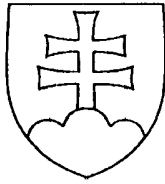


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU**

(21) Číslo dokumentu:

679-95

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 10 M 133/52,
C 10 M 149/06,
C 08 F 8/32,
C 08 F 210/16,
C 08 F 255/04,
C 10 N 30/02,
C 10 N 30/04

- (22) Dátum podania: 03.12.93
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 989 418
(32) Dátum priority: 11.12.92
(33) Krajina priority: US
(43) Dátum zverejnenia: 08.11.1995
(86) Číslo PCT: PCT/US93/11727, 03.12.93

(71) Prihlasovateľ: Exxon Chemical Patents Inc., Linden, NJ, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Chung David Yen-Lung, Edison, NJ, US;
Brice Paul, Abingdon, OX, GB;
Searis Steven James, Wantage, OX, GB;
Struglinski Mark Joseph, Bridgewater, NJ, US;
Gardiner John Brooke, Mountainside, NJ, US;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Zmesové etylén-alfa-olefinové kopolyméry ako viacfunkčné modifikátory viskozity vhodné na mazacie olejové kompozície**

(57) Anotácia:
Opísané sú viacfunkčné modifikátory viskozity, obsahujúce zmes derivatizovaných etylén-alfa-olefinových kopolymérov A a B. Uvedený A kopolymér obsahuje od 30 do 60 % hmotn. monomérových jednotiek odvodených od etylénu a uvedený B kopolymér obsahuje od 60 do 80 % hmotn. jednotiek odvodených od etylénu.

ZMESNÉ ETYLÉN-ALFA-OLEFÍNOVÉ KOPOLYMÉRY AKO VIACFUNKČNÉ MODIFIKÁTORY VISKOZITY VHODNÉ ^{NA} PRE MAZACIE OLEJOVÉ KOMPOZÍCIE

Oblasť techniky

Tento vynález sa týka viacfunkčných viskozitu modifikujúcich (MFVM) aditívov pre ropné oleje, hlavne mazacie oleje, ich funkcionalizovaných medziproduktov a spôsobov výroby obidvoch typov látok.

Doterajší stav techniky

Univerzálne mazacie oleje sú typicky označované dvoma číslami ako 10W30, 5W30 atď. Prvé číslo v tomto označení patrí maximu nízkej teploty (napr. -20 °C) pre požiadavku na viskozitu u univerzálneho oleja, merané typicky na simulátore roztáčania kľukou za studena (cold cranking simulator - CCS) za vysokých strihových rýchlostí, zatiaľ čo druhé číslo v označení univerzálneho oleja je spojené s viskozitnou požiadavkou pri vysokej teplote (napr. 100 °C). Každý jednotlivý univerzálny olej tak musí súčasne spĺňať ako viskozitné požiadavky pri nízkej, tak i pri vysokej teplote za tým účelom, aby vyhovel uvedenému označeniu univerzálneho oleja. Takéto požiadavky sú dané napr. SAE špecifikáciami. "Nízkou teplotou" - ako je tu tento výraz používaný - je mienená teplota typicky od asi -35 do asi -5 °C. "Vysokou teplotou" - ako je tu tento výraz použitý - je mienená teplota typicky aspoň asi 100 °C.

Požiadavka na viskozitu pri vysokej teplote, napr. pri 100 °C, je kladená preto, aby sa zabránilo prílišnému rednutiu oleja počas práce motora, čo by mohlo viesť k nadmernému opotrebovaniu a spotrebe oleja. Požiadavka na viskozitu pri maximálne nízkej teplote je kladená kvôli uľahčeniu štartovania motora v studenom počasí a kvôli uľahčeniu čerpatelnosti, t.j. studený olej by mal ľahšie tiecť do olejového čerpadla, inak by mohol motor byť

poškodený vďaka nedostatočnému mazaniu.

Viskozitná charakteristika mazacieho oleja je typicky vyjadrená neutrálnym číslom oleja (napr. S150N) s vyšším neutrálnym číslom spojeným s vyššou viskozitou pri danej teplote. V niektorých prípadoch môže osoba, formulujúca zmes olejov pokladať za užitočné zmiešať oleje dvoch rôznych neutrálnych čísel, a tým viskozít, kvôli dosiahnutiu oleja, majúceho viskozitu medziproduktu medzi viskozitou zložiek oleja. Neutrálne číselné označenie poskytuje odborníkovi, ktorý formuluje zmes, jednoduchú cestu na dosiahnutie požadovaného základného oleja s vopred stanovenou viskozitou. Na nešťastie, viac zmesí olejov s rôznymi viskozitnými charakteristikami zvyčajne neumožňuje tomuto pracovníkovi splniť požiadavky na viskozitu pri nízkej a vysokej teplote pre univerzálne oleje. Primárnym riešením pre takéhoto pracovníka pri dosiahnutí tohto cieľa je, že sa rozhodne pre aditívy bežne označované ako zlepšujúce viskozitný index (t.j. V. I. zlepšováč).

Monofunkčný V.I. zlepšovací prostriedok je zvyčajne v oleji rozpustný polymér s dlhým reťazcom. Multifunkčný VI zlepšovací prostriedok (MFVI alebo alternatívne MFVM) je v oleji rozpustný polymér, ktorý bol chemicky modifikovaný, napr. funkcionalizovaný a derivatizovaný pre modifikáciu dispergencie ako i viskozity. Veľká veľkosť polymérov MFVI umožňuje, aby výrazne zvyšovali kinematické viskozity základných olejov i pri nízkych koncentráciách. Avšak, pretože roztoky vysokých polymérov obsahujúcich MFVI sú neneutonské kvapaliny, majú sklon poskytovať nižšie viskozity ako sa očakáva v prostredí vysokého šmyku, spôsobeného usporiadaním polyméru v oblasti toku s vysokým šmykom. Následkom toho MFVI spôsobujú (t.j. zvyšujú) viskozity pri nízkych teplotách (t.j. CCS viskozity) základného oleja v menšom rozsahu ako viskozity pri vysokej teplote. V súlade s tým existujú obmedzené množstvá VI zlepšovacieho prostriedku, ktoré môže odborník formulujúci zloženie, použiť pre danú olejovú zmes za účelom splnenia požiadaviek na cieľový univerzálny olej.

Vyššie uvedené požiadavky na viskozitu univerzálneho oleja môžu preto byť pokladané za viac a viac antagonistické pri stále vyšších hladinách MFVI. Napríklad, ak sa použije veľké množstvo MFVI za účelom získania vysokej viskozity pri vysokej teplote, môže olej teraz prekračovať požiadavky pri nízkej teplote. V inom príklade môže byť osoba, formulujúca zloženie, schopná ľahšie splniť požiadavku pre 10W30 olej, ale nie 5W30 olej, s určitým aditívom a základným olejom (s balením aditívu - ad-pack). Za týchto podmienok môže osoba, formulujúca zloženie, sa pokúsiť znížiť viskozitu olejovej bázy tak, že zvýši podiel nízkoviskozitného oleja v zmesi kvôli kompenzácii zvýšenia nízkoteplotnej viskozity, vyvolaného VI zlepšovačom, za účelom splnenia požiadaviek na viskozitu pri nízkej a vysokej teplote. Avšak zvýšenie podielu nízkoviskozitných olejov v zmesi môže naopak viesť k novej skupine obmedzení, kladených na formulujúcu osobu, pretože základné oleje s nižšou viskozitou sú výrazne menej žiaduce v dieselových motoroch, ako ťažšie, viskóznejšie oleje.

Ďalšou komplikáciou formulátorového úsilia je vplyv, ktorý disperzantné aditívy môžu mať na charakteristiky viskozity univerzálnych olejov. Na rozdiel od MFVI je molekula disperzantu oveľa menšia. V dôsledku toho je disperzant oveľa menej citlivý na šmyk, čím prispieva viac k nízkoteplotnej CCS viskozite (vzťahujúc k jeho príspevku k vysokoteplotnej viskozite základného oleja) ako VI zlepšovacím prostriedkom. Navyše menšia molekula disperzantu prispieva oveľa menej k vysokoteplotnej viskozite základného oleja ako MFVI. Magnitúda zvýšenia nízkoteplotnej viskozity vyvolanej disperzantom tak môže presiahnuť zvýšenie v nízkoteplotnej viskozite vyvolanej VI zlepšovacím prostriedkom bez prínosu úmerne vyššieho zvýšenia vysokoteplotnej viskozity získanej pomocou MFVI. V dôsledku toho že disperzant spôsobujúci zvýšenie nízkoteplotnej viskozity zapríčiňuje, že sa nízkoteplotná viskozita oleja približuje hranici maxima nízkoteplotnej viskozity, je zavedenie dostatočného množstva MFVI účinného pri splnení požiadaviek na vysokoteplotnú viskozitu a ešte spĺňajúcim požiadavku na

nútený k núdzovému riešeniu, použitím vyšších podielov nízkoviskozitného oleja k tolerovaniu prídavku nevyhnutného množstva MFVI zlepšovacieho prostriedku bez prestúpenia hranice nízkoteplotnej viskozity.

V súlade s predloženým vynálezom sú poskytnuté MFVI, ktoré boli pokladané za vykazujúce také inherentné charakteristiky, že súčasne prispievajú menej k zvýšeniam nízkoteplotnej viskozity a viac k zvýšeniam vysokoteplotnej viskozity ako MFVI podľa známeho stavu techniky. Navyiac sa získajú výhody a ešte sa pritom zachovávajú získané zlepšenia v dispergovateľnosti dosiahnutej derivatizáciou. Toto umožňuje formulátorovi použitie priemerných vyšších neutrálnych čísel základných látok, čo by sa inak nemohlo uskutočniť pri zachovaní zlepšených vysoko- a nízkoteplotných vlastností.

Preto je základným cieľom tohto vynálezu poskytnutie funkcionalizovaných kopolymérov so zlepšenými vlastnosťami, ktoré sú použiteľné v zmesiach mazacích olejov ako viacfunkčné modifikátory viskozity.

US patent č. 3697429 popisuje zloženie mazacieho oleja, obsahujúceho zlepšovacie prostriedok viskozitného indexu, ktorým je v oleji rozpustná zmes polyméru obsahujúca prvý kopolymér etylénu a C₃ až C₁₈ olefínu, majúca etylénový obsah 50 až 95 mól. percent (40 až 83 hmotn. percent) a druhého kopolyméru etylénu v C₃ až C₁₈ alfa olefíne, majúceho obsah etylénu 5 až 80 mól. percent (3 až 70 hmotn. percent). Obsah etylénu v prvom kopolymére je aspoň 5 mol. % (4 % hmotn.) väčší ako obsah etylénu druhého kopolyméru. Pri miešaní kopolyméru s vysokým a nízkym obsahom etylénu sa pripraví modifikátor viskozity s výhodnými vlastnosťami. Nie je popísaná funkcionalizácia ani derivatizácia týchto polymérov.

