecylmethakrylát (DPMA), tj. směs lineárních a větvených isomerů dodecyl-, tridecyl-, tetradecyl- a pentadecylmethakrylátů, dále lauryl-myristylmethakrylát (LMA), tj. směs dodecyl- a tetradecylmethakrylátů. Výhodnými středními alkylmethakryláty jsou lauryl-myristylmethakrylát, dodecyl-pentadecylmethakrylát a isodecylmethakrylát.

Jako příklady alkyl(meth)akrylátových monomerů, jejichž alkylová skupina obsahuje 16 až 24 uhlíkových atomů [takové se nazývají "dlouhé" alkyl(meth)akryláty], lze uvést hexadecylmethakrylát (známý také jako cetylmethakrylát), heptadecylmethakrylát, oktadecylmethakrylát (známý také jako stearylmethakrylát), nonadecylmethakrylát, eikosylmethakrylát, behenylmethakrylát a jejich kombinace. Užitečnými monomery jsou také: cetyl-eikosylmethakrylát (CEMA), tj. směs hexadecyl-, oktadecyl- a eikosylmethakrylátů, a cetyl-stearylmethakrylát (SMA), tj. směs hexadecyl- a oktadecylmethakrylátů. Výhodnými

středními alkylnmethakryláty jsou cetyl-eikosylmethakrylát a cetyl-stearylmethakrylát.

Výševedené střední a dlouhé alkyl(meth)akrylátové monomery se obvykle připravují standardním esterifikačním postupem z alifatických alkoholů s dlouhým řetězcem, přičemž tyto obchodně dostupné alkoholy (technické čistoty) jsou směsemi alkoholů s proměnnou délkou řetězce obsahujícího 10 až 15 nebo 16 až 20 uhlíkových atomů v alkylové skupině. Z toho plyne, že pro účely tohoto vynálezu slovo alkyl(meth)akrylát označuje nejen danou konkrétní sloučeninu, nýbrž také směsi alkyl(meth)akrylátů, ve kterých tento konkrétní alkyl(meth)akrylát převládá. Použití těchto obchodně dostupných směsí alkoholů k přípravě (meth)akrylátových esterů poskytuje monomery typu LMA, DPMA, SMA a CEMA, popsané výše. Výhodnými deriváty kyseliny (meth)akrylové, užitečnými ve způsobu podle předkládaného vynálezu, jsou methylmethakrylát, butylmethakrylát, izodecylmethakrylát, lauryl-myristylmethakrylát, dodecyl-pentadecylmethakrylát, cetyl-eikosylmethakrylát a cetyl-stearylmethakrylát.

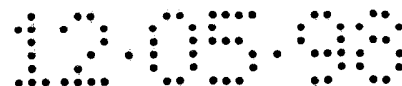
Pro účely předkládaného vynálezu se rozumí, že použitím způsobu podle předkládaného vynálezu je možné připravit kopolymerní přípravky, obsahující kombinace monomerů, vybraných z výševedených skupin monomerů. Tak lze připravit například kopolymery alkyl(meth)akrylátových monomerů a vinylaromatických monomerů typu styrenu, kopolymery alkyl(meth)akrylátových monomerů a substituovaných (meth)akrylamidových monomerů typu N,N-dimethylaminopropylmethakrylamidu, kopolymery alkyl(meth)akrylátových monomerů a monomerů obsahujících dusíkaté heterocykly jako je N-vinylpyrolidon, kopolymery vinylacetátu s kyselinou fumarovou a jejími deriváty, a kopolymery kyseliny (meth)akrylové a jejích derivátů s kyselinou maleinovou a jejími deriváty.

Způsobem podle předkládaného vynálezu lze připravit směs velkého počtu kopolymerních složek v jediné operaci tak, že přivádění jednotlivých monomerů nebo monomerních typů do polymerizačního prostředí během polymerizace je řízeno. Tak jak je zde používán, výraz "monomerní typ" označuje směs blízké příbuzných monomerů, např. LMA (směs lauryl-



a myristylmethakrylátu), DPMA (směs dodecyl-, tridecyl-, tetradecyl- a pentadecylmethakrylátu), SMA (směs hexadecyl- a oktadecylmethakrylátu), CEMA (směs hexadecyl-, oktadecyl- a eikosylmethakrylátu). Pro účely předkládaného vynálezu (při popisu poměrů monomerů v násadě a složení kopolymerů) představuje každá z těchto směsí jediný monomer nebo "monomerní typ". Například kopolymer, jehož složení je popsáno jako 70/30 LMA/CEMA, obsahuje 70 % prvního monomeru nebo monomerního typu (LMA) a 30 % druhého monomeru nebo monomerního typu (CEMA), třebaže tento kopolymer ve skutečnosti obsahuje nejméně 5 různých individuálních monomerů (lauryl-, myristyl-, hexadecyl-, oktadecyl- a eikosylmethakrylát).

Způsobem podle předkládaného vynálezu mohou být připravena aditiva mazacích olejů, např. snižovadla bodu tečení, zahušťovadla, činidla pro zlepšení viskozitního indexu (VI) a dispergační prostředky. V těchto případech se s výhodou užívají kopolymer s plynule proměnným složením obsahující kopolymer s jednoduchým složením, jejichž dvě monomerní jednotky (nebo více) jsou vybrány ze skupiny tvořené methylmethakrylátem, butylmethakrylátem, isodecylmethakrylátem, lauryl-myristylmethakrylátem, dodecyl-pentadecylmethakrylátem, cetyl-eikosylmethakrylátem a cetyl-stearylmethakrylátem. Celkové složení těchto kopolymerů s plynule proměnným složením, používaných jako aditiva mazacích olejů, je s výhodou 40-90 % X a 10-60 % Y, přednostně 50-70 % X a 30-50 % Y, kde X představuje jednu monomerní jednotku (nebo více) vybranou ze skupiny tvořené isodecylmethakrylátem (IDMA), lauryl-myristylmethakrylátem (LMA) a dodecyl-pentadecylmethakrylátem (DPMA), a kde Y představuje jednu monomerní jednotku (nebo více) vybranou ze skupiny tvořené cetyl-eikosylmethakrylátem (CEMA) a cetyl-stearylmethakrylátem (SMA). Interval obsahu monomerních jednotek, který pokrývají kopolymer s jednoduchým složením, tvořící kopolymer s plynule proměnným složením používané jako aditiva mazacích olejů, je 5 až 100 %, s výhodou 10 až 80 %, přednostně 20 až 50 % a nejlépe 30 až 40 % pro alespoň jednu z monomerních jednotek X nebo Y. S použitím těchto definic pro monomerní jednotky X a Y jako výše mohou kopolymer s plynule proměnným složením obsahovat například kopolymer 10 LMA/90 SMA až 90 LMA/10 SMA (interval 80 %) nebo



kopolymery 25 LMA/75 SMA až 75 LMA/25 SMA (interval 50 %) nebo kopolymery 30 LMA/70 SMA až 70 LMA/30 SMA (interval 40 %), přičemž každý z těchto kopolymerů s plynule proměnným složením má stejné celkové složení 50 LMA/50 SMA. Interval obsahu monomerních jednotek nemusí být symetrický kolem celkového průměrného složení kopolymeru s plynule proměnným složením.

Výhodné použití této techniky spočívá v přípravě aditiv pro zlepšení VI, kterými se dosahuje zlepšení VI a mazacího účinku za nízkých teplot, a to tím způsobem, že je možné v polymerním aditivu použít větší množství špatně rozpustných monomerů, jako je methylnmethakrylát. Jinou výhodnou aplikací této techniky je příprava polymerních aditiv snižujících bod tečení, která zlepšují tekutost za nízkých teplot u celé řady olejů na bázi ropy. Nízkými teplotami se obecně rozumějí teploty pod asi -20°C ; u aditiv snižujících bod tečení je zvláště zajímavá tekutost při teplotách pod asi -25°C .

Když jsou způsobem podle předkládaného vynálezu připravována aditiva do mazacích olejů, typické maximální absolutní hodnoty $[X_i - X_T]$ nebo $[Y_i - Y_T]$ užívané během polymerizace jsou mezi 5 a 100 %, s výhodou mezi 10 a 80 % a přednostně mezi 20 a 50 %. Například aditiva snižující bod tečení, založená na kopolymerech s plynule proměnným složením, připravených ze podmínek, kdy hodnoty $[X_i - X_T]$ nebo $[Y_i - Y_T]$ jsou mezi 30 a 40 %, jsou s výhodou používána u širokého výběru základních olejů.

Kopolymery připravené způsobem podle předkládaného vynálezu nabízejí při zpracování základních olejů z různých zdrojů širší použití ve srovnání s aditivami založenými na kopolymeru s jednoduchým složením nebo na kombinaci odděleně připravených aditiv na bázi kopolymerů s jednoduchým složením. V některých případech se kopolymery s plynule proměnným složením podle předkládaného vynálezu svým účinkem při nízkých teplotách vyrovnají srovnatelným aditivům na bázi kopolymerů s jednoduchým složením či jejich směsím, anebo je i předčí. Ve všech případech nabízejí kopolymery s plynule proměnným složením výhodu širší aplikovatelnosti pro různé základní oleje bez nutnosti oddělené přípravy a následné kombinace různých kopolymerů s jednoduchým složením pro dosažení uspokojivého účinku u širokého výběru základních olejů.

