

(19)



(10) **LT IP186 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

- (21) Paraiškos numeris: **IP186** (51) Int. Cl. (2006): **C08F 20/00**
C08F 220/00
C10M 145/00
- (22) Paraiškos padavimo data: **1992 09 17**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 07 15**
- (62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —
- (85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —
- (30) Prioritetas: **854924, 1992 03 20, US**
909931, 1992 07 07, US
- (71) Pareiškėjas:
ROHM AND HAAS COMPANY, Independence Mall West, Philadelphia,
Pennsylvania 19105, US
- (72) Išradėjas:
Chung Yin LAI, US
John Otto NAPLES, US
- (74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Liudmila GERASIMOVICH, IĮ „Liudmila Gerasimovič, Patentinis patikėtinis“,
Vingrių g. 13-42, LT-01141 Vilnius, LT

- (54) Pavadinimas:
Dispersiniai poli(met)akrilatiniai klampumo koeficiento pagerintojai
- (57) Referatas:
—

TIK⁵:

Dispersiniai poli(met)akrilatiniai
klampumo indekso pagerintojai

Šis išradimas susijęs su polimerais, gautais iš (a) vieno ar daugiau monomerų, atrinktų iš (C_1-C_{24}) alkilmetakrilatų ir (C_1-C_{24}) alkilakrilatų, ir (b) vieno ar daugiau monomerų, atrinktų iš hidroksi (C_2-C_6) alkilmetakrilatų ir hidroksi (C_2-C_6) alkilakrilatų, kur anglies atomų skaičius alkilo grupėje vidutiniškai yra nuo apytikriai 7 iki apytikriai 12. Šie polimerai yra naudingi priedai tepalinėms alyvoms, norint pagerinti klampumo indeksą, dispersines ir eksploatacijos žemose temperatūrose savybes, be žalingo poveikio į fluoropolimero hermetizuojančias medžiagas ir tarpines. Nauji polimerai yra paprastai ištirpinami arba disperguojami išvalytoje mineralinėje tepalinėje alyvoje ir po to įvedami į mineralinę arba sintetinę bazinę alyvą.

Pageidautina, kad tepalinės alyvos vidaus degimo varikliams, transmisijos skysčiai ir hidrauliniai skysčiai turėtų santykinai mažą klampumo pasikeitimą plačiame temperatūrų intervale, iskaitant žemą stingimo temperatūrą. Klampumo indeksas (koeficientas) yra klampumo lygio, kaip funkcijos nuo temperatūros, pasikeitimo matas; aukštos klampumo koeficiento reikšmės rodo mažesnį klampumo koeficiento pasikeitimą kintant temperatūrai, lyginant su žemomis klampumo koeficiento reikšmėmis. Klampumo koeficientą gerinantys priedai, turintys dideles klampumo koeficiento reikšmes, suderintas su geru temperatūriniu tekamumu, leidžia alyvai tekėti esant žemiausioms galimoms darbinėms

temperatūroms, dažniausiai užvedant variklį, arba, kai temperatūra pakyla iki darbinio lygio, klampumo lygis lieka tinkamas gerai eksploatacijai.

Polimeriniai priedai buvo panaudoti norint pagerinti variklių tepalinių alyvų eksploataciją, atsižvelgiant į kai kurias šias savybes. Alkilakrilatu arba alkilmetakrilatu polimerai sėkmingai buvo panaudoti kaip klampumo koeficiento pagerintojai ir stingimo temperatūros mažintojai.

Pagerintos dispersinės savybės gali būti suteiktos polimerinėms kompozicijoms, naudojant poliarinius, ypač bazinius, komonomerus, tokius kaip vinilo heterociklai (pvz. N-vinilpirolidonas, N-vinilimidazolas, vinilpiridinas ir į juos panašius), dialkilaminoalkilmetakrilatus, N,N-dialkilaminoalkilmetakrilamidus ir į juos panašius. Tačiau, skiepijimo salygos, naudojamos įvesti azota turinčius bazinius komonomerus, labai dažnai suteikia prastas šlyties stabilumo charakteristikas. Be to klampumo pagerintojai, kuriuose yra azota turintys baziniai komonomerai, gali sukelti nepageidaujama kvapa arba sumažinti tarpiklių ir hermetizuojančių medžiagų, esančių automobilių varikliuose, kurios yra pagrindinai iš fluoropolimerų, tokių kaip Viton fluoroelastomeras, efektyvumą.

US-3,311,597 supažindina su poli(metakrilato)polimerų pagerintais klampumo koeficientais ir dispersinėmis savybėmis; tenai yra kopolimerizacija alkilmetakrilatų su tetrahidrofurfurilo metakrilatais ir nebūtina inkorporacija hidroksietilmetakrilato, hidroksipropilmetakrilato, N-vinilpirolidono arba t-butilaminometilmetakrilato. US-A-3,598,737 yra pateikti poli(alkilmetakrilato) polimerai, turintys pagerintas stingimo

temperatūros savybes, pagrįstas kopolimerizacija alkilmetakrilatu, kuriuose yra 9-23 moliniai procentai metakrilinės rūgšties, su toliau sekančiu etoksiliniu; vidutinis anglies atomų skaičius alkilo grupėje yra 12,5-14,3. Laurilmetakrilato-stearilmetakrilato kopolimeras, kuriame yra 23 moliniai procentai hidroksietilmetakrilato, yra aprašytas US-A-3,249,545 ir naudotinas alyvų deriniuose, kuriuose yra bifenolio antioksidantai.

Kitas požiūris supažindinant su dispersiniais klampumo koeficiento pagerintojais yra aprašytas EP-A-418610, kur atskleidžiamas panaudojimas polialkil(met)akrilatu, kurie charakterizuojami kaip turintys 80-95,5% pagal svorį kopolimero, sudaryto iš (C_6-C_{24})alkil(met)akrilatų ir 0,5-20% sudaryto iš hidroksi(C_2-C_6)alkil(met)akrilato arba multialkoksilinto alkil-(met)akrilato, ir nebūtinai sudaryto pagal svorį iš 0-17% (C_1-C_5)alkil(met)akrilatų.

Japonų patente JP 52-018202B yra aprašyti poli(metakrilato) polimerai, kaip priedai į mechanizmų irankių darbinės alyvas, kurių pagrindas yra 92-99% (C_1-C_{18}) alkilmetakrilato ir 1-8% hidroksi(C_2-C_3)alkilmetakrilato polimeru, kurių skaitmeniniai vidutiniai molekuliniai svoriai (M_w) yra 20 000 - 60 000. Traktuojama, kad polimeriniai priedai yra netinkami naudoti kaip dispersiniai klampumą pagerinantys variklių alyvų priedai.

Nei viename iš paminėtų aprašymų nesiderina viename polimere: dispergavimasis, geras klampumo koeficientas ir suderinamumas su fluoropolimero hermetizuojančiomis medžiagomis ir geru tekamumu žemoje temperatūroje. Šis išradimas igalina subolkti šių savybių kombinacija vienam polimerui.

Šiame išradime pateikiamas polimeras, gaunamas polimerizuojant monomerus, kuriuose yra:

- (a) nuo apytikriai 90 iki apytikriai 98 svorio procentu vieno ar daugiau monomerų, atrinktų iš (C_1-C_{24}) alkilmetakrilatų ir (C_1-C_{24}) alkilakrilatų; ir
- (b) iš mažiau, negu 10 iki apytikriai 2 svorio procentu vieno ar daugiau monomerų, atrinktų iš hidroksi (C_2-C_6) alkilmetakrilatų ir hidroksi (C_2-C_6) alkilakrilatų; ir kur anglies atomų skaičius alkilo grupėse yra apytikriai nuo 7 iki apytikriai 12.

Šie polimerai yra naudingi priedai į tepalinėms alyvoms kaip pagerinantys klampumo koeficientą, dispergavimąsi ir eksploatacijos žemose temperatūrose savybes, žalingai neveikdami fluoropolimero hermetizuojančių medžiagų ir tarpiklių. Nauji polimerai, naudojami tepalinėse alyvose, paprastai yra ištirpinami arba disperguojami išvalytoje ineralinėje tepalinėje alyvoje, ir įvedami į mineralines arba sintetines bazines alyvas. Tepalinių alyvų pavyzdžiai yra variklių užvedimo alyvos, automatinės transmisijos skysčiai, hidrauliniai skysčiai, pavarų dėžės alyvos ir amortizatorių skysčiai.

Kiekvienas iš monomerų, naudojamų šiame išradime, gali būti naudojamas vienas arba gali būti jų mišinys, besiskiriantis anglies atomų skaičiumi alkilo dalyje. Alkilo dalis abiejuose, (a) metakrilato ir akrilato monomeruose ir (b) hidroksialkilmetakrilato ir akrilato monomeruose, yra svarbus faktorius išrastų polimerų eksploatacijos charakteristikoms. Tuo pačiu turima omeny, kad akrilato arba metakrilato polimerų grandinės vidutinis anglies atomų (C_n) skaičius (n) alkilo šoninėje grandinėje ir hidroksialkilo grupėse yra parinktas

siekiant nepaprastai padidinti klampumo koeficiento charakteristikas ir palaikyti polimerinio priedo tirpumą ir naujoje alyvoje, ir panaudotoje, kur priedas jau funkcionavo kaip nuosėdų disperguotojas. Apsilaukiant, kai vidutinis C_n yra mažiau negu 7, susidarantys polimerai gali būti blogai tirpūs bazinėse (išėiginėse) alyvose ir priedai gali nepilnai funkcionuoti kaip dispersiniai klampumo koeficiento pagerintojai. Kai vidutinis C_n yra žymiai didesnis, negu apytikriai 12, gali būti prastesnės tekamumo savybės, esant žemai temperatūrai. Temperatūra, žemesnė negu apytikriai -5°C , yra suprantama kaip žema temperatūra. Todėl, vidutinis anglies atomų skaičius alkilo grupėje akrilato ar metakrilato monomerų, naudojamų gaminimui polimerinių priedų, yra nuo apytikriai 7 iki apytikriai 12, geriau nuo apytikriai 7 iki apytikriai 10, ir dar geriau nuo apytikriai 8 iki apytikriai 10. Tuo atveju, kai visi monomerai yra akrilatai arba pagrindiniai akrilatai, tada vidutinis anglies atomų skaičius polimero grandinės alkilo grupės šoninėje grandinėje siek tiek svyrus, ir vidutinis anglies atomų skaičius bus toks, kuris suderins atitinkamo metakrilato polimerų grandinių tirpumo parametrus. Tokie tirpumo parametrai specialistams gerai žinomi ir suprantami.

