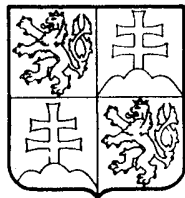


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00902-91.P

(13) A3

5(51) C 08 L 23/16,
73/00,
C 08 G 67/02

(22) 02.04.91

(32) 03.04.90

(31) 90/07457

(33) GB

(40) 12.11.91

(71) SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., The Hague, NL

(72) Broekhuis Antonius Augustinus, Amsterdam, NL
Groenland Franciscus Christian, Amsterdam, NL
Beijen Johan Maria, Amsterdam, NL

(54) Kopolymerové směsi obsahující kopolymer a alespoň jednu lubrikační přísadu

(57) Kopolymerové směsi obsahující alternující kopolymer z oxidu uhelnatého a alespoň jedné lubrikační přísady obecného vzorce X-R, kde X představuje polární část, kterou je jedna z těchto skupin: (a) alkoholická hydro skupina-OH, (b) -O-R', (c) -CO-O-R', (d) -O-CO-R' a (e) -CO-OH, kde R' představuje alkylovou skupinu obsahující až 4 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována 1 až 3 skupinami, zvolenými z (1) -O-R'', (2) -CO-O-R'' a (3) -O-CO-R'', kde každé R'' představuje nezávisle na sobě vodík nebo alkylovou skupinu obsahující až 4 atomy uhlíku a R představuje jednovazný uhlovodíkový zbytek obsahující 5 až 30 atomů uhlíku, který je připojen k polární skupině nebo jedné z polárních skupin; a způsob zlepšení tokových vlastností alternujících kopolymerů z oxidu uhelnatého tím, že se k tomuto kopolymeru přidá jedna nebo větší počet lubrikačních přísad.

Název vynálezu

Kopolymerové směsi obsahující kopolymer a alespoň jednu
lubrikační přísadu

Oblast techniky

Tento vynález se týká kopolymerových směsí, které obsahují větší množství alternujícího kopolymeru z oxidu uhelnatého s jednou nebo větším počtem olefinicky nenasyčených sloučenin a menší množství alespoň jedné lubrikační přísady.

Dosavadní stav techniky

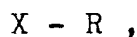
Kopolymery, kterých se vynález týká, jsou charakterizovány lineární opakující se strukturou vzorce [A-CO], co znamená, že jednotka A je umístěna vlevo a vpravo od karbonylových jednotek. Jednotka A je odvozena od olefinicky nenasyčené sloučeniny. Výraz "kopolymer" zahrnuje terpolymery, ve kterých jsou přítomné rozdílné jednotky A. A tak kopolymery jsou lineární kopolymery z oxidu uhelnatého a jedné olefinicky nenasyčené sloučeniny nebo většího počtu olefinicky nenasyčených sloučenin. Příkladem vhodných olefinicky nenasyčených sloučenin, které poskytují jednotku A, jsou ethylen, propylen, buten, okten, styren a estery kyseliny akrylové. Kopolymery zmíněné výše jsou jako takové známé, viz například US patent č. 3 694 412 a evropské patenty č. 121 965A a 181 014A. I když tyto kopolymery mají zajímavé fyzikální a mechanické vlastnosti, jako je výsledné pnutí, napětí v tahu, rázová pevnost a modul pružnosti, v některých případech jejich zpracovatelské vlastnosti mohou poskytnout prostor ke zlepšení.

Kopolymery s vysokou vnitřní viskozitou neboli s vysokým limitním viskozitním číslem (LVN) mají lepší fyzi-

kální vlastnosti jako technické termoplasty, než kopolymer s nižším limitním viskozitním číslem. Zpracování kopolymerů v roztaveném stavu, například vytlačování, zvláště pokud kopolymer má limitní viskozitní číslo nad přibližně 2,0 dl/g, měřeno při teplotě 60 °C v m-kresolu, je doprovázeno nepříznivým sklonem k nízké stabilitě taveniny, což je zřejmé z nápadného zvýšení viskozity taveniny se vzrůstem doby setrvání. Zvláště při aplikacích na vlákna a desky je vytlačování taveniny kritickým stupněm, pokud kopolymer má nízké limitní viskozitní číslo. Je zřejmé, že je žádoucí zlepšit stabilitu taveniny kopolymeru.