EP-A-044506 popisuje viacfunkčné aditívum zlepšujúce viskozitný index obsahujúci terminálne nenasýtený etylén-alfa-olefínový polymér s číselnou priemernou molekulovou hmotnosťou od

asi nad 20 000 do asi 500 000, substituovaný mono- alebo dikarboxylovú kyselinu produkujúcimi skupinami. Substituované polyméry môžu tiež reagovať s nukleofilným činidlom ako je amín.

US patent č. 5068047 popisuje degradované etylénové kopolyméry určitého špecifického typu vhodné ako aditívy, zlepšujúce viskozitný index pre olejovité kompozície. Uvedené nedegradované kopolyméry majú úzku distribúciu molekulovej hmotnosti a sú charakteristické segmentovanými kopolymérovými reťazcami so zloženiami, ktoré sú intramolekulárne heterogénne a intermolekulárne homogénne.

US patent č. 4735736 popisuje očkované v oleji rozpustné uhľovodíkové polyméry, použiteľné ako zlepšovacie prostriedky viskozitného indexu, ako je kopolymér etylén - propylén s nenasýtenými kyslými materiálmi, ako je maleinanhydrid, výhodne očkovaním v pevnom stave v miesičovom stroji alebo extrudéri s nasledujúcou reakciou s polyamínom, výhodne primárnym terciárnym polyamínom.

US patent č. 4780228 popisuje ďalšie zlepšenie v očkovaní uhľovodíkových polymérov vo forme pevného polyméru v extrudéri alebo miesiči. Očkovanie karboxylovej kyseliny, napr. maleinanhydridu sa vykonáva za prítomnosti iniciátorov voľných radikálov a za prítomnosti činidla, ukončujúceho reťazec, o ktorom bolo zistené, že bráni zosieťovaniu polyméru alebo tvorbe nerozpustného gelu.

US patent č. 4517104 popisuje očkovanie kopolyméru etylén - propylén s maleinanhydridom a peroxidom v roztoku mazacieho oleja. Toto je nasledované prídavkom anhydridu alkenyljantárovej kyseliny, polyamínov a prípadne uzatváracieho činidla.

Súvisiaca prihláška U.S.S.N. 848817, podaná 11. decembra 1992 (por. č. E-296) popisuje reakciu vysoko a nízko etylénových kopolymérov a zmesí týchto látok s maleinanhydridom, peroxidom a amináciou v extrudéri.

US patent č. 4863623 popisuje očkovanie kopolyméru etylén - propylén s molekulovou hmotnosťou 5 000 až 500 000 s acylačným materiálom karboxylovej kyseliny a ďalšou derivatizáciou s aminoaromatickou polyamínovou zlúčeninou.

US patent č. 5073600 popisuje očkovanie kopolyméru etylén

- propylén s karboxylovými kyselinami, zatiaľ čo sa funkcionalizácia vykonáva v zariadení s vysokou mechanickou energiou za prítomnosti medzi 3 a 15 percentami hmotnostnými oleja a ďalšou funkcionalizáciou kopolyméru s amínom.

US patent č. 4839074 popisuje dvojzložkový zlepšovač toku mazacieho oleja, ktorý obsahuje C_{14} dialkylfumarátvinylacetátový interpolymér a druhú zložku, ktorá obsahuje interpolyméry dialkylfumarátov a vinylesterov, v ktorých sú fumaráty esterifikované zmesami C_6 až C_{20} alkoholov.

Podstata vynálezu

V jednom aspekte predloženého vynálezu je poskytnutá kompozícia, obsahujúca zmes zložky A : zložke B v hmotnostnom pomere od asi 2,3 : 1 do asi 0,18 : 1. Zložka A obsahuje etylén-alfa-olefinový kopolymér, majúci číselnú priemernú molekulovú hmotnosť od asi 20 000 do asi 100 000 a obsahujúcu od asi 40 do 60 percent hmotnostných monomérových jednotiek, odvodených od etylénu a od asi 70 do asi 40 hmotn. percent monomérových jednotiek odvodených od alfa-olefinu, funkcionalizovaných s mono- alebo dikarboxykyselinovým materiálom.

Zložka B obsahuje etylén-alfa-olefinový kopolymér, majúci číselnú priemernú molekulovú hmotnosť od asi 20 000 do asi 100 000 a obsahujúcu od asi 60 do asi 80 hmotnostných percent monomérových jednotiek odvodených od etylénu a od asi 40 do asi 20 % hmotn. monomérových jednotiek odvodených od alfa-olefinu, funkcionalizovaný s mono- alebo dikarboxykyselinovým materiálom.

V ďalšom aspekte predloženého vynálezu je poskytnutie MFVI, derivatizáciou vyššie uvedenej zmesi s nukleofilným amínom.

Etylénové kopolyméry

Kopolyméry použité na výrobenie zmesí podľa predloženého

vynálezu sú kopolyméry etylén-alfa-olefín, obsahujúce monomérové jednotky odvodené od etylénu a alfa-olefínov typicky C_3 až C_{28} , výhodne C_3 až C_{18} , najvýhodnejšie C_3 až C_8 alfa-olefínov.

Takéto polyméry majú, hoci to nie je podstatné, stupeň kryštalinity menší ako 25 % hmotn., stanovené pomocou röntgenových lúčov a diferenciálnej scanovacej kalorimetrie. Najviac sú preferované kopolyméry etylénu a propylénu.

Reprezentatívne príklady iných vhodných alfa-olefínov zahrňujú 1-butén, 1-pentén, 1-hexén, 1-heptén, 1-oktén, 1-nonén, 1-decén, atď.; tiež alfa-olefíny s rozvetveným reťazcom ako je 4-metyl-1-pentén, 4-metyl-1-hexén, 5-metyl-1-pentén, 4,4-dimetyl-1-pentén a 6-metyl-1-heptén a ich zmesi. V rozsahu "kopolyméru" sú zahrnuté ter- a tetra-kopolyméry.

V oleji rozpustné kopolyméry etylén-alfa-olefín použité v predloženom vynáleze budú mať priemernú číselnú molekulovú hmotnosť (M_n) typicky od asi 20 000 do asi 100 000, výhodne od asi 25 000 do asi 80000 a najvýhodnejšie od asi 25 000 do asi 50 000. Vhodné polyméry budú typicky mať úzku distribúciu molekulovej hmotnosti (MWD), ako je stanovené pomerom hmotnostnej priemernej molekulovej hmotnosti (M_w) k číselnej priemernej molekulovej hmotnosti (M_n). Polyméry, majúce M_w/M_n menší ako 10, výhodne menší ako 7 a výhodnejšie 4 alebo menší sú najviac žiaduce. Ako je tu použité (M_n) a (M_w) sú merané dobre známymi technikami osmometrie v parnej fáze (VPO), membránovej osmometrie a gelovej permeačnej chromatografie. Všeobecne, polyméry majúce úzky rozsah molekulovej hmotnosti môžu byť získané voľbou podmienok syntézy ako je voľba základného katalyzátora a kombinácia kokatalyzátora, prídavok vodíka počas syntézy atď. Spracovanie nasledujúce po syntéze, ako je extrúzia pri zvýšenej teplote a miesenie pri vysokom šmyku za zvýšenej teploty za prítomnosti peroxidov alebo vzduchu, tepelná degradácia, frakčné zrážanie z roztoku atď., môžu byť tiež použité na získanie úzkych rozsahov požadovaných molekulových hmotností a na rozrušenie polymérov s vyššími molekulovými hmotnosťami na vyššie popísané

molekulové hmotnosti.

Kopolyméry použité na výrobenie zmesí podľa predloženého vynálezu sa zásadne odlišujú svojim obsahom etylénu.

Zložka A je odvodená od polyméru s nízkym obsahom etylénových monomérových jednotiek a zložka B je odvodená od polyméru s vysokým obsahom etylénových monomérových jednotiek.

Špecifickejšie bude kopolymér s nízkym obsahom etylénu obsahovať typicky od asi 30 do asi 60, výhodne od asi 40 do asi 50 a najvýhodnejšie od asi 42 do asi 46 (napr. 44) hmotn. percent monomérových jednotiek odvodených od etylénu a typicky od asi 70 do asi 40, výhodne od asi 60 do asi 50 a najvýhodnejšie od asi 58 do asi 54 (napr. 56) hmotnostných percent monomérových jednotiek odvodených od alfa-olefinu.

Kopolymér s vysokým obsahom bude typicky obsahovať od asi 60 do asi 80, výhodne od asi 65 do asi 75 a najvýhodnejšie od asi 68 do asi 73 (napr. 70) % hmotnostných monomérových jednotiek odvodených od etylénu a typicky od asi 40 do asi 20, výhodne od asi 35 do asi 25 a najvhodnejšie od asi 32 do asi 27 (napr. 30) hmotn. % monomérových jednotiek odvodených od alfa-olefinu.

Vyššie uvedené obsahy etylénu sú zárukou podmienky, že obsah etylénu kopolymérov s vysokým a nízkym obsahom etylénu sa musia odlišovať aspoň o 5, výhodne aspoň o 10 a najvýhodnejšie aspoň o 15 % hmotnostných.

Veľa takýchto etylén-alfa-olefinových kopolymérov je dostupných obchodne a ich zloženie a metódy ich výroby sú v odbore dobre známe. Reprezentatívne príklady zahrňujú: MDV-90-9 vyrábaný firmou Exxon Chemical Company, kopolymér etylén - propylén, obsahujúci 70 hmot. % etylénu, ktorý je ďalej charakterizovaný Mooney viskozitou, ML, 1 + 4 @ 125 °C 18 a VISTALON\ 457 vyrábaný firmou Exxon Chemical Company, 44 % hmot. etylénu, etylén - propylénový kopolymér, ktorý je ďalej

charakterizovaný Mooney viskozitou, ML 1 + 4 @ 125 °C 28.

Kvôli zjednodušeniu sú tu zložky zmesi odvodené od kopolyméru s nízkym obsahom etylénu, ako sú popísané vyššie, označované ako zložka A a zložky zmesi odvodenej od kopolyméru s vysokým obsahom etylénu ako je popísané vyššie, ako zložka B.

Ako je uvedené vyššie, je predložený vynález vedený na zmesi zložiek A a B. Takéto zmesi budú typicky obsahovať hmotnostné pomery A : B od asi 2,3 : 1 do asi 0,18 : 1, výhodne od asi 1,2 : 1 do asi 0,25 : 1, a najvýhodnejšie od asi 0,8 : 1 do asi 0,33 : 1 (napr. 0,428 : 1).

