



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: 98-00574	(61) Perfecționare la brevet: Nr.
(22) Data de depozit: 27.02.1998	(62) Divizată din cererea: Nr.
(30) Prioritate: 27.02.1997 US 60/039,186;	(86) Cerere internațională PCT: Nr.
(41) Data publicării cererii: 28.05.1999 BOPI nr. 5/1999	(87) Publicare internațională: Nr.
(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 30.11.2001 BOPI nr. 11/2001	(56) Documente din stadiul tehnicii: US 5281329; 5039432; 4954135; 4048413
(45) Data eliberării și publicării brevetului: BOPI nr.	

(71) Solicitant: ROHM AND HAAS COMPANY, PHILADELPHIA, PENNSYLVANIA, US;
(73) Titular: ROHM ROHMAX HOLDING GMBH, DARMSTADT, DE;
(72) Inventatori: KINKER BERNARD GEORGE, KINTNERSVILLE, PENNSYLVANIA, US; BOLLINGER JOSEPH MARTIN, NORTH WALES, PENNSYLVANIA, US; GORE ROBERT HOWARD, SOUTHAMPTON, PENNSYLVANIA, US; PIERCE DAVID ARTHUR, WARRINGTON, PENNSYLVANIA, US;
(74) Mandatar: CABINET ENPORA S.R.L., BUCUREȘTI;

(54) **AMESTEC DE COPOLIMERI AVÂND COMPOZIȚIE VARIABILĂ
CONTINUU, PROCEDU DE OBTINERE ȘI COMPOZIȚIE
LUBRIFIANTĂ**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un amestec de copolimeri, având compoziție variabilă continuu, la un procedeu de obținere și la o compoziție lubrifiantă, amestecul de copolimeri fiind utilizat ca ameliorator al punctului de congelare sau al indicelui de viscozitate. Amestecul de copolimeri având compoziție variabilă continuu, conform invenției, este alcătuit din doi sau mai mulți monomeri copolimerizabili în raport procentual în greutate de $X_n/Y_n \dots Y_n/X_n$, cu valoarea până la 100%, în care n este un număr întreg, a cărui valoare este 2...10. Monomerii copolimerizabili sunt selectați dintre monomeri vinilaromatici, compuși ciclici, conținând azot,

alfa-olefine, esteri de alcool vinilic, halogenuri de vinil, nitrili de vinil, derivați de acid acrilic sau acid metacrilic, derivați de acid maleic și derivați de acid fumaric. Procedeu conform invenției constă din cinci etape de polimerizare, în etapa d, polimerizarea realizându-se astfel încât să corespundă unor valori absolute $X_i \dots X_j$ sau $Y_i \dots Y_j$ de 20...50%, rezultând minimum 4 copolimeri diferiți. Compoziția lubrifiantă, conform invenției, este constituită din ulei lubrifiant și 0,05...70% în greutate amestec de copolimeri, obținut prin procedeu conform invenției.

Revendicări: 13

RO 117178 B



RO 117178 B

Invenția se referă la un amestec de copolimeri având compoziție variabilă continuu, un procedeu de obținere și la o compoziție lubrifiantă, amestecul de copolimeri fiind utilizat în industria petrochimică.

5 Se știe că în condiții de curgere la rece comportarea formulărilor cu uleiuri petroliere este puternic influențată de prezența parafinelor (materiale ceroase) care cristalizează din petrol în condiții de răcire, aceste parafine reducând semnificativ fluiditatea uleiurilor în condiții de temperatură scăzută. Amelioratorii polimerici ai curgerii, cunoscuți ca aditivi anticongelanți ai punctului de congelare, au fost dezvoltati pentru a reduce în mod eficient "punctul de congelare" sau punctul de solidificare a uleiurilor
10 în condiții specifice, adică, cea mai joasă temperatură la care formularea de ulei rămâne fluidă. Aditivii anticongelanți sunt eficienți la concentrații foarte scăzute, de exemplu, între 0,05 și 1 % în greutate ulei. Se crede că materialul aditivului anticongelant se încorporează în structura cristalină a culturii de parafină împiedicând eficient creșterea ulterioară a cristalelor și formarea aglomeratelor extinse de cristale, permițând astfel, ca, uleiul să rămână fluid la temperaturi mai scăzute decât ar fi posibil în
15 alte condiții.

O limitare a utilizării polimerilor aditivi anticongelanți este că uleiurile petroliere de la diferite surse conțin tipuri variate de materiale ceroase sau parafinice și nu toți aditivii anticongelanți polimerici sunt în mod egal eficienți în reducerea punctului de
20 congelare a uleiurilor petroliere diferite, adică, un aditiv anticongelant polimeric poate fi eficient pentru un tip de ulei și ineficient pentru altul.

Este de dorit ca un singur polimer aditiv anticongelant să fie util pentru o largă varietate de uleiuri petroliere.

O încercare de a rezolva această problemă se descrie în "Depression Effects of Mixed Pour Point Depressants for Crude Oil" de B.Zhao, J. Shenvang. Inst. Chem. Tech., 8(3), 228-230 (1994), în care se obține o caracteristică îmbunătățită a punctului de congelare pentru două probe diferite de ulei brut folosind un amestec fizic a doi aditivi anticongelanți convenționali diferiți, atunci când se face comparație cu utilizarea aditivilor anticongelanți individuali în uleiuri. Similar, brevetul **US 5281329** și
30 cererea de brevet european **EP 140274** descriu utilizarea amestecurilor fizice a diferiților aditivi polimerici pentru a obține proprietăți îmbunătățite ale punctului de congelare când se compară utilizarea fiecărui aditiv polimer singur în uleiuri lubrificate.

Se cunoaște, din brevetul **US 4048413**, un procedeu de obținere a unor copolimeri având compoziție uniformă prin controlul raportului și vitezei de aditie a
35 monomerilor adăugați la un amestec de polimerizare al monomerilor pentru a compensa diferențele naturale în reactivitățile monomerilor individuali care, în mod normal duce la "abatere" compozițională în timpul polimerizărilor convenționale. În brevetul **US 4048413** nu se descrie controlul raportului și vitezei de aditie a monomerilor la un amestec de polimerizare, pentru a asigura un copolimer având compoziție variabilă sau care se schimbă continuu. Dacă se dorește, reglarea compoziției de copolimer se poate realiza prin aplicarea ecuației de copolimer pe baza utilizării rapoartelor de reactivitate a monomerilor (Text of Polymer Science de F.W.Billmeyer Jr., pp. 310-325 (1966)). Pentru a realiza în timpul polimerizării un copolimer cu compoziție constantă se cunoaște, din brevetul **US 4048413**, utilizarea rapoartelor de reactivitate
40 a monomerilor și adăugarea unor cantități crescătoare din mai multe componente monomerice reactive din copolimerul dorit.

RO 117178 B

Nici una din aceste prezentări nu asigură fluiditate bună la temperatură scăzută când se utilizează un singur aditiv polimeric într-o gamă largă de formulări cu ulei lubrifiant.

Problema, pe care o rezolvă invenția, constă în stabilirea unor etape ale unui procedeu de polimerizare care să permită obținerea unui amestec de copolimeri, având compoziție variabilă continuu folosită într-o compoziție lubrifiantă în vederea ameliorării punctului de congelare sau a indicelui de viscozitate la uleiuri lubrifiante. 50

Amestecul de copolimeri având compoziție variabilă continuu obținut prin procedeul, conform invenției, elimină dezavantajele prezentate mai sus prin aceea că este alcătuit din doi sau mai mulți monomeri copolimerizabili în raport procentual în greutate de $X_n/Y_n \dots Y_n/X_n$, monomerii copolimerizabili fiind selectați dintre monomeri vinilaromatici, compuși ciclici conținând azot, α -olefine, esteri de alcool vinilic, halogenuri de vinil, nitrili de vinil, derivați de acid acrilic sau acid metacrilic, derivați de acid maleic și derivați de acid fumaric. Derivații de acid acrilic sau acid metacrilic sunt selectați dintre metacrilat de metil, metacrilat de butil, metacrilat de izodecil, metacrilat de lauril-miristil, metacrilat de dodecil-pentadecil, metacrilat de cetil-eicozil și metacrilat de cetil-stearil. 55 60

Amestecul de copolimeri obținut, conform invenției, cuprinde minimum 4 copolimeri diferiți cu compoziție variabilă, în care copolimerul cu compoziție care nu este unică reprezintă minimum 50% în greutate din copolimerul cu compoziție variabilă continuu. 65

Amestecul de copolimeri, conform invenției, cuprinde copolimeri cu compoziție unică având unități monomerice selectate de la doi sau mai mulți dintre metacrilat de metil, metacrilat de butil, metacrilat de izodecil, metacrilat de lauril-miristil, metacrilat de dodecil-pentadecil, metacrilat de cetil-eicozil, metacrilat de cetil-stearil. 70

Amestecul de copolimeri obținut prin procedeul, conform invenției, cuprinde 40...90 % în greutate unități monomerice X selectate dintre metacrilat de izodecil, metacrilat de lauril-miristil, metacrilat de dodecil-pentadecil și 10...60 % în greutate unități monomerice Y selectate dintre metacrilat de cetil-eicosil, metacrilat de cetil-stearil, în care copolimerii având compoziție unică au o compoziție monomerică unitară cu 10...80 % unități monomerice X sau Y. 75

Procedeul de obținere a unui amestec de copolimeri având compoziție variabilă continuu constă în aceea că:

- într-o etapă, a, se formează un prim amestec de reacție cuprinzând o fază care conține monomer, în care sunt prezenți doi sau mai mulți monomeri copolimerizabili, în raport procentual în greutate, de $X_1/Y_1 \dots Y_1/X_1$, 80

- într-o etapă, b, se formează suplimentar unul sau mai multe amestecuri de reacție cuprinzând o fază care conține monomer, în care sunt prezenți doi sau mai mulți monomeri copolimerizabili în raport procentual în greutate, de $X_n/Y_n \dots Y_n/X_n$, 85

- într-o etapă, c, într-un reactor sub condiții de polimerizare se inițiază o polimerizare cu adiție de radicali liberi prin adăugarea treptată a primului amestec de reacție sau a unui amestec format din primul amestec de reacție sau a unui amestec format din primul amestec de reacție cu două sau mai multe amestecuri de reacție,

- într-o etapă, d, se continuă polimerizarea prin adăugarea treptată suplimentară a unuia sau mai multor amestecuri de reacție direct în reactor sau la primul amestec de reacție adăugat în reactor, la un moment înainte de adăugarea în reactor a primului amestec de reacție, iar 90

RO 117178 B

95 - într-o etapă, e, se mențin condițiile de polimerizare, până când minimum 90 % din doi sau mai mulți monomeri copolimerizabili s-au transformat în copolimer.

100 X_1 și Y_1 reprezentând procente în greutate monomeri X și Y, dintre doi sau mai mulți monomeri copolimerizabili în primul amestec de reacție, X_n și Y_n fiind procente în greutate monomeri X și Y dintre doi sau mai mulți monomeri copolimerizabili în unul sau mai multe amestecuri de reacție suplimentare, X_1 , X_n , Y_1 și Y_n având valori, de 0...100 %, n reprezentând succesiv numere întregi, de la 2 până la 10, care corespund fiecăruia dintre amestecurile de reacție suplimentare conținând analogii X_n și Y_n procente în greutate, valoarea maximă a lui n fiind numărul total al amestecurilor de reacție utilizate în procedeu.

105 Adăugarea treptată a unuia sau mai multor amestecuri de reacție suplimentare din etapa, d, realizându-se, astfel, încât cel puțin una dintre valorile absolute X_i - X_T sau Y_i - Y_T din reactor să fie minimum 5, iar X_i , X_T , Y_i și Y_T reprezintă procente în greutate instantanee a oricăror doi monomeri X și Y adăugați inițial la reactor X_i și Y_i și la un anumit timp ulterior în polimerizare X_T și Y_T .

110 În procedeul de obținere a unui amestec de copolimeri având compoziție variabilă continuu, conform invenției, etapa, d, se realizează, astfel, încât polimerizarea să corespundă unor valori absolute X_i - X_T sau Y_i - Y_T , de 20...50 %, în timpul polimerizării rezultând minimum 4 copolimeri diferiți având compoziție unică, copolimerul cu compoziție unică să nu reprezinte mai mult, de 50 % în greutate copolimer cu compoziție variabilă, iar copolimerul având compoziție care nu este unică să reprezinte peste 20 % în greutate copolimer cu compoziție variabilă.

115 Compoziția lubrifiantă, conform invenției, este constituită din 0,05...70 % în greutate amestec de copolimeri având compoziție variabilă și în rest ulei lubrifiant.

120 Sub formă de concentrat, compoziția lubrifiantă, conform invenției, conține 30...70 %, de preferință, pentru menținerea fluidității la temperatură scăzută, compoziția, conform invenției, cuprinde un ulei lubrifiant și 0,05...20 % în greutate amestec de copolimeri având compoziție variabilă continuu.

Pentru menținerea fluidității uleiurilor petroliere, la temperatură scăzută, compoziția lubrifiantă, conform invenției, cuprinde un ulei lubrifiant și 0,05...3 % în greutate amestec de copolimeri având compoziție variabilă.

125 În condițiile prezentei invenții, se folosesc termeni care au semnificațiile următoare.