Geriau, kai (a) monomeras yra atrinktas iš (C_1-C_{20}) alkilmetakrilatų ir (C_1-C_{20}) alkilakrilatų ir (b) monomeras yra atrinktas iš hidroksi (C_2-C_6) alkilmetakrilatų ir hidroksi (C_2-C_6) alkilakrilatų. Abiejų monomerų alkilo dalis gali būti linijinė arba šakota. Pirmenybę turi metakrilatai ir hidroksialkilmetakrilatai.

Norint gauti subalansuotas norimas eksploatacijos charakteristikas, susietas su klampumo koeficiento pagerinimu,

gera dispergavimasi ir eksploatacija žemoje temperatūroje, pirmenybę turi alkilmetakrilatu ir/arba alkilakrilatu mišiniai. Todėl, jeigu vienu išradimo realizavimo atveju, monomeras (a) dažniausiai yra (i) nuo 0 iki apytikriai 40% alkilmetakrilato arba alkilakrilato, kur alkilo grupė turi nuo 1 iki 6 anglies atomų, arba jų mišinys, (ii) apytikriai nuo 30 iki 90% alkilmetakrilato arba alkilakrilato, kur alkilo grupė turi nuo 7 iki 15 anglies atomų, arba jų mišinys, ir (iii) 0 iki apytikriai 40% alkilmetakrilato arba alkilakrilato, kur alkilo grupė turi nuo 16 iki 24 anglies atomų, arba jų mišinys, ir monomeras (b) susideda iš mažiau, negu 10 iki apytikriai 2% hidroksialkilmetakrilato arba hidroksialkilakrilato, kur alkilo grupė turi nuo 2 iki 6 anglies atomų ir yra pakeista viena ar daugiau hidroksilo grupių, arba jų mišinys. Visur yra svorio procentai, paremti bendru polimero svoriu, ir suma (i), (ii), (iii) ir (b) yra 100 procentų polimero svorio. Kiekis (i) polimerui geriau nuo 0 iki apytikriai 25%, ir dar geriau nuo 5 iki apytikriai 15%; kiekis (ii) geriau nuo apytikriai 45 iki apytikriai 85%, ir dar geriau nuo apytikriai 50 iki apytikriai 60%; kiekis (iii) yra geriau nuo apytikriai 5 iki apytikriai 35% ir dar geriau nuo apytikriai 25 iki apytikriai 35%; ir kiekis (b) yra geriau nuo apytikriai 4 iki apytikriai 88% ir dar geriau nuo apytikriai 5 iki apytikriai 6%.

Monomerų (a) ir (b) suminio svorio dalis gali būti nuo apytikriai 5 iki apytikriai 40% pagal svorį (C_{16} - C_{24}) alkilmetakrilatu, (C_{16} - C_{24}) alkilakrilatu arba jų mišiniu. Geriau, kai monomerų (a) ir (b) suminio svorio dalis yra nuo apytikriai 5 iki apytikriai 35 svorio procentų

(C_{16} - C_{20}) metakrilatu, (C_{16} - C_{20}) alkilakrilatu arba jų mišinio.

Monomero (a) pavyzdžiai , alkilmetakrilatai ir/arba alkilakrilatai, kur alkilo grupė turi nuo 1 iki 6 anglies atomų, taip pat vadinami "low-cut" alkilmetakrilatais arba alkilakrilatais, yra metilmetakrilatas (MMA), metil ir etilakrilatas, propilmetakrilatas, butilmetakrilatas (BMA) ir akrilatas (BA), izobutilmetakrilatas (IBMA), heksil- arba cikloheksilmetakrilatas ir jų kombinacijos. Pirmenybę turintys "low-cut" alkilmetakrilatai yra metilmetakrilatas ir butilmetakrilatas.

Monomero (a) pavyzdžiai , alkilmetakrilatai ir/arba alkilakrilatai , kur alkilo grupė turi nuo 7 iki 15 anglies atomų, taip pat vadinami "mid-cut" alkilmetakrilatais arba alkilakrilatais, yra 2-etilheksilakrilatas (EHA), 2-etilheksilmetakrilatas, oktilmetakrilatas , decilmetakrilatas, izodecilmetakrilatas (IDMA, kur pagrindas yra šakotų (C_{10}) alkilo izomerų mišinys), undecilmetakrilatas, dodecilmetakrilatas (taip pat žinomas kaip laurilmetakrilatas), tridecilmetakrilatas, tetradecilmetakrilatas (taip pat žinomas kaip miristilmetakrilatas), pentadecilmetakrilatas ir jų kombinacijos. Taip pat naudojami yra: dodecil-pentadecilmetakrilatas (DPMA), mišinys linijinių ir šakotų izomerų dodecil-, tridecil-, tetradecil- ir penta-decilmetakrilatu; ir lauril-miristilmetakrilatas (LMA), dodecil- ir tetradecilmetakrilatu mišinys. Lauril-miristilmetakrilatas ir izodecilmetakrilatas turi pirmenybę tarp "mid-cut" alkilmetakrilatu.

Monomero (a) pavyzdžiai , alkilmetakrilatai ir/arba alkilakrilatai , kur alkilo grupėje yra nuo 16 iki 24 anglies

atomu, taip pat vadinami "high-cut" alkilmetakrilatais arba alkilakrilatais, yra heksadecilmetakrilatas, heptadecilmetakrilatas, oktaadecilmetakrilatas, nonadecilmetakrilatas, kozilmetakrilatas, eikozilmetakrilatas ir jų kombinacijos. Taip pat naudojami yra: cetil-eikozilmetakrilatas (CEMA), mišinys heksadecil-, oktaadecil-, kozil- ir eikozil- metakrilatų; ir cetil-stearilmetakrilato (SMA) ir mišinys heksadecil- ir oktaadecilmetakrilato. Cetil-eikozilmetakrilatas ir cetil-stearilmetakrilatas turi pirmenybę tarp "high-cut" alkilmetakrilatų.

Aukščiau aprašyti "mid-cut" ir "high-cut" alkilmetakrilato ir alkilakrilato monomerai yra dažniausiai gaminami pagal standartinę esterifikacijos metodiką, naudojant techninio svarumo, ilgą grandinę turinčius alifatinius alkoholius, o šie komerciniai alkoholiai yra mišiniai alkoholių, besiskiriančių alkilo grupės, turinčios 10-15 arba 16-20 anglies atomų, grandinės ilgiu. Todėl, dėl šio išradimo tikslų, iš anksto numatyta, kad alkilo metakrilatas apimtų ne tik konkretaus alkilo metakrilato vardu pavadintą produktą, bet taip pat apimtų mišinius alkilo metakrilatų, ypač kur vyraujantis kiekis yra alkilmetakrilato, kurio vardu pavadinta. Vartojant šiuos komerciškai gaunamus alkoholius akrilato ir metakrilato esterių gamybai, susidaro aukščiau aprašyti LMA, DPMA, SMA ir CEMA monomerų mišiniai.

Monomero (b) pavyzdžiai yra tie alkilmetakrilato ir akrilato monomerai, kurie turi vieną ar daugiau hidroksilo grupių alkilo radikale, ypač tie, kur hidroksilo grupė yra alkilo radikalo β -padėtyje (2-padėtyje). Pirmenybė teikiama hidroksialkilmetakrilato ir akrilato monomerams, kur pakeista

alkilo grupė yra šakotas arba nešakotas (C_2-C_6)alkilas . Iš hidroksialkilmetakrilato ir akrilato monomerų, tinkamų naudoti šiame išradime, yra 2-hidroksietilmetakrilatas (HEMA), 2-hidroksietilakrilatas, 2-hidroksipropilmetakrilatas, 1-metil-2-hidroksietilmetakrilatas, 2-hidroksipropilakrilatas, 1-metil-2-hidroksietilakrilatas, 2-hidroksibutilmetakrilatas ir 2-hidroksibutilakrilatas. Tarp hidroksialkilmetakrilato ir akrilato monomerų pirmenybę turi HEMA, 1-metil-2-hidroksietilmetakrilatas ir 2-hidroksipropilmetakrilatas. Pastarųjų dviejų monomerų mišinys yra paprastai nurodomas kaip "hidroksipropilmetakrilatas" arba HMPA, kuris yra didesnę pirmenybę turintis hidroksialkilmetakrilatas, negu kiekvienas iš HMPA komponentų.

Tarp dominančių hidroksialkilmetakrilato ir akrilato monomerų, pirmenybę teikiama tiems monomerams, kuriuose nėra susiuvančių arba susiuvimą skatinančių priemonių ir žalingai veikiančių priemonių, kurios gali būti monomero paruošimo metodo rezultatas. Kaip susiuvantis agentas yra suprantama bet kokia polifunkcinė medžiaga, kuri sukelia polimero susiuvimą, tokia kaip etilenglikolio dimetakrilatas. Tokios susiuvančios medžiagos sumenkina išradimo priedų savybes, nes susidaro geliai ir atsiranda kitos panašios problemos. Pirmenybę turi tie hidroksialkilmetakrilatai ir akrilatai, kuriuose yra pagal svorį yra mažiau, negu 0,5%, dar geriau mažiau, negu apytikriai 0,2%, o geriausiai apytikriai 0,1% ar mažiau susiuvančių medžiagų arba susiuvimą sukeliančių medžiagų. Vienu iš išradimo realizavimo atvejų, monomeras (b) yra atrinktas iš hidroksi- (C_2-C_6)alikilmetakrilatų, turinčių mažiau, negu apytikriai 0,2% pagal svorį susiuvančio agento arba susiuvimą sukeliančių

medžiagu. Kitu išradimo įgyvendinimo atveju monomeras (b) yra mišinys 2-hidroksipropilmetakrilato ir 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato, turinčio mažiau, negu 0,1% pagal svorį susiuvančio agento arba susiuvimą sukeliančių medžiagu.

