

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

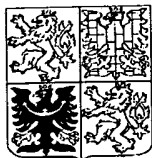
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2232-96

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **26. 07. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **28.07.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96MI/1652**

(33) Země priority: **IT**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18. 02. 98**
(Věstník č. 2/98)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 F 291/08

C 08 F 291/10

C 08 F 293/00

C 10 M 107/32

(71) Přihlášovatel:

AGIP PETROLI S.p.A., Rome, IT;

(72) Původce:

Forlini Alberto, Pavia, IT;

Gatti Emilio, Milan, IT;

Cobianco Sandra, Milan, IT;

Lezzi Alessandro, Milan, IT;

(74) Zástupce:

Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Blokové kopolymery, jejich příprava a
použití jako mazadla**

(57) Anotace:

Popisovány jsou blokované kopolyethery obecného vzorce I $RX-(CH_2CHR_1-O)_x-(-CH_2-CHR_2-O)_{y,n}-(-CH_2-CHR_3-O)_z-R_4$ kde R znamená vodík, alkylovou nebo alkylarylovou skupinu, X znamená kyslík, síru nebo dusík, R_1 , R_2 a R_3 znamenají vodík nebo methylovou skupinu či alkylovou skupinu se dvěma až deseti atomy uhlíku, R_4 znamená vodík nebo alkylovou či acylovou skupinu, x, y a z znamenají počet etherových jednotek a jsou to celá kladná čísla s hodnotami takovými, že molekulová hmotnost sloučenin obecného vzorce I je v rozsahu 600 až 4000 s tím, že výraz $(x+z)/y$ je v rozmezí od 1,5 do 5,0, to za omezení, že a) buď R_1 a R_3 znamenají vodík nebo methylovou skupinu, a v tom případě R_2 znamená alkylovou skupinu se dvěma až deseti atomy uhlíku, nebo b) R_1 a R_2 znamenají alkylovou skupinu se dvěma až deseti atomy uhlíku, a v tom případě R_3 znamená vodík nebo methylovou skupinu.

CZ 2232-96 A3

PŘÍL.	URAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	26. VII. 96	054883	č.j.
			DOŠLO	

742232-96

Blokové kopolymery, jejich příprava a použití jako mazadla

Oblast techniky

Vynález se týká nových polyetherů, rozpustných v olejích, jejich přípravy a použití na úseku mazadel, zvláště jako motorové oleje.

Přesněji řečeno, jsou polyethery podle tohoto vynálezu charakterizovány tříblokovou strukturou typu ABA, kde A a B znamenají bloky alkylenoxidů.

Dosavadní stav techniky

Mazací motorové oleje jsou přípravky na podkladu mazacích základů, jako jsou minerální oleje, syntetické podklady uhlovodíkového nebo esterového typu, vždy ve směsi s vhodnou soustavou přísad.

Možnost úpravy mazacích olejů použitím polyglykolů je v literatuře popsána, zvláště se zřetelem na zlepšení některých z vlastností olejů, zvláště s přihlédnutím k vysokým indexům viskozity, dobrým vlastnostem tvořit film a odolnosti proti opotřebení a s přihlédnutím k vysokému bodu vzplanutí.

Nesnáz při vyhodnocování možnosti použití polyglykolů jako podklad mazadel v přípravcích typu motorových olejů je podmíněna zvláště jejich vysloveným hydrofilním charakterem (polyethylenoxydy), což je patrné z jejich omezené mísitelnosti jak s minerálními podklady, tak i s přísadami.

Polyglykoly, rozpustné v olejích, byly v poslední době syntetizovány z Δ -epoxidů, substituovaných alkylovými skupinami (ethylová, butylová, hexylová atd) a ty jsou schopné dokonale se mísit se všemi složkami motorových olejů.

Tak například Amer.pat.spis 4 481 123 popisuje přípravu blokového polyglykolu, zvláště vhodného pro převodovky. Podkladem tohoto polyglykolu je blokový polytetrahydrofuran, získaný kationtovou polymerací a blok Δ -alkylepoxidů s

osmi až dvacetišesti atomy uhlíku, získaný aniontovou polymerací.