Způsobem podle předkládaného vynálezu se vyrábí kopolymery s plynule proměnným složením polodiskontinuální (polovsádkovou) nebo polokontinuální metodou. Tak jak se zde používá, výraz polovsádková označuje způsob, kdy reaktanty jsou přidávány do polymerizačního reaktoru, přičemž jeden z nich (nebo více) může být přidáván v průběhu reakce, a výsledný kopolymer je izolován jako konečný produkt poté, co polymerizace byla dokončena. Vsádková polymerizace označuje postupy, při kterých jsou všechny reaktanty přidány do reaktoru na počátku a výsledný kopolymer je izolován jako konečný produkt poté, co polymerizace byla dokončena. Kontinuální polymerizace označuje postupy, při kterých všechny reaktanty (při konstantním vzájemném poměru) jsou přidávány do reaktoru kontinuálně a proud směsi polymer-reaktanty je rovněž kontinuálně odebírán touž rychlostí, jakou jsou reaktanty přidávány. Tak jak se zde používá, výraz polokontinuální označuje postupy, při kterých např. kontinuální reaktory mohou být zapojeny do série tak, že výslednou směsí polymer-reaktanty je plněn další reaktor v řadě a v každém kontinuálním reaktoru mohou být nastaveny jiné podmínky, představující změny v poměrech monomerů (jako je kroková funkce, pilovitá oscilace), rychlostech přidavků monomerů, poměrech iniciátoru ku monomeru nebo rychlosti přidavku iniciátoru. Výsledný polymerní produkt z posledního reaktoru bude podobný polymeru, který byl vyroben za použití jediného reaktoru s polovsádkovým režimem. K typům reaktorů, využitelným v praxi podle předkládaného vynálezu, patří např. reaktor trubkový, reaktor s recyklační smyčkou a reaktor s kontinuálně plněnou a míchanou nádrží (CFSTR).*

Způsob podle předkládaného vynálezu může být proveden jako způsob se souběžným nebo následným dávkováním, s výhodou pak jako způsob s kombinací souběžného a následného dávkování. Při způsobu se souběžným dávkováním je větší část reaktantů odměřována neboli dávkována do reaktoru po určitou dobu. Při použití způsobu se souběžným dávkováním může být iniciátor a monomery zaváděny do reakční směsi v oddělených proudech nebo jako směsi, a to lineárně, tj. konstantními rychlostmi, nebo s proměnlivými rychlostmi. Proudů mohou být uspořádány tak, že jeden proud (nebo více proudů) je dokončen dříve než ostatní. Monomery mohou být

dávkovány do reakční směsi jako jednotlivé proudy nebo kombinovány do jednoho nebo více proudů. U následného způsobu určitá část jednoho nebo více reaktantů nebo zředovadel je již přítomna v polymerizačním reaktoru, a zbývající reaktanty a zředovadla jsou pak přidávány (přidávána) do reaktoru o něco později. Při kombinaci způsobů souběžného a následného dávkování je část jednoho nebo více reaktantů či zředovadel přítomna v polymerizačním reaktoru a zbytek jednoho nebo více reaktantů či zředovadel je odměřován (za případné změny rychlosti dávkování jednotlivých monomerů) neboli dávkován do reaktoru po určitou dobu.

Způsob podle předkládaného vynálezu je možno použít k přípravě kopolymerů polymerizačními technikami v bloku i v roztoku. Způsob podle předkládaného vynálezu může být prospěšný i pro suspenzní a emulzní polymerizační postupy, pokud je dosaženo přiměřeného přísunu násady iniciátoru z kontinuální fáze (obvykle vodné) do suspenzních nebo emulzních částic nebo do dispergované fáze (obvykle ve vodě nerozpustné) tak, že složení kopolymeru v podstatě odpovídá složení monomerní násady, vstupující do polymerizačního reaktoru.

Způsob podle předkládaného vynálezu je zvláště vhodný k přípravě polymerů roztokovou polymerizací (ve vodě nebo v nevodném rozpouštědle). S výhodou se způsob podle předkládaného vynálezu používá pro roztokové polymerizace (v nevodných rozpouštědlech) smíšením vybraných monomerů v přítomnosti polymerizačního iniciátoru, zředovadla a případně i činidla pro přenos řetězce.

Teplota polymerizace může dosáhnout až bodu varu systému, např. od asi 60 do 150 °C, s výhodou od 85 do 130 °C a přednostně od 110 do 120 °C, třebaže polymerizace může být provedena i za tlaku, používají-li se vyšší teploty. Polymerizace (včetně dávkování monomerů a doby trvání) probíhá obvykle asi 4 až 10 hodin, s výhodou 2 až 3 hodiny, anebo tak dlouho, dokud není dosaženo požadovaného stupně polymerizace, např. dokud stupeň konverze kopolymerizabilního monomeru na polymer nedosáhne alespoň 90 %, s výhodou alespoň 95 % a přednostně alespoň 97 %. Jak je známo odborníkům v této oblasti, doba a teplota reakce závisejí na výběru iniciátoru a na cílové molární hmotnosti

polymeru, a mohou být podle toho měněny.

Používá-li se způsob podle předkládaného vynálezu pro rozpouštědlové (nevodné) polymerizace, vhodnými iniciátory jsou kterékoliv ze známých sloučenin tvořících radikály, tj. iniciátory s peroxy-, hydroperoxy- a azoskupinami, např. acetylperoxid, benzoylperoxid, lauroylperoxid, terc.butylperoxyisobutyrate, kaproylperoxid, kumenhydroperoxid, 1,1-di(terc.butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyklohexan, azobisbutyronitril a terc.butylperoktoát (známý též jako terc.butylperoxy-2-ethylhexanoát). Typická koncentrace iniciátoru je mezi 0,025 a 1 hmot.%, s výhodou od 0,05 do 0,5 hmot.%, přednostně od 0,1 do 0,4 hmot.% a nejlépe od 0,2 do 0,3 hmot.%, vztaženo na celkovou hmotnost monomerů. Vedle iniciátorů může být použit i jeden či více urychlovačů. Mezi vhodné urychlovače patří např. kvarterní amoniové soli, jako je benzyl(hydrogenovaný tuk)dimethylamonium chlorid, nebo aminy [výrazem "hydrogenovaný tuk" autoři zřejmě míní dlouhý alkylový zbytek odvozený např. od hydrogenované kys. olejové, pozn. překl.]. Je výhodné, jsou-li urychlovače rozpustné v uhlovodících. Jsou-li tyto urychlovače použity, pak jsou přítomny v koncentracích od asi 1 do 50 hmot.%, s výhodou od asi 5 do 25 hmot.%, vztaženo na celkovou hmotnost iniciátoru. Pro řízení molární hmotnosti polymeru mohou být do polymerizující směsi přidány také činidla pro přenos řetězce. Výhodnými činidly pro přenos řetězce jsou alkylmerkaptany, jako je laurylmerkaptan (známý též jako dodecylmerkaptan, DDM), a koncentrace používaných činidel pro přenos řetězce jsou od nuly do 2 hmot.%, s výhodou od nuly do 1 hmot.%.

Je-li způsob podle předkládaného vynálezu používán pro polymerizace ve vodné fázi, pak iniciátory vhodnými pro použití jsou kterékoliv obvyklé, ve vodě rozpustné radikálové iniciátory a redoxní dvojice. Mezi vhodné radikálové iniciátory patří např. peroxidy, persulfáty, perestery a azoiniciátory. Lze použít i směsné iniciátorové systémy (redoxní dvojice), jako např. kombinace radikálového iniciátoru a redukčního činidla. Mezi vhodná redukční činidla patří např. kyselý siřičitan sodný, siřičitan sodný, fosfornan (pravděpodobně sodný, pozn. překl.), kyselina izoaskorbová a formaldehyd-sulfoxylát sodný. Koncentrace

iniciátoru je obvykle 0,1 až 20 hmot.%, vztaženo na celkovou hmotnost polymerizabilních monomerů. S výhodou je iniciátor přítomen v koncentraci od 1 do 15 hmot.% a přednostně od 2 do 10 hmot.%, vztaženo na celkovou hmotnost polymerizabilních monomerů. Vedle iniciátoru může být použit i jeden či více urychlovačů. Ke vhodným urychlovačům patří vodorozpustné soli kovových iontů. Vhodné kovové ionty zahrnují železo, měď, kobalt, mangan, vanad a nikl. S výhodou se jako urychlovače používají vodorozpustné soli železa nebo mědi. Jsou-li urychlovače použity, pak jsou přítomny v koncentracích od 1 do asi 100 ppm, vztaženo na celkové množství polymerizabilního monomeru. S výhodou jsou urychlovače přítomny v koncentracích od asi 3 do asi 20 ppm, vztaženo na celkové množství polymerizabilních monomerů. Při polymerizacích ve vodné fázi je obecně žádoucí řídit pH polymerizující monomerní směsi, zejména když se používají termální iniciátory typu persulfátových solí. Hodnota pH polymerizující monomerní směsi může být řízena systémem pufrů nebo přidáním vhodné kyseliny či zásady. Hodnota pH systému je udržována od asi 3 do asi 10, s výhodou od asi 4 do asi 8 a přednostně od asi 4 do asi 6,5. Podobně i při použití redoxních dvojic existuje optimální rozsah pH, ve kterém se provádí polymerizace, a který závisí na výběru složek redoxní dvojice. Hodnota pH systému může být nastavena přidávkem účinného množství vhodné kyseliny či zásady tak, aby vyhovovala výběru redoxní dvojice. Pro řízení molární hmotnosti produktu při polymerizacích ve vodné fázi může být použit jakýkoliv obvyklý vodorozpustný regulátor délky řetězce nebo činidlo pro přenos řetězce. Vhodnými regulátory délky řetězce jsou například merkaptany (jako je třeba 2-merkaptanoethanol a kyselina 3-merkaptopropionová), fosfornany, fosforitany (jako je např. fosforitan sodný), kyselina izoaskorbová, alkoholy, aldehydy, kyselé siřičitany a bisulfity (např. metabisulfit sodný).

Je-li polymerizace prováděna v roztoku s použitím jiného rozpouštědla než vody, lze reakci vést až do téměř 100 % (kde vytvořený polymer funguje jako rozpouštědlo sebe sama) nebo do asi 70 %, s výhodou od 40 do 60 % hmotnosti polymerizabilních monomerů, vztaženo k celé reakční směsi. Podobně, je-li polymerizace prováděna ve vodném prostředí, reakce by měla být

vedena až do asi 70 %, s výhodou od 40 do 60 % hmotnosti polymerizabilních monomerů, vztaženo k celé reakční směsi. Vodná nebo nevodná rozpouštědla, pokud jsou používána, mohou být přivedena do reakční nádoby jako dodatečná násada, anebo mohou být nasazována do reaktoru buď jako samostatný proud nebo jako zředovadlo té či oné složky, přiváděné do reaktoru.

