

(19)



(10) **LT IP432 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **IP432**

(51) Int. Cl. (2006): **C08F 220/00**
C10M 145/00
C10M 157/00

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 03 19**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1993 09 25**

(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: **855177, 1992 03 20, US**
909839, 1992 06 07, US
009001, 1993 02 10, 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:

Nepaliekantys pelenų dispersiniai poli(met)akrilatiniai polimerai

(57) Referatas:

—

TIK

Nepaliekantys pelenų dispersiniai
poli(met)akrilatiniai polimerai

Šis išradimas susijęs su polimerais, gautais iš (a) vieno ar daugiau monomerų, atrinktų iš (C₁-C₂₄) alkilmetakrilatų ir (C₁-C₂₄) alkilakrilatų ir (b) vieno ar daugiau monomerų, atrinktų iš (C₂-C₆) alkilmetakrilatų ir hidroksi(C₂-C₆) alkilakrilatų, kur anglies atomų skaičius alkilo grupėse vidutiniškai yra nuo apytikriai 8 iki apytikriai 14. Šie polimerai yra naudingi kaip nepaliekantys pelenų (bepeleniniai) dispersiniai priedai į tepalines alyvas, kurie pagerina variklio švarumą ir eksploatacijos žemoje temperatūroje savybes ir nekenkia fluoropolimero hermetizuojančioms medžiagoms bei tarpikliams. Nauji polimerai paprastai yra ištirpinami arba disperguojami išvalytoje mineralinėje tepalinėje alyvoje ir po to įterpiami į mineralinę arba sintetinę bazinę alyvą.

Geros vidaus degimo variklių tepalinės alyvos turi žemą stingimo temperatūrą, gerą takumą esant žemai temperatūrai ir geras dispersines charakteristikas. Geros dispersinės charakteristikos, kurios pasireiškia kaip variklio švarumas, kartu su gera žema temperatūrine eksploatacija turėtų leisti alyvai tekėti esant žemiausioms galimoms darbinėms temperatūroms, paprastai užvedant variklį. Norint pasiekti

šias ir kai kurias kitas savybes, yra būtina tepalinės alyvos modifikacija, įvedant keletą priedų. Dažniausiai naudojami priedai yra: klampumo indekso gerintojai, stingimo temperatūros mažintojai ir detergentų-inhibitorių paketai, kuriuose yra bepeleniniai dispergentai, oksidacijos inhibitoriai, susidėvėjimą mažinantys agentai ir t.t.

Bepeleninių dispergentų pagrindas yra metalų neturintys organiniai junginiai, kurie skirtingai nuo dispersinių arba detergentinių priedų yra dariniai neorganinių metalo druskų, organinių sulfonato druskų ir kiti. Bepeleninių dispergentų pagrindas dažniausiai yra polimerinės grandinės, šoninėse grandinėse turinčios poliarines funkcinės grupes. Poliarinis funkcionalumas, dažniausiai bazinė azotą turinti dalelė, yra būtinas norint soliubilizuoti ir suspenduoti nešvarumus ir nuosėdas bazinėje alyvoje. Bepeleniniai dispergentai, etileno-propileno trigrandžių polimerų dariniai, turintys prijungtas aminoesterines grupes, yra aprašyti US-4,002,569. Kita klasė azotą turinčių dispergentų, kurie yra poliizobutileno ir kitų poliolefininės grandinės polimerų dariniai, į kuriuos funkcinės grupės buvo įvestos su sukcinimido dariniais, yra aprašyti US-A-4,248,725.

Tačiau bepeleninių priedų kompozicijos, pargistos įvedimu azotą-turinčių bazinių komonomerų, tokių kaip sukcinimidų poliizobutileno pagrindu, turi tam tikrų trūkumų; kartais atsiranda nemalonas kvapas arba pasikeičia spalva ar sumažėja automobilių varikliuose esančių tarpinių ir hermetizuojančių medžiagų, pagamintų iš

fluoroangliavandenilinių polimerų, tokių kaip Viton elastomeras, efektyvumas. Atsiradus mažiems automobilių varikliams, dirbantiems aukštose temperatūrose, padidėjo dispersinių priedų vartojimo lygis (lyginant su didesniais varikliais), norint palaikyti variklio švarumą. Tai padidino nesuderinamumą kai kurių komercinių azotą turinčių dispersinių priedų su variklio hermetizuojančiomis medžiagomis; šie aukštesni vartojimo lygiai taip pat žymiai padidino žematemperatūrinį klampumą, kuris sąlygoja blogesnę šalto variklio užvedimą.

US-3,598,737 aprašomi poli(alkilmetakrilato) polimerai, turintys pagerintas stingimo temperatūras; jie gaunami kopolimerinant alkilmetakrilatus, turinčius nuo 9 iki 23 molinių procentų metakrilinės rūgšties, ir po to seka etoksilinimas; vidutinis anglies atomų skaičius alkilo grupėje yra 12,5 iki 14,3. Laurilmetakrilato-stearilmetakrilato kopolimeras su 23 moliniais procentais hidroksietilmetakrilato naudotinas alyvos mišiniuose, turinčiuose bifenolio antioksidantų, yra aprašytas US-A-3,249,545.

Kitas požiūris į dispersinių klampumo indekso gerintojų gavimą yra EP-A-0 418 610, kur naudojami polialkil-(met)akrilatai charakteringi tuo, kad 80-95,5% kopolimero pagal svorį yra gauta iš (C_6-C_{24}) alkil(met)akrilatų ir 0,5-20% yra gauta iš hidroksi (C_2-C_6) alkil(met)akrilato arba multialkoksilinto alkil(met)akrilato, kur nebūtinai 0-17% pagal svorį yra gauta iš (C_1-C_5) alkil(met)akrilatų.

Japonų patente JP 52-018202B yra aprašyti poli(metakrilato) polimerai, kaip priedai į metalo apdirbimo staklių darbinės alyvas, kuriuose yra 92-99% (C_1-C_{18})-alkilmetakrilato ir 1-8% hidroksi(C_2-C_3)alkilmetakrilato polimerų, kurių vidutiniai aritmetiniai molekuliniai svoriai (M_n) yra 20000-60000. Nustatyta, kad šie polimeriniai priedai yra netinkami kaip priedai variklių alyvoms.

Nei viename iš paminėtų aprašymų nederinamas dispersiškumas bei suderinamumas su fluoropolimero hermetizuojančiomis medžiagomis su gera žemos temperatūros eksploatacija. Toks savybių suderinamumas realizuojamas šiame išradime.

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

(a) nuo apytikriai 70 iki apytikriai 90 svorio procentų vieno ar daugiau pirmo monomero, atrinkto iš (C_1-C_{24})-alkilmetakrilatų ir (C_1-C_{24})alkilakrilatų, kur pirmas monomeras(ai) turi mažiau, negu apytikriai 10 svorio procentų (C_1-C_3)alkilmetakrilato ar (C_1-C_3)alkilakrilato, ir

(b) nuo 10 iki apytikriai 30 svorio procentų vieno ar daugiau antro monomero, atrinkto iš hidroksi(C_2-C_6)-alkilmetakrilatų ir hidroksi(C_2-C_6)alkilakrilatų, kur anglies atomų skaičius alkilo grupėse vidutiniškai yra nuo apytikriai 8 iki apytikriai 14, ir polimero svorinis

vidutinis molekulinis svoris yra nuo apytikriai 20000 iki apytikriai 200000.

Šie polimerai yra naudingi priedai į tepalines alyvas, jie suteikia gerą dispersiškumą ir eksploatacijos žemoje temperatūroje savybes, nėra žalingo poveikio į fluoropolimero hermetizuojančias medžiagas ir tarpines. Naudojant tepalinėse alyvose, nauji polimerai paprastai ištirpinami arba disperguojami išvalytoje mineralinėje tepalinėje alyvoje ir po to įterpiami į mineralinę ar sintetinę bazinę alyvą.

Kiekvienas iš monomerų, naudojamų šiame išradime, gali būti vienas monomeras ar mišinys, turintis skirtingą anglies atomų skaičių alkilo dalyje. Alkilo dalys tiek (a) metakrilato ir akrilato monomerų, tiek (b) hidroksialkilmetakrilato ir hidroksialkilakrilato monomerų yra svarbus faktorius šio išradimo polimerų eksploatacijos charakteristikoms. Tai reiškia, kad vidutinis skaičius (n) anglis atomų (C_n) akrilato ar metakrilato polimero pagrindinės grandinės šoninės grandinės alkilo ar hidroksialkilo grupėse yra parinktas taip, kad polimerinis priedas būtų tirpus tiek naujoje, tiek naudotoje alyvoje, kur priedas jau funkcionavo kaip nuosėdų dispergentas. Apsilaukus, kai vidutinis (C_n) yra mažiau negu 7, susidare polimerai gali būti blogai tirpūs kai kuriose bazinėse alyvose ir priedai pilnai nefunkcionuos kaip dispergentai. Kai vidutinis C_n yra žymiai didesnis negu apytikriai 16, variklio alyvos mišinyje bus stebimos blogesnės takumo

savybės esant žemai temperatūrai. Žemomis laikomos temperatūros žemesnės negu apytikriai -5°C . Taigi, vidutinis anglies atomų skaičius akrilato ar metakrilatomonomerų, naudojamų polimerinių priedų gamybai, alkilo grupėje yra nuo apytikriai 8 iki apytikriai 14, geriau nuo apytikriai 9 iki apytikriai 12. Tuo atveju, kai visi monomerai yra akrilatai arba beveik visi akrilatai, vidutinis anglies atomų skaičius polimero šoninės grandinės alkilo grupėse šiek tiek svyruos ir vidutinis anglies atomų skaičius bus toks, kuris derinsis prie metakrilato grandinės polimero tirpumo parametrų. Tokie tirpumo parametrai specialistams yra žinomi ir suprantami.

Geriau, kai monomeras(ai) (a) yra atrinktas (i) iš $(\text{C}_1-\text{C}_{20})$ alkilmetakrilatų ir $(\text{C}_1-\text{C}_{20})$ alkilakrilatų, o monomeras(ai) (b) yra atrinktas (i) iš hidroksi (C_2-C_6) -alkilmetakrilatų ir hidroksi (C_2-C_6) alkilakrilatų. Alkilo dalis abiejuose monomeruose gali būti linijinė arba šakota. Pirmumą turi alkilmetakrilatai ir hidroksialkilmetakrilatai.