Je známo, že určité přísady působící jako přísady lubrikační, jako jsou amidy karboxylových kyselin a hydroxid hlinitý, zlepšují tokové vlastnosti kopolymeru. I když přídavek uvedených sloučenin ke kopolymerům přivodí zlepšení tokových vlastností, zdá se, že zejména pro zpracovatelské operace v tavenině při průmyslové produkci tvarovaných dílů a pro vytlačování vláken a desek v průmyslovém měřítku by se měly tokové vlastnosti ještě dále zlepšit. Předmětem tohoto vynálezu je získání kopolymerových směsí, které mají dále zlepšení tokové vlastnosti.

Kopolymerové směsi sestávající z většího množství alternujícího kopolymeru z oxidu uhelnatého s alespoň jednou olefinicky nenasycenou sloučeninou a menšího množství nejméně jedné lubrikační přísady obecného vzorce



ve kterém

- | | |
|---|---|
| X | znamená polární část obsahující 1 až 4 polární skupiny a |
| R | znamená jednovazný uhlovodíkový zbytek obsahující 5 až 30 atomů uhlíku, který je připojen k polární |

skupině nebo jedné z polárních skupin,

ve kterých polární částí je amid karboxylové kyseliny, jsou známé z evropského patentu č. 326 224A. Tyto lubrikační přísady zahrnují amidy nasycených mastných kyselin, amidy

mastných kyselin s nenasycenými vazbami uhlík-uhlík a amidy aromatických karboxylových kyselin. Odborník v oboru by mohl vyvodit závěr, že přítomnost amidoskupiny karboxylové kyseliny, jako polární částí, současně s uhlíkovým strukturním prvkem je nezbytnou podmínkou, aby nepolymerní organický materiál byl aktivní jako lubrikační přísada v kopolymerech. Je také zřejmé, že libovolná lubrikační přísada známá například pro polyolefiny, nezbytně nepřivedí požadované tokové vlastnosti kopolymerů, protože vysoké množství karboxylových skupin skýtá kopolymeru zcela odlišné od jiných polymerů.

Nyní bylo objeveno, že když se tavenina kopolymeru udržuje za podmínek stříhu, přidavek jiných zvláštních sloučenin obsahujících kyslík, které obsahují uvedený uhlovodíkový strukturní prvek ve své molekule, kromě jedné nebo většího počtu skupin odvozených od alkoholu, etheru, karboxyskupiny nebo ester-skupiny, je příčinou menšího tření v tavenině a s překvapením účinek těchto sloučenin na zvýšení viskozity taveniny je zřetelnější než účinek amidů mastných kyselin. Je také překvapující, že jiné sloučeniny, známé jako lubrikační přísada pro polyolefiny, například vosky, nemají žádný účinek. Takovéto jiné sloučeniny způsobují nezpracovatelné kopolymeru, možná proto, že vytvářejí kluznou vrstvu mezi roztaveným polymerem a povrchem kovu. Sloučeniny obsahující kyslík zmíněné svrchu, působí jako lubrikační přísady v kopolymerech a předčí známé lubrikační přísady tvořené amidy karboxylových kyselin. Bylo nalezeno, že přidavek těchto lubrikačních přísad také vede ke zlepšení mechanických vlastností zpracovávaného kopolymeru, jako rázové houževna-

tosti, co je výsledkem lepší zpracovatelnosti. Směsi kopolymerů se svrchu uvedenými sloučeninami obsahujícími kyslík jsou nové.

Podstata vynálezu

Tento vynález se vztahuje k novým kopolymerovým směsem, které obsahují větší množství alternujícího kopolymeru z oxidu uhelnatého s alespoň jednou olefinicky nenasyčenou sloučeninou a menší množství nejméně jedné lubrikační přísady obecného vzorce



ve kterém

- X znamená polární část obsahující 1 až 4 polární skupiny a
- R znamená jednovazný uhlovodíkový zbytek obsahující 5 až 30 atomů uhlíku, který je připojen k polární skupině nebo jedné z polárních skupin,

kde polární částí

- X je jedna ze skupin (a) alkoholická hydroxyskupina -OH, (b) skupina vzorce -O-R', (c) skupina vzorce -CO-O-R', (d) skupina vzorce -O-CO-R' a (e) skupina vzorce -CO-OH,

kde R' představuje alkylovou skupinu obsahující až 4 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována 1 až 3 skupinami, zvolenými ze souboru zahrnujícího (1) skupinu vzorce -O-R'', (2) skupinu vzorce -CO-O-R'' a (3) skupinu vzorce -O-CO-R'',

kde R'' představuje nezávisle na sobě alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku nebo atom vodíku.

