

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 166205 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4496/83

(51) Int.Cl.5

C 07 C 2/22
C 10 M 107/10

(22) Indleveringsdag: 29 sep 1983

(41) Alm. tilgængelig: 30 mar 1985

(44) Fremlagt: 22 mar 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: *TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION; 2000 Westchester Avenue: White Plains, New York 10650, US

(72) Opfinder: Kenneth George *Hammond; US, Joseph Charles *Sendra; US, John Michael *Larkin; US, Lewis William *Watts Jr.; US, Edward Thomas *Marquis; US

(74) Fuldmægtig: Th. Ostenfeld Patentbureau A/S

(54) Fremgangsmåde til oligomerisering af olefiner og syntetiske smøremidler indeholdende olefinoligomerer

(56) Fremdragne publikationer

EP off.g.skrift nr. 78346

(57) Sammendrag:

4496-83

Oligomeriserede monoolefiner, der specielt er egnede som hovedkomponent i smøremiddelsammensætninger (eventuelt efter hydrogenering), kan fremstilles ved, at en blanding af monoolefiner bringes i kontakt med en katalysator. Monoolefinerne omfatter en blanding indeholdende mindst 99 vægtprocent indre monoolefiner med 9 til 24 karbonatomer, som i almindelighed har dobbeltbindingen tilfældigt fordelt i karbonkæden. Katalysatoren omfatter bortrifluorid og eventuelt en aktivator udvalgt blandt alkoholer, carboxylsyrer og vand.

DK 166205 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af oligomerer ud fra olefiner og nærmere bestemt en fremgangsmåde til fremstilling af oligomerer ud fra indre olefiner ved hjælp af en bortri-fluoridkatalysator. Opfindelsen angår også anvendelsen af det oligomeri-
5 serede produkt som syntetisk smøremiddel.

Det har længe været kendt, at Friedel-Crafts katalysatorer oligome-riserer olefiner. Se for eksempel US-A 3 410 925, hvori olefiner blandes med alkylerbare, aromatiske carbonhydrider over en Friedel-Crafts katalysator til dannelse af et alkyleringsslam, som derefter blandes med
10 olefiner med 3 til 18 carbonatomer, der også ledes over katalysatoren til frembringelse af olefindimerer. US-A 3 652 706 beskriver polymerise-ring af olefiner med 2 til 20 carbonatomer over en Friedel-Crafts metal-halogenidkatalysator plus hydrogenmordenit til frembringelse af forbind-elser med en molekylvægt mellem 700 og 2.500. I US-A 3 749 560 beskrives
15 fremstilling af en benzinbrændstofsammensætning, som indebærer, at en blanding af monoolefiner (mere end 50 vægtprocent alfa-olefiner) omsæt-tes over en Friedel-Crafts katalysator opvarmet til en temperatur om-kring 145°C til frembringelse af oligomerer med molekylvægte på 350 til 1.500. Desuden åbenbarer US-A 3 149 178 en forbedret fremgangsmåde til
20 fremstilling af syntetiske smøremidler af polymeriseret olefin via en særlig teknik til destillation af oligomerer fremstillet ud fra alfa-mo-noolefiner under anvendelse af en Friedel-Crafts katalysator. Alfa-olefiner med 6 til 12 carbonatomer kan dimeriseres i nærværelse af en Frie-del-Crafts katalysator i henhold til den i US-A 4 172 855 beskrevne
25 fremgangsmåde.

Det er også kendt, at betegnelsen "Friedel-Crafts katalysatorer" indbefatter bortrifluorid sammen med andre Lewis katalysatorer af metal-halogenidtype, se Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Vol. 11, pg 292. Det er også kendt, at bortrifluorid polymeri-
30 serer olefiner, se F. Albert Cotton, et al., Advanced Inorganic Chemistry: Comprehensive Text, Interscience Publishers, 1962, pg. 191.

Flere US-patentskrifter viser anvendelsen af BF_3 til oligomerise-ring af olefiner. Et nærmere studium vil afsløre, at alfa-olefinerne an-ses for at være den eneste anvendelige form. For eksempel beskriver US-A
35 2 780 664 omsætningen af konjugerede diener med mono-alfa-olefiner og indre olefiner over BF_3 , aktiveret af en ether blandet med et halogen-alkanfortyndingsmiddel ved en temperatur fra -30 til 100°C til frem-bringelse af oligomerer, der er egnede til tørrende olier. Alfa-olefiner

med fra 5 til 20 carbonatomer oligomeriseres under anvendelse af BF_3 plus en alkohol- eller vandaktivator, som beskrevet i US-A 3 382 291. I dette patentskrift indføres BF_3 og en blanding af BF_3 plus aktivatorkomplekset i to separate strømme. US-A 3 742 082 angår dimerisering af alfa-olefiner via BF_3 , som aktiveres med fosforsyre eller vand ved en temperatur fra 100 til 150°C. US-A 3 763 244 beskriver oligomerisering af n-alfa-olefiner med 6 til 16 carbonatomer over BF_3 aktiveret med vand ved en temperatur mellem 10 og 60°C, hvor det foretrækkes, at BF_3 tilsættes kontinuert.

- 10 US-A 3 769 363 beskriver oligomerisering af olefiner med 6 til 12 carbonatomer under anvendelse af BF_3 med en carboxylsyreagtig aktivator med mindst 3 carbonatomer ved en temperatur mellem 0 og 20°C, og oligomeriseringen er selektiv for trimerformen. US-A 3 780 128 angår oligomerisering af alfa-olefiner med 6 til 16 carbonatomer, ved hvilken
- 15 BF_3 anvendes i et molært overskud af alkohol. US-A 3 876 720 beskriver en totrinsfremgangsmåde, ved hvilken alfa-olefiner med 8 til 12 carbonatomer omdannes til vinylidenolefiner, som derefter omsættes over et 1:1 molært kompleks af BF_3 og alkohol til frembringelse af oligomeriserede vinylidenolefiner. En fremgangsmåde til samtidig oligomerisering af både
- 20 kort- og langkædede alfa-olefiner med fra 14 til 20 carbonatomer over BF_3 med en alkohol- eller vandaktivator ved 0 til 60°C med en monomer-recirkulering beskrives i US-A 4 225 739. US-A 4 263 465 beskriver en totrinsfremgangsmåde til omsætning af 1-buten med en højere alfa-olefin over BF_3 i nærværelse af en protondonor ved en temperatur fra -30 til
- 25 50°C til frembringelse af en oligomer med 8 til 18 carbonatomer. Mellemproduktoligomeren omsættes med andre højere alfa-monoolefiner over samme katalysatorsystem ved en temperatur fra -30 til 60°C til frembringelse af oligomerer med 20 til 40 carbonatomer. For yderligere oplysninger om BF_3 -katalyseret oligomerisering af alfa-olefiner henvises til Brennan,
- 30 "Wide-Temperature Range Synthetic Hydrocarbon Fluids," Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1980, Vol. 19, pp 2-6 og Shubkin et al., "Olefin Oligomer Synthetic Lubricants: Structure and Mechanism of Formation" Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1980, Vol. 19, pp 15-19.

Der er lokaliseret to patentskrifter, som omfatter omsætning af

35 indre olefiner over Friedel-Crafts katalysatorer. US-A 4 167 534 beskriver olefiner, som både er alfa-olefiner og indre olefiner med fra 10 til 15 carbonatomer, som omsættes over Friedel-Crafts katalysatorer mellem 20 og 200°C til frembringelse af oligomerer. De eneste katalysatorer,

der anvendes i eksemplerne i dette patentskrift er AlCl_3 og NaAlCl_4 . De indre olefiner er også sådanne, som er statistisk fordelt. Desuden synes de oligomerer, der findes anvendelige deri, at være de hydrogenerede bundprodukter efter fjernelse af de uomsatte olefiner uden yderligere destillation. US-A 4 218 330 beskriver hydrogenerede dimerer af alfa-olefiner med fra 12 til 18 carbonatomer, specielt 1-tetradecen, som er fremstillet under anvendelse af en Friedel-Crafts katalysator, hvori der er indeholdt bortrifluorid og en aktivator. Denne fremgangsmåde benytter hovedsageligt alfa-olefiner, selvom det i beskrivelsen nævnes, at

10 "forholdsvis store mængder indre olefiner kan tolereres uden ugunstigt at påvirke de fysiske egenskaber af oligomeren". Sidstnævnte bemærkning afslører den almindelige fornemmelse hos fagfolk, at indre olefiner ikke frembringer oligomerer med gode egenskaber til syntetiske smøremidler. For eksempel afslører US-A 3 952 071, at olefiner kan oligomeriseres i

15 nærværelse af en blanding af et polyhydroxyalkoholderivat og et aluminiumhalogenid. I patentskriftet nævnes, at olefinen kan være en indre olefin eller en alfa-olefin, men alfa-olefiner er de eneste, som anvendes i eksemplerne. I US-A 3 947 509 hævdes det også, at indre olefiner kan anvendes over en keton-, ester-, ether- eller alkoholaktiveret aluminiumchloridkatalysator, selvom kun alfa-olefiner anvendes i eksemplerne.