Norint turėti subalansuotas eksploatacijos charakteristikas, siejamas su geru dispersiškumu ir eksploatacija žemoje temperatūroje, pirmumą turi alkilmetakrilatų ir alkilakrilatų mišiniai. Todėl vienu iš išradimo atvejų, monomere(uose) (a) pagrindinai yra (i) 0 iki apytikriai 20% alkilmetakrilato arba alkilakrilato, kur alkilo grupėje yra nuo 1 iki 6 anglies atomų arba jų mišinys, kur monomere(uose) yra mažiau negu apytikriai 10% (C_1-C_3) alkilmetakrilato arba (C_1-C_3) alkilakrilato, (ii) nuo

apytikriai 20% iki apytikriai 90% alkilmetakrilato arba alkilakrilato, kur alkilo grupėje yra nuo 7 iki 15 anglies atomų arba jų mišinys, ir (iii) 0 iki apytikriai 40% alkilmetakrilato arba alkilakrilato, kur alkilo grupėje yra nuo 16 iki 24 anglies atomų, arba jų mišinys, o monomere(uose) (b) yra 10 iki apytikriai 30% hidroksialkilmetakrilato arba hidroksialkilakrilato, kur alkilo grupėje yra nuo 2 iki 6 anglies atomų ir pakeista viena ar daugiau hidroksilo grupių, arba jų mišinys. Visur yra svorio procentai, pagrįsti suminiu polimero svoriu ir suma (i), (ii), (iii) ir (b) lygi 100% polimero svorio. Polimere kiekis (i) geriau yra nuo 0 iki apytikriai 5% ir dar geriau 0% ; kiekis (ii) geriau nuo apytikriai 35 iki apytikriai 70% ir dar geriau nuo apytikriai 50 iki apytikriai 60% ; kiekis (iii) geriau nuo apytikriai 20 iki apytikriai 35% ir dar geriau nuo apytikriai 20 iki apytikriai 30% ; o kiekis (b) geriau nuo 10 iki apytikriai 20% ir dar geriau nuo apytikriai 15 iki apytikriai 20% .

Polimere gali būti, remiantis bendru monomerų (a) ir (b) svoriu, nuo 0 iki apytikriai 30 svorio procentų ($C_{16}-C_{24}$) alkilmetakrilatų, ($C_{16}-C_{24}$) alkilakrilatų arba jų mišinio. Geriau, kai polimere yra, remiantis bendru monomerų (a) ir (b) svoriu, nuo apytikriai 10 iki apytikriai 30 svorio procentų ($C_{16}-C_{20}$) alkilmetakrilatų, ($C_{16}-C_{20}$) alkilakrilatų arba jų mišinio.

atomų, yra vadinami "low-cut" (žemai verdantis) alkilmetakrilatu ar alkilakrilatu, tai metilmetakrilatas (MA), metil- ir etilakrilatas, propilmetakrilatas, butilmetakrilatas (BMA) ir akrilatas (BA), izobutilmetakrilatas (IBMA), heksil- ir cikloheksilmetakrilatas, cikloheksilakrilatas ir jų kombinacijos. Pirmumą tarp "low-cut" alkilmetakrilatų turi metilmetakrilatas, butilmetakrilatas ir izobutilmetakrilatas; pirmumą turi (C₄-C₆)alkilmetakrilatai, tokie kaip butilmetakrilatas ir izobutilmetakrilatas.

Norint pasiekti suderinamumą polimero tirpumo, dispersiškumo ir žematemperatūrinių savybių (tokių kaip stingimo temperatūra ir šalto variklio užvedimo eksploatacija) šio išradimo polimerams, lygiai "low-cut" (C₁-C₃)alkil(met)akrilatų, tokių kaip metilmetakrilatas, gali būti nuo nulio iki apytikriai 10%, geriau nuo apytikriai nulio iki apytikriai 5% polimero svorio. Polimero tirpumas yra savybė, kai labiau hidrofiliniai ar poliariniai monomerai, tokie kaip šie, turintys mažą anglies kiekį (C₁-C₃) alkilo dalyje, duoda polimerą, kuris yra mažiau tirpus bazinėse alyvose, negu polimerai iš labiau hidrofobinių monomerų, tokių kaip šie, turintys didelį anglies kiekį (C₄ ar daugiau) alkilo grandinėje. Todėl, jei daugiau negu apytikriai 10% metilmetakrilato yra įvesta į kokį nors polimerą, priklausomai nuo lygio kitų naudotų poliarinių monomerų, pvz. hidroksialkilmetakrilato, tirpumas kai kuriose bazinėse alyvose gali būti nepakankamas

priedui, kad jis pilnai funkcionuotų kaip bepeleninis dispergentas. Iš kitos pusės, jei naudojami "low-cut" (C_4 - C_6) alkilmetakrilatai, t.y. tokie kaip butil- ar izobutilmetakrilatas, tada gali būti naudojama nulis iki apytikriai 20% pagal svorį, geriau nulis iki apytikriai 10%, šių monomerų, kad suteikti aukščiau minėtų savybių optimalų balansą, įskaitant tirpumą bazinėse alyvose.

Monomero (a) pavyzdžiai, alkilmetakrilatai ir/arba alkilakrilatai, kur alkilo grupėje yra 7 iki 15 anglies atomų, taip pat vadinami "mid-cut" (turintys vidutinį virimo tašką) alkilmetakrilatais ar alkilakrilatais, yra 2-etilheksilakrilatas (EHA), 2-etilheksilmetakrilatas, oktilmetakrilatas, decilmetakrilatas, izodecilmetakrilatas (IDMA), pagrindinai šakotų (C_{10}) alkilizomerų mišinys), undecilmetakrilatas, dodecilmetakrilatas (taip pat žinomas kaip laurilmetakrilatas), tridecilmetakrilatas, tetradecilmetakrilatas (taip pat žinomas kaip miristilmetakrilatas), pentadecilmetakrilatas ir jų kombinacijos. Taip pat yra naudojami: dodecil-pentadecilmetakrilatas (DPMA), dodecil-, tridecil-, tetradecil- ir pentadecilmetakrilatų linijinių ir šakotų izomerų mišinys; laurilmiristilmetakrilatas (LMA), dodecil- ir tetradecilmetakrilatų mišinys. Tarp "mid-cut" alkilmetakrilatų pirmumą turi lauril-miristilmetakrilatas ir izodecilmetakrilatas.

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

atomų, taip pat vadinami "high-cut" (aukštai verdantys) alkilmetakrilatai ar alkilakrilatai, yra heksadecilmetakrilatas, heptadecilmetakrilatas, oktaadecilmetakrilatas, nonadecilmetakrilatas, kozilmetakrilatas, eikozilmetakrilatas ir jų mišinys. Taip pat naudojami yra: cetil-eikozilmetakrilatas (CEMA), heksadecil-, oktaadecil-, kozil- ir eikozilmetakrilatų mišinys; cetil-stearilmetakrilatas (SMA), heksadecil- ir oktaadecilmetakrilatų mišinys. Tarp "high-cut" alkilmetakrilatų pirmumą turi cetil-eikozilmetakrilatas ir cetil-stearilmetakrilatas.

Aukščiau aprašyti "mid-cut" ir "high-cut" alkilmetakrilato ir alkilakrilato monomerai dažniausiai yra gaminami naudojant standartinius esterifikacijos būdus, techninio švarumo ilgą grandinę turinčius alifatinius alkoholius; šie komerciškai gaunami alkoholiai yra mišiniai alkoholių, besiskiriančių grandinės ilgiu ir turinčių tarp 10 ir 15 ar 16 ir 20 anglies atomų alkilo grupėje. Todėl, atsižvelgiant į šio išradimo tikslus, alkilmetakrilatu vadinamas ne tik produktas, kuriame yra ne tik konkretus alkilmetakrilatas, bet ir alkilmetakrilatų mišiniai, kuriuose dominuoja metakrilatas, kurio vardu pavadintas produktas. Naudojant minėtus komerciškai gaunamus alkoholius akrilato ar metakrilato esterių gamybai, susidaro aukščiau aprašyti LMA, DPMA, SMA ir CEMA monomerų mišiniai.

Monomero (b) pavyzdžiai yra tie alkilmetakrilato ir alkilakrilato monomerai, kur alkilo radikale yra viena ar

daugiau hidroksilo grupių, ypač tie, kur hidroksilo grupė yra alkilo radikalo β -padėtyje (2-padėtyje). Pirmenybę turi hidroksialkilmetakrilato ir akrilato monomerai, kur pakeista alkilo grupė yra šakotas ar nešakotas (C_2-C_6)alkilas. Iš hidroksialkilmetakrilato ir akrilato monomerų, tinkamų šio išradimo tikslams, yra 2-hidroksietilmetakrilatas (HEMA), 2-hidroksietilakrilatas, 2-hidroksipropilmetakrilatas, 1-metil-2-hidroksietilmetakrilatas, 2-hidroksipropilakrilatas, 1-metil-2-hidroksietilakrilatas, 2-hidroksibutilmetakrilatas ir 2-hidroksibutilakrilatas. Iš hidroksialkilmetakrilato ir akrilato monomerų tinkamesni yra HEMA, 1-metil-2-hidroksietilmetakrilatas ir 2-hidroksipropilmetakrilatas. Mišinys dviejų pastarųjų monomerų paprastai yra pateikiamas kaip "hidroksipropilmetakrilatas" arba HPMa, kuris yra tinkamesnis hidroksialkilmetakrilatas, negu kiekvienas iš HPMa komponentų.

Pirmenybę turi tie polimerai, kur (a) monomere yra monomerai, kur (i) atrinktas iš vieno ar daugiau metakrilato, butilmetakrilato ir izobutilmetakrilato, (ii) yra atrinktas iš vieno ar daugiau 2-etilheksilmetakrilato, izodecilmetakrilato, dodecil-pentadecilmetakrilato ir lauril-miristilmetakrilato, (iii) yra 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-hidroksietil-

akrilato, 2-hidroksibutilmetakrilato ir 2-hidroksibutilakrilato.