Tento vynález se také týká způsobu zlepšení toko-

vých vlastností alternujících kopolymerů z oxidu uhelnatého s jednou nebo větším počtem olefinicky nenasycených sloučenin, které v sobě obsahují menší množství přísady alespoň jedné lubrikační přísady obecného vzorce



ve kterém

X a R mají výše uvedený význam,

jako lubrikační přísady podle tohoto vynálezu.

Lubrikační přísady, přicházející v úvahu podle tohoto vynálezu, jsou například 2-oktadekanol, 4-isopropoxyeikosan, butyl-hexadekanoát, ethyl-[2,2,4,4,6,6-hexamethylheptanoát], kyselina menthoxyoctová, 2-(2'-hydroxyethyl)oxytetradekan, [4-dodecylfenyl-ethyl]-2'-butoxyadipát a acetoxymethyl-dekanoát.

Výraz "menší množství" je zřejmý odborníkům v oboru jako výraz označující méně než 50 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost směsi v případě, kdy směs sestává pouze z polymeru a lubrikační přísady. Obecně nebude zapotřebí používat většího množství než je zapotřebí k docílení přijatelné funkce. Vhodné celkové množství lubrikačních přísad je v rozmezí od 0,01 do 5 % hmotnostních, s výhodou od 0,05 do 3 % hmotnostních, zvláště od 0,1 do 1 % hmotnostního, vztaženo na hmotnost směsi.

Uhlovodíkový zbytek R byl svrchu popsán jako jednovazný zbytek, který je připojen k polární skupině. Odborně způsobilým čtenářům je zřejmé, že sloučeniny obecného vzorce



ve kterém

X a R mají výše uvedený význam,

jsou možné i v případě, kdy obsahují dvě nebo větší počet polárních částí X a kdy uhlovodíkové zbytky R nejsou připojeny přímo k jedné z polárních skupin, ale k vícevazným zbytkům vzniklým z alkylové skupiny, R', které navzájem spojují polární skupiny. Například methyl-[4-methoxy-3-pentadecylpentanoát] je možný jako ekvivalent svého isomerního methyl-[4-hexadecyloxypentanoátu]. Naproti tomu takové sloučeniny jsou nesnadno dostupné chemickou syntézou, ve srovnání se sloučeninami, kde uhlovodíkový zbytek R je připojen k polární skupině.

Odborníkům v oboru je známo, že určité kombinace polárních skupin připojených k jedné alkylové skupině mohou mít za výsledek nestabilní sloučeninu. Například α -hydroxykarboxylové kyseliny a určité analogické estery podle vynálezu budou zahříváním tvořit β -laktony. Sloučeniny takto vzniklé in situ obecně spadají do rozsahu tohoto vynálezu a jsou proto považovány za součást vynálezu.

Lubrikační přísady se mohou účelně používat, pokud molekuly obsahují polární část X zahrnující alkoholickou hydroxyskupinu. Příkladem vhodných lubrikačních přísad jsou 4-dodecylcyklohexylkarbinol, α -decylbenzylalkohol, 2-methylpentadekan-2-ol a 1-dodekanol. Velmi dobrého lubrikačního účinku se může dosáhnout s 1-dokosanolem.