20

US-A 4 300 006 beskriver en fremgangsmåde til fremstilling af en carbonhydridolie ved, at en blanding af alfa-olefiner og mindst 50 vægtprocent indre olefiner bringes i kontakt med en bortrifluoriddimeriseringskatalysator, men produktiviteten med hensyn til anvendelige produkter er ret lav. For eksempel findes et alkanfortyndingsmiddel at være

25 nødvendigt i den deri beskrevne fremgangsmåde, som ud over at uddestillere de lette og de tunge materialer til opnåelse af smøreolien resulterer i en ringe mængde anvendeligt produkt. Endvidere kræver denne fremgangsmåde en meget længere reaktionstid og en højere katalysatorkoncentration end ønskeligt. Det ville være fordelagtigt, hvis der kunne anvises en fremgangsmåde til fremstilling af syntetiske smøremiddelkomponenter, som kunne overvinde de førnævnte ulemper.

30

Ved oligomerisering af olefiner til syntetiske smøremidler er det

35 et stadigt problem at frembringe olefiner, som har lav viskositet ved stuetemperatur og derunder, men et højt viskositetsindeks og lav flygtighed.

EP-A 0078346 tilvejebringer en fremgangsmåde til oligomerisering af

indre olefiner ved disproportionering eller metatesereaktioner, som giver anledning til ikke-tilfældig fordeling af dobbelbindinger.

- EP-A 0068554 tilvejebringer en fremgangsmåde til oligomerisering af monoolefiner, ved hvilken en blanding af monoolefiner bringes i kontakt med en katalysator, idet monoolefinerne kan være i form af en blanding indeholdende mindst 99 vægtprocent indre monoolefiner med 9 til 24 carbonatomer, hvis dobbeltbinding er tilfældigt fordelt i carbonkæden, og katalysatoren omfatter bortrifluorid på et fast substrat (siliciumoxid, aluminiumoxid eller aktivt carbon) imprægneret med fosforsyre. EP-A 0068554 henviser til en italiensk ansøgning nr. 22106/80, som blev gjort tilgængelig for offentligheden d. 22. august 1981 og senere godkendt som IT-A 1 141 371. Denne italienske ansøgning angår oligomerisering af ikke-terminale olefiner med forskellige katalysatorer, herunder bortrifluorid/alkoholkomplekser til frembringelse af grundlag for syntetiske smøremidler. Eksempel 7 beskriver oligomerisering af en C_{15-18} fraktion under anvendelse af et BF_3 /methanolkompleks. Eksempel 8 beskriver oligomerisering af en C_{11-14} fraktion under anvendelse af et BF_3 /n-butanolkompleks.

- Ansøgeren i den foreliggende ansøgning har konstateret, at en sådan fremgangsmåde kan udføres til frembringelse af et specielt fordelagtigt produkt, når en blanding af monoolefiner med 13 eller 14 carbonatomer oligomeriseres med bortrifluorid aktiveret af 1-butanol i en autoklav ved et vægtforhold mellem bortrifluorid og 1-butanol på 1,57:1 til 4:1. Kontakten udføres fortrinsvis ved 35 til 150°C.

- Opfindelsen tilvejebringer også en smøremiddelsammensætning, omfattende fra 10 til 40 vægtprocent oligomeriserede olefiner, som ovenfor defineret, og mindre mængder konventionelle smøremiddeladditiver.

- Smøremiddelsammensætningen indeholder fortrinsvis 10 til 40 vægtprocent af de oligomeriserede olefiner, som i almindelighed har en viskositet ved 99°C på 3,5 til 5,0 centistoke, en viskositet ved 25°C på 25 til 40 centistoke, et viskositetsindeks på mindst 100 og en termogravimetrisk analyseværdi på mere end 80 vægtprocent.

En passende formulering til en smøremiddelsammensætning ifølge opfindelsen kan omfatte:

- i) fra 0,1 til 15,0 vægtprocent viskositetsindeksforbedringsmiddel,
- ii) fra 0,01 til 10 vægtprocent på oliefri basis af et detergent/dispergeringsmiddelsystem,
- 5 iii) fra 0,01 til 3,0 vægtprocent oxidations- og slidinhibitorer,
- iv) fra 10 til 1.000 ppm antiskummiddel, og
- v) eventuelt en/et eller flere friktionsmodifikationsmidler, rustinhibitorer eller flydepunktsænkningmidler.

10

Det har overraskende vist sig, at oligomerer, som har en usædvanlig kombination af egenskaber, kan fremstilles ved omsætning af hovedsageligt indre monoolefiner med 13 eller 14 carbonatomer med bortrifluorid og en aktivator. Det skal understreges, at ingen af de andre forskere
15 inden for området har gjort denne iagttagelse. Det er også vigtigt at bemærke, at der ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendes hovedsageligt indre olefiner.

Olefinerne har 13 eller 14 carbonatomer. De indre olefiner, der anvendes her, har dobbeltbindingen tilfældigt fordelt over molekylet. I
20 denne sammenhæng betyder udtrykket "tilfældigt fordelt", at dobbeltbindingen i den indre olefin ikke hovedsageligt forefindes i nogen enkelt position. For eksempel vil en olefinblanding omfattende en majoritet af alfa-olefiner ikke være omfattet af denne definition, da dobbeltbindingen hovedsageligt vil være lokaliseret mellem det første og det andet
25 carbonatom i molekylerne. Da de indre olefiner, der anvendes til oligomerisering ved fremgangsmåden ifølge US-A 4 300 006, fremstilles ved disproportionering af alfa-olefiner, er dobbeltbindingen hovedsageligt lokaliseret ved eller nær molekylets midte, og sådanne olefinudgangsmaterialer falder også uden for definitionen som havende "tilfældig forde-
30 ling" af dobbeltbindingen. En tilfældig fordeling indbefatter den fordeling, der kan fås efter dehydrogenering af paraffiner. Man ville forvente, at en sådan fordeling ville resultere i en lille mængde alfa-olefin. Man ville imidlertid også formode, at alfa-olefindelen kun ville være
ca. 0,1 vægtprocent med 1,0 vægtprocent som en maksimal værdi. I praksis
35 kan de her anvendte råmaterialer anses for helt at være indre olefiner.

De indre olefiner kan generelt udtrykkes ved formelen $RCH=CHR'$, hvori R og R' er ens eller forskellige alkylradikaler med 1 til 11 car-

bonatomer, men det samlede antal carbonatomer må ikke overstige 14 og må ikke være mindre end 13. Blandingerne af indre olefiner er potentielt mere tilgængelige end rene alfa-olefiner og er potentielt lige så billige som eller billigere end de tilsvarende rene alfa-olefiner. Det vil
5 blive vist, at fremgangsmåden ifølge opfindelsen giver produkter af højere kvalitet og højere omdannelse end produkter opnået med AlCl_3 - og AlCl_4Na -katalysatorer.

Ved omhyggelig udvælgelse af molekyelvægten af de som fødemateriale anvendte olefiner og reaktionsbetingelserne har det vist sig, at der ved
10 fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan fremstilles en syntetisk smøremiddelbasisolie med en specifik viskositet, der har bedre egenskaber end sådanne produkter fremstillet ved andre fremgangsmåder. For eksempel har det vist sig, at der ud fra indre olefiner med 13 eller 14 carbonatomer kan fremstilles en basisolie med en viskositet på ca. 4 centistoke ved
15 99°C og med fremragende egenskaber. Et "4 centistoke fluidum" er en betegnelse, der anvendes for fluider anvendt i smøreoliesammensætninger, som i almindelighed har en viskositet på ca. 4 centistoke ved 99°C.