Pirmumą turi polimeras, kuriame yra apytikriai 50 iki apytikriai 60% lauril-miristilmetakrilato, apytikriai 20 iki apytikriai 30% cetil-eikozilmetakrilato ir 10 iki apytikriai 20%, geriau apytikriai 15 iki apytikriai 20% monomero (b), kuris geriau yra mišinys 2-hidroksipropilmetakrilato ir 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato.

Kitas pirmenybę turintis polimeras yra toks, kuriame yra apytikriai 80 iki apytikriai 90% monomero (a), kuris yra alkilmetakrilatas ar alkilakrilatas, kurio alkilo grupė turi nuo 10 iki 14 anglies atomų, arba jų mišinys ir 10 iki apytikriai 20% pagal svorį monomero (b), kuris yra hidroksi(C₂-C₃)alkilmetakrilatas ar akrilatas arba jų mišinys.

Kitas pirmenybę turintis polimeras yra toks, kuriame yra apytikriai 80 iki apytikriai 90% monomero (a), kuris yra lauril-miristilmetakrilatas ir 10 iki apytikriai 20% monomero (b), kuris yra mišinys 2-hidroksipropilmetakrilato ir 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato.

Išskyrus vidutinį anglies atomų (C_n) skaičių (n) akrilato ar metakrilato grandinės polimero šoninėje grandinėje, alkilo ir hidroksilo grupėse, svarbus faktorius šio išradimo polimerų eksploatacijos charakteristikoms yra metakrilato ir akrilato monomerų alkilo dalies prigimtis. Pavyzdžiui, mišinys (C₁-C₆)alkilmetakrilatų ir/arba

akrilatų, (C₇-C₁₅)alkilmetakrilatų ir/arba akrilatų ir (C₁₆-C₂₄)alkilmetakrilatų ir/arba akrilatų gali būti kopolimerizuotas su hidroksialkil(met)akrilatu taip, kad polimero šoninėse alkilo grandinėse vidutinis anglies atomų skaičius būtų apytikriai 10. Šiuo atveju yra geras subalansavimas polimero priedo tirpumo charakteristikų tiek naujoje, tiek naudotoje alyvoje, kur priedas jau funkcionavo kaip nuosėdų dispergentas. Be to, (C₁₆-C₂₄)-alkil(met)akrilato dalis polimere yra parafininė ir reaguos su bazinės alyvos parafininiais komponentais; tai gali sąlygoti pagerintas žematemperatūrinio takumo savybes, tokias kaip stingimo temperatūra. Iš kitos pusės, jei vienas (C₁₁) ar (C₁₃)alkil(met)akrilato monomeras yra kopolimerizuotas su hidroksialkil(met)akrilatu suteikiant šoninėms alkilo grandinėms vidutinį anglies atomų skaičių apytikriai 10, susidaręs polimerinis priedas turėtų turėti pakankamą tirpumą alyvoje, bet mažą sąveiką su parafinais ir žymiai neįtakotų žematemperatūrinių takumo savybių, net jeigu C_n reikšmės panašios abiems polimerų tipams.

Todėl, norint gauti geras eksploatacijos žemoje temperatūroje savybes, išlaikant subalansuotą tirpumą naujoje ir naudotoje alyvoje, teikiama pirmenybė, kai monomero (a) dalyje yra nuo 0 iki apytikriai 30, geriau nuo apytikriai 10 iki apytikriai 30 svorio procentų (C₁₆-C₂₄)alkilmetakrilatų ir/arba (C₁₆-C₂₄)alkilakrilatų, geriau kai alkilo dalis yra C₁₆ iki C₂₀. Kadangi "high-cut" alkilmetakrilatas ir akrilatai turi parafininių savybių, jie

veikia kaip stingimo taško mažintojai, keisdami bazinėje alyvoje parafino struktūrą ir morfologiją, esant žemai temperatūrai. Naudojamas "high-cut" alkilmetakrilato ar akrilato kiekis ypač priklauso nuo pasirinkto "high-cut" alkilmetakrilato ar akrilato, bazinės alyvos savybių ir norimų žematemperatūrinių savybių. Aplamai, kuo didesnis anglių skaičius alkilo dalyje, tuo daugiau parafininių savybių turi monomerai ir mažiau tokių monomerų sunaudojama. Kadangi šie "high-cut" alkil(met)akrilatai yra panašūs į parafinus, gali perdaug stingdyti bazinę alyvą, netenkant takumo žemoje temperatūroje.

Optimizacija santykio alkilmetakrilatų "high-, mid- ir low-cut" priklauso nuo derinyje naudojamų bazinių alyvų ir norimo eksploatacijos lygio. Subalansuotame derinyje alkilinių anglių kiekis (C_n) bus nuo apytikriai 9 iki apytikriai 12.

Apskritai šiame išradime aprašomų polimerinių tepalinės alyvos priedų svoriniai vidutiniai molekuliniai svoriai (M_w) yra nuo apytikriai 20000 iki apytikriai 200000, pavyzdžiui, didesni, negu 20000 ir iki 200000 (nustatyta gelinės chromatografijos (GPC) būdu, naudojant poli(alkilmetakrilato) standartus. M_w lygi diktuoja galutinis pritaikymas. Vienu iš šio išradimo atvejų polimero M_w buvo nuo apytikriai 20000 iki apytikriai 100000, pavyzdžiui, didesnis negu 20000 ir iki 100000; šie polimerai yra ypač naudingi kaip bepeleniniai dispergentiniai priedai šlyčiai patvariems hidrauliniams skysčiams. Kitu išradimo atveju

polimero M_w buvo didesnis negu 100000 iki apytikriai 200000; šie polimerai yra ypač naudingi bepeleniniai dispergentai rankena užvedamų (crankcase) variklių alyvoms ir automatinės transmisijos skysčiams. Šio išradimo polimerai, kurių M_w žymiai didesnis, negu apytikriai 200000, turėtų turėti prastesnę šlyties stabilumą, negu polimerai su žemesniu M_w . Jeigu naudojami dideli kiekiai aukšto molekulinio svorio priedų, norint patenkinti mažų variklių dispersiškumo reikalavimus, jie gali suteikti per daug tirštumo derinių alyvoms, be to, dar sąlygoti prastą šlyties stabilumą.

Suprantama, kad molekuliniai svoriai, nurodomi šiame aprašyme, priklauso nuo būdų, kuriais jie buvo nustatyti. Pavyzdžiui, molekuliniai svoriai, nustatyti pasiskirstomosios chromatografijos būdu (GPC) ir apskaičiuoti kitais būdais, gali turėti skirtingas reikšmes. Pats molekulinis svoris nėra tikslas, svarbu polimerinio priedo charakteristikų ir eksploatacijos įvaldymas (dispersiškumo ir takumo vartojimo sąlygomis).

Šlyties stabilumo indeksas (SSI) gali tiesiogiai koreliuotis su polimero molekulinio svoriu ir yra klampumo, sąlygoto polimerinio priedo, procentinio sumažėjimo dėl šlyties matas, gali būti nustatytas ultragarso pagalba matuojant šlyties stabilumą pagal ASTM D-2603-91 (paskelbta Amerikos testų ir medžiagų draugijos - American Society for Testing and Materials), kai šlyties laikas nuo 3 iki 12,5 minučių. Apskritai didesnio molekulinio svorio polimerų molekulinis svoris santykinai sumažėja, kai tie polimerai

patenka į didelės šlyties sąlygas ir todėl tie didesnio molekulinio svorio polimerai turi didžiausias SSI reikšmes. SSI ribos (pagal ASTM D-2603-91, matuota 12,5 minutės) tepalinėms alyvoms, turinčioms šio išradimo polimerus, yra nuo nulio iki apytikriai 25%; tinkamesni polimerai yra tie, kurių SSI yra nuo apytikriai 15 iki apytikriai 25%. Norint nustatyti individualių polimerų priedų šlyties stabilumą, SSI matavimai buvo atlikti su tepalinių alyvų deriniais, iš esmės neturinčiais kitų polimerinių priedų, t.y. nesant klampumo indekso gerintojų ar į juos panašių medžiagų. Norimą SSI galima pasiekti keičiant polimerizacijos reakcijos sąlygas, pavyzdžiui, grandinės augimo agento kiekį.

Šio išradimo polimerai gali būti pagaminti sumaišant monomerus (a) ir (b) esant polimerizacijos iniciatoriui, skiedikliui ir nebūtinai grandinės augimo agentui. Reakcija gali vykti maišant inertinėje atmosferoje, esant temperatūrai nuo apytikriai 60 iki 140°C ir dar geriau nuo 115 iki 125°C. Dažniausiai egzoterminė reakcija mišinyje prasideda esant polimerizacijos temperatūrai 115-120°C. Aplanai reakcija vyksta apytikriai nuo 4 iki 10 valandų arba kol pasiekiamas norimas polimerizacijos laipsnis. Kaip teigia specialistai, reakcijos laikas ir temperatūra priklauso nuo iniciatoriaus pasirinkimo ir gali būti keičiama.

Šioje polimerizacijoje naudojami iniciatoriai yra žinomi laisvus radikalus produkuojantys junginiai, tokie

kaip peroksi, hidroperoksi ir azo iniciatoriai, įskaitant acetilperoksida, benzoilperoksida, lauroilperoksida, t-butilperoksiizobutirata, kaproilperoksida, kumeno hidroperoksida, 1,1-di(t-butilperoksi)-3,3,5-trimetilcikloheksana, azobisisobutironitrila ir t-butilperoktaata. Iniciatoriaus koncentracija, priklausomai nuo bendro monomerų svorio, dažniausiai yra tarp 0,025 ir 1% pagal svorį, dar geriau, nuo 0,05 iki 0,25%. Norint kontroliuoti polimero molekulinį svorį, į polimerizacijos reakcijos mišinį gali būti dedami grandinės augimo agentai. Pirmenybė teikiama grandinės augimo agentams alkilmerkaptanams, tokiems kaip lauril (dodecil) merkaptanas, o naudojamo grandinės augimo agento koncentracija (pagal svorį) gali būti nuo apytikriai 0,1 iki apytikriai 2%.

Polimerizacijai ir koncentratų paruošimui tinkami tirpikliai yra aromatiniai angliavandeniliai, būtent benzolas, toluolas, ksilolas ir aromatiniai naftos produktai, chlorinti angliavandeniliai, tokie kaip dichlorešanas, esteriai, tokie kaip etilpropionatas ar butilacetatas, taip pat naftos alyvos, daržovių aliejai ar sintetiniai tepalai.