Jiné lubrikační přísady podle tohoto vynálezu mají v molekulách vhodnou polární část X, která obsahuje ester-skupinu karboxyskupiny vzorce $-CO-O-R'$, ve kterém R' představuje alkylovou skupinu obsahující až 4 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována 1 až 3 skupinami zvolenými ze skupiny vzorce $-O-R''$ a $-O-CO-R''$, kde R'' představuje nezávisle na sobě vždy atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující až 4 atomy uhlíku. Takovými přísadami může být například 2,3,4-trihydroxybutyl-[hexadekanoát], 2,3,4-trimethoxybutyl-[4'-decylbenzoát] a [2-acetoxyethyl]oleát. R' s výhodou obsahuje 3 atomy uhlíku a může být substituován 2 skupinami zvolenými

ze skupiny vzorce $-O-R''$ a $-O-CO-R''$, kde R'' znamená navzájem nezávisle vždy atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující až 4 atomy uhlíku. Příkladem takových polárních částí jsou zbytky odvozené od glycerolu. Výhodnými lubrikačními přísadami jsou proto například glycerol-1,3-diacetát-2-monolaurát, [2,3-dimethoxypropyl]hexadekanoát a [1,3-dibutoxypropyl]pentakosanoát. Výhodněji R' představuje 2,3-dihydroxypropylovou skupinu, co způsobuje, že výhodnějšími lubrikačními přísadami jsou například glycerol-1-mono(2',4'-didecylbenzoát), glycerol-1-monooleát a glycerol-1-monoheptakosanoát. Velmi dobré výsledky poskytuje glycerol-1-monostearát.

Ještě jiné lubrikační přísady podle tohoto vynálezu mají jako výhodné polární části v molekule skupiny X, které obsahují skupinu vzorce $-CO-O-R'$ nebo $-O-CO-R'$, kde R' představuje alkylovou skupinu obsahující až 4 atomy uhlíku. Příklady takových lubrikačních přísad jsou monotanyl-acetát, [3-decylfenyl]pivalát a isobutyl-pentadekanoát. S výhodou polární část obsahuje skupinu vzorce $-CO-O-R'$, kde R' znamená alkylovou skupinu obsahující až 4 atomy uhlíku, výhodněji znamená methylovou skupinu. Výhodnými přísadami jsou například butyl-stearolát a isopropyl-[4-undecylfenylacetát] a nejvýhodnějšími přísadami jsou methyl- α -linolenát a methyl-dodekanoát. Vynikající lubrikační přísadou je methyl-montanát.

Také pokud polární část X obsahuje jednu karboxyskupinu, sloučeniny vzorce



ve kterém

X znamená karboxyskupinu a
R má význam uvedený výše,

jsou vhodné jako lubrikační přísady pro kopolymery. Příkladem takových sloučenin jsou kyselina olejová, kyselina montanová, kyselina 4-cyklohexylbenzoová a kyselina palmetová.

Velmi účinnou lubrikační přísadou je kyselina stearová.

Ačkoliv uhlovodíkový zbytek R může obsahovat 5 až 30 atomů uhlíku, je výhodné, pokud uhlovodíkový zbytek R obsahuje 10 až 30 atomů uhlíku, protože to poskytuje přísadě menší těkavost. Zbytek může obsahovat alespoň jednu aromatickou nebo alicyklickou kruhovou strukturu nebo řetězec tvořený atomy uhlíku může být rozvětven. Příklady takových aromatických kruhových struktur představují benzen a naftalen. Alicyklickými kruhovými strukturami jsou například cyklohexan, cyklopentan a norbornan. Uhlovodíkovým zbytkem R je s výhodou primární zbytek, to znamená zbytek, u kterého v místě připojení na polární skupinu je atom uhlíku, který nese dva atomy vodíku. Výhodněji uhlovodíkový zbytek R je tvořen přímým uhlíkovým řetězcem a nejvýhodněji je také nasycen. Lubrikační přísady odvozené od primárního zbytku R, majícího přímý a nasycený uhlovodíkový řetězec, jsou stálejší v případech, kdy degradační reakce způsobené radikály hrají roli. Příkladem výhodnějších zbytků R jsou uhlovodíkové řetězce odvozené od oleylalkoholu, kyseliny linoleové, kyseliny stearové a kyseliny linolenové. Příklady nejvýhodnějších zbytků R jsou uhlovodíkové zbytky získané z kyseliny myristové, stearylalkoholu, kyseliny palmitové, kyseliny montanové a kyseliny stearové.