Pirmenybė teikiama tiems polimerams, kur monomeras (a) apima monomeras, kur (i) atrinktas iš vieno ar daugiau metilmetakrilato, butilmetakrilato ir izobutilmetakrilato, (ii) atrinktas iš vieno ar daugiau 2-etilheksilmetakrilato, izodecilmetakrilato, dodecil-pentadecilmetakrilato ir lauril-miristilmetakrilato, (iii) atrinktas iš vieno ar daugiau cetil-stearilmetakrilato ir cetil-eikozilmetakrilato, o monomeras (b) yra atrinktas iš vieno ar daugiau 2-hidroksietilmetakrilato, 2-hidroksietilakrilato, 2-hidroksipropilmetakrilato, 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato, 2-hidroksipropilakrilato, 1-metil-2-hidroksietilakrilato, 2-hidroksibutilmetakrilato ir 2-hidroksibutilakrilato.

Pirmenybė turi toks polimeras, kur monomeras (a) yra apytikriai 10% metilmetakrilato, apytikriai 55% izodecilmetakrilato ir apytikriai 30% cetil-stearil- arba cetil-eikozilmetakrilato ir monomeras (b) yra apytikriai 5% mišinio 2-hidroksipropilmetakrilato, o 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato kiekis yra apytikriai 5%.

Kitas polimeras, kuriam teikiama pirmenybė, yra toks, kur monomeras (a) yra apytikriai 20% butil- arba izobutilmetakrilato, apytikriai 45% izodecilmetakrilato ir apytikriai 30% monomero, atrinkto iš cetil-stearil- ir cetileikozilmetakrilato, o monomeras (b) yra apytikriai 5% mišinio 2-hidroksipropilmetakrilato ir

1-metil-2-hidroksietilmetakrilato.

Kitas polimeras, kuriam teikiama pirmenybė, yra toks, kur monomeras (a) yra apytikriai 15% monomero, atrinkto iš butil- ir izobutilmetakrilato ir apytikriai 80% monomero, atrinkto iš lauril-miristil- ir dodecil-pentadecilmetakrilato, o monomeras (b) yra apytikriai 5% 2-hidroksipropilmetakrilato ir 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato mišinio.

Kitas polimeras, kuriam teikiama pirmenybė, yra toks, kur monomeras (a) yra apytikriai 5 iki apytikriai 10% metilmetakrilatas, apytikriai 85 iki apytikriai 90% monomero, atrinkto iš lauril-miristil-, izodecil- arba dodecil-pentadecilmetakrilato, ir 0 iki apytikriai 5% cetil-eikozilmetakrilato, o monomeras (b) yra apytikriai 5% 2-hidroksipropil- ir 1-metil-2-hidroksietilmetakrilatų mišinio.

Polimerinė kompozicija, kuriai teikiama ypatinga pirmenybė naudojant automatinės transmisijos skysčiuose, yra tokia, kur priedas yra supolimerintas iš monomerų, kur monomeras (a) yra 0 iki apytikriai 5% metilmetakrilato, apytikriai 80 iki apytikriai 90% laurilmiristilmetakrilato ir 0 iki apytikriai 10% cetil-eikozilmetakrilato, o monomeras (b) yra apytikriai 5% mišinio 2-hidroksipropilmetakrilato ir 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato.

Kita pirmenybė turinti polimerinė kompozicija, skirta naudojimui automatinės transmisijos skysčiuose, yra tokia, kur priedas yra supolimerintas iš monomerų, kur monomeras (a) yra 0 iki apytikriai 20% butilmetakrilato, apytikriai 65 iki apytikriai 90% laurilmiristilmetakrilato ir 0 iki apytikriai 10%

cetil-eikozilmetakrilato, o monomeras (b) yra apytikriai 5% mišinio 2-hidroksipropilmetakrilato ir 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato.

Greta vidutinio anglies atomų (C_n) skaičiaus (n) šoninėje alkilo grandinėje ir hidroksilo grupių metakrilato ar akrilato polimero grandinėje, svarbus faktorius šio išradimo polimerų eksploatacijos charakteristikoms yra prigimtis alkilo dalies metakrilato ir akrilato monomeruose. Pavyzdžiui, mišinys (C_1-C_6)-alkilmetakrilatu ir/arba akrilatu, (C_7-C_{15})-alkilmetakrilatu ir/arba akrilatu ir ($C_{16}-C_{24}$)-alkilmetakrilatu ir/arba akrilatu gali būti kopolimerintas su hidroksialkil(met)akrilatu taip, kad polimere vidutinis anglies atomų skaičius alkilo šoninėse grandinėse būtų apytikriai 9. Šiuo atveju yra geras balansas tarp klampumo koeficiento savybių ir tirpumo bazinėje alyvoje; be to, ($C_{16}-C_{24}$)-alkil(met)akrilato dalis polimere yra panaši į parafina ir saveikauja su parafininiais komponentais bazinėje alyvoje, suteikdama pagerintas žematemperatūrines savybes, pavyzdžiui, stingimo tašką, pumpavimąsi žemoje temperatūroje ir šalto variklio užvedimą. Iš kitos pusės, jeigu vienas (C_{10}) ar (C_{12})-alkil(met)akrilato monomeras kopolimerizuotas su hidroksialkilmetakrilatu siekiant, kad vidutinis anglies atomų skaičius alkilo šoninėse grandinėse būtų apytikriai 9, susidaręs polimerinis priedas turėtų turėti patenkinamą tirpumą alyvoje, bet mažas saveikos su parafinu galimybes, dėl kurių bus blogesnės žematemperatūrinės savybės, tokios kaip blogesnis pumpavimasis dėl padidėjusio klampumo, net jeigu C_n dydžiai yra panašūs abiem polimerų tipams.

Todėl, norint gauti geras eksploatacijos žemoje temperatūroje savybes, išlaikant gera balansą tarp klampumo koeficiento savybių ir tirpumo bazinėse alyvose, yra pirmenybė, kai monomero (a) dalis susideda iš nuo apytikriai 5 iki apytikriai 40, geriau nuo apytikriai 5 iki apytikriai 35, ir dar geriau nuo apytikriai 25 iki apytikriai 35 svorio procentų (C_{16} - C_{24}) alkilmetakrilatų ir/ arba (C_{16} - C_{24}) alkilakrilatų, geriau kur alkilo dalis yra C_{16} iki C_{20} . Žematemperatūrinė eksploatacija turi ryšį su klampumu didelės šlyties ir mažos šlyties sąlygomis. Pavyzdžiui, šalto variklio užvedimas, kaip išmatuota pagal CCS (Cold Cranking Simulator-šalto užvedimo simulatorius) klampumą, turi ryšį su klampumu didelės šlyties sąlygomis. Iš kitos pusės, alyvos pumpavimasis žemoje temperatūroje, kaip nustatyta su mini rotaciniu viskozimetru (MRV), priklauso nuo klampumo, esant žemos šlyties sąlygoms. Kadangi "high-cut" alkilmetakrilatai ir akrilatai yra panašūs į parafiną, jie veikia kaip stingimo temperatūros mažintojai, keisdami žemose temperatūrose parafino struktūrą ir morfologiją bazinėje alyvoje. Naudojamas "high-cut" alkilmetakrilato arba akrilato kiekis ypač priklauso nuo pasirinkto "high-cut" alkilmetakrilato arba akrilato, bazinės alyvos savybių ir reikiamų žematemperatūrinių savybių. Visumoje, kuo didesnis anglies atomų skaičius alkilo dalyje, tuo monomerai daugiau turi į parafiną panašių savybių ir mažiau tokio monomero reikia. Kadangi šie "high-cut" alkil(met)akrilatai yra panašūs į parafiną, perdidelis jų kiekis gali nulemti bazinės alyvos sutirštėjimą ir takumo praradimą žemoje temperatūroje.

Optimizacija "high-, mid- ir low-cut" alkil(met)akrilatų santykio priklauso nuo derinyje vartojamų bazinių alyvų ir nuo

norimo eksploatacijos lygio. Kai "high-cut" monomeras yra optimizuotas, tada balansuojamas "mid- ir low-cut" monomerų santykis, kad būtų optimalus klampumo koeficientas ir tirpumas. Subalansuotame derinyje geriau, kai alkilinės anglies kiekis (C_n) yra nuo apytikriai 8 iki apytikriai 10

Taigi, tarp pirmenybę turinčių įvairių monomerų, įskaitant hidroksialkilmetakrilato ir akrilato monomeras ir vidutini anglies atomų skaičių polimero grandinės šoninėse alkilo grandinėse, išradime aprašomo polimero pridėjimas gali salygoti variklio alyvos derinyje, turinčiame alyvos klampumo ir takumo žemoje temperatūroje savybes, pilną klampumo kokybę žemesnę. Pavyzdžiui, SAE 10W-30 alyva turėtų pumpavimosi reikalavimus, keliamus SAE 5W alyvai.

Šio išradimo polimerai, kaip ir kiti turintys pirmenybę, taip pat užtikrina žemesnį CCS klampumą, palaikydami gera tepalinių alyvų pumpavimąsi (matuojant MRV) žemoje temperatūroje; tokiu būdu įgalina vartoti didesnę klampumą turinčias bazines alyvas. Iš to išplaukia, kad šio išradimo polimerai įgalina plačiau naudoti sunkesnes bazines alyvas alyvų deriniuose, tuo užtikrinant mažesnes kainas, mažesnę alyvos suvartojimą ir taip pat švaresnius variklius, kadangi šios sunkesnės bazinės alyvos mažiau lakios, negu mažesnio klampumo bazinės alyvos, taip pat sumažina stūmoklio nuosėdų susidarymą, esant aukštomis darbinėmis temperatūroms, ypač dizeliniuose varikliuose.