Polimero tirpale, susidariusiame po polimerizacijos, polimero dažniausiai yra nuo apytikriai 50 iki 95% pagal svorį. Polimeras gali būti išskirtas ir tiesiogiai naudojamas mineralinėse, augalinėse ar sintetinėse bazinėse alyvose arba polimero ir skiediklio tirpalas gali būti naudojamas koncentruota forma. Kai naudojama koncentruota

forma, bet kokia reikalinga polimero koncentracija gali būti gauta pridedant skiediklio, pavyzdžiui, parafininės bazinės alyvos. Pirmenybė teikiama, kai polimero koncentracija koncentrate yra nuo apytikriai 30 iki 70% pagal svorį. Kai koncentratas yra tiesiogiai sumaišomas su tepaline alyva, pirmenybė, kaip skiedikliui, teikiama bet kokiai mineralinei alyvai, tokiai kaip 100 iki 150 neutraliai alyvai (100N ar 150N alyvai), kuri derinasi su galutine tepaline bazine alyva.

Kai šio išradimo polimero: švaraus polimero arba koncentrato - pridedama į tepalines bazines alyvas, tada geriau, kai galutinė polimero (aktyvaus ingrediento) koncentracija tepalinėje alyvoje, priklausomai nuo specifinių pritaikymo reikalavimų, yra nuo apytikriai 0,5 iki 15% pagal svorį, o dar geriau, nuo apytikriai 1 iki 8%. Bazinės tepalinės alyvos gali būti mineralinių alyvų tipų (parafininės arba nafteninės), daržovių alyvų tipo arba sintetinių tipų (poliolefinų). Kai kuriose tepalinėse alyvose yra stingimo temperatūros mažintojų. Tačiau į mišinius, kuriuose naudojami šio išradimo polimerai, galima nedėti atskirų stingimo temperatūros mažintojų, jeigu polimero kompozicijos dalimi yra cetileikozilmetakrilatas.

Vienu iš pirmenybę turinčių išradimo realizavimo atvejų polimerai yra naudojami kaip bepeleniniai dispergentai, esant koncentracijoms, suteikiančioms pakankamą tepalinės alyvos dispersiškumą. Šiame išradime tepalinės alyvos "pakankamas dispersiškumas" yra apibrėžiamas kaip turintis

Koordinacinės tyrimo tarybos (Coordinating Research Council (CRC Manual No. 12, Sludge Rating Manual, 1976)) vertingumo įvertinimo reikšmės didesnės negu 6,0 ir didesnės negu 8,0, atitinkamai nuosėdoms ant vožtuvo svirties ir vidutinėms nuosėdoms, pamatuotoms po 12 dienų pagal Sekos VE testą, kaip ASTM Tyrimo ataskaitoje Nr. D-2:1002. Geriau, kai CRC vertingumo įvertinimo reikšmės yra atitinkamai didesnės negu 7,0 ir didesnės, negu 9,0, o dar geriau, kai atitinkamai didesnės už 8,0 ir didesnės už 9,2, nuosėdoms ant vožtuvo svirties ir vidutinėms nuosėdoms.

Dar geresnis išradimo įgyvendinimo atvejis, kai šio išradimo polimerai yra naudingi bepeleniniai dispergentai tepalinių alyvų kompozicijose, esant koncentracijoms, suteikiančioms pakankamą dispersiškumą tepalinei alyvai ir įnešančioms mažiau, negu 50% viso tepalinės alyvos kompozicijos klampumo. Geriau, kai polimerų šlyties stabilumas yra apibrėžiamas šlyties stabilumo indekso reikšmėmis (SSI), mažesnėmis, negu 25%. Šiame išradime polimerų "šlyties stabilumas" yra apibrėžtas, matuojant tepalinės alyvos kompozicijose, būtinai be kito polimero priedų pagal ASTM D-2603-91, kur SSI reikšmė (12,5 minutės) yra mažiau, negu apytikriai 25%.

Kitu išradimo įgyvendinimo atveju polimerai, kurių M_w yra didesnis, negu 100000 iki apytikriai 200000 yra naudingi kaip bepeleniniai dispergentai, esant koncentracijoms, suteikiančioms pakankamą dispersiškumą tepalinės alyvos kompozicijoms, kai polimero koncentracija tepalinės alyvos

kompozicijoje yra nuo apytikriai 0,5 iki apytikriai 4% pagal svorį.

Pirmenybė teikiama tepalinės alyvos ir koncentrato kompozicijoms, turinčioms šio išradimo polimerus, tokioms, kuriose polimerai naudojami kaip bepeleniniai dispergentai, esant koncentracijoms, suteikiančioms tepalinės alyvos kompozicijai pakankamą dispersiškumą. Kitu pirmenybę turinčiu atveju tepalinės alyvos ir koncentrato kompozicijos, turinčios šio išradimo polimerus, yra tokios, kuriose polimerai naudojami kaip bepeleniniai dispergentai, esant koncentracijoms, suteikiančioms tepalinės alyvos kompozicijai pakankamą dispersiškumą ir kai polimerai įneša mažiau, negu apytikriai 50% viso tepalinės alyvos klampumo. Geriau, kai naudojamų polimerų šlyties stabilumas išreikštas šlyties stabilumo indekso reikšmėmis (SSI) mažesnėmis, negu apytikriai 25%, nustatant (per 12,5 minučių) pagal ASTM D-2603-91.

Dar kitu šio išradimo įgyvendinimo atveju tepalinės alyvos ir koncentrato kompozicijos, turinčios šio išradimo polimerus, kurių M_w yra didesni, negu 100000 iki apytikriai 200000, yra tokios, kur polimerai naudojami, esant koncentracijoms, suteikiančioms tepalinės alyvos kompozicijai pakankamą dispersiškumą ir kai polimerai įneša mažiau, negu apytikriai 50% viso tepalinės alyvos kompozicijos, į kurią buvo pridėta polimerų, klampumo. Šiuo atveju geriau, kai tepalinės alyvos kompozicijos turi nuo apytikriai 0,5 iki apytikriai 4 svorio procentų polimero.

Šio išradimo bepeleniniai dispergentai gali būti naudojami kaip priedai daugeliui tepalinių alyvų mišinių, būtent: universaliems ir specialiems (monograde) keleivinių mašinų variklių tepalams ir didelio galingumo dizeliniams varikliams, automatinės transmisijos skysčiams, dviejų taktų variklių tepalams, jėgos transmisijos skysčiams, geležinkelyje naudojamų variklių tepalams, hidrauliniams skysčiams ir cirkuliuojantiems tepalams, natūraliems dujinių variklių tepalams, laivų variklių tepalams, universaliems traktorių skysčiams, automobilių pavarų tepalams, pramoninių perdavimo mechanizmų tepalams, stūmoklių aviaciniuose varikliuose tepalams, turbininių aviacinių variklių tepalams ir kitiems.

Sekantys pavyzdžiai yra skirti iliustruoti realų šio išradimo įgyvendinimą. Visi santykiai ir procentai yra svorio santykiai ir svorio procentai, nebent nurodyta kitaip. Visi reagentai yra geros komercinės kokybės, jeigu kitaip nenurodyta. Informacija apie šiame išradime gaunamų polimerų sintezę yra 1-7 pavyzdžiuose, o 8-11 pavyzdžiuose yra duomenys apie alyvos mišinių, į kuriuos įeina šio išradimo polimerai, eksploataciją.

Šio išradimo polimerai buvo įvertinti naudojant daugybę įvairių eksploatacijos testų, paprastai naudojamų tepalinėms alyvoms; tai yra aptarta vėliau. Šiems įvertinimams polimerai buvo sumaišyti su (1) bazine alyva, (2) kontroliniu kiekiu nedisperguojančio klampumo indekso (VI) gerintojo ir (3) dispergento-inhibitoriaus (DI) paketu kitų

priedų, norint priartėti prie komercinių tepalinių alyvų mišinių. Šiuose įvertinimuose nedispersguojantis VI gerintojas naudotas įvertinti, kaip sumažėja dispersijos indėliai dėl kitų šaltinių, negu polimerai. Komerciniai DI paketai dažniausiai turi susidėvėjimą mažinantį ar antioksidantinį komponentą, būtent cinko dialkilditiofosfatą; turintį azotą bepeleninį dispergentą, būtent poliizobuteno pagrindu sukcinimidą; detergentą, būtent metalo fenatą ar sulfonatą; trinties modifikatorių, būtent sieros organinį junginį; ir putojimą mažinantį agentą, būtent silikoninį skystį.

Kadangi komerciniai DI paketai dažniausiai turi bepeleninį dispergentą, šio išradimo tepalinių kompozicijų dispersinių savybių indėliai gali būti sąlygoti šio išradimo polimerinių bepeleninių dispergentų kombinacijos, bepeleninio dispergento, esančio DI pakete ir VI gerintojo (jeigu dispersinio tipo). Tais atvejais, kai DI paketas neturi bepeleninio dispergento ir naudojamas nedispersinis VI gerintojas, beveik visos tepalinės alyvos dispersinės savybės bus sąlygotos šio išradimo polimerų, esant koncentracijoms nuo apytikriai 2 iki apytikriai 15 svorio procentų. Tais atvejais, kai DI paketas turi bepeleninį dispergentą arba VI dispersijos gerintoją, norint suteikti pakankamą dispersiškumą tepalinės alyvos mišiniui naudojamų šio išradimo polimerų koncentracijos yra nuo apytikriai 0,5 iki apytikriai 5% pagal svorį.

Bazinė alyva, VI gerintojas ir DI paketas kartu su šio išradimo bepeleniniais polimeriniais dispergentais kiekvienas įneša indėlį į individualaus tepalinės alyvos mišinio klampumą. Dažniausiai bazinė alyva, VI gerintojas ir DI paketas įneša nuo apytikriai 50 iki apytikriai 90% viso klampumo, likęs klampumas sąlygotas polimerinio bepeleninio dispergento. Kai polimero M_w yra nuo apytikriai 100000 iki apytikriai 200000, gali būti naudojamos santykinai žemos polimero koncentracijos (nuo apytikriai 0,5 iki apytikriai 4% pagal svorį), norint suteikti pakankamas dispersiškumo savybes, neviršijant individualaus tepalinės alyvos mišinio bendrų klampumo apribojimų. Pavyzdžiui, SAE 5W-30 tepalinė alyva galėtų turėti bendrą klampumą $10,5 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (10,5 centistoksų) (100°C) ir SAE 15W-40 alyva galėtų turėti klampumą $14,5 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (14,5 centistoksų) (100°C). Kai polimero M_w yra nuo apytikriai 20000 iki apytikriai 100000, pvz. didesnis negu 20000 ir iki 100000, norint suteikti pakankamas dispersiškumo savybes, neviršijant tepalinės alyvos mišinio klampumo ribojimų, gali būti naudojamos didesnės polimero koncentracijos (nuo apytikriai 2 iki apytikriai 15% pagal svorį).