Katalysatoren er bortrifluorid. Som aktivator anvendes 1-butanol. Det temperaturinterval, hvori oligomeriseringen kan udføres med godt re-
20 sultat, er fra 25 til 150°C med et særligt foretrukket interval fra 65 til 105°C. Trykintervallet for omsætningen kan strække sig fra atmosfæretryk til 70 bar. Oligomeriseringen af olefinerne kan gennemføres portionsvis eller kontinuert.

Smøreoliesammensætningerne ifølge opfindelsen omfatter en større
25 mængde (fortrinsvis 10 til 40 vægtprocent) af den syntetiske smøremiddelkomponent ifølge opfindelsen (de ovenfor beskrevne hydrogenerede olefinoligomerer) eller en blanding af den syntetiske smøremiddelkomponent og et konventionelt basismateriale, såkaldt basestock, og mindre mængder additivkomponenter.

30 De ovenfor nævnte konventionelle basismaterialer også kaldet smørende carbonhydridmineralbasisolier, kan være destillat- eller residual-mineralolier på paraffinisk, naphthenisk eller blandet paraffin-naphthenbasis eller syntetiserede basisolier. Destillatsmøreoliefraktioner på paraffinbasis er de foretrukne mineralolier til formulering af
35 krumtaphussmøremidler. Smøreoliebasen vil i almindelighed have været underkastet opløsningsmiddelraffinering for at forbedre dens smøreegenskaber og viskositet-temperaturforhold samt opløsningsmiddelafvoksning for at fjerne eventuelle vokskomponenter og forbedre oliens flydeegenskaber.

Blandt egnede syntetiske smøreolier til fremstilling af smøremidlerne ifølge opfindelsen er (udover de tidligere omtalte indre olefinoligomerer) de esterbaserede olier, fremstillet ud fra polyhydroxyalkoholer såsom pentaerythritol og trimethylolpropan og alifatiske monocarboxylsy-

5 rer, de esterbaserede olier, fremstillet ud fra disyrer såsom dimersyre og azelainsyre, og monoalkanoler, syntetiske carbonhydrider såsom poly-
 alfa-olefiner, og polyglycoler og thiolter, siliconefluider, polyphenyl-
 ethere og thioethere. I almindelighed kan der ved formulering af smøre-
 midlerne ifølge opfindelsen anvendes konventionelle basismaterialer med

10 en viskositet ved 38°C mellem 50 og 1.000 SUS, fortrinsvis mellem 70 og 500 SUS. En blanding af konventionelle basisolier kan om ønsket anvendes.

Smøreoliesammensætningerne ifølge opfindelsen indeholder additiver til forbedring af brugsegenskaberne for den syntetiske smøremiddelkompo-

15 nent eller blandingen af syntetisk smøremiddelkomponent og konventionelt basismateriale. Additiverne kan være vilkårlige af de egnede flyde-
 punktsænkingsmidler, viskositetsindeksforbedringsmidler, detergent-dis-
 pergeringsmidler, korrosions-, oxidations- og slidinhibitorer, antiskum-
 midler eller friktionsmodifikationsmidler af standardtype. Valget af de

20 særlige additiver, der skal inkluderes i de færdige olier, og de særlige mængder deraf vil afhænge af den anvendelse og de betingelser, der ønskes for det færdige olieprodukt.

I det følgende nævnes specifikke eksempler på supplerende additiver.

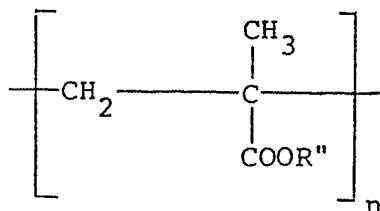
25

Viskositetsindeksforbedringsmidler og flydepunktsænkingsmidler

Et passende viskositetsindeksforbedringsmiddel/flydepunktsænkingsmiddel, der anvendes i vid udstrækning, er polymethacrylatet med den al-

mene formel:

30



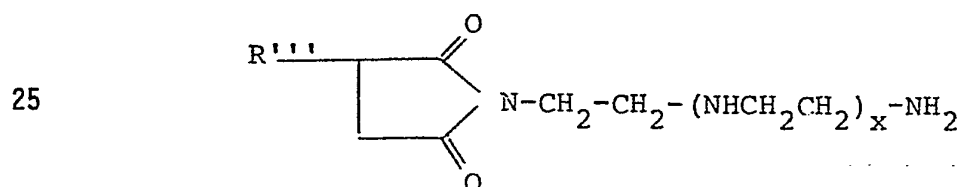
35

hvor R'' er et alifatisk radikal med fra 1 til 20 carbonatomer, og n er 600 til 35.000. Et af de mest egnede viskositetsindeksforbedringsmidler

er den dispergerende polymethacrylattetrapolymer af butylmethacrylat, dodecylmethacrylat, octadecylmethacrylat og dimethylaminoethylmethacrylat med et vægtforhold af den respektive komponent i polymeren på ca. 4:10:5:1. Et andet viskositetsforbedringsmiddel er en copolymer af ethylen og 30 til 50 vægtprocent propylen med en molekylvægt på 20.000 til 50.000 eller et derivat deraf med funktionelle organo-nitrogensidegrupper, som bidrager til polymeren med 0,1 til 0,5 vægtprocent nitrogen. Viskositetsindeksforbedringsmidlerne og/eller flydepunktsænkingsmidlerne anvendes normalt i de færdige smøremiddelsammensætninger i mængder fra 0,01 til 15 vægtprocent.

Detergent-dispergeringsmidler

Som eksempler på anvendelige detergent-dispergeringsmidler kan nævnes de ethoxylerede, uorganiske, phosphorsyrefri, damphydrolyserede polyisobuten- P_2S_5 -omsætningsprodukter, der beskrives nærmere i US-A 4 272 744, 3 087 956 og 3 123 630, de additionsforbindelser, der dannes ud fra neopentylpolyol uorganisk, phosphorsyrefrit, damphydrolyseret polyisobuten- P_2S_5 -omsætningsprodukt, som beskrevet nærmere i US-A 3 281 395, C_{50} til C_{200} alkenylsuccinimidderivaterne af alkenpolyaminer af den type, der er beskrevet i US-A 3 172 892 og 3 210 383. Succinimidderivaterne har formlen:



hvor R''' er alkenyl med fra 50 til 2.000 carbonatomer, og x er 0 til 10. Særligt egnede eksempler er, hvor R''' er polyisobuten med en molekylvægt på 1.000 til 1.500, og x er 4 eller 5, og blandinger deraf. Yderligere detergent-dispergeringsmidler indbefatter jordalkalimetallalkylphenolater såsom bariumnonylphenolat, bariumdodecylcresolat, calciumdodecylphenolat og de calciumcarbonatoverbaserede calciumalkarylsulfonater, der dannes ved gennemblæsning af en blanding af calciumhydroxid og calciumalkarylsulfonat, for eksempel calciumalkylbenzensulfonat med en molekylvægt på ca. 900, med carbondioxid til dannelse af et produkt med et samlet basetal (TBN) på 50 eller derover, med værdier mellem 300 og

400 som typiske. Detergent-dispergeringsmidler forefindes i de færdige sammensætninger ifølge opfindelsen i mængder fra 0,1 til 15,0 vægtprocent.

5 Oxidations-, korrosions- og slidinhibitorer

Almindeligt anvendte oxidations- og slidinhibitorer til smøreolie er de divalente dialkyldithiophosphater, der fås ved neutralisation af et P_2S_5 -alkoholomsætningsprodukt med et divalent metal eller divalent metaloxid. Specifikke eksempler er barium- og zinkdialkyldithio-
10 phosphat. En anden kategori af antioxidationsmidler indbefatter de polyalkylerede diphenylaminer såsom en blanding af 2,2'-diethyl-4,4'-dioctyl-diphenylamin og 2,2'-diethyl-4-octyl-diphenylamin. En yderligere kategori af antioxidationsmidler indbefatter de polyalkylerede phenoler og de polyalkylerede phenoler med methylenbro. Blandt almindeligt anvendte
15 korrosionsinhibitorer er de ethoxylerede alkylphenolderivater. Korrosions-, oxidations- og slidinhibitorerne forefindes sædvanligvis i de færdige smøreoliesammensætninger i koncentrationer på 0,01 til 3 vægtprocent.