Norint pasiekti išradime aprašomų polimerų savybių: polimerinio tirpumo, klampumo koeficiento, dispersiškumo ir žematemperatūrinių savybių (tokių kaip stingimo temperatūra ir šalto variklio užvedimas) suderinamumą, vartojami "low-cut"

(C_1-C_3)alkil(met)akrilatai, tokie kaip metilmetakrilatas; kiekiai pagal polimero svorį gali būti nuo 0 iki apytikriai 25%, paprastai apytikriai 5 iki apytikriai 15%. Polimero tirpumas remiasi savybe, kad labiau hidrofiliški ar poliariniai monomerai, būtent tokie, kurie turi nedidelį anglies kiekį (C_1-C_3) alkilo dalyje, nulemia mažesnį polimero tirpumą bazinėje alyvoje, negu polimerų iš labiau hidrofobinių monomerų, būtent tokių, kurie turi didelių anglies kiekį (C_4 ar daugiau) alkilo grandinėje. Tokiu būdu, jeigu daugiau, negu apytikriai 10% metilmetakrilato yra įjungta į kai kuriuos polimerus, priklausomai nuo kitų poliarinių monomerų kiekio, pavyzdžiui, hidroksialkilmetakrilato, tirpumas kai kuriose bazinėse alyvose gali būti nepakankamas, kad priedas pilnai funkcionuotų kaip dispersinis klampumo koeficiento pagerintojas. Iš kitos pusės, jei vartojami "low-cut" (C_4-C_6)alkil(met)akrilatai, tokie kaip butilmetakrilatas ar izobutilmetakrilatas, tada šių monomerų gali būti naudojama pagal svorį 0 iki apytikriai 40%, geriau 20-35%, kad užtikrinti optimalų anksčiau minėtų savybių balansą, įskaitant tirpumą bazinėse alyvose.

Šio išradimo polimerų svorinis vidutinis molekulinis svoris (M_w) nėra labai kritiškas. Jis turi būti pakankamas, kad tepalinei alyvai būtų suteikiamos norimos klampumo savybės. Didėjant polimerų svoriniams vidutiniams molekuliniams svoriams, jie tampa efektyvesniais tirštintojais; tačiau tam tikrais vartojimo vartojimo atvejais galima mechaninė degradacija. Tokiu būdu, M_w griežtai susijęs su tirštinimo efektyvumu, kaina ir vartojimo tipu. Apskritai, šio išradimo polimeriniai tepalinių alyvų priedai turi M_w nuo apytikriai 100 000 iki apytikriai 1 000 000

(nustatyta gelinės- pasiskirstomosios chromatografijos būdu (GPC), naudojant poli(alkilmetakrilato) standartus; geriau, kai M_w nuo apytikriai 300 000 iki apytikriai 800 000, kad būtų užtikrinamas tam tikras alyvos vartojimo pobūdis, pavyzdžiui, variklio alyva ir automatinės transmisijos skystis. Svoriniai vidutiniai molekuliniai svoriai nuo apytikriai 100 000 iki apytikriai 300 000 labiau tinka hidrauliniams skysčiams, reduktorių alyvoms ir t.t.

Specialistams aišku, kad molekuliniai svoriai, pateikiami specifikacijose, priklauso nuo nustatymo būdo. Pavyzdžiui, molekuliniai svoriai, nustatyti gelinės-pasiskirstomosios chromatografijos būdu (GPC) ir suskaičiuoti kitais būdais, gali turėti skirtingas reikšmes. Svarbu yra ne molekulinis svoris kaip toks, bet reguliuojamos charakteristikos ir polimerinio priedo veikla (šlyties stabilumas ir galėjimas sutirštinti vartojimo sąlygomis). Apskritai, šlyties stabilumas yra atvirkščiai proporcingas molekuliniam svoriui ir naudojant labai šlyčiai stabilų priedą reikės daugiau polimero, kad turėtų gera tirštumą.

Šlyties stabilumo indeksas (SSI) gali tiesiogiai koreliuotis su polimero molekulinio svoriu ir yra polimerinio priedo salygoto procentinio klampumo praradimo dėl šlyties matas; gali būti nustatytas matuojant ultragarsinį šlyties stabilumą pagal ASTM D-2603-91 (paskelbta Amerikos tyrimų ir medžiagų draugijos-American Society for Testing and Materials). Apskritai, didesnio molekulinio svorio polimerai patiria didžiausią santykinį molekulinio svorio sumažėjimą, kai patenka į didelės šlyties sąlygas ir, taip pat, šie didesnio molekulinio svorio polimerai turi didžiausias SSI reikšmes. Šio išradimo polimerų SSI

intervalas yra nuo apytikriai 10 iki apytikriai 75%, geriau nuo apytikriai 10% iki apytikriai 25% žemo molekulinio svorio polimerams ir nuo apytikriai 30 iki apytikriai 50% didelio molekulinio svorio polimerams. Norima SSI galima gauti arba keičiant reakcijos sąlygas, arba mechaniskai veikiant šlytimi žinomo molekulinio svorio polimera.

Būdingi šlyties stabilumo pavyzdžiai, nustatyti skirtingu svorinių vidutinių molekulinio svorių (M_w) tepalinių alyvų priedams, yra sekantys: iprastiniai poli(metakrilatiniai) priedai, kurių M_w atitinkamai yra 130 000, 490 000 ir 880 000, turės SSI reikšmes (210°F) atitinkamai 0,5 ir 20%, remiantis 2000 mylių kelio šlyties testu dėl variklių alyvų derinių; remiantis 20 000 mylių greitkelio testu automatinės transmisijos skysčių (ATF) deriniams, SSI reikšmės (210°F) buvo atitinkamai 0,35 ir 50%; ir, remiantis 100 valandų ASTM D-2882-90 hidraulinio skysčių pumpavimo testu, SSI reikšmės (100°F) atitinkamai buvo 18,68 ir 76% (Effect of Viscosity Index Improver on In-Service Viscosity of Hydraulic Fluids, R.J. Kopko and R.L. Stambaugh, Fuel and Lubricants Meeting, Houston, Texas, June, 3-5, 1975, Society of Automotive Engineers).

Šio išradimo alyvoje tirpių polimerų polidispersiškumo koeficientas gali būti nuo apytikriai 1,5 iki 15, geriau nuo 2 iki apytikriai 4. Polidispersiškumo koeficientas (M_w/M_n) yra molekulinio svorio pasiskirstymo intervalo matas, kai minimali reikšmė yra 1,5 ir 2,0 atitinkamai polimerams, kurių grandinė nutrūksta kombinacijos ar disproporcijos būdu, o didesnės reikšmės rodo didėjanti platesni pasiskirstymą. Pirmenybė teikiama kaip galima siauresniam molekulinio svorių išsibarstymui, bet tai

paprastai limituoja gamybos metodas. Norint gauti siaura molekulinio svorio išsibirstymą (mažą M_w/M_n), galima naudoti vieną ar kelis iš šių metodų: anijoninę polimerizaciją; nenutrūkstamai maitinamo-maišomo-rezervuarinio reaktoriaus (continuous-feed-stirred-tank-reactor (CFSR) technologiją; žemos konversijos polimerizaciją; temperatūros kontrolę ir kt. polimerizacijos metus; mechaninę šlytį, pavyzdžiui, polimero homogenizaciją ir t.t.

Pirmenybė teikiama šio išradimo polimerams, kurių polidispersiškumo koeficientas nuo 2 iki apytikriai 4, kadangi šie polimerai igalina efektyviau vartoti priedus, kad būtų patenkintos konkrečiai suformuluotos variklio alyvos klampumo specifikacijos, pavyzdžiui, gali reikėti apytikriai 5-10% priedo mažiau, kad 100N bazinėje alyvoje gautume klampumą apytikriai 9×10^{-3} iki apytikriai 2×10^{-2} Pa S (apytikriai 9 iki apytikriai 20 centipuuazu) (100°C), lyginant su priedu, turinčiu polidispersiškumo koeficientą apytikriai 10.

Tokiu būdu, pilnai efektyvus polimerinis priedas, naudojamas nedideliais kiekiais, turėtų užtikrinti šlyties stabilumo balansą ir tirštinimo galimybę, užtikrinti takumą žemoje temperatūroje, nemenkinant kitų savybių, būtent dispersiškumo, ir ir būti chemiškai neutralus fluoropolimero hermetizuojančių medžiagų atžvilgiu. Paprastai šios eksploatacijos savybės varikliu alyvose, automatinės transmisijos skysčių deriniuose ir kt. anksčiau buvo pasiekiamos tiksliai sumaišant du, tris ar daugiau įvairių priedų, t.y. vartojant atskira dispersantą, klampumo indekso pagerintoją ir stingimo temperatūra mažinančius priedus. Aprašomo išradimo priedai suteikia šių eksploatacijos savybių derinį vienam polimerui.

Šio išradimo polimerai gali būti gauti sumaisant monomerus (a) ir (b), esant polimerizacijos iniciatoriui, skiedikliui ir nebūtinai grandinę auginančiam agentui. Reakcija gali vykti maišant inertinėje atmosferoje, kai temperatūra yra nuo apytikriai 60 iki 140°C, dar geriau nuo 115 iki 125°C. Paprastai, reakcijos mišinys egzoterminis iki polimerizacijos temperatūros 115-120°C. Reakcija dažniausiai vyksta apie 4-10 valandų arba kol pasiekiamas norimas polimerizacijos laipsnis. Kaip teigia šios srities žinovai, reakcijos temperatūra ir laikas priklauso nuo iniciatoriaus pasirinkimo ir atitinkamai gali keistis.

Šioje polimerizacijoje naudojami iniciatoriai yra bet kurie gerai žinomi radikalus produkduojantys junginiai, būtent peroksi-, hidroperoksi- ir azo iniciatoriai, įskaitant acetilperoksida, benzoilperoksida, lauroilperoksida, t-butilperoksiizobutirata, kaproilo peroksida, kumeno hidroperoksida, 1,1-di(t-butilperoksi)-3,3,5-trimetilcikloheksana, azobis-izobutironitrila ir t-butilo peroktata. Normaliai, iniciatoriaus koncentracija atžvilgiu bendro monomero svorio yra pagal svorį tarp 0,025 ir 1% , dar geriau nuo 0,05 iki 0,25% I polimerizacijos reakcijos mišinį gali būti dėti grandinės iniciatoriai, kad būtų kontroliuojamas polimero molekulinis svoris. Pirmenybė teikiama tokiems grandinės iniciatoriams, kaip alkilmerkaptanai, būtent lauril(dodecil)merkaptanas, o vartojama grandinės iniciatoriaus koncentracija yra pagal svorį nuo 0 iki apytikriai 0,5% .