130 Termenul "acrilat și metacrilat de alchil" se referă, ori la esterii de acrilat, ori la esterii de metacrilat corespunzători; în mod similar, termenul "acrilat și metacrilat" se referă, ori la derivați ai acidului acrilic, ori la derivați ai acidului metacrilic corespunzători. Toate procentele la care se face referire exprimă procente în greutate (%), raportat la greutatea totală a polimerului sau compoziției implicate, cu excepția cazului în care se specifică altfel. Termenul "copolimer" sau "amestec de copolimeri" se referă la compoziții care conțin unități de doi sau mai mulți monomeri sau tipuri de monomer.

135 Termenul "adăugare gradată" se referă la adăugarea continuă sau discontinuă de monomer, amestec de monomeri sau monomeri într-o perioadă de timp, prin picurare sau în curgere, incluzând, de exemplu, alimentări separate cu monomeri diferiți sau amestecuri de monomeri într-un reactor de polimerizare (vas de reacție); sau alimentări măsurate individual de monomeri diferiți în care amestecurile măsurate

individual de monomeri pot fi combinate la un moment anterior celui la care se adaugă un amestec de monomer în reactor, așa cum se poate realiza folosind un dispozitiv de amestecare succesivă sau prin alimentarea unui amestec de monomeri direct în vasul colector al altui amestec de monomeri care se alimentează în reactorul de polimerizare. Astfel, rapoartele relative ale monomerilor pot varia în funcție de efectul dorit. Adăugarea "discontinuuă" include întreruperea pentru scurt timp a adăugării monomerului alimentat în reactor sau în dispozitivul de amestecare succesivă, atât timp cât, întreruperea corespunde unei formări teoretice, de maximum, aproximativ 50 % copolimer cu compoziție unică (raportat la proporția de monomer din reactor) din sortimentul compozițiilor de copolimer formate în timpul polimerizării. De asemenea, adăugarea discontinuuă poate include adăugări multiple individuale de monomeri sau amestecuri de monomeri, în care compozițiile amestecului de monomer la fiecare adăugare individuală diferă, de cel puțin, una dintre compozițiile celorlalte adăugări individuale, cu minimum 5 % din una sau mai multe componente ale amestecului de monomeri și contribuția maximă a oricărei adăugări individuale de monomer corespunde, la minimum 50 % copolimer cu compoziție unică (raportat la proporția de monomer din reactor) în sortimentul compozițiilor de copolimeri format în timpul polimerizării.

Termenul "formare teoretică" corespunde cantității teoretice (% în greutate) dintr-un copolimer cu compoziție unică format ca o fracțiune din întregul sortiment al compozițiilor de copolimer accesibil, având în vedere ipoteza că toți monomerii adăugați la mediul de polimerizare se transformă în principal, instantaneu în copolimer (în proporția reprezentată de compoziția mediului imediat înconjurător). De exemplu, dacă 10 % din totalul monomerului alimentat în timpul unei polimerizări corespunde unei compoziții copolimerice X/Y unice, atunci, materialul copolimeric final conține teoretic 10 % din aceea compoziție. Dacă monomerii se alimentează în mediul de polimerizare în condiții care nu corespund condițiilor de polimerizare, cum ar fi, răcirea amestecului de reacție la o temperatură la care polimerizarea poate să nu se producă sau să se producă slab, atunci, compoziția copolimerică specifică formată în timpul acestei perioade de timp se bazează pe formarea teoretică a unei compoziții copolimerice, care corespunde mediei compoziției eliberate în reactor, înainte de stabilirea sau restabilirea condițiilor de polimerizare.

Termenul "în condiții de polimerizare" se referă la condițiile din reactorul de polimerizare suficiente pentru a produce o încorporare substanțială a oricărui monomer prezentând copolimer. Adică, de exemplu, combinația de temperatură, tip de inițiator radical liber și orice accelerator opțional asigură un mediu în care timpul de înjumătățire al sistemului de inițiere este mai mic decât, aproximativ 2 h, de preferință, mai mic, decât 1 h, mai mic, decât 10 min, optim, mai mic, decât 5 min.

Termenul "compoziție variabilă continuu" se referă la o compoziție de copolimer în care există o distribuție a copolimerilor cu compoziție unică într-un material copolimeric, adică un material copolimeric derivat dintr-un procedeu unic de polimerizare. Distribuția copolimerilor cu compoziție unică trebuie să fie, astfel, încât, maximum, de 50 %, de preferință, nu mai mult, decât 20 %, nu mai mult, decât aproximativ 10 % și optim, nu mai mult, decât 5 % din oricare dintre copolimerii cu compoziție unică să fie reprezentat în intervalul de distribuție a copolimerilor, având compoziție unică din materialul copolimeric și minimum 4, de preferință, minimum 10 și optim 20 copolimeri diferiți cu compoziție unică să fie cuprinși în copolimerul având compoziție variabilă continuu.

RO 117178 B

În întinderea invenției, un copolimer care are o compoziție variabilă continuu este definit ca având o diferență, de minimum 5 %, de preferință, minimum 10 %, mai ales, minimum 20 % și, optim, 30 % din cel puțin una dintre componentele de monomer sau de tip monomer ale copolimerului cu compoziție unică a sortimentului compoziției de copolimer, în timp ce sunt satisfăcute cerințele menționate mai sus, ca maximum 50 % din oricare copolimer având compoziție unică să fie prezent în amestecul de copolimeri. Un copolimer cu compoziție unică este definit ca un copolimer care diferă de copolimerul similar cel mai apropiat de el, prin cel puțin o componentă monomerică.

De exemplu, într-un amestec de copolimeri conținând copolimeri având compoziție unică situându-se, în intervalul 70 % monomer X/30 % monomer Y...30 % monomer X/70 % monomer Y (obținut prin polimerizare care utilizează un amestec inițial din 70 % X/30 % Y și care ajustează continuu compoziția amestecului de monomer până când, în final este 70 % X/30 % Y din monomerul alimentat) componenta 61 % X/39 % Y este considerată un copolimer cu compoziția unică și componenta 62 % X/38 % Y este considerată o compoziție diferită având compoziție unică. Utilizând acest exemplu pentru a ilustra suplimentar conceptul referitor la un amestec de copolimeri, având compoziție variabilă continuu, compoziția de copolimer menționată mai sus conține teoretic, minimum 40 copolimeri diferiți cu compoziție unică care diferă, cu 1% între 70 % X/30 % Y și 30 % X/70 % Y pe baza formării teoretice a fiecărui copolimer cu compoziție unică în timpul polimerizării, presupunând că de-a lungul procedurii de polimerizare compoziția alimentării cu monomerul de polimerizat se ajustează continuu, de la o extremă la cealaltă extremă a compoziției X/Y. În acest caz materialul copolimeric se poate descrie ca având teoretic, aproximativ 2,5 % din fiecare cei 40 copolimeri diferiți cu compoziție unică, fiecare diferind prin creșteri succesive, de 1 % X și 1 % Y. Totuși, dacă polimerizarea se realizează, astfel, încât alimentarea inițială de 20 % monomer are o compoziție constantă, de 70 % X/30 % Y alimentarea următoare, de 20 % are 60 % X/40 % Y, următoarea alimentare, de 20 % are 50 % X/50 % Y, următoarea alimentare, de 20 % are 40 % X/60 % Y, iar alimentarea finală de 20 % are 30 % X/70 % Y atunci în acest caz, amestecul de copolimeri este descris ca având teoretic, aproximativ 20 % din fiecare cei 5 copolimeri diferiți având compoziție unică, fiecare diferind prin creșteri, de aproximativ 10 % X și 10 % Y.

Într-un amestec de copolimeri obținut prin procedeul, conform invenției, nu există o limitare a extremelor sortimentului de compoziții individuale. De exemplu, un amestec de copolimeri având o compoziție medie totală, de 50 % X/50 % Y poate fi alcătuit din copolimeri cu compoziție unică în intervalul, de 100 % X/0 % Y...0 % X/100 % Y sau numai, de 55 % X/45 % Y...45 % X/55 % Y. În mod similar, un amestec de copolimeri având o compoziție medie totală, de 80 % X/10 % Y/10 % Z (în care: Z reprezintă al treilea monomer) poate fi alcătuit din copolimeri cu compoziție unică situați, de exemplu, la 100 % X/0 % Y/0 % Z...40 % X/10 % Y/50 % Z sau numai, la 75 % X/20 % Y/5 % Z...85 % X/0 % Y/15 % Z.

Pentru a obține amestecuri de copolimeri având compoziție variabilă continuu, conform invenției, nu există o limitare a numărului de monomeri sau tipuri de monomeri utilizați. Monomerii diferiți se pot combina în unul sau mai multe amestecuri de reacție care se adaugă în reactor sau monomerii diferiți pot reprezenta fiecare un

RO 117178 B

- amestec separat de reacție. De obicei, numărul (n) de amestecuri de reacție utilizat este 2, deși se pot folosi, de asemenea, 10 amestecuri de reacție diferite. În funcție de rezultatul final dorit, fazele conținând monomer în amestecuri de reacție pot cuprinde fiecare un monomer sau tip de monomer diferit, sau o combinație a monomerilor sau tipurilor de monomeri diferiți. De exemplu, atunci când se utilizează 4 monomeri diferiți, de exemplu, metacrilat de metil, metacrilat de lauril-miristol, metacrilat de cetil-stearil și metacrilat de hidroxipropil, fiecare monomer poate cuprinde un amestec de reacție separat (n=4) pentru a fi adăugat în reactor sau numai două amestecuri de reacție se pot folosi (i) conținând fiecare proporții diferite din minimum doi monomeri, de exemplu, metacrilat de metil/metacrilat de cetil-stearil sau metacrilat de metil/metacrilat de hidroxilpropil, concentrațiile de monomer rămase menținându-se neschimbate, sau (ii) fiecare conținând proporții diferite din oricare trei monomeri, a patra concentrație de monomer rămânând constantă, sau (iii) fiecare conținând concentrații diferite din cei patru monomeri. 235
- Alimentările multiple cu monomer pot avea viteze de alimentare diferite pentru a controla încorporarea monomerilor, în principal, cu reactivități diferite cum ar fi, esteri acrilici, metacrilici și derivați de stiren. 240
- De preferință, procedeul, conform invenției, se aplică pentru a obține amestecuri de copolimeri care au un număr mare de copolimeri individuali având compoziție unică, sortimentul fiind reprezentat prin extreme în compoziția copolimerică stabilită de condițiile de alimentare cu monomer și proporțiile de monomer. Variațiile în compoziția alimentărilor cu monomer în timpul polimerizării nu sunt limitate pentru a fi crescute sau scăzute uniform de la o compoziție inițială continuând spre o compoziție finală stabilită. De exemplu, trecând de la o compoziție inițială 70 % X/30 % Y spre o compoziție finală 30 % X/70 % Y nu este necesar să se progreseze uniform de la condițiile inițiale spre cele finale. Proporția X/Y a alimentării cu monomer poate crește (de exemplu, până la 80 % X/20 % Y), rămâne constantă, sau poate să scadă (de exemplu, până la 20 % X/80 % Y) la orice punct în timpul alimentării; este necesar să fie satisfăcute cerințele generale care definesc obținerea unui amestec de copolimer cu compoziție variabilă continuu. 245
- (1) nici o compoziție de copolimer având compoziție unică să nu reprezinte mai mult, de 50 % din amestecul de copolimeri din sortimentul copolimerilor cu compoziție unică care definesc amestecul de copolimeri, 255
- (2) amestecul de copolimeri trebuie să conțină copolimeri individuali cu compoziție unică având o diferență, de minimum 5%, între cel puțin unul dintre componentele monomerice sau de tip monomeric ale copolimerilor cu compoziție unică, 260
- (3) amestecul de copolimeri trebuie să conțină minimum patru copolimeri diferiți cu compoziție unică și 270
- (4) un copolimer cu compoziție unică este definit ca având o compoziție care diferă de cea mai apropiată compoziție similară prin cel puțin, 1 % din cel puțin o componentă monomerică a compoziției. 275
- Monomerii utili în practica procedeului, conform invenției, pot fi reprezentați de orice monomer apt să polimerizeze cu comonomeri și relativ solubil în copolimerul format. De preferință, monomerii sunt reprezentați de monomeri monoetilenici nesaturați. În general, nu sunt de dorit monomeri polietilenici nesaturați care duc la legături chimice transversale în timpul polimerizării. De asemenea, comonomeri corespunzători sunt monomerii polietilenici nesaturați care nu duc la legături chimice transversale sau care se reticulează puțin, de exemplu, butadiena. 280

RO 117178 B

O clasă de monomeri monoetilenici nesaturați corespunzători este reprezentată de clasa monomerilor vinilaromatici care include, de exemplu, stiren, α -metilstiren, viniltoluen, *orto*-, *meta*- și *para*-metilstiren, etilvinilbenzen, vinilnaftalen și vinilxileni. Monomerii vinilaromatici pot include, de asemenea, perechile substituie corespunzător, de exemplu, derivați halogenați care conțin una sau mai multe grupări halogen, cum ar fi, fluor, clor sau brom și derivați nitro, ciano, alcoxi, haloalchil, carbalcoxi, carboxi, amino și alchilamino.

O altă clasă de monomeri monoetilenici nesaturați corespunzători este reprezentată de clasa compușilor ciclici care conțin azot, de exemplu, vinilpiridină, 2-metil-5-vinilpiridină, 2-etil-5-vinilpiridină, 3-metil-5-vinilpiridină, 2,3-dimetil-5-vinilpiridină, 2-metil-3-etil-5-vinilpiridină, chinoline și izochinoline substituie cu metil, 1-vinilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, N-vinilcaprolactamă, N-vinilbutirolactamă și N-vinilpirolidonă.

