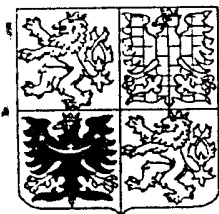


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 20.04.94
(32) 23.07.93
(31) 93/097496
(33) US
(40) 15.02.95

(21) 961-94

(13) A3

6(51)

C 08 F 220/18

C 10 M 145/14

- (71) ROHM AND HAAS COMPANY, Philadelphia, PV, US;
- (72) Gore Robert Howard, Southampton, PV, US;
Stevens Bridget Marie, Horsham, PV, US;
- (54) Způsob přípravy kopolymery vhodného jako
aditivum zlepšující viskozitní index
hydraulických kapalin
- (57) Způsob přípravy kopolymery zlepšující viskozitní index
spočívá v tom, že reakční směs, složená z 55 až 99,5 hmot %
jednoho nebo více monomerů prvního druhu, zvoleného ze
skupiny sestávající z (C₈-C₁₅)alkyl(meth)akrylátů a jejich
směsí, z 0,5 až 45 hmot. % jednoho nebo více monomerů
zvolených ze skupiny sestávající z (C₁-C₇)alkyl(meth)akry-
látů, (C₁₆-C₂₄)alkyl(meth)akrylátů a jejich směsí, z inici-
átoru polymerace a z uhlovodíkového zředňovačla, je
zahřívána na 75 až 100 °C a teplota této směsi reakční směsi
udržována v uvedeném rozmezí po dobu nutnou k tomu, aby
proběhla kopolymerace uvedených monomerů.

Způsob přípravy kopolymeru vhodného jako aditivum zlepšující viskozitní index hydraulických kapalin

Oblast techniky

Tento vynález se týká způsobu přípravy některých polyalkyl(meth)akrylátů vhodných jako aditiva zlepšující viskozitní index hydraulických kapalin.

Dosavadní stav techniky

Hydraulické systémy, např. systémy, ve kterých nastává značné kolísání teploty při provozu vysoce výkonných vysokotlakých hydraulických čerpadel, mají vysoké nároky na kvalitu hydraulických kapalin.

Jsou známa aditiva, vhodná pro zlepšení vlastností základních uhlovodíkových olejů těchto hydraulických kapalin, například jejich viskozitního indexu. Zlepšovače viskozitního indexu snižují vliv změn teploty na viskozitu kapaliny. V patentu GB-A-1,172,697 jsou popsány kopolymery, použitelné jako zlepšovače viskozitního indexu, obsahující až 50 hmot. % "snadno polymerizovatelných vinylických monomerů", např. styrenu, terc.-butylmethakrylátu, methylmethakrylátu a jejich směsí, a alespoň 50 hmot. % "obtížně polymerovatelných vinylických monomerů", například laurylmethakrylátu. V patentu US-A-5,112,509 je popsán způsob přípravy poly(methylmethakrylátu-co-laurylmethakrylátu) vhodného pro použití jako aditivum zlepšující viskozitní index hydraulických kapalin a mazacích olejů. Tento způsob spočívá v zahřátí reakční směsi monomerů a iniciátoru polymerace na teplotu od 93,3 °C do 148,9 °C.

Parafinické oleje za nízkých teplot snadno samovolně gelují v důsledku uspořádání molekul oleje. V některých hydraulických systémech, používaných například v dopravních prostředcích, mohou být teploty při jejich uvedení do chodu značně nižší než -17,8 °C a je tedy velmi důležité, aby použité hydraulické

kapaliny při těchto teplotách zůstaly kapalné. Vysoce namáhané kompozitní hydraulické kapaliny pro použití za nízkých startovacích teplot obsahují zpravidla vedle zlepšovačů viskozitního indexu snižovače teploty tuhnutí, které způsobují zlepšení tekutosti hydraulické kapaliny při nízkých teplotách.

Vedle řady výhodných vlivů mohou mít známé polyalkyl(meth)akrylátové zlepšovače viskozitního indexu alespoň v jednom případě nežádoucí vliv na vlastnosti hydraulické kapaliny, ve které jsou používány. U hydraulických kapalin, jejichž součástí jsou taková aditiva, se projevuje tendence k vytváření emulzí v důsledku absorpce vlhkosti z okolí. Tím se zhoršují vlastnosti emulgované kapaliny co se týče např. mazivosti, korozních účinků, použití za nízkých teplot a stlačitelnosti. Dále bylo zjištěno, že přítomnost malých množství vody v hydraulických kapalinách zhoršuje filtrovatelnost těchto kapalin. Snížená filtrovatelnost může mít za následek ucpání filtrů hydraulického systému.

Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu je způsob přípravy kopolymeru, vhodného jako aditivum zlepšující viskozitní index hydraulických kapalin. Tento způsob sestává ze:

zahřívání reakční směsi na reakční teplotu v rozmezí 75 °C až 100 °C, přičemž zmíněná reakční směs sestává z:

55 až 99,5 hmot. % jednoho monomeru nebo více monomerů prvního druhu, vybraných ze skupiny sestávající z (C₈-C₁₅)alkyl-(meth)akrylátů a jejich směsí,

0,5 až 45 hmot. % jednoho monomeru nebo více monomerů druhého druhu, vybraných ze skupiny sestávající z (C₁-C₇)alkyl-(meth)akrylátů, (C₁₆-C₂₄)alkyl(meth)akrylátů a jejich směsí, účinného množství iniciátoru polymerace a

uhlovodíkového zředovadla, a

udržování reakční směsi při reakční teplotě po dobu nutnou k tomu, aby proběhla kopolymerace monomerů.