Iš skiediklių, tinkamų polimerizacijai , yra aromatiniai angliavandeniliai, tokie kaip benzolas, toluolas, ksilolas ir aromatiniai naftos produktai, chlorinti angliavandeniliai, tokie kaip etileno dichloridas, esteriai, tokie kaip etilo propionatas

ar butilo acetatas, ir taip pat petrolio alyvos ir sintetiniai tepalai.

Po polimerizacijos gaunamas polimero tirpalas paprastai polimero pagal svorį turi nuo apytikriai 50 iki 95%. Polimeras gali būti išskirtas ir vartojamas tiesiogiai mineralinėse ar sintetinės kilmės alyvose arba polimeras ir skiedėjo tirpalas gali būti vartojami koncentruotu pavidalu. Vartojant koncentruotu pavidalu, gali būti pasiekiama norimo lygio polimero koncentracija su papildomu skiedikliu (pavyzdžiui, bazinės parafininės alyvos). Polimero koncentracija, kuriai teikiama pirmenybė koncentrate, pagal svorį yra nuo 30 iki 70%. Kai koncentratas yra tiesiogiai sumaišomas su tepaline bazine alyva, tinkamesnis skiediklis yra bet kuri mineralinė alyva, tokia kaip 100 iki 150 neutrali alyva (100N ar 150N), kuri derinasi su galutine bazine tepaline alyva.

Kai šiame išradime aprašytas polimeras yra pridedamas į bazinės tepalines alyvas, tokias kaip automatinės transmisijos slysciai, hidrauliniai skysčiai ir variklių alyvos, nepriklausomai nuo to, ar pridedama kaip švarus polimeras ar kaip koncentratas, galutinė polimero koncentracija bazinėje tepalinėje alyvoje yra geriau nuo apytikriai 0,5 iki 15% (pagal svorį), dar geriau nuo apytikriai 1 iki 8%, priklausomai nuo pritaikymo reikalavimų. Pavyzdžiui, apytikriai 1,5 iki 5% variklio alyvoms, automatinės transmisijos ir amortizatorių skysčiams, ir iki tokio kiekio kaip 10 iki 15% specialaus pritaikymo hidraulinėse alyvose ir hidrauliniuose skysčiuose. Bazinės tepalines alyvos gali būti ir mineralinių alyvų tipo (parafininio ar naftalininio) arba sintetinių tipų (poliolefinų). Vartojama polimero koncentracija yra priklausoma nuo norimų tepalines alyvos klampumo savybių ir

nuo slyties išreikštumo ten, kur norima taikyti; apskritai, jeigu vartojamas žemo molekulinio svorio polimeras, reikalinga didesnė koncentracija, norint pasiekti tinkama mišinio tirštuma; jeigu yra vartojamas didelio molekulinio svorio polimeras, alyvoje gali būti mažesnė polimero koncentracija.

Šiame išradime pateikiami polimerai buvo įvertinti pagal dideli kieki, paprastai alyvoms vartojamu, eksploatacijos testu. Tai aprašyta toliau.

Varikliu alyvos, kuriose yra klampumo koeficiento pagerintojų, paprastai turi klampumo koeficiento reikšmes (KK) nuo 120 iki apytikriai 230; priklausomai nuo mišiniui keliamu reikalavimu, reikšmėms, didesnėms, negu apytikriai 140, teikiama pirmenybė, kuo didesnė reikšmė, tuo mažesni klampumo pokyčiai, jei temperatūra didinama ar mažinama. Klampumo koeficiento pagerintojų kompozicijos, pateikiamos šiame išradime, turi dideles klampumo koeficientų reikšmes (pvz. 4), išlaikant gera dispersiškumą (pvz. 5), gera šalto variklio užvedimą (pvz. 7) ir gera chemini neutralumą fluoropolimero hermetizuojančių medžiagų atžvilgiu (pvz. 6).

Šiame išradime pateikiamu tepaliniu alyvu priedu eksploatacijos charakteristikos taip pat buvo įvertintos variklio svarumo atžvilgiu, naudojant sekos VE testa, kai matuojama priedu nuosėdų dispersijos charakteristikos, esant žemai ir vidutinei darbo salygų temperatūrai, atsižvelgiant į ASTM Research Report No. D-2:1002 aprašytas salygas. Variklio dalys buvo įvertintos ir išmatuotos praėjus 12 dienų ir svarumas buvo nustatytas pagal (Tyrimų koordinacijos tarybos- Coordinating Research Council (CRC) vertinimo sistema, kur reikšmė 10 reiškia svariausią variklį;

tikslinės reikšmės vidutinių nuosėdų ir švaistiklio svirties (rocker arm cover) nuosėdų (RAC) yra didesnės, negu atitinkamai 9.00 ir 7.00

Šiame išradime pateikiamos kompozicijos buvo vertinamos pagal suderinamumo testą fluoroangliavandeniliniams polimerams, ypač Viton fluoroelastomerams. Šis testas (Varikliu hermetizuojančios medžiagos suderinamumo testas-Engine Seal Compatibility Test, pvz. 6) buvo naudotas, norint įvertinti išradime pateikiamų tepalinių alyvų priedų suderinamumą su medžiagomis, naudojamomis varikliu tarpinėms, hermetizacijai ir t.t. Testas paremtas hermetizacijos ar tarpinių medžiagų panardinimu 7 dienoms į skysčius, turinčius numatomos tepalinės alyvos priedų pavyzdžius; po to buvo nustatytos jų pailgėjimo charakteristikos (pailgėjimo procentas iki lūžimo arba % ELB). Santykinio pokyčio, išreikšto % ELB, reikšmės nuo 0 iki -5% pateikiamos kaip neutralios salygos, t.y. buvo suderinamumas su variklio hermetizuojančiomis medžiagomis.

Išradime aprašomos kompozicijos buvo tiriamos testais, skirtais matuoti klampumo poveiki, kai yra žemos temperatūros ir kai yra didelė ir maža šlytis, pavyzdžiui, pagal Varikliu alyvos klampumo klasifikaciją (SAE J300 Engine Oil Viscosity Classification, January, 1991). Šiomis salygomis suformuotos alyvos klampumas turėtų būti pakankamai mažas, kad būtų pakankamas šalto variklio užvedimo greitis ir būtų pakankamai iššepamos visos variklio dalys.

Šalto variklio simulatoriaus (Cold Cranking Simulator) testas (CCS) įvertina efektyvini variklio alyvų klampumą tokiomis salygomis, kai variklio užvedimas ir pradėjimas veikti yra

sunkiausias; remiamasi metodika, aprašyta ASTM D-5293-92. Pavyzdžiui, CCS klampumo specifikacija SAE SW-30 lygio alyvai yra mažiau, negu 3,5 Pa S (35 puazai) prie -25°C ir sunku patenkinti šį reikalavimą, naudojant daugelį komercinių klampumo koeficiento pagerintojų.

Pagal testo metodiką su mini rotaciniu viskozimetru (MRV) matuojama žematemperatūrinė mažos šlyties eksploatacija užvedant variklį. MRV testas (pvz. 8) yra variklio alyvos pumpavimosi matas, t.y. variklio alyva turi būti pakankamai skysta, kad, užvedus variklį, būtų pumpuojamam į visas variklio dalis ir būtų pakankamas tepimas. Išradime aprašomi dispersiniai klampumo koeficiento pagerintojai užtikrina gera eksploataciją žemoje temperatūroje, vartojant platų bazinių alyvų ratą.

Kad būtų galima iliustruoti pateikto išradimo realizavimą, yra pristatomi sekantys pavyzdžiai. Visi santykiai ir procentai yra svorio atžvilgiu, visi reagentai yra geros komercinės kokybės, nebent nurodyta kitaip. 1 - 3 pavyzdžiuose pateikiama informacija apie išradime aprašomų polimerų sintezę, o 4 - 7 pavyzdžiuose pateikiami duomenys apie eksploataciją alyvų deriniu, į kurių sudėtį įeina šiame išradime aprašyti polimerai.

1 PAVYZDYS

Monomero mišinys buvo paruoštas iš 30.0 dalių cetil-eikozilmetakrilato (pagr. medžiaga 100%, švarumas 95%), 55.0 dalių izodecilmetakrilato (pagr. medžiaga 100%, švarumas 98%), 10.0 dalių metakrilato, 5.0 dalių hidroksipropilmetakrilato, 0.06 dalių dodecilmerkaptano ir 0.10 dalių 1,1-di(t-butilperoksi)-3,3,5-trimetilcikloheksano. Likusi porcija buvo paruošta iš 20 dalių parafininės alyvos bazinės žaliavos (100N) alyva ir 0.028 dalių

1,1-di(t-butilperoksi)-3,3,5-trimetilcikloheksano. Likusi porcija buvo sudėta į azotu pripildytą indą, kuriame buvo termometras ir termolaišklas, kad būtų kontroliuojama temperatūra, vandeniui šaldomas grįžtamas šaldytuvas su azoto išleidimo čiaupu, maišiklis, azoto išleidimo čiaupas, papildomas piltuvas, kad būtų galima kontroliuoti monomero mišinio pridėjimą. Indo turinys buvo pakaitintas iki 120°C ir laikomas šioje temperatūroje. Tada 90 minučių bėgyje pastoviai buvo dedamas monomerinis mišinys; norint palaikyti 115-120°C polimerizacijos temperatūra, buvo reikalingas ir šildymas, ir šaldymas.

Supylus visą monomera ir palaukus 20 minučių, buvo sudėtas pirmas iš trijų užsilikusių iniciatoriaus kiekių, kiekvienas iš kurių turėjo 0.10 dalies 1,1-di(t-butilperoksi)-3,3,5-trimetilcikloheksano 10.0-yje dalių parafininės bazinės alyvos. Kiti du iniciatoriaus kiekiai buvo sudėti 20 minučių intervalu. Praėjus 20 minučių nuo paskutinio iniciatoriaus kiekio idėjimo, buvo pridėta apytikriai 62 dalys parafininės bazinės alyvos, kad mišinyje alyvoje būtų teoriškai 50% polimero kietų dalelių. Polimerizacijos metu mišinyje buvo palaikoma 115-120°C temperatūra. Praėjus 30 minučių po parafininės bazinės alyvos pridėjimo, mišinys buvo homogeniškas ir polimerizacija laikoma pasibaigusia. Monomero konversija į polimerą buvo apytikriai 95% ir polimero slyties stabilumo koeficientas (SSI) buvo 45 (pagal ASTM D-2603-91).