20 Antiskummidler

Hvis antiskummidler anvendes i de færdige sammensætninger er dimethylsiliconepolymerer, der er en kategori, som anvendes i vid udstrækning, egnede, og de anvendes typisk i mængder på 10 til 1.000 ppm.

Der er mange andre additiver, som kan være anvendelige i en smøre-
25 oliesammensætning omfattet af denne opfindelse. Mange af disse komponenter er anført i beskrivelserne til US-A 3 864 270, 4 169 799, 4 194 981 og 4 253 980, der i sig selv angår hidtil ukendte additiver.

Opfindelsen illustreres nærmere i de følgende eksempler. Forsøgsmetoderne beskrives først, hvorefter resultaterne anføres i tabelform.

30

Sammenligningseksempler

En række oligomeriseringssammenligningsforsøg udførtes under anvendelse af procedurene ifølge US-A 4 167 534. Det menes, at dette patentskrift udgør den nærmest liggende kendte teknik. Disse eksempler ud-
35 formedes efter eksempel 1, 5 og 7 i US-A 4 167 534. Disse eksempler udvalgte, fordi de repræsenterede et bredt spektrum af betingelser, navnlig med hensyn til temperatur. Den primære variabel i sammenligningseksemplerne er olefinråmaterialet, selvom der af og til anvendes dobbelt

så meget AlCl_3 , som i US-A 4 167 534 i et forsøg på at forbedre omdannelsen.

Ifølge beskrivelsen i US-A 4 167 534 indledes eksempel 1 ved, at råmaterialet opvarmes til 80°C . Derefter tilsættes 1% AlCl_3 i løbet af 5 15 minutter. Så hæves temperaturen til 100°C og holdes på dette niveau i 100 minutter. Derefter udledes produktet, adskilles fra det tunge katalysatorlag, vaskes med kaustisk opløsning og destilleres så.

Eksempel 5 indledes ved, at 1% AlCl_3 i én portion sættes til olefinråmaterialet ved stuetemperatur. Derefter får temperaturen lov til at 10 stige autogent i 120 minutter. Så udledes produktet, adskilles fra det tunge katalysatorlag, vaskes med kaustisk opløsning og destilleres.

Derefter sættes 5% NaAlCl_4 til råmaterialet i eksempel 7 i US-A 4 167 534 i løbet af 90 minutter ved 130°C . Derefter holdes reaktionsmassen på 130°C i yderligere 60 minutter. Så udledes produktet, adskilles 15 fra det tunge katalytiske lag, vaskes med kaustisk opløsning og destilleres. Resultaterne af sammenligningseksemplerne vises i tabel 1 nedenfor.

Tabel 1
Sammenligningseksempler

Egenskaber af hydrogeneret, strippet oligomer											
Eks.	Reaktionsbetingelser		Temp. °C	Fremgangs- måde ifølge US-A 4 167 534	Omdan- nelse basis LC	% Bund- mat. ba- sis tilsat olefin	Kinematisk viskositet cst		Flyde- punkt °C	TGA: % prøve til rest ved 233°C	
	Fødemat.	Kataly- sator					99°C	25°C			VI
1	C ₁₃₋₁₄	indre AlCl ₃	80	Eks. 1	32,5	21,6	5,69	56,00	127,4	<-45	91,8
2	C ₁₃₋₁₄	indre AlCl ₃ *	80	Eks. 1	42,2	29,2	5,85	60,96	121,4	<-45	91,3
3	C ₁₁₋₁₄	indre AlCl ₃	80	Eks. 1	-	21,0	6,79	80,39	116,9	<-45	88,5
4	C ₁₄ alfa	AlCl ₃	80	Eks. 1	85,9	80,2	22,07	341,83	129,9	<-5	98,2
5	C ₁₃₋₁₄	indre AlCl ₃	R.T.**	Eks. 5	24,8	16,8	6,40	68,90	124,4	<-45	92,2
6	C ₁₃₋₁₄	indre AlCl ₃ *	R.T.	Eks. 5	45,6	27,4	6,43	71,75	122,1	<-45	91,4
7	C ₁₁₋₁₄	indre AlCl ₃	R.T.	Eks. 5	36,8	23,2	7,12	86,72	116,5	<-45	89,5
8	C ₁₄ alfa	AlCl ₃	R.T.	Eks. 5	93,9	87,6	18,20	260,91	131,2	<-10	98,3
9	C ₁₃₋₁₄	indre NaAlCl ₄	130	Eks. 7	42,0	30,3	5,20	48,68	125,9	<-45	88,2
10	C ₁₁₋₁₄	indre NaAlCl ₄	130	Eks. 7	68,9	44,8	6,96	87,04	114,0	<-40	91,3
11	C ₁₄ alfa	NaAlCl ₄	130	Eks. 7	100,0	87,1	19,44	286,80	130,5	>-10	96,0

* I disse eksempler anvendtes dobbelt så meget AlCl₃ som beskrevet i eksemplerne i US-A 4 167 534

** R.T. betyder stuetemperatur

Blandt de i tabel 1 skitserede resultater er omdannelsen vægtprocent oligomeriseret monomer bestemt ved væskechromatografi. Vægtprocenten af bundmaterialet, baseret på den tilsatte olefin, er anført i den næste søjle. Selvom disse to søjler med data generelt måler det samme begreb (bemærk den kvalitative korrelation), foretrækker ansøgeren at anvende 5 "% omdannelse", mens US-A 4 167 534 anvender "% bundmateriale" metoden. Begge disse anvendes i eksemplerne i tabel 1 i sammenligningssøjlemed.

Den kinematiske viskositet ved to standardtemperaturer anføres i centistoke. Viskositetsindekset (VI) er ændringen i viskositet med temperaturen, således at jo højere tallet er, desto mindre er ændringen i viskositet med temperaturen. Omvendt betegner et lavt VI en stor ændring i viskositet med temperaturen. Flydepunktet er et mål for den laveste temperatur, i grader Celsius, ved hvilken prøven vil begynde at flyde. Under denne temperatur kan sammensætningen i almindelighed betragtes som 15 et fast stof. Den termogravimetrisk analyse (TGA) er et mål for flygtigheden opnået ved måling af den mængde prøve i vægtprocent, der er tilbage ved 233°C, når temperaturen hæves på langsom, ensartet måde, sædvanligvis med 10°C pr. minut. Et oligomert produkt bør have en sådan TGA analyse, at mindst 80% af prøven er tilbage ved 233°C for at have 20 tilstrækkelig lav flygtighed til at kunne anvendes som basismateriale til en smøreolieformulering.

Eksempler, der illustrerer opfindelsen

De efterfølgende eksempler illustrerer fremgangsmåden ifølge opfindelsen under anvendelse af BF_3 som katalysator og kun indre olefiner som olefinmateriale. Der er medtaget to eksempler, hvori der anvendes C_{14} alfa-olefin som råmateriale for at vise, at der frembringes en uegnet oligomerblanding. Oligomeren af alfa-olefiner med 14 carbonatomer (1-tetradecen) havde utilstrækkelige lavtemperaturregenskaber til 30 anvendelse i krumtaphusmotorolier. I almindelighed bør viskositeten ved 25°C være 30 til 30,5 centistoke (cst) eller derunder, mens C_{14} alfa-olefinoligomeren iagttoges at have en viskositet i 32 til 33 cst området. Flydepunktet af eventuel syntetisk smøremiddelbasisolie bør være mindre end -45°. Disse forskelle forstærkes ved -30°C (den temperatur, 35 hvor afprøvninger for kold krumtapviskositet udføres) og ville resultere i et fluidum, som er for tyktflydende ved lav temperatur.

Et "4 centistoke fluidum" (målt ved 99°C) bør fortrinsvis have en viskositet på 25 til 40 centistoke ved 25°C, en viskositet på 3,5 til

- 5,0 centistoke ved 99°C, et viskositetsindeks på over 100, et flydepunkt på under -45°C og en procent rest ved 233°C ved termogravimetrisk analyse på over 80 vægtprocent. Det foretrækkes specielt, at 4 centistoke fluider har en viskositet mellem 25 og 34 cst ved 25°C, en viskositet mellem 3,5 og 4,5 cst ved 99°C, et minimalt viskositetsindeks på 110, et maksimalt flydepunkt på mindre end -45°C og en analyseværdi på mindst 86% ved termogravimetrisk analyse (TGA).