Kopolymery připravené způsobem podle tohoto vynálezu způsobují zlepšení viskozitního indexu hydraulických kapalin, ve

kterých jsou přítomny, přičemž působí proti vytváření emulzí a zlepšují filtrovatelnost ve srovnání se zlepšovači viskozitního indexu, připravenými známými způsoby.

V jednom z provedení tohoto způsobu je monomerním prvého druhu nebo jedním z monomerů prvého druhu laurymethakrylát.

V jiném provedení tohoto způsobu je monomerním druhého druhu nebo jedním z monomerů druhého druhu

- i. butylmethakrylát a/nebo methylmethakrylát, nebo
- ii. směs butylmethakrylátu a jednoho nebo více $(C_{16}-C_{24})$ alkyl(meth)akrylátů, nebo
- iii. směs methylmethakrylátu a jednoho nebo více $(C_{16}-C_{24})$ alkyl(meth)akrylátů, nebo
- iv. směs butylmethakrylátu, methylmethakrylátu a jednoho nebo více $(C_{16}-C_{24})$ alkyl(meth)akrylátů.

Termín "kopolymer", používaný v tomto dokumentu, znamená polymer sestávající z monomerních jednotek více než jednoho typu, např. kopolymer, terpolymer a tetrapolymer.

Kopolymer podle tohoto vynálezu může například sestávat z: 55 až 99,5 hmot. % monomerních jednotek o obecném vzorci (1),



kde R_1 je nezávisle buď H nebo methyl, přednostně R_1 je methyl a R_2 je nezávisle zvolen ze skupiny sestávající z (C_8-C_{15}) alkylů,

a z 0,5 až 45 hmot. % monomerních jednotek vybraných ze skupiny sestávající ze monomerních jednotek o vzorci (2), (3) nebo (4), uvedených dále, a z jejich směsí.

Termín " (C_8-C_{15}) alkyl", používaný v tomto dokumentu, znamená jakoukoliv nerozvětvenou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 8 až 15 uhlíkovými atomy, např. oktyl, nonyl, decyl, isodecyl, undecyl, lauryl, tridecyl, myristyl nebo pentadecyl. R_2 je s výhodou $(C_{10}-C_{15})$ alkyl. Zvláště výhodný je alkyl R_2 , zvolený ze

skupiny sestávající z isodecylu, laurylu, tridecylu, myristylu, pentadecylu a jejich směsí.

Kopolymer podle tohoto vynálezu sestává z 0 až 45 hmot. % monomerních jednotek o obecném vzorci (2),



kde R_3 je nezávisle buď H nebo methyl, a R_4 je nezávisle n-butyl, isobutyl nebo terc.-butyl.

S výhodou je tento kopolymer složen z 0 až 20 hmot. % monomerních jednotek o obecném vzorci (3)



kde R_5 je nezávisle H nebo methyl, přičemž s výhodou je touto skupinou methyl.

Tento kopolymer s výhodou sestává z 0 až 35 hmot. % monomerních jednotek o obecném vzorci (4),



kde R_7 je nezávisle buď H nebo methyl, přičemž s výhodou je touto

skupinou methyl a R_8 je nezávisle zvolen ze skupiny sestávající z $(C_{16}-C_{24})$ alkylů.

Termín " $(C_{16}-C_{24})$ alkyl", používaný v tomto dokumentu, znamená jakoukoliv nerozvětvenou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu se 16 až 24 uhlíkovými atomy, např. stearyl, heptadecyl, cetyl, nonadecyl nebo eikosyl. R_8 je s výhodou $(C_{16}-C_{20})$ alkyl. Zvláště výhodný je alkyl R_8 , zvolený ze skupiny sestávající ze stearylů, cetylů, eikosylů a jejich směsí.

Kopolymer podle tohoto vynálezu má s výhodou číselný průměr molekulových hmotností, stanovený například gelovou chromatografií, mezi 15 000 až 120 000, výhodněji mezi 20 000 až 100 000 a nejvýhodněji mezi 25 000 a 75 000.

Kopolymer podle tohoto vynálezu má s výhodou vahový průměr molekulových hmotností, stanovený například gelovou chromatografií, mezi 25 000 až 225 000, výhodněji mezi 37 500 až 225 000 a nejvýhodněji mezi 50 000 a 200 000.

V preferovaném provedení sestává kopolymer podle tohoto vynálezu z 55 až 99,9 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (1) a z 0,5 až 45 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (2). Výhodněji sestává tento kopolymer ze 60 až 90 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (1) a z 10 až 40 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (2). Nejvýhodněji sestává tento kopolymer ze 70 až 85 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (1) a z 15 až 30 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (2).

Ve druhém preferovaném provedení sestává tento kopolymer z 55 až 98,5 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (1), z 0,5 až 44 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (2) a z 1 až 20 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (3). Výhodněji sestává tento kopolymer ze 60 až 87,5 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (1), z 10 až 47,5 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (2) a z 2,5 až 17 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (3). Nejvýhodněji sestává tento kopolymer ze 70 až 80 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (1), z 15 až 25 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (2) a z 5 až 15 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (3).

Ve třetím preferovaném provedení sestává tento kopolymer z 55

až 97 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (1), z 0,5 až 42,5 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (2) a z 2,5 až 35 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (4). Výhodněji sestává tento kopolymer ze 60 až 85 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (1), z 10 až 35 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (2) a z 5 až 25 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (4). Nejvýhodněji sestává tento kopolymer ze 65 až 75 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (1), z 15 až 25 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (2) a z 10 až 20 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (4).

