

**NORGE**



**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**Utlegningskrift nr. 126742**

Int. Cl. C 10 m 1/18 Kl. 23c-1/01

Patentsøknad nr. 468/70	Inngitt	10.2.1970
Løpedag	-	
Søknaden alment tilgjengelig fra		11.8.1971
Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt		19.3.1973
Prioritet bejært fra:	-	

---

ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY,  
1900 Linden Avenue, Linden, N.J., USA.

Oppfinnere: Darrell William Brownawell, 320 Roberts Lane,  
Scotch Plains, N.J., Donald Joseph Buckley,  
986 Woodland Avenue, Plainfield, N.J. og  
Norman Jacobson, 34 Peach Orchard Drive,  
East Brunswick, N.J., USA.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S

Additivkonsentrat inneholdende mineralolje,  
etylen-propylen-kopolymer og polyisobutylene.

Foreliggende oppfinnelse angår et additivkonsentrat inneholdende mineralolje, etylen-propylen-kopolymer og polyisobutylene.

Det har lenge vært ønskelig å kunne fremstille en smøreolje med relativt lav viskositet ved lave temperaturer for derved å lette kaldstartning og nedsette friksjonen og motorslitet til et minimum, mens man har disse lave temperaturer, samt en høy viskositet ved høyere temperaturer for derved å sikre tilstrekkelig smøring og en minimal friksjon og motorslit ved de nevnte høye temperaturer. Kraftige motorer med høyt omdreiningstall og meget små toleranser mellom bevegelige deler har i meget høy grad aksentuert behovet for smøremidler som gir effektiv smøring under en rekke varierende betingelser som

## 126742

kan variere fra start ved meget lave temperaturer under frysepunktet og opp til driftstemperaturer på et par hundrede °C.

I et forsøk på å imøtekomme disse krav har man tilveiebragt såkalt dobbelte eller trippel-motoroljer. Dette er vanligvis oljer eller oljeblandinger som inneholder minst 1 og maksimalt 15 volumprosent av en eller flere høymolekylære polymere, som i industrien er velkjente som viskositetsforbedrende midler.

Man har imidlertid funnet at kommersielt tilgjengelige viskositetsforbedrende midler, f.eks. polyisobutylene, polymerer av metakrylsyreestere og høyere fettalkoholer, kopolymerer av styren og C<sub>8</sub> - C<sub>12</sub> olefiner, fortykker motoroljer i altfor sterk grad ved -17°C. Innen et relativt bredt molekylvektområde, og disse grenser bestemmes vanligvis av nødvendigheten for å opprettholde en rimelig skjærstabilitet, har man funnet at den relative fortykning ved temperaturer mellom -17° og 98°C for en gitt polymersammensetning ikke lett lar seg endre.

Det oppstår andre problemer hvis man forsøker å anvende to eller flere additiver sammen for derved å påvirke oljens viskositetskarakteristika. Rent teoretisk skulle man ved å anvende to eller flere additiver gunstig kunne påvirke oljens viskositet både ved lave og høyere temperaturer. I praksis viste dette seg å være meget vanskelig ved at når to forskjellige høypolymerer ble blandet, var uforenelighet regelen snarere enn unntaket. Nevnte uforenelighet viste seg ved at blandingen ble ikke-homogen, og dette ga oljen dårlige fysiske egenskaper og faseutskillelse i nærvær av oppløsningsmidlet. Årsaken til denne uforenelighet ligger i det faktum at de filmer man oppnår fra slike blandinger, ikke er homogene, men turbide eller ugjennomskinnelige og har mekaniske egenskaper som er meget dårligere enn det man oppnår i filmer fremstilt fra de enkelte bestanddeler.

I fravær av en kjemisk reaksjon er to oppløsninger med små molekyler vanligvis alltid blandbare, forutsatt at de er tilstrekkelig langt fra metning. Med andre ord en umettet oppløsning av et materiale eller en forbindelse med lav molekylvekt kan alltid oppløse en viss mengde av et annet stoff, når denne mengde lar seg sammenligne med den mengde som kan oppløses i det rene oppløsningsmiddel. Som nevnt ovenfor er imidlertid dette ikke tilfelle for makromolekyler, og det har vist seg at en polymeroppløsning som er meget langt fra metning, vanligvis er nesten totalt ugjennomtrengelig for en annen høy-

molekylær polymer. Dette fenomen frembringer uforenelighet og avslører en karakteristisk egenskap for makromolekyler, og følgelig polymeroppløsninger.