Amer.pat.spis 4 793 939 se týká mazacího oleje, obsahujícího parafinické a naftenové minerální podklady a dvoublokový polyglykolový podklad, rozpustný v oleji, na základě bloku se dvěma až čtyřmi atomy uhlíku, a další blok s šesti až 40ti atomy uhlíku. Vnesení polyalkylenglykolu zlepšuje index viskozity, odpor v oděru a tření, přičemž dobré vlastnosti minerálního podkladu zůstávají zachovány.

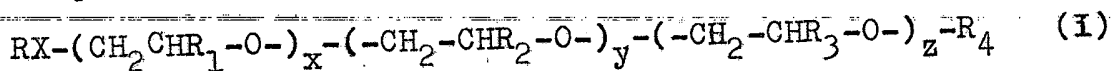
Evr.pat.spis 355 977 popisuje přípravu polyglykolu k použití v přípravcích pro oleje dvou- a čtyřtákních motorů a v průmyslových mazadlech.

Percentuální obsah minerálního podkladu může kolísat od 0 do 40% a obsah polyglykolu od 100 do 60%. Ten je založen na dvoublokové struktuře s obsahem 35-80% epoxidů se dvěma až čtyřmi atomy uhlíku a epoxidů (1 až 35%) s šesti až třiceti atomy uhlíku.

Podstata vynálezu

Trojblokové polyethery, které jsou předmětem tohoto vynálezu mají vynikající indexy viskozity a vyhovující viskozity za teploty v rozmezí 40 až 100°C, jak to odpovídá výše uvedeným polyglykolům, a navíc mají vynikající mazací vlastnosti a jsou odolné proti opotřebení.

Ve shodě s tím, co bylo řečeno, se tento vynález týká trojblokových kopolyetherů obecného vzorce I



kde

R znamená vodík, skupinu alkylovou či alkylarylovou,

X znamená kyslík, síru nebo dusík

R₁, R₂ a R₃ ve významech totožných či různých znamenají vodík, skupinu methylovou nebo alkylovou se dvěma až deseti atomy uhlíku,

R_4 znamená vodík, skupinu alkylovou nebo acylovou, x , y a z , všechny číselně odlišné od nuly, znamenají počet etherových jednotek pro každý blok a jsou to čísla takových hodnot, že molekulární hmotnost sloučeniny obecného vzorce (I) se pohybuje mezi 600 až 4000, s výhodou mezi 800 až 2000 a navíc výraz $(x+z)/y$ činí 1,5 až 5,0, s výhodou 2,2 až 3,2, to za omezení, že

- a) buď R_1 a R_3 znamenají vodík a methylovou skupinu, a v tom případě R_2 znamená alkylový zbytek se dvěma až deseti atomy uhlíku,
- b) nebo R_1 a R_3 znamenají alkylový zbytek se dvěma až deseti atomy uhlíku, a v tom případě R_2 znamená vodík nebo methylovou skupinu.

Při jedné z forem provedení znamenají v polyetheru obecného vzorce (I) R a R_2 n-butylovou skupinu, R_3 methylovou, R_1 methylovou, R_4 vodík s tím, že $x = 6$, $y = 5$ a $z = 6$.

Podle jiného provedení znamená v polyetheru obecného vzorce (I) jak R , tak i R_2 n-butylovou skupinu, R_3 i R_1 methylovou skupinu, R_4 znamená vodík s tím, že $x = 6$, $y = 4$ a $z = 6$.

Podle ještě dalšího provedení znamená ve sloučenině obecného vzorce (I) R , R_2 i R_4 vodík, R_1 a R_3 n-butylovou skupinu, $x = 5$, $y = 4$, $z = 5$.

Pro konečné vlastnosti produktu obecného vzorce (I) je rozhodující poměr $(x+y)/y$, a ten podmiňuje rozpustnost kopolymeru obecného vzorce I v oleji.