Zředovadla mohou být přidávána k monomerní směsi nebo mohou být přidávána do reaktoru spolu s monomerní násadou. Zředovadla mohou být také používána pro polymerizaci jako rozpouštědlová násada, přednostně nereaktivní, v kterémžto případě jsou přidávána do reaktoru předtím, než začne přívod násady monomeru a iniciátoru, aby byl zajištěn přiměřený objem kapaliny v reaktoru a aby bylo usnadněno dobré míchání násady monomerů a iniciátoru, zejména v počáteční fázi polymerizace. Jako zředovadla by měly být přednostně vybrány materiály, které jsou vůči iniciátorům či meziproductům polymerizace nereaktivní, aby byly minimalizovány vedlejší reakce, jako je přenos řetězce a podobně. Zředovadlem může být také jakýkoliv polymerní materiál, který funguje jako rozpouštědlo a je jinak kompatibilní s monomery a používanými polymerizačními přísadami.

Mezi zředovadla vhodná pro použití ve způsobu podle předkládaného vynálezu pro roztokové nevodné polymerizace patří aromatické uhlovodíky (jako je benzen, toluen, xylen a aromatické těžké benzíny), chlorované uhlovodíky (jako je 1,2-dichlorethan, chlorbenzen a dichlorbenzen), estery (jako je ethylpropionát nebo butylacetát), C_6-C_{20} alifatické uhlovodíky (jako je cyklohexan, heptan a oktan), ropné oleje (jako je parafinický a naftenický olej) nebo syntetické oleje [jako jsou mazací oleje na bázi olefinického kopolymeru (OCP), např. poly(ethylen-propylen) nebo poly(izobutylen)]. Je-li koncentrát přímo přimícháván do základního mazacího oleje, výhodnějším zředovadlem je jakýkoliv minerální olej, jako je neutrální olej 100 až 150 (olej 100N nebo 150N), který je kompatibilní s výsledným mazacím základním olejem.

Při přípravě polymerů pro aditiva mazacích olejů má výsledný polymerní roztok - po skončení polymerizace - obsah polymerů asi 50 až 95 hmot.%. Polymer může být izolován a používán přímo v recepturách pro mazací oleje, anebo může být použit roztok

polymeru ve zředovadle v koncentrované formě. Použije-li se tato koncentrovaná forma, pak koncentrace polymeru může být nastavena na jakoukoli požadovanou hodnotu přidavkem zředovadla. Koncentrace polymeru v koncentrátu je s výhodou 30 až 70 hmot.%. Když polymer, připravený způsobem podle předkládaného vynálezu, je přidáván do základních olejových kapalin, ať již je přidáván v čistém stavu nebo jako koncentrát, výsledná koncentrace polymeru v upravované kapalině je v typickém případě 0,05 až 20 %, s výhodou 0,2 až 15 % a přednostně 2 až 10 %, podle nároků dané aplikace. Když jsou například kopolymery s plynule proměnným složením používány k zachování tekutosti mazacích olejů při nízkých teplotách, např. jako snižovadla bodu tečení, pak výsledná koncentrace kopolymeru s plynule proměnným složením v kapalině, složené podle receptury (dále jen složené kapalině), je v typickém případě od 0,05 do 3 %, s výhodou od 0,1 do 2 % a přednostně od 0,1 do 1 %. Když jsou kopolymery s plynule proměnným složením používány jako aditiva pro zlepšení VI mazacích olejů, pak jejich výsledná koncentrace ve složené kapalině je v typickém případě od 1 do 6 % a s výhodou od 2 do 5 %; a když jsou kopolymery s plynule proměnným složením používány jako aditiva pro hydraulické kapaliny, jejich výsledná koncentrace ve složené kapalině je v typickém případě od 5 do 15 % a s výhodou od 3 do 10 %.

Hmotnostní průměr molární hmotnosti (M_w) polymerů, připravených způsobem podle předkládaného vynálezu, může být od 5 000 do 2 000 000 g/mol. Hmotnostní průměr molární hmotnosti alkyl(meth)akrylátových polymerů, vhodných jako aditiva mazacích olejů, může být od 10 000 do 1 000 000 g/mol. S rostoucím hmotnostním průměrem molární hmotnosti se polymery stávají účinnějšími zahušťovadly, mohou však z tohoto důvodu podléhat při určitých aplikacích mechanické degradaci. Polymerní aditiva s M_w vyšším než asi 500 000 g/mol nejsou vhodná, protože mají tendenci podléhat "zředování" v důsledku snižování molární hmotnosti, což má za následek ztrátu zahušťovací účinnosti při vyšších provozních teplotách (např. při 100 °C). Požadovaný M_w je tudíž nakonec dán zahušťovací účinností, cenou a typem aplikace. Obecně, polymerní aditiva snižující bod tečení podle předkládaného vynálezu mají M_w od asi 30 000 do asi

700 000 g/mol [stanoveno gelovou permeační chromatografií (GPC) s použitím polyalkylmethakrylátových standardů]; pro splnění nároků kladených na snižovadla bodu tečení je výhodný M_w v intervalu od 60 000 do 350 000 g/mol. Hmotnostní průměry molární hmotnosti jsou přednostně v intervalu od 70 000 do 300 000 g/mol.

Index polydisperzity polymerů připravených podle předkládaného vynálezu může být od 1 do asi 15, s výhodou od 1,5 do asi 4. Index polydisperzity (M_w/M_n , měřeno pomocí GPC, kde M_n je číselný průměr molární hmotnosti) je mírou šířky distribuce molární hmotnosti, přičemž jeho rostoucí hodnoty znamenají rozšiřující se distribuce. Je výhodné, aby polymery, používané jako aditiva pro zlepšení VI olejů do převodovek a hydraulických kapalin, měly co nejužší distribuci molární hmotnosti, ale to je principiálně omezeno metodou výroby. Mezi postupy, kterými lze dosáhnout úzkých distribucí molárních hmotností (nízkých hodnot M_w/M_n) patří např. některé z následujících metod: aniontová polymerizace, reaktor s kontinuálně plněnou a míchanou nádrží (CFSTR), polymerizace do nízkých konverzí, řízení teploty nebo poměru iniciátoru ku monomeru (jak je uvedeno v patentu EP 561078, zabývajícím se dosahováním konstantního stupně polymerizace) během polymerizace a aplikace mechanického stříhového napětí na polymer, např. při homogenizaci.

Odborníkům v této oblasti je známo, že molární hmotnosti, uváděné v předkládané specifikaci, jsou závislé na metodách, kterými jsou stanovovány. Molární hmotnosti stanovené GPC a molární hmotnosti získané jinými metodami mohou mít odlišné hodnoty. Důležité však nejsou molární hmotnosti samy o sobě, nýbrž užítkové charakteristiky a účinnost polymerního aditiva (stříhová stabilita a zahušťovací schopnost za podmínek použití). Aditivum pro zlepšení VI s dobrou stříhovou stabilitou (nízká hodnota SSI, viz dále) se pro dosažení téhož výsledného zahušťovacího účinku v upravovaných kapalinách za vyšších teplot v typickém případě používá ve vyšších počátečních koncentracích než jiné aditivum, mající sníženou stříhovou stabilitu (vysoké hodnoty SSI). Aditivum mající dobrou stříhovou stabilitu však může způsobit nepřijatelné zahuštění při nízkých teplotách v důsledku vyšších provozních koncentrací.



Polymerní složení, molární hmotnost a stříhová stabilita snižovadel bodu tečení a aditiv pro zlepšení VI, používaných pro úpravu různých kapalin, musí tudíž být zvoleny tak, aby se dosáhlo vyvážených vlastností pro splnění požadavků na účinnost jak při vysokých, tak i při nízkých teplotách.

Index stříhové stability (SSI), který lze přímo korelovat s molární hmotností polymeru, je mírou procentuálního úbytku příspěvku polymerního aditiva k viskozitě v důsledku mechanického stříhu a může být stanoven např. měřením sonické stříhové stability za určitou dobu podle ASTM D-2603-91 (publikováno Americkou společností pro testování a materiály). V závislosti na druhu finálního použití mazacího oleje se pro stanovení hodnot SSI měří viskozita před aplikací stříhu a po určitých časových intervalech vystavení stříhu. Obecně lze říci, že polymery s vyšší molární hmotností podléhají největšímu relativnímu snížení molární hmotnosti, jsou-li vystaveny vysokým stříhovým napětím, a tyto polymery s vyšší molární hmotností tudíž vykazují nejvyšší hodnoty SSI. Při srovnání stříhových stabilit polymerů je tudíž dobrá stříhová stabilita spojena s nižšími hodnotami SSI a snížená stříhová stabilita s vyššími hodnotami SSI.

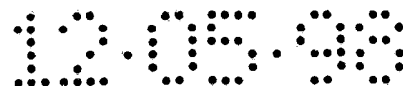
Rozsah hodnot SSI pro alkyl(meth)akrylátové polymery, které jsou vhodné jako aditiva mazacích olejů (např. aditiva pro zlepšení VI, zahušťovadla, snižovadla bodu tečení, dispergační činidla), a které jsou připravovány způsobem podle předkládaného vynálezu, je od nuly do asi 60 %, s výhodou od 1 do 40 % a přednostně od 5 do 30 % a mění se v závislosti na typu finální aplikace. Hodnoty SSI se obvykle vyjadřují jako celá čísla, třebaže jde o procenta. Žádaného SSI pro určitý polymer může být dosaženo buď změnou podmínek syntetické reakce nebo mechanicky aplikací stříhu (stříhového napětí) na polymer o známé molární hmotnosti, dokud není dosaženo žádané hodnoty.