Med hensyn til to høypolymerers forenelighet finnes det kun en eneste teoretisk utredning med hensyn til to polymerers forenelighet i oppløsning i et vanlig oppløsningsmiddel, nemlig den teori som er angitt av R.L. Scott (J.Chem.Phys. 17, 279 (1949)). I dette arbeid finner man konsentrasjonsgrenser og molekylvektér under hvilke to gitte polymerer vil forbli i homogen oppløsning. Scotts fremgangsmåte har vært meget anvendt, og har siden vært behandlet mer utførlig av P.J. Flory (Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, 1953, sidene 554 - 559). Praktiske eksperimenter har imidlertid vist at Scotts teori (skjønt den er et matematisk klassisk tilfelle) ikke kan brukes for på forhånd å kunne angi sammensetningen og molekylvektene i ternære systemer av polymer-polymer-oppløsningsmiddel-typen. F.eks. har G. Allen, G. Gee og J.P. Nicholson (Polymer 1, 56 (1960)) påvist nødvendigheten av andre parametre i systemet polystyren-polybutadien, og anvendt Scotts teori på binære blandinger. De kunne på basis av nevnte studium forutsi at disse to polymerer i ren blanding (minus fordelen ved et eventuelt oppløsningsmiddel) ville være blandbare ved molekyler på opptil 20 000. Senere kunne T.R. Paxton (J.Appl. Polymer Sci. 7, 1499 (1963)) vise at denne beregning var meget unøyaktig, noe som nettopp Allen, Gee og Nicholson antok at den var. Paxton fant at de to angjeldende polymerer ikke var forenelig med hverandre ved molekylvekter på størrelsesorden av 1000, selv når de ble fortynnet 70 % med vanlig oppløsningsmiddel. I et annet arbeid diskuterer Allen, Gee og Nicholson (Polymer 2, 8 (1961)) den eksisterende teori's begrensninger og påviser at det er nesten fullstendig umulig å forutsette kvantitativt foreneligheten av blandede polymerer i oppløsning. På bakgrunn av dette har man generelt konkludert med at to polymerer med vidt forskjellig struktur normalt ikke er forenelig med hverandre ved høyere konsentrasjoner i et høymolekylært oppløsningsmiddel, spesielt ved lavere temperaturer.

Man har nå oppdaget at visse polymerer av polyisobutylene er gjensidig forenelig med, dvs. løselig i visse polymerer av etylen og alfa-olefiner, spesielt etylen-propylen kopolymerer og terpolymerer, og at blandinger av disse to polymeriske sammensetninger i virkeligheten har meget høy forenelighet og meget gode viskositetsegenskaper når de tilsettes en olje. Deres effekt er en høyere viskositetsindeks

126742

4

enn det som er mulig enten når man anvender polyisobutylen eller etylen-propylen kopolymeren alene. Fra US patent nr. 3 389 087 er det kjent å benytte etylenolefin-kopolymerer av samme type som benyttes i foreliggende oppfinnelse, som viskositetsforbedrende additiv. Det har vist seg at viskositeten ved  $-17^{\circ}\text{C}$  i forhold til viskositeten ved  $98^{\circ}\text{C}$  for blandingen av polyisobutylen samt etylen-propylen kopolymeren eller terpolymeren er lavere enn når man anvender en av polymerene alene. Dette kan angis som delta-viskositeten, dvs. viskositetsforskjellen mellom den verdi man får ved å måle viskositeten for blandinger av polyisobutylen og etylen-propylen kopolymeren i et mineralsk oljeopløsningsmiddel, og den viskositet man kan beregne ut fra den målte viskositet enten av polyisobutylen eller etylen-propylen kopolymeren eller terpolymeren alene i nevnte mineralske oljeopløsningsmiddel. I forbindelse med de to polymerers forenelighet, har man relativt uventet oppdaget at to polymerer som har vesentlig forskjellig struktur (dvs. polyisobutylen, mot etylen alfa-olefin kopolymeren) er forenelig med hverandre ved meget høye konsentrasjoner i et høymolekylært oppløsningsmiddel (som f.eks. en mineralolje) ved relativt høye molekylvekter og forblir forenelig med hverandre ned til temperaturer på under  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt et additivkonsentrat inneholdende en større andel av en mineralolje og omkring 2 - 25 vektprosent av en polymer omfattende 40 - 90 molprosent etylen, 10 - 60 molprosent propylen og 0 - 10 molprosent metylen-norbornen, idet polymeren har en ved viskositetsmålinger bestemt midlere molekylvekt på mellom ca. 10 000 og 250 000 og en krystallinitet på høyst 25 %, kjennetegnet ved at konsentratet også inneholder omkring 3 - 20 vektprosent polyisobutylen med en molekylvekt på mellom omkring 20 000 og 200 000, og ved at polymeren og polyisobutylenet foreligger i oppløsning i nevnte olje.

De anvendbare isobutylenpolymerer har fortrinnsvis en midlere viskositetsmolekylvekt på mellom 10 000 og 150 000.

Polymerisasjonen av isobutylen kan utføres på en rekke forskjellige måter. Reaksjonen kan utføres enten porsjonsvis eller kontinuerlig, med eller uten anvendelse av et inert organisk fortynningsmiddel, som et reaksjonsmedium. Vanligvis vil man foretrekke å anvende et fortynningsmiddel. Ethvert inert organisk oppløsningsmiddel kan brukes som fortynningsmiddel, f.eks. alifatiske hydrokarboner, så som heksan, heptan, isooktan, etc., cyklo-alifatiske hydrokarboner, så som cykloheksan, aromatiske hydrokarboner så som benzen, toluen, xylen, etc., eller enhver blanding av slike hydrokarboner, eller halogenerte aromatiske hydrokarboner så som klorbenzen, klornaftalener, etc.