Eksempel 12

- 10 En opløsning af 43,8 g tilfældige, indre, lineære $C_{13-14-15}$ olefiner (53,4% C_{13} , 45,0% C_{14} , 0,5% C_{15} , 1,1% paraffiner) og 0,12 g 1-butanol mættedes i en nitrogenatmosfære med BF_3 ved 25°C ved langsom gennemledning i 25 minutter. Beholderindholdet holdtes på 25 til 27°C ved ekstern køling, mens 55,6 g af en opløsning af 55,0 g $C_{13-14-15}$ olefiner og 0,8 g 1-butanol tilsattes i løbet af 100 minutter. Bortri-fluoridmætning opretholdtes under denne tilsætning og i 105 minutter derefter. BF_3 tilledningen standsedes, og beholderindholdet opvarmedes til 86°C i løbet af 105 minutter og holdtes på 85 til 86°C i 30 minutter. Efter køling tilsattes 110 ml H_2O , indholdet omrørtes hurtigt i 20 minutter, og toplaget fjernedes. Det vaskedes med 115 ml H_2O og strippedes ved 4.000 Pa på en rotationsinddamper til en maksimal badtemperatur på 95°C; tilbage blev 96,9 g af en klar, lysegul væske (98,3% genvinding). Analyse ved gelkromatografi viste 61,34% dimer, 25,13% trimer og 12,95% monomer, og resten udgjordes af højere oligomerer.

Eksempel 13

- Produktet fra eksempel 12 (93,8 g) hydrogeneredes over 9,60 g af en pulveriseret Ni/Cu/Cr katalysator, der er beskrevet i US-A 3 152 998. Betingelserne indbefattede et tryk på 125 bar og en temperatur, som overvejende var 208°C (temperaturen nåede kortvarigt 316°C).

- Vakuumpstripning eller -afdrivning udførtes ved 120 Pa med en maksimal toptemperatur på 105°C og en maksimal beholdertemperatur på 157°C til fjernelse af 11,89 g lettere komponenter (>91% monomerer). Det hydrogenerede bundprodukt bestod af 26,7% trimer, >67,8% dimer og >3,41% monomer (GPC analyse). Den kinematiske viskositet ved 25°C, 38°C og 99°C var henholdsvis 29,57, 18,26 og 3,89 centistoke. Flydepunktet målt til at være lavere end -45°C. Termogravimetrisk analyse viste, at 81,3% af prøven var tilbage ved 233°C.

Eksempel 14

Dette er i det væsentlige samme procedure som eksempel 12, bortset fra at BF_3 tilsætningen standsedes, da olefin/1-butanol tilsætningen standsedes. Opvarmningsperioden var 2 timer ved 90°C . GPC analyse viste 19,8% trimer, 62,2% dimer og 17,94% monomer med højere oligomerer som den resterende del.

Hydrogenering

For at danne materialer, som har passende oxidativ stabilitet til smøremidler, hydrogeneres de oligomeriserede olefiner eventuelt, enten delvist eller fuldstændigt. Denne hydrogenering foretages ved hjælp af fremgangsmåder, der er kendte af fagmanden, og kan eksemplificeres ved US-A 4 045 508, 4 013 736, 3 997 622 og 3 997 621. En specielt foretrukket katalysator til denne hydrogenering er en nikkel-kobber-krom katalysator, der er beskrevet i US-A 3 152 998. Som det er velkendt, kan sådanne hydrogeneringer enten udføres portionsvis eller kontinuert.

Da fremgangsmåden ifølge opfindelsen udførtes i større skala ved et pilot plant forsøg viste det sig, at den resulterende oligomerblanding ikke gav de forventede ønskelige egenskaber, der ses ved forsøg i laboratorieskala. Ved omsætningen til pilot plant skala udførtes afdrivningen af monomeren først, hvorefter hydrogeneringen udførtes over den ovenfor beskrevne nikkel-kobber-krom katalysator. Monomerfjernelsen udførtes før hydrogeneringen, og monomerer recirkuleredes til oligomeriseringstrinnet. Under pilot plant afdrivningstrinnet kom over 50% af det oligomere materiale imidlertid ud i toppen ved temperaturer fra 210 til 282°C i forsøg på at opnå et materiale med en god TGA værdi (flygtighed). Tilsyneladende var noget af den uhydrogenerede oligomerblanding termisk ustabil, og dele af den gik tilbage til monomerform eller mellemiggende former og destillerede af som flygtigt materiale. Det er derfor vigtigt, at monomerfjernelsen udføres under så milde betingelser som muligt, d.v.s. at genkoger- eller beholdertemperaturen fortrinsvis bør holdes på eller under 180°C ved afdrivning af monomer.

Selvom andres fremgangsmåder inden for området indbefatter et destillationstrin efter hydrogenering med henblik på at opnå produkter med varierende viskositet ved 99°C , foretrakkes det stærkt ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, at der ikke udføres nogen yderligere destillation. Med andre ord er de monomerafdrevne, hydrogenerede bundfraktioner

- de ønskede syntetiske smøremiddelkomponenter. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kræver således ikke det sædvanlige destillationstrin, men giver overraskende en syntetisk smøremiddelkomponent, som har fremragende egenskaber og opfører sig på en langt bedre måde. Det kan imidlertid også tænkes, at en fagmand på området kan finde efterfølgende destillation værdifuld ved udøvelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Eksempel 15 til 26

- De efterfølgende eksempler illustrerer fremgangsmåden ifølge opfindelsen udført i henhold til én af følgende procedurer. Eksempel 15, 19 og 24 illustrerer den specifikke kombination af reaktionsparametre, der anvendes ifølge opfindelsen, mens de andre eksempler tjener til sammenligning.

15 Procedure A

- I eksempel 15 til 18 anvendtes følgende eksperimentelle procedure. Til en 300 ml autoklav af rustfrit stål sættes 158,6 g olefin og 1,4 g 1-butanol. Autoklaven lukkedes og opvarmedes til ca. 98°C, mens BF₃ gas indføres i mængder fra 3,1 til 4,4 g (i gennemsnit 3,8 g BF₃ pr. forsøg). Reaktionsblandingen omrørtes og fik lov til at udvikle varme af sig selv (ingen køling). Reaktionsblandingen omrørtes i 60 minutter (tiden målt fra første BF₃ tilsætning, og BF₃ tilsattes over et tidsrum på 3 til 6 minutter). Så tilsluttedes kølevand. Den kølede reaktionsblanding neutraliseredes med 10 g Na₂CO₃ og 100 ml H₂O. Efter lagadskillelse vaskedes det organiske lag yderligere to gange med friskt vand og tørredes. Oligomeren analyseredes for omdannelse (GPC/LC) og underkastedes hydrogenering ved 210°C (2 timer), 140 bar H₂ tryk i nærværelse af en nikkel-kobber-kromoxid katalysator (5 vægtprocent på basis af oligomervægt). Afdrivning af monomer fra oligomererne udførtes efter hydrogenering i alle eksemplerne 15 til 26 på lignende måde som i eksempel 27.

Procedure B

- Til eksempel 19 til 23 anvendtes procedure B, som var identisk med procedure A, bortset fra at der anvendtes 0,7 g butanol (i stedet for 1,4 g), og at den tilsatte mængde BF₃ varierede fra 2,2 til 2,8 g med et gennemsnit på 2,5 g.

Procedure C

Til eksempel 24 til 26 anvendtes procedure C, som var identisk med procedure A, bortset fra at temperaturen af reaktionsblandingen (olefin og aktivator) før BF_3 tilsætningen var 65°C (i stedet for 98°C), og at
5 den tilsatte mængde BF_3 varierede fra 2,2 g til 4,0 g (gennemsnitlig 3,0 g). Omdannelse og egenskaber af oligomererne summeres i tabel 2 nedenfor.

Det må bemærkes, at mængden af katalysator, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen (1,4 til 2,8 vægtprocent af olefinfødematerialet) er bemærkelsesværdigt mindre end den mængde katalysator, der
10 anvendes ved andre fremgangsmåder indenfor området, såsom den i US-A 4 300 006 beskrevne metode (2,6 til 6,1 vægtprocent). Som yderligere kontrast til fremgangsmåden ifølge dette patentskrift er det karakteristisk for fremgangsmåden ifølge opfindelsen, at der ikke anvendes noget for-
15 tyndingsmiddel, ikke fjernes tungere eller lettere fraktioner (bortset fra monomerer), og at reaktionstiden er kortere. En anden forskel ligger i, at der ved fremgangsmåden ifølge US-A 4 300 006 anvendes en blanding af alfa-olefiner og indre olefiner med carbonantal, som er fuldstændig forskellige fra hinanden til forskel fra den foreliggende fremgangsmåde.