Lubrikační přísady se mohou používat samotné nebo v kombinaci s jedním nebo větším počtem dodatkových přísad, které zlepšují jiné vlastnosti směsí, jako ... oxidační stabilitu a stabilitu proti ultrafialovému záření. Takové dodatkové přísady mohou být zvoleny ze souboru tvořeného stericky bráněnými fenolickými sloučeninami, aromatickými aminy, hydroxybenzofenony, hydroxyfenylbenzotriazoly, hydroxidy hliníku, amidy monokarboxylových kyselin a kopolymery ethylenu a kyseliny akrylové nebo kyseliny metakrylové. Některé z těchto přísad jsou dobře známé, komerčně dostupné přísady

pro polymery. Vhodné bráněné fenolické sloučeniny se vybírají z 2,5-dialkylfenolů, z esterů alkoholů, které mají přímý řetězec a hydroxy, dialkylfenyl-substituovaných karboxylových kyselin, z 1,2-bis(acetyl)hydrazinů, ve kterých acetylová skupina jako substituent obsahuje hydroxyskupinu a dialkylfenylovou skupinu, z N,N'-bis-(acetoxyalkyl)oxalamidů, ve kterých acetylová skupina jako substituent obsahuje hydroxyskupinu a dialkylfenylovou skupinu, a z α -N, ω -N-bis(acetyl)diaminů, ve kterých acetylová skupina jako substituent obsahuje hydroxyskupinu a dialkylfenylovou skupinu. Vhodné aromatické aminy jsou zvoleny ze souboru tvořeného difenylaminy, jako je 4,4'-bisbenzyldifenylamin nebo anilindifenylanin, a diaminonafthaleny, jako je N,N,N',N'-tetraalkylaminonafthalen. Vhodným typem hydroxidů hliníku je bayerit.

Alternující kopolymer z oxidu uhlenatého s jednou nebo větším počtem olefinicky nenasycených sloučenin, který tvoří část směsi podle tohoto vynálezu, může být zvláště kopolymer z oxidu uhelnatého s ethylenem nebo terpolymer z oxidu uhelnatého, ethylenu a propylenu. Výhodné kopolymery a terpolymery mají limitní viskozitní číslo od 1,0 do 5,0 dl/g, s výhodou od 1,3 do 4,0 dl/g, zvláště od 2,1 do 3,0 dl/g.

Lubrikační přísady se mohou přidávat ke kopolymerům při různých kontinuálních nebo diskontinuálních způsobech, například mísením za sucha nebo v bubnu a ukládáním z roztoku a odstraněním rozpouštědla jeho odpařením. Kopolymery mohou být přítomny ve formě prášku nebo jako granulát.

Průmyslová využitelnost

Směsi podle tohoto vynálezu se mohou zpracovávat na průmyslové výrobky, jako jsou vlákna, filmy, lamináty,

hadice, potrubí a předměty, které mají složitý tvar, obvyklými zpracovatelskými technickými postupy, jako je zvláknění, vytlačování, spoluvytlačování, vstřikování a lisování taveniny.

Lubrikační přísady podle tohoto vynálezu nejen zlepšují tekutost příslušných kopolymerů a terpolymerů z oxidu uhelnatého a olefinu, ale také kopolymerům a terpolymerům udělují menší náchylnost ke své degradaci během zpracování taveniny. Účinnost těchto lubrikačních přísad v porovnání se známými amidy karboxylových kyselin je neočekávaná.