Ve čtvrtém preferovaném provedení sestává tento kopolymer z 55 až 96 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (1), z 0,5 až 41,5 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (2), z 1 až 20 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (3) a z 2,5 až 35 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (4). Výhodněji sestává tento kopolymer z 55 až 82,5 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (1), z 10 až 37,5 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (2), z 2,5 až 17 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (3) a z 5 až 25 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (4). Nejvýhodněji sestává tento kopolymer z 55 až 70 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (1), z 15 až 30 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (2), z 5 až 15 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (3) a z 10 až 20 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (4).

V pátém preferovaném provedení je obsah monomerních jednotek obecného vzorce (1) v tomto kopolymeru více než 90 hmot. % až 99,5 hmot. % a obsah monomerních jednotek obecného vzorce (3) je 0,5 až 10 hmot. %. Výhodněji sestává tento kopolymer z 92 až 97,5 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (1) a z 2,5 až 8 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (3).

V šestém preferovaném provedení sestává tento kopolymer z 55 až 96,5 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (1), z 1 až 20 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (3) a z 2,5 až 35 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (4). Výhodněji sestává tento kopolymer z 60 až 92,5 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (1), z 2,5 až 17 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (3) a z 5 až 25 hmot. % monomerních jednotek

obecného vzorce (4). Nejvýhodněji sestává tento kopolymer z 70 až 85 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (1), z 5 až 15 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (3) a z 10 až 20 hmot. % monomerních jednotek obecného vzorce (4).

V preferovaném provedení jsou tyto monomerní jednotky obecného vzorce (1) odvozeny z jednoho nebo více (C_8-C_{15}) alkyl(meth)akrylátových monomerů, zvláště výhodné je, jsou-li tyto monomerní jednotky odvozeny z jednoho nebo více (C_8-C_{15}) alkylmethakrylátových monomerů.

Termín " (C_8-C_{15}) alkyl(meth)akrylátový monomer", používaný v tomto dokumentu, znamená alkylester (meth)akrylové kyseliny s nerozvětvenými nebo rozvětvenými C_8-C_{15} alkylovými skupinami. Vhodnými (C_8-C_{15}) alkyl(meth)akrylátovými monomery jsou např. oktylmethakrylát, nonylmethakrylát, decylmethakrylát, isodecylmethakrylát, undecylmethakrylát, laurylmethakrylát, laurylakrylát, tridecylmethakrylát, myristylmethakrylát nebo pentadecylmethakrylát a jejich směsi, například směs laurylmethakrylátu a myristylmethakrylátu nebo směs dodecylmethakrylátu a pentadecylmethakrylátu.

V preferovaném provedení jsou tyto monomerní jednotky obecného vzorce (2) odvozeny z jednoho nebo více (C_4) alkyl(meth)akrylátových monomerů, zvláště výhodné je, jsou-li tyto monomerní jednotky odvozeny z jednoho nebo více (C_4) alkylmethakrylátových monomerů.

Termín " (C_4) alkyl", používaný v tomto dokumentu, je synonymem termínu "butyl(meth)akrylát", a znamená alkylester (meth)akrylové kyseliny s nerozvětvenými nebo rozvětvenými alkylovými skupinami obsahujícími 4 uhlíkové atomy, kterými jsou např. n-butylakrylát, n-butylmethakrylát, isobutylmethakrylát, a terc.-butylmethakrylát.

V preferovaném provedení jsou zmíněné monomerní jednotky o strukturním vzorci (3) odvozeny z methylakrylátu a/nebo methylmethakrylátu, zvláště výhodně z methylmethakrylátu.

V preferovaném provedení jsou zmíněné monomerní jednotky o strukturním vzorci (4) odvozeny z jednoho nebo více $(C_{16}-C_{24})$ alkyl(meth)akrylátových monomerů, zvláště výhodné je, jsou-li tyto monomerní jednotky odvozeny z jednoho nebo více $(C_{16}-C_{24})$ alkylmethakrylátových monomerů.

Termín "(C₁₆-C₂₄)alkylmethakrylátový monomer", používaný v tomto dokumentu, znamená alkylester (meth)akrylové kyseliny s nerozvětvenými nebo rozvětvenými C₁₆-C₂₄ alkylovými skupinami. Vhodnými (C₁₆-C₂₄)alkyl(meth)akrylátovými monomery jsou např. např. stearylakrylát, stearylmethakrylát, cetylmethakrylát, heptadecylmethakrylát, nonadecylmethakrylát, eikosylmethakrylát a jejich směsi, například směs cetylmethakrylátu a stearylmethakrylátu nebo směs cetylmethakrylátu a eikosylmethakrylátu.

Kopolymery podle tohoto vynálezu mohou být připravovány radikálovou polymerací alkyl(meth)akrylátů, přičemž termín "alkyl(meth)akrylát" je používán pro označení alkylakrylátových monomerů, alkylmethakrylátových monomerů a jejich směsí. Podobně je používán termín "(meth)akrylová kyselina" pro označení akrylové kyseliny, methakrylové kyseliny a jejich směsí. Obchodně dostupné alkyl(meth)akrylátové monomery mohou být a obvykle jsou směsi esterů. Takovéto směsi jsou obvykle označovány za použití zkrácené kombinace názvů složek, které v těchto směsích převládají, např. "lauryl-mirystylmethakrylát", "cetyl-eikosylmethakrylát", "cetyl-stearylmethakrylát" a "dodecyl-pentadecylmethakrylát". Tímto způsobem jsou tyto směsi označovány i v tomto dokumentu.