Tabel 2
Eksempler, der illustrerer opfindelsen

Reaktionsbetingelser				Egenskaber af hydrogeneret, strippet oligomer				
Eks.	Fødemat.	Katalysator	Temp. °C	Procedure	Omdan- nelse basis LC	Kinematisk viskositet cst		TGA: % prøve til rest ved 233°C
						99°C	25°C	
15	C ₁₃₋₁₄ indre	BF ₃ -butanol	98	A	90,5	3,82	29,67	114,4 <-45 89,5
16	C ₁₁₋₁₄ indre	BF ₃ -butanol	98	A)				
17	C ₁₁₋₁₄ indre	BF ₃ -butanol	98	A) gns.	83,7	4,45	40,79	106,8 <-45 89,2
18	C ₁₁₋₁₄ indre	BF ₃ -butanol	98	A)				
19	C ₁₃₋₁₄ indre	BF ₃ -butanol	98	B	86,4	3,68	29,17	118,1 >-35 88,8
20	C ₁₁₋₁₄ indre	BF ₃ -butanol	98	B)				
21	C ₁₁₋₁₄ indre	BF ₃ -butanol	98	B) gns.	53,4	4,04	34,48	105,0 <-45 84,9
22	C ₁₁₋₁₄ indre	BF ₃ -butanol	98	B)				
23	C ₁₄ alfa	BF ₃ -butanol	98	B	89,1	4,27	33,09	134,3 <-35 98,8
24	C ₁₃₋₁₄ indre	BF ₃ -butanol	65	C	83,4	3,86	29,90	119,4 <-45 90,4
25	C ₁₁₋₁₄ indre	BF ₃ -butanol	65	C	77,5	5,19	52,54	115,6 <-45 93,8
26	C ₁₄ alfa	BF ₃ -butanol	65	C	83,6	4,41	32,70	148,6 >-35 93,5

Som det vil fremgå af tabel 1 og 2, giver alfa-olefiner uden undtagelse dårligere oligomerblandinger end indre olefiner. Ingen eksempler har højere viskositet ved både 99°C og 25°C end alfa-olefinoligomererne fra eksempel 4, 8 og 11. Det skal erindres, at det ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er et krav, at der kun anvendes indre olefiner for at opnå lav viskositet, et karakteristisk træk, som ikke findes i nogen beslægtet fremgangsmåde. Det bør også påpeges, at oligomerer fremstillet ud fra alfa-olefiner (eksempel 4, 8, 11, 23 og 26) har forholdsvis høje flydepunkter, hvilket gør dem uacceptable til anvendelse i syntetiske smøremidler. Det høje flydepunkt i eksempel 19 menes at skyldes forkerte data.

Det kan endvidere bemærkes, at de BF_3 katalyserede oligomerer alle har lavere viskositet end de ved fremgangsmåden ifølge US-A 4 167 534 fremstillede produkter. Desuden er omdannelsen meget højere ved BF_3 forsøgene. Det er specielt overraskende, at indre C_{13-14} olefiner (eksempel 15, 19 og 24) med højere gennemsnitsmolekylvægt end de indre C_{11-14} olefiner (eksempel 16 til 18, 20 til 22 og 25) giver oligomerblandinger, som har lavere viskositet end blandinger ud fra indre C_{11-14} olefiner. Disse eksempler viser, hvordan valget af molekylvægtsinterval for olefinråmaterialet i vid udstrækning påvirker oligomerproduktets egenskaber.

Det er overraskende, at så lave viskositeter (i forhold til andre fremgangsmåder) kan findes i oligomerblandinger, som også har lavt flydepunkt, og viskositetsindeks og flygtighed, som kan sammenlignes med, hvad der fås ved andre fremgangsmåder. Det er nøjagtig en sådan kombination af fordelagtige egenskaber, som tilstræbes inden for området, og som først nu er bragt for dagen.

Det bør desuden bemærkes, at fremgangsmåden ifølge US-A 4 300 006 kræver, at dimeriseringsråmaterialet hidrører fra disproportionering af alfa-olefiner med 8 til 10 carbonatomer. Som resultat deraf er de deri anvendte dimeriseringsråmaterialer en blanding af alfa-olefiner og indre olefiner, hvori alfa-olefinerne har et antal carbonatomer, som er lidt mere end halvdelen af de tilsvarende indre olefiner, og de indre olefiner er stærkt symmetriske (idet de er dannet ved disproportionering af to alfa-olefiner). For eksempel oligomeriseres der ved forsøg IX og XII deri indre C_{14} , C_{16} og C_{18} olefiner, hvori dobbeltbindingen befinder sig ved eller nær olefinmolekylets midte. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen benytter indre olefiner, hvori dobbeltbindingen er tilfæl-

digt fordelt i stedet for at være lokaliseret nær midten af en symmetrisk monoolefin. Disse forskelle i råmaterialet giver vigtige forskelle i de resulterende oligomerers egenskaber, som vist i de efterfølgende eksempler, hvori der anvendes indre C_{14} olefin og C_8 alfa-olefin

5 som blandet råmateriale.

Eksempel 27

Oligomerisering

10 Oligomerisering af en blanding af 70 vægtprocent indre C_{14} olefin og 30 vægtprocent C_8 alfa-olefin udførtes over 2,5 g bortrifluoridkatalysator med 1,1 g 1-butanol som protonisk aktivator og initieredes ved 95,1°C.

Til en tør og ren 300 ml autoklav af mærket "Hastelloy C" sættes
 15 119 g indre C_{14} olefin fra Shell Chemical Company's højere olefinproces (SHOP). Dobbelbindingen i disse indre olefiner er tilfældigt fordelt over molekylet. På samme tid tilsættes 51 g C_8 alfa-olefin (1-octen fra Aldrich Chemical Company, Inc.). På det tidspunkt var dette den nærmest tilgængelige tilnærmelse til råmaterialet ifølge US-A 4 300
 20 006. Disse tilsætninger efterfulgtes af 1,1 g 1-butanol aktivator. Autoklaven lukkedes, og indholdet opvarmedes til 95,1°C under omrøring. Begyndende ved 95,1°C tilsættes BF_3 gas ved tilsætning af fire skud BF_3 til den omrørte reaktionsblanding over et tidsrum på 11 minutter (2,5 g BF_3 tilsat i alt). Efter 17 minutter (målt fra den første BF_3
 25 tilsætning) var temperaturen steget 110,2°C svarende til en maksimumeksotherm på 15,1°C. En time efter den første BF_3 tilsætning var reaktionstemperaturen 101,5°C. Varmen blev slået fra, og kølevand tilsluttedes. Reaktionsblandingen neutraliseredes med en vandig Na_2CO_3 opløsning og vaskedes yderligere to gange med vand. Det organiske lag fra
 30 skiltes og tørredes ved filtrering gennem foldet filterpapir, hvorved der opnåedes en nettovægt på 156,3 g. Væskrokromatografisk analyse viste, at 31,9% af materialet var C_8 , C_{14} eller C_{16} , og at 27,5% var dimer C_{22} (af C_8 og C_{14}), og at 32,2% var dimer C_{28} (af C_{14} og C_{14}), mens 8,4% var C_{36} eller tungere. Omdannelsen
 35 til materiale, som var lettere end C_{16} , var ca. 68,1%. Vægtforholdet dimer til trimer og tungere materiale var 7,19:1.