Valg av temperatur og trykk for polymerisasjonsreaksjonen vil være avhengig av en rekke forskjellige faktorer, f.eks. renheten på den anvendte monomer, katalysatorsystemets aktivitet, den forønskede grad av polymerisasjon etc. Vanligvis vil polymerisasjon utføres ved temperaturer varierende fra  $-50$  til  $150^{\circ}\text{C}$  fortrinnsvis fra  $-20$  til ca.  $100^{\circ}\text{C}$ . På lignende måte kan man bruke trykk fra atmosfæretrykk og oppover, men vanligvis vil polymerisasjonen kunne utføres fra et delvis vakuum og opptil  $70\text{ kg/cm}^2$ , fortrinnsvis fra atmosfæretrykk til ca.  $35\text{ kg/cm}^2$ . Man kan naturligvis anvende høyt trykk, men dette vil vanligvis ikke i særlig høy grad endre polymerisasjonsreaksjonen.

Egnede katalysatorsystemer innbefatter "Friedel-Craft"-katalysator som tør være velkjent, se f.eks. Schildknecht "Vinyl and Related Polymers", Wiley (1952), side 541. Disse forbindelser innbefatter  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlI}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiBr}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{ZrBr}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{UCl}_4$ .

Ovennevnte Friedel-Craft-katalysator kan anvendes i et katalysatorsystem bestående i alt vesentlig av nevnte Friedel-Craft-forbindelse og en aluminiumalkyl-forbindelse, hvor mol-forholdet Friedel-Craft-forbindelse til aluminiumalkyl-forbindelsen er et minimum på 1. Alkylkomponenten i alkylaluminium-forbindelsen har fortrinnsvis fra 1 til 8 karbonatomer. En eller to av alkylkomponentene, kan hvis det er ønskelig, være erstattet med halogenatomer. Spesifikke eksempler på foretrukne alkyl-aluminium-forbindelser innbefatter aluminiumtrietyl, aluminiumtriisobutyl, aluminiumdietylklorid, aluminiumsesquiklorid, aluminiumetyldiklorid, aluminiumetyldibromid, aluminiumdietylbromid, aluminiumetyldiiodid, aluminiumdietyliodid, aluminiumetyldiklorid, aluminiumdimetylklorid, aluminiummetyldibromid, aluminiumdimetylbromid, aluminiummetyldiiodid, aluminiumdimetyliodid, aluminiumtrimetyl og lignende. Spesielt effektive katalysatorsystemer som kan anvendes for fremstilling av den anvendte polyisobutylene-komponent, innbefatter bortrifluorid, titantetraklorid, aluminium-triklorid og en kombinasjon av tinnklorid og aluminiumtrietyl.

Andre katalysatorer kan også anvendes for fremstilling av isobutylene-polymer, så som naturlige jordarter av typen Fullers jord, bauxitte, naturlige og kunstige leirer, aktivt karbon og lignende velkjente polymerisasjonsmidler.

**126742**

Den annen komponent i additivet ifølge foreliggende oppfinnelse, som er oljeløselige polymerer av etylen og alfa-olefiner, f.eks. etylen-propylen-kopolymer, vil inneholde fra ca. 40 til ca. 90 molprosent, fortrinnsvis 50 til 88 molprosent etylen, fra 60 til ca. 10 molprosent, fortrinnsvis 50 til 12 molprosent av en  $C_3 - C_{18}$  alfa-olefin, og fra ca. 0 til ca. 10 molprosent, f.eks. 2 til 8 molprosent av den tredje monomer valgt fra gruppen bestående av de etterfølgende beskrevne  $C_4 - C_{28}$  alfa-olefiner og poly-olefiner. Etylen-alfa-olefin-polymerer som kan anvendes i foreliggende oppfinnelse har dessuten en krystallisasjonsgrad på opptil ca. 25 %. Etylen-alfa-olefin-polymeren kan ytterligere karakteriseres med en midlere viskositetsmolekylvekt på fra ca. 10 000 til 250 000, fortrinnsvis fra ca. 50 000 til ca. 100 000.

Med hensyn til krystallinitetsgraden på de anvendte kopolymerer har man funnet at to uavhengige teknikker for å bestemme nevnte krystallinitet førte til meget gode eksperimentelle overensstemmelser. De to anvendte fremgangsmåter var røntgendiffraksjon og differensial varmēanalyse.