Jako příklady typických hodnot stříhových stabilit, které jsou pozorovány pro obvyklá aditiva mazacích olejů s různou M_w , lze uvést následující: běžná poly(methakrylátová) aditiva, mající hodnoty M_w rovny 130 000, 490 000, resp. 880 000 g/mol, mají - na základě stříhové zkoušky prováděné na motorových olejích v průběhu 3 220 km dlouhého provozu na silnicích - hodnoty SSI postupně 0, 5, resp. 20 %; na základě zkoušky, prováděné na

kapalinách pro automatické převodovky v průběhu 32 200 km dlouhého provozu na rychlostních silnicích, byly získány hodnoty SSI (měřené při 99 °C) postupně 0, 35, resp. 50 %; na základě čerpací zkoušky ASTM D-2882-90, prováděné na hydraulických kapalinách po dobu 100 hodin, byly získány hodnoty SSI (měřené při 38 °C) postupně 18, 68, resp. 76 % (Vliv aditiva pro zlepšení VI na provozní viskozitu hydraulických kapalin, R. J. Kopko a R. L. Stambaugh, Fuel and Lubricants Meeting, Houston, Texas, 3.-5. července 1975, Society of Automotive Engineers).

Čerpatelnost oleje při nízkých teplotách, měřená minirotačním viskozimetrem (MRV), odpovídá viskozitě za podmínek slabého střihu při startování motoru. Jelikož MRV-test je mírou čerpatelnosti, motorový olej musí být dostatečně tekutý, aby mohl být čerpán do všech částí motoru po nastartování motoru a aby tak mohlo být dosaženo odpovídajícího mazání. ASTM D-4684-89 se zabývá měřením viskozity v teplotním intervalu -10 až -30 °C a popisuje TP-1 MRV-test. Klasifikace viskozit motorových olejů SAE J300 (z prosince 1995) připouští maximální hodnotu 30 Pa.s při -30 °C pro olej SAE 5W-30 při použití testovacího postupu ASTM D-4684-89. Jiným měřítkem účinnosti při nízkých teplotách, měřené TP-1 MRV testem, je mezní namáhání (namáhání na mezi trvalých změn, měří se v jednotkách Pa). Cílová hodnota pro mezní namáhání je "nula" Pa, třebaže jakákoliv hodnota menší než 35 Pa (práh citlivosti zařízení) je pokládána na "nulové" mezní namáhání. Hodnoty mezního namáhání větší než 35 Pa znamenají méně žádoucí účinnost.

V tabulkách 1, 3 a 4 jsou srovnána viskozitní data (užitečná pro předpovídání stupně čerpatelnosti při nízkých teplotách) pro polymerní aditiva připravená způsobem podle předkládaného vynálezu s daty pro běžná polymerní aditiva (polymery s jednoduchým složením nebo fyzikální směsi dvou různých polymerů s jednoduchým složením). Data v tabulkách jsou úpravové poměry (hmotnostní % polymerního aditiva v oleji složeném podle receptury, dále jen složeném oleji) a odpovídající viskozity a hodnoty mezního namáhání při zvolených nízkých teplotách v různých složených olejích. Základní oleje A, resp. B zastupují oleje získané katalytickým, resp. rozpouštědlově-extrakčním procesem odstraňování voskovitých podílů. Tyto oleje byly



sestavovány na stupeň viskozitní specifikace 10W-40, resp. 5W-30. Základní oleje A a B reprezentují typy olejů, které se výrazně liší v očekávané snadnosti dosažení konečné viskozitní specifikace pro složené oleje: základní olej A zastupuje oleje "obtížně upravovatelné", kdežto olej B zastupuje oleje "snadno upravovatelné". Základní oleje A a B byly použity jako součást výběrového procesu, určeného pro identifikaci a diferenciaci polymerních aditiv podle relativní snadnosti, s jakou co nejlépe splňují specifikace TP-1 MRV jak oleje A, tak i oleje B. Nízké viskozity (pod 30 Pa.s) a nulové hodnoty mezního namáhání představují žádoucí cílovou účinnost.

V tabulce 1 představuje polymer č. 14C aditivum na bázi kopolymeru s jednoduchým složením 70 LMA/30 SMA a lze jej pro provoz při nízkých teplotách zcela přímo srovnat s polymerem č. 4 podle předkládaného vynálezu: tyto dva polymery působí v základním oleji A podobně a v základním oleji B vykazuje č. 4 oproti č. 14C mírně zlepšený účinek. Polymery č. 12C, resp. č. 13C představují běžný kopolymer s jednoduchým složením (48 LMA/52 CEMA), resp. fyzikální směs dvou aditiv s jednoduchým složením [celkový průměr 50 LMA/(35 SMA + 15 CEMA)] a jsou pro provoz při nízkých teplotách zcela přímo srovnatelné s polymerem č. 3, č. 5, č. 6, č. 9, č. 10 a č. 11 podle předkládaného vynálezu: tyto dvě skupiny polymerů působí v základním oleji A podobně, přičemž č. 3, č. 6 a č. 9 vykazují ve srovnání s běžnými polymerem zlepšený účinek. V základním oleji B působí tyto dvě skupiny polymerů podobně, přičemž č. 11 vykazuje ve srovnání s běžnými polymerem zlepšený účinek. Vyšší úpravové poměry (0,18 % a 0,36 %) pro polymery č. 3, č. 9, č. 10 a č. 11 vykazují příslušně zlepšený účinek ve srovnání s nižšími úpravovými poměry (0,06 %).

Vedle základních olejů A a B byly k vyhodnocení čerpacího výkonu použity i komerční oleje C a D (každý z nich ve dvou různých stupních viskozity). Vlastnosti neupravovaných komerčních olejů C a D jsou uvedeny níže: bod tečení podle ASTM D 97 (který charakterizuje schopnost oleje zůstat kapalným při velmi nízkých teplotách, a který je definován jako teplota, při které olej už přestává téci), viskozitní index (VI), kinematické a dynamické bezrozpuštědlové viskozitní vlastnosti oleje (ASTM D 5293).

	komerční olej C		komerční olej D	
	SAE	SAE	SAE	SAE
	15W-40	20W-50	15W-40	15W-50
Kinematická viskozita				
100 °C (10^6 m ² /s)	14,34	18,34	14,78	19,25
40 °C (10^6 m ² /s)	112,1	165,6	117,0	178,3
Viskozitní index	130	124	130	123
ASTM D 97, teplota (°C)	-9	-9	-6	-9
ASTM D 5293				
teplota (°C)	-15	-10	-15	-10
viskozita (Pa.s)	3,54	3,37	3,92	4,61

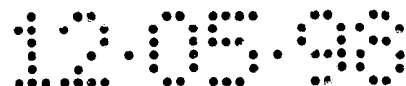
V tabulce 3 je podáno srovnání běžného aditiva na bázi kopolymeru s jednoduchým složením (č. 14C) nebo směsných běžných aditiv (č. 15C a č. 16C) s polymerem č. 17, obsahujícím kopolymer s plynule proměnným složením podle předkládaného vynálezu. Polymer č. 17 účinkuje dobře v obou variacích komerčního oleje C, kdežto běžné aditivum nebo aditivní směsi vykazují proměnlivé výsledky ve složených přípravcích na bázi komerčního oleje C.

Totéž běžné aditivum na bázi kopolymeru s jednoduchým složením a též běžná směsná aditiva jaká jsou uvedena v tabulce 3 jsou v tabulce 4 srovnána s polymerem č. 17, ale při použití ve složených přípravcích na bázi komerčního oleje D.

Jiný parametr nízkoteplotní účinnosti složených olejů, označovaný jako řádkovací Brookfieldova viskozita (ASTM 5133), je roven nejnižší teplotě, které může složený olej dosáhnout, než jeho viskozita překročí hodnotu 30,0 Pa.s. U složených olejů, dosahujících 30 Pa.s při nižších teplotách, lze očekávat, že si zachovají svou tekutost při nízkých teplotách snadněji, než jiné složené oleje, dosahující 30 Pa.s při vyšších teplotách. Cílové hodnoty pro oleje s různými stupni viskozity jsou pod -30 °C pro složený olej SAE 5W-30, pod -25 °C pro složený olej SAE 10W-40, pod -20 °C pro složený olej SAE 15W-40 a pod -15 °C pro složený olej SAE 20W-50. Dalším parametrem nízkoteplotní účinnosti,

Tabulka 1. Zkouška čerpatelnosti (TP-1 MRV)

Příkl. č.	Úpravový poměr	Základní olej A SAE 10W-40		Základní olej B SAE 5W-30	
		-25 °C	-25 °C	-30 °C	-30 °C
		Viskozita (Pa.s)	Mezní namá- hání (Pa)	Viskozita (Pa.s)	Mezní namá- hání (Pa)
olej	0,00	148,0	315	34,2	105
1	0,06	pevná látka	NM	8,0	0
2	0,06	pevná látka	NM	7,5	0
3	0,06	63,4	140	19,8	70
3	0,18	15,2	0	13,8	0
4	0,06	pevná látka	NM	7,9	0
5	0,06	258,9	NM	16,3	0
6	0,06	131,1	NM	17,5	0
9	0,06	93,3	140	16,2	0
9	0,18	11,0	0	14,1	0
10	0,06	pevná látka	NM	12,3	0
10	0,18	pevná látka	NM	9,8	0
10	0,36	pevná látka	NM	9,1	0
11	0,06	pevná látka	NM	9,8	0
11	0,18	114,5	175	8,6	0
11	0,36	128,7	245	9,3	0
12C	0,06	151,8	175	17,2	0
13C	0,06	pevná látka	NM	11,5	0
14C	0,06	pevná látka	NM	8,7	0



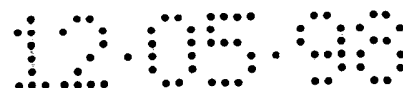
Tabulka 2. Řádkovací Brookfieldova viskozita (ASTM D 5133)