Ve způsobu podle toho vynálezu se do reakční nádoby plní odpovídající množství zřetřadla, alkyl(meth)akrylátových monomerů a účinné množství iniciátoru. Reakční nádoba je zpravidla opatřena míchadlem, teploměrem, zpětným chladičem a dávkovacím zařízením.

Použitelnost tohoto způsobu není omezena shora popsanými preferovanými složenými kopolymerů, t.j. tímto způsobem se dosahuje zlepšeného účinku proti vytváření suspenze i u známých kopolymerů, např. u poly(laurylmethakrylátu-co-methyl-methakrylátu).

Reakční směs sestává z asi 55 až 99,5 hmot. % prvního monomeru (monomerů), vybraného ze skupiny sestávající z (C₈-C₁₅)alkyl(meth)akrylátů a jejich směsí a z 0,5 až 45 hmot. % druhého monomeru (monomerů), vybraných ze skupiny sestávající z (C₁-C₇)alkyl(meth)akrylátů, (C₁₆-C₂₄)alkyl(meth)akrylátů a jejich směsí.

Termín "(C₁-C₇)alkyl(meth)akryláty" používaný v tomto

dokumentu je označením pro alkylestery (meth)akrylové kyseliny s nerozvětvenými nebo rozvětvenými C_1-C_7 alkyly, kterými jsou např. methylmethakrylát, ethylakrylát, propylmethakrylát, butylakrylát, pentylmethakrylát, hexylakrylát a heptylakrylát.

V preferovaném provedení způsobu podle tohoto vynálezu jsou monomery obsažené v reakční směsi vybrány tak, že tímto způsobem je možno připravit kopolymery podle jednoho ze shora uvedených preferovaných kopolymerů.

Zředovadlem může být uhlovodík a s výhodou je jím mazací olej, kompatibilní nebo identický se základním olejem, pro který je aditivum následovně používáno. Reakční směs může např. obsahovat 15 až 400 hmot. dílů zředovadla na 100 hmot. dílů monomerů, s výhodou 50 až 200 hmot. dílů zředovadla na 100 hmot. dílů monomerů. "Monomery" se zde rozumí celkové množství všech monomerů v reakční směsi.

Vhodnými iniciátory polymerace jsou iniciátory, které disociují v důsledku poměrně mírného zahřátí, t.j. při teplotách do 100 °C za vzniku volných radikálů.

V preferovaném provedení způsobu podle tohoto vynálezu je iniciátorem polymerace iniciátor s nižším poločasem rozpadu při používané teplotě než 30 minut. S výhodou jsou používány iniciátory polymerace s poločasy rozpadu 1 až 180 min. při 100 °C, např. 2,2'-azo-bis-(2-methylbutannitril), 2,2'-azo-bis-(2,4-dimethylpentannitril), 1,1'-azo-bis-(cyklohexankarbonitril), terc.-butylperoktoát a jejich směsi. Výhodněji jsou iniciátory polymerace vybrány ze skupiny sestávající z 2,2'-azo-bis-(2-methylbutannitrilu), 2,2'-azo-bis-(2,4-dimethylpentannitrilu), 1,1'-azo-bis-(cyklohexankarbonitrilu) a jejich směsí. Nejvýhodnější jsou iniciátory polymerace s poločasy rozpadu od 5 do 30 minut při 90 °C, kterými jsou například 2,2'-azo-bis-(2-methylbutannitril), a 2,2'-azo-bis-(2,4-dimethylpentannitril).

Polymerační směs obsahuje s výhodou 0,05 až 2,0 hmot. dílů iniciátoru polymerace na 100 hmot. dílů monomerů, výhodněji 0,1 až 1,0 iniciátoru polymerace na 100 hmot. dílů monomerů.

V preferovaném provedení způsobu podle tohoto vynálezu obsahuje reakční směs přenašeč řetězce. Vhodnými přenašeči řetězce jsou látky obvykle používané pro tento účel, např.

dodecylmerkaptan a ethylmerkaptan. Přednostně je jako přenašeč řetězce používán dodecylmerkaptan. Jak je obvyklé v daném oboru, jsou volba použitého přenašeče řetězce a jeho množství závislé na požadované molekulové hmotnosti polymeru, který má být syntetizován. Reakční směs obvykle obsahuje např. od 0,05 do 1,9 hmot. dílů přenašeče řetězce na 100 hmot. dílů monomerů, s výhodou obsahuje reakční směs 0,1 až 0,8 hmot. dílů přenašeče řetězce na 100 hmot. dílů monomerů.

Reakční směs je obvykle naplněna do reakční nádoby a zahřívána za míchání, s výhodou pod inertem, kterým je např. dusík, na teplotu, ležící uvnitř prvního intervalu reakční teploty. Volba prvního intervalu reakční teploty závisí na zvoleném iniciátoru a tento interval leží v oblasti teplot, při kterých dochází k rychlému rozkladu zvoleného iniciátoru, přičemž horní hranice tohoto intervalu je přibližně 100 °C, t.j. tento interval je asi 75 až 100 °C. V preferovaném provedení je tento teplotní interval 75 až 95 °C. Obsah reaktoru je poté obvykle udržován za míchání při teplotě uvnitř prvního teplotního intervalu po dobu nutnou k tomu, aby proběhla kopolymerace monomerů v reakční směsi, t.j. např. po dobu 2 až 12 hodin.