Etylen-alfa-olefin-kopolymerer kan f.eks. fremstilles ved å omsette fra ca. 2 til ca. 98 vektprosent etylen med fra ca. 98 til ca. 2 vektprosent alfa-olefin, fortrinnsvis propylen, i nærvær av en løselig Ziegler-katalysator, fortrinnsvis en katalysator fremstilt ved å aktivere  $VCl_4$  eller  $VOCl_3$  med et alkylaluminiumklorid. Den monomeriske blanding kan på hensiktsmessig måte tilføres et kjedeoverføringsmiddel så som hydrogenfluorid, hydrogenklorid, hydrogenbromid, hydrogenjodid, hydrogen, etc. Hvis det er ønskelig kan dessuten etylen-alfa-olefinpolymeren fremstilles kjemisk, termalt eller mekanisk ved å nedbryte høymolekylære polymerer i overensstemmelse med velkjent teknikk, hvorved man får en polymer med den forønskede molekylvekt og oljeløselighetskarakteristika.

Det resulterende produkt har en midlere viskositetsmolekylvekt (Mv) fra ca. 10 000 til ca. 250 000, fortrinnsvis fra ca. 40 000 til 150 000 og mest foretrukket fra ca. 50 000 til ca. 100 000. Hvis intet annet er angitt, betyr begrepet "molekylvekt" slik det anvendes her, molekylvekt basert på viskositetsmålingen. De molekylvekter som er angitt her og i de etterfølgende krav, ble bedømt på basis av en viskositetsmåling ved  $56.7^{\circ}C$  i oppløsninger

som innehold 0,5 mg av polymeren pr. milliliter dekalin.

Det er i det etterfølgende gitt en oversikt av typiske områder for katalysatorkonsentrasjoner, konsentrasjoner av kjedeoverføringsmidler, prosessvariable og prosentvis innhold av monomerene i den avsluttende sammensetning.

	<u>Foretrukket</u>	<u>Mer foretrukket</u>	<u>Mest foretrukket</u>
Katalysatorsammensetning:			
Al/V molartforhold	0,5-25	1-12	2-7
Katalysatorkonsentrasjon i oppløsningsmidlet, ppm/vekt	1-1000	5-500	10-200
Kjedeoverføringsmiddel molkonsentrasjon basert på antall totale mol monomer-tilførsel	0,001-10	0,01-5	0,2-2,0
<u>Prosessvariabler</u>			
Temperatur, °C	0-200	0-60	20-55
Trykk, kg/cm <sup>2</sup>	0-140	0-91	0-7
Reaksjonstid eller kontakt-tid, minutter	1-300	3-60	10-35
<u>Prosent av hver komponent i den resulterende elastomer</u>			
Vekt-% etylen	40-90	50-88	80-88
Vekt-% propylen og/eller andre alfa-olefiner	10-60	12-50	12-20

De løselige katalysatorer som anvendes ved polymerisasjon av monomerer, kan fremstilles ved å blande et organo-aluminiumhalid med forskjellige vanadiumforbindelser. Disse vanadiumforbindelser kan så omsettes med en aluminium-alkyl-forbindelse for derved å få fremstilt den endelige katalysatorsammensetning. Eksempler på vanadiumforbindelser som kan brukes innbefatter vanadiumoksyhalider, vanadiumtetrahalider, vanadiumoksyacetylacetonater, alkylvanadater og lignende. Copolymerene kan også fremstilles med visse titanforbindelser. Titanforbindelser som er egnet for dette formål kan omsettes med en utvalgt vanadiumforbindelse for derved å få fremstilt et komplekst reaksjonsprodukt.

126742

De mest hensiktsmessige alkyl-aluminium-forbindelser innbefatter de med formelen  $R_m AlX_n$ , hvor R er en  $C_1$  til  $C_{12}$ , fortrinnsvis  $C_1$  til  $C_8$ , monovalent hydrokarbonradikal, X er et halogenatom med et atomnummer på over 17, fortrinnsvis klor, eller en  $C_1$  til  $C_{12}$ , fortrinnsvis  $C_1$  til  $C_8$  monovalent hydrokarbonradikal eller hydrogen, m er et tall fra 1 til 3, og summen av n og m er lik 3. Spesifikke eksempler på egnede R-grunner innbefatter metyl, etyl, propyl, n-butyl, n-amyl, isoamyl, fenyl, tolyl og syklopentyllradikaler.

Etylen og en  $C_3$  til  $C_{18}$  alfa-olefin kan copolymeres for fremstilling av additiver ifølge foreliggende oppfinnelse. Alfa-olefinen kan være lineær eller grenet når greningen skjer tre eller flere karbonatomer fra dobbelbindingen, og skjønt en enkel olefin er å foretrekke, kan man anvende blandinger av disse  $C_3$  til  $C_{18}$  olefiner. Egnede eksempler på  $C_3$  til  $C_{18}$  alfa-olefiner innbefatter: propylen, 1-buten, 1-pentan, 1-hexen, 1-heptan, 1-oktan, 1-nonen, 1-decen, 4-metyl-1-pentan, 4-metyl-1-heksan, 5-metyl-1-heksan, 4,4-dimetyl-1-pentan, 4-metyl-1-heptan, 5-metyl-1-heptan, 6-metyl-1-heptan, 4,4-dimetyl-1-heksan, 5,6,5-trimetyl-1-heptan og blandinger av disse.