Vyššie uvedené rozmedzia pre relatívne množstvo zložiek A a B sú tu označované ako "pomery v zmesi". Takéto pomery v zmesi sú tiež aplikovateľné zmesi, obsahujúce nefunkcionalizovaný polymér s vysokým a nízkym obsahom polyméru pri príprave pre funkcionalizáciu. Na prípravu MFVI podľa predloženého vynálezu sa alfa kopolyméry s vysokým a nízkym obsahom etylénu najprv funkcionalizujú a potom sa derivatizujú.

Funkcionalizované polyméry

Polyméry vyrobené v súlade s predloženým vynálezom môžu byť funkcionalizované. Funkcionalizovaním je myslené, že polymér je chemicky modifikovaný tak, aby mal aspoň jednu funkčnú skupinu prítomnú v jeho štruktúre, ktorá je schopná prejsť ďalšou chemickou reakciou (napr. derivatizáciou) s inými materiálmi.

Špecifickejšie - funkčná skupina bude, ak je to žiaduce, inkorporovaná do polyméru ako visiaca skupina z polymérového reťazca.

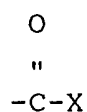
Funkčná skupina bude typicky polárna a môže obsahovať heteroatómy ako je O, S, N a/alebo halogén.

Výhodná funkcionalizačná reakcia sa vykoná reakciou polyméru

s funkčnou zlúčeninou, obsahujúcou funkčnú skupinu, adíciou voľného radikálu za použitia katalyzátora voľných radikálov.

Acylom funkcionalizovaný polymér

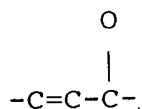
Najvýhodnejšia funkcionalizačná technika podľa predloženého vynálezu zahrňuje chemickú modifikáciu polyméru tak, aby mal chemické skupiny prítomné v jeho štruktúre, ktoré obsahujú aspoň jednu acylovú funkčnú skupinu, t.j.,



kde X je vodík, dusík, hydroxy, oxyhydrokarbyl (napr. ester), kyslík, skupina soli -OM, kde M je kov, napr. alkalický kov, kov alkalických zemín, prechodový kov, meď, zinok a podobne, alebo môžu byť dve acylové skupiny spojené cez (x) ako u anhydridov.

Z tejto širokej triedy zlúčeniny sú najpreferovanejšie acylové skupiny odvodené od mononenасыtených mono- alebo dikarboxylových kyselín a ich derivátov, napr. esterov a solí.

Špecifickejšie, polymér funkcionalizovaný mono- alebo dikarboxylovým kyselinovým materiálom, t.j. kyselinou, anhydridom, soľou alebo esterom kyseliny vhodným na použitie podľa vynálezu, zahrňuje reakčný produkt polyméru s mononenасыteným karboxylovým reaktantom, obsahujúcim aspoň jeden člen vybraný zo skupiny zahrňujúcej (i) mononenасыtenú C₄ až C₁₀ dikarboxylovú kyselinu, /s výhodou kde (a) sú karboxylové skupiny susediace (t.j. umiestnené na susediacich atónoch uhlíka) a (b) aspoň jeden, s výhodou obidva z uvedených susediacich atómov uhlíka sú časťou uvedeného mononenасыtenia/, (ii) deriváty (i) ako sú anhydridy alebo C₁ až C₅ alkoholové mono- alebo diestery (i), (iii) mononenасыtené C₃ až C₁₀ monokarboxylové kyseliny, kde dvojitá väzba uhlík - uhlík je konjugovaná allylicky ku karboxylovej skupiny, t. j. vzorca



a (iv) deriváty (iii), ako sú monoestery C_1 až C_5 alkoholu odvodené od (iii).

Vhodné nenasýtené kyselinové materiály, ktoré sú vhodné ako funkčné zlúčeniny, zahŕňujú kyselinu akrylovú, kyselinu krotónovú, kyselinu metakrylovú, kyselinu maleinovú, maleinanhydrid, kyselinu fumarovú, kyselinu itakonovú, itakonnanhydrid, kyselinu citrakovú, citrakový anhydrid, kyselinu mezakonovú, kyselinu glutakonovú, kyselinu chlórmaleinovú, akonitínovú kyselinu, krotónovú kyselinu, metylkrotónovú kyselinu, kyselinu sorbovú, kyselinu 3-hexénovú, kyselinu 10-decénovú, kyselinu 2-pentén-1,3,5-trikarboxylovú, kyselinu škoricovú a nižšie alkylestery (t.j. C_1 až C_4 alkyl) vyššie uvedených kyselín, napr. metylmaleát, etylfumarát, metylfumarát atď. Obzvlášť sú výhodné nenasýtené dikarboxylové kyseliny a ich deriváty, hlavne kyselina maleinová, kyselina fumarová a maleinanhydrid.

Ako už bolo uvedené, môžu byť dvojzložkové viacfunkčné modifikátory viskozity pripravené niekoľkými spôsobmi. Funkčné skupiny môžu byť očkované na každý z kopolymérov oddelene a potom funkcionalizované kopolyméry môžu byť mechanicky zmiešané vo vyššie uvedených pomeroch na zmes. Pri výhodnom spôsobe vyhotovenia vynálezu sa dva kopolyméry súčasne funkcionalizujú a miešajú súčasne vo vyššie uvedených pomeroch v zmesi zavedením do extrudéru, miesiča alebo reaktora.

Extrúdný proces je kontinuálny, zatiaľ čo miesiaci proces je vsádzkový. Obidva sa vykonávajú v tavenine polyméru, t.j. polymér sa roztaví pri vysokej teplote, vysokých šmykových podmienkach tohto zariadenia. Funkcionalizácia prebieha v podstate za neprítomnosti rozpúšťadla. Proces v reaktore je podobný procesu

vsádzkovému pri miesení, ale polymér je funkcionalizovaný, len čo je rozpustený v rozpúšťadle ako minerálny olej. Extrudérový a miesičový spôsob môžu poskytnúť účinne peroxidom alebo termooxidáciou indukovanú redukciu molekulovej hmotnosti kopolymérov, mala by byť žiaduca nižšia molekulová hmotnosť ako majú kopolyméry, ktoré sú dostupné.

Zmesi polymérov s vysokým a nízkym obsahom etylénu budú tvoriť biomodel distribúcie obsahu etylénu, ktorý nie je dosiahnuteľný spracovaním jediného polyméru, majúceho jediný priemerný obsah etylénu.

Funkcionalizácia očkovaním voľnými radikálmi

Voľnými radikálmi vyvolané očkovanie môže prebiehať v tavenine polyméru v extrudéri alebo miesiči alebo pri použití konvenčného vsádzkového reaktora s polymérom rozpusteným v rozpúšťadle, vhodne v minerálnom mazacom oleji.

Štiepenie voľnými radikálmi sa výhodne vykonáva za použitia iniciátorov voľných radikálov ako sú peroxidy, hydroperoxidy a azozlúčeniny a výhodné sú tie, ktoré majú teplotu varu vyššiu ako asi 100 °C a ktoré sa tepelne rozkladajú v rozmedzí štiepiacej teploty za poskytnutia voľných radikálov. Iniciátor sa všeobecne používa v hladine medzi asi 0,005 percentami a asi 1 percentom, vzťahujúc na celkovú hmotnosť polyméru.

Etylenicky nenasýtený karboxykyselinový materiál, výhodne maleinanhydrid, bude všeobecne použitý v množstve od asi 0,01 percenta do asi 10 percent, výhodne 0,1 až 2,0 percenta, vzťahujúc na hmotnosť kopolyméru. Uvedený karboxykyselinový materiál a iniciátor voľných radikálov sú všeobecne použité v rozmedzí 1,0 : 0,1 až 30 : 1, výhodne 3,0 : 1 až 6 : 1, vyjadrené v hmotnostných percentách.

Ak sa očkovanie kopolyméru vykonáva v rozpúšťadle v reaktore, vykoná sa iniciácia očkovania výhodne v inertnej

atmosfére, ako je atmosféra, ktorá sa získa prevrstveným dusíkom. I keď očkovanie môže byť vykonané za prítomnosti vzduchu, je tým výťažok požadovaného očkovaného polyméru všeobecne znížený v porovnaní so očkovaním pod inertnou atmosférou v podstate zbavenou kyslíka. Doba očkovania bude zvyčajne v rozmedzí od asi 0,1 do asi 12 hodín, výhodne od asi 0,5 do 6 hodín, výhodnejšie 0,5 až 3 hodiny.

V očkovačom procese sa zvyčajne roztok kopolyméru najprv zahreje na očkovačiu teplotu a potom sa uvedený nenasýtený karboxykyselinový materiál a iniciátor pridajú za miešania, i keď je možné ich pridať pred zahrievaním. Keď je reakcia kompletná, môže byť prebytok kyselinového materiálu odstránený prefúknutím inertným plynom, napr. zavedením dusíka.

Očkovanie sa výhodne vykonáva v minerálnom mazacom oleji, ktorý nemusí byť odstraňovaný po stupni očkovania, ale môže byť použitý ako rozpúšťadlo v následnej reakcii očkovaného polyméru s amínovým materiálom a ako rozpúšťadlo pre konečný produkt za vzniku koncentráta mazacieho aditíva. Olej, majúci pripojené, očkované karboxylové skupiny, môže byť prevedený, ak reaguje s amínovým materiálom, tiež na zodpovedajúce deriváty, ale takéto deriváty sú málo používané na zlepšenie účinnosti.

Popis funkcionalizácie v miesiči možno nájsť v US patente č. 4735736 a popis funkcionalizácie kopolymérov, rozpustených v rozpúšťadle ako je minerálny olej, v reaktore, môže byť nájdený v US patente č. 4517104, ktorých popisy sú tu zahrnuté kvôli úplnosti ako odkazy.

Naopak, reakcie vykonané v tavenine polyméru, hlavne v extrudéri, sú charakterizované maximálnymi rýchlosťami reakcie a minimalizovaným reaktorovým objemom (vďaka neprítomnosti riedidla, rozpúšťadla), neprítomnosťou vedľajších reakcií s rozpúšťadlom a minimalizáciou doby zdržania (vďaka neprítomnosti stupňov disolúcie a získania pred a po reakcii).

Metódy pre extrudérové očkovanie sú popísané v U.S.S.N. č. 989289, podanej 11. decembra 1992 (názov: Násobný reakčný proces v zariadení pre tavné spracovanie - č. spisu E-296), popis je tu uvedený ako odkaz.

Prípadné kyselinové zložky

Za účelom zabránenia alebo minimalizácie zosieťovania alebo gelovania štiepeného kopolyméru, hlavne ak je následne aminovaný amínmi, majúcimi viac ako jeden reaktívny primárny alebo sekundárny dusík, môže byť pridaná prípadne kyselinová funkcionalizovaná nízkomolekulárna hydrokarbylová zložka k funkcionalizovaným polymérom kvôli spomaleniu rastu molekulovej hmotnosti derivatizovaného polyméru. Takéto materiály sú tu označované ako "rastové regulátory".