O altă clasă de monomeri monoetilenici nesaturați este reprezentată de etilenă și monomeri etilenici substituie, de exemplu: α -olefine cum ar fi, propilenă, izobutilenă și α -olefine cu catenă alchil lungă, cum ar fi α -olefine alchil C_{10} - C_{20} ; esteri cu alcool vinilic cum ar fi, acetat de vinil și stearat de vinil; halogenuri vinilice cum ar fi, clorură de vinil, fluorură de vinil, bromură de vinil, clorură de viniliden, fluorură de viniliden și bromură de viniliden; nitrili vinilici cum ar fi, acrilonitril și metacrilonitril; acid acrilic și metacrilic și derivați cum ar fi, amide și esteri corespunzători; acid maleic și derivați cum ar fi, anhidridă, amide și esteri corespunzători; acid fumaric și derivați cum ar fi, amide și esteri corespunzători; acid itaconic și citraconic și derivați cum ar fi, anhidride, amide și esteri corespunzători.

O clasă preferată de derivați ai acidului acrilic și metacrilic este reprezentată de monomeri acrilat și metacrilat de metil, acrilat și metacrilat substituie, acrilamidă și metacrilamidă substituie. Fiecare dintre monomeri poate fi un monomer singur sau un amestec având în partea alchil un număr diferit de atomi de carbon. De preferință, monomerii sunt selectați din grupul care este alcătuit din acriilați și metacriilați de alchil (C_1 - C_{24}), acriilați și metacriilați de hidroxi-alchil (C_2 - C_6), acriilați și metacriilați de dialchilaminoalchil (C_2 - C_6), acrilamide și metacrilamide de dialchilaminoalchil (C_2 - C_6). Partea alchil a fiecărui monomer poate fi lineară sau ramificată.

Polimeri utili în procedeul, conform invenției, sunt poliacrilați și polimetacrilați derivați din polimerizarea monomerilor acrilat și metacrilat de alchil. Exemple de monomer acrilat și metacrilat de alchil în care gruparea alchil conține 1...6 atomi de carbon (numit, de asemenea, acrilat și metacrilat de alchil "low-cut", "scurt") sunt metacrilat de metil, acrilat de metil și etil, metacrilat de propil, metacrilat și acrilat de butil, metacrilat de izobutil, metacrilat de hexil și ciclohexil, acrilat de ciclohexil și combinațiile acestora. Metacrilat de alchil scurt preferat este metacrilat de metil și metacrilat de butil.

Exemple de monomeri acrilat și metacrilat de alchil în care gruparea alchil conține 7...15 atomi de carbon (numit, de asemenea, acrilat și metacrilat de alchil "mid-cut", "mediu") sunt acrilat de 2-etilhexil, metacrilat de 2-etilhexil, octil, decil, izodecil (pe bază de amestec izomer alchil C_{10} cu catenă ramificată), undecil, dodecil (cunoscut, de asemenea, ca metacrilat de lauril), tridecil, tetradezil (cunoscut, de asemenea, ca metacrilat de miristol), pentadezil și combinațiile acestora. De asemenea, sunt utili metacrilat de dodecil-pentadezil, un amestec de izomeri cu catenă lineară și ramificată de metacriilați de dodecil, tridecil, tetradezil și pentadezil; și metacrilat de

RO 117178 B

lauril-miristil, un amestec de metacriilați de dodecil și tetradecil. Metacriilați de alchil mediu preferați sunt metacriilați de lauril-miristil, metacrilat de dodecil-pentadecil și metacrilat de izodecil.

330

Exemple de monomer acrilat și metacrilat de alchil în care gruparea alchil conține 16...24 atomi de carbon (numit acrilat și metacrilat de alchil "high-cut", "lung") sunt metacrilat de hexadecil, cunoscut ca metacrilat de cetil, metacrilat de heptadecil, octadecil, cunoscut ca metacrilat de stearyl, metacrilat de nonadecil, eicosil, behenil și combinații ale acestora. De asemenea, sunt utili metacrilat de cetil-eicosil, un amestec de metacrilat de dodecil, octadecil și eicosil și metacrilat de cetil-stearyl, un amestec de metacrilat de hexadecil și octadecil. De preferință, metacrilat de alchil lung este metacrilat de cetil-eicosil și metacrilat de cetil-stearyl.

335

În general, monomerii acrilat și metacrilat de alchil mediu și lung descriși mai sus se prepară prin procedee standard de esterificare folosind alcooli alifatici cu catenă lungă de grad tehnic, iar acești alcooli disponibili comercial sunt amestecuri de alcooli având catene cu lungimi diferite conținând în gruparea alchil 10 și 15 sau 16 și 20 atomi de carbon. Ca urmare, în întinderea acestei invenții, termenul acrilat și metacrilat de alchil include nu numai produsul acrilat și metacrilat de alchil individual numit dar, de asemenea, amestecuri de acrilat și metacrilat de alchil cu o cantitate predominantă din respectivul acrilat și metacrilat de alchil. Se utilizează aceste amestecuri de alcooli disponibili comercial pentru a se obține esteri acrilici și metacrilici ducând la tipuri de monomeri descriși mai sus, metacrilat de lauril-miristil, dodecil-pentadecil, cetil-stearyl și cetil-eicosil. De preferință, derivații de acid acrilic și acid metacrilic utili în procedeul, conform invenției, sunt metacrilat de metil, butil, izodecil, lauril-miristil, dodecil-pentadecil, cetil-eicosil și cetil-stearyl.

340

345

În întinderea prezentei invenții, compozițiile de copolimer reprezentând combinații ale monomerilor din clasele de monomeri menționați mai sus se pot prepara utilizând procedeul, conform invenției. De exemplu, copolimeri ai monomerilor acrilat și metacrilat de alchil cu monomeri vinilaromatici, cum ar fi, stiren, copolimeri ai monomerilor acrilat și metacrilat de alchil cu monomeri acrilamidși metacrilamidă substituită, cum ar fi, N,N-dimetilaminopropilmetacrilamidă; copolimeri ai monomerilor acrilat și metacrilat de alchil cu monomeri pe bază de compuși ciclici cu azot, cum ar fi, N-vinilpirolidonă; copolimeri ai acetatului de vinil cu acid fumaric și derivații săi; și copolimeri ai acidului acrilic și metacrilic și ai derivaților lor cu acid maleic și derivații săi.

355

360

Procedeul, conform invenției, asigură un mijloc de obținere a unui amestec de copolimeri cu un număr mare de compoziții printr-o singură operație controlând pe durata polimerizării introducerea în mediul de polimerizare a monomerilor individuali sau tipurilor de monomeri. "Tip de monomer" reprezintă acei monomeri care se referă la amestecuri de monomeri corespunzători individuali, de exemplu, amestec de metacrilat de lauril și miristil, amestec de metacrilat de dodecil, tridecil, tetradecil și pentadecil, amestec de metacrilat de hexadecil și octadecil, respectiv, amestec de metacrilat de hexadecil, octadecil și eicosil. În întinderea prezentei invenții, fiecare dintre aceste amestecuri reprezintă un singur monomer sau "tip de monomer" atunci când se descriu proporții de monomer și compoziții de copolimer. De exemplu, un copolimer având o compoziție 70%/30% metacrilat de lauril-miristil/metacrilat de cetil-stearyl se consideră că include 70% dintr-un prim monomer sau tip de monomer, metacrilat de lauril-miristil și 30% dintr-un al doilea monomer sau tip de monomer,

365

370

RO 117178 B

375 metacrilat de cetil-stearil, deși se înțelege că copolimerul conține, cel puțin 5 monomeri individuali diferiți, adică metacrilat de lauril, miristil, hexadecil, octadecil și eicosil.

Aditivii pentru uleiurile lubrifiante, de exemplu, amelioratori ai punctului de congelare, agenți de îngroșare, amelioratori ai indexului de viscozitate și agenți de dispersare, se pot prepara utilizând procedeul conform invenției. În aceste cazuri sunt preferate amestecuri de copolimeri având compoziție variabilă continuu care conțin copolimeri cu compoziție unică având unități monomerice selectate dintre doi sau mai mulți dintre metacrilat de metil, butil, izodecil, lauril-miristil, dodecil-pentadecil, cetil-eicosil și cetil-stearil. De preferință, amestecurile de copolimeri având compoziție variabilă continuu utilizate ca aditivi pentru uleiurile lubrifiante au o compoziție totală medie, de 380 40...90 % X și 10...60 % Y și, optim, 50...70 % X și 30...50 % Y, în care, X reprezintă unități monomerice selectate dintre metacrilat de izodecil, metacrilat de lauril-miristil și metacrilat de dodecil-tantadecil și Y reprezintă unități monomerice selectate 385 dintre metacrilat de etil-eicosil și metacrilat de cetil-stearil. Sortimentul compoziției unității monomerice a copolimerilor cu compoziție unică în amestecurile de copolimeri cu compoziție variabilă continuu utilizate drept aditivi polimerici, pentru uleiuri lubrifiante este 390 5...100 %, de preferință, 10...80 %, mai ales 20...50 % și, optim, 30...40 %, din cel puțin una dintre componentele unității monomerice, X sau Y; de exemplu, folosind aceleași definiții pentru unitățile monomerice X și Y ca mai sus, amestecurile de copolimeri care variază continuu pot conține copolimer 15 % metacrilat de lauril-miristil/90 % metacrilat de cetil-stearil până la copolimer 90 % metacrilat de lauril-miristil/10 % metacrilat de cetil-stearil (sortiment 80 %) sau copolimer 25 % 395 metacrilat de lauril-miristil/75 % metacrilat de cetil-stearil, până la copolimer 75 % metacrilat de lauril-miristil/25 % metacrilat de cetil-stearil (sortiment 50 %) sau copolimer 30 % metacrilat de lauril-miristil/70 % metacrilat de cetil-stearil până la 400 40 % metacrilat de lauril-miristil/30 % metacrilat de cetil-stearil (sortiment 40 %) cu fiecare dintre compozițiile variabile continuu, având o compoziție totală medie de 50 % metacrilat de lauril-miristil/50 % metacrilat de cetil-stearil. Sortimentul compoziției unității monomerice nu trebuie să fie simetric în jurul compoziției totale medii a copolimerului cu compoziție variabilă continuu.

O realizare preferată a invenției este obținerea aditivilor pentru îmbunătățirea 405 indicelui de viscozitate și care asigură un indice de viscozitate îmbunătățit și performanțe, la temperatură scăzută prin utilizarea în aditivul polimeric a unor cantități mai mari de monomeri cu solubilitate scăzută cum ar fi, metacrilat de metil. O altă realizare preferată este obținerea aditivilor polimerici pentru ameliorarea punctului de congelare care asigură o fluiditate îmbunătățită, la temperatură scăzută când se utilizează 410 în diverse uleiuri de bază petroliere. În general, temperatura scăzută reprezintă temperaturi de sub, aproximativ -20°C; fluiditatea la temperaturi de sub, aproximativ -25°C este foarte importantă pentru utilizarea aditivilor amelioratori ai punctului de congelare.

Când procedeul, conform invenției, se folosește la obținerea unor aditivi pentru 415 uleiuri lubrifiante, valorile absolute $[X_i-X_T]$ sau $[Y_i-Y_T]$ tipice maxime utilizate în timpul polimerizării sunt 5...10 %, de preferință, 10...80 % și, optim, 20...50 %. Pentru utilizarea la o gamă largă de uleiuri de bază, de exemplu, se preferă aditivii amelioratori ai punctului de congelare pe bază de copolimeri cu compoziție variabilă în care valorile $[X_i-X_T]$ sau $[Y_i-Y_T]$ sunt 30...40 %.