2 PAVYZDYS

Bandymas atliekamas kaip pirmame pavyzdyje, išskyrus tai, kad monomerinis mišinys buvo: 145 dalys cetil-eikozilmetakrilato, 225 dalys izodecilmetakrilato, 99 dalys butilmetakrilato, 24

dalys hidroksipropilmetakrilato ir 0,19 dalių kumeno hidroksiperoksido. Likusi porcija buvo 106 dalys parafininės bazinės alyvos, turinčios 0,1 gramo kumeno hidroperoksido ir 0,83 dalys 25% kietų riebalų pavidalo (tallow)-t-oktilfenildimetilamonio chlorido butanoliu mišinyje. Taip pat, trys likę iniciatoriaus kiekiai buvo sudėti kas 30 minučių, iš kurių kiekviename buvo 0,13 dalių kumeno hidroperoksido ir 0,83 dalys 25% kitų riebalų pavidalo (tallow)-t-oktilfenilmetilamonio chlorido butanoliu mišinyje 3,6 dalyse parafininės bazinės alyvos. Mišinyje buvo teoriškai 52% polimero kietų dalelių. Monomero konversija į polimerą buvo apytikriai 93% ir polimero SSI buvo 73,3.

3 PAVYZDYS

Monomerinis mišinys buvo paruoštas iš 5,0 dalių cetil-eikozilmetakrilato (pagr. medžiaga 100%, švarumas 95%), 85,0 dalių izodecilmetakrilato (pagr. medžiaga 100%, švarumas 95%), 5,0 dalių metilmetakrilato, 5,0 dalių hidroksipropilmetakrilato, 0,29 dalių dodecilmerkaptano, 0,13 dalių t-butilperoktaato (t-butilperoksi-2-etilheksanoato) ir 4,9 dalių parafininės bazinės alyvos (100N alyva). Dalis aukščiau minėto monomerinio mišinio (40%) buvo sudėta į azotu pripildytą indą, kuriame buvo termometras bei termolaikrodis temperatūrai kontroliuoti, vandeniui šaldomas grįžtamasis šaldytuvas su azoro išleidimo čiaupu, maišiklis, azoto išleidimo čiaupas, papildomas piltuvas, kad būtų galima kontroliuoti monomerinio mišinio pridėjimą. Indas turinys buvo kaitinamas iki 105°C ir leista kaisti iki 130°C, prieš šaldant, kad palaikyti temperatūrą žemiau 130°C; jeigu egzoterminė reakcija neprasidedavo po apytikriai 5 minučių

prie 105°C, mišinys buvo pamažu šildomas iki 115-120°C, kol prasidėdavo egzoterminė reakcija. Kai temperatūra pasiekdavo 115°C dėl egzoterminės reakcijos, tada monomerinio mišinio likutis buvo dedamas pastoviai laike 45 minučių, saldant, kad būtų kontroliuojama egzoterminė reakcija žemiau 125°C. Tada temperatūra buvo palaikoma 115-120°C dar 30 minučių. Tada pirmas iš trijų likusių iniciatorių kiekių, kiekvienas iš kurių susidėjo iš 0,10 dalies t-butylperoktaato 9,8 dalyse 100N alyvos, buvo sudėtas į reakcijos indą ir po to ta pati temperatūra buvo palaikoma dar 30 minučių. Du papildomi iniciatoriaus kiekiai buvo sudėti 30 minučių intervalais. Praėjus 30 minučių po paskutinio iniciatoriaus pridėjimo, buvo dėta apytikriai 65 dalys 100N bazinės alyvos, kad mišinys prasiskiestų ir jame būtų apytikriai 50% polimero. Mišinio temperatūra buvo padidinta iki 130°C ir laikoma apie 30 minučių. Galutinio polimero tirpalo SSI buvo 13,2.

4 PAVYZDYS

Klampumo koeficientas (KK) yra matas, kuris parodo temperatūros pokyčių įtaką kinematiniam alyvos klampumui. Klampumo koeficientas yra išreiškiamas kaip sutartinis dydis, pagrįstas skaičiavimu iš kinematinio klampumo (centistoksu), išmatuoto prie 40°C ir 100°C, naudojant ASTM metoda D-2270-74. Duomenys apie klampumo koeficiento pagerintojus yra 2-oje lentelėje; jie buvo nustatyti dviejose skirtingose bazinėse alyvose. Klampumo pagerintojo (VII) kompozicijos 1-2 pateikia poli(alkilmetakrilato) priedus ankstesniame variante, kuris neturi hidroksialkilmetakrilato monomero; VII kompozicijos 3-7 pateikia šio išradimo variantą, pagrįstą poli(MMA/IDMA/CEMA/HPMA), kur santykiniai

monomero kiekiai yra atitinkamai 9-10/53-56/28-30/4-6 svorio daliu.

1 LENTELE

Klumpumo koeficiento dydžiai

VII	%HPMA	1 derinys			2 derinys		
		100°	40°	VI	100°	40°	VI
1	0	11,0	57,1	189	10,6	54,9	187
2	0	10,6	55,8	186	10,3	53,6	185
3	4	10,6	53,5	195	10,2	50,5	197
4	4	10,9	54,4	197	10,5	51,5	201
5	5	10,4	52,3	195	10,1	49,5	197
6	5	10,7	50,7	211	10,5	51,0	203
7	6	9,8	42,9	192	9,5	46,0	199

5 PAVYZDYS

Šiame išradime aprašytų tepalinės alyvos priedu eksploatacijos charakteristikos sekoje VE testo (variklio svarumas) yra pateiktos 3-ioje lentelėje. Šioje lentelėje pateiktos užterštumo reikšmės yra švaistiklio svirties dangos užterštumas (rocker arm cover) ir vidutinis užterštumas (tikslinės reikšmės yra didesnės nei atitinkamai 7,0 ir 9,0 ; reikšmė 10,0 atitinka svariausia variklį). Kiekviena formuluotė, nuo M iki S, turi 4-8% patikrintų alyvos priedu, 8-10% komercinio DI paketo, 82-87% parafininės bazinės alyvos. Komerciniai DI paketai paprastai susideda iš susidėvėjimą mažinančio antioksidantinio komponento, tokio kaip zinko dialkilo ditiofosfatas; bepeleninio dispergento, tokio kaip poliizobuteno

pagrindų sukciniū; detergento, tokio kaip metalo fenoliatas ar sulfonatas; trinties modifikatoriaus, būtent siera turinčios organikos; putojimo mažinančio agento, tokio kaip silikoninis skystis: Hitec 993, gaunamo iš Ethyl Corporation ir Amoco A-8004, gaunamo iš Amoco Chemicals. Patikrintų alyvos priedų pagrindas buvo poli (MMA/IDMA/CEMA/HPMA) su santykinu monomerų kiekiu pagal svorio dalis atitinkamai 9-10/53-56/28-30/4-8. Naudotos parafininės bazinės alyvos Exxon 100N arba 150N.

Ivairių tikrintų derinių kompozicijos:

M	4,7% priedo/8% Hitec 993 DI paketo/87% 150N alyvos
N	4,5% priedo/8% Hitec 993 DI paketo/87% 150N alyvos
O	6,9% priedo/10% Amoco A-8004 DI paketo/ 83% 100N alyvos
P	6,7% priedo/10% Amoco A-8004 DI paketo/ 83% 100N alyvos
Q	7,7% priedo/10% Amoco A-8004 DI paketo/ 82% 100N alyvos
R	6,7% priedo/10% Amoco A-8004 DI paketo/ 83% 100N alyvos
S	4,4% priedo/10% Amoco A-8004 DI paketo/ 83% 100N alyvos/ 7% 150N alyvos

2 lentelė

Sekos VE testas (variklio svarumas)		
Derinys	HPMA% priede	Užterštumas (Rocker Arm Cov/Aver) (švaistiklio svirties dangos/vid.)
M	5%	9,3/9,4
N	5%	9,3/9,1
O	5%	9,4/9,4
P	5%	9,2/9,4
Q	5%	9,3/9,6
R	4%	8,1/8,0
S	8%	9,4/9,5

6 PAVYZDYS

Šio išradimo kompozicijoms buvo atliktas suderinamumo testas (Variklio hermetizuojančios medžiagos suderinamumo testas -

Engine Seal Compatibility Test) fluoro angliavandenilių polimerams, ypač Viton fluoroelastomerams, naudojamiems hermetizuojančioms medžiagoms, tarpinėms ir kt. Šis testas buvo atliekamas esant sąlygoms, panašioms į aprašytas ISO-37-1977(E) metodikoje (nustatytos Tarptautinės standartizacijos organizacijos (ISO/TC45) technikos komiteto), naudojant S3A svarsčių pavidalo (dumb-bell) testo pavyzdį.