Når propylen anvendes som comonomer, d.v.s. med etylen, inngår det i foreliggende oppfinnelse også at man kan anvende en  $C_4$  til  $C_{28}$  alfa-olefin og/eller diolefin, polyolefin og lignende som kan copolymeres med etylen og propylen for fremstilling av terpolymerer. Disse umettede monomerer er også fortrinnsvis lineære, men kan være grenet når greningen skjer tre eller flere karbonatomer fra dobbeltbindingen, og mens man foretrekker å anvende en enkel olefinisk monomer, kan blandinger av nevnte  $C_4$  til  $C_{18}$  olefiniske monomerer anvendes.

Diolefiner som kan anvendes for copolymerisasjon med etylen og propylen innbefatter bicykliske, alicykliske eller alifatisk ikke-konjugerte diolefiner med fra 6 til 28 karbonatomer, fortrinnsvis fra ca. 6 til ca. 12 karbonatomer. Eksempler på egnede monomerer innbefatter 1,5-cyklooktadien, 1,5-heksadien, dicyklopentadien, 5-vinyl-2-norbornen, 1,5-cyklodekadien, 2,4-dimetyl-2,7-oktadien, 3(2-metyl-1-propenyl) syklopentan, 1,5-oktadekadien og lignende. Spesielt foretrukket er metylenbornen.

Additivkonsentratet ifølge foreliggende oppfinnelse anvendes som en polymerblanding i et inert oppløsningsmiddel eller i en nøytral olje, d.v.s. i konsen-

trasjoner fra ca. 0,1 til ca. 10 vekt-%, fortrinnsvis mellom 0,5 og ca. 5,0 vekt-% basert på den oljesammensetning som skal behandles, hvorved man oppnår de forønskede hensikter. Det er underforstått at nevnte variasjonsområder er fleksible og vil i hvert enkelt tilfelle kunne bestemmes av den spesielle oljeaktige sammensetning som skal tilsettes additivkonsentratet. Man må imidlertid ikke tilsette mer polymerblanding enn det som går i oppløsning i oljesammensetningen. Typisk vil additivene bli solgt som konsentrater hvor polymerblandingen er tilstede i mengder fra 5 til 50 vekt-%, fortrinnsvis fra 8-40 vekt-% basert på den totale mengde av det inerte oppløsningsmiddel eller den anvendte nøytrale olje. Egnede oppløsningsmidler og/eller oljer innbefatter mineraloljer, heksan, heptan og lignende.

Additivkonsentratet ifølge foreliggende oppfinnelse kan anvendes alene i oljesammensetninger eller, hvis det er ønskelig, kan anvendes sammen med andre viskositetsforbedrende midler for derved å få de forønskede karakteristika i basisoljesammensetningen. Hvis det er ønskelig kan additivet anvendes sammen med andre additiver, f.eks. hellepunktsdepresjonsmidler, rensemiddeladditiver, korrosjonshemmere, antioksyderende midler, slamhemmende midler, metalldeaktivator etc.

Skjønt man i det foregående har omtalt en smøreoljesammensetning, er det underforstått at det i foreliggende oppfinnelse også inngår at de foreliggende additiver kan anvendes sammen med andre oljesammensetninger, så som bensin, middeldestillat-brennstoffer, transformatoroljer, et smørefett, etc.

#### Fremstilling I

Den følgende beskrivelse av en fremstilling er angitt for å illustrere en typisk fremgangsmåte for fremstilling av polyisobutylene-komponenten som anvendes i foreliggende oppfinnelse.

Det ble utført en serie eksperimenter, hvor isobutylene ble polymerisert med titantetraklorid og aluminiumtrietyl. De oppnådde resultater er angitt i Tabell I.

TABELL I

Polymerisasjon av isobutylene med et aluminium-trietyl-titantetraklorid-katalysatorsystem.

Forsøk	1	2	3	4
Katalysator: Ti komponent	TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>
Al/Ti-forhold	0,05 <sup>4</sup>	0,5 <sup>4</sup>	0,5 <sup>4</sup>	0,5 <sup>4</sup>
Kons. Ti halid, %	1,6	1,6	0,8	0,15
Temperatur °C	45	20	0	0
Tid, timer	2	0,5	1,5	1,25
Utbytte av polymer, %	78	58	79	70
Midlere viskositetsmolekylvekt (Mv x 10 <sup>-4</sup> )	2,8	5,4	18	20,4

### Fremstilling II

Den følgende beskrivelse er angitt for å illustrere en typisk fremgangsmåte for fremstilling av etylen/propylen copolymerer anvendt ved foreliggende oppfinnelse.

Det ble utført en serie copolymerisasjoner av etylen med propylen i en 4 liters autoklav av rustfritt stål ved et trykk på 4,2 kg/cm<sup>2</sup>. Det anvendte katalysatorsystem var sammensatt av en rekke forskjellige vanadium-forbindelser med dietylaluminiumklorid, og katalysatoren ble anvendt i mengde på ca. 0,2 vekt-% i et fortynningsmiddel, og konsentrasjonen ble angitt på basis av dette fortynningsmiddels vekt. Driftsbetingelser og egenskaper for den fremstilte polymer er angitt i Tabell II.