Sloučeniny podle tohoto vynálezu se připravují třemi aniontovými polymeračními stupni. Iniciační molekulou, jež musí obsahovat nejméně jeden atom vodíku, schopný alkoxylace, může být některý z alkoholů, thiolů nebo aminů. Jako bázi katalyzátor, který se použije při polymerování každého bloku, se může použít hydroxid sodný či draselný, dále uhličitan strontnatý, s výhodou však hydroxid draselný.

Tedy například má-li se připravit sloučenina obecného vzorce (I), pak se naváže na počáteční molekulu x molů epoxidu $(\text{CH}_2-\text{CHR}_1)_n\text{O}$, y molů epoxidu $(\text{CH}_2-\text{CHR}_2)_m\text{O}$ a posléze z molů epoxidu $(\text{CH}_2-\text{CHR}_3)_k\text{O}$. Jinak je možno postupovat též tak, že se provede reakce polyglykolu s dvěma koncovými hydroxylovými skupinami s jedním alkylepoxidem či více alkylepoxidů, vždy za přítomnosti báze katalyzátoru. V takovém případě slouží výchozí polyglykol jako iniciátor a koncový trojblokový polyether bude obsahovat uvnitř bloku výchozí polyglykol.

Na konci reakce s epoxidy se reakce deaktivuje přidáním vody, s výhodou ve formě trihydrátu octanu sodného.

Polyether podle tohoto vynálezu má pak molekulární hmotnost v rozsahu 600 až 4000 daltonů, s výhodou mezi 800 a 2000 daltony.

Tato nová skupina polyetherů je charakterizována vysokou kompatibilitou s minerálními oleji, s nimiž se dobře mísí, malou kapacitou absorbovat vodu, vysokými indexy viskozity, možností modifikovat viskozitu při 40 a 100°C měněním poměru tří polyalkylenoxidových bloků, zcela vynikajícími vlastnostmi z hlediska maznosti a stálosti v oděru.

Dalším předmětem tohoto vynálezu je tedy použití sloučenin obecného vzorce I jako mazací oleje v ozubených soukolích, převodovkách a dvoudobých motorech.

Sloučeniny obecného vzorce I je však možno použít také jako složku přípravků částečně nebo zcela syntetických mazacích olejů čtyřdobých motorů. Takové přípravky, které mohou rovněž obsahovat další obvykle přidávaná aditiva mazacích olejů (například antioxidační prostředky, disperzní látky, detergenty) obsahují od 5 do 50% polyetheru obecného vzorce I 25 až 80% syntetických mazacích podkladů a 15 až 25% přísad.

Příklady

Další příklady jsou připojeny pro lepší porozumění vynálezu.

Příklad 1

Příprava sloučeniny obecného vzorce I, kde R a R₂ znamenají butylové skupiny, R₁ a R₃ methylové skupiny, R₄ je vodík, x = 6, y = 5, z = 6.

Reakce se provádí v litrovém tlakovém reaktoru, který je vybaven magneticky ovládanou míchačkou, přívodem pro epoxidy a dalším pro přívod dusíku k odstranění vzduchu, teploměrem, manometrem a bezpečnostní pojistkou. Vneste se 54,9 g (0,49 mol) kaliumbutoxidu, který byl předem připraven z butanolu a hydroxidu draselného, reaktor se propláchně dusíkem, teplota se upraví na 90°C a během 60 minut se připouští 165 g (2,84 mol) propylenoxidu. Po skončení této operace se reaktor ponechá hodinu za teploty 130°C a do reaktoru, vyhřátého na 150°C, se během hodiny vpouští 240 g (2,4 mol) hexenoxidu. Reakční směs se ponechá reagovat hodinu a během další hodiny se připouští 165 g propylenoxidu. Po skončeném přidávání (tedy trojnásobném) se reaktor ponechá další hodinu za teploty 150°C.

Po ochlazení asi na 70°C se vyjme oligomer ve formě draselné soli a zředí se přidáním 38 g (0,28 mol) trihydrátu octanu sodného. Za teploty asi 40°C se reakční směs míchá 12 hodin, oligomer ve formě alkoholu se zachytí filtrací přes porézní filtr. Reakční výtěžek: 98,1%.