Příkl. č.	Úpravový poměr	Základní olej A SAE 10W-40		Základní olej B SAE 5W-30	
		°C pro 30,0 Pa.s	Gelační index	°C pro 30,0 Pa.s	Gelační index
3	0,06	-16,4	45	-32,4	6,5
3	0,18	-28,7	7,9	-31,4	5,5
9	0,06	-13,9	55	-32,4	5,3
9	0,18	-27,9	11,5	NM	NM
10	0,06	-12,0	43	-33,0	5,4
10	0,18	-13,8	49	-32,7	4,6
10	0,36	-16,5	38	-31,2	4,4
11	0,06	-12,1	44	-33,9	5,0
11	0,18	-13,5	57	-32,8	6,1
11	0,36	-15,7	51	-31,3	7,9
12C	0,06	-13,4	61	-32,3	5,6
13C	0,06	-12,2	32	-33,3	5,5

Tabulka 3. Zkouška čerpatelnosti (TP-1 MRV)

Příkl. č.	Úpravový poměr	Základní olej C SAE 15W-40		Základní olej C SAE 20W-50	
		-20/-25°C Viskozita (Pa.s)	-20/-25°C Mezní namá- hání (Pa)	-15/-20°C Viskozita (Pa.s)	-15/-20°C Mezní namá- hání (Pa)
14C	0,08	70,3/pev.l.	140/NM	NM	NM
14C	0,12	NM	NM	NM/pev.l.	NM
15C	0,06	32,1/87,4	0/210	NM	NM
15C	0,09	NM	NM	NM/50,4	NM/210
16C	0,18	9,2/21,0	0/0	9,9/20,0	0/0
16C	0,12	22,0/84,9	0/105	N	NM
17	0,18*	10,6/25,9	0/0	9,9/21,8	0/0

* = 0,12 % polymeru z příkladu 3 a 0,06 % běžného polymeru 94 LMA/6 SMA. Pev.l. = pevná látka.



Tabulka 4. Zkouška čerpatelnosti (TP-1 MRV)

Příkl. č.	Úpravový poměr	Komerční olej D SAE 15W-40		Komerční olej D SAE 20W-50	
		-20/-25°C	-20/-25°C	-15/-20°C	-15/-20°C
		Viskozita (Pa.s)	Mezní namáhání (Pa)	Viskozita (Pa.s)	Mezní namáhání (Pa)
14C	0,08	NM/pev.1.	NM	NM	NM
15C	0,06	NM/pev.1.	NM	NM	NM
16C	0,18	72,2/pev.1.	140/NM	13,4/28,7	0/0
16C	0,12	NM/27,7	NM/0	NM	NM
17	0,18*	12,3/29,6	0/0	13,8/27,9	0/0

* = 0,12 % polymeru z příkladu 3 a 0,06 % běžného polymeru 94 LMA/6 SMA. Pev.1. = pevná látka.

Tabulka 5. Řádkovací Brookfieldova viskozita (ASTM D 5133)

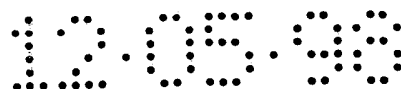
Příkl. č.	Úpravový poměr	Komerční olej C SAE 15W-40		Komerční olej C SAE 20W-50	
		°C pro 30,0 Pa.s	Gelační index	°C pro 30,0 Pa.s	Gelační index
16C	0,18	-24,3	9,5	-16,9	17,2
17	0,18*	-26,0	4,5	-19,3	6,9

* = 0,12 % polymeru z příkladu 3 a 0,06 % běžného polymeru 94 LMA/6 SMA. Pev.1. = pevná látka.

Tabulka 6. Řádkovací Brookfieldova viskozita (ASTM D 5133)

Příkl. č.	Úpravový poměr	Komerční olej D SAE 15W-40		Komerční olej D SAE 20W-50	
		°C pro 30,0 Pa.s	Gelační index	°C pro 30,0 Pa.s	Gelační index
14C	0,08	-11,4	25,9	NM	NM
15C	0,06	-13,4	25,1	NM	NM
15C	0,09	NM	NM	-15,7	12,3
16C	0,18	NM	NM	-20,1	5,3
16C	0,12	-21,5	17,4	NM	NM
17	0,18*	-24,1	5,9	-19,3	4,7

* = 0,12 % polymeru z příkladu 3 a 0,06 % běžného polymeru 94 LMA/6 SMA.



měřeným dle ASTM 5133, je gelační index, založený na bezrozměrné stupnici (typické hodnoty se pohybují od 3 do 100), který charakterizuje tendenci složeného oleje "gelovat" či "ztuhnout" v závislosti na profilu poklesu teploty za podmínek nízkých teplot. Nízké hodnoty gelačního indexu znamenají dobrou tekutost za nízkých teplot, přičemž cílové hodnoty jsou menší než asi 8 až 12 jednotek.

Tabulky 2, 5 a 6 uvádějí data řádkovací Brookfieldovy viskozity pro polymerní aditiva, připravená způsobem podle předkládaného vynálezu, ve srovnání s běžnými polymerními aditivami (polymery s jednoduchým složením nebo fyzikální směsí dvou různých polymerů s jednoduchým složením). Údaje v tabulkách jsou hodnoty úpravového poměru (hmotnostní procento polymerního aditiva ve složeném oleji), teploty odpovídající 30 Pa.s, a hodnoty gelačního indexu pro různé složené oleje. Nízké teploty odpovídající 30 Pa.s a nízké hodnoty gelačního indexu (pod 8 až 12 jednotek) představují žádoucí cílovou účinnost.

V tabulce 2 představují polymery 12C, resp. 13C běžný přípravek s jednoduchým složením (48 LMA/52 CEMA), resp. fyzikální směs dvou aditiv s jednoduchým složením [přičemž celkové průměrné složení je 50 LMA/(35 SMA + 15 CEMA)], kde oba jsou přímo srovnatelné s polymery č. 3, č. 9, č. 10 a č. 11 (majícími podobné celkové "průměrné" složení) podle předkládaného vynálezu pro provoz za nízkých teplot: tyto dvě skupiny polymerů působí v základních olejích A a B podobně s tím, že č. 3 vykazuje mírně zlepšený účinek ve srovnání s běžnými polymery v základním oleji A. Vyšší úpravové poměry (0,18 % a 0,36 %) pro polymery č. 3, č. 9, č. 10 a č. 11 vykazují úměrně zlepšený účinek ve srovnání s nižším úpravovým poměrem (0,06 %).

V tabulkách 5 a 6 je uvedeno srovnání běžného aditiva na bázi kopolymeru s jednoduchým složením (č. 14C) nebo běžných směsných složených aditiv (č. 15C a č. 16C) s polymerem č. 17, obsahujícím kopolymer s plynule proměnným složením podle předkládaného vynálezu. Polymer č. 17 dobře působí v obou variacích komerčních olejů C a D, kdežto běžné aditivum nebo aditivové směsi vykazují horší účinek v komerčních olejích C a D.

Níže je uveden seznam zkratk, používaných v kapitole Příklady provedení vynálezu a v tabulkách. Polymerní aditivové přípravky

jsou označeny relativními poměry použitých monomerů. Identifikační čísla příkladů polymerů (Příkl.č.), pokud po nich následuje písmeno "C", označují srovnávací příklady, které nejsou zahrnuty do rámce předkládaného vynálezu: příklady 1-11 a 17 představují kopolymery, připravené způsobem podle předkládaného vynálezu; příklady 12-16 představují běžné polymery či běžné polymerní směsi pro účely srovnání.

MMA = methylnmethakrylát

LMA = směs lauryl- a myristylmethakrylátu

IDMA = izodecylmethakrylát

DPMA = směs dodecyl- a pentadecylmethakrylátu

SMA = směs cetyl- a stearylmethakrylátu

CEMA = směs cetyl- a eikosylmethakrylátu

HPMA = hydroxylpropylmethakrylát

DDM = dodecylmerkaptan

SSI = index stříhové stability

NM = neměřeno

Tabulka 7 shrnuje proměnné veličiny (parametry), které byly nastavovány při přípravě kopolymerů podle předkládaného vynálezu. Celkové průměrné složení se vztahuje ke složení finálního kopolymeru, s ohledem na celkové množství monomerů X a Y použité během polymerizace. Pro ilustraci toho, jak široký je v rámci každého připraveného kopolymeru s plynule proměnným složením interval kopolymerů s jednoduchým složením, je uveden také rozsah obsahu monomeru X. Například polymery č. 9, č. 10 a č. 11 jsou všechno kopolymery s plynule proměnným složením s celkovým složením 50 X/50 Y, ale každý z nich byl vyroben za podstatně odlišných hodnot proměnných veličin v rámci způsobu podle předkládaného vynálezu. Tabulka 7A obsahuje data počátečních koncentrací monomerů X a Y v reaktoru a maximální diferenciál koncentrace monomerních složek X a Y během polymerizace. Běžný polymer č. 12C je zahrnut v tabulkách 7 a 7A pro ilustraci kontrastu v proměnných veličinách oproti polymerům č. 1-11. Například polymer č. 12C má maximální hodnotu $[X_i - X_T]$ nebo $[Y_i - Y_T]$ rovnou "nule", což značí kopolymer s jednoduchým složením, kdežto polymery č. 1-11 mají hodnoty $[X_i - X_T]$ nebo $[Y_i - Y_T]$ v rozmezí 10 až 100.