I overensstemmelse med foreliggende oppfinnelse har man funnet at ovennevnte polymerer av isobutylene og etylen-alfa-olefin-copolymerer representerer gjensidig løselige polymeriske komponenter, og at blandinger av disse to polymerer i olje har meget usedvanlige viskositetsegenskaper. Det skal imidlertid bemerkes at når nevnte polymerer tilsettes en oljeblanding ifølge foreliggende oppfinnelse, må nevnte polymerer anvendes i visse relative vektforhold. Nevnte polymerer må følgelig brukes i slike vektforhold at de oppløste, individuelle polymeriske komponenter er forenelig med hverandre.

TABELL II  
FREMSTILLING AV POLYMERER MED VANFRITT HALID

Forsøk nr.	Temp. °C	Oppholds-		Monomertilførsel		Katalysator- vekt g/100 gS	Al/V molart forhold
		tid (min.)	g/100 gS(a)	C <sub>2</sub> vekt-%	vekt g/100 gS		
A	38	15	7,0	22	0,008	3,0	
B	38	15	8,0	20	0,006	4,0	
C	38	15	9,0	34	0,004	5,0	

Forsøk nr.	HCl til- førsel (b)	Copolymer til- førsel g/time	Katalysator effekt g/gV	Omdannelse	
				C <sub>2</sub> vekt-%	C <sub>3</sub> vekt-%
A	0,40	385	482	95	37
B	0,15	437	728	95	44,5
C	0,27	526	1315	95	40

Forsøk nr.	Copolymer sammensetning C <sub>2</sub> vekt-%	Viskositet (c)	Midlere viskositets- molekylvekt (10 <sup>-5</sup> )	Anvendt katalysator- system
A	38,0	1,35	77	VOCl <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> AlCl
B	34,7	1,30	75	VOCl <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> AlCl
C	55,2	1,67	85	VOCl <sub>4</sub> Et <sub>2</sub> AlCl

- a) alle forsøk ble utført ved et trykk på 4,2 kg/cm<sup>2</sup> i normal heksan,  
 b) vannfri HCl tilførsel, vekt-% basert på total monomertilførsel.  
 c) dekalinviskositet 135°C.

Anvendbare sammensetninger av nevnte blanding med hensyn til oppløsningsmidlet og de individuelle komponenter ligger omtrent innenfor det areal som er begrenset av det ternære fasediagram på figuren.

Nevnte figur angir en utførelse av foreliggende oppfinnelse, hvor man har fremstilt forskjellige blandinger av polyisobutylene-etylen-propylen i en mineralolje (oppløsningsmiddel 150 nøytral olje). Det fremgår av figuren at blandingens temperatur er en blandbarhetsfaktor, men at det er meget lett å lage fullstendige ternære fasediagrammer for andre temperaturer, såvel som for andre polymeriske komponenter, f.eks. komponenter av en annen monomerisk opprinnelse, molekylvekt etc.

Det fremgår av figuren at kurvene representerer terskelverdier, hvor fase-separasjon akkurat begynner å skje. Således vil en blanding på ca. 10,5 vekt-% etylen/propylen copolymer med 5,5 vekt-% polyisobutylene i 84 vekt-% oppløsningsmiddel 150 nøytral olje (som er angitt med den stiplede linje) være blandbar med hverandre med temperaturer fra ca.  $-20^{\circ}\text{C}$  og oppover. På lignende måte vil en 10-10 vekt-% blanding av etylen/propylen copolymer med polyisobutylene i 80 vekt-% oppløsningsmiddel ikke være forenelig med hverandre ved  $25^{\circ}\text{C}$  og nedover og vil følgelig skille seg i faser.

Det er underforstått at figuren bare gir grenser for fase-separasjon, og at andre faktorer så som trykk, polymerrenhet og renhet av andre sammensetningskomponenter, vil påvirke det ternære fasediagram, men som nevnt ovenfor kan disse enkeltfaktorer i hvert enkelt tilfelle fastslås med stor sikkerhet.

Additivet ifølge foreliggende oppfinnelse omfatter som nevnt fra 3.0 til 20.0 vekt-% polyisobutylene og fra 2.0 til 25.0 vekt-% etylen-alfa-olefin-polymer, mens resten av additivet består av et nøytralt oppløsningsmiddel for komponentene. Når denne blanding eller additiv tilsettes til en olje, vil den resulterende sammensetning vanligvis inneholde fra ca. 0,3 til ca. 2,0 vekt-% polyisobutylene og fra 0,2 til ca. 2,5 vekt-% etylen-alfa-olefin-polymer. Således vil de relative mengder av de polymeriske bestanddeler uten oppløsningsmiddel etc. generelt være fra ca. 10 til ca. 90 vekt-% polyisobutylene og fra ca. 9 til ca. 90 vekt-% etylen-alfa-olefin-copolymer.