Vhodné rastové regulátory zahrňujú: hydrokarbylom substituovaný anhydrid kyseliny jantárovej alebo kyseliny, majúcej 12 až 49 atómov uhlíka, výhodne 16 až 49 uhlíkov v uvedenej hydrokarbylovej skupine; monokarboxylovú kyselinu s dlhým reťazcom vzorca RCOOH, kde R je hydrokarbylová skupina s 50 až 400 atómami uhlíka a hydrokarbylom s dlhým reťazcom substituovaný anhydrid kyseliny jantárovej alebo kyseliny, majúcej 50 až 400 uhlíkov v uvedenej hydrokarbylovej skupine.

Najprv pre svoju ľahkú dostupnosť a nízke náklady hydrokarbylová časť, napr. alkenylovej skupiny, karboxylovej kyseliny alebo anhydridu je výhodne odvodená od polyméru C₂ až C₅ monoolefínu, kde uvedený polymér všeobecne má molekulovú hmotnosť asi 140 až 6 500, napr. 700 až asi 5 000, najvýhodnejšie 700 až 3 000. Obzvlášť výhodný je polyizobutylén s molekulovou hmotnosťou 950.

Derivatizované polyméry

Derivatizovaný polymér je ten, ktorý bol chemicky modifikovaný v účinnosti jednej alebo viac funkcií výrazne

zlepšeným spôsobom vzhľadom k nefunkcionalizovanému polyméru alebo funkcionalizovanému polyméru. Primárna nová funkcia, ktorá by mala byť udelená funkcionalizovaným polymérom podľa predloženého vynálezu je dispergencia v kompozíciách mazacích olejov.

Typicky sa derivatizácia dosiahne chemickou modifikáciou funkcionalizovaného polyméru.

Takéto derivatizujúce zlúčeniny typicky budú obsahovať jednu alebo viac skupín vybraných z aminosých, hydroxy, esterových, amidových, imidových, tio, tioamidových, oxazolínových alebo soľných skupín odvodených od reaktívneho kovu alebo reaktívnych kovových zlúčenín.

Derivatizované polyméry tak môžu obsahovať reakciu produktu vyššie uvedeného funkcionalizovaného polyméru s nukleofilným reaktantom, ktorý zahŕňa amíny, alkoholy, aminoalkoholové kovové reaktanty a ich zmesi, za vzniku v oleji v rozpustných soli, amidov, imidov, oxazolínov a esterov mono- a dikarboxylových kyselín, esterov alebo anhydridov.

Preferované vlastnosti, ktoré by mali byť udelené derivatizovanému polyméru, zahŕňujú modifikáciu viskozity (napr. najprv modifikáciu viskozity so sprievodnými sekundárnymi disperznými vlastnosťami).

Viacfunkčné modifikátory viskozity vykazujú pripojené vlastnosti disperzantu, ak je polymér, z ktorého sú odvodené, funkcionalizovaný a derivatizovaný skupinami, ktoré prispievajú k dispergantnosti ako je popísané vyššie.

Rôzne typy MFVI môžu byť vyrobené derivatizáciou funkcionalizovaného polyméru podľa predloženého vynálezu, ktoré sú vhodné na použitie v mazacích kompozíciách. Preferované typy zahŕňujú reakčné produkty funkcionalizovaného polyméru podľa predloženého vynálezu derivatizované s nukleofilnými činidlami

ako sú amínové zlúčeniny, napr. zlúčeniny, obsahujúce dusík, organické hydroxylzlúčeniny ako sú fenoly a alkoholy a/alebo bázické anorganické materiály.

Špecifickejšie, dusík alebo ester obsahujúce zlúčeniny vybrané zo skupiny zahrňujúcej v oleji rozpustné soli, amidy, imidy, oxazolíny a estery, alebo ich zmesi, polyméru podľa predloženého vynálezu, funkcionalizované mono- a dikarboxylovými kyselinami alebo anhydridmi alebo ich esterovými derivátmi.

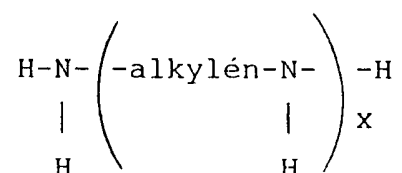
Aspoň jeden funkcionalizovaný polymér je zmiešaný s aspoň jedným aminorom, alkoholom, zahrňujúcim polyol, aminoalkohol atď. za vzniku MFVI aditívnych zložiek.

Derivatizovaný polymér z amínových zlúčenín.

Z rôznych amínov použiteľných v praktickom vyhotovení vynálezu má jeden typ amínu dve alebo viac primárnych amínových skupín, kde primárne amínové skupiny môžu byť nezreagované alebo kde jedna z amínových skupín môže byť vždy zreagovaná.

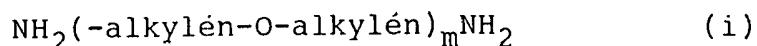
Obzvlášť preferované amínové zlúčeniny majú nasledujúce vzorce:

A) alkylénpolyamíny

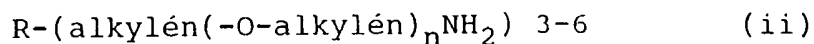


kde x je celé číslo od asi 1 do 10, výhodne asi 2 až 7 a alkylénový radikál je alkylénový reťazec s priamym alebo rozvetveným reťazcom, majúci 2 až 7, výhodne asi 2 až 4 atómy uhlíka;

B) polyoxyalkylénpolyamíny



kde m má hodnotu asi 3 až 70 a výhodne 10 až 35 a



kde n má hodnotu asi 1 až 40 s podmienkou, že súčet všetkých n je asi 3 až asi 70 a výhodne od asi 6 do asi 35 a R je polyvalentný nasýtený uhľovodíkový radikál s až desiatimi atómami uhlíka, majúci valenciu 3 až 6. Alkylénové skupiny ako vo vzorci i) tak ii) môžu byť priame alebo rozvetvené a obsahujú asi 2 až 7 a výhodne asi 2 až 4 atómy uhlíka.

Príklady alkylénpolyamínov vzorca (A) vyššie zahrňujú metylénamíny, etylénamíny, butylénamíny, propylénamíny, pentylénamíny, hexylénamíny, heptylénamíny, oktylénamíny, iné polymetylénimíny, cyklické a vyššie homológy týchto amínov ako sú piperazíny, amino-alkyl-substituované piperazíny atď. Tieto amíny zahrňujú napríklad etyléndiamín, dietyléntriámín, trietyléntetraamín, propyléndiamín, di(heptametylén)triámín, tripropyléntetraamín, tetraetylénpentamín, trimetyléndiamín, pentaetylénhexamín, di(tri-metylén)triámín, 2-heptyl-3-(2-amino-propyl)imidazolín, 4-metylimidazolín, 1,3-bis-(2-aminoetyl)imidazolín, pyrimidín, 1-(2-aminopropyl)-piperazín, 1,4-bis(2-aminoetyl) piperazín, N,N-dioktyletylénamín, N-oktyl-N'-metyletyléndiamín, 2-metyl-1-(2-aminobutyl)piperazín atď. Etylénamíny, ktoré sú obzvlášť vhodné, sú napríklad popísané v Encyclopedia od Chemical Technology v kapitole "Ethylen Amines" (Kirk a Othmer), zv. 5, str. 898 - 905; Interscience Publishers, New York (1950).

Polyoxyalkylénpolyamíny vzorca (b) vyššie, výhodne polyoxyalkyléndiamín a polyoxyalkyléntriámíny, môžu mať priemerné molekulové hmotnosti v rozmedzí od asi 200 do asi 4 000 a výhodne od asi 400 do asi 2 000. Preferované polyoxyalkylénpolyamíny zahrňujú polyoxyetylén a polyoxypropyléndiamíny a polyoxypropyléntriámíny, majúce priemernú molekulovú hmotnosť

v rozmedzí od asi 200 do 2 000. Polyoxyalkylénpolyamíny sú komerčne dostupné a môžu byť získané, napríklad, od Jefferson Chemical Company, Inc. pod ochranným označením "Jeffamines D-230, D-400, D-1000, D-2000, T-403" atď.

Reaktívne zlúčeniny, ktoré môžu byť použité na reakciu s funkcionalizovaným polymérom, budú, samozrejme, závisieť od charakteru očkovaných funkčných zlúčenín. V prípade preferovanej očkovanej funkčnej zlúčeniny, maleinanhydridu, sú vhodné tie, ktoré budú výhodne reagovať s anhydridovou funkciou. Tieto zahrňujú alkoholy, tioalkoholy a amíny. Preferované sú amíny. Primárne amíny sú viac preferované, pretože stabilita imidových produktov je žiaduca. Najpreferovanejšími sú primárne amíny, RNH_2 , v ktorých R skupina obsahuje funkcie, ktoré sú žiaduce, aby boli v konečnom produkte. Hoci takéto produkty obsahujú dve funkcie, imidová funkcia vytvorená reakciou primárneho amínu je relatívne inertná a slúži ako stabilné spojenie medzi funkciou v skupine R a polymérovým reťazcom.

Funkcie, ktoré sú žiaduce na zahrnutie v produkte cez ich obsah v R skupine primárneho amínu, RNH_2 , budú závisieť od aplikácie, pre ktorú je produkt zamýšľaný. V nasledujúcich príkladoch je ilustrovaná aplikácia produktu ako viacfunkčného modifikátora viskozity. V tejto aplikácii je žiaduce, keď R skupina primárneho amínu RNH_2 obsahuje funkciu terciárneho amínu.

Príklady vhodných primárnych amínov, RNH_2 , v ktorých skupina R obsahuje funkciu terciárneho amínu, zahrňujú:

N,N-dimetyletyléndiamín
N,N-dietyletyléndiamín
N,N-dimetyl-1,3-propándiamín
N,N-dietyl-1,3-propándiamín
4-aminomorfolín
4-(aminometyl)pyridín
4-(2-aminoetyl)morfolín

4-(3-aminopropyl)morfolín.

Príklady vhodných primárnych amínov, RNH_2 , v ktorých skupina R obsahuje sekundárnu amínovú funkciu, zahrňujú:

N-metyletyléndiamín
N-etyletyléndiamín
N-fenyletyléndiamín
N-metyl-1,3-propándiamín
N-fenyl-1,2-fenyléndiamín
N-fenyl-1,4-fenyléndiamín,
1-(2-aminoetyl)piperazín,
4-(aminometyl)piperidín.

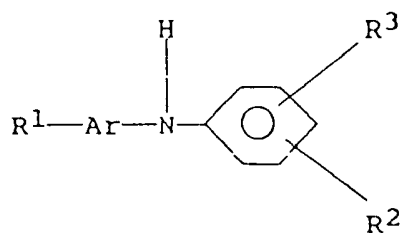
Príklady vhodných primárnych amínov, RNH_2 , v ktorých R skupina obsahuje alkoholovú funkciu, zahrňujú:

etanolamín,
2-amino-1-propanol,
3-amino-1-propanol,
2-amino-1-butanol,
2-aminobenzylalkohol.