Molekulární hmotnost oligomeru: 1272, polydisperzita: 1,17. Percentuální obsah obou složek v konečném oligomeru: 54,7 % propylenoxidu a 39,4% hexenoxidu.

Oligomer se dále charakterizuje jak z hlediska rheologického tak i tribologického. Výsledky jsou shrnuty v tabulce I, kde jsou pro porovnání charakteristiky dvou komerčních polyglykolů. Jeden z nich s označením NS9 obsahuje asi 85% hmotnostních polypropylenoxidu a zbývajících 15% polyethylenoxidu, druhý s označením SYN OA 60 je založen na polybutylenoxidu.

T a b u l k a 1

Charakteristika	Příklad 1	NS9	SYN OA 60
visk.100°C, cSt	7,66	11,21	9,3
40°C, cSt	43,08	57,19	57,6
index viskozity	147	193	143
opotřebení 4 ložiskových kuliček, průměr v mm	0,35	0,59	0,71
Almen-Wieland konečná mez pevnosti v tahu, kg	2050	600	600
SRV, tření, koeficient	0,1025	0,1074	0,1095

Z údajů, uvedených v tabulce 1, je jasně zřejmé, že produkt podle příkladu 1 tohoto vynálezu má lepší tribologickou charakteristiku, než jak je tomu u ostatních komerčních polyetherů. To je důkaz pro použitelnost produktu z příkladu 1 jako mazadlo pro industriální soukolí, převodovky a dvoučaktní motorové oleje.

S odvoláním na měření v tabulce 1 byla zjištěna kinematická viskozita při 40°C podle ASTM D445, dále kinematická viskozita při 100°C podle ASTM D 445, index viskozity dle ASTM D2270, test oděru 4 kuliček dle ASTM D4172, a SRV dle DIN 51834.

Při přidávání kopolymeru dle příkladu 1 se konstatuje dokonalá mísitelnost se všemi minerálními oleji ve všech poměrech.

Trojblokový kopolymer z příkladu 1 byl rovněž testován v "zcela syntetických" přípravcích. Byl pořízen přípravek (SYN/P), který tvoří 65% hmotnostních PAO (poly- α -olefiny), 15% hmotnostních výše uvedeného produktu z příkladu 1 a 20% přísad. Pro srovnání byl pořízen přípravek (SYN/E), který

tvorí 65% hmotnostních PAO, 15% esterů mastných kyselin a neopentylalkoholu a 20% přísad.

Měření opotřebování 4 ložiskových kuliček ve směsi SYN/P (průměr kuliček v mm) vyznělo v hodnotu 0,49 proti hodnotě 0,51 srovnávací směsi SYN/E.

Měření SRV (koeficient tření) směsi SYN/P poskytlo hodnotu 0,141 proti hodnotě 0,122 směsi SYN/E.

Údaje ve vztahu k "plně syntetickým přípravkům" ukazují, že přípravky podle tohoto vynálezu se vyznačují tribologickou účinností srovnatelnou s opou běžných obchodních olejů a účinností SH a dají se použít jako mazací olej pro čtyřtáctní motory.

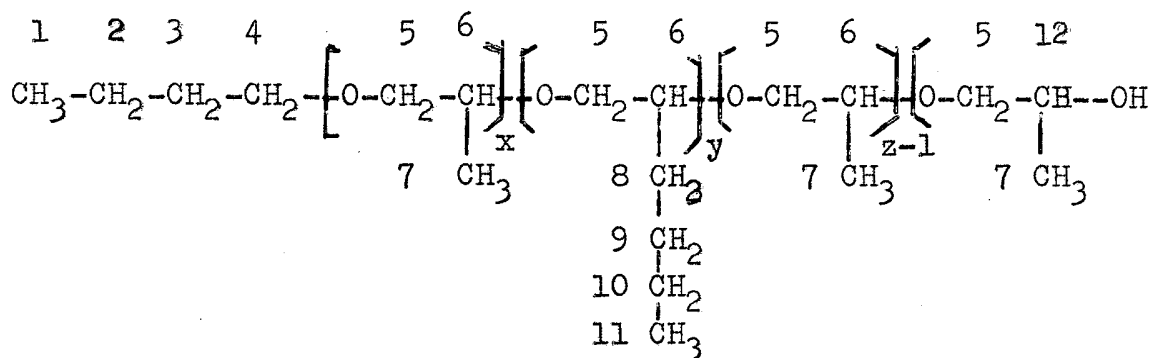
Příklad 2

Příprava sloučeniny obecného vzorce I, kde R a R₂ znamenají butylovou skupinu, R₁ a R₃ methylovou skupinu, R₄ znamená vodík, x = 6, y = 4, z = 6