V preferovaném provedení způsobu podle tohoto vynálezu je nejdříve do reaktoru nadávkována část, např. 25 % až 60 % celkového množství reakční směsi, načež se do reaktoru za míchání během 30 až 180 minut postupně přivádí zbývající část reakční směsi za současného udržování reakční směsi na teplotě ležící uvnitř prvního intervalu reakční teploty. Po dokončení přidávání reakční směsi je vsádka udržována na teplotě ležící uvnitř prvního intervalu reakční teploty po dodatečnou reakční dobu až 4 hodin.

V preferovaném provedení způsobu podle tohoto vynálezu je po uplynutí dodatečné reakční doby přidána do reakční směsi druhá dávka 0,05 až 1,0 hmot. dílů iniciátoru na 100 hmot. dílů monomerů.

V preferovaném provedení způsobu podle tohoto vynálezu je tato druhá dávka katalyzátoru přidávána do reakční směsi v podstatě konstantní rychlostí po dobu 30 až 180 minut a teplota reakční směsi udržována na hodnotě ležící uvnitř druhého teplotního intervalu. Tento druhý teplotní interval zahrnuje teploty do 100 °C, např. 75 až 100 °C a s výhodou 75 až 95 °C,

při kterých probíhá rychlý rozklad přidaného iniciátoru.

V jiném preferovaném provedení způsobu podle tohoto vynálezu je druhá dávka polymeračního iniciátoru přidávána tím způsobem, že se do reaktoru přidává po částech, při teplotě reakční směsi uvnitř druhého teplotního intervalu, přičemž tento druhý teplotní interval zahrnuje teploty do 100 °C, např. 75 až 100 °C a s výhodou 75 až 95 °C, při kterých probíhá rychlý rozklad přidaného iniciátoru.

V preferovaném provedení způsobu podle tohoto vynálezu je iniciátor dávkovaný ve druhé dávce tentýž jako iniciátor v dávce první a rovněž první a druhá reakční teplota jsou identické. Složení druhé dávky iniciátoru však může být odlišné od iniciátoru, dávkovaného v první dávce, a je-li iniciátor do reaktoru dávkován postupně ve stejných časových intervalech, mohou se jednotlivě odděleně přidávané části určité dávky iniciátoru svým složením navzájem lišit. Volba vhodného druhého intervalu reakční teploty, ve kterém je teplota reakční směsi udržována po přidání každé dávky iniciátoru, závisí dříve popsaným způsobem na poločasu iniciátoru dávkovaného v příslušné dávce.

Aby polymerační reakce proběhla do konce, je reakční směs s výhodou udržována na druhé reakční teplotě 30 až 180 minut po přidání druhé dávky iniciátoru polymerace.

V preferovaném provedení způsobu podle tohoto vynálezu je druhá dávka 0,1 až 1,0 hmot. dílů iniciátoru na 100 hmot. dílů monomeru přidávána do reakční směsi během kroku, při kterém je reakční směs udržována na určité reakční teplotě. Druhá dávka iniciátoru může být například přidávána do reakční směsi prakticky konstantní rychlostí nebo ve formě oddělených částečných dávek. S výhodou je reakční směs před přidáním druhé dávky iniciátoru udržována na zmíněné reakční teplotě po dobu 30 minut až 4 hodiny a po přidání druhé dávky iniciátoru udržována při teplotě od 75 do 100 °C rovněž po dobu 30 minut až 4 hodiny.

Jako reakční produkt se získá viskózní roztok kopolymeru podle tohoto vynálezu ve zřetelově.

Shora zmíněné kopolymery mohou být obvyklým způsobem kombinovány se základním olejem, například s parafinickým rozpouštědlovým neutrálním olejem, t.j. přidáním kopolymeru

k základnímu oleji, čímž se získá roztok aditiva v základním oleji, která je kompozitní hydraulickou kapalinou se žádanými visko viskozitními vlastnostmi.

V preferovaném provedení obsahuje hydraulická kapalina podle tohoto vynálezu od 2 hmot. dílů do 20 hmot. dílů kopolymeru zlepšujícího viskozitní index na 100 hmot. dílů základního oleje.

V preferovaném provedení je tento kopolymer přidáván do základního oleje ve formě poměrně koncentrovaného roztoku ve zředěvadle, např. ve formě roztoku 100 hmot. dílů tohoto kopolymeru ve 25 až 250 hmot. dílech uhlovodíkového zředěvadla, používaného ve shora popsaném způsobu polymerace.

Hydraulická kapalina může vedle kopolymeru zlepšujícího viskozitní index zahrnovat i jiná obvyklá aditiva, např. antioxidanty, protiotěrové přísady.

Pro ilustraci různých provedení tohoto vynálezu jsou dále uvedeny příklady provedení vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Smísením 1046,13 g (85 hmot. dílů) lauryl-mirystylmethakrylátu (obsah 97,5 %, přepočteno na látku 100 % čistoty), 180 g (15 hmot. dílů) butylmethakrylátu, 1,32 g (0,11 hmot. dílů) polymeračního iniciátoru 2,2'-azo-bis-(2-metylbutannitrilu), 9 g (0,75 hmot. dílů) přenašeče řetězce (dodecylmerkaptan) a 0,19 g (0,16 hmot. dílů) parafinického oleje (olej 100N), byla připravena reakční směs.