Preferované reaktívne zlúčeniny pre reakciu so očkovaným maleinanhydridom v praktickom vyhotovení tohto vynálezu sú 4-(3-aminopropyl)morfolín a 1-(2-aminoetyl)-piperazín.

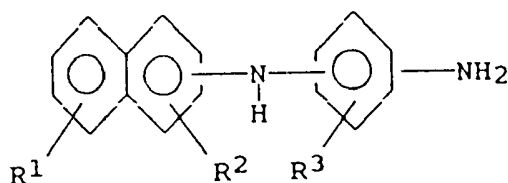
Ešte ďalšie amíny použiteľné v praktickom vyhotovení tohto vynálezu zahrňujú amino-aromatické polyamínové zlúčeniny zo skupiny, zahrňujúcej:

a) N-arylfenyléndiamíny vzorca



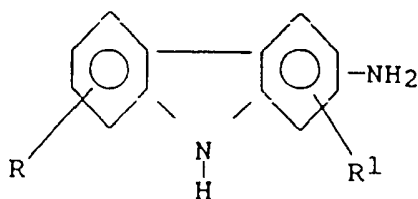
kde Ar je aromatický a R^1 je vodík, -NH-aryl, -NH-arylalkyl, priamy alebo rozvetvený radikál, majúci od 4 do 24 atómov uhlíka, ktorým môže byť alkyl, alkenyl, alkoxy, aralkyl, alkaryl, hydroxyalkyl alebo aminoalkyl,

R^2 je NH_2 , $-(NH(CH_2)_n-)_m$, $CH_2-(CH_2)_n-NH_2$, -aryl- NH_2 , kde n a m má hodnotu od 1 do 10 a R^3 je vodík, alkyl, alkenyl, alkoxy, aralkyl, alkaryl majúci od 4 do 24 atómov uhlíka, alebo vzorca



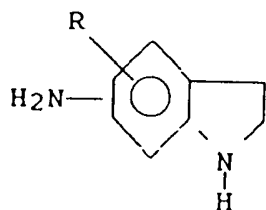
kde R^1 , R^2 a R^3 sú vodík alebo lineárny alebo rozvetvený uhľovodíkový radikál, obsahujúci 1 až 10 atómov uhlíka, ktorým môže byť alkyl, alkenyl, alkoxy, alkaryl, aralkyl, hydroxyalkyl alebo aminoalkyl,

b) aminokarbazol vzorca



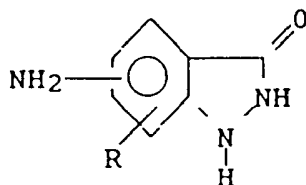
ke R a R^1 predstavujú vodík alebo alkyl, alkenyl alebo alkoxy, majúci 1 až 14 atómov uhlíka,

c) aminoindol vzorca



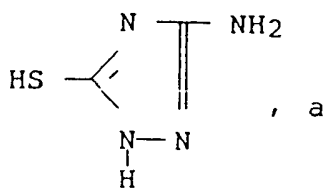
kde R predstavuje vodík alebo alkylový radikál, majúci od 1 do 14 atómov uhlíka,

d) aminoindazolinon vzorca

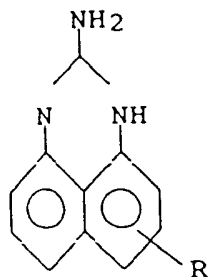


kde R je vodík alebo alkylový radikál, majúci 1 až 14 atómov uhlíka,

e) aminomerkaptotriazol vzorca



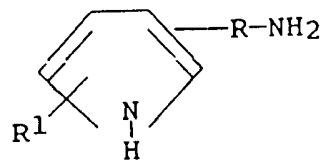
f) aminoperimidín vzorca



kde R predstavuje vodík, alebo alkyl, alebo alkoxylový radikál majúci 1 až 14 atómov uhlíka .

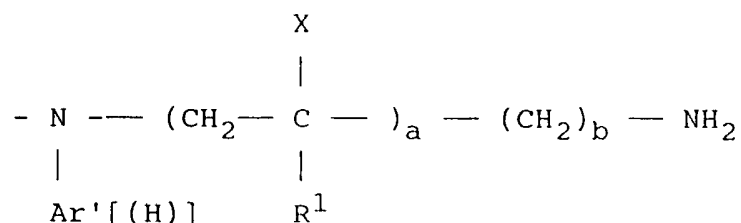
Obzvlášť výhodné N-arylfenyléndiamíny sú N-fenylfenyléndiamín, napríklad N-fenyl-1,4-fenyléndiamín, N-fenyl-1,3-fenyléndiamín , N-fenyl-1,2 -fenyléndiamín, N-naftyl-fenyléndiamín, N-fenyl-naftaléndiamín, a N-aminopropyl-N-fenylfenyléndiamín.

Iným vhodným aminorom je aminotiazol zo skupiny pozostávajúcej z aminotiazolu, aminobenzotiazolu, aminobenzotiadiazolu a aminoalkyltiazolu a tiež aminopyrol vzorca



kde R je dvojväzbový alkylénový radikál, majúci 2 - 6 atómov uhlíka a R¹ je vodík alebo alkylový radikál, majúci 1 až 14 atómov uhlíka.

Iné vhodné aminy zahrňujú fenotiazín a fenotiazínové deriváty, hlavne 10-aminopropylfenotiazín, amino-3-propylaminofenotiazín, N-aminopropyl-2-naftyl-amin a N-aminopropyl-difenylamin a aminy všeobecného vzorca



kde Ar a Ar' sú spolu spojené za tvorby heterocyclickej štruktúry s dusíkom, ku ktorému sú pripojené,

R_1 je atóm vodíka, C_1-C_{18} lineárny alebo rozvetvený alkylový radikál alebo aromatický radikál,

X je atóm vodíka, halogén, OH alebo NH_2 skupina,

a a b sú celé čísla,

a je medzi 0 a 5,

b je medzi 0 a 6 a súčet $a + b \geq 1$.

Derivatizačný proces

Ako bolo uvedené prv, funkcionalizácia môže byť vedená oddelene na polyméroch s vysokým a nízkym obsahom etylénu alebo polyméry s vysokým a nízkym obsahom etylénu môžu byť zmiešané vo vyššie uvedených pomeroch zmesi a potom byť funkcionalizované.

Ak sa použije druhý z uvedených prípadov, vykonáva sa derivatizácia v zmesi.

Ak sa použije prvý prípad (oddelená funkcionalizácia), je tu ďalšia možnosť oddelenej derivatizácie a zmiešania konečných derivatizovaných produktov alebo zmiešanie oddelene funkcionalizovaných kopolymérov a súčasná derivatizácia zmesi.

Funkcionalizovaný etylén-alfa-olefínový kopolymér môže byť derivatizovaný s aminom v tavenine alebo v roztoku. Derivatizácie v tavenine môžu byť vykonané naopak v extrudéri alebo miesiči.

Ak sa aminácia vykonáva v extrudéri alebo miesiči, sú podmienky v podstate rovnaké ako v stupni funkcionalizácie. Stupeň stripovania môže byť vykonaný pred amináciou kvôli odstráneniu nežiaducich vedľajších produktov stupňa očkovania, ktorý môže viesť k nežiaducim vedľajším produktom ako následok aminácie.

Ak sa aminácia vykonáva v reaktore, rozpustí sa funkcionalizovaný polymér v roztoku (napr. v oleji) v množstve typicky od asi 5 do 30, výhodne 10 až 20 hmotn. percent, vzťahujúc na hmotnosť roztoku.

V súlade s tým sa funkcionalizovaný polymér predhreje na teplotu od asi 100 °C do 250 °C, výhodne od 170 do 230 °C, pridá sa uvedený amín a prípadne regulátor rastu a teplota sa udržiava od asi 1 do 10 hodín, zvyčajne asi 2 až asi 6 hodín.

Prípadné použitie zakončovacieho činidla

Bolo zistené, že mnohé z týchto viacfunkčných modifikátorov viskozity, ktoré obsahujú nezreagované primárne alebo sekundárne amíny, môžu podliehať zvýšeniu molekulovej hmotnosti, ktoré je manifestované gelovaním produktu alebo rastom viskozity výsledných koncentrátov v oleji. Z tohto dôvodu bolo pokladané za vhodné ďalšie spracovanie alebo zakončenie týchto produktov C₁₂ až asi C₁₆ hydrokarbylom disubstituovanou dikarboxylovou kyselinou alebo anhydridom na stabilizáciu molekulovej hmotnosti.

Koncentráty viacfunkčných modifikátorov viskozity a kompozícia mazacích olejov

Malé množstvá, napr. 0,001 až 50 % hmotn., výhodne 0,005 až 25 % hmotn. vzťahujúc na hmotnosť celkovej kompozície, funkcionalizovanej zmesi alebo derivatizovanej zmesi vyrobené v súlade s predloženým vynálezom, môže byť inkorporované do hlavného množstva olejovitého materiálu, ako je mazací olej alebo uhľovodíkové palivo, v závislosti od toho, kde sa vytvárajú konečné produkty alebo aditívne koncentráty. Ak sa použije v kompozíciách mazací olej, napr. olej na mazanie automobilových alebo dieselových motorov, je derivatizovaná zmes prítomná v koncentráciách zvyčajne v rozsahu od asi 0,01 do 10 % hmotn., napr. 0,1 až 6,0 % hmotn., výhodne 0,25 až 3,0 % hmotn., celkovej kompozície.

Vyššie uvedené olejové kompozície môžu obsahovať ďalšie bežné aditívy ako sú farbivá, zlepšovacie prostriedky toku mazacieho oleja (LOFI), protioterové činidlá, antioxidanty, iné zlepšovacie prostriedky viskozitného indexu, disperzanty atď.

Ako bolo diskutované prv, derivatizované zmesi podľa vynálezu môžu byť použité v koncentrovanej forme, napr. od asi 5 % hmotn. až do asi 50 % hmotn., výhodne 7 až 25 % hmotn., v oleji, napr. v minerálnom mazacom oleji, kvôli ľahkému zaobchádzaniu a môžu byť pripravené v tejto forme vykonaním reakcie podľa vynálezu v oleji ako bolo diskutované prv. Ak sa produkt podľa vynálezu vyrobí v tavenine v extrudéri alebo miesiči, potom by mohol byť produkt peletizovaný a potom pelety následne rozpustené za vzniku koncentrátu alebo rozpustené priamo do kompozície mazacieho oleja.

Zlepšovacie prostriedky toku mazacieho oleja (LOFI)

Kvôli zvýšeniu účinnosti pri nízkej teplote mazacieho prípravku vyrobeného z modifikátorov viskozity podľa predloženého vynálezu, môže byť zlepšovací prostriedok toku mazacieho oleja (LOFI) pridaný ku koncentrátu modifikátora viskozity alebo priamo k formulovanému mazaciemu oleju.