Reakce se provede v tlakovém reaktoru 50 ml, vybaveném magnetickou míchačkou, přívodem pro epoxidy a dalším pro proplachování dusíkem, teploměrem, manometrem a bezpečnostní pojistkou. Za použití téhož postupu, jakov příkladu 1, se provede reakce 2,8 g (25 mmol) kaliumbutoxidu s 8,7 g (150 mmol) propylenoxidu, dále s 10 g (100 mmol) hexenoxidu a posléze s 8,7 g (150 mmol) propylenoxidu. Na oligomer, který se získá ve formě draselné soli, se působí použitím 1,2 g (8,8 mmol) trihydrátu octanu sodného, a posléze se získá ve výtěžku 96% filtrací produkt ve formě alkoholu.

Molekulární hmotnost oligomeru: 1172, polydisperzita 1,17.

Rozmístění různých protonů (pomocí ¹HNMR a ¹³CNMR) trojblokových polyetherů z příkladů 1 a 2 je uvedeno zde dále:



$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 0,9$ (m, $\text{C}^1 + \text{C}^{11}$), 1,1-1,2 (m, C^7),
 1,3-1,6 (m, $\text{C}^2 + \text{C}^3 + \text{C}^8 + \text{C}^9 + \text{C}^{10}$), 3,2-3,5 (m, $\text{C}^5 + \text{C}^6$), 3,7-3,9
 (m, C^{12}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 14$ ($\text{C}^1 + \text{C}^{11}$), 17,1-18,7 (C^7), 19,7 (C^2),
 23,2 (C^{10}), 28 (C^9), 31,9 (C^8), 32,2 (C^3), 65,7-66,3 (C^{12}),
 71,4 (C^4), 72-73,5 (C^5), 74-80 (C^6) ppm.

Oligomer byl potom charakterizován jak z hlediska rheo-
 logického, tak i tribologického s těmito výsledky:

Kinematická viskozita při 40°C (ASTM D 445) = 36,75 cSt

Kinematická viskozita při 100°C (ASTM D 445) = 6,29 cSt.

Index viskozity (ASTM D 2270) = 121

Pokud se mísitelnosti s minerálními oleji týká: ve všech
 poměrech.

Příklad 3

Příprava sloučeniny obecného vzorce II, kde R , R_2 a R_4
 znamenají vodík, R_1 a R_3 butylovou skupinu, $x = 5$, $y = 4$,
 $z = 5$.

Reakce se provede v tlakovém reaktoru objemu 50 ml s
 magnetickým mícháním, přívodem pro epoxidy a dalším pro pro-
 plachování dusíkem, s teploměrem, manometrem a bezpečnostní
 uzávěrou. Za použití postupu jako v příkladu 1 se provede
 reakce 1,8 g (6,7 mmol) tetraethylenglykol-kalia s 17,5 g
 (174,7 mmol) hexenoxidu, a na oligomer ve formě draselné soli
 se působí trihydrátem octanu sodného v množství 1,2 g (8,8 mmol).
 Filtrací se získá produkt ve formě alkoholu, výtěžek 97,5%.

Mol.hmotnost oligomeru: 1177, polydisperzita: 1,09.