Šio išradimo bepeleninių dispergentų eksploatacijos charakteristikos buvo palygintos su komercinių azotaturinčių dispergentų charakteristikomis, atliekant bandymus kaip Sekos VE teste, kuris matuoja priedų nuosėdų dispersines charakteristikas, esant žemai ir vidutinei temperatūrai ir sąlygoms, aprašytoms ASTM tyrimo ataskaitoje

Nr. D-2:1002. Variklio dalys buvo įvertintos po 12 dienų (jei kitaip nenurodyta), o švarumas buvo nustatytas pagal CRC vertinimo sistemą, kur reikšmė 10,0 reiškia švariausią variklį.

Šio išradimo kompozicijos taip pat buvo tikrintos pagal suderinamumo su fluoroangliavandeniliniaais polimerais testą, ypač su Viton fluoroelastomerais. Šis testas (Variklio hermetizuojančių medžiagų suderinamumo testas, 9-as pavyzdys) buvo panaudotas įvertinti šio išradimo tepalinės alyvos priedų suderinamumo su medžiagomis, naudojamomis variklio hermetizavimui, tarpikliams ir t.t., lygiui. Pagal šį testą hermetizuojančios medžiagos arba tarpiklių medžiagos įmerkiamos į skysčius, kuriuose yra galimi tepalinės alyvos priedo pavyzdžiai, ir laikoma 7 dienas. Po to nustatomos pailgėjimo charakteristikos (procentinis pailgėjimas iki nutrūkimo arba % ELB). Jei %ELB pasikeitimas yra nuo 0 iki -5%, sakoma, kad sąlygos neutralios, t.y. suderinama su variklio hermetizuojančiomis medžiagomis.

Šio išradimo kompozicijos buvo tikrinamos, naudojant testą, skirtą matuoti klampumo pasikeitimui žemoje temperatūroje ir esant dideliai šlyčiai, t.y. CCS testą. Šiomis aplinkybėmis, alyvos klampumas turėtų būti pakankamai žemas, kad gerai pradėtų veikti variklis ir kad būtų suteptos visos variklio dalys.

Šalto užvedimo simulatoriaus testas (CCS) (Cold-Cranking Simulator test) (10-as pavyzdys) nustato efektyvinį

variklio alyvų klampumą, esant tokioms sąlygoms, kai variklio alkūninio veleno išukimas ir užvedimas yra sunkiausi. Testo metodika aprašyta ASTM D-5293-92. Pavyzdžiui, SAE 5W-30 lygio alyvai CCS klampumas pagal specifikaciją yra mažesnis, negu 3,5 Pa s (35 puazai), prie -25°C, kaip ir reikalaujama SAE (Society of Automotive Engineers - Automobilių inžinierių draugija) J 300 Variklio alyvos klampumo specifikacijoje. Kai kurie bepeleniniai dispergentai, kurių pagrindas yra azotą-turintys priedai, tokie kaip poliizobuteno-sukcinimido tipo, nepatenkina CCS testo reikalavimų, kai naudojami dideli kiekiai, reikalingi mažiems varikliams; taip pat neatitinka Variklio Hermetizuojančių medžiagų suderinamumo testo (infra) reikalavimų.

Kadangi šio išradimo priedai sąlygoja žemus CCS klampumus (10-as pavyzdys), todėl gali būti naudojamos didesnę klampumą turinčių bazinių alyvų aukštesnės koncentracijos. Didesnio klampumo bazinės alyvos yra pigesnės, lyginant su lengvesnėmis bazinėmis alyvomis, tačiau iki šio laiko negalėjo būti plačiai naudojamos kartu su ankstesniais žinomais bepeleniniais dispergentais. Taigi, naudojant šio išradimo polimerus, galima intensyviau naudoti sunkesnes bazines alyvas alyvų (tepalo) mišiniuose; dėl to sumažėja kainos, sumažėja alyvos sunaudojimas; taip pat švaresni varikliai, nes sunkesnės bazinės alyvos yra mažiau lakios, negu lengvesnės, ir ant stūmoklio susidaro

mažiau nuosėdų, esant aukštesnėms temperatūroms, ypač dizeliniuose varikliuose.

Alyvos mišinio stingimo temperatūra yra rodiklis to mišinio santykinio sugebėjimo išlikti takiu prie žemų temperatūrų, ir dar, tai yra temperatūra, kuriai esant alyva jau nėra taki. Šio išradimo polimerų savybės, mažinančios stingimo temperatūrą, aptariamos 11-ame pavyzdyje.

1 PAVYZDYS

Paruoštas monomerų mišinys, kuriame buvo 30,0 dalių cetileikozilmetakrilato (100% pagrindinės medžiagos, 95% švarumas), 50,0 dalių lauril-miristilmetakrilato (100% pagrindinės medžiagos, 98% švarumas), 20,0 dalių hidroksi-propilmetakrilato, 1,90 dalys dodecilmerkaptano, 0,29 dalys t-butilperoktaato (t-butilperoksi-2-etilheksanoato) ir 10,0 dalių parafininės bazinės alyvos (100 N alyvos). Dalis šio mišinio (30%) patalpinta į azotu užpildytą indą, kuriame buvo termometras ir termoreguliatorius temperatūros kontroliavimui, grįžtamas vandens šaldytuvas su azoto išleidimo čiaupu, maišiklis, azoto įleidimo čiaupas ir papildomas piltuvas monomero pridėjimui reguliuoti. Indo turinys kaitintas iki 105°C ir egzoterminė reakcija kontroliuota palaikant temperatūrą žemiau 120°C; jeigu egzoterminė reakcija neprasideda po 5 minučių prie 105°C, vonia buvo pamažu kaitinama iki 115-120°C, iki egzoterminės reakcijos pradžios. Kai egzoterminės reakcijos metu temperatūra pasiekė 115°C, buvo sudėta likusi monomerinio

mišinio dalis, tolygiai 60 minučių bėgyje, šaldant ir palaikant reakcijos mišinio temperatūrą žemiau 125°C. Reakcijos mišinio temperatūra 115-120°C buvo palaikoma dar 30 minučių. Po to į indą sudėtas iniciatorius, 0,20 dalys t-butilperoktaato 8,4 dalyse 100 N alyvos, per 30 minučių, esant 115-120°C. Po to reakcijos mišinys laikytas toje pačioje temperatūroje dar 30 minučių. Monomero konversija buvo 98,1%; norint, kad reakcijos mišinyje galutinis kieto polimero kiekis būtų 43,5% ir klampumas $79 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (79 centistokasai) [prie 98,9°C (210°F)] ir SSI (12,5 minutės) 1,4, supilta apytikriai 105 dalys 100 N alyvos. Šio polimero apskaičiuota C_n reikšmė (pagrįsta moliarine kompozicija) yra 10,4.

1A PAVYZDYS

Paruoštas monomerų mišinys, kuriame buvo 15,0 dalių cetileikozilmetakrilato (100% pagrindinės medžiagos, 95% švarumas), 65,0 dalių lauril-miristilmetakrilato (100% pagrindinės medžiagos, 98% švarumas), 20,0 dalių hidroksi-propilmetakrilato, 0,45 dalys dodecilmerkaptano, 0,29 dalys t-butilperoktaato (t-butilperoksi-2-etilheksanoato) ir 10,0 dalių parafininės bazinės alyvos (100 N alyvos). Dalis šio mišinio (30%) patalpinta į azotu užpildytą indą, kuriame buvo termometras ir termoreguliatorius temperatūros kontroliavimui, grįžtamas vandens šaldytuvas su azoto išleidimo čiaupu, maišiklis, azoto įleidimo čiaupas ir papildomas piltuvas monomero pridėjimui reguliuoti. Indo

turinys kaitintas iki 105°C ir egzoterminė reakcija kontroliuota palaikant temperatūrą žemiau 120°C; jeigu egzoterminė reakcija neprasisidėjo po 5 minučių prie 105°C, vonia buvo pamažu kaitinama iki 115-120°C, iki egzoterminės reakcijos pradžios. Kai egzoterminės reakcijos metu temperatūra pasiekdavo 115°C, buvo sudėta likusi monomerinio mišinio dalis, tolygiai 60 minučių bėgyje, šaldant ir palaikant reakcijos mišinio temperatūrą žemiau 125°C. Reakcijos mišinio temperatūra 115-120°C buvo palaikoma dar 30 minučių. Po to į indą sudėtas iniciatorius, 0,50 dalys t-butilperoktaato 30,0 dalių 100 N alyvos, per 90 minučių, esant 115-120°C. Po to reakcijos mišinys laikytas toje pačioje temperatūroje dar 30 minučių. Monomero konversija buvo 97,1%; norint, kad reakcijos mišinyje galutinis kieto polimero kiekis būtų 48,9% ir klampumas $1,114 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (1,114 centistoksai) [prie 98,9°C (210°F)] ir SSI (12,5 minutės) 5,7. Šio polimero apskaičiuota C_n reikšmė yra 10,0.

2 PAVYZDYS

Naudota ta pati metodika, kaip ir 1-ame pavyzdyje, išskyrus tai, kad monomeriniame mišinyje buvo 30 dalių cetil-eikozilmetakrilato, 60 dalių laurilmiristilmetakrilato ir 10 dalių hidroksipropilmetakrilato. Galutinė monomero konversija 96,8%, ir reakcijos mišinyje galutinis polimero kiekis buvo 44,5%, praskiedus 100N alyva, klampumas $55 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (55 centistoksai) [esant 98,9°C (210°F)] ir

SSI (12,5 minutės) apytikriai 0. Apskaičiuota C_n reikšmė šiam polimerui yra 12,0.