Tieto zlepšovacie prostriedky toku mazacieho oleja znižujú teplotu, pri ktorej bude kvapalina tiecť alebo môže byť nalievaná. Reprezentatívne LOFI zahrňujú C_6 - C_{18} dialkylfumarát - vinylacetátové kopolyméry.

Výhodný zlepšovací prostriedok toku mazacieho oleja je popísaný v US patente č. 4839074, ktorý je tu zahrnutý ako odkaz.

Prípadná disperzantná zložka

Bolo zistené, že derivatizovaná zmes podľa vynálezu môže prechádzať ďalším zvýšením molekulovej hmotnosti, zosieťovania alebo gelovania ako za neprítomnosti oleja, tak za prítomnosti oleja, napr. v koncentrácii. Bolo zistené, že prídavok bezpopolnatého dispergovadla môže inhibovať tento problém. Vhodné bezpopolnaté dispergovadlá sú popísané v US patente č. 5102566, ktorého popis je tu citovaný kvôli úplnosti ako odkaz. Množstvo

0,01 % hmotn. až 50 % hmotnostných vzťahujúc na hmotnosť kopolyméru alebo 0,01 % hmotn. až 5 % hmotn. vzťahujúc na hmotnosť kopolymérového koncentrátu, je účinné. Vhodné dispergovadlá zahrňujú alkenyl - sukcinimidy s vysokou molekulovou hmotnosťou, napr. reakčný produkt v oleji rozpusteného polyizobutylén sukcinanhydridu s etylénamínmi ako je tetraetylénpentamín a boritanové soli týchto látok. Vhodné polymérové molekulové hmotnosti dispergantu môžu byť v rozmedzí od 700 do asi 3 000, výhodne 900 až 2 500. Výhodné dispergovadlo je boritanový alkenyl - sukcinimid s molekulovou hmotnosťou 950.

Formy produktu

Ďalšou výhodou predloženého procesu je, že umožňuje prípravu peletizovaných viacfunkčných viskozitných modifikátorov pre mazacie oleje. Väčšina viacfunkčných modifikátorov viskozity sa pripravuje v olejových roztokoch a sú dostupné a transportované ako také. Toto výrazne zvyšuje náklady na dopravu takýchto materiálov. Navyiac je vyžadované intenzívne miesenie na to, aby počiatočný polymérový reťazec prešiel do roztoku. Pelety produkované podľa vynálezu môžu byť ľahko premiestňované sypaním a nevyžadujú olejový roztok. Pelety sa tiež rozpúšťajú v mazacom oleji podstatne ľahšie, čo vyžaduje menej miešania ako v súčasných miesiacich procesoch. Ďalší aspekt tohto vynálezu je poprášenie kopolymérových peliet materiálmi, ktoré bránia peletám, aby sa zlepili. Poprašovacie činidlá zahrňujú kopolymér etylén - vinylacetát a stearát vápenatý.

Ako už bolo uvedené, vyššie uvedené olejové kompozície môžu prípadne obsahovať ďalšie konvenčné aditívy ako je depresant bodu prchania, protieterové činidlá, antioxidanty, iné zlepšovacie prostriedky viskozitného indexu, dispergovadlá, inhibítory korózie, protipenivé činidlá, detergenty, antikoročné prísady, modifikátory trenia a podobne.

Ak kompozície obsahujú tieto zvyčajné aditívy, sú tieto typicky vmiešavané do základného oleja v množstvách, ktoré sú

účinné na poskytnutie ich normálnej funkcie. Reprezentatívne účinné množstvá takýchto aditívov sú ilustrované nasledovne:

Aditívy	hmot. % a.i. (široký)	hmotn. % a.i. preferovaný
Modifikátor viskozity	.01 - 12	.01 - 4
Inhibitor korózie	0.01- 5	0.01 - 1.5
Inhibitor oxidácie	0.01- 5	.01 - 1.5
Dispergant	0.1 - 20	0.1 - 10
Depresant bodu prchania	0.01- 5	.01 - 1.5
Protipenivé činidlá	0.001- 3	.001 - 0.10
Protioterové činidlá	0.001- 5	.001 - 2.0
Modifikátory trenia	0.01- 5	.01 - 1.5
Detergenty/antikorózne prísady	.01- 10	.01 - 3
Základný minerálny olej	zvyšok	zvyšok

Všetky uvedené hmotnostné percentá tu vyjadrené sa vzťahujú na účinnú zložku (a.i.) - obsah v aditíve a/alebo celkovú hmotnosť akéhokoľvek balenia aditívu, alebo formuláciu, ktorá bude súčtom hmotnosti a.i. každého aditívu plus hmotnosti celkového oleja alebo riedidla.

Derivatizovaná zmes podľa vynálezu nachádza svoje primárne použitie v kompozíciách mazacích olejov, ktoré využívajú tieto kopolyméry, ktoré sú v nich rozpustené alebo dispergované.

Aditívy podľa predloženého vynálezu môžu tak tiež byť vhodne inkorporované do syntetických základných olejov.

I keď každé účinné množstvo, t.j. dispergenciu alebo viskozitný index zlepšujúce - dispergantne účinné množstvo, aditívu podľa vynálezu môžu byť inkorporované do plne formulovanej kompozície mazacieho oleja, bude takéto účinné množstvo to, ktoré bude schopné poskytnúť uvedenú mazaciu olejovú kompozíciu s množstvom aditívu typicky od asi 0,01 do asi 10, výhodne 0,1 až 6,0 a výhodnejšie od 0,25 do 3,0 % hmotn., vzťahujúc na hmotnosť uvedenej kompozície.

V prípade každej zásobnej látky, napr. mazacieho oleja,

ktorý môže byť zlepšený technikou podľa vynálezu, bude zistené, že tu existuje charakteristický model hmotnostných percent etylénu, pri ktorých účinnosť pri nízkej teplote, napr. tuhnutie a výsledky v testoch s pomalým chladením ako je miniotáčkový viskozimeter (MRV TP-1) je na maxime. Podobne je tu charakteristický model hmotnostných percent obsahu etylénu, pri ktorom je účinnosť pri nízkej teplote, podľa merania testom natáčania kľukou za studena (CCS) na maxime. Viacfunkčné modifikátory viskozity podľa predloženého vynálezu môžu byť použité samotné v mazacích kompozíciách alebo môžu byť použité v kombinácii s inými nefunkcionalizovanými modifikátormi viskozity kvôli dosiahnutiu najlepšej účinnosti pri nízkej teplote. Príklady, ktoré nasledujú, ukazujú ako najlepšie zlepšenie účinnosti pri nízkej teplote, tak zlepšenie oproti známemu stavu techniky.

Popis obrázkov na pripojených výkresoch

Pripojené obrázky sú mienené iba ako ilustratívne, na znázornenie účinnosti dosiahnutej podľa predloženého vynálezu:

- Obr. 1 ilustruje viacfunkčné modifikátory viskozity vmiešané do 10W40 plne formulovaných olejov a ich účinnosť v teste simulujúcom natáčanie kľukou za studena (pri konštantnom pomere základnej látky)
- Obr. 2 ilustruje viacfunkčný modifikátor viskozity v 10W40 plne formulovaných olejoch, spĺňajúci cieľ olejovej kinematickej viskozity
- Obr. 3 ilustruje viacfunkčné modifikátory viskozity vmiešané do rôznych 10W40 plne formulovaných olejov a priemernú účinnosť olejov v bode prchania a testu miniotáčkovej viskozity.
- Obr. 4 ilustruje stabilitu pri skladovaní koncentrátov viacfunkčných modifikátorov viskozity merané periodicky pomocou kinematickej viskozity.

Príklady vyhotovenia vynálezu

Nasledujúce príklady I a II ilustrujú výhodné vyhotovenie predloženého vynálezu, v ktorom sa vykonáva očkovanie vysokoetylénového, etylén-propylén kopolyméru a nízkoetylénového, etylén-propylén kopolyméru s maleinanhydridom, iniciované tepelným rozkladom peroxidu v prvej reakčnej zóne dvojsnekového rotačného extrudéra. Toto je nasledované imidizáciou očkovaného kopolyméru s primárnym aminosom v druhej reakčnej zóne.

Pre reakciu kopolyméru s maleinanhydridom sa používa LUPERSOL^R 130 od Atochem North America ako iniciátor. Obsahuje 90 až 95 % hmotn. 2,5-dimetyl-2,5-di-terc.butyl-peroxy/hexínu-3 ako aktívnu zložku.

Boli použité nasledujúce kopolyméry etylén - propylén:

Etylén - propylén kopolymér A:

43 % hmotn. etylénu, číselná priemerná molekulová hmotnosť (Mn) približne 80 000, rýchlosť toku taveniny = 14 gramov/10 minút, merané so zaťažením 10,0 kg pri 230 °C, Mooney viskozita, ML, 1+4, 125 °C = 28, dostupná od Exxon Chemical Company, USA ako VISTALON^R457.

Etylén - propylén kopolymér B:

70 % hmotn. etylénu, číselná priemerná molekulová hmotnosť (Mn) približne 60 000, rýchlosť toku taveniny = 12 gramov/10 minút, merané pri zaťažení 2,16 kg pri 230 °C, Mooney viskozita, ML, 1+4, 125 °C = 18, vyrábaný Exxon Chemical Company, USA ako MDV 90-9.

Na imidizáciu očkovaných kopolymérov bol ako aminos použitý 4-(3-aminopropyl)morfolín, dostupný od Texaco Chemical Company. Aminová zlúčenina obsahuje jednu primárnu aminovú funkčnú skupinu a jednu terciárnu aminovú funkčnú skupinu. Ak sa imid tvorí

reakciou primárneho amínu so očkovaným maleinanhydridom, odborníkom v odbore bude jasné, že terciárna amínová funkčnosť sa zavádza do polyméru. Vďaka jeho reakcii za vzniku imidu sa stráca bazicita primárnej amínovej skupiny, ale terciárny amín, samozrejme, zostáva bázický a bude reagovať ako báza, ako napríklad s kyselinami. Z týchto dôvodov produkt imid, ktorý je polymér vykazujúci vlastnosti bázy, je vhodný pre automobilové mazacie oleje. V tejto prihláške je terciárny amín pokladaný za reagujúci s kyslými druhmi generovanými oxidáciou oleja počas použitia, a tým teda znižuje vyzrážanie usadenín v častiach motoru, čo prináša požadované zníženie opotrebovania časti motoru. Polymérny charakter imidu tiež vyhovuje žiaducej modifikácii viskozity mazacieho oleja. Tento typ produktu je všeobecne označovaný ako multifunkčný viskozitný modifikátor, čo znamená, že má viac ako jednu funkciu, ak sa použije ako aditívum pre automobilové mazacie oleje.

