



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

227572
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 210/16

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 28 10 '82
(21) PV 7672-82

(40) Zveřejněno 26 08 83
(45) Vydáno 01 06 86

(75)

Autor vynálezu

KOTAS JAN RNDr. CSc., AMBROŽ JAROSLAV ing. CSc.,
KLAPALOVÁ MILADA RNDr., BRNO

(54) Způsob výroby koncentrátů kopolymerů etylen-propylenu v olejích

Vynález se týká výroby koncentrátů kopolymerů etylen-propylenu v olejích používaných jako modifikátorů viskozity motorových olejů. Kopolymery etylen-propylén, vyznačují se zvláště výraznou zahušťovací schopností.

Zpravidla se polymer po polymeraci zpracovává srážením z roztoku a praním, obvykle alkoholy, promýváním a sušením. Pro usnadnění aplikace polymerů v olejích se v technické praxi užívá jejich koncentrovaných roztoků. Rozpouštění polymerů je však obtížné – vyžaduje mechanické roztírání materiálu na hnětacím zařízení.

Předmětem vynálezu je způsob výroby koncentráту kopolymerů etylen-propylén v olejích z kopolymeru etylen-propylénu připraveného katalytickou polymerací v alifatických nebo halogenovaných uhlovodících katalysovanou sloučeninami vanadu a hliníku, při kterém se z polymerační směsi odstraní zbytky katalyzátoru extrakcí vodou nebo vodnými roztoky kyselin nebo komplexotvorných látek a roztok kopolymeru etylen-propylénu v polymeračním rozpouštědle se smíchá s olejem a polymerační rozpouštědlo, voda a těkavé nečistoty se odpaří.

Kopolymerace etylénu s propylénem na kopolymery vhodné jako modifikátory viskozity při způsobu dle tohoto vynálezu se provádí známým způsobem.

Kopolymerace etylen-propylénové směsi se provádí v temperovaném míchaném reaktoru při konstantním přetlaku obou monomerů 0 až 1 MPa při teplotách 20 až 100 °C. Rozpouštědlem jsou alifatické nebo halogenované uhlovodíky. Obě složky katalyzátorů – halogenidy vanadu (VOCl_3 , VCl_4 a organokovová sloučenina hliníku ($\text{AlEt}_x\text{Cl}_{3-x}$, $x = 1-3$) se do reaktoru dávkuje pro dobu 20 až 180 min tak, aby výsledná koncentrace katalytických složek byla 0,2 až 2 mol. Vm^{-3} , respektive 2 až 40 mol. katalyzátoru m^{-3} . Ve stejném časovém intervalu se do reaktoru mohou dávkovat regulátory molekulové hmotnosti, například dietylzinek tak, aby jeho výsledná koncentrace byla 0,2 až 2 mol. m^{-3} , nebo plynný vodík do koncentrace 15 % objemových.

Po 1 až 3 hodinách se reakce ukončí, reaktor odplynní a reakční roztok přečerpá do extrakční nádoby. Je možné též pracovat kontinuálně.

Katalyzátory se z reakčního roztoku kopolymeru odstraní kapalinou extrakcí. Podle potřeby je reakční roztok rozmíchán s 0 až 3 násobným objemem rozpouštědla (uhlovodík nebo chlorovaný uhlovodík) a při teplotách 20 až 100 °C se směs intenzivně po dobu 5 až 30 minut rozmíchává s vodným roztokem obsahujícím 0 až 2 mol. m^{-3} ve vodě rozpustného komplexotvorného činidla nebo minerální kyseliny. Po odpuštění vodné fáze

se organická fáze promývá deionizovanou vodou do odstranění kyselé reakce. Působením vody dochází k hydrolyze zbylých organokovových sloučenin hliníku, zinku, resp. halogenidů vanadu, produkty hydrolyzy pak přecházejí do vodné fáze. Dokonaleji lze katalytické zbytky vyprat zředěnými roztoky běžných kyselin, jejichž hydrolytické účinky jsou silnější, nebo vodorozpustnými komplexotvornými činidly, jež vytvářejí s užitými kovy stálé, ve vodě rozpustné komplexy. Extrakce tak probíhá rychleji a kvalitativněji.

Roztok kopolymery zbavený zbytků katalyzátorů se důkladně rozmíchá s 7 až 100 násobným objemovým množstvím základového neaditivovaného oleje (množství oleje vztaženo na obsah kopolymery v roztoku). Vzniklý roztok se podrobí destilaci s výhodou odpařování na rotační vakuové odparce při teplotách 100 až 180 °C až do odstranění zbytků těkavých rozpouštědel a vody. Olejový koncentrát kopolymery obsahující 1 až 15 objemových % kopolymery se za horka přečerpá do zásobní nádoby nebo transportního obalu.