Hydrogenering og stripning

Til en omrørt 1 liter autoklav af rustfrit stål sættes 144,5 g oligomer fra det foregående trin og 7,2 g af en nikkel-kobber-kromoxid hydrogeneringskatalysator. Autoklaven gennemskyldes med hydrogen tre eller fire gange og sættes under et tryk på 70 bar med hydrogen. Derefter opvarmedes autoklaven til 210°C (trykket steg kun til 83,7 bar) og sættes igen under tryk med hydrogen til 139 bar. Reaktionsblandingen omrøres ved 210°C i fire timer, hvorunder trykket blev på 139 bar. Den hydrogenerede oligomer filtreredes, og 137,3 g af den underkastedes stripning i højvakuum. Materialet destilleredes gennem en med kappe forsynet kolonne (med ca. 40 cm "Goodloe" pakning), indtil toptemperaturen nåede 105°C ved 8 Pa. Bundfraktionen vejede 67,1 g (49,6% af det samlede materiale, top- plus bundfraktion), og topfraktionen vejede 68,3 g (50,4% af det samlede materiale). Bundproduktet havde en viskositet på 3,6 cst ved 99°C, en viskositet ved 25°C på 27,4 cst, et flydepunkt på <-45°C og et viskositetsindeks på 110. Væskeskromatografisk analyse viste tilstedeværelsen af 25,5% dimer (C_{22}), 60,2% dimer (C_{28}) og 14,3% tungere materialer. TGA på bundproduktet viste, at flygtigheden var moderat høj (85,0% af prøven var tilbage ved 233°C ved TGA med 10°C/minut).

20

Eksempel 28Oligomerisering

Oligomerisering af en blanding af 70% indre C_{14} olefin og 30% C_8 alfa-olefin katalyseret med 2,2 g BF_3 med 1,1 g 1-butanol som aktivator initieredes ved 94,9°C. Som i det foregående eksempel sættes 119 g indre C_{14} olefin til en 300 ml autoklav sammen med 51 g C_8 alfa-olefin efterfulgt af 1,1 g 1-butanol. Autoklaven lukkedes og opvarmedes til 94,9°C under omrøring. Begyndende ved 94,9°C tilsættes BF_3 gas over et tidsrum på 11 minutter (i alt 2,5 g BF_3) til frembringelse af en maksimumeksoterm på 15,1°C 16 minutter efter den første BF_3 tilsætning. Efter en reaktionstid på én time målt fra den første BF_3 tilsætning køledes blandingen og neutraliseredes med vandig natriumcarbonat. Det organiske lag fraskiltes og tørredes ved filtrering gennem foldet filterpapir, hvilket gav en nettovægt på 162,5 g. Væskeskromatografisk analyse viste, at 31,1% af materialet var C_8 , C_{14} eller C_{16} , at 27,2% var dimer C_{22} , og at 33,4% var dimer C_{28} , mens 8,3% var C_{36} eller tungere. Omdannelsen til højere materialer end C_{16} var

68,9%. Vægtforholdet dimer til trimer og tungere materiale var 7,30:1.

Hydrogenering og stripning

Fra ovenstående trin hydrogeneredes 145,0 g af oligomeren over 7,2 g nikkel-kobber-kromoxid katalysator. Hydrogeneringen udførtes ved 210°C og 130 bar i fire timer. Den efterfulgtes af filtrering og stripning som beskrevet i det foregående eksempel. Bundproduktet, der beløb sig til 55,3% af det tilsatte materiale, havde en viskositet på 25,7 cst ved 25°C og en viskositet på 3,45 cst ved 99°C. Bundmaterialets flydepunkt var uacceptabelt højt, -40°C, og viskositetsindeks var 109,0. Væskrokromatografisk analyse viste 33,6% dimer C_{22} , 53,8% dimer C_{28} og 12,6% tungere materialer. Vægtforholdet dimer til trimer og tungere materiale var 6,94:1. TGA viste 82,1% prøve til rest.

15 Eksempel 29

Oligomerisering

Oligomerisering af en blanding af 70% indre C_{14} olefin og 30% C_8 alfa-olefin katalyseret med 2,5 g BF_3 og 1,1 g 1-butanol som aktivator udførtes begyndende ved 75,1°C. Til en ren og tør 300 ml autoklav sættes 119 g indre C_{14} olefin og 51 g C_8 alfa-olefin fra samme kilder som i de foregående to eksempler efterfulgt af 1,1 g 1-butanol aktivator. Autoklaven lukkedes og opvarmedes til 75,1°C, og ved denne temperatur tilsættes BF_3 gas i portioner (skud) over et tidsrum på 10 minutter. Fem separate skud tilsættes til i alt 2,5 g. 11 minutter efter den første BF_3 tilsætning var reaktionstemperaturen steget til 100,7°C (en maksimumeksoterm på 25,6°C). Reaktionsblandingen holdtes på 75°C i 1½ time i alt, hvorefter den køledes og oparbejdedes som i de foregående eksempler. Det tørre produkt fra denne oligomerisering ved lavere temperatur havde følgende analyse ved væskrokromatografi: 12,7% monomer (C_8 , C_{14} og C_{16}), 23,7% C_{22} , 42,1% C_{28} og 21,5% trimer og tungere materiale. Omdannelsen til højere materialer end C_{16} var 87,3% med et vægtforhold dimer til trimer og tungere materiale på 3,07:1.

35

Hydrogenering og stripning

Hydrogenering af oligomeren fra ovenstående trin udførtes ved 210°C i 4 timer ved et hydrogentryk på 139 bar. Oparbejdning (filtrering) ef-

- terfulgt af stripning i højvakuum gav et bundprodukt, som beløb sig til 70,7% af det tilsatte materiale og havde følgende egenskaber: en viskositet på 4,16 cst ved 99°C og 34,5 cst ved 25°C, et flydepunkt på <-45°C og et viskositetsindeks på 124,2. Væskeskromatografisk analyse viste, at
- 5 16,7% af materialet var C_{22} , at 56,8% var C_{28} og at 26,5% var tungere materialer. TGA viste, at prøven havde fremragende flygtighed (90% til rest ved 233°C).

Eksempel 30 til 38

- 10 Eksempel 30 til 35 udførtes på lignende måde som eksempel 27 til 29, bortset fra at visse parametre ændredes, som vist i tabel 3.
- Eksempel 36 til 38 udførtes i henhold til følgende procedure. 83 g indre Δ^7 - C_{14} og 36 g indre Δ^9 - C_{18} olefin og 51 g C_8 alfa-olefin sattes til en 300 ml autoklav efterfulgt af 1,1 g 1-butanol.
- 15 Denne olefinblanding er den nærmeste tilnærmelse til råmaterialerne ifølge US-A 4 300 006, der kunne opnås med de for hånden værende materialer. Autoklaven lukkedes, og BF_3 tilsattes i de angivne mængder. Oparbejdning udførtes som sædvanligt og omfattede en vask med vandig Na_2CO_3 efterfulgt af vask to gange med vand og filtrering af det or-
- 20 ganiske lag gennem filterpapir for at tørre det. Hydrogenering udførtes ved 210°C og i nærværelse af 5 vægtprocent (på basis af olefin) nikkelkatalysator og et hydrogentryk på 139 bar i 4 timer. Hydrogeneringsproduktet filtreredes og destilleredes under højvakuum (<13 Pa) og til en toptemperatur på 110°C. Bundproduktet analyseredes. Resultaterne af det-
- 25 te sidste sæt sammenligningseksempler er summeret i tabel 3 nedenfor.

Tabel 3

Forsøg under anvendelse af alfaolefiner med lavere molekylvægt
og indre olefiner med højere molekylvægt som råmateriale

Egenskaber af hydrogenerede, strippede oligomere														
Væskechromatografi														
Råmateriale, vægtprocent			Reak-tions-temp. °C	Reak-tions-tid h	BF ₃ til-sat g	Max. ekso-term °C	Om-dan-nelse	Dimer, Trimer og tungere	% Bund-frak-tion	Kinomatisk visko. cst		Flyde-punkt °C	TGA	
Eks.	Indre	Alfa								99°C	25°C	VI		
27	70 C ₁₄	30 C ₈	95,1-110,2	1,0	2,5	15,1	68,1	7,19:1	49,6	3,80	27,4	110,0	<-45	85,0
28	70 C ₁₄	30 C ₈	94,9-110,0	1,0	2,2	15,1	68,9	7,30:1	55,3	3,45	25,7	109,0	-40	82,1
29	70 C ₁₄	30 C ₈	75,1-100,7	1,5	2,5	25,6	87,3	3,07:1	70,7	4,16	34,5	124,2	<-45	90,0
30	70 C ₁₄	30 C ₈	75,0-96,4	1,5	2,5	21,9	93,5	1,55:1	-	-	-	-	-	86,0
31	48,8 Δ7 C ₁₄ + 21,2 Δ9 C ₁₈	30 C ₈	75,1-97,4	1,5	2,1	22,3	83,1	-	83,5	3,41	24,3	108,9	<-5	76,4
32	70 C ₁₄	30 C ₈	25,0-47,8	1,5	2,6	22,8	82,0	3,74:1	81,9	4,91	40,8	138,6	<-25	92,9
33	70 C ₁₄	30 C ₈	25,0-28,1	6,5	2,4	3,1*	21,4	6,38:1	15,5	-	-	-	-	83,8
34	70 C ₁₄	30 C ₈	25,0-54,5	1,5	5,4	29,4	96,9	0,93:1	93,5	4,99	45,0	125,6	<-35	92,0
35	70 C ₁₄	30 C ₈	25,0-55,8	6,5	5,4	30,7	97,3	0,65:1	92,8	5,91	58,4	126,9	<-40	93,6
36	48,8 Δ7 C ₁₄ + 21,1 Δ9 C ₁₈	30 C ₈	25,2-44,4	1,5	2,5	19,2	86,1	-	72,0	4,40	37,1	120,3	<-45	90,3
37	48,8 Δ7 C ₁₄ + 21,1 Δ9 C ₁₈	30 C ₈	25,1-41,7	1,5	5,1	21,5	93,1	-	85,0	4,67	39,2	123,6	<-45	90,0
38	48,8 Δ7 C ₁₄ + 21,1 Δ9 C ₁₈	30 C ₈	25,1-51,1	6,5	5,5	26,0	96,4	-	85,2	5,63	54,0	123,2	-40	94,0