Ivertinimas buvo atliktas tokiu būdu: trys S3A svarsčių pavidalo pavyzdžiai, pagaminti iš Viton fluoroelastomero (AK6), inde buvo panardinti į tiriamąjį skystį taip, kad 80 dalių tiriamojo skystio tektų 1 daliai pavyzdžio (tūris/tūris). Tiriamame skystyje buvo 5% (svorio) dispersinės klampumo koeficientą gerinančios kompozicijos, tirtinos kartu su atitinkamu detergentų-inhibitorių (DI) paketu, esant rekomenduotam Exxon 150N alyvos lygiui. Tada indas buvo uždengtas su laikrodžio stiklu ir patalpintas į forsuoją oro ("forced-air") krosnį prie 159-161°C. Tiriamieji pavyzdžiai buvo laikomi aukščiau minėtomis sąlygomis 7 dienas. Po to išimti, atšaldyti ir praplauti heksanu, kad būtų pašalintas likęs tiriamasis skystis. Tada pavyzdžiai išdžiovinti ore ir nustatyta stiprumo riba bei pailgėjimo charakteristikos (pailgėjimo procentas iki nutrūkimo arba % ELB), naudojant standartinę slėgio-įtempimo matavimo metodiką, kai pailgėjimo lygis per minutę 14,61 cms (5,75 coliai). Tada Viton elastomero tiriamųjų pavyzdžių pailgėjimo pokytis buvo lyginamas su pailgėjimo nepaveikto Viton elastomero pavyzdžių pailgėjimo duomenimis; rezultatas išreikštas procentais:

$$\frac{[\%ELB_{\text{paveikto}} - \%ELB_{\text{nepaveikto}}]}{[\%ELB_{\text{nepaveikto}}]} \times 100 = \%ELB \text{ pasikeitimo}$$

Kuo labiau neigiama % ELB pokyčio reikšmė, tuo didesnis tiriamojo skysčio agresyvumas Viton elastomero pavyzdžiui. Aprašytomis testo salygomis, skysčiai, kurie nulėmė sumažėjimą daugiau, negu 45% pradinės (nepaveiktos) %ELB reikšmės (išreikštos kaip %ELB pasikeitimo = -45%) buvo laikomi labai agresyviais tiriamųjų pavyzdžių atžvilgiu ir, tokiu būdu, nesuderinamais su Viton fluoroelastomero variklio hermetizuojančia medžiaga. % ELB pokyčio reikšmės nuo 0 iki -5% charakterizavo neutralias salygas ir suderinamumą su variklio hermetizuojančia medžiaga. % ELB pasikeitimo reikšmės apytikriai -20% ar mažiau, t.y. labiau neigiamas, rodė prastą hermetizuojančių medžiagų suderinamumą. ELB rezultatams didelę įtaką turi įrengimo vartojimo būdas; todėl svarbu įtraukti santykinai nepaveiktų pavyzdžių rezultatus į kiekvieną naują imersinių testų eilę.

Šio išradimo tepalinių alyvų priedų ir pavyzdžių komercinių azota-turinčių alyvų priedų eksploatacijos charakteristikos, pagal Variklių hermetizuojančių medžiagų suderinamumo testą, yra pateiktos 4 lentelėje. Viton fluoroelastomero pavyzdžiai buvo panardinti į tiriamuosius skysčius, turinčius išvardintus priedus. % ELB pokyčio reikšmės yra išreikštos kaip vidurkis trijų pavyzdžių, tirtų kiekviename skystyje. Visais atvejais tiriamuose skysčiuose buvo 1,5% OLOA 267 (komponentas iš komercinio detergento-inhibitoriaus (DI) paketo, gaunamo iš Chevron Chemicals).

A-Variantas: Komercinis poli(alkilmetakrilatinis) azota-
turintis klampumo koeficiento pagerintojas

B Variantas: Komercinis poliolefininis azota-turintis
klampumo koeficiento pagerintojas

Kompozicijos nuo C iki H pateikia išradime aprašomus
polimerinius priedus (nurodytas monomero tipas ir pagal svori
santykines dalys); MMA yra metilmetakrilatas, IDMA yra
izodecilmetakrilatas, CEMA yra cetil-eikozilmetakrilatas, LMA yra
lauril-miristilmetakrilatas, HPMA yra hidroksipropilmetakrilatas):

C	MMA/LMA/HEMA(8/88/4)
D	MMA/IDMA/CEMA/HPMA(10/56/30/4)
E	MMA/IDMA/CEMA/HPMA(10/56/30/4)
F	MMA/IDMA/CEMA/HPMA(10/56/29/5)
G	MMA/IDMA/CEMA/HPMA(10/56/29/5)
H	MMA/IDMA/CEMA/HPMA(9/53/29/9)

3 LENTELE

Variklio hermetizuojančių medžiagų suderinamumo testas

<u>Priedas</u>	<u>Tipas</u>	<u>% ELB pokytis</u>
A-Variantas	Turintis azoto	-47
B-Variantas	Turintis azoto	-39
C	4% HEMA	0
D	4% HPMA	-2
E	4% HPMA	-1
F	5% HPMA	3
G	5% HPMA	-2
H	9% HPMA	-3

7 PAVYZDYS

Siame išradime aprašomų tepalinių alyvų priedų
eksploatacijos charakteristikos, pagal Šalto užvedimo

simuliatoriaus (CCS) testa, pateiktos 5-oje lentelėje. Priedu mišiniai, kuriuos reikėjo ištirti bazinėje alyvoje, buvo paruošti sumaišant 2,24% (aktyvaus) polimero priedo ir 11,4% DI paketo (gaunamo iš Lubrizol Company kaip LZ-7838G) su suskaičiuotu kiekiu 100N alyvai. Pavyzdžiui, jeigu polimerinis priedas yra gaunamas kaip 50% kietu medžiagu 100N alyvoje, tada, norint gauti galutinę tiriamą alyvos kompoziciją, sumaišoma 4,48 dalys polimero priedo alyvos tirpalo su 11,4 dalimis LZ-7838G ir 84,12 dalimis 100N alyvos. CCS klampumo specifikacija SAE 5W-30 lygio alyvai yra mažesnė, negu 3,5 Pa S (35 puazai) prie -25°C .

4 LENTELE

Šalto užvedimo simuliatoriaus (CCS) testas

Polimerinio priedo kompozicija				CCS klampumas	
% MMA	% IDMA	% CEMA	% HPMa	Pa S (puazai) @ -25°C	
0	70	30	0	3,39	(33,9)
0	65	30	5	3,45	(34,5)
0	60	30	10	3,42	(34,2)
5	65	30	0	3,4	(34,0)
5	60	30	5	3,36	(33,6)
5	55	30	10	3,25	(32,5)
10	60	30	0	3,6	(36,0)
10	55	30	5	3,38	(33,8)
10	50	30	10	3,39	(33,9)

8 PAVYZDYS

Efektyvinis klampumas nustatytas su mini-rotaciniu viskozimetru (MRV) dviem skirtingais būdais : jis yra variklio alyvos pumpavimosi, užvedus šalta variklį, matas. ASTM D-3829-87 susijęs su klampumo matavimu, kai temperatūra yra nuo 0 iki -40°C ir aprašo standartini MPV testa. ASTM D-4684-89 susijęs su

klampumo matavimu temperatūros intervale nuo -15 iki -30°C ir aprašo TP-1 MRV testa. 6-oje lentelėje yra 2 serijų 5 skirtingų SAE 5W-30 alyvų derinių duomenys, vartojant 5 skirtingas komercines bazinės alyvas. Pirmoje serijoje vartojamas komercinis poli(alkilmetakrilato) tipo azotas turintis klampumo koeficiento pagerintojas, kitoje serijoje - poli(10 MMA/55 IDMA/ 30 CEMA/ 5 HPMa) šio išradimo priedų derinys. SAE J300 Variklių alyvų klampumo klasifikacijoje (1991, sausis) leidžiama maksimaliai 30 Pa S (300 puazų) prie -30°C alyvai SAE 5W-30, vartojant ASTM D-4684-89 testo metodiką.

5 LENTELE

MRV pumpavimosi testas

Klampumo koeficiento gerintojo šaltinis	Bazinės alyvos šaltinis	Klampumas -30°C , Pa S (puazai)			
		TP-1	MRV	Std	MRV
Komercinis	A	8,53	(85,3)	7,41	(74,1)
Komercinis	B	7,84	(78,4)	7,45	(74,5)
Komercinis	C	7,22	(72,2)	6,67	(66,7)
Komercinis	D	6,42	(64,2)	6,42	(64,2)
Komercinis	E	7,31	(73,1)	7,12	(71,2)
Išradimas	A	8,69	(86,9)	6,78	(67,8)
Išradimas	B	7,57	(75,7)	7,35	(73,5)
Išradimas	C	6,28	(62,8)	6,35	(63,5)
Išradimas	D	6,04	(60,4)	5,72	(57,2)
Išradimas	E	6,12	(61,2)	6,37	(63,7)

A - Tirpikliu ekstrahuota 100N bazinė alyva

B - Tirpikliu ekstrahuota, tirpikliu deparafininta 100N alyva

C - Hidrokrekinguota, katalitiškai deparafininta 100N bazinė alyva

108

- D - Tirpikliu ekstrahuota, tirpikliu deparafininta 100N alyva
E - Tirpikliu ekstrahuota, hidrogenizuota, tirpikliu
deparafininta 100N bazinė alyva

"Vitron", "Thermowatch", "Hitec", "Amoco" ir "Oloa" yra
prekės ženklai

hR

Išradimo apibūžtis

1. Polimeras gaunamas polimerinant monomerus, charakterizuojamus tuo, kad turi:

(a) apytikriai nuo 90 iki apytikriai 98 svorio procentų vieno ar daugiau monomero, atrinkto iš (C_1-C_{24}) alkilmetakrilatų ir (C_1-C_{24}) alkilakrilatų; ir

(b) nuo mažiau negu 10 iki apytikriai 2 svorio procentų vieno ar daugiau monomero, atrinkto iš hidroksi (C_2-C_6) alkilmetakrilatų ir hidroksi (C_2-C_6) alkilakrilatų; ir kur anglies atomų skaičius alkilo grupėje yra vidutiniškai nuo 7 iki 12.

2. Polimeras pagal p. 1, kur monomerai (a) ir (b) pagal suminį svorį yra sudaryti iš nuo apytikriai 5 iki apytikriai 40 svorio procentų $(C_{16}-C_{24})$ alkilmetakrilatų, $(C_{16}-C_{24})$ alkilakrilatų arba jų mišinio.

3. Polimeras pagal p.1, kur anglies atomų skaičius alkilo grupėje vidutiniškai yra nuo apytikriai 8 iki apytikriai 10.

4. Polimeras pagal p. 3, kur monomerai (a) ir (b) pagal suminį svorį sudaro nuo apytikriai 5 iki apytikriai 35 svorio procentų $(C_{16}-C_{20})$ alkilmetakrilatų, $(C_{16}-C_{20})$ alkilakrilatų arba jų mišinio.

5. Polimeras pagal p. 4, kur monomeras (b) yra atrinktas iš 2-hidroksietilmetakrilato, 2-hidroksietilakrilato, 2-hidroksipropilmetakrilato, 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato, 2-hidroksipropilakrilato, 1-metil-2-hidroksietilakrilato, 2-hidroksibutilmetakrilato ir 2-hidroksibutilakrilato.