Lubrikační přísady umožňují zpracovatelnost určitých typů kopolymerů, které se daly těžko zpracovávat před nalezením způsobu podle tohoto vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Granulát terpolymeru tvořeného ethylenem, propylenem a oxidem uhlenatým, který má limitní viskozitní číslo 1,36 dl/g (měřeno v m-kresolu za teploty 60 °C), krystalickou formu o teplotě tání 222 °C a obsahuje 0,5 % hmotnostního n-oktadecylesteru kyseliny 3-(3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxyfenyl)propanové a 0,5 % hmotnostního 2,6-di-terc.-butyl-4-methylfenolu (obchodně dostupné antioxidanty), se míchá se vzorky různých přísad za sucha a v bubnu ve vzduchu po dobu 85 minut. Vzorky směsí, které se získají a vzorky terpolymeru bez přísad se vnesou do průmyslového torzního rheometru (určeného pro charakterizaci polyvinylchloridu a vybaveného dvěma vřeteny) a podrobí se zkoušce za teploty 240 °C. Kroutící moment se měří při frekvenci otáček 60 za minutu u jednoho vřetene a 40 za minutu u druhého vřetene. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Přísada (% hmotnostní)	Počáteční kroutí- cí moment (Nm)	Rychlost vzrus- tu kroutícího momentu (Nm/min)
Příklady:		
glycerol-1-monostearát (0,2)	2,8	0,07
glycerol-1-monostearát (0,5)	3,4	0,06
glycerol-1-monostearát (1,0)	3,6	0,07
stejně stanovení	3,6	0,06
kyselina stearová (0,2)	3,6	0,10
stejně stanovení	3,8	0,07
kyselina stearová (0,5)	3,3	0,10
stejně stanovení	3,8	0,10
1-dokosanol (1,0)	3,6	0,04
methyl-montanát (1,0)	2,8	0,09
stejně stanovení	2,8	0,06
glycerol-1-monostearát (0,5) a bayerit (0,5)	3,1	0,04
Srovnávací příklady:		
bez přísady	4,7	5,1
stejně stanovení	4,5	5,3
stearamid (0,1)	5,5	>5
stejně stanovení	5,5	>5
stearamid (0,5)	3,3	1,0
stejně stanovení	3,2	1,1
stearamid (1,0)	2,2	0,13
stejně stanovení	2,8	0,10
lauramid (1,0)	3,3	0,35
stejně stanovení	3,3	0,36

Příklad 2

Terpolymer tvořený ethylenem, propylenem a oxidem uhelnatým ve formě prášku, který má limitní viskozitní číslo 1,85 dl/g (měřeno v m-kresolu za teploty 60 °C), krystalinickou formu o teplotě tání 222 °C a obsahuje 0,5 % hmotnostního 3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxytoluenu (obchodně dostupný antioxidant), se míchá se vzorkem glycerol-1-monostearátu za sucha a v bubnu ve vzduchové atmosféře během 5 minut. Vzorky získané směsi a vzorky terpolymeru bez přidaného glycerol-1-monostearátu se injekčně vstříkují do kotoučků tlustých 2 mm, které mají průměr 60 mm, za použití trysky o teplotě 250 °C a teplotě taveniny 70 °C. Kotoučky se testují v přístroji k provádění rázové zkoušky při rychlosti pístu 4,43 m/s, průměru pístu 15,7 mm a nosiči kotoučku 42 mm. Během testu má kotouček teplotu -10 °C. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 2.

Tabulka 2

Přísada (% hmotnostní)	Nárazová energie (J)	Křehký lom ^{x)} (%)
Příklad: glycerol-1-monostearát (0,4)	44	0
Srovnávací příklad: bez přísady	34	35

x) Srovnáváno k počtu testovaných vzorků

Směsi podle tohoto vynálezu obsahují glycerol-1-monostearát, kyselinu stearovou, 1-dokosanol a methyl-montanát. Pokusy zahrnující stearamid a lauramid se provádějí pro srovnání. Hodnoty změřené pro počáteční kroutící moment ukazují,

že přísada glycerol-1-monostearátu, kyseliny stearové, 1-dokosanolu a methyl-montanátu se roztaví v polymeru.

Ve všech případech se rychlost vzrůstu krouticího momentu může pokládat za funkci doby setrvání v rheometru. Tento vzrůst je výsledkem zesíťování, jako důsledek tření a vnitřního tavení pro nestabilitu kopolymerů. Při sledování rychlosti vzrůstu krouticího momentu se zjistí, že rychlost se sníží přidáním všech přísad v důsledku jejich lubrikačního účinku a že glycerol-1-monostearát, kyselina stearová, 1-dokosanol a methyl-montanát jsou v tomto ohledu účinnější než stearamid a lauramid.

Příklad 2 ukazuje, že jako výsledek lepší zpracovatelnosti s lubrikačními přísadami podle tohoto vynálezu, má zpracováváný terpolymer zvýšenou odolnost proti nárazům a že vykazuje menší sklon ke křehkému lomu a může se absorbovat větší nárazová energie.