Reakciou s týmto amínom alebo podobnými amínmi ako kopolymér A, tak kopolymér B poskytujú produkty použiteľné ako multifunkčné modifikátory viskozity. Tie, ktoré boli vyrobené z kopolyméru A, rozdielne formulujú vlastnosti oleja pri nízkej teplote. Toto je v súlade s nižším stupňom kryštalinity kopolyméru A, ktorá naopak vzniká z približnej ekvivalencie molárneho obsahu etylénu a propylénu a následne minimum v kryštalinite vzniká u etylén - propylén náhodného kopolyméru.

Príklad I

Etylén - propylén kopolymér A bol zavádzaný zo sušiacého extrudéru do násypky extrudér - reaktora rýchlosťou 100 kg/h. Do násypky bola tiež zavádzaná voda rýchlosťou 100 g/h. Skvapalnený maleinanhydrid bol zavádzaný do reaktora rýchlosťou 1,95 kg/h injekčným ventilom pri L/D asi = 7.

L/D je výraz používaný pre definíciu vzdialenosti pozdĺž extrudérového bubna vzťahujúc k pomeru dĺžky extrudéru k priemeru extrudérového bubna. LUPERSOL^R130 bol zavádzaný rýchlosťou 80 g/h vstrekovacím ventilom pri L/D asi = 17. LUPERSOL^R130 bol

zavádzaný ako 50 % hmotn. roztok v ISOPAR^R v minerálnom oleji. 4-(3-aminopropyl)morfolín bol zavádzaný do druhej reaktorovej zóny rýchlosťou 3,9 kg/h pri L/D asi = 46. Vedľajšie produkty stupňa očkovania a aminácie boli odstránené pomocou odvetrávacích zón pozdĺž extrudéra. Teplota v bubne bola udržiavaná medzi 240 a 295 °C.

Vzorky peletizovaného produktu (MFVM-A) boli odobrané a rozpustené na 10 % hmotn. v rozpúšťadle 130 neutrálnej základnej látky na prípravu koncentráту multifunkčného modifikátora viskozity.

Príklad II

Etylén - propylén kopolymér B bol zavádzaný zo sušiaceho extrudéra do násypky extrudér - reaktora rýchlosťou 100 kg/h. Voda bola tiež zavádzaná do násypky rýchlosťou 100 g/h. Skvapalnený maleinanhydrid bol zavádzaný do reaktora rýchlosťou 1,65 kg/h cez vstrekovací ventil pri asi L/D = 7. LUPERSOL^R130 bol zavádzaný rýchlosťou 125 g/h cez vstrekovací ventil pri asi L/D = 17. LUPERSOL^R130 bol zavedený ako 50 % hmotn. roztok v ISOPAR^R v minerálnom oleji. 4-(3-aminopropyl)morfolín bol zavedený do druhej reaktorovej zóny rýchlosťou 3,8 kg/h pri asi L/D = 46. Vedľajšie produkty zo stupňa očkovania a aminácie boli odstránené pomocou odvetrávacích zón pozdĺž extrudéra. Teplota v bubne bola udržiavaná medzi 295 až 305 °C.

Vzorky peletizovaného produktu (MFVM-B) boli odobrané a rozpustené na 10 % hmotn. v rozpúšťadle 10 neutrálnej základnej látky na získanie koncentráту multifunkčného viskozitného modifikátora.

Prípravky 10W40 mazacieho oleja boli pripravené za použitia koncentrátov MFVM-A a MFVM-B. Navyiac boli prípravky pripravené za použitia zmesí koncentrátov MFVM-A a MFVM-B (napr. 90 % hmotn. MFVM-A/1 % hmotn. MFVM-B, 80 % hmotn. MFVM-A/20 % hmotn. MFVM-B, atď.).

Formulované oleje obsahujú 9 % experimentálneho detergentného inhibitorového zloženia, obsahujúceho: bežný komerčne dostupný dispergant, detergentný inhibítor, antioxidant, činidlo proti oteru a riedidlo; komerčne dostupné rozpúšťadlo neutrálnej 140 a 130 základnej látky; (75,4 % hmotn. a približne 4,5 %) a ECA-11039 Lube Oil Flow Improver (0,4 % hmotn.). ECA-11039 je komerčne dostupný a vyrábaný firmou Exxon Chemical Company. Pomery formulovaných základných látok v oleji a kinematické viskozity boli udržiavané konštantné.

Údaje na obr. 1 a 2 ukazujú vlastnosti 10W40 mazacích olejov, obsahujúcich rôzne množstvá MFVM-A a MFVM-B.

Obr. 1 ukazuje výsledky testu simulovaného roztáčania klukou za studena (CCS ASTM skúšobná metóda D-2602), ktorý je meraním dynamickej viskozity mazacieho oleja pri nízkej teplote (-20 °C). Tieto výsledky ukazujú výrazne nižšie CCS hodnoty pri použití MFVM-B vzhľadom k MFVM-A.

Obr. 2 ukazuje, že nižší obsah MFVM-B vzhľadom k MFVM-A je nevyhnutný na zahustenie mazacieho oleja na 10W40 kinematickú viskozitu v rozmedzí 12,5 až 16,3 cSt pri 100 °C.

Podľa výsledkov uvedených na obr. 1 a 2 budú preferované mazacie oleje obsahujúce všetky MFVM-B.

Obr. 3 predstavuje viskometrickú účinnosť MFVM-A, MFVM-B a ich zmesí v 10W40 olejoch za použitia Esso základnej zložky. Tieto údaje ukazujú, že MFVM-B samotný zlyháva u tepl. tuhnutia (ASTM skúšobná metóda D-97), zatiaľ čo MFVM-A samotný prechádza. Obr. 3 tiež predstavuje výsledky testu viskozity s pomalým chladením za použitia minirotačného viskometrického zariadenia (MRV-TP1) V tomto teste formulované olejové vzorky sú pomaly chladené v štandardnom cykle a test prebieha pri nízkej teplote, napr. -25 °C (ASTM Test Method D-4684 TP-1 profil chladenia).

V tomto teste MFVM-A samotný zlyháva a MFVM-B samotný prechádza.

Za použitia týchto skúšobných kritérií ani MFVM-A ani MFVM-B samotné nespĺňajú požadovanú účinnosť štandardov. Obr. 3 tiež ukazuje priemernú viskometrickú účinnosť MFVM-A a MFVMB v rôznych iných 10W40 formulovaných olejoch.

Tieto údaje potvrdzujú, že ani MFVM-A ani MFVM-B samotný nespĺňajú požadované ciele účinnosti vo všetkých komerčne dostupných základných zložkách.

S prekvapením bolo zistené, že zmiešaním MFVM-A a MFVM-B môžu byť splnené ciele teploty tuhnutia a ciele MRV TP-1.

Naviac, použitie MFVM-B v zmesi umožňuje využiť výhody nižšieho obsahu MFVM a CCS prínosu popísaných vyššie, spojených s jeho použitím.

Napríklad 60 % hmotn. (40 % hmotn. MFVM-B/MFVM-A ako je uvedené na obr. 3, vyhovuje ako teplote tuhnutia, tak MRV-TP-1 a ešte vykazuje prínos v CCS a celkovom MFVM obsahu.

Príklad III

Zmes 45/55 % hmotn. kopolyméru A a kopolyméru B bola najprv pripravená, potom funkcionalizovaná a derivatizovaná v extrudérovom reaktore v podstate rovnako ako kopolyméry A a B v príkladoch I a II. Vzorky peletizovaného produktu boli rozpustené v množstve rovnom 9,8 % hmotn. v Exxon rozpúšťadle 100 neutrálnej základnej zložky za vzniku koncentráту multifunkčného modifikátora viskozity. Druhý koncentrát bol pripravený tak, že obsahuje 3 % hmotn. borátovaného polyizobutylén sukcinimidového dispergantu s molekulovou hmotnosťou 950 - ECA-5025. ECA-5025 je komerčne dostupný produkt vyrobený Exxon Chemical Company. Kinematická viskozita pri 100 °C obidvoch vzoriek koncentrátov uschovávaných pri 80 °C bola

meraná prvýkrát po 1 týždni, po 2 týždňoch a každé 2 týždne po celkovú dobu 8 týždňov.

Ako ukazujú údaje na obr. 4, vykazuje koncentrát, obsahujúci samotný multifunkčný modifikátor viskozity (základný prípad) podstatné zvýšenie viskozity. Vzorka, obsahujúca multifunkčný modifikátor viskozity plus 3 % hmotn. dispergantu vykazuje podstatne nižšiu rast viskozity ako je to v základnom prípade.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Kompozícia viacfunkčného zlepšovacieho prostriedku viskozitného indexu, vyznačujúca sa tým, že obsahuje zmes derivatizovaného etylén-alfa-olefínového kopolyméru A a derivatizovaného etylén- alfa-olefínového kopolyméru B, kde uvedené A a B derivatizovaného kopolyméru sú

a) prítomné v uvedenej zmesi v zmesnom hmotnostnom pomere A : B od asi 2,3 do 1 do asi 0,18 : 1, a b) odvodené od kopolyméru, majúceho číselnú priemernú molekulovú hmotnosť od asi 20 000 do asi 100 000, a kde

A. derivatizovaný kopolymér A obsahuje adukt

(i) kopolyméru etylén-alfa-olefín, obsahujúci od asi 30 do asi 60 % hmotnostných monomérových jednotiek, odvodených od etylénu a od asi 70 do asi 40 % hmotnostných monomérových jednotiek odvodených od alfa-olefínu, funkcionalizovaného mono- alebo dikarboxylovým kyselinovým materiálom a

(ii) aspoň jeden nukleofilný amín a

B. derivatizovaný kopolymér B, obsahujúci adukt

(i) kopolyméru etylén-alfa-olefín, obsahujúci od asi 60 do asi 80 percent hmotnostných monomérových jednotiek a od asi 40 do asi 20 percent hmotnostných monomérových jednotiek odvodených od alfa-olefínu a

(ii) aspoň jeden nukleofilný amín, s tou podmienkou, že hmotnostné percentá od etylénu odvodených monomérových jednotiek prítomných v uvedených A a B derivatizovaných kopolyméroch sa odlišujú aspoň o 5 % hmotnostných.

2. Kompozícia podľa nároku 1, vyznačujúca sa tým, že uvedené A a B derivatizované kopolyméry sú odvodené od kopolyméru

funkcionalizovaného mono- alebo dikarboxykyselinovým materiálom odvodeným od aspoň jedného mononenасыteného karboxylového reaktantu vybraného zo skupiny zahrňujúcej

- (i) mononenасыtené C_4 až C_{10} dikarboxylové kyseliny, kde (a) karboxylové skupiny sú pripojené k susediacim uhlíkovým atómom a (b) aspoň jeden z uvedených susediacich uhlíkov je časťou mononenасыtenia,
- (ii) anhydridy (i),
- (iii) mononenасыtené C_3 až C_{10} monokarboxylovej kyseliny, kde dvojitá väzba uhlík - uhlík je allylická ku karboxyskupine.