6. Polimeras pagal p. 1, kur monomere (a) yra
(i) nuo 0 iki apytikriai 40% pagal svorį

alkilmetakrilato arba alkilakrilato, kur alkilo grupė turi nuo 1 iki 6 anglies atomų, arba jų mišinio;

(ii) nuo 30 iki apytikriai 90% pagal svorį alkilmetakrilato arba alkilakrilato, kur alkilo grupė turi nuo 7 iki 15 anglies atomų, arba jų mišinio;

(iii) nuo 0 iki apytikriai 40% pagal svorį alkilmetakrilato arba alkilakrilato, kur alkilo grupė turi nuo 16 iki 24 anglies atomų, arba jų mišinio;

ir monomere (b) yra nuo mažiau, negu 10 iki apytikriai 2% pagal svorį hidroksialkilmetakrilato arba akrilato, kur alkilo grupė turi nuo 2 iki 6 anglies atomų ir yra pakeista viena ar daugiau hidroksilo grupių, arba jų mišinio, kur monomeras (b) turi mažiau, negu apytikriai 0,5% susiuvančių agentų arba susiuvimą skatinančių medžiagų, ir

suma (i), (ii), (iii) ir (b) lygi 100% polimero svorio.

7. Polimeras pagal p. 6, kur polimere yra 0 iki apytikriai 25% (i), apytikriai 45 iki apytikriai 85% (ii), apytikriai 5 iki apytikriai 35% (iii) ir apytikriai 4 iki apytikriai 8% (b).

8. Polimeras pagal p. 6, kur vidutinis anglies atomų skaičius yra nuo apytikriai 8 iki apytikriai 10.

9. Polimeras pagal p. 6, kur monomeras (b) atrinktas iš hidroksi-(C₂-C₆)alkilmetakrilatu, turinčiu mažiau, negu apytikriai 0,2 svorio % susiuvančio agento arba susiuvimą skatinančių medžiagų.

10. Polimeras pagal p. 9, kur polimero svorinis vidutinis molekulinis svoris yra nuo apytikriai 100 000 iki apytikriai 1 000 000.

11. Polimeras pagal p.10, kur polimere yra apytikriai 5 iki

apytikriai 15% (i), apytikriai 50 iki apytikriai 60% (ii), apytikriai 25 iki apytikriai 35% (iii) ir apytikriai 5 iki apytikriai 6% (b).

12. Polimeras pagal p. 10, kurio polidispersiškumo koeficientas yra nuo 1,5 iki apytikriai 15.

13. Polimeras pagal p. 11, kurio polidispersiškumo koeficientas yra nuo apytikriai 2 iki apytikriai 4.

14. Polimeras pagal p. 11, kur monomeras (b) yra atrinktas iš 2-hidroksietilmetakrilato, 2-hidroksietilakrilato, 2-hidroksipropilmetakrilato, 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato, 2-hidroksipropilakrilato, 1-metil-2-hidroksietilakrilato, 2-hidroksibutilmetakrilato ir 2-hidroksibutilakrilato.

15. Polimeras pagal p. 14, kur monomeras (b) yra 2-hidroksipropilmetakrilato ir 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato mišinys, turintis mažiau, negu 0,1% pagal svorį susiuvancio agento arba susiuvimą sukeliančių medžiagu.

16. Polimeras pagal p. 15, kur (i) yra apytikriai 10% metilmetakrilato, (ii) yra apytikriai 55% izodecilmetakrilato, (iii) yra apytikriai 30% cetil-eikozilmetakrilato ir (b) kiekis yra apytikriai 5%.

17. Polimeras pagal p. 11, kur polimero svorinis vidutinis molekulinis svoris yra nuo apytikriai 300 000 iki apytikriai 800 000 ir vidutinis anglies atomų skaičius akrilato ar metakrilato polimero šoninės grandinės alkilo dalyje yra nuo apytikriai 8 iki apytikriai 10.

18. Polimeras pagal p. 6, kur (i) yra atrinkta iš vieno ar daugiau metilmetakrilato, butilmetakrilato ir izobutilmetakrilato, (ii) yra atrinkta iš vieno ar daugiau 2-etilheksilmetakrilato,

izodecilmetakrilato, dodecilmetakrilato ir lauril-miristilmetakrilato, (iii) yra atrinkta iš vieno ar daugiau cetil-stearilmetakrilato ir cetil-eikozilmetakrilato ir (b) yra atrinkta iš vieno ar daugiau 2-hidroksietilmetakrilato, 2-hidroksietilakrilato, 2-hidroksipropilmetakrilato, 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato, 2-hidroksipropilakrilato, ir 2-hidroksibutilakrilato.

19. Polimeras pagal p. 18, kur polimero svorinis vidutinis molekulinis svoris yra nuo apytikriai 100 000 iki apytikriai 1 000 000

20. Polimeras pagal p. 18, kur (i) yra apytikriai 10% metilmetakrilato, (ii) yra apytikriai 55% izodecilmetakrilato, (iii) yra apytikriai 30% cetil-stearilmetakrilato ir (b) yra apytikriai 5% mišinio 2-hidroksipropilmetakrilato ir 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato

21. Polimeras pagal p. 18, kur (i) yra apytikriai 20% butilmetakrilato, (ii) yra apytikriai 45% izodecilmetakrilato, (iii) yra apytikriai 30% monomero, atrinkto iš cetil-stearilmetakrilato ir cetil-eikozilmetakrilato ir (b) yra apytikriai 5% mišinio 2-hidroksipropilmetakrilato ir 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato.

22. Polimeras pagal p. 18, kur (i) yra apytikriai 20% izobutilmetakrilato, (ii) yra apytikriai 45% izodecilmetakrilato, (iii) yra apytikriai 30% monomero, atrinkto iš cetil-stearilmetakrilato ir (b) yra apytikriai 5% mišinio 2-hidroksipropilmetakrilato ir 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato.

23. Polimeras pagal p. 18, kur (i) yra apytikriai 15% monomero, atrinkto iš butilmetakrilato ir izobutilmetakrilato,

(ii) yra apytikriai 80% monomero, atrinkto iš lauril-miristilmetakrilato ir dodecil-pentadecilmetakrilato, kiekis (iii) yra 0% ir (b) yra apytikriai 5% mišinio 2-hidroksipropilmetakrilato ir 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato.

24. Polimeras pagal p. 18, kur (i) yra nuo apytikriai 5 iki apytikriai 10% metilmetakrilato, (ii) yra nuo apytikriai 85 iki apytikriai 90% monomero, atrinkto iš lauril-miristilmetakrilato, izodecilmetakrilato ir dodecil-pentadecilmetakrilato, (iii) yra 0 iki apytikriai 5% cetil-eikozilmetakrilato ir (b) yra apytikriai 5% mišinio 2-hidroksipropilmetakrilato ir 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato.

25. Būdas pagaminti polimera, polimerizuojant monomerus, kuriuose yra: -

(a) nuo apytikriai 90 iki apytikriai 98% svorio procentu vieno ar daugiau monomerų, atrinktų iš (C_1-C_{24}) alkilmetakrilatų ir (C_1-C_{24}) alkilakrilatų ir

(b) nuo mažiau negu 10 iki apytikriai 2 svorio procentu vieno ar daugiau monomerų, atrinktų iš hidroksi- (C_2-C_6) alkilmetakrilatų ir hidroksi- (C_2-C_6) alkilakrilatų; ir kur anglies atomų skaičius alkilo grupėje vidutiniškai yra nuo apytikriai 7 iki apytikriai 12.

26. Koncentratas naudojimui tepaluose- alyvose, susidedantis (i) iš apytikriai 30 iki apytikriai 70 svorio % polimero pagal bet kurį p. nuo 1 iki 24 arba naudojant būda pagal p. 25 ir (ii) skirtingai.

27. Koncentratas pagal p. 26, kur polimere yra apytikriai 10% metilmetakrilato, apytikriai 55% izodecilmetakrilato, apytikriai

2-hidroksipropilmetakrilato ir 1-metil- 2-hidroksietilmetakrilato ir svorinis vidutinis molekulinis svoris yra nuo apytikriai 100 000 iki apytikriai 1 000 000.

28. Tepalinės alyvos kompozicija, kuri susideda iš tepalinės alyvos ir iš apytikriai 0,5 iki 15% pagal svorį polimero pagal bet kuri p. nuo 1 iki 24 arba pagamintos naudojant būda pagal p. 25.

29. Tepalinės alyvos kompozicija pagal p. 28, kur polimere yra apytikriai 10% metilmetakrilato, apytikriai 55% izodecilmetakrilato, apytikriai 30% cetil-eikozilmetakrilato ir apytikriai 5% mišinio 2-hidroksipropilmetakrilato ir 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato ir svorinis vidutinis molekulinis svoris yra nuo apytikriai 100 000 iki apytikriai 1 000 000.

30. Automatinės transmisijos skystis, kuris susideda iš apytikriai 1-8% pagal svorį polimero pagal bet kuri iš p. nuo 1 iki 24 arba pagaminto naudojant būda pagal p. 25.

31. Automatinės transmisijos skystis pagal p. 30, kur polimere yra 0 iki apytikriai 5% metilmetakrilato, apytikriai 80 iki apytikriai 90% lauril-miristilmetakrilato, 0 iki apytikriai 10% cetil-eikozilmetakrilato ir apytikriai 5% mišinio 2-hidroksipropilmetakrilato ir 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato ir svorinis vidutinis molekulinis svoris yra nuo apytikriai 100 000 iki apytikriai 1 000 000.

32. Automatinės transmisijos skystis pagal p. 30, kur polimere yra 0 iki apytikriai 20% butilmetakrilato, apytikriai 65 iki apytikriai 90% lauril-miristilmetakrilato ir apytikriai 5% mišinio 2-hidroksipropilmetakrilato ir 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato ir svorinis vidutinis molekulinis svoris yra nuo apytikriai

33. Polimero pagal bet kuri iš punktu nuo 1 iki 24, arba pagaminto, naudojant būdą pagal p. 25, panaudojimas tepalinės alyvos kompozicijoje.