3 PAVYZDYS

Naudota ta pati metodika, kaip ir 1-ame pavyzdyje, išskyrus tai, kad monomeriniame mišinyje buvo 30 dalių cetil-eikozilmetakrilato, 65 dalys lauril-miristilmetakrilato, 5 dalys hidroksipropilmetakrilato ir 1,75 dalys dodecilmerkaptano. Be to, praskiedus su 100 N alyva, reakcijos mišinys laikytas 115-120°C 30 minučių. Galutinė monomero konversija 94,6% ir reakcijos mišinyje galutinis polimero kiekis buvo 47,6%, klampumas $59 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (59 centistokasai) [esant 98,9°C (210°F)]. Apskaičiuota C_n reikšmė šiam polimerui yra 12,8.

4 PAVYZDYS

Naudota ta pati metodika, kaip ir 1-ame pavyzdyje, išskyrus tai, kad monomeriniame mišinyje buvo 30 dalių cetil-eikozilmetakrilato, 50 dalių lauril-miristilmetakrilato, 20 dalių hidroksipropilmetakrilato, 0,8 dalys dodecilmerkaptano ir 0,17 dalių 100 N alyvos; be to, 3,05 dalys 100 N alyvos supiltos į reakcijos indą su 30% pradinio monomerinio mišinio prieš pridedant likusį monomero mišinį. Galutinė monomero konversija 95,0%. Apskaičiuotas C_n dydis šiam polimerui yra 10,4.

5 PAVYZDYS

Naudota ta pati metodika, kaip ir 1-ame pavyzdyje, išskyrus tai, kad monomeriniame mišinyje buvo 30 dalių cetil-eikozilmetakrilato, 50 dalių lauril-miristilmetakrilato, 20 dalių hidroksipropilmetakrilato, 0,9 dalys dodecilmerkaptano ir 0,17 dalių 100 N alyvos; be to, 3,05 dalys 100 N alyvos supiltos į reakcijos indą kartu su pradiniu, 30% monomero mišiniu, prieš palaipsniui sudedant likusį monomerinį mišinį. Galutinė monomero konversija 96,7%. Polimero tirpalai, pagaminti 4-ame ir 5-ame pavyzdžiuose sumaišyti ir praskiesti su 100 N alyva taip, kad galutinis polimero kiekis būtų 45%, klampumas $2,29 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (229 centistoksai) [esant $98,9^\circ \text{C}$ (210°F))] ir SSI (12,5 minutės) 5,5. Apskaičiuotas C_n dydis šiam polimerui yra 10,4.

6 PAVYZDYS

Naudota ta pati metodika, kaip ir 1-ame pavyzdyje, išskyrus tai, kad monomeriniame mišinyje buvo 30 dalių cetil-eikozilmetakrilato, 50 dalių lauril-miristilmetakrilato, 20 dalių hidroksipropilmetakrilato ir 0,85 dalys dodecilmerkaptano. Galutinė monomero konversija 95,5% ir reakcijos mišinyje galutinis polimero kiekis buvo 45,7% po praskiedimo su 100 N alyva, klampumas $5,13 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (513 centistoksų) [esant $98,9^\circ \text{C}$ (210°F))] ir SSI (12,5 minutės) 8,4. Apskaičiuota C_n reikšmė šiam polimerui yra 10,4.

7 PAVYZDYS

Paruoštas monomerų mišinys, kuriame buvo 31,5 dalys cetil-eikozilmetakrilato (100% pagrindinės medžiagos, 95% švarumas), 58,0 dalys izodecilmetakrilato (100% pagrindinės medžiagos, 98% švarumas), 10,0 dalių metilmetakrilato ir 10,0 dalių hidroksipropilmetakrilato. Po to monomerų mišinys, 21,9 dalys 100N alyvos ir 0,55 dalys dodecilmerkaptano patalpinta į azotu užpildytą indą, kuriame buvo termometras ir termoregulatorius temperatūros kontroliavimui, grįžtamas vandens šaldytuvas su azoto išleidimo čiaupu, maišiklis, azoto įleidimo čiaupas ir lašinamasis piltuvas. Indo turinys kaitintas iki 110°C ir laikytas toje temperatūroje. Po 30 minučių buvo sudėta pirma iš keturių nesudėtų iniciatoriaus porcijų, dvi pirmosios buvo sudarytos iš 0,012 dalių 1,1-di(t-butilperoksi)-3,3,5-trimetilcikloheksano 0,64 dalyse 100 N alyvos. Praėjus 30 minučių po pirmos porcijos įdėjimo, įdėta antroji, identiška pirmajai. Dar po 30 minučių sudėta trečioji iniciatoriaus porcija, kurioje buvo 0,13 dalių 1,1-di(t-butilperoksi)-3,3,5-trimetilcikloheksano 1,28 dalyse 100 N alyvos. Ir dar po 30 minučių sudėta ketvirtoji nesudėto iniciatoriaus porcija, kuri niekuo nesiskyrė nuo trečiosios. Galutinė monomero konversija buvo 96,1% ir galutinis polimero kiekis buvo 53,5% po praskiedimo su 100 N alyva, klampumas $7,72 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (772 centistokasai) [esant 98,9°C (210°F)] ir SSI

(12,5 minutės) 12,7. Apskaičiuota C_n reikšmė šiam polimerui yra 8,7.

8 PAVYZDYS

Šiame išradime aprašomų pelenų nepaliekančių (bepeleninių) dispersinių priedų eksploatacijos charakteristikos pagal Sekos VE testą (variklio švarumas) pateiktos 1-oje lentelėje. Šioje lentelėje yra nurodyti kiekiai nuosėdų, dengiančių variklio vožtuvų svirtis po 10 dienų (arba 12 dienų, pažymėta * 1 Lentelėje) tarpinio tikrinimo ir vidutinis nuosėdų kiekis po 12 dienų (CRC vertingumo įvertinimas 10,0 reiškia švariausią variklį). Kiekviename testuotame mišinyje, nuo F iki R, buvo 0-6% bepeleninio dispergento (45-50% aktyvaus ingrediento), 10,5% komercinio DI paketo, pritaikyto dispersinio klampumo indekso gerintojui (gaunamo iš Amoco Chemicals kaip Amoco PC-8004), 4,6 komercinio nedispersinio klampumo indekso (VI) gerintojo (Acryloid 702 poli(alkilmetakrilato) tipo, gaunamo iš Rohm and Haas Co.), mišinio likutis (79-84%) sudarytas iš parafininės bazinės alyvos (Exxon 100 N alyvos); be to, visuose mišiniuose buvo 0,01 mažinančio putojimą tirpalo DCF-200 silikoninio skysčio, gaunamo iš Dow Corning Corp. Mišinys S, naudotas DI pakete iš Ethyl Corporation, modifikuotas Hitec 993 (sumažinto peleningumo dispergentas) su likučiu mišinio, kaip buvo anksčiau nurodyta mišiniuose F-R. Kiekvienas iš mišinių nuo F iki R turėjo bazinį kiekį 2,0% bepeleninio dispergento, esančio

naudojamame DI pakete; mišinys S turėjo 1% bepeleninio dispergento iš DI paketo. Testuoto bepeleninio dispergento koncentracija, nurodyta 1 lentelėje, yra priedas prie įneštos iš DI paketo.

Tikrinti šios sudėties bepeleniniai dispersiniai priedai:

- F: poly(65 LMA/30 CEMA/5 HPMa)
- G: poly(9 MMA/53 IDMA)/29 CEMA/9 HPMa)
- H,J,K: poly(60 LMA/30 CEMA/10 HPMa)
- L: poly(50 LMA/30 CEMA/20 HPMa)
- M,N: poly(50 LMA/30 CEMA/20 HPMa)
- S: poly(65 LMA/15 CEMA/20 HPMa)

MA yra metilmetakrilatas ir yra izodecilmetakrilatas. Mišinys Q reiškia naudojimą komercinio turinčio azotą bepeleninio dispersinio priedo (Amoco 9250), o mišinys R buvo kontrolinis pavyzdys, kuriame nebuvo įdėta bepeleninio dispersinio priedo; NA reiškia nematuota.

1 LENTELE

Sekos VE testas (variklio švarumas)

Bepeleninis dispergentas			
Mišinys	% aktyvaus ingrediento	% HPMA priede	Nuosėdos (ant vožtuvo svirties/ vidurkis)
R	0	-	3,9/NA
Q	0,9	0%	9,4/8,6
Q	0,9	0%	9,3/7,8
F	0,9	5%	7,5/NA
G	0,9	9%	4,9/4,3
H	0,9	10%	9,0/7,9
J	1,8	10%	9,4/6,5
K	2,7	10%	9,4/9,1
L	0,9	20%	9,6/8,7
M	1,35	20%	9,3/8,8
N	1,8	20%	9,4/9,2
S	2	20%	8,3*/7,1
S	2,8	20%	9,1*/8,4
S	4	20%	9,3*/9,4

Iš anksčiau pateiktų duomenų matyti, kad padidinus HPMA kiekį mišinyje, tiek ir padidinus HPMA kiekį pačiame

bepeleniniame dispergente ar naudojant didesnį priedo kiekį, pagerėja variklio švarumas. Kadangi bepeleninis dispergento priedas, turintis metilmetakrilato (mišinys G) neveikia taip gerai, kaip be metilmetakrilato, tai parodo vidutinio anglies kiekio polimero šoninėje alkilo grandinėje subalansavimo svarbą, norint pasiekti norimas priedo tirpumo savybes. Šio išradimo bepeleniniai dispersiniai mišiniai (neturintys azoto), kuriuose yra nuo 10 iki 20% HPMa, suteikia viso variklio švarumą panašiu būdu, kaip ir komercinis turintis azotą bepeleninis dispergento mišinys, Q, tačiau turi papildomų pranašumų, kadangi derinasi su Viton fluoropolimerinėmis variklio hermetizuojančiomis medžiagomis; taip pat geriau veikia žemoje temperatūroje, kaip parodyta 10-ame pavyzdyje (mišinys C). Nors mišinys Q užtikrina patenkinamą variklio švarumą, jis nesiderina su fluoropolimerinėmis hermetizuojančiomis medžiagomis; tai parodyta 9-ame pavyzdyje, mišinys B.