Umístění různých protonů (pomocí $^1\text{H-NMR}$ a $^{13}\text{C-NMR}$)
trojblokových polyetherů z příkladů 1 a 3 je uvedeno dále:



$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $J = 0,8$ (t, C^1), $1,1-1,4$ (m, $\text{C}^2+\text{C}^3+\text{C}^4$),
 $3,2-3,4$ (m, C^6+C^7), $3,5-3,6$ (m, C^5) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $J = 13,8$ (C^1), $22,6$ (C^2), $27,5$ (C^3), 31 (C^4),
 $70-75$ (C^6+C^7), $78-80$ (C^5) ppm


Oligomer byl potom charakterizován jak z hlediska rheo-
logického, tak i tribologického s těmito výsledky:

Kinematická viskozita při 40°C (ASTM D445) = $70,79$ cSt

Kinematická viskozita při 100°C (ASTM D445) = $9,56$ cSt

Index viskozity (ASTM D 2270) = 114

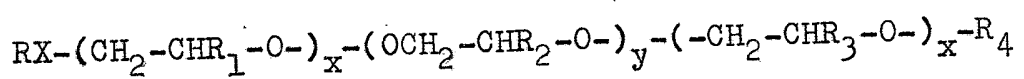
Dokonalá mísitelnost s minerálními oleji za všech vzá-
jemných poměrů.


SPOLEČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ
VŠETEČKA A PARTNERI
Hájkova 2
120 00 Praha 2

JUDr. Petr KALENSKÝ
advokát

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Trojblokové kopolyethery obecného vzorce I



kde

R znamená vodík, alkylovou nebo alkylarylovou skupinu,

X znamená kyslík, síru nebo dusík,

R₁, R₂ a R₃ s významy totožnými nebo různými znamenají vodík, methylovou skupinu nebo alkylovou skupinu se dvěma až deseti atomy uhlíku,

R₄ znamená vodík nebo alkylovou či acylovou skupinu, x, y a z, všechny od nuly různé znamenají počet etherových jednotek v každém bloku a znamenají taková kladná čísla, že jejich hodnoty ovlivňují molekulovou hmotnost sloučenin obecného vzorce I být v rozmezí 600 až 4000, s tím, že výraz (x + z)/y se pohybuje číselně od 1,5 do 5,0,

to za omezení, že

a) buď R₁ a R₃ znamenají vodík nebo methylovou skupinu, a v tom případě R₂ znamená alkylovou skupinu se dvěma až deseti atomy uhlíku, nebo

b) R₁ a R₃ znamenají alkylovou skupinu se dvěma až deseti atomy uhlíku, a v tom případě R₂ znamená vodík nebo methylovou skupinu.

2. Trojblokové kopolyethery podle nároku 1, vyznačující se tím, že poměr (x + z)/y je mezi 2,2 až 3,2.

3. Trojblokové kopolyethery podle nároku 1, vyznačující se tím, že jejich molekulová hmotnost se pohybuje v rozmezí 800 až 2000 daltonů.

4. Trojrozměrné kopolyethery podle nároku 1, kde R a R₂ znamenají n-butylovou skupinu, R₁ a R₃ methylovou

PŘÍL.	GRAD PRŮMYSLŮVÉHO VLASTNICTVÍ	26. VII. 96	DOŠLO	054883	č.j.

skupinu, R_4 znamená vodík, $x = 6$, $y = 5$, $z = 6$.

5. Trojblokové kopolyethery podle nároku 1, kde R a R_2 znamenají butylovou skupinu, R_1 a R_3 methylovou skupinu, R_4 znamená vodík, $x = 6$, $y = 5$, $z = 6$.

6. Trojblokové kopolyethery podle nároku 1, kde R , R_2 a R_4 znamenají vodík, R_1 a R_3 butylovou skupinu, $x = 5$, $y = 4$, $z = 5$.

7. Použití sloučenin obecného vzorce I jako mazadla v průmyslových ozubených převodech, diferenciálních skříních a v olejích pro dvoutaktní motory.

8. Použití sloučenin obecného vzorce I jako upravovací složka pro mazací oleje čtyřtaktních motorů.

9. Přípravek pro mazací oleje čtyřtaktních motorů. obsahující sloučeninu obecného vzorce I v množství mezi 5 až 50%.



SPOLEČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ
VŠETEČKA A PARTNEŘI
Hálkova 2
120 00 Praha 2

JUDr. Petr KALENSKÝ
advokát