Eksempel 1

I dette eksempel vil blandingen ifølge foreliggende oppfinnelse av polyisobutylene og etylen-propylen copolymerer bli sammenlignet med polyisobutylene og etylen-propylen copolymerer enkeltvis i oljeblandingen.

I forsøkene ble det anvendt en motorviskositetssimulator av den type som er angitt i U.S. patent 3.350,922. Nevnte motorviskositetssimulator innbefatter en prøveholder med et hulrom og midler for å regulere temperaturen i dette. En muffe er festet inne i nevnte hulrom med en spindel som kan rotere inne i muffen. I kombinasjon med spindelen er det en aksel, en isolator og en tromme. Trommen er utstyrt med et par i alt vesentlig symmetriske flater som skaper en kontinuerlig varierende skjærvekt som simulerer til en hittil uopnådd grad, motorviskositeten. Spindelen drives ved hjelp av et gir fra en motor, og giret og motoren driver også et tachometer som kan måle utviklingshastigheten for nevnte spindel.

Nevnte fremgangsmåte for å simulere motorviskositeten i en prøveolje, innbefatter generelt (a) at man ved en i alt vesentlig konstant spenning sveiver en første oljeprøve med kjent viskositet, (b) avsetter på et diagram den således kjente viskositet og den tilsvarende sveivehastighet, (c) gjentar trinn (a) og (b) idet man bruker en annen olje med kjent viskositet, hvorved man får en kurve mellom viskositet og hastighet, (d) gjentar trinn (a) idet man anvender en olje med ukjent viskositet og (e) avleser den resulterende hastighet og kan ved hjelp av nevnte kurve avlese nevnte oljes motorviskositet.

Ved å bruke ovennevnte motorviskositetssimulator ble prøver av polyisobutylene (molekylvekt 130.000) og etylen/propylen copolymer (molekylvekt 130.000) og blandinger av nevnte polyisobutylene i nevnte etylen/propylen copolymer prøvet i oppløsningsmiddel 150 nøytral. De resulterende viskositeter ved forskjellige belastninger er angitt i Tabell III. Viskositeten (cs) ved  $98,8^{\circ}\text{C}$  for hver prøve, er også angitt.

For å illustrere den synergistiske virkning som oppstår ved hjelp av blandinger av polyisobutylene og etylen/propylen copolymer ifølge foreliggende oppfinnelse, ble blandingens viskositet sammenlignet med et numerisk middel av polyisobutylene og etylen/propylen copolymer oljeblandinger.

Data i tabell III viser at en blanding av polyisobutylen og etylen-propylen copolymer fremstilt ved hjelp av et hydrogenhalid viser en synergistisk bedring ved en sammenligning enten med polyisobutylen eller etylen-propylen copolymer i seg selv.

#### Sammenlignende eksempel.

Dette eksempel viser at vanlige polymeriske viskositetsforbedringsmidler forskjellig fra de som er angitt i foreliggende oppfinnelse, ikke lar seg forene for blanding. Data i tabell IV viser systemer hvor to vanlige V.I.-forbedringsmidler ble anvendt i de oppgitte mengder. I hvert tilfelle kan det bemerkes at komponentene ikke var forenelig med hverandre.

#### Eksempel 2

En etylen-propylen-metylen-norbornen copolymer ble fremstilt i overensstemmelse med vanlige fremgangsmåter. Den resulterende terpolymer ble blandet med en isobutylenpolymer fremstilt i overensstemmelse med fremstilling I. Den resulterende blanding virker som et viskositetsforbedrende middel for smøreoljer.

#### Eksempel 3

Etylen og propylen ble kontinuerlig polymerisert i nærvær av n-heptan,  $\text{VOCl}_3 \cdot \text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$  og hydrogen. Polymerisasjonen ble utført i en to-liters glassreaktor utstyrt med et monomertilførselsrør, katalysatortilførselsrør, co-katalysatortilførselsrør, tilførselsrør for oppløsningsmiddel, tilbakeløpskjøler, rør, uttak for produkt samt en temperaturreguleringskasse. Det ble anvendt utstyr for kontinuerlig regulering av tilførselshastigheten av monomer, hydrogen, oppløsningsmiddel, katalysator og co-katalysator. Reaksjonen ble utført kontinuerlig under konstant volum og trykk (d.v.s. 1 atmosfære) ved å kontrollere tilførselshastigheten og produktuttaket. Etylen- og propylen-monomerene ble rensset ved kontakt med varm (f.eks.  $150^\circ\text{C}$ ) kobberoksyd og molekylære siler. Rensing av oppløsningsmidlet, d.v.s. n-heptan, ble utført ved en passasje gjennom et sjikt av aluminiumoksyd og silisiumdioksyd gel. På lignende måte ble hydrogengassen tørket ved en passasje gjennom et sjikt av silisiumdioksyd gel. Hele systemet ble holdt oksygenfritt og fuktighetsfritt ved at alle atmosfærer inneholdt bentørr nitrogen. En oppløsning av vanadium-oksyklorid ( $\text{VOCl}_3$ ) i n-heptan