9 PAVYZDYS

Šio išradimo kompozicijos buvo tiriamos naudojant suderinamumo testą (Variklio hermetikų suderinamumo testą-Engine Seal Compatibility Test) dėl fluoroangliavandenilinių polimerų, ypač Viton fluoroelastomerų, naudojamų variklių hermetikuose, tarpikliuose. Testas remiasi tuo, kad hermetikų ar tarpiklių medžiagos panardinamos į skysčius, turinčius galimus bepeleninių dispergentų priedus; tai atliekama sąlygomis, panašiomis į apibrėžtas ISO-37-1977(E)

(aprašytoje Tarptautinės standartizacijos organizacijos (ISO/TC45) techninio komiteto), naudojant hantelių ("dumb-bell") pavidalo testo pavyzdį.

Ivertinimas buvo atliktas taip: trys S3A hantelių pavidalo pavyzdžiai, pagaminti iš Viton fluoroelastomero (AK6), laboratoriniame inde buvo panardinti į bandomąjį skystį taip, kad 80 dalių bandomojo skysčio tektų 1 daliai tiriamo pavyzdžio (tūris/tūris). Bandomajame skystyje (Exxon 150 N alyva) buvo 4,5-6,7% (svorio) tiriamos bepeleninės dispersinės kompozicijos (45-50% aktyvaus ingrediento). Indas uždengtas su laikrodžio stikleliu ir panardintas į oru prapučiamą (forced-air) krosnį, palaikant 149-151°C temperatūrą. Tiriami pavyzdžiai buvo laikomi tokiomis sąlygomis 7 dienas, po to išimti, atšaldyti ir švelniai praplauti heksanu, kad būtų pašalintas likęs bandomasis skystis. Tada pavyzdžiai išdžiovinti ore ir nustatyta stiprumo riba (stiprumo riba iki nutrūkimo ar TSB) ir pailgėjimo charakteristikos (% pailgėjimas iki nutrūkimo arba % ELB), naudojant įtempimo deformacijos matavimo būdą @ 14,6 cm (5,75 colio)/per minutę pailgėjimo lygį. Vitono elastomero tiriamųjų pavyzdžių pailgėjimo pokytis arba stiprumo jėga buvo sulyginama su nepaveiktų Vitono elastomerų pailgėjimo ir stiprumo ribos duomenimis, o gauti rezultatai išreikšti procentais:

[%ELB paveikto - %ELB nepaveikto]

----- x 100 = %ELB pokytis

[%ELB nepaveikto]

Panaši išraiška naudojama apsikaičiuoti stiprumo ribai, tempiant iki nutrūkimo (% TSB pokytis). Kuo neigiamesnė ELB pokyčio reikšmė, tuo didesnis bandomojo skysčio agresyvumas Viton elastomero atžvilgiu. Esant aprašomo bandymo sąlygoms, skysčiai, nulėmę originalo (nepaveiktos) % ELB reikšmės sumažėjimą daugiau, negu 45% (išreiškiant kaip % ELB pokytį = - 45%) buvo laikomi labai agresyviais tiriamo pavyzdžio atžvilgiu ir tokiu būdu nesuderinami su Viton elastomero variklio hermetizuojančiomis medžiagomis. %ELB pokyčio reikšmės ir % TSB pokytis nuo nulio iki -5% ir nulio iki apytikriai -15% atitinkamai reiškė neutralias sąlygas ir, tokiu būdu, buvo suderinamos su variklio hermetizuojančiomis medžiagomis. % ELB pokyčio reikšmės ir %TSB pokytis nuo apytikriai -20% ir - 30% atitinkamai, t.y. labiau neigiamos, rodė blogą suderinamumą su hermetizuojančiomis medžiagomis. Procentiniai ELB ir TSB rezultatai žymiai priklauso nuo imersijos testo atlikimo būdo, ypač nuo naudojamos matavimo aparatūros; svarbu palyginti nepaveiktų pavyzdžių rezultatus su nauja imersijos testo pavyzdžių eile.

Aprašomo išradimo bepeleninių dispergentų eksploatacijos charakteristikos pagal variklio hermetizuojančių medžiagų suderinamumo testą (Engine Seal Compatibility Test) ir komercinių, turinčių azotą,

bepeleninių dispergentų charakteristikos pateikiamos 2 lentelėje. Viton elastomero pavyzdžiai buvo panardinti į bandomąją skystį (Exxon alyva), turintį išvardintus priedus. %ELB pokyčio ir %TSB pokyčio reikšmės yra išreikštos kaip vidurkis trijų pavyzdžių, testuotų kiekviename skystyje.

A - palyginamasis: OLOA 1200 (turintis azotą, gaunamas iš Chevron Chemicals)

B - palyginamasis: Amoco 9250 (turintis azotą, gaunamas iš Amoco Chemicals)

C - palyginamasis: Hitec 646 (turintis azotą, gaunamas iš Ethyl Corporation)

Visi aukščiau išvardinti bepeleniniai dispergentai yra komercinių detergentų-inhibitorių paketų (DI) komponentai, paprastai esantys mineralinių alyvų baziniame asortimente.

Kompozicijos D ir E atstovauja polimerinius bepeleninius dispersinius priedus (nurdodytas tipas ir kiekis), aprašomus šiame išradime (CEMA yra cetil-eikozilmetakrilatas, LMA yra laurilmiristilmetakrilatas, HPMA yra hidroksipropilmetakrilatas):

D LMA/CEMA/HPMA(60/30/10)

E LMA/CEMA/HPMA(50/30/20)

2 LENTELE

Variklio hermetizuojančių medžiagų
suderinamumo testas

Bepeleninis dispergentas	Naudojama, %	% TSB pokytis	%ELB pokytis
A	4,5	-53	-43
A	6,7	-53	-44
B	4,5	-59	-49
B	6,7	-63	-55
C	4,5	-53	-42
C	6,7	-52	-42
D	4,5	-12	+2
D	6,7	-11	-2
E	4,5	-12	+3
E	6,7	-10	+2

10 PAVYZDYS

Išradime aprašomų bepeleninių dispergentų priedų eksploatacijos charakteristikos Šalto užvedimo modeliavimo (Cold Cranking Simulator) CCS teste yra pateiktos 3 lentelėje. Priedų mišiniai (komercinių azotą turinčių priedų ir šio išradimo (azoto neturinčių)) priedų, kuriuos reikėjo įvertinti, buvo paruošti, sumaišant įvairius priedų kiekius (50% aktyvaus ingrediento), apytikriai 5% nedispersinio klampumo indekso (VI) pagerintojo (Acryloid 702) ir naudojimui rekomenduojamą kiekį pasirinkto komercinio DI

paketo, žemiau nurodyto (patenkinant minimalius dispersiškumo reikalavimus (Sekos VE testas), žiūr. pvz. 8), su apskaičiuotu kiekiu Exxon 100 N ir 150 N alyvos, kad apskritai atitiktų klampumo reikalavimus SAE 5W-30 alyvos mišiniui (pagal SAE J300 Variklio alyvos klampumo klasifikaciją (1991 m. sausis) - SAE J300 Engine Oil Viscosity Classification (January 1991)). Pagal pastarąjį aprašymą buvo paršuošti trys mišiniai, kiekvienas besiskiriantis naudojamu komerciniu paketu:

- Mišinys A: 6,3% modifikuoto Hitec 993 (redukuotas bepeleninis dispergentas) DI paketas Ethyl Corporation
- Mišinys B: 10,6% OLOA 8380A DI paketas Chevron Chemical
- Mišinys C: 10,5% Amoco PC-8004 DI paketas Amoco Chemical

I kiekvieną aukščiau minėtą mišinį pridėti įvairūs kiekiai papildomų bepeleninių dispergento priedų tam, kad būtų pagerintas mišinio dispersiškumas ir nustatytas poveikis į CCS klampumą. Visais atvejais, kur buvo naudojamas bepeleninis šio išradimo dispergentas, tai buvo poli(50-60 LMA/30 CEMA/10-20 HPMA)kompozicija ir pažymėta kaip išradimas 3-oje lentelėje; mišinyje A naudota 10% HPMA kompozicijos, o mišiniuose B ir C 20% HPMA.

3 LENTELE

Šalto užvedimo modeliavimo (CCS) testas

Mišinys	Bepeleninis dispergentas		CCS klampumas Pa s (puazai) @ -25°C
	Tipas	%	
A	-	-	2,38(23,8)
A	Hitec 646	0,9	3,06(30,6)
A	Hitec 646	1,8	3,64(36,4)*
A	Hitec 646	2,7	4,4(44,0)*
A	Išradimas	0,9	2,53(25,3)
A	Išradimas	1,8	2,58(25,8)
A	Išradimas	2,7	2,63(26,3)
B	-	-	3,07(30,7)
B	OLOA 1200	0,9	3,45(34,5)
B	Išradimas	0,9	3,24(32,4)
C	-	-	2,94(29,4)
C	Amoco 9250	0,9	3,32(33,2)
C	Išradimas	0,9	3,08(30,8)

* klampumas peržengia specifikaciją mažiau 3,5 Pa s (35 puazai)

Kiekvienoje mišinių grupėje šio išradimo bepeleninio dispergento panaudojimas nulemia žemesnius CCS klampumus, lyginant su naudojimu panašių kiekių komercinių azotą turinčių bepeleninių dispergentų.

11 PAVYZDYS

Stingimo taškas nustatomas naudojant būdą, aprašytą ASTM D-97-66, kur atitinkamas kiekis stingimo tašką mažinančio priedo (PPD) įdedamas į bazinę alyvą ir tokia alyva talpinama į žemos temperatūros vonią temperatūros pakeitimui ir nustatomas "stingimo taškas" °C. 4-oje lentelėje pateikti įvairių šio išradimo poli(50-60 LMA/30 CEMA/10-20 HPMA) kompozicijų (45-50% aktyvaus ingrediento) stingimo taškų (°C) duomenys.