Tabulka 7. Parametry polymerizace: kopolymery s plynule proměnným složením

Příkl. č.	X_1	X_2	Y_1	Y_2	Celkové průměrné složení (X/Y)	Rozsah (X)
1	70	100	30	0	80/20	70 -> 90
2	90	60	10	40	80/20	90 -> 70
3	30	70	70	30	50/50	30 -> 70
4	55	85	45	15	70/30	55 -> 85
5	30	40	70	60		
	40(X_2)	50(X_3)	60(Y_2)	50(Y_3)		
	50(X_3)	60(X_4)	50(Y_2)	40(Y_4)	50/50	30 -> 70
	60(X_4)	70(X_5)	40(Y_2)	30(Y_5)		
6	30	35	70	65		
	35(X_2)	40(X_3)	65(Y_2)	60(Y_3)		
	40(X_3)	45(X_4)	60(Y_3)	55(Y_4)		
	45(X_4)	50(X_5)	55(Y_4)	50(Y_5)		
	50(X_5)	55(X_6)	50(Y_5)	45(Y_6)	50/50	30 -> 70
	55(X_6)	60(X_7)	45(Y_6)	40(Y_7)		
	60(X_7)	65(X_8)	40(Y_7)	35(Y_8)		
	65(X_8)	70(X_9)	35(Y_8)	30(Y_9)		
7	45	55	20	10	50/15	45 -> 55
8	80	96	20	4	86/14	80 -> 91
9	100	0	0	100	50/50	30 -> 70
10	0	100	100	0	50/50	0 -> 100
11	100	0	0	100	50/50	100 -> 0
12C	48	-	52	-	48/52	48 -> 48

V této tabulce X, resp. Y jsou LMA, resp. SMA, s výjimkou příkladu č. 7, kde X = IDMA a Y = MMA, příkladu č. 8, kde Y = MMA a příkladu č. 12, kde Y = CEMA

Tabulka 7A. Parametry polymerizace: kopolymery s plynule proměnným složením

Příkl. č.	X_i	Maximální $[X_i - X_T]$	Y_i	Maximální $[Y_i - Y_T]$
1	70	20	30	20
2	90	20	10	20
3	30	40	70	40
4	55	30	45	30
5	30	40	70	40
6	30	40	70	40
7	45	10	20	10
8	80	11	20	11
9	30	40	70	40
10	0	100	100	0
11	100	100	0	100
12C	48	0	52	0

Některá provedení vynálezu jsou podrobně popsána v následujících příkladech. Všechny poměry, díly a procenta (%) jsou vyjádřeny hmotnostně, pokud není uvedeno jinak, a všechny reagentie mají dobrou obchodní kvalitu, pokud není uvedeno jinak. Příklady 1 až 11 uvádějí informace pro přípravu polymerů způsobem podle předkládaného vynálezu a tabulky 1-6 obsahují data o účinnosti (výkonu) příslušných složených mazacích olejů, obsahujících polymery.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1: příprava snižovadla bodu tečení

Do reaktoru, vypláchnutého dusíkem, bylo vloženo 160 dílů polymerizačního oleje 100N (majícího bromové číslo rovné nebo menší než 12). Olej byl zahřát na žádanou polymerizační teplotu 120 °C. Byly připraveny dvě oddělené monomerní směsi: směs 1 obsahovala 574,36 dílů LMA (70 %), 248,7 dílů SMA (30 %) a 64 dílů polymerizačního oleje 100N a byla umístěna v míchané připouštěcí nádobě, která byla spojena s polymerizačním reaktorem pomocí přívodního potrubí. Směs 2 se skládala z 820,51 dílů LMA (100 %) a 64 dílů polymerizačního oleje 100N. Směs 2 byla čerpána do míchané připouštěcí nádoby, obsahující směs 1, přesně touž rychlostí, kterou byl obsah připouštěcí nádoby čerpán do reaktoru. Současně s tím, jak monomerní směsi byly čerpány do polymerizačního reaktoru a míchané připouštěcí nádoby, roztok terc.butylperoktoátového iniciátoru (20 % roztok v polymerizačním oleji 100 N) byl přidáván do reaktoru rychlostí, vypočtenou tak, aby se dosáhlo stupně polymerizace 200 (viz EP 561078, ibid.). Po 90 minutách byla veškerá monomerní směs 2 přečerpána do připouštěcí nádoby obsahující směs 1 a přivádění monomerů do reaktoru bylo ukončeno. Do reaktoru bylo přidáno přibližně 810 dílů monomerní směsi. Monomerní směs zbývající v připouštěcí nádobě (přibližně 90 LMA/10 SMA) byla uchována pro použití jako monomerní směs v oddělené polymerizaci (případně může být určitý díl zbývající monomerní směsi přidán do reaktoru, přičemž výsledný polymer by se skládal z přibližně 10-50 % kopolymeru s jednoduchým složením 90 LMA/10 SMA a přibližně 50-90 %

kopolymeru s plynule proměnným složením od 70 LMA/30 SMA do 90 LMA/10 SMA). V přidávání iniciátoru se pokračovalo po dalších 90 minut, kdy vypočtená konverze byla 97 % a celkové množství roztoku iniciátoru, který byl přidán, bylo 36,2 ml. Reakční roztok byl míchán ještě dalších 30 minut, načež bylo přidáno dalších 200 dílů polymerizačního oleje 100N a po dalších 30 minutách míchání byl roztok vypuštěn z reaktoru. Produkt obsahoval 60,6 % tuhého polymeru, což odpovídalo 96,6% konverzi monomerů na polymer. Složení vzniklého materiálu začínalo u 70 % LMA, 30 % SMA a končilo u 90 % LMA, 10 % SMA.

Příklad 2: příprava snižovadla bodu tečení 2

Roztok snižovadla bodu tečení byl připraven podobným způsobem jaký je popsán v příkladu 1, s výjimkou dále uvedených změn. Monomerní směs 1 obsahovala 738,46 dílů LMA (90 %), 82,9 dílů SMA (10 %) a 64 dílů polymerizačního oleje 100N. Směs 2 obsahovala 492,31 dílů LMA (60 %), 331,61 dílů SMA (40 %) a 64 dílů polymerizačního oleje 100N. Zbývající monomerní směs v připouštěcí nádobě (o složení přibližně 70 LMA/30 SMA) byla uchována pro použití jako monomerní směs v oddělené polymerizaci. Množství přidaného iniciátoru bylo 37,7 ml a vypočtená konverze na konci přidávání iniciátoru byla 97 %. Produkt obsahoval 60,1 % pevného polymeru, což představovalo 95,9% konverzi monomerů na polymer. Složení vzniklých materiálů začínalo u 90 % LMA, 10 % SMA a končilo u asi 70 % LMA, 30 % SMA.

Příklad 3: příprava snižovadla bodu tečení 3

Do reaktoru, vypláchnutého dusíkem, bylo vloženo 160 dílů polymerizačního oleje (majícího bromové číslo menší než 12). Olej byl zahřát na žádanou polymerizační teplotu 115 °C. Byly připraveny dvě oddělené monomerní směsi: směs 1 obsahovala 123,08 dílů LMA (30 %), 290,16 dílů SMA (70 %), 2,20 dílů DDM a 1,16 dílů roztoku terc.butylperoktoátu (50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu) a byla umístěna v míchané připouštěcí nádobě, která byla spojena s polymerizačním reaktorem pomocí přívodního potrubí. Směs 2 obsahovala 287,18 dílů LMA

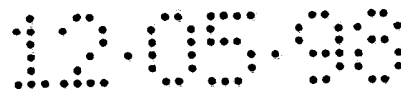
(70 %). 124,35 dílů SMA (30 %), 2,20 dílů DDM a 1,16 dílů roztoku terc.butylperoktoátu (50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu). Směs 2 byla čerpána do míchané připouštěcí nádoby obsahující směs 1 rychlostí, rovnou přesné polovině rychlosti, kterou byl obsah připouštěcí nádoby čerpán do reaktoru. Žádný další iniciátor nebyl do reaktoru přidáván. Úplné přidání monomerů si vyžádalo 90 min. Obsah reaktoru byl udržován při 115 °C dalších 30 min., po jejichž uplynutí byly v průběhu 60 min. přidány 2 díly roztoku terc.butylperoktoátu (50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu) v 80 dílech polymerizačního oleje 100N. Reakční roztok byl míchán dalších 30 min., po jejichž uplynutí bylo přidáno 219 dílů polymerizačního oleje 100N a po dalších 30 min. byl roztok vypuštěn z reaktoru. Produkt obsahoval 61,2 % pevného polymeru, což představovalo 98,8% konverzi monomerů na polymer. Složení vzniklého materiálu začínalo u 30 % LMA, 70 SMA a končilo u asi 70 % LMA, 30 % SMA. Polymer měl M_n roven 30 300.

Příklad 4: příprava snižovadla bodu tečení 4

Roztok snižovadla bodu tečení byl připraven podobným způsobem jaký je popsán v příkladu 3, s výjimkou dále uvedených změn. Monomerní směs 1 obsahovala 225,64 dílů LMA (55 %), 186,53 dílů SMA (45 %), 2,20 dílů DDM a 1,16 dílů roztoku terc.butylperoktoátu (50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu). Směs 2 obsahovala 348,72 dílů LMA (85 %), 62,18 dílů SMA (15 %), 2,20 dílů DDM, 1,16 dílů roztoku terc.butylperoktoátu (50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu) a 64 dílů polymerizačního oleje 100N. Produkt obsahoval 60,6 % pevného polymeru, což představovalo 97,9% konverzi monomerů na polymer. Složení vzniklého materiálu začínalo u 55 % LMA, 45 % SMA a končilo u asi 85 % LMA, 15 % SMA.

Příklad 5: příprava snižovadla bodu tečení 5

Bylo připraveno pět oddělených monomerních směsí: směs 1 obsahovala 30,77 dílů LMA (30 %), 72,74 dílů SMA (70 %), 0,3 dílů roztoku terc.butylperoktoátu (50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu) a 0,55 dílů DDM. Směs 2 obsahovala 41,03 dílů



LMA (40 %), 62,18 dílů SMA (60 %), 0,3 dílů roztoku terc.butylperoktoátu (50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu) a 0,55 dílů DDM. Směs 3 obsahovala 51,28 dílů LMA (50 %), 51,58 dílů SMA (50 %), 0,3 dílů roztoku terc.butylperoktoátu (50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu) a 0,55 dílů DDM. Směs 4 obsahovala 61,54 dílů LMA (60 %), 41,45 dílů SMA (40 %), 0,3 dílů roztoku terc.butylperoktoátu (50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu) a 0,55 dílů DDM. Směs 5 obsahovala 71,79 dílů LMA (70 %), 31,09 dílů SMA (30 %), 0,3 dílů roztoku terc.butylperoktoátu (50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu) a 0,55 dílů DDM. Směs 1 se 100 díly polymerizačního oleje 100N (majícího bromové číslo rovné nebo menší než 12) byla přidána do polymerizačního reaktoru, vypláchnutého dusíkem, a zahřáta na 115 °C. Obsah reaktoru byl při této teplotě udržován 10 min., načež byla rychle přidána směs 2. Obsah reaktoru byl udržován při teplotě 115 °C po dobu 15 min., načež následoval přídavek směsi 3, dalších 15 min. udržování, pak přídavek směsi 4, dalších 15 min. udržování, pak přídavek směsi 5, opět následovaný 15 min. udržování. Každý přídavek monomerní směsi si vyžádal asi 5 min. Po závěrečných 15 min. udržování bylo stálou rychlostí po dobu 50 min. přidáno 1,25 dílů roztoku terc.butylperoktoátu (50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu) v 50 dílech polymerizačního oleje 100N. Reakční roztok byl míchán 15 min., pak zředěn 135 díly polymerizačního oleje 100N a po dalších 15 min. míchání byl reakční roztok vypuštěn z reaktoru. Produkt obsahoval 60,1 % pevného polymeru, což představovalo 96,9% konverzi monomerů na polymer.