TABELL III

MÅLTE VISKOSITETER VED -17°C (MOTORVISKOSITETSSIMULATOR) FOR FORSKJELLIGE POLYMER-OLJE BLANDINGER

(Viskositeter i poise)

Krafttilførsel til motor- viskositetssimulator		Viskositet i cs 98,8°C	
70	80	90	100
<u>Volt</u>	<u>Volt</u>	<u>Volt</u>	<u>Volt</u>

31,5 30,0 29,0 24,5 12,46

Midlere Midlere Midlere Midlere

31,5 30,5 30,0 26,0

2,05 vekt-% etylen-propylen.  
copolymer (forsøk C, Tabell II)  
+ oppløsningsmiddel 150 nøytral

31,5 31,0 31,0 27,5 11,93

1,0 vekt-% polyisobutylene +  
1,03 " etylen-propylen  
copolymer (forsøk C, Tabell II)  
+ oppløsningsmiddel 150 nøytral

29,5 29,5 27,7 24,5 12,23

Oppløsningsmiddel 150 nøytral

19,0 19,0 19,0 19,0 19,0

126742

TABELL IV

<u>Komponent A</u>	<u>Vekt-% Komponent A</u>	<u>Komponent B</u>	<u>Vekt-% Komponent B</u>	<u>Forenelighet</u>
Høymolekylær polymer (metylmetylmetakrylat/C <sub>10</sub> oksoakrylat)	10%	Høymolekylær polymer poly- isobutylene	10%	Uforenelig
(Alkylert polystyren)	10%	Polyisobutylene	10%	Uforenelig
(Alkylert polystyren)	10%	Blandet alkohol metakrylat	10%	Uforenelig
(Vinylacetat-fumarat ester)	10%	Blandet alkohol metakrylat	10%	Uforenelig
(Vinylacetat-fumarat ester)	10%	Polyisobutylene	10%	Uforenelig

## 126742

tilsvarende 0,03 molar oppløsning ble tilført gjennom katalysator-tilførselsrøret samtidig som en oppløsning av etylaluminiumsesquiklorid ( $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ ) i n-heptan tilsvarende 0,12 molar oppløsning ble tilført gjennom tilførselsrøret for co-katalysatoren. Reaktorbetingelsene er angitt i Tabell V.

TABELL V

Temperatur, °C	55
Oppløsningsmiddelvolum, liter, 1 atmosfære, 25°C	1,5
Monomertilførselssammensetning	75 volum-% propylen 25 volum-% etylen
Tilførselshastighet av monomer l/min.	3,0
Tilførselshastighet av hydrogen cc/min., 1 atmosfære, 25°C	30
Tilførselshastighet av $\text{VOCl}_3$ katalysatoroppløsning, cc/min.	1,0
Katalysatorsammensetning, Al/V, molart forhold	5,0
Reaktoroppholdstid, min.	20

En prøve av produktstrømmen ble fjernet og det polymeriske produkt innvunnet ved dampdestillasjon av oppløsningsmidlet og ved en vakuumbørning av produktet ved 50°C. Den fremstilte copolymer hadde egenskaper som angitt i Tabell VI.

TABELL VI

Mol-% etylen	85,6
Viskositet 135°C, dekalin, dl./g	2,01
V.I. (1)	135
Fortykkende effekt (2)	2,7

(1) Viskositetsindeksen ble bestemt ved ASTM D-567 i referanseolje 150 som er en løsningsmiddelekstrakt, nøytral, parafinisk olje med ca. 46,53 SUS ved 98,8°C og 189,9 SUS ved 37,7°C.

(2) Den fortykkende effekt er forholdet mellom vekt-% polyisobutylene (20.000 Staudinger mol-vekt) som er nødvendig for å fortykke referanseolje 150 til en viskositet på 12,5 cs ved 98,8°C og den vekt-% etylen-propylen copolymer som er nødvendig for å fortykke referanseolje 150 til samme viskositet ved samme temperatur.

**126742**

I overensstemmelse med foreliggende oppfinnelse ble etylen-propylen kopolymeren fremstilt i dette eksempel blandet med varierende mengder av polyisobutylene fra eksempel 1 i oppløsningsmiddel 150 nøytral olje. Man fikk et ternært fasediagram i alt vesentlig av samme type som angitt på figuren.

P a t e n t k r a v

Additivkonsentrat inneholdende en større andel av en mineralolje og omkring 2 - 25 vektprosent av en polymer omfattende 40 - 90 molprosent etylen, 10 - 60 molprosent propylen og 0 - 10 molprosent metylenbornen, idet polymeren har en ved viskositetsmålinger bestemt midlere molekylvekt på mellom ca. 10 000 og 250 000 og en krystallinitet på høyst 25 %, k a r a k t e r i s e r t v e d at konsentratet også inneholder omkring 3 - 20 vektprosent polyisobutylene med en molekylvekt på mellom omkring 20 000 og 200 000, og ved at polymeren og polyisobutylene foreligger i oppløsning i nevnte olje.

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 3389087

126742