4. LENTELE

Stingimo taško sumažėjimas (°C)

% HPMA PPD-e	% PPD Exxon 0,15	100 N alyvoje 0,30	% PPD Exxon 0,15	600 N alyvoje 0,30
0*	-21*	-21*	-12*	-12*
10	-33	-36	-24	-27
20	-33	-36	-18	-21
20	-33	-33	-21	-24

* tik bazinė alyva (be PPD - stingimo taško mažintojo)

Iš anksčiau pateiktų duomenų matyti, kad šio išradimo bepeleniniai dispersiniai priedai turi stingimo mažintojo savybes (stingimo taško depresija 12-15°C), lyginant su naudojimu komercinių hidroksialkilmetakrilato neturinčių stingimo taško depresantų, būtent Acryloid 156 (gaunama iš Rohm and Haas Co.), kai jų yra 0,1 iki 0,2% (50% aktyvaus ingrediento) toje pačioje alyvoje.

"Viton", "Thermowath", "Hitec", "Amoco" "OLOA" ir "Acryloid" yra firmų ženklai.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Polimeras gaunamas, vykstant polimerizacijai monomerų, kuriuose yra:

a) nuo apytikriai 70 iki apytikriai 90 svorio procentų vieno ar daugiau pirmo monomero, atrinkto iš (C_1-C_{24}) alkilmetakrilatų ir (C_1-C_{24}) alkilakrilatų, kur pirmas monomeras(ai) turi mažiau, negu apytikriai 10 svorio procentų (C_1-C_3) alkilmetakrilato ar (C_1-C_3) alkilakrilato, ir

(b) nuo 10 iki apytikriai 30 svorio procentų vieno ar daugiau antro monomero, atrinkto iš hidroksi (C_2-C_6) alkilmetakrilatų ir hidroksi (C_2-C_6) alkilakrilatų,

kur anglies atomų skaičius alkilo grupėse vidutiniškai yra nuo apytikriai 8 iki apytikriai 14, ir polimero svorinis vidutinis molekulinis svoris yra nuo apytikriai 20000 iki apytikriai 200000.

2. Polimeras pagal p.1, kur monomere (a) yra

(i) nuo 0 iki apytikriai 20% pagal svorį alkilmetakrilato arba alkilakrilato, kur alkilo grupėje yra nuo 1 iki 6 anglies atomų arba jų mišinys;

(ii) nuo 20 iki apytikriai 90% pagal svorį alkilmetakrilato arba alkilakrilato, kur alkilo grupėje yra nuo 7 iki 15 anglies atomų arba jų mišinys;

(iii) nuo 0 iki apytikriai 40% pagal svorį alkilmetakrilato arba alkilakrilato, kur alkilo grupėje yra nuo 16 iki 24 anglies atomų arba jų mišinys;

o monomere (b) yra nuo 10 iki apytikriai 30% pagal svorį hidroksialkilmetakrilato arba akrilato, kur alkilo grupėje yra nuo 2 iki 6 anglies atomų ir pakeista viena ar daugiau hidroksilo grupių, arba jų mišinys ir suma (i), (ii), (iii) ir (b) lygi 100% polimero svorio.

3. Polimeras pagal p. 2, kai (i) atrinktas iš vieno ar daugiau metilmetakrilato, butilmetakrilato ir izobutilmetakrilato, (ii) yra atrinktas iš vieno ar daugiau 2-etilheksilmetakrilato, izodecilmetakrilato, dodecilpentadecilmetakrilato ir lauril-miristilmetakrilato, (iii) yra atrinktas iš vieno ar daugiau cetil-stearilmetakrilato ir cetil-eikozilmetakrilato, o (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.

4. Polimeras pagal p. 2, kur monomere (a) yra nuo 80 iki apytikriai 90% pagal svorį alkilmetakrilato arba alkilakrilato, kurio alkilo grupė turi nuo 10 iki 14 anglies atomų, arba jų mišinys, o monomere (b) yra nuo 10 iki

apytikriai 20% pagal svorį hidroksi(C₂-C₃)alkilmetakrilato ar akrilato arba jų mišinys.

5. Polimeras pagal p.4, kai monomeras (a) yra lauril-miristilmetakrilatas, o monomeras (b) yra hidroksipropilmetakrilatas.

6. Polimeras pagal p. 1, kuriame yra, remiantis bendru monomerų (a) ir (b) svoriu, nuo nulio iki apytikriai 30 svorio procentų (C₁₆-C₂₄)alkilmetakrilatų, (C₁₆-C₂₄)alkilakrilatų arba jų mišinio.

7. Polimeras pagal p. 6, kuriame yra, remiantis bendru monomerų (a) ir (b) svoriu, nuo apytikriai 10 iki apytikriai 30 svorio procentų (C₁₆-C₂₀)alkilmetakrilatų, (C₁₆-C₂₀)alkilakrilatų arba jų mišinio.

8. Polimeras pagal p. 7, kai monomeras (b) parinktas iš 2-hidroksietilmetakrilato, 2-hidroksietilakrilato, 2-hidroksipropilmetakrilato, 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato, 2-hidroksipropilakrilato, 1-metil-2-hidroksietilakrilato, 2-hidroksibutilmetakrilato ir 2-hidroksibutilakrilato.

9. Polimeras pagal p. 1 iki 8, kur polimero svorinis vidutinis molekulinis svoris yra didesnis, negu 20000 ir gali būti iki 200000.

10. Polimeras pagal p.9, kur polimero svorinis vidutinis molekulinis svoris yra didesnis, negu 20000 ir gali būti iki 100000.

11. Polimeras pagal p. 1 iki 8, kur polimero svorinis vidutinis molekulinis svoris yra nuo apytikriai 20000 iki apytikriai 100000.

12. Polimeras pagal p. 1 iki 9, kur polimero svorinis vidutinis molekulinis svoris yra didesnis, negu 100000 ir gali būti iki 200000.

13. Polimeras pagal p.2, kai polimere yra 0 iki apytikriai 5% (i), apytikriai 35 iki apytikriai 70% (ii), apytikriai 20 iki apytikriai 35% (iii) ir 10 iki apytikriai 20% (b).

14. Polimeras pagal p.13, kai monomeras (b) yra atrinktas iš hidroksi(C₂-C₆)alkilmetakrilatų.

15. Polimeras pagal p.13 arba p. 14, kai polimere yra 0% (i), apytikriai 50 iki apytikriai 60% (ii), apytikriai 20 iki apytikriai 30% (iii) ir apytikriai 15 iki apytikriai 20% (b).

16. Polimeras pagal p. 15, 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.

17. Polimeras pagal p.15, kur monomeras (b) yra mišinys 2-hidroksipropilmetakrilato ir 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato.

18. Polimeras pagal p. 17, kur (ii) yra lauril-miristilmetakrilatas ir (iii) yra cetil-eikozilmetakrilatas.

19. Polimeras pagal p. 13 iki 18, kur polimero svorinis vidutinis molekulinis svoris yra didesnis, negu 20000 ir gali būti iki 200000.

20. Polimeras pagal p. 19, kur polimero svorinis vidutinis molekulinis svoris yra didesnis, negu 20000 ir gali būti iki 100000.

21. Polimeras pagal bet kuri iš p. 13 iki 18, kur polimero svorinis vidutinis molekulinis svoris yra nuo apytikriai 20000 iki apytikriai 100000.

22. Polimeras pagal pagal bet kuri iš p. 13 iki 19, kur polimero svorinis vidutinis molekulinis svoris yra didesnis, negu 100000 ir gali būti iki 200000.

23. Polimeras pagal bet kurį iš p., kai anglies atomų skaičius alkilo grupėse vidutiniškai yra nuo apytikriai 9 iki apytikriai 12.

24. Būdas pagaminti polimerui pagal bet kurį iš p. nuo 1 iki 23, kuris apima polimerizaciją monomerų, kuriuose yra

a) nuo apytikriai 70 iki apytikriai 90 svorio procentų vieno ar daugiau pirmo monomero, atrinkto iš (C_1-C_{24}) alkilmetakrilatų ir (C_1-C_{24}) alkilakrilatų, kur pirmas monomeras(ai) turi mažiau, negu apytikriai 10 svorio procentų (C_1-C_3) alkilmetakrilato ar (C_1-C_3) alkilakrilato, ir

(b) nuo 10 iki apytikriai 30 svorio procentų vieno ar daugiau antro monomero, atrinkto iš hidroksi (C_2-C_6) alkilmetakrilatų ir hidroksi (C_2-C_6) alkilakrilatų,

kur anglies atomų skaičius alkilo grupėse vidutiniškai yra nuo apytikriai 8 iki apytikriai 14, ir polimero svorinis vidutinis molekulinis svoris yra nuo apytikriai 20000 iki apytikriai 200000.

25. Tepalinės alyvos kompozicija, susidedanti iš tepalinės alyvos ir nuo 0,5 iki 15% pagal svorį polimero pagal bet kurį iš p. 1 iki 23 arba pagaminta naudojant būdą pagal p. 24.

26. Tepalinės alyvos kompozicija pagal p.25, kai polimerai yra naudojami kaip bepeleniniai dispergentai, esant

koncentracijoms, suteikiančioms pakankamą dispersiškumą tepalinės alyvos kompozicijai ir kai polimerai sąlygoja mažiau, negu 50% bendro tepalinės alyvos kompozicijos klampumo.

27. Tepalinės alyvos kompozicija pagal p. 26, kai naudojamų polimerų šlyties stabilumas charakterizuojamas šlyties stabilumo indekso reikšmėmis, mažesnėmis, negu 25%.

28. Tepalinės alyvos kompozicija pagal p. 25, kai polimere yra apytikriai 50 iki apytikriai 60% lauril-miristilmetakrilato, apytikriai 20 iki apytikriai 30% cetil-eikozilmetakrilato ir 10 iki apytikriai 20% mišinio 2-hidroksipropilmetakrilato ir 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato.

29. Koncentratas naudojimui tepalinėse alyvose, kuriame yra (i) skiediklis ir (ii) nuo 30 iki 70% pagal svorį polimero pagal bet kurį iš p. nuo 1 iki 23 arba pagamintas naudojant būdą pagal p. 24.

30. Koncentratas pagal p. 29, kai polimere yra apytikriai 50 iki apytikriai 60% lauril-miristilmetakrilato, apytikriai 20 iki apytikriai 30% cetil-eikozilmetakrilato ir 10 iki apytikriai 20% mišinio 2-hidroksipropilmetakrilato ir 1-metil-2-hidroksietilmetakrilato.

31. Panaudojimas kaip bepeleninio dispergento tepalinės alyvos kompozicijoje polimero pagal bet kuri iš p. nuo 1 iki 23 arba pagaminto, naudojant būdą pagal p. 24.