Navrhovaná technologie eliminuje technologicky těžko zvládnutelné operace dosavadních způsobů přípravy roztoků polymerních aditiv. Zcela odpadá srážení polymeru z roztoku, které se obvykle provádí polárními organickými rozpouštědly např. alkoholy. Zbylý katalyzátor se vypírá vodou či vodným roztokem a reakční rozpouštědla se odstraňují na odparkách nebo vodní parou.

Klasickým způsobem se získají kaučukovité kopolymery, kterými se velmi obtížně manipuluje, protože se slepují ve velké bloky, které se potom znovu zdlouhavě rozpouštějí v zušlechťovaném oleji.

Vynález objasní následující příklady, % v příkladech uváděná jsou hmotnostní, není-li uvedeno jinak.

Příklad 1

Do 500 ml hexanu syceného směsí etylénu, propylénu a H_2 v poměru 68 : 28 : 4 objemových % pod tlakem 200 kPa se po dobu 60 min dávkovaly roztoky $AlEtCl_2$ a VCl_4 v hexanu tak, aby výsledná koncentrace katalytických složek v roztoku byla 8 mol/m³ a 0,8 mol/m³. Kopolymerace se vedla po dobu 2 hodin při teplotě 35 °C. Po ukončení kopolymerace byla reakční směs smíchána v extrakční nádobě opatřené míchadlem s 1 l

hexanu a intenzivně míchána po dobu 15 min s 1 l 1 molárního roztoku kyseliny chlorovodíkové. Po odstranění vodní fáze byl reakční roztok dvojnásobně extrahován vždy 1 l vody po dobu 10 minut. Pak byl roztok rozmíchán ve 400 ml oleje OHSP-90 a směs odpařována na rotační vakuové odparce při 150 °C po dobu 40 minut. Čirý roztok 19 g kopolymery a obsahu 55 molárních % etylénu byl za horka přelit do zásobní nádoby.

Příklad 2

Do 1 l tetrachloretylénu syceného polymerní směsí etylénu s propylénem v poměru 90 : 10 objemových % pod tlakem 600 kPa byly po dobu 60 minut dávkovány roztoky $Al_3Et_3Cl_3$, $VOCl_3$ a $ZnEt_2$ v hexanu tak, aby výsledná koncentrace složek v reakčním roztoku byla 4,8, 0,3 a 0,3 mol . m⁻³. Kopolymerace byla vedena po dobu tří hodin při teplotě 60 °C. Po ukončení byl roztok smíchán se stejným objemem tetrachloretylénu v extrakční nádobě a vypírán trojnásobnou extrakcí vždy 500 ml destilované vody o teplotě 80 °C. Organická fáze obsahující 23 g kopolymery (80 molárních % etylénu) byla rozmíchána s 350 ml oleje OHSP 90 a odpařována na rotační vakuové odparce při 130 °C po dobu 20 minut. Vzniklý olejový koncentrát obsahující 7 hmotnostních % kopolymery byl za horka přelit do zásobní nádoby.

Připravený koncentrát, rozmíchaný v základovém oleji na 1 hmotnostní % roztok zvyšuje kinematickou viskozitu oleje při 100 °C z 6,4 mm²/s na 17,3 mm²/s, tedy více než odpovídající koncentrace kopolymery styren-izopren (na 11,6 mm²/s), nebo kopolymery styrenbutadien (na 8,8 mm²/s).

Příklad 3

Reakční roztok připravený dle příkladu 1 byl v extrakční nádobě opatřené míchadlem zředěn 1 l hexanu a intenzivně míchán po dobu 15 min s 1 l 1% roztokem dvojsodné soli kyseliny etyléndiamintetraoctové. Po oddělení fází byla vodná fáze odpuštěna a extrakce opakována stejným způsobem. Pak byl roztok dvojnásobně extrahován vždy 1 l vody po dobu 10 min a organická fáze zpracována dle příkladu 1. Získaný roztok kopolymery v oleji obsahoval 7 . 10⁻⁵ hmotnostních % vanadu a méně než 1 . 10⁻³ hmotnostních % hliníku.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby koncentrátů kopolymery etylen-propylenu v olejích z kopolymery etylen-propylenu připraveného katalytickou polymerací v alifatických nebo halogenovaných uhlovodících katalyzovanou sloučeninami vanadu a hliníku, vyznačený tím, že se z polymerační směsi odstraní zbytky

katalyzátoru extrakcí s vodou nebo s vodnými roztoky kyselin nebo komplexotvorných látek a roztok kopolymery etylen-propylenu v polymeračním rozpouštědle se smíchá s olejem a polymerační rozpouštědlo, voda a těkavé nečistoty se odpaří.