RO 117178 B

- Procedeeul, conform invenției, permite obținerea unor amestecuri de copolimeri având compoziție variabilă continuu prin model semișarjă sau semicontinuu. Termenul semișarjă se referă la un procedee în care reactanții se adaugă într-un reactor de polimerizare, unul sau mai mulți fiind adăugați în cursul reacției, copolimerul finit îndepărtându-se ca produs final după terminarea polimerizării. Polimerizare în șarjă reprezintă un procedee în care toți reactanții se adaugă la început în reactor, polimerul finit fiind îndepărtat ca produs final, după terminarea polimerizării. Polimerizare continuă reprezintă un procedee în care toți reactanții, într-o relație continuă unul față de celălalt, se adaugă în reactor în mod continuu și un curent de polimer-reactant se îndepărtează continuu cu aceeași viteză cu care se adaugă reactanții. Termenul semicontinuu se referă la un procedee în care, de exemplu, reactoare se pot conecta în serie în mod continuu, astfel, încât amestecul polimer-reactant care rezultă din fiecare reactor continuu să fie alimentat în următorul reactor în serie și fiecare reactor continuu poate utiliza un set diferit de condiții care reprezintă schimbări în rapoarte de monomeri, viteze de alimentare ale monomerului, rapoarte de inițiator față de monomer sau viteze de alimentare a inițiatorului; produsul polimeric rezultat din ultimul reactor în serie este similar unui polimer produs într-un reactor semișarjă. Exemple de reactoare folosite, conform invenției, pot fi, de exemplu, reactoare de tip conductă (curgere în bloc), cu serpentină de recirculare și tanc cu agitare și alimentare continuă. 420
- Procedeeul, conform invenției, se poate realiza ca un procedee cu coalimentare sau pe bandă și, de preferință, este o combinație coalimentare-bandă. Într-un procedee cu coalimentare o mare parte dintre reactanți se măsoară sau se alimentează în reactor pe o perioadă de timp. Atunci când se utilizează un procedee cu coalimentare, inițiatorul și monomerii se pot introduce în amestecul de reacție sub formă de fluxuri separate sau ca amestecuri care se pot alimenta linear cu viteze constante sau cu viteze variabile. Fluxurile se pot alterna, astfel, încât unul sau mai multe să fie complet alimentate înaintea celorlalte. Monomerii se pot alimenta în amestecul de reacție în fluxuri individuale, sau combinate în unul sau mai multe fluxuri. Într-un procedee pe bandă, în reactorul de polimerizare este prezentă o parte din unul sau mai mulți reactanți sau diluanți și restul dintre unul sau mai mulți reactanți sau diluanți se adaugă apoi la reactor în același moment ulterior. O combinație a unui procedee pe bandă cu un procedee cu coalimentare o reprezintă un procedee în care o parte din unul sau mai mulți reactanți sau diluanți este prezentă în reactorul de polimerizare și restul din unul sau mai mulți reactanți sau diluanți se măsoară (incluzând variația vitezei de alimentare cu monomer individual), sau se alimentează în reactor într-o perioadă de timp. 425
- Procedeeul, conform invenției, se aplică pentru a obținere amestecuri de copolimeri prin tehnici de polimerizare în bloc sau în soluție. De asemenea, se pot utiliza procedee de polimerizare în suspensie sau emulsie dacă se realizează un transfer adecvat al alimentării cu inițiator de la faza continuă (uzual, pe bază de apă) la particulele în suspensie sau emulsie sau faza dispersată (uzual, insolubilă în apă), astfel, încât compoziția să fie reprezentată, în principal, de compoziția monomerului alimentat care se introduce în reactorul de polimerizare. 430
- Procedeeul, conform invenției, se aplică pentru a obține polimeri prin polimerizare în soluție (apoasă sau solvent). De preferință, procedeeul, conform invenției, se aplică pentru polimerizarea în soluție (solvent) prin amestecarea monomerilor selecți, în prezență de inițiator de polimerizare, diluant și/sau agent de transfer de catenă. 435

RO 117178 B

În general, temperatura de polimerizare poate fi până la punctul de fierbere al sistemului, de exemplu, 60...150°C, de preferință, 85...130°C și, optim, 110...120°C, deși polimerizarea se poate realiza la presiune dacă se utilizează temperaturi mai ridicate. Polimerizarea (incluzând monomerul alimentat și timpii de menținere) se realizează, în general, în 4...10 h, de preferință, 2...3 h, sau până când se atinge gradul dorit de polimerizare, de exemplu, până când minimum 90 %, de preferință, 95 % și optim, 97 % monomerii copolimerizabili se transformă în copolimer. După cum este cunoscut de către specialiștii în domeniu, timpul și temperatura de reacție depind de alegerea inițiatorului și de greutatea moleculară dorită și pot varia corespunzător.

Când procedeul, conform invenției, se utilizează pentru polimerizarea în solvent (neapós), inițiatorii adecvați pentru utilizare sunt oricare dintre compușii binecunoscuți care produc radicali liberi cum ar fi, inițiatori peroxi, hidroperoxi și azo, care includ, de exemplu, peroxid de acetyl, peroxid de benzoil, peroxiizobutirat de terț-butyl, peroxid de caproil, hidroxid de cumen, 1,1-di(terț)-butylperoxi-3,3,5-trimetilciclohexan, azo-bis-izobutironitril și peroctoat de terț-butyl (cunoscut și ca terț-butylperoxi-2-etilhexanoat). Concentrația de inițiator este, de 0,025...1 %, de obicei, 0,05...0,5 %, de preferință, 0,1...0,4 % și, optim, 0,2...0,3 % în greutate, raportat la greutatea totală de monomeri. Pe lângă inițiator se pot utiliza unul sau mai mulți promotori. Promotorii adecvați includ, de exemplu, săruri cuaternare de amoniu cum ar fi, clorură de dimetilamoniu-benzil (grăsime hidrogenată) și amine. De preferință, promotorii sunt solubili în hidrocarburi. Când se utilizează, acești promotori sunt prezenți în cantitate, de aproximativ 1...50 %, de preferință, 5...24 % raportat la greutatea totală de inițiator. De asemenea, pentru a controla greutatea moleculară a polimerului la reacția de polimerizare se pot adăuga agenți de transfer de catenă. Agenți de transfer de catenă preferați sunt alchilmercaptani cum ar fi, laurilmercaptan, cunoscut, de asemenea, ca dodecilmercaptan, iar concentrația agentului de transfer de catenă utilizat este, de aproximativ, 0...2 %, de preferință, 0...1 % în greutate.

Atunci când procedeul, conform invenției, se utilizează pentru polimerizarea în fază apoasă, inițiatorii adecvați pentru folosire sunt oricare dintre inițiatorii de radicali liberi și cuplurile redox convenționali, solubili în apă. Inițiatorii de radicali liberi corespunzători includ, de exemplu, inițiatori peroxizi, persulfat, peresteri și azo. De asemenea, se pot utiliza sisteme din amestecuri de inițiatori, cupluri redox, cum ar fi, combinații din inițiator de radicali liberi cu un agent reducător. De exemplu, agenții reducători corespunzători includ bisulfid de sodiu, sulfid de sodiu, hipofosfit, acid izoascorbic și formaldehid-sulfoxilat de sodiu. În general, cantitatea de inițiator este de 0,1...20 % raportat la greutatea totală a monomerilor polimerizabili. De preferință, inițiatorul este prezent într-o cantitate, de 1...15 % și, optim, 2...10 % raportat la greutatea totală a monomerilor polimerizabili. De asemenea, în afară de inițiator se pot utiliza unul sau mai mulți promotori. Promotorii adecvați includ săruri de ioni metalici solubile în apă. Ioni de metal corespunzători includ, fier, cupru, cobalt, mangan, vanadiu și nichel. De preferință, promotorii sunt săruri de fier sau cupru solubile în apă. Atunci când se utilizează, promotorii sunt prezenți în cantități, de aproximativ 1...100 ppm raportat la cantitatea totală de monomer polimerizabil. De preferință, promotorii sunt prezenți într-o cantitate, de aproximativ 3...20 ppm raportat la cantitatea totală de monomeri polimerizabili. În general, în polimerizările în fază apoasă

RO 117178 B

- este de dorit să se controleze pH -ul amestecului monomer care polimerizează, mai ales atunci când se utilizează inițiatori termici, cum ar fi, săruri persulfat. Se poate controla pH -ul amestecului monomer care polimerizează cu ajutorul unui sistem tampon sau prin adăugarea unui acid sau a unei baze adecvate; pH -ul sistemului se menține la valori, de aproximativ, 3...10, de preferință, 4...8 și, optim, de aproximativ 4...6,5. În mod similar, atunci când se utilizează cupluri redox există un interval optim de pH , în care se realizează polimerizarea, în funcție de alegerea componentelor cuplului redox. Se poate ajusta pH -ul sistemului prin adăugarea unei cantități eficiente dintr-un acid sau bază adecvată, astfel, încât să se potrivească cu alegerea cuplului redox. În polimerizările în fază apoasă, pentru a controla greutatea moleculară se poate utiliza orice agent convențional de reglare sau de transfer de catenă, solubil în apă. Agenți de reglare de catenă corespunzători includ, de exemplu, mercaptani cum ar fi, 2-mercaptoetanol și acid 3-mercaptopropionic, hipofosfiți, fosfiți cum ar fi, fosfit de sodiu, acid izoascorbic, alcooli, aldehide, hidrosulfizi și bisulfizi cum ar fi, metabisulfid de sodiu. 515
- Atunci când polimerizarea se realizează în soluție utilizând un solvent altul decât apa, reacția se poate efectua până la aproximativ 100 %, când polimerul acționează ca propriul său solvent, sau până la 70 %, de preferință, la 40...60 % în greutate din monomerii polimerizabili raportat la amestecul total de reacție. În mod similar, atunci când polimerizarea se realizează ca polimerizare apoasă, reacția se efectuează până la 70 %, de preferință, la 40...60 % în greutate din monomerii polimerizabili raportat la amestecul total de reacție. Solvenții sau apa, dacă se utilizează, se pot introduce în vasul de reacție ca alimentare pe bandă sau, în reactor, fie ca un curent de alimentare separat, fie ca diluant pentru unul dintre celelalte componente din reactor. 520
- Diluanții se pot adăuga, fie la amestecul monomer, fie în reactor, împreună cu monomerul alimentat. De asemenea, pentru a asigura un solvent de bază pentru polimerizare, de preferință, nereactiv, se pot utiliza diluanți care se adaugă în reactor înainte de a începe alimentarea cu monomer și inițiator, în special, în partea inițială a polimerizării, pentru ca în reactor să se asigure un volum adecvat de lichid care permite o bună amestecare a alimentărilor cu monomer și inițiator. De preferință, materialele selectate ca diluanți trebuie să fie, în principal, nereactive față de inițiatori sau intermediari în polimerizare pentru a minimaliza reacțiile secundare, cum ar fi, transferul de catenă și altele asemenea. De asemenea, diluantul poate fi orice material polimeric care acționează ca solvent și este compatibil cu monomerii și ingredientele de polimerizare care se utilizează. 525
- Diluanți adecvați pentru utilizare în procedeul, conform invenției, pentru polimerizări în soluție neapoasă sunt hidrocarburi aromatice, cum ar fi, benzen, toluen, xilen și fracții nafta nearomatice, hidrocarburi halogenate, cum ar fi, dicloroetan, clorobenzen și diclorobenzen, esteri cum ar fi, propionat de etil sau acetat de butil, hidrocarburi alifatiche C_6 - C_{20} cum ar fi, ciclohexan, heptan și octan, uleiuri petroliere cum ar fi, uleiuri parafinice și naftenice sau uleiuri sintetice cum ar fi, uleiuri lubrifiante de copolimer olefinic, de exemplu, poli(etilen-propilen) sau poli(izobutilen). Atunci când se amestecă concentratul direct într-un ulei lubrifiant, diluantul cel mai preferat este orice ulei mineral cum ar fi, ulei neutru 100 sau 150 (ulei 100N sau 150N), care este compatibil cu uleiul lubrifiant final. 530
- 535
- 540
- 545
- 550
- 555

RO 117178 B

560 În general, la prepararea polimerilor aditivi pentru ulei lubrifiant, soluția de polimer rezultată după polimerizare are un conținut în polimer, de aproximativ 50...95 % în greutate. Polimerul se poate izola și utiliza direct în compozițiile de ulei lubrifiant, sau soluția de polimer-diluant se poate utiliza sub formă de concentrat, atunci când concentrația de polimer se ajustează cu diluant suplimentar. Concentrația de polimer

565 în concentrat preferată este, de 30...70 % în greutate. Când un polimer obținut prin procedeul, conform invenției, se adaugă la fluidele uleioase de bază, fie ca polimer pur, fie sub formă de concentrat, concentrația finală de polimer în fluid este 0,05...20 %, de preferință 0,2...15 % și, optim, 2...10 % în funcție de necesitățile specifice întrebuințării. De exemplu, atunci când un amestec de copolimeri cu compoziție variabilă

570 continuu se utilizează pentru a menține fluiditatea uleiurilor lubrifiante la temperaturi scăzute, de exemplu, ca agent anticongelant, concentrația finală din fluidul formulat este 0,05...3 %, de preferință, 0,1...2 % și, optim, 0,1...1 %; când amestecul se utilizează ca ameliorator al indicelui de viscozitate în uleiuri lubrifiante, concentrația finală este de 0,1...6 %, de preferință, 2...5 %; când amestecul se utilizează ca aditiv pentru fluide hidraulice, concentrația finală este, de 5...15 %, de preferință, 3...10 %.

575 Greutatea moleculară medie, (G_m), a polimerilor obținuți prin procedeul, conform invenției, poate fi 5000...2000000. Greutățile moleculare medii ale polimerilor acrilat de alchil și metacrilat de alchil utili ca aditivi pentru uleiuri lubrifiante pot fi 10000...1000000. Pe măsură ce greutatea moleculară medie ale polimerilor cresc

580 ei devin agenți de îngroșare mai eficienți. Totuși, în aplicări speciale polimerii pot suferi degradare mecanică și, pentru acest motiv, aditivii polimerici cu greutatea moleculară medii mai mari decât 500000 nu sunt corespunzători, deoarece tind să sufere "subțiere" datorită degradării greutății moleculare având ca rezultat pierderea eficienței ca agenți de îngroșare la temperaturi de utilizare mai ridicate, de exemplu,

585 peste 100°C. Astfel, greutatea moleculară medie este determinată în final, de eficiența îngroșării, costul și tipul aplicării. În general, aditivii polimerici agenți antigelanți, conform invenției, au o greutate moleculară medie de aproximativ 30000...700000 (determinată prin cromatografie de penetrație în gel folosind standarde de poli(alchilmetacrilat), de preferință, 60000...350000 și, optim,

590 70000...300000.

Indicele de polidispersie al polimerilor obținuți, conform invenției, poate fi 1...15, de preferință, 1,5...4. Indicele de polidispersie (G_m/G_c , măsurat prin cromatografie de penetrație în gel, în care G_c este greutatea moleculară medie calculată) este o măsură a distribuției înguste a greutății moleculare cu valori mai ridicate care reprezintă distribuții din ce în ce mai largi. Se preferă ca distribuția greutății moleculare să fie cât mai îngustă posibil pentru polimerii utilizați ca amelioratori ai indicelui de viscozitate în aplicații de fluid carter (al motorului) și hidraulic, dar aceasta este limitată, în general, de metoda de fabricare. Unele realizări care asigură distribuții înguste ale greutății moleculare (G_m/G_c scăzut) includ, de exemplu, una sau mai multe din

600 următoarele metode: polimerizare anionică; reactor tanc cu agitare și alimentare continuă; polimerizare cu conversie scăzută; controlul temperaturii sau a raportului inițiator/monomer (descriș în brevetul **EP 561078** pentru realizarea unui grad constant de polimerizare), în timpul polimerizării și forfecare mecanică, de exemplu, omogenizarea polimerului.