Příklad 6: příprava snižovadla bodu tečení 6

Bylo připraveno devět oddělených monomerních směsí: směs 1 obsahovala 17,1 dílů LMA (30 %), 40,3 dílů SMA (70 %), 0,17 dílů roztoku terc.butylperoktoátu (50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu) a 0,3 dílů DDM. Směs 2 obsahovala 19,94 dílů LMA (35 %), 37,42 dílů SMA (65 %), 0,17 dílů roztoku terc.butylperoktoátu (50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu) a 0,3 dílů DDM. Směs 3 obsahovala 22,79 dílů LMA (40 %), 34,55 dílů SMA (60 %), 0,17 dílů roztoku terc.butylperoktoátu

(50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu) a 0,3 dílů DDM. Směs 4 obsahovala 25,64 dílů LMA (45 %). 31,67 dílů SMA (55 %), 0,17 dílů roztoku terc.butylperoktoátu (50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu) a 0,3 dílů DDM. Směs 5 obsahovala 28,49 dílů LMA (50 %), 28,79 dílů SMA (50 %), 0,17 dílů roztoku terc.butylperoktoátu (50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu) a 0,3 dílů DDM. Směs 6 obsahovala 31,34 dílů LMA (55 %), 25,94 dílů SMA (45 %), 0,17 dílů roztoku terc.butylperoktoátu (50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu) a 0,3 dílů DDM. Směs 7 obsahovala 34,19 dílů LMA (60 %), 23,06 dílů SMA (40 %), 0,17 dílů roztoku terc.butylperoktoátu (50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu) a 0,3 dílů DDM. Směs 8 obsahovala 37,04 dílů LMA (65 %), 20,15 dílů SMA (35 %), 0,17 dílů roztoku terc.butylperoktoátu (50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu) a 0,3 dílů DDM. Směs 9 obsahovala 39,89 dílů LMA (70 %), 17,27 dílů SMA (30 %), 0,17 dílů roztoku terc.butylperoktoátu (50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu) a 0,3 dílů DDM. Směs 1 se 100 díly polymerizačního oleje (majícího bromové číslo rovné nebo menší než 12) byla přidána do polymerizačního reaktoru, vypláchnutého dusíkem, a zahřáta na 115 °C. Obsah reaktoru byl udržován při této teplotě 10 min. a pak byla rychle přidána směs 2. Obsah reaktoru byl udržován při 115 °C po dobu 15 min., načež následovalo přidání další z monomerních směsí (3 až 9), přičemž po každém přidání monomerní směsi následovalo 15 min. udržování. Přídavek každé monomerní směsi si vyžádal asi 5 min. Po závěrečných 15 min. udržování bylo stálou rychlostí během 50 min. přidáno 2,0 dílů roztoku terc.butylperoktoátu (50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu) v 50 dílech polymerizačního oleje 100N. Reakční roztok byl míchán 15 min., pak zředěn 135 díly polymerizačního oleje 100N a po dalších 15 min. míchání byl reakční roztok vypuštěn z reaktoru. Produkt obsahoval 60 % pevného polymeru, což představovalo 96,8% konverzi monomerů na polymer.

Příklad 7: příprava dispergačního činidla pro zlepšení viskozitního indexu

Do reaktoru, vypláchnutého dusíkem, bylo vloženo 176 dílů

polymerizačního oleje 100N (majícího bromové číslo menší než 12), 1,38 dílů 25% roztoku benzyl(hydrogenovaný tuk)dimethylamonium chloridu ve směsi butanolů a 0,1 dílů kumenhydroperoxidu. Olej byl zahřát na žádanou polymerizační teplotu 115 °C. Byly připraveny dvě oddělené monomerní směsi: směs 1 obsahovala 183,67 dílů IDMA (45 %), 126,32 dílů CEMA (30 %), 80 dílů MMA (20 %), 20 dílů HPMA (5 %) a 0,32 dílů kumenhydroperoxidu, a byla umístěna do míchané připouštěcí nádoby, která byla spojena s polymerizačním reaktorem pomocí přívodního potrubí. Směs 2 obsahovala 224,49 dílů IDMA (55 %), 126,32 dílů CEMA (30 %), 40 dílů MMA (10 %), 20 dílů HPMA (5 %) a 0,32 dílů kumenhydroperoxidu. Směs 2 byla čerpána do míchané připouštěcí nádoby, obsahující směs 1, rychlostí, rovnou přesné polovině rychlosti, kterou byl obsah připouštěcí nádoby čerpán do reaktoru. Přidání veškeré monomerní násady vyžadovalo 90 min. Obsah reaktoru byl udržován při 112 °C po dobu dalších 30 min., načež byl přidán roztok 0,22 dílů kumenhydroperoxidu v 6 dílech polymerizačního oleje 100N a poté 0,46 dílů 25% roztoku benzyl(hydrogenovaný tuk)dimethylamonium chloridu ve směsi butanolů v 6 dílech polymerizačního oleje 100N. O třicet minut později byla přidána druhá dávka dvojice iniciátorových roztoků, identická s dávkou popsanou v předchozí větě, a o dalších 30 min. později byla přidána třetí dávka dvojice iniciátorových roztoků, identická s předchozími dvěma. Reakční roztok byl míchán dalších 30 min., načež bylo přidáno 600 dílů polymerizačního oleje 100N a po dalších 30 min. míchání byl roztok vypuštěn z reaktoru. Produkt obsahoval 47,0 % pevného polymeru, což představovalo 96,1% konverzi monomerů na polymer. Celkové průměrné složení výsledného polymeru bylo 50 % IDMA / 30 % CEMA / 15 % MMA / 5 % HPMA. Hodnota SSI polymeru byla 41,3.

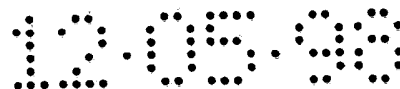
Příklad 8: příprava činidla pro zlepšení viskozitního indexu hydraulické kapaliny

Roztok polymerního činidla pro zlepšení VI byl připraven podobným způsobem, jako je popsáno v příkladu 1, s výjimkou dále uvedených změn. Polymerizační teplota byla 115 °C. Monomerní směs 1 obsahovala 664,62 dílů LMA (80 %), 152,23 dílů MMA (20 %)

a 64 dílů polymerizačního oleje 100N. Směs 2 obsahovala 787,69 dílů LMA (96 %), 32,5 dílů MMA (4 %) a 64 dílů polymerizačního oleje 100N. Přidání veškeré monomerní násady vyžadovalo celkem 93 min. Monomerní směs, zbývající v připouštěcí nádobě (o složení přibližně 90 LMA/10 MMA), byla uchována pro použití jako monomerní směs při oddělené polymerizaci. Přidávání iniciátoru vyžadovalo 93 min. Množství iniciátorové násady bylo 38,0 ml a vypočtená konverze na konci přidávání iniciátoru byla 97 %. Poté, co byl reakční roztok míchán dalších 30 min., bylo přidáno dalších 22,1 dílů polymerizačního oleje 100N, a po dalších 30 min. míchání byl reakční roztok vypuštěn z reaktoru. Produkt obsahoval 70,7 % pevného polymeru, což představovalo 96,8% konverzi monomerů na polymer. Složení vzniklého materiálu začínalo u 80 % LMA, 20 % MMA a končilo u asi 91 % LMA, 9 % MMA.

Příklad 9: příprava snižovadla bodu tečení

Do třílitrového reaktoru z nerezové oceli, vypláchnutého dusíkem, bylo vloženo 268,1 dílů polymerizačního oleje 100N (majícího bromové číslo menší než 12). Olej byl zahřát na žádanou polymerizační teplotu 120 °C. Byly připraveny dvě oddělené monomerní směsi: směs 1 obsahovala 1033,8 dílů LMA, 6,05 dílů DDM a 4,03 dílů roztoku terc.butylperoktoátu (50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu). Směs 2 obsahovala 1044,6 dílů SMA, 6,05 dílů DDM a 4,03 dílů roztoku terc.butylperoktoátu (50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu). Monomerní směsi 1 a 2 byly odděleně čerpány do třílitrového reaktoru takovými rychlostmi, že počáteční hmotnostní poměr směs 1/směs 2 byl 30/70, načež byly jednotlivé dávkovací rychlosti plynule měněny tak, že ke konci přidávání monomerů byl výsledný poměr směs 1/směs 2 roven 70/30 (celkem 90 min.). Během tohoto devadesátiminutového přidávání monomerních směsí 1 a 2 byla celková rychlost přidávání během prvních 20 minut postupně zvyšována, dalších 40 minut udržována konstantní a během dalších 30 minut postupně snižována na nulu. Obsah reaktoru byl pak ochlazen na 110 °C a při této teplotě udržován dalších 30 min., načež byl během 30 min. přidán roztok 6,05 dílů roztoku terc.butylperoktoátu (50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu).