Do dvoulitrového reaktoru opatřeného teploměrem, regulátorem teploty, míchadlem, dávkovací nálevkou, přívodem inertního plynu a vodou chlazeným zpětným chladičem bylo nadávkováno 13,8 g (1,15 hmot. dílů) parafinického oleje a poté byl reaktor profoukán dusíkem.

Část reakční směsi (asi 30 hmot. dílů) byla poté nadávkována do dusíkem profoukaného reaktoru a zahřáta. Jakmile teplota dosáhla 95 °C, zbytek reakční směsi byl během 60 minut stálou rychlostí nadávkován do reaktoru. Teplota reakční směsi byla

během přidávání udržována na 95 °C. Po nadávkování celého množství reakční směsi byla její teplota udržována na 95 °C po dalších 30 minut.

Po uplynutí 30 minut dodatečné reakční doby byl do reaktoru nadávkován první přídavek iniciační směsi (1,32 g (0,11 hmot. dílu) 2,2'-azo-bis-(2-methylbutannitrilu) a 60 g (5 hmot. dílu) parafinického oleje) a teplota byla udržována na 95 °C po dalších 30 minut. Potom byly do reaktoru nadávkovány další dva přídavky iniciátoru, přičemž v 30-ti minutovém časovém intervalu mezi nimi byla reakční směs udržována při 95 °C.

Třicet minut po posledním přídávku iniciátoru byla směs reakčních produktů v reaktoru zředěna 163,85 g (13,65 hmot. dílu) parafinického oleje.

Tímto postupem bylo získáno 1595,5 g roztoku polymerů o hrubém obsahu polymerů 72,86 hmot. % při konverzi 96,87 % s kinematickou viskozitou $7,63 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ při 100 °C a s indexem stálosti ve smyku (shear stability index - SSI), měřeným dle ASTM D-2603 6,5.

Příklad 2

Bylo postupováno způsobem popsaným v příkladu 1 s těmito výjimkami: jako iniciátor byl použit 2,2'-azo-bis-(2,4-dimethylpentannitril), reakce byla místo při 95 °C prováděna při 80 °C, a bylo přidáno 100,48 g (15,46 hmot. dílu) oleje, čímž se získal produkt o hrubém obsahu polymerů 73,43 % při konverzi 99,0 %, kinematické viskozitě $7,03 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ při 100 °C a SSI 5,9.

Příklad 3

Bylo postupováno způsobem popsaným v příkladu 1 s těmito výjimkami: jako iniciátor byl použit 1,1'-azo-bis-(cyklohexankarbonitril), reakce byla místo při 95 °C prováděna při 120 °C, a bylo přidáno 100,48 g (15,46 hmot. dílu) oleje, čímž se získal produkt o hrubém obsahu polymerů 70,6 % při konverzi 95,1 %, kinematické viskozitě $5,69 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ při 100 °C a SSI 5,5.

Příklad 4

Bylo postupováno způsobem popsaným v příkladu 1 s těmito výjimkami: jako iniciátor byl použit terc.-butylperoktoát, reakce byla místo při 95 °C prováděna při 120 °C, dodatečně dávkovaný iniciátor byl do reaktoru přidáván kontinuálně namísto jeho dávkování v jednotlivých dávkách (po uplynutí prvních 30 minut dodatečné reakční doby, při které byla udržována uvedená reakční teplota, byl uváděn po dobu 60 minut stálou rychlostí roztok 1,70 g (13,5 hmot. dílů) terc.-butylperoktoátu ve 150 g (15 hmot. dílů) oleje poté byla uvedená reakční teplota dále udržována po dobu 30 minut) a přidáním 135,19 g (13,5 hmot. dílů) oleje se získal produkt o hrubém obsahu polymerů 72,78 % při konverzi 98,95 %, kinematické viskozitě $7,49 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ při 100 °C a SSI 8,5.

Příklady 5 až 16

Při přípravě kopolymerů v příkladech 5 až 16 bylo postupováno způsobem popsaným v příkladu 1, byly však použity různé iniciátory a reakční teploty.

Obsah monomerů v reakčních směsích, způsob polymerace použitý pro přípravu kopolymerů připravených v příkladech 1 až 15 a obsah polymerů v příslušných reakčních produktech jsou popsány v dále uvedené tabulce 1:

V tabulce 1 jsou monomery označeny těmito zkratkami:

MMA - methylmethakrylát

BMA - butylmethakrylát

LMMA - lauryl-myristylmethakrylát.

Čísla příkladů, uvedená v koloně "postup" tabulky 1 označují postup, který byl použit při přípravě příslušného kopolymeru:

příklad 1 - 2,2'-azo-bis-(2-methylbutannitril, 95 °C

příklad 2 - 2,2'-azo-bis-(2,4-dimethylpentannitril), 80 °C

příklad 3 - 1,1'-azo-bis-(cyklohexankarbonitril), 120 °C

příklad 4 - terc.-butylperoktoát, 120 °C.