RO 117178 B

Greutățile moleculare specificate în descriere sunt în funcție de metodele prin care se determină. De exemplu, greutatea moleculară determinată prin cromatografie de penetrație în gel și greutatea moleculară calculată prin alte metode pot avea valori diferite. Greutatea moleculară nu este importantă *per se*, ci performanța și caracteristicile de prelucrare în condiții de utilizare ale unui aditiv polimeric, stabilitatea la forfecare și capacitatea de îngroșare. În general, stabilitatea la forfecare este invers proporțională cu greutatea moleculară. Într-un fluid tratat la temperaturi ridicate, pentru a obține același efect dorit de îngroșare, de obicei se utilizează un aditiv pentru îmbunătățirea indicelui de viscozitate având stabilitate bună la forfecare (valoare scăzută a indicelui de stabilitate la forfecare) la concentrații inițiale mai mari față de alți aditivi care au stabilitate redusă la forfecare, valoare ridicată a indicelui de stabilitate la forfecare. Totuși, datorită concentrațiilor mai ridicate utilizate la temperatură scăzută, aditivul care are o bună stabilitate la forfecare poate să producă o îngroșare inacceptabilă.

Prin urmare, compoziția polimerului, greutatea moleculară și stabilitatea la forfecare a aditivului anticongelant și aditivii pentru îmbunătățirea indicelui de viscozitate utilizați pentru a trata diferite fluide trebuie selectate pentru a realiza un echilibru al proprietăților în vederea satisfacerii cerințelor de lucru, atât la temperaturi înalte, cât și scăzute.

Indicele de stabilitate la forfecare se poate corela direct cu greutatea moleculară a polimerului și reprezintă o măsură a pierderii procentuale a viscozității provocată de aditivul polimeric datorită forfecării mecanice și se poate determina, de exemplu, prin stabilitatea la forfecare măsurată sonic pentru o perioadă de timp dată, conform ASTM D-2603-91 (publicat în American Society for Testing and Materials). În funcție de aplicarea finală a uleiului lubrifiant, pentru determinarea valorii indicelui de stabilitate la forfecare, viscozitatea se măsoară înainte și după forfecare, pentru perioade de timp specificate. În general, când se supun unor condiții de forfecare ridicată, polimerii cu greutatea moleculară mai mari suferă cea mai mare reducere relativă a greutății moleculare și, prin urmare, prezintă cele mai mari valori ale indicelui de stabilitate la forfecare. Deci, atunci când pentru polimeri se compară stabilitățile la forfecare, stabilitatea bună la forfecare se asociază cu valori mai scăzute ale indicelui de stabilitate la forfecare și, stabilitatea redusă la forfecare se asociază cu valori mai ridicate ale indicelui de stabilitate la forfecare.

Pentru polimerii de acrilat de alchil și metacrilat de alchil obținuți prin procedeul, conform invenției, utili ca aditivi pentru uleiuri lubrifiante, de exemplu, amelioratori ai indicelui de viscozitate, agenți de îngroșare, aditivi anticongelanți, agenți de dispersie, intervalul indicelui de stabilitate la forfecare este de aproximativ 0...60 %, de preferință, 1...40 %, optim, 5...30 % și variază, în funcție de utilizarea în aplicarea finală. Valorile indicelui de stabilitate la forfecare se exprimă de obicei ca numere întregi, deși valoarea este un procent. Indicele de stabilitate la forfecare dorit pentru un polimer se poate realiza, fie prin varierea condițiilor reacției de sinteză, fie prin forfecarea mecanică a produsului polimeric cu greutate moleculară cunoscută până la valoarea dorită.

Tipuri reprezentative de stabilitate la forfecare care se observă la aditivi convenționali pentru uleiuri lubrifiante cu greutatea moleculară medii sunt următoarele: aditivi metacrilat și polimetacrilat convenționali care au greutatea moleculară medii de

RO 117178 B

130000, 490000 și, respectiv, 880000 au valori ale indicelui de stabilitate la forfecare de 0, 5 și, respectiv, 20% pe baza unui test pentru formulări de ulei pentru motor; valorile indicelui de stabilitate la forfecare, de 0, 35 și, respectiv, 50%, pe baza unui test cu viteză mare pentru formulări de fluid pentru transmisie automată; și valorile indicelui de stabilitate la forfecare, de 18, 68 și, respectiv, de 76 % pe baza unui test de pompă, timp, de 100 h, pentru fluide hidraulice ASTM D-2882-90 (*Effect of Viscosity Index Improver on In-Service Viscosity of Hydraulic Fluids*, R.J. Kopko și R.L. Stambaugh, Fuel and Lubricants Meeting, Houston, Texas, June 3-5, 1975, Society of Automotive Engineers (SAE)).

Pompabilitatea unui ulei la temperaturi scăzute, măsurată cu un minivâscozimetru rotativ, este în funcție de viscozitatea în condiții de forfecare scăzută la pornirea motorului. Deoarece, testul cu minivâscozimetrul rotativ este o măsură a pompabilității, uleiul pentru motor trebuie să fie suficient de fluid, astfel, încât, după pornirea motorului, să fie pompat în toate părțile componente ale motorului pentru a se asigura o lubrifiere corespunzătoare. ASTM D-4684-89 se referă la măsurarea viscozității într-un interval de temperatură, de -10°C...-30°C și descrie testul cu un minivâscozimetru rotativ. Clasificarea viscozității uleiului de motor SAE J300 (decembrie 1995) permite, un maximum, de 30 Pa.s sau 300 Ps, la o temperatură, de -30°C pentru ulei SAE 5W-30 folosind procedura de test ASTM D-4684-89. Alt aspect al performanței la temperatură scăzută măsurat prin testul cu minivâscozimetru este efortul la curgere (înregistrat în pascali), valoarea urmărită fiind "zero" pascali, cu toate că orice valoare sub 35 Pa (limită a sensibilității echipamentului) este înregistrată efort de curgere "zero". Valorile efortului la curgere mai mari decât 35 Pa semnifică nivelurile de creștere ale performanței nedorite.

Tabelele 1, 3 și 4 prezintă datele privind viscozitatea (utile în precizarea performanțelor de pompabilitate la temperatură scăzută) pentru aditivii polimerici obținuți prin procedeul, conform invenției, în comparație cu aditivii polimerici convenționali (polimeri cu compoziție unică sau amestecuri fizice de doi polimeri cu compoziție unică). Datele din tabele sunt gradul de prelucrare (% în greutate aditiv polimeric în uleiul formulat) și viscozitățile corespunzătoare și valorile efortului la curgere în diferite uleiuri formulate, la temperaturi scăzute selectate. Uleiurile de bază A și B sunt uleiuri reprezentative dintr-un procedeu catalitic de deparafinare și, respectiv, un procedeu de deparafinare prin extracție cu solvent, fiecare ulei de bază fiind formulat la condițiile tehnice de viscozitate ale gradului 10W-40 și, respectiv, 5W-30. Uleiurile de bază A și B reprezintă tipuri de uleiuri diferite, în principal, din punct de vedere al ușurinței de a îndeplini condițiile tehnice ale viscozității urmărite pentru uleiurile formulate cu uleiul de bază A care reprezintă un ulei "dificil de tratat" și uleiul de bază B, care reprezintă un ulei "ușor de tratat". Uleiurile de bază A și B se folosesc ca parte a unui procedeu de analiză pentru a identifica și diferenția aditivi polimerici privind capacitatea relativă de a îndeplini cât mai bine condițiile tehnice ale testului cu minivâscozimetru. Viscozități scăzute, mai mici decât 30 Pa.s și valori ale efortului la curgere de zero pascal reprezintă performanța dorită.

În tabelul 1 polimerul 14C reprezintă un aditiv copolimeric cu compoziție unică pe bază de 70% amestec de metacrilat de lauril-miristil/30% amestec de metacrilat de cetil-stearil și este cel mai direct comparabil cu polimerul 4, conform invenției, pentru performanța la temperatură scăzută; cei doi polimeri se comportă similar în

RO 117178 B

uleiul de bază A și comparativ cu polimerul 14, polimerul 4 prezintă o performanță îmbunătățită în uleiul de bază B. Polimerii 12C și 13C reprezintă compoziție unică convențională (48 % amestec de metacrilat de lauril-miristil/52 % amestec de metacrilat de cetil-eicosil) și, respectiv, un amestec fizic de doi aditivi cu compoziție unică (medie totală de 50 % amestec de metacrilat de lauril-miristil/(35 % amestec de metacrilat de cetil-stearil + 15 % amestec de metacrilat de cetil-eicosil) și, pentru performanțele la temperaturi scăzute, cel mai direct sunt comparabili cu polimerii 3, 5, 6, 9, 10 și 11, conform invenției; în uleiul de bază A, cele două grupe de polimeri se comportă similar cu polimerii 3, 6 și 9, prezentând performanțe îmbunătățite comparativ cu polimerii convenționali; în uleiul de bază B, cele două grupe de polimeri se comportă similar cu polimerul 11 prezentând performanțe îmbunătățite, comparativ cu polimerii convenționali. Rate de tratat mai ridicate (0,18 % și 0,36 %) pentru polimerii 3, 9, 10 și 11 prezintă performanță îmbunătățită corespunzător cu rata de tratat mai mică (0,06 %).

Pe lângă uleiurile de bază A și B, pentru a evalua performanța de pompabilitate se utilizează uleiuri comerciale C și D (fiecare la două grade de viscozitate diferite). Proprietățile uleiurilor comerciale C și D netratate se prezintă mai jos: punct de congelare ASTM D 97 (arată capacitatea de a rămâne fluid la temperaturi foarte scăzute și se definește ca temperatura la care uleiul nu mai curge), indice de viscozitate, proprietăți cinematice și dinamice de viscozitate în masă (ASTM D 5293).

	<u>Ulei comercial C</u>		<u>Ulei comercial D</u>		
	SAE	SAE	SAE	SAE	
	<u>15W-40</u>	<u>20W-50</u>	<u>15W-40</u>	<u>20W-50</u>	
Viscozitate cinematică					
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	
Indice de viscozitate	130	124	130	123	
ASTM D97, Temperatură (°C)	-9	-9	-6	-9	725
ASTM D 5293					
Temperatură (°C)	-15	-10	-15	-10	
Viscozitate (Pa•s)	3,54	3,34	3,92	4,61	

În tabelul 3, formulările cu aditiv copolimeric având compoziție unică sau cu aditivi convenționali în amestec (polimeri 15C și 16C) se compară cu polimerul 17, care conține un copolimer având compoziție variabilă continuu, conform invenției. Polimerul 17 se comportă bine în ambele variante de ulei comercial D, în timp ce aditivii sau amestecurile de aditivi convenționali prezintă rezultate variabile în formulările cu ulei comercial C.

În tabelul 4, aceleași formulări cu aditiv copolimer convențional având compoziție unică și cu amestec de aditivi prezentate în tabelul 3, se compară cu polimerul 17, dar așa cum se utilizează în formulări cu ulei comercial D. Din nou, polimerul 17 se comportă bine în ambele variante de ulei comercial D, în timp ce aditivii convenționali sau amestecurile de aditivi prezintă rezultate variabile în formulările cu ulei comercial D.

RO 117178 B

O altă măsură a performanței la temperatură scăzută a uleiurilor formulate, denumită analiza Brookfield a viscozității (ASTM 5133), măsoară temperaturile cele mai scăzute pe care o formulare cu ulei le poate atinge înainte ca viscozitatea să depășească 30,0 Pa•s (sau 300 Ps). Este de așteptat, ca la temperaturi scăzute, uleiurile formulate având valori mai scăzute ale "temperaturii" (30 Pa•s), să-și mențină fluiditatea, mai ușor decât alte uleiuri formulate, care au valori mai ridicate ale "temperaturii" (30 Pa•s); valorile de interes pentru uleiuri, cu diferite grade de viscozitate sunt, sub -30°C pentru uleiul formulat SAE 5W-30, sub -25°C pentru SAE 10W-40, sub -20°C pentru SAE 15W-40 și sub -15°C pentru SAE 20W-50. Un alt aspect al performanței, la temperatură scăzută, măsurată prin ATSM 5133 este indicele de gelifiere pe baza unei scale adimensionale, tipic situată, la 3...100, care indică tendința uleiului formulat, de a "gelifia" sau a se "întări", în funcție de profilul termic care descrește în condiții de temperatură scăzută. Valori mici ale indicelui de gelifiere arată o fluiditate bună, la temperatură scăzută, valorile urmărite fiind sub aproximativ 8...12 unități.

Tabelele 2, 5 și 6 prezintă date de performanță pentru analiza Brookfield a viscozității pentru aditivi polimerici obținuți prin procedeul, conform invenției, în comparație cu aditivi polimerici convenționali (polimeri cu compoziție unică sau amestecuri fizice de doi polimeri diferiți cu compoziție unică). Datele din tabele reprezintă rata de tratat (% în greutate aditiv polimeric în ulei formulat) și valorile corespunzătoare ale "temperaturilor" (30 Pa•s), și ale indicelui de gelifiere în diferite uleiuri formulate. Performanța dorită urmărită este reprezentată de valori scăzute ale "temperaturilor" (30 Pa•s) și ale indicelui de gelifiere, sub 8...12 unități.