Příklady velmi zřetelně ukazují, že je relativně méně rozhodné, zda polární část obsahuje jednu nebo několik hydroxyskupin nebo jejich kombinací s ester-skupinou nebo zda obsahuje pouze ester nebo ester-skupinu karboxyskupiny.

Kromě toho se lubrikační přísady podle tohoto vynálezu mohou kombinovat s jinými přísadami široce rozdílného charakteru, jako stericky bráněnými fenolickými sloučeninami a hydroxidem hlinitým.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kopolymerové směsi obsahující větší množství alternujícího kopolymeru z oxidu uhelnatého s alespoň jednou olefinicky nenasycenou sloučeninou a menší množství nejméně jedné lubrikační přísady obecného vzorce



ve kterém

- X znamená polární část obsahující 1 až 4 polární skupiny a
- R znamená jednovazný uhlovodíkový zbytek obsahující 5 až 30 atomů uhlíku, který je připojen k polární skupině nebo jedné z polárních skupin,

kde polární částí

- X je jedna ze skupin (a) alkoholická hydroxyskupina -OH, (b) skupina vzorce -O-R', (c) skupina vzorce -CO-O-R', (d) skupina vzorce -O-CO-R' a (e) skupina vzorce -CO-OH,

kde R' představuje alkylovou skupinu obsahující až 4 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována 1 až 3 skupinami, zvolenými ze souboru zahrnujícího (1) skupinu vzorce -O-R'', (2) skupinu vzorce -CO-O-R'' a (3) skupinu vzorce -O-CO-R'',

kde každé R'' představuje nezávisle na sobě atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující až 4 atomy uhlíku.

2. Směsi podle nároku 1, vyznačující se tím, že lubrikační přísada je přítomna v množství od 0,05 do 3 % hmot-

nostních, vztaženo na hmotnost směsi.

3. Směsi podle nároku 2, vyznačující se tím, že lubrikační přísady jsou přítomny v množství od 0,1 do 1 % hmotnostního, vztaženo na hmotnost směsi.

4. Směsi podle některého z nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že polární část obsahuje jednu alkoholickou hydroxyskupinu -OH.

5. Směsi podle některého z nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že polární část ^X obsahuje jednu ester-skupinu karboxylové skupiny vzorce $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}'$, kde R' představuje alkylovou skupinu obsahující až 4 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována 1 až 3 skupinami zvolenými ze skupin vzorce $-\text{O}-\text{R}''$ nebo $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}''$, kde R'' představuje nezávisle na sobě atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující až 4 atomy uhlíku.

6. Směsi podle nároku 5, vyznačující se tím, že R' představuje 2,3-dihydroxypropylovou skupinu.

7. Směsi podle některého z nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že polární část X obsahuje skupinu vzorce $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}'$ nebo $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}'$, kde R' představuje alkylovou skupinu obsahující až 4 atomy uhlíku, jako je methylová skupina.

8. Směsi podle některého z nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že polární část obsahuje karboxyskupinu.

9. Směsi podle některého z nároků 1 až 8, vyznačující se tím, že uhlovodíkový zbytek R je primární zbytek a zahrnuje nasycený přímý řetězec s 10 až 30 atomy uhlíku.

10. Směsi podle některého z nároků 1 až 3, vyzna-

čující se tím, že přísady jsou zvoleny ze souboru zahrnujícího kyselinu stearovou, methyl-montanát, 1-dokosanol a glycerol-1-monostearát.

11. Směsi podle některého z nároků 1 až 10, vyznačující se tím, že jako kopolymer zahrnují kopolymer z oxidu uhelnatého s ethylenem nebo terpolymer z oxidu uhelnatého, ethylenu a propylenu, jehož limitní viskozitní číslo je od 1,0 do 5,0 dl/g, zvláště od 1,3 do 4,0 dl/g.

12. Způsob zlepšení tokových vlastností alternujících kopolymerů z oxidu uhelnatého s jednou nebo větším počtem olefinicky nenasycených sloučenin, vyznačující se tím, že se ke kopolymerům přidá menší množství jedné nebo několika lubrikačních přísad obecného vzorce



vymezených v některém z nároků 1 až 10.