Tabulka 1

kopolymer (příklad č.)	postup (příklad č.)	obsah polymeru (%)	LMMA/BMA/MMA/SMA (hmot. %)
1	1	72,86	85/15/0/0
2	2	73,43	85/15/0/0
3	3	70,6	85/15/0/0
4	4	72,78	85/15/0/0
5	3	72,20	80/20/0/0
6	3	71,25	75/25/0/0
7	3	72,72	70/30/0/0
8	4	69,47	65/35/0/0
9	3	73,01	65/35/0/0
10	1	73,66	75/25/0/0
11	1	70,18	70/15/0/15
12	1	75,25	60/15/10/15
13	1	74,96	75/0/10/15
14	1	74,21	70/0/15/15
15	3	73,32	94,8/0/5,2/0
16	3	74,13	100/0/0/0

Příklady 17,18 a C1

Kopolymery o známém složení (85 hmot. % LMMA/15 hmot. % MMA) byly připravovány postupy podle příkladů 3, 1 a 2, jak je dále uvedeno v tabulce 2

Tabulka 2

kopolymer (příklad č.)	postup (příklad č.)	LMMA/MMA (hmot. %)
C1	3	85/15
17	1	85/15
18	2	85/15

Příklady 19 až 21

Kopolymery o složení 70 hmot.% LMMA/15 hmot.%MMA/15 hmot.%SMA byly připravovány způsobem způsobem popsaným v příkladu 4 s tím rozdílem, že byla použita různá množství přenašečů řetězce (dodecyl merkaptanu). V dále uvedené tabulce jsou množství přenašeče řetězce (chain transfer agent - CTA) udána jako počet hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů celkového množství monomerů LMMA, MMA a SMA (hmot. díly CTA/100 hmot. dílů monomerů), dále je v tabulce 3 pro každý z příkladů 19 až 21 uveden číselný průměr molekulových hmotností (MW_n) a vahový průměr molekulových hmotností (MW_v). Průměry molekulových hmotností byly měřeny pomocí gelové permeační chromatografie za užití polymethylmethakrylátových standardů.

Tabulka 3

příklad č.	CTA (hmot. díly CTA/ hmot. díly monomerů)	$MW_n \times 10^4$	$MW_v \times 10^4$
19	0,25	18	6,64
20	0,475	9,7	4,35
21	0,75	5,1	2,22

Příklad 22

Hydraulické kapaliny připravené z každého z reakčních produktů získaného postupy popsány v příkladech 1 až 18 byly charakterizovány určením jejich viskozitního indexu, stupněm účinnosti proti vytváření emulzí, kinematickou viskozitou za nízkých teplot a filtrovatelností.

Vzorky pro měření viskozitního indexu byly připravovány přidáním takového množství (asi 10 hmot.%) příslušného reakčního produktu, získaného postupem podle některého z příkladů 1 až 18 a C1, k hydraulickému oleji (Sun HPO 100), které způsobuje, že při 100 °C je dosažena kinematická viskozita $1,075 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$. Viskozitní index každého ze vzorků byl stanovován postupem podle ASTM D 2270-74 srovnáváním příslušných kinematických viskozit při 40 °C a 100 °C. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4 ve sloupci VI.

Vzorky pro stanovení účinnosti proti vytváření emulzí byly připraveny přidáním 10 hmot. dílů určitého z reakčních produktů, připravených podle postupů popsanych v příkladech 1 až 18 a C1, k 90 hmot. dílům základního oleje (Sun HPO 100). Účinnost proti vytváření emulzí byla určena metodou ASTM D 1401. Vzorek o objemu 40 ml byl emulgován ve 40 ml destilované vody mícháním směsi těchto kapalin v odměrném válci. Po přerušení míchání byla separace emulze na organickou a vodnou vrstvu charakterizována stanovením poměru objemů olejové vrstvy, vodné vrstvy a vrstvy emulze. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4 jako poměry objemů (ml oleje/ml vody/ml emulze) po uplynutí 10 a 30 minut po přerušení míchání.

Kinematická viskozita při nízké teplotě je měřítkem tekutosti hydraulické kapaliny při nízkých teplotách. Vzorky pro měření kinematické viskozity za nízké teploty byly připraveny přidáním takového množství (asi 7 hmot. %) určitého zlepšovače viskozitního indexu, připraveného podle některého z příkladů 1 až 18 a C1, ke směsi základních olejů (směs 65 hmot. % Shell HVI 60 a 35 hmot. % Shell MVIN 40), které způsobuje, že při 40 °C je dosažena kinematická viskozita $3,2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ (plus/minus 10%). Kinematická viskozita vzorků byla měřena za použití metody ASTM D 445 při -30 °C (směs základních olejů HVI 60/MVIN 40 tuhne při -30 °C). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4 ve sloupci

KV -30 °C.

Vzorky pro měření filtrovatelnosti byly připraveny přidáním stejného množství (asi 7 hmot. %) příslušného zlepšovače viskozitního indexu připraveného podle příkladů 1 až 18 a C1, jaké bylo použito při přípravě vzorků pro zkoušení kinematické viskozity při nízkých teplotách k základnímu oleji (Shell HVI 60). Filtrovatelnost každé z hydraulických kapalin byla stanovena pomocí zkušební metody GB 15.01 D Centre European de Transmission Oleo Pneumatique (CETOP). Byla měřena doba potřebná k tomu, aby se přefiltroval 1 litr příslušného vzorku přes membránu o porozitě 1,2 μm za sníženého tlaku 80,4 kPa (různé šarže základního oleje HVI vykazují filtrační doby od 20 do 25 minut). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4 jako filtrační časy v minutách.