3. Kompozícia podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 alebo 2, vyznačujúca sa tým, že ďalej obsahuje olej.

4. Kompozícia podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 alebo 2, vyznačujúca sa tým, že uvedená zmes je vo forme pevnej pelety.

5. Kompozícia podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 alebo 2, vyznačujúca sa tým, že nukleofilný amín je vybraný zo skupiny, zahrňujúcej alkylénpolyamín, hydrokarbyl diamín, obsahujúci jednu primárnu amínovú skupinu a jednu terciárnu amínovú skupinu, hydrokarbyl diamín, obsahujúci jednu primárnu a jednu sekundárnu aminoskupinu, amino - aromatický polyamín, aminoalkoholy a ich zmesi.

6. Kompozícia podľa nároku 1, vyznačujúca sa tým, že ďalej obsahuje regulátor rastu molekulovej hmotnosti, zahrňujúci hydrokarbolom substituovaný anhydrid kyseliny jantárovej.

7. Kompozícia podľa nároku 1, vyznačujúca sa tým, že je post - ošetrená zakončovacím činidlom, zahrňujúcim C_{12} až C_{16} hydrokarbylom substituovaný anhydrid kyseliny jantárovej.

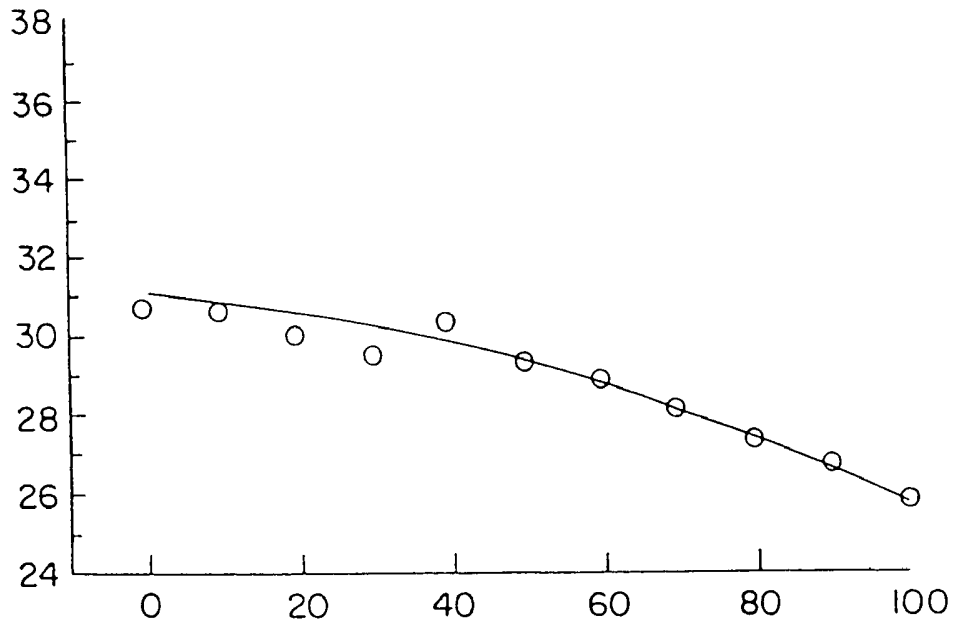
8. Kompozícia podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 alebo 2, vyznačujúca sa tým, že uvedená zmes je rozpustená v oleji, obsahujúcom zlepšovač toku mazacieho oleja.

9. Kompozícia podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1, 2, 4 alebo 6 až 8, vyznačujúca sa tým, že ďalej obsahuje olej a bezpopolnatý dispergant.

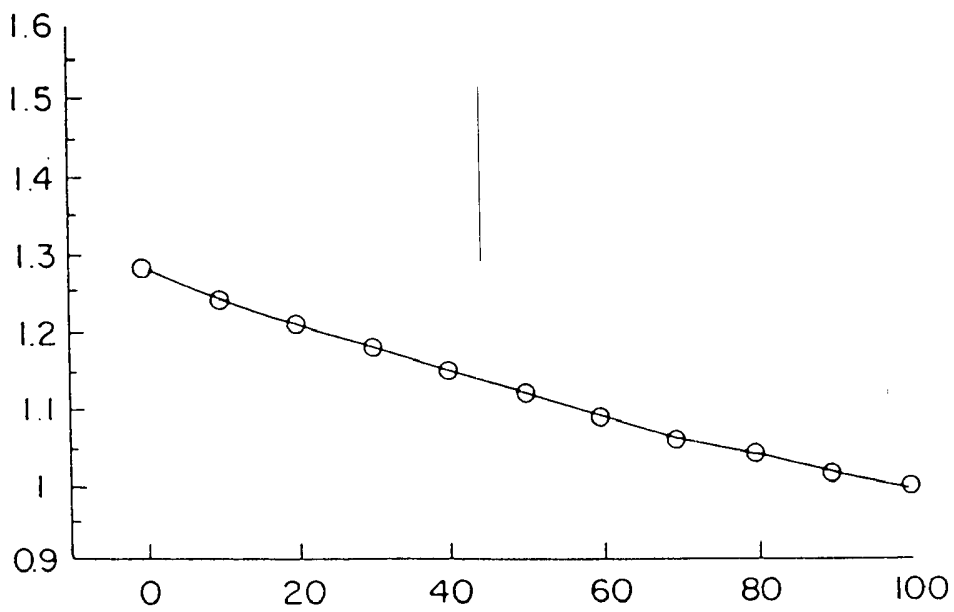
10. Kompozícia, vyznačujúca sa tým, že obsahuje zmes od asi 70 do 15 % hmotn. komponentu A a od asi 85 do asi 30 % hmotnostných komponentu B vzťahujúc na hmotnosť zmesi, a kde

komponent A zahrňuje kopolymér etylén-alfa-olefín majúci číselnú priemernú molekulovú hmotnosť od asi 20 000 do asi 100 000 a obsahuje od asi 30 do asi 60 percent hmotnostných monomérových jednotiek odvodených od etylénu a od asi 70 do asi 40 % hmotnostných monomérových jednotiek odvodených od alfa-olefínu funkcionalizovaného mono- a dikarboxykyselinovým materiálom a komponent B obsahuje kopolymér etylén-alfa-olefín, majúci číselnú priemernú molekulovú hmotnosť od asi 20 000 do asi 100 000 a obsahujúci od asi 60 do asi 80 hmotnostných percent monomérových jednotiek odvodených od etylénu a od asi 20 do asi 40 % hmotnostných monomérových jednotiek odvodených od alfa-olefínu, funkcionalizovaný mono- alebo dikarboxykyselinovým materiálom.

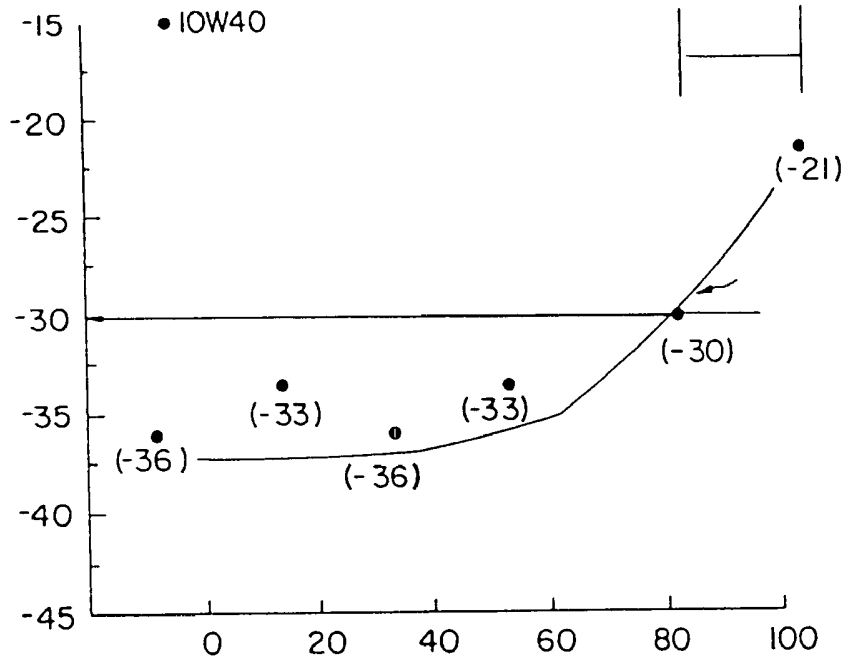
Obr. 1



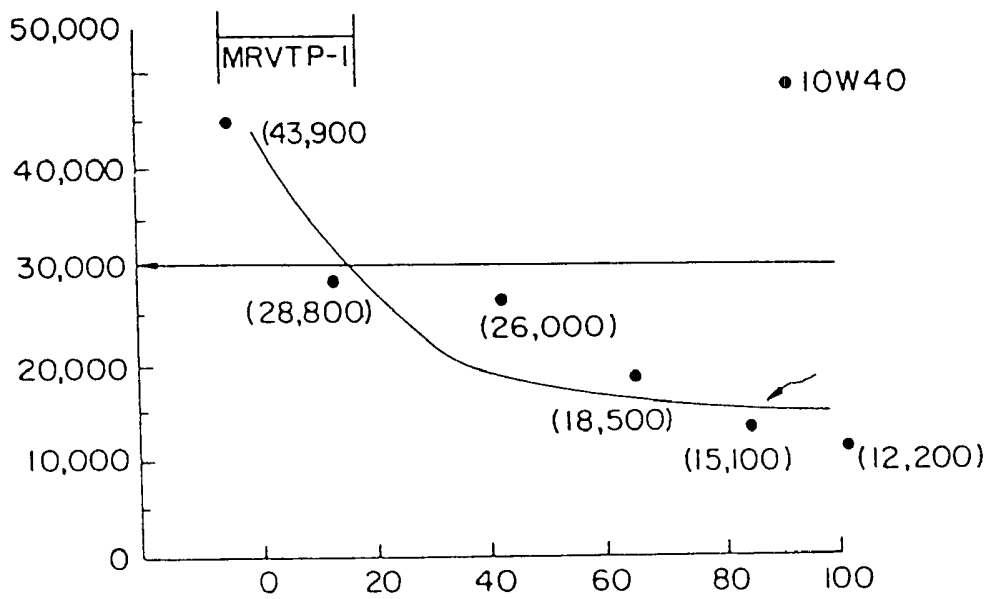
Obr. 2



Obr. 3a



Obr. 3b



Obr. 4

	1	2	4	6	8	%
783	830	884	945	998	1008	28.7
700	702	700	716	740	746	6.6