În tabelul 2, polimerii 12C și 13C reprezintă un aditiv convențional având compoziție unică (48 % amestec de metacrilat de lauril-miristil/52 % amestec de metacrilat cetil-eicosil și, respectiv, un amestec fizic de doi aditivi, având compoziție unică (media generală a 50 % amestec de metacrilat de lauril-miristil/(35 % amestec de metacrilat de cetil-stearil + 15 % amestec de metacrilat de cetil-eicosil)) și, pentru performanța la temperatură scăzută sunt direct comparabili cu polimerii 3, 9, 10 și 11, conform invenției, care au compoziția "medie" generală a polimerului similară. Cele două grupe de polimeri se comportă în mod similar cu uleiurile de bază A și B cu polimerul 3, arătând performanță ușor îmbunătățită comparativ cu polimerii convenționali în uleiul de bază A; cele mai mari rate de tratat (0,18 % și 0,36 %) pentru polimerii 3, 9, 10 și 11 arată performanță îmbunătățită corespunzător comparativ cu cea mai mică rată de tratat (0,06 %).

În tabelele 5 și 6, formulările cu aditiv copolimer convențional având compoziție unică (polimer 14C) sau cu aditivi convenționali în amestec (polimer 15C și polimer 16C) se compară cu polimerul 17, care conține un copolimer având compoziție variabilă continuu, conform invenției. Polimerul 17 se comportă bine în ambele variante de ulei comercial, C și D, în timp ce aditivul convențional sau amestecurile de aditivi demonstrează performanță scăzută în uleiurile comerciale, C și D.

Abrevierile utilizate în exemple și tabele se prezintă mai jos cu semnificațiile corespunzătoare; compozițiile de aditiv polimeric sunt definite prin proporțiile relative de monomer utilizat. Identificările de polimeri în exemple (Ex. nr.) urmate de "C" se referă la exemple comparative care nu sunt în întinderea prezentei invenții. Exemplele 1...11 și 17 reprezintă copolimeri obținuți prin procedeul, conform invenției, iar pentru scopuri comparative, exemplele 12...16 reprezintă polimeri convenționali sau amestecuri de polimeri convenționali.

RO 117178 B

MMA = metacrilat de metil	790
LMA = amestec de metacrilat de lauril-miristil	
IDMA = metacrilat de izodecil	
DPMA = amestec de metacrilat de dodecil-pentadecil	
SMA = amestec de metacrilat de cetil-stearil	
CEMA = amestec de metacrilat de cetil-eicosil	795
HPMA = metacrilat de hidroxipropil	
DDM = dodecil mercaptan	
SSI = indice de stabilitate la forfecare	
nm = nemăsurat	

Tabelul 1 800

Test de pompabilitate (cu minivâscozimetru rotativ)

Ex. nr.	Rata de tratat	Ulei de bază A SAE <u>10W-40</u>		Ulei de bază B SAE <u>5W-30</u>		805
		<u>-25°C</u>	<u>-25°C</u>	<u>-30°C</u>	<u>-30°C</u>	
		<u>Viscozitate (Pa·s)</u>	<u>Efort la curgere, Pa</u>	<u>Viscozitate (Pa·s)</u>	<u>Efort la curgere, Pa</u>	
Ulei	0,00	148,0	315	34,2	105	
1	0,06	solid	nm	8,0	0	
2	0,06	solid	nm	7,5	0	
3	0,06	63,4	140	19,3	70	
3	0,18	15,2	0	13,8	0	810
4	0,06	solid	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	815
10	0,06	solid	nm	12,3	0	
10	0,18	solid	nm	9,8	0	
10	0,36	solid	nm	9,1	0	
11	0,06	solid	nm	8,0	0	
11	0,18	114,5	175	8,6	0	820
11	0,36	128,7	245	9,3	0	
12C	0,06	151,8	175	17,2	0	
13C	0,06	solid	nm	11,5	0	
14C	0,06	solid	nm	8,7	0	

825

RO 117178 B

Tabelul 2

Analiza Brookfield a viscozității (ASTM D 5133)

830	Ex. nr.	Rata de tratat	Ulei de bază A SAE 10W-40		Ulei de bază B SAE 5W-30	
			°C pentru 30,0 Pa•s	Indice de gelifiere	°C pentru 30,0 Pa•s	Indice de gelifiere
	3	0,06	-16,4	45	-32,4	6,5
	3	0,18	-28,7	7,9	-31,4	5,5
	9	0,06	-13,0	55	-32,4	5,3
835	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
840	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

845

Tabelul 3

Test de pompabilitate (cu minivâscozimetru rotativ)

850	Ex. nr.	Rata de tratat	Ulei comercial C SAE 10W-40		Ulei comercial C SAE 5W-30	
			-20°C/ -25°C	-20°C/ -25°C	-15°C/ -20°C	-15°C/ -20°C
			Viscozitate (Pa•s)	Efort la curgere, Pa	Viscozitate (Pa•s)	Efort la curgere, Pa
	14C	0,08	70,3/solid	140/nm	nm	nm
855	14C	0,12	nm	nm	nm/solid	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	nm	nm
860	17	0,18*	10,6/25,9	0/0	9,9/21,8	0/0

* = 0,12% polimer din exemplul 3 și 0,06% polimer convențional 94% LMA/6% SMA

RO 117178 B

Tabelul 4

Test de pompabilitate (cu minivâscozimetru rotativ)

Ex. nr.	Rata de tratat	Ulei comercial D SAE 10W-40		Ulei comercial D SAE 5W-30		865
		<u>-20°C/ -25°C</u>	<u>-20°C/ -25°C</u>	<u>-15°C/ -20°C</u>	<u>-15°C/ -20°C</u>	
		Viscozitate (Pa·s)	Efort la curgere, Pa	Viscozitate (Pa·s)	Efort la curgere, Pa	
14C	0,08	nm/solid	nm	nm	nm	870
15C	0,06	nm/solid	nm	nm	nm	
16C	0,18	77,2/solid	140/nm	13,4/28,7	0/0	
16C	0,12	nm/277	nm/0	nm	nm	
17	0,18*	12,3/29,6	0/0	13,8/27,9	0/0	

* = 0,12% polimer din exemplul 3 și 0,06% polimer convențional 94% LMA/6% SMA

875

Tabelul 5

Analiza Brookfield a viscozității (ASTM D 5133)

Ex. nr.	Rata de tratat	Ulei comercial C SAE 15W-40		Ulei comercial C SAE 20W-50		880
		<u>°C pentru 30,0 Pa·s</u>	Indice de gelifiere	<u>°C pentru 30,0 Pa·s</u>	Indice de gelifiere	
16C	0,18	-24,3	9,5	-16,9	17,2	
17	0,18*	-26,0	4,5	-19,3	6,9	

* = 0,12% polimer din exemplul 3 și 0,06% polimer convențional 94% LMA/6% SMA

Tabelul 6

885

Analiza Brookfield a viscozității (ASTM D 5133)

Ex. nr.	Rata de tratat	Ulei comercial D SAE 15W-40		Ulei comercial D SAE 20W-50		890
		<u>°C pentru 30,0 Pa·s</u>	Indice de gelifiere	<u>°C pentru 30,0 Pa·s</u>	Indice de gelifiere	
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	895
17	0,18*	-24,1	5,9	-19,3	4,7	

* = 0,12% polimer din exemplul 3 și 0,06% polimer convențional 94% LMA/6% SMA

RO 117178 B

900 Tabelul 7 prezintă variantele de procedeu pentru obținerea unui amestec de copolimeri, conform invenției. Compoziția medie generală se referă la compoziția finală a copolimerului pe baza cantității totale de monomeri X și Y folosiți în timpul polimerizării. De asemenea, se dă intervalul pentru monomerul X pentru a ilustra extinderea compozițională a copolimerilor cu compoziție unică din fiecare copolimer având compoziție variabilă continuu care se obține. De exemplu, polimerii 9, 10 și 11 reprezintă toți copolimeri având compoziție variabilă continuu 50 % X/50 % Y, dar fiecare se obține prin variante, în principal, diferite în întinderea procedurii, conform invenției.

905 Tabelul 7A oferă date privind concentrațiile X și Y inițiale în reactor și diferența de concentrație a componentelor monomerice X și Y în timpul polimerizării. În tabelele 7 și 7A este inclus polimerul convențional 12C pentru a ilustra diferența dintre variantele de procedeu față de polimerii 1...11; de exemplu, polimerul 12C are o valoare [X_T-X_T] sau [Y_T-Y_T] maximă de "zero", indicând un copolimer având compoziție unică, în timp ce polimerii 1...11 au valori [X_T-X_T] sau [Y_T-Y_T] în intervalul 10...100.

Tabelul 7

Parametrii de procedeu: copolimeri având compoziție variabilă continuu

915	<u>Ex.</u>	<u>Compoziție medie generală</u>					
	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	65 - 85
920	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	65 - 85
		60(X ₄)	70(X ₅)	40(Y ₂)	30(Y ₅)		
	6	30	35	70	65		
925		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)		
		55(X ₆)	60(X ₇)	45(Y ₆)	40(Y ₇)		
930		60(X ₇)	65(X ₈)	40(Y ₇)	35(Y ₈)	50/50	30 - 70
		65(X ₈)	70(X ₈)	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
935	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

RO 117178 B

În tabelul de mai sus, X și Y sunt LMA și, respectiv, SMA, cu excepția că, în exemplul 7, X este IDMA și Y este MMA, în exemplul 8, Y este MMA, iar în exemplul 12, Y este CEMA.

940

Tabelul 7A

Parametri de procedeu: copolimeri având compoziție variabilă continuu

<u>Ex.nr</u>	X_1	$[X_1-X_T]$ maxim	Y_i	$[Y_i-Y_T]$ maxim	
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	950
6	30	40	70	40	
7	45	10	20	10	
8	80	11	20	11	
9	30	40	70	40	
10	0	100	0	100	955
11	100	100	0	100	
12C	48	0	52	0	

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- procedeul are capacitatea de a varia numărul de copolimeri diferiți cu compoziție unică, formați într-un singur procedeu de polimerizare; 960

- procedeul se poate realiza în mai multe etape, în reactoare unice sau multiple;

- amestecul de copolimeri având compoziție unică variabilă se obține fără prepararea în polimerizări separate a unor copolimeri diferiți care apoi se combină pentru a produce un amestec fizic de copolimeri cu compoziție unică; 965

- amestecul de copolimeri se utilizează fără a fi necesare reacții multiple de polimerizare, izolarea și depozitarea diferiților copolimeri pentru a asigura combinarea compozițiilor de aditivi;

- amestecul de copolimeri cu compoziție variabilă continuu, la temperatură scăzută, egalează sau depășește performanțele aditivilor polimerici comparabili cu compoziție unică sau ale amestecurilor acestora. 970

În continuare se dau 17 exemple de realizare ale invenției. Toate rapoartele, părțile și procente (%) se exprimă în greutate, cu excepția cazului în care se specifică altfel, iar toți reactivii utilizați sunt de bună calitate comercială, cu excepția cazului în care se specifică altfel. Exemplele 1...11 oferă informații pentru obținerea polimerilor utilizând procedeul, conform invenției. Tabelele 1...6 prezintă datele privind performanța formulărilor de ulei lubrifianți care conțin polimeri. 975

Exemplul 1. Obținerea aditivului anticongelant 1

Într-un reactor în atmosferă de azot se introduc 160 părți ulei de polimerizare 100N, care are indicele de brom mai mic decât 12 și se încălzește, până la o tempe 980

RO 117178 B

ratură de polimerizare, de 120°C. Se prepară două amestecuri separate de monomeri. Amestecul 1 conține 574,36 părți LMA (70 %), 248,7 părți SMA (30 %) și 60 părți ulei de polimerizare 100N și se introduce într-un vas de colectare agitat care se leagă la reactorul de polimerizare printr-o conductă de transfer; amestecul 2 conține 820,51 părți LMA (100 %) și 64 părți ulei de polimerizare 100N. În vasul de colectare agitat care conține amestecul 1, amestecul 2 se pompează la aceeași viteză cu care este pompat conținutul vasului de colectare în reactor. În timpul în care amestecurile monomerice se pompează către vasul de polimerizare și vasul de colectare, o soluție de inițiator peroctoat de *tert*-butil (20 % ulei de polimerizare 100N) se introduce în reactor cu o viteză calculată, astfel, încât să asigure un grad de polimerizare egal cu 200. După 90 min, întregul amestec 2 de monomer este pompat în vasul de colectare care conține amestecul 1 și se termină alimentarea monomerului în reactor; se adaugă în reactor aproximativ 810 părți amestec monomeric. Restul de amestec monomeric din vasul de colectare (aproximativ, 90 % LMA/10 % SMA) se păstrează pentru utilizare într-o polimerizare separată (alternativ, o parte sau întregul amestec monomeric se poate adăuga în reactor, în care caz, polimerul final constă din aproximativ 10...50 % copolimer cu compoziție unică 90 % LMA/30 % SMA și, aproximativ, 50...90 % copolimer, având compoziție variabilă continuu 70 % LMA/30 % SMA...90 % LMA/10 % SMA). Se continuă alimentarea cu inițiator, încă 90 min, timp în care conversia calculată este, de 97 % și cantitatea totală de soluție de inițiator alimentată este, de 36,2 ml. Soluția de reacție se agită pentru încă 30 min, apoi, se mai adaugă 200 părți ulei de polimerizare 100N și, după alte 30 min de amestecare se transferă din reactor. Produsul conține 60,6% solide polimerice, care reprezintă o conversie a monomerului în polimer, de 96,6 %. Compoziția amestecului de copolimeri variază, de la 70 % LMA, 30 % SMA până la, aproximativ, 90 % LMA și 10 % SMA.