Tabulka 4

Vzorek (příklad č.)	VI	KV -30 °C (m ² s ⁻¹ ×10 ³)	filtrační doba (min.)	účinnost proti vytváření emulzí (ml oleje/ml vody/ ml emulze)	
				10 min.	30 min.
1	152	6,42	-	10/26/44	31/38/ 1
2	153	-	47,5	11/29/40	40/39/ 1
3	152	-	57,5	10/29/40	39/36/ 5
4	153	-	-	3/26/51	41/34/ 5
5	150	-	-	42/36/ 2	41/38/ 1
6	153	-	49	8/20/52	35/36/ 9
7	156	-	39	5/15/60	20/33/27
8	154	-	45,5	5/10/65	15/27/38
9	153	-	43	40/39/1	40/39/ 1
10	157	7	130	7/ 9/64	13/17/50
11	154	-	150	13/15/52	40/36/ 4
12	160	4,976	75	6/23/51	15/20/45
13	157	4,2	105	10/10/60	15/20/45
14	161	3,935	97	4/ 4/72	8/10/62
15	152	-	-	10/14/56	40/37/ 3
16	152	-	86,5	39/40/ 1	39/40/ 1
17	156	-	-	22/25/33	35/36/ 9
18	157	-	-	18/17/45	37/36/ 7
C1	157	-	-	4/ 2/74	20/14/46
HPO 100	90	-	-	40/40/ 0	-

Způsob podle tohoto vynálezu poskytuje kopolymery použitelné jako zlepšovače viskozitního indexu pro hydraulické kapaliny. Kopolymery připravené podle tohoto vynálezu dodávají těmto kapalinám ve srovnání s dosud známými zlepšovači viskozitního indexu zlepšený účinek proti vytváření emulzí a zlepšenou filtrovatelnost.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy kopolymeru, vhodného jako aditivum zlepšující viskozitní index hydraulických kapalin, v y z n a č u j í c í s e t í m, že sestává

ze zahřívání reakční směsi na reakční teplotu v rozmezí 75 °C až 100 °C, přičemž zmíněná reakční směs je složena

z 55 až 99,5 hmot. % jednoho monomeru nebo více monomerů prvního druhu, vybraných ze skupiny sestávající z (C₈-C₁₅)alkyl(meth)akrylátů a jejich směsí,

z 0,5 až 45 hmot. % jednoho monomeru nebo více monomerů druhého druhu, vybraných ze skupiny sestávající z (C₁-C₇)alkyl(meth)akrylátů, (C₁₆-C₂₄)alkyl(meth)akrylátů a jejich směsí,

z účinného množství iniciátoru polymerace a

z uhlovodíkového zředěvadla, a

z udržování reakční směsi při reakční teplotě po dobu nutnou k tomu, aby proběhla kopolymerace monomerů.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že poločas rozpadu iniciátoru polymerace při reakční teplotě je nižší než 30 minut.

3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že iniciátor polymerace je zvolen ze skupiny sestávající z 2,2'-azo-bis-(2-methylbutannitrilu), 2,2'-azo-bis-(2,4-dimethylpentannitrilu), 1,1'-azo-bis-(hexankarbonitrilu) a jejich směsí.

4. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že účinné množství iniciátoru je 0,05 až 2,0 hmot. dílů na 100 hmot. dílů monomerů.

5. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že monomerem prvního druhu nebo jedním z monomerů prvního druhu je laurylmethakrylát.

6. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků v y z n a č u j í c í s e t í m, že monomerem druhého druhu nebo jedním z monomerů druhého druhu je:

i. butylmethakrylát a/nebo methylmethakrylát, nebo

ii. butylmethakrylátu a jednoho nebo více ($C_{16}-C_{24}$)alkyl(meth)akrylátů, nebo

iii. směs methylmethakrylátu a jednoho nebo více ($C_{16}-C_{24}$)alkyl(meth)akrylátů, nebo

iv. směs butylmethakrylátu, methylmethakrylátu a jednoho nebo více ($C_{16}-C_{24}$)alkyl(meth)akrylátů.

7. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků v y z n a č u j í c í s e t í m, že prvá část reakční směsi je nadávkována do reakční nádoby, zahřáta, a poté se do reakční nádoby za pokračujícího zahřívání uvádí řízenou rychlostí zbývající část reakční směsi.

8. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků v y z n a č u j í c í s e t í m, že během doby, při které je reakční směs udržována na reakční teplotě, je do reakční směsi přidávána druhá dávka iniciátoru.

9. Způsob podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná dávka iniciátoru je uváděna do reakční směsi

i. v podstatě konstantní rychlostí, nebo

ii. jako serie navzájem oddělených částečných dávek.

10. Způsob podle nároku 8 nebo nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že velikost zmíněné druhé dávky iniciátoru je 0,1 až 10 hmot. dílů iniciátoru na 100 hmot. dílů monomeru.

11. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 8 až 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že před přidáním druhé dávky iniciátoru je reakční směs udržována po dobu od 30 minut do 4 hodin na reakční teplotě a po přidání druhé dávky iniciátoru je po dobu 30 minut až 4 hodin udržována na teplotě 75 až 100 °C.

12. Kompozitní aditivum zlepšující viskozitní index hydraulických kapalin, v y z n a č u j í c í s e t í m, že sestává ze 100 hmotnostních dílů kopolymeru připravovaného způsobem podle kteréhokoliv z předcházejících nároků a z 25 až 250 hmotnostních dílů uhlovodíkového zředovadla.

13. Kompozitní hydraulická kapalina, v y z n a č u j í c í s e t í m, že sestává ze základního oleje hydraulické kapaliny a z 2 až 20 hmot.%, vztaženo na hmotnost základního oleje,

kopolymeru připraveného způsobem podle kteréhokoliv z nároků 1 až 11.

14. Použití kopolymeru, připraveného způsobem podle kteréhokoliv z nároků 1 až 11, pro zlepšení viskozitního indexu hydraulické kapaliny.

15. Kopolymer připravený způsobem podle kteréhokoliv z nároků 1 až 11.