Reakční roztok byl míchán dalších 30 min., pak ochlazen a vypuštěn z reaktoru. Spektroskopická analýza v blízké infračervené oblasti, provedená na konci intervalu, kdy byl systém udržován při vysoké teplotě, prokázala 97,1% konverzi monomeru na polymer. Roztok produktu obsahoval 79,1 % pevného polymeru (podle dialýzy), což odpovídalo 94,1% konverzi monomerů. Polymer měl hodnoty $M_w = 74\ 800$, $M_n = 19\ 500$ a index polydisperzity 3,84.

Příklad 10: příprava snižovadla bodu tečení 10

Polymer snižující bod tečení byl připraven podobným způsobem, jaký je popsán v příkladu 3, přičemž monomerní směs 1, nasazená na počátku do reaktoru, měla složení 100 % SMA / 0 % LMA, zatímco monomerní směs 2 (0 % SMA / 100 % LMA) byla během polymerizace plynule přidávána do reaktoru k monomerní směsi 1. Složení vzniklého materiálu začínalo u 100 % SMA a končilo u asi 100 % LMA.

Příklad 12 (srovnávací): běžný polymerizační způsob

Byla připravena monomerní směs, obsahující 1143,46 dílů CEMA (52 %), 1033,85 dílů LMA (48 %), 2,94 dílů roztoku terc.butylperoktoátu (50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu) a 12,60 dílů DDM. Šedesát procent této směsi, 1315,71 dílů, bylo napuštěno do reaktoru, vypláchnutém dusíkem. Reaktor byl zahřát na žádanou polymerizační teplotu 100 °C a zbytek monomerní směsi byl do reaktoru připuštěn stálou rychlostí během 60 minut. Po dokončení přidavku monomerů byl obsah reaktoru udržován při 110 °C po dalších 30 min., a pak bylo do reaktoru stálou rychlostí během 60 min. připuštěno 5,88 dílů roztoku terc.butylperoktoátu (50% roztok v nepáchnoucím lakovém benzínu), rozpuštěného v 312,2 dílech polymerizačního oleje 100N. Obsah reaktoru byl udržován 30 min. při 110 °C a pak zředěn 980 díly polymerizačního oleje 100N. Reakční roztok byl míchán dalších 30 min. a pak z reaktoru vypuštěn. Výsledný roztok obsahoval 60,2 % pevného polymeru, což představovalo 97,8% konverzi monomeru na polymer.

Příklad 13 (srovnávací): fyzikální směs dvou běžných polymerů

Způsobem, který je popsán v příkladu 12, byly připraveny dva polymery, které snižují bod tečení a které mají toto složení: 30 LMA/70 SMA a 70 LMA/30 CEMA. Přibližně stejné díly každého z obou polymerů pak byly spojeny za vzniku směsi 50/50. Pak byl vyhodnocen účinek této fyzikální směsi při nízkých teplotách. Celkové "průměrné" složení směsi bylo 50 LMA/50 (35 SMA + 15 CEMA).

Příklady 14-16 (srovnávací): běžné polymery

Jednotlivé polymery, snižující bod tečení, byly připraveny podobným způsobem, jaký byl popsán v příkladu 12, a pak byl vyhodnocen jejich účinek při nízkých teplotách, a to buď samostatně nebo ve směsích o různých poměrech.

č. 14 = kopolymer s jednoduchým složením 70 LMA/30 CEMA

č. 15 = kopolymer s jednoduchým složením 70 LMA/30 CEMA a kopolymer s jednoduchým složením 55 LMA/45 CEMA, smíchané v poměru 48/52. Celkové "průměrné" složení této směsi bylo 62 LMA/38 CEMA.

č. 16 = kopolymer s jednoduchým složením 85 LMA/15 CEMA a kopolymer s jednoduchým složením 55 LMA/45 CEMA, smíchané v poměru 50/50. Celkové "průměrné" složení této směsi bylo 70 LMA/30 CEMA.

Příklad 17: Směs polymeru s plynule proměnným složením a běžného polymeru

Polymerní roztok podle příkladu 3 byl spojen s roztokem kopolymeru s jednoduchým složením 94 LMA/6 SMA (připraveným podobným způsobem, jaký je popsán v příkladu 12) v hmotnostním poměru 65/35. Celkové "průměrné" složení této směsi bylo 65 LMA/35 SMA.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy kopolymerů s plynule proměnným složením v y z n a č u j í c í s e t í m, že

a) se vytvoří první reakční směs obsahující monomerní fázi, ve které je dva nebo více kopolymerizabilních monomerů přítomno v hmotnostním procentuálním poměru od X_1/Y_1 do Y_1/X_1 ;

b) se vytvoří jedna nebo více přidavných reakčních směsí obsahujících monomerní fázi, ve které je dva nebo více kopolymerizabilních monomerů přítomno v hmotnostním procentuálním poměru od X_n/Y_n do Y_n/X_n ;

c) se iniciuje radikálová adiční polymerizace postupným přidáváním první reakční směsi nebo směsi první reakční směsi s jednou či více přidavných reakčních směsí do reaktoru za polymerizačních podmínek;

d) se pokračuje v polymerizaci postupným přidáváním jedné či více přidavných reakčních směsí

I) do reaktoru nebo

II) do první reakční směsi, a to v bodě, který je umístěn před bodem, kde je první reakční směs přidávána do reaktoru; a

e) udržováním polymerizačních podmínek do té doby, než je alespoň 90 % dotyčných dvou nebo více kopolymerizabilních monomerů přeměněno na kopolymer.

Zde X_1 a Y_1 představují hmotnostní procenta jakýchkoliv dvou monomerů X a Y ze dvou či více kopolymerizabilních monomerů v první reakční směsi. X_n a Y_n představují hmotnostní procenta jakýchkoliv dvou monomerů ze dvou či více kopolymerizabilních monomerů v jedné či více přidavných reakčních směsí. X_1 , X_n , Y_1 a Y_n nabývají hodnot od nuly do 100 procent. n je přirozené číslo od 2 do 10, které odpovídá každé z jedné či více přidavných reakčních směsí, obsahujících příslušná hmotnostní procenta X_n a Y_n . Maximální hodnota n představuje celkový počet reakčních směsí, použitých v postupu.

Postupný přídavek jedné či více přidavných reakčních směsí v kroku d) se provádí tak, že alespoň jedna z absolutních hodnot $[X_i - X_T]$ nebo $[Y_i - Y_T]$ v reaktoru je nejméně 5 procent. X_i , X_T , Y_i a Y_T představují okamžitá hmotnostní procenta kterýchkoliv dvou

monomerů X a Y přidaných do reaktoru na počátku (X_i a Y_i) a po určité době polymerizace (X_T a Y_T).

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že krok d) je proveden tak, že absolutní hodnoty [$X_i - X_T$] nebo [$Y_i - Y_T$] jsou od 20 do 50 procent.

3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že krok d) je proveden tak, že během polymerizace jsou vytvořeny alespoň čtyři různé kopolymery s jednoduchým složením a žádný kopolymer s jednoduchým složením netvoří více než 50 hmotnostních procent kopolymeru s proměnným složením.

4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že krok d) je proveden tak, že žádný kopolymer s jednoduchým složením netvoří více než 20 hmotnostních procent kopolymeru s proměnným složením.

5. Kopolymer s plynule proměnným složením v y z n a č u j í c í s e t í m, že byl připraven podle nároku 1.

6. Kopolymer s proměnným složením podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že kopolymerizabilní monomery jsou vybrány z jednoho či více vinylaromatických monomerů, monomerů obsahujících dusíkatý kruh, α -olefinů, esterů vinylalkoholu, vinylhalogenidů, vinylnitrilů, derivátů kyseliny (meth)akrylové, derivátů kyseliny maleinové a derivátů kyseliny fumarové.

7. Kopolymer s proměnným složením podle nároku 6 v y z n a č u j í c í s e t í m, že jeden či více derivátů kyseliny (meth)akrylové je vybráno z methylmethakrylátu, butylmethakrylátu, izodecylmethakrylátu, lauryl-myristylmethakrylátu, dodecyl-pentadecylmethakrylátu, cetyl-eikosylmethakrylátu a cetyl-stearylmethakrylátu.

8. Kopolymer s proměnným složením podle nároku 5, obsahující alespoň čtyři různé kopolymery s jednoduchým složením a v y z n a č u j í c í s e t í m, že žádný kopolymer s jednoduchým složením netvoří více než 50 hmotnostních procent kopolymeru s proměnným složením.

9. Koncentrát pro použití v mazacích olejích, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se skládá z mazacího oleje a 30 až 70 hmotnostních procent kopolymeru s proměnným složením

podle nároku 7.

10. Přípravek mazacího oleje, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje mazací olej a 0,05 až 20 hmotnostních procent kopolymeru s proměnným složením podle nároku 7.

11. Způsob pro udržení tekutosti přípravků mazacího oleje za nízkých teplot, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se do mazacího oleje přidají 0,05 až 3 hmotnostní procenta kopolymeru s proměnným složením podle nároku 7.

12. Kopolymer s plynule proměnným složením, obsahující alespoň čtyři různé kopolymery s jednoduchým složením a v y z n a č u j í c í s e t í m, že žádný kopolymer s jednoduchým složením netvoří více než 50 hmotnostních procent kopolymeru s proměnným složením.

13. Kopolymer s plynule proměnným složením podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje kopolymery s jednoduchým složením, jejichž dvě nebo více monomerních jednotek je vybráno z methylmethakrylátu, butylmethakrylátu, izodecylmethakrylátu, lauryl-myristylmethakrylátu, dodecyl-pentadecylmethakrylátu, cetyl-eikosylmethakrylátu a cetyl-stearylmethakrylátu.

14. Kopolymer s plynule proměnným složením podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje 40 až 90 hmotnostních procent monomerních jednotek X, vybraných z izodecylmethakrylátu, lauryl-myristylmethakrylátu a dodecyl-pentadecylmethakrylátu, a 10 až 60 hmotnostních procent monomerních jednotek Y vybraných z cetyl-eikosylmethakrylátu a cetyl-stearylmethakrylátu, přičemž kopolymery s jednoduchým složením mají interval obsahu monomerních jednotek X nebo Y od 10 do 80 procent.