Exemplul 2. *Obținerea aditivului anticongelant 2*

Într-un procedeu similar cu cel descris în exemplul 1, amestecul monomer 1 conține 738,46 părți LMA (90 %), 82,9 părți SMA (10 %) și 64 părți ulei de polimerizare 100N, iar amestecul 2 cuprinde 492,31 părți LMA (60 %), 331,61 părți SMA (40 %) și 64 părți de polimerizare 100N. Restul din amestecul monomeric din vasul de colectare (aproximativ 70 % LMA/30 % SMA) se păstrează pentru utilizare într-o polimerizare separată. Se alimentează o cantitate 37,7 ml inițiator și la sfârșitul alimentării inițiatorului conversia calculată este, de 97 %. Produsul conține 60,1% solide polimerice care reprezintă o conversie a monomerilor în polimer de 95,9 %. Compoziția amestecurilor de copolimeri formate începe, la 90 % LMA, 10 % SMA și ia sfârșit la 70 % LMA, 30 % SMA.

Exemplul 3. *Obținerea aditivului anticongelant 3*

Într-un reactor în atmosferă de azot se introduc 160 părți ulei de polimerizare 100N, care are indice de brom sub 12 și se încălzește, la o temperatură de polimerizare dorită, de 115°C. Se prepară două amestecuri monomerice separate: amestecul 1 conține 123,08 părți LMA (30 %), 290,16 părți LMA (70 %), 2,20 părți DDM și 1,16 părți soluție peroctoat de *tert*-butil (50 % în solvenți minerali inodori) și se introduce într-un vas de colectare agitat care se leagă la reactorul de polimerizare printr-o conductă de transfer; amestecul 2 cuprinde 287,18 părți LMA (70 %), 124,35 părți SMA (30 %), 2,20 părți DDM și 1,16 părți soluție peroctoat de *tert*-

RO 117178 B

util (50 % în solvenți minerali inodori). Amestecul 2 se pompează în vasul de colectare agitat, în care se află amestecul 1, cu o viteză egală cu jumătate din viteza cu care se pompează în reactor conținutul vasului. În reactor nu se adaugă inițiator separat, iar terminarea alimentării cu monomer necesită 90 min. Conținutul reactorului se menține, încă 30 min, la o temperatură, de 115°C, apoi, timp, de 60 min se adaugă o soluție formată din 2 părți peroctoat de *tert*-butil (50 % în solvenți minerali inodori) în 80 părți ulei de polimerizare 100N. Soluția de reacție se agită, încă 30 min, după care se adaugă 219 părți ulei de polimeazare 100N și, după alte 30 min de amestecare se transferă din reactor. Produsul conține 61,2 % solide polimerice care reprezintă o conversie a monomerilor în polimer de 98,8 %. Compoziția amestecurilor de copolimeri formate începe, la 30 % LMA, 70 % SMA și ia sfârșit, la 70 % LMA, 30 % SMA. Polimerul are greutatea moleculară calculată, M_c , de 30300. 1030

Exemplul 4. *Obținerea aditivului anticongelant 4*

Într-un procedeu similar cu cel descris în exemplul 1, amestecul monomer 1 conține 225,64 părți LMA (55 %), 186,53 părți SMA (45 %), 2,20 părți DDM și 1,16 părți soluție peroctoat de *tert*-butil (50 % în solvenți minerali inodori), iar amestecul 2 cuprinde 348,72 părți LMA (85 %), 62,18 părți SMA (15 %), 2,20 părți DDM și 1,16 părți soluție peroctoat de *tert*-butil (50 % în solvenți minerali inodori) în 64 părți ulei de polimerizare 100N. Produsul conține 60,6% solide polimerice, care reprezintă o conversie a monomerilor în polimer, de 97,9 %. Compoziția amestecurilor de copolimeri formate începe, la 55 % LMA, 45 % SMA și sfârșește la 85 % LMA, 15 % SMA. 1035

Exemplul 5. *Obținerea aditivului anticongelant 5*

Se prepară 5 amestecuri monomerice separate. Astfel, amestecul 1 conține 30,77 părți LMA (30 %), 72,74 părți SMA (70 %), 0,3 părți soluție peroctoat de *tert*-butil (50 % în solvenți minerali inodori) și 0,55 părți DDM; amestecul 2 cuprinde 41,03 părți LMA (40 %), 62,18 părți SMA (60 %), 0,3 părți soluție peroctoat de *tert*-butil (50 % în solvenți minerali inodori) și 0,55 părți DDM; amestecul 3 conține 51,58 părți LMA (50 %), 51,58 părți SMA (50 %), 0,3 părți soluție peroctoat de *tert*-butil (50 % în solvenți minerali inodori) și 0,55 părți DDM; amestecul 4 conține 61,54 părți LMA (60 %), 41,45 părți SMA (40 %), 0,3 părți soluție peroctoat de *tert*-butil (50 % în solvenți minerali inodori) și 0,55 părți DDM; amestecul 5 conține 71,79 părți LMA (70 %), 31,09 părți SMA (30 %), 0,3 părți soluție peroctoat de *tert*-butil (50 % în solvenți minerali inodori) și 0,55 părți DDM. Amestecul 1 împreună cu 100 părți ulei de polimerizare 100N, având indice de brom sub 12, se introduce într-un reactor de polimerizare în atmosferă de azot și se încălzește, până la o temperatură, de 115°C. Conținutul reactorului se menține la această temperatură, timp, de 10 min, după care amestecul 2 se adaugă rapid, menținându-se, timp, de 15 min, aceeași temperatură; se adaugă amestecul 3 păstrând aceleași condiții, timp, de 15 min, după care se adaugă amestecul 4, iar, după 15 min se adaugă amestecul 5 menținându-se aceleași condiții, încă 15 min. Adăugarea fiecărui amestec necesită, aproximativ 5 min. După alte 15 min se adaugă 1,25 părți soluție peroctoat de *tert*-butil (50 % în solvenți minerali inodori) în 50 părți ulei de polimerizare 100N, iar după, încă 15 min sub amestecare, soluția de reacție se transferă din reactor. Produsul conține 60,1 % solide polimerice care reprezintă o conversie a monomerilor în polimer, de 96,9 %. 1040

RO 117178 B

Exemplul 6. *Obținerea aditivului anticongelant 6*

Se prepară 9 amestecuri monomerice separate. Astfel, amestecul 1 conține
1075 17,1 părți LMA (30 %), 40,3 părți SMA (70 %), 0,17 părți soluție peroctoat de *tert*-butil (50 % în solvenți minerali inodori) și 0,3 părți DDM; amestecul 2 cuprinde 19,94 părți LMA (35 %), 37,42 părți SMA (60 %), 0,17 părți soluție peroctoat de *tert*-butil (50 % în solvenți minerali inodori) și 0,3 părți DDM; amestecul 3 conține 22,79 părți LMA (40 %), 34,55 părți SMA (40 %), 0,17 părți soluție peroctoat de *tert*-butil (50 % în solvenți minerali inodori) și 0,3 părți DDM; amestecul 4 conține 25,64 părți LMA (45 %), 31,67 părți SMA (55 %), 0,17 părți soluție peroctoat de *tert*-butil (50 % în solvenți minerali inodori) și 0,3 părți DDM; amestecul 5 conține 28,49 părți LMA (50 %), 28,79 părți SMA (50 %), 0,17 părți soluție peroctoat de *tert*-butil (50 % în solvenți minerali inodori) și 0,3 părți DDM; amestecul 6 cuprinde 31,34 părți LMA (55 %), 25,91 părți SMA (45 %), 0,17 părți soluție peroctoat de *tert*-butil (50 % în solvenți minerali inodori) și 0,3 părți DDM; amestecul 7 conține 34,19 părți LMA (60 %), 23,03 părți SMA (40 %), 0,17 părți soluție peroctoat de *tert*-butil (50 % în solvenți minerali inodori) și 0,3 părți DDM; amestecul 8 cuprinde 37,04 părți LMA (65 %), 20,15 părți SMA (35 %), 0,17 părți soluție peroctoat de *tert*-butil (50 % în solvenți minerali inodori) și 0,3 părți DDM; amestecul 9 conține 39,89 părți LMA (70 %), 17,27 părți SMA (30 %), 0,17 părți soluție peroctoat de *tert*-butil (50 % în solvenți minerali inodori) și 0,3 părți DDM. Amestecul 1 împreună cu 100 părți ulei de polimerizare 100N având indice de brom sub 12, se introduce într-un reactor de polimerizare în atmosferă de azot și se încălzește, până la, o temperatură, de 115°C.
1080
1085
1090
1095
1100
1105
1110
1115
Conținutul reactorului se menține la această temperatură, timp, de 10 min, după care se adaugă rapid amestecul 2. Conținutul reactorului se menține, timp, de 15 min, la o temperatură, de 115°C, după care se adaugă amestecurile 3...9, fiecare adăugare de monomer necesitând, aproximativ 5 min, fiind urmată apoi, de 15 min menținere în aceleași condiții. În final, după 15 min se adaugă 2,0 părți soluție peroctoat de *tert*-butil (50% în solvenți minerali inodori) în 50 părți ulei de polimerizare 100N, cu o viteză constantă, timp de 50 min. Amestecul de reacție se agită 15 min, apoi se diluează cu 135 părți ulei de polimerizare 100N și, după alte 15 min de amestecare, soluția de reacție se transferă din reactor. Produsul conține 60% solide polimerice care reprezintă o conversie a monomerilor în polimer, de 96,9 %.

Exemplul 7. *Obținerea unui ameliorator al indicelui de viscozitate*

Într-un reactor în atmosferă de azot se introduc 176 părți ulei de polimerizare 100N având indice de brom sub 12, 1,38 părți soluție 25 % clorură de dimetilamoniu benzil (grăsime hidrogenată) în amestec de butanoli și 0,1 părți hidroxiperoxid de cumen. Uleiul se încălzește, până la o temperatură de polimerizare dorită, de 115°C.
1110
1115
Se prepară două amestecuri monomerice separate. Astfel, amestecul 1 conține 183,67 părți IDMA (54 %), 126,32 părți CEMA (30 %), 80 părți MMA (20 %), 20 părți HPMA (5 %) și 0,32 părți hidroxiperoxid de cumen și se introduce într-un vas de colectare agitat care se leagă printr-o conductă de transfer la reactorul de polimerizare; amestecul 2 conține 224,49 părți IDMA (55 %), 126,32 părți CEMA (30 %), 40 părți MMA (10 %), 20 părți HPMA (5 %) și 0,32 părți hidroxiperoxid de cumen. Amestecul 2 se pompează în vasul de colectare agitat care conține amestecul 1 cu o viteză egală cu jumătate din viteza cu care se pompează conținutul vasului de colectare în reactor. Alimentarea monomerilor se termină, după 90 min. Conținutul

RO 117178 B

reactorului se menține, la o temperatură, de 115°C, timp, de 30 min, după care se adaugă o soluție formată din 0,22 părți hidroperoxid de cumen în 6 părți ulei de polimerizare 100N, urmat de o soluție 25% clorură de dimetilamoniu benzil (grăsime hidrogenată) în amestec de butanoli în 6 părți ulei de polimerizare 100N. După 30 min se adaugă soluțiile de inițiatori menționate mai sus, apoi, după alte 30 min se adaugă a treia oară, inițiatorii de reacție de mai sus. Soluția de reacție se agită, timp, de 30 min, după care se adaugă 600 părți ulei de polimerizare 100N și, după alte 30 min de amestecare se transferă din reactor. Produsul conține 47 % solide polimerice care reprezintă o conversie a monomerilor în polimer, de 96,1 %. Compoziția medie generală a amestecurilor de copolimeri finale este de 50 % IDMA/30 % CEMA/15 % MMA/5 % HPMA. Indicele de stabilitate la forfecare al polimerului este de 41,3.

Exemplul 8. *Obținerea amelioratorului indicelui de viscozitate pentru fluid hidraulic*

Într-un procedeu similar cu cel descris în exemplul 1 se prepară o soluție de polimer ameliorator al indicelui de viscozitate, temperatura de polimerizare fiind de 115°C. Amestecul monomeric 1 conține 664,62 părți LMA (80 %), 152,23 părți MMA (20 %) și 64 părți ulei de polimerizare 100N; amestecul 2 conține 787,69 părți LMA (96 %), 32,5 părți MMA (4 %) și 64 părți ulei de polimerizare 100N. Alimentarea cu monomeri necesită un total de 93 min. Amestecul de monomer rămas în vasul de colectare (aproximativ 90 % LMA/10 % MMA) se păstrează pentru utilizare într-o polimerizare separată. Cantitatea de inițiator este de 38,0 ml și se alimentează, timp de 93 min, conversia calculată la sfârșitul alimentării cu inițiator, fiind, de 97 %. După agitarea soluției de reacție, timp, de 30 min se adaugă suplimentar 22,1 părți ulei de polimerizare 100N și după alte 30 min de amestecare, soluția de reacție se transferă din reactor. Produsul conține 70,7 % solide polimerice care reprezintă o conversie a monomerilor în polimer, de 96,8%. Compoziția amestecurilor de polimer formate începe la 80 % LMA, 20 % MMA și se sfârșește la aproximativ 91% LMA, 9 % MMA.

Exemplul 9. *Obținerea aditivului anticongelant 9*

Într-un reactor în atmosferă de azot, având capacitatea de 3 l se introduc 268,1 părți ulei de polimerizare cu indice de brom sub 12, care se încălzește, până la o temperatură de polimerizare dorită, de 120°C. Se prepară două amestecuri monomerice separate. Astfel, amestecul 1 conține 1033,8 părți LMA, 6,05 părți DDM și 4,03 părți soluție peroctoat de *tert*-butil (50 % în solvenți minerali inodori); amestecul 2 cuprinde 1044,6 părți SMA, 6,05 părți DDM și 4,03 părți soluție peroctoat de *tert*-butil (50 % în solvenți minerali inodori). Amestecurile monomerice 1 și 2 se pompează separat în reactorul având o capacitate de 3 l cu o viteză de alimentare către reactor, astfel, încât proporția inițială amestec 1/amestec 2 să fie de 30 %/70 % și, după aceasta, vitezele de alimentare individuale se ajustează pentru a corespunde unei schimbări continue a raportului de amestec 1/amestec 2, astfel, încât raportul final la terminarea alimentării monomerului să fie, de 70 %/30 % (în total, 90 min). În perioada, de 90 min, cât durează alimentarea amestecurilor monomerice 1 și 2, viteza totală de alimentare crește gradat în timpul primelor 20 min, se menține la o viteză totală de alimentare constantă în următoarele 40 min și apoi, scade până la zero de-a lungul următoarelor 30 min. Conținutul reactorului se

RO 117178 B

1165 răcește, până la o temperatură, de 110°C și se menține la această temperatură, încă
30 min, după care, în timp, de 30 min se adaugă 6,05 părți soluție peroctoat de *tert*-
butil (50 % în solvenți minerali inodori). Soluția de reacție se agită, timp, de încă 30
1170 la temperatură ridicată. Soluția de produs conține 79,1 % solide polimerice (prin
dializă), corespunzând unei conversii a monomerului, de 94,1%. Polimerul are o greu-
tate moleculară medie, G_m , de 74800, o greutate moleculară calculată, G_c , de 19500
și un indice de polidispersie de 3,84.

Exemplul 10. *Obținerea aditivului anticongelant 10*

1175 Într-un procedeu similar cu cel descris în exemplul 3 se obține un aditiv anti-
congelant folosind amestecul monomeric 1 compus din 100 % SMA/O % LMA ca
amestec monomeric alimentat inițial în reactorul de polimerizare, în timp ce amestecul
monomeric 2 alcătuit din 0 % SMA/100 % LMA se alimentează continuu în
1180 amestecul monomeric 1, care se introduce în reactor în timpul polimerizării. Compo-
ziția amestecurilor de copolimeri formate începe, de la 100 % SMA și se sfârșește
la 100 % LMA.

Exemplul 11. *Obținerea aditivului anticongelant 11*

1185 Într-un procedeu similar cu cel descris în exemplul 3 se obține un aditiv anti-
congelant folosind amestecul monomeric 1 compus din 100 % LMA/O % SMA ca
amestec monomeric alimentat inițial în reactorul de polimerizare, în timp ce amestecul
monomeric 2 alcătuit din 100 % SMA/O % LMA se alimentează continuu în
amestecul monomeric 1 care se introduce în reactor în timpul polimerizării. Compo-
ziția amestecurilor de copolimeri formate începe, de la 100 % LMA și se sfârșește
la 100 % SMA.

1190 **Exemplul 12 (comparativ).** *Procedeu de polimerizare convențional*

Se prepară un amestec monomeric care conține 1143,46 părți CEMA (52 %),
1033,85 % părți LMA (48 %), 2,94 părți soluție peroctoat de *tert*-butil (50% în
solvenți minerali inodori) și 12,60 părți DDM. Într-un reactor în atmosferă de azot se
1195 introduc 1315,71 părți din acest amestec reprezentând 60%. Reactorul se încăl-
zește, până la o temperatură, de polimerizare, de 110°C și restul de amestec mono-
meric se alimentează în reactor cu o viteză constantă, timp, de 60 min. După termi-
narea alimentării monomerului, conținutul reactorului se menține, la o temperatură,
de 110°C, timp, de încă 30 min, apoi se adaugă 5,88 părți soluție peroctoat de *tert*-
butil (50 % în solvenți minerali inodori) dizolvată în 312,2 părți ulei de polimerizare
1200 100N alimentat în reactor cu o viteză constantă, timp, de 60 min. Conținutul reacto-
rului se menține timp de 30 min la o temperatură de 110°C și apoi se diluează cu
980 părți, ulei de polimerizare 100N. Soluția de reacție se agită suplimentar 30 min
și apoi, se transferă din reactor. Soluția rezultată conține 60,2% solide polimerice
care reprezintă o conversie a monomerului în polimer, de 97,8%.

1205 **Exemplul 13 (comparativ).** *Amestec fizic format din doi polimeri convenționali*

1210 Într-un procedeu similar cu cel descris în exemplul 12 se obțin doi polimeri
aditivi anticongelați cu următoarele compoziții: 30 % LMA/70 % SMA și, respectiv,
70 % LMA/30 % CEMA. Apoi, părți aproximativ egale din fiecare polimer se combină
pentru a se obține un amestec 50 %/50 %; acest amestec fizic se analizează pentru
performanțe la temperatură scăzută. Compoziția "medie" generală a amestecului este
50 %/50 %//LMA/(35 % SMA + 15 % CEMA).

RO 117178 B

Exemplele 14...16 (comparative). Polimeri convenționali

Într-un procedeu similar cu cel descris în exemplul 12 se obțin polimeri individuali aditivi anticongelanți și apoi, se analizează separat sau combinat în rapoarte diferite pentru performanțe, la temperatură scăzută.

1215

Polimerul 14 reprezintă copolimer cu compoziție unică 70 % LMA/30 % CEMA.

Polimerul 15 reprezintă 48 %/52 % copolimer cu compoziție unică 70 % LMA/30 % CEMA și copolimer cu compoziție unică 55 % LMA/45 % CEMA. Compoziția "medie" generală a amestecului este de 62 % LMA/38 % CEMA.

1220

Polimerul 16 reprezintă 50 %/50 % copolimer cu compoziție unică 85 % LMA/17 % CEMA și copolimer cu compoziție unică 55 % LMA/45 % CEMA. Compoziția "medie" generală a amestecului este de 70 % LMA/30 % CEMA.

Exemplul 17. Amestec de polimer având compoziție variabilă continuu/polimer convențional

1225

Soluția de polimer din exemplul 3 se combină cu o soluție de polimer a copolimerului cu compoziție unică 94 % LMA/6 % SMA (obținut similar cu cel descris în exemplul 12) într-un raport în greutate de 65/35. Compoziția "medie" generală a amestecului este de 65 % LMA/35 % SMA.

1230

Revendicări

1. Amestec de copolimeri având compoziție variabilă continuu, **caracterizat prin aceea că** este alcătuit din doi X și Y sau mai mulți monomeri copolimerizabili, în raport procentual, în greutate, de $X_n/Y_n \dots Y_n/X_n$ cu valoare, de până, la 100%, în care n este un număr întreg 2...10, monomerii copolimerizabili fiind selectați dintre monomeri vinilaromatici, compuși ciclici conținând azot, α -olefine, esteri de alcool vinilic, halogenuri de vinil, nitrili de vinil, derivați de acid acrilic sau acid metacrilic, derivați de acid maleic și derivați de acid fumaric.

1235

2. Amestec de copolimeri, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, derivații de acid acrilic sau acid metacrilic fiind selectați dintre metacrilat de metil, metacrilat de butil, metacrilat de izodecil, metacrilat de lauril-miristil, metacrilat de dodecil-pentadecil, metacrilat de cetil-eicozil și metacrilat de cetil-stearil.

1240

3. Amestec de copolimeri, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde, minimum 4 copolimeri diferiți având compoziție variabilă, în care copolimerul cu compoziție care nu este unică reprezintă, minimum 50 % în greutate din copolimerul având compoziție variabilă continuu.

1245

4. Amestec de copolimeri, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde copolimeri cu compoziție unică având unități monomerice selectate de la doi sau mai mulți dintre metacrilat de metil, metacrilat de butil, metacrilat de izodecil, metacrilat de lauril-miristil, metacrilat de dodecil-pentadecil, metacrilat de cetil-eicozil, metacrilat de cetil-stearil.

1250

5. Amestec de copolimeri, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde 40...90 % în greutate unități monomerice X selectate dintre metacrilat de izodecil, metacrilat de lauril-miristil, metacrilat de dodecil-pentadecil și 10...60 % în greutate, unități monomerice Y selectate dintre metacrilat de cetil-eicozil, metacrilat de cetil-stearil, în care copolimerii cu compoziție unică au o compoziție monomerică unitară având 10...80 % unități monomerice X sau Y.

1255

RO 117178 B

6. Procedeu de obținere a unui amestec de copolimeri având compoziție variabilă continuu, definit la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**,
- 1260 - într-o etapă, a, se formează un prim amestec de reacție cuprinzând o fază care conține monomer în care sunt prezenți, doi sau mai mulți monomeri copolimerizabili în raport procentual, în greutate, de $X_1/Y_1 \dots Y_1/X_1$,
- într-o etapă, b, se formează suplimentar unul sau mai multe amestecuri de reacție cuprinzând o fază care, conține monomer în care sunt prezenți doi sau mai mulți monomeri copolimerizabili în raport procentual, în greutate $X_n/Y_n \dots Y_n/X_n$,
- 1265 - într-o etapă, c, într-un reactor sub condiții de polimerizare se inițiază o polimerizare cu adăuție de radicali liberi prin adăugarea treptată a primului amestec de reacție sau a unui amestec format din primul amestec de reacție sau a unui amestec format din primul amestec de reacție cu două sau mai multe amestecuri de reacție,
- 1270 - într-o etapă, d, se continuă polimerizarea prin adăugarea treptată suplimentară a unuia sau mai multor amestecuri de reacție direct în reactor sau la primul amestec de reacție adăugat în reactor la un moment înainte de adăugarea în reactor a primului amestec de reacție, iar
- 1275 - într-o etapă, e, se mențin condițiile de polimerizare până când minimum 90% din doi sau mai mulți monomeri copolimerizabili s-au transformat în copolimer,
- X_1 și Y_1 reprezentând procente în greutate monomeri X și Y aleși dintre doi sau mai mulți monomeri copolimerizabili în primul amestec de reacție, X_n și Y_n fiind procente în greutate monomeri X și Y aleși dintre doi sau mai mulți monomeri copolimerizabili în unul sau mai multe amestecuri de reacție suplimentare, X_1 , X_n , Y_1 și Y_n având valori de până la 100%, n reprezentând succesiv numere întregi, de la 2 până la 10, care corespund fiecăruia dintre amestecurile de reacție suplimentare, conținând analogii X_n și Y_n procente în greutate, valoarea maximă a lui n fiind numărul total al amestecurilor de reacție utilizate în procedeu,
- 1280 - adăugarea treptată a unuia sau mai multor amestecuri de reacție suplimentare din etapa, d, realizându-se, astfel, încât, cel puțin una dintre valorile absolute $X_i - X_T$ sau $Y_i - Y_T$ din reactor să fie, minimum 5, X_i , X_T , Y_i și Y_T reprezentând procente în greutate instantanee a oricăror doi monomeri X și Y adăugați inițial în reactor, X_i și Y_i , și la un anumit timp ulterior în polimerizare, și anume, X_T și Y_T .
- 1285
- 1290 7. Procedeu, conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că**, etapa, d, se realizează, astfel, încât polimerizarea să corespundă unor valori absolute $X_i - X_T$ sau $Y_i - Y_T$ de 20...50%.
8. Procedeu, conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că**, etapa, e, se realizează, astfel, încât în timpul polimerizării să rezulte minimum 4 copolimeri diferiți având compoziție unică, iar copolimerul cu compoziție care nu este unică să reprezinte minimum 50% în greutate copolimer cu compoziție variabilă.
- 1295
9. Procedeu, conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că**, etapa, d, se realizează, astfel, încât copolimerul cu compoziție care nu este unică să reprezinte peste 20% în greutate copolimer cu compoziție variabilă.
- 1300 10. Compoziție lubrifiantă, **caracterizată prin aceea că** este constituită din 0,05...70% în greutate amestec de copolimeri, având compoziție variabilă continuu definit în revendicarea 1 și, în rest, ulei lubrifiant.
11. Compoziție, conform revendicării 10, **caracterizată prin aceea că**, sub formă de concentrat conține un ulei lubrifiant și 30...70% în greutate amestec de copolimer având compoziție variabilă continuu.
- 1305

RO 117178 B

12. Compoziție, conform revendicării 10, **caracterizată prin aceea că**, pentru menținerea fluidității, la temperatură scăzută, compoziția lubrifiantă cuprinde un ulei lubrifiant și 0,05...20% în greutate amestec de copolimeri având compoziție variabilă continuu.

13. Compoziție, conform revendicării 10, **caracterizată prin aceea că**, pentru menținerea fluidității uleiurilor petroliere la temperatură scăzută, compoziția lubrifiantă cuprinde 0,05...3% în greutate amestec de copolimeri, având compoziție variabilă continuu.

1310

Președintele comisiei de examinare: **ing. Florea Stela**

Examinator: **chim. Nicola Anastasia**