* Denne reaktion kom aldrig igang

Som det fremgår af tabel 3, er produktet ud fra de i US-A 4 300 006 anvendte råmaterialer uegnet til brug som syntetisk smøremiddel uden yderligere destillation, d.v.s. at bundproduktet, der har vist sig anvendeligt ved anvendelse af råmaterialerne af indre olefin ifølge opfindelsen, er væsentligt bedre. Eksempel 32 til 38 har viskositeter ved 99°C og/eller 25°C og/eller flydepunkter, som er for høje til anvendelse som 4 cst syntetiske smøremidler. En fagmand ville ikke forvente, at disse materialer kunne bestå koldkrumtapprøverne. De selv samme råmaterialer frembringer, når de køres ved en højere temperatur, et materiale med lavt viskositetsindeks og en dårlig TGA værdi (se eksempel 31).

Det er således påvist ved sammenligningseksempler under anvendelse af betingelserne ifølge US-A 4 300 006, at de resulterende produkter ville skulle destilleres for at opfylde kravet om en 4,0 cst viskositet ved 99°C og tilsyneladende også koldkrumtapspecifikationerne.

De oligomerblandinger, der fremstilles ud fra indre C₁₃₋₁₄ olefiner via en aktiveret BF₃ katalysator, har vist sig at være exceptionelle syntetiske smøremiddeladditiver. Da disse blandinger har en viskositet på ca. 4 centistoke ved 99°C, betragtes de som "4 cst" fluider. Et typisk fluidum ifølge opfindelsen sammenlignedes med den kommercielt tilgængelige 4 centistoke poly-alfa-olefin (PAO), der er afledt af 1-decen. Det må understreges, at de syntetiske smøremiddelkomponenter ifølge opfindelsen fortrinsvis anvendes uden yderligere destillation efter monomerfjernelsen og hydrogeneringstrinnene. Med andre ord er det udestillede bundmateriale den færdige syntetiske smøremiddelkomponent. Poly-alfa-olefinerne skal destilleres til "2 cst", "4 cst", "6 cst", o.s.v. fraktioner, før de kan bringes til anvendelse. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kræver således ikke et kostbart destillationstrin, hvilket er en vigtig fordel i forhold til de fremgangsmåder, der anvendes af andre inden for området. En sammenligning af selve fluidernes egenskaber gives i tabel 5. Som det vil fremgå, er fluidet ifølge opfindelsen (A) noget mindre tyktflydende end poly-alfa-olefinfluidet (B) ved de højere temperaturer, selvom det er noget mere tyktflydende ved de lavere temperaturer. Viskositetsindekset for fluidum A er noget mindre end for fluidum B, men de er generelt sammenlignelige.

Eksempel 39

En smøreoliesammensætning af typen "SAE 5W-30" frembragtes ved kombination af følgende komponenter:

	<u>Vægtprocent</u>	
	35,00	4 cst syntetisk smøremiddelkomponent (beskrevet tidligere)
5	0,51	Dispergerende olefincopolymer, VI forbedringsmiddel
	0,08	Polymethacrylat
	0,04	Nitrogen som alkenylsuccinimid
	0,24	Calcium som overbasisk calciumsulfonat
	0,12	Zink som zinkdialkyldithiophosphat
10	0,25	Alkyleret diphenylamin
	0,25	Alkyleret phenol
	0,05	Ethoxileret alkylphenol
	0,50	Friktionsmodifikationsmiddel
	150 ppm	Siliconepolymer
15	Rest	Mineralolie (~300 SUS ved 37,8°C (100°F))

Dette er formulering A, hvis egenskaber beskrives i tabel 4 og 7.

Eksempel 40

- 20 En smøreoliesammensætning af typen "SAE 5W-30" frembragtes ved kombination af følgende komponenter:

	<u>Vægtprocent</u>	
	33,00	4 cst syntetisk smøremiddelkomponent (beskrevet tidligere)
25	0,85	Ethylen/propylencopolymer
	0,40	Polymethacrylat
	0,10	Phosphor som neopentylpolyol additionsforbindelse af uorganisk phosphorsyrefrit, damphydrolyseret polyisobuten-P ₂ S ₅ reaktionsprodukt
30	0,25	Calcium som overbasisk calciumsulfonat
	0,15	Zink som zinkdialkyldithiophosphat
	0,25	Alkyleret diphenylamin
	0,25	Alkyleret phenol
35	0,35	Friktionsmodifikationsmiddel
	150 ppm	Siliconepolymer
	Rest	Mineralolie (~320 SUS ved 37,8°C (100°F))

Følgende afprøvninger anvendtes til at vise effektiviteten af smø-reoliesammensætningerne ifølge opfindelsen:

Oldsmobile Sequence IID Test

- 5 Den såkaldte "Oldsmobile Sequence IID Test" beskrives i "Multi-cylinder Test Sequence for Evaluating Automotive Engine Oils", ASTM Special Technical Publication under 315-H. Denne procedure anvendes til vurdering af motorolier med hensyn til rustegenskaber ved lav tempera-
10 tur og udformedes til specielt at svare til korttursdrift under typiske vinterbetingelser i USAs øvre midtvestlige stater. De egenskabskrite-
rier, der kræves ved denne prøve i henhold til "API SF Service Classification", anføres i tabel 4.

Oldsmobile Sequence IIID Test

- 15 Den såkaldte "Oldsmobile Sequence IIID Test" beskrives i "Multi-cylinder Test Sequence for Evaluating Automotive Engine Oils", ASTM Special Technical Publication under 315-H. Denne procedure anvendes til vurdering af motoroliers evne til at beskytte mod højtemperaturoxida-
tion, aflejringer og slid. Prøven er udformet til specielt at svare til
20 motorfunktion ved høj hastighed under forholdsvis høj omgivelsestempera-
tur, betingelser der er typiske for den sydlige og den sydvestlige del af USA. De egenskabskriterier, der kræves ved denne prøve i henhold til "API SF Service Classification", anføres i tabel 4.

25 Ford Sequence V-D Test

- Den såkaldte "Ford Sequence V-D Test" beskrives i "Multicylinder Test Sequence for Evaluating Automotive Engine Oils", ASTM Special Technical Publication under 315-H. Denne procedure anvendes til at vur-
dere krumtaphusolier med hensyn til beskyttelse mod slamaflejringer og
30 fernisagtige aflejringer samt deres evne til at beskytte mod for stort ventiltogsslid. Denne prøve udformedes til at simulere en kombination af lav hastighed, lav temperatur, "stop og start" bykørsel og motorvejskør-
sel ved moderat hastighed. De kriterier, der kræves ved denne prøve i henhold til "API SF Service Classification", er anført i tabel 4.

35

CRC L-38 Test

Den såkaldte "Coordinating Research Council L-38 Test" beskrives i Federal Test Method Standard No. 791A, Method 3405.2. Denne prøve giver

en metode til vurdering af krumtaphusoliers egenskaber med hensyn til oxidation og kobber-blylejekorrosion. De egenskabskriterier, der ved denne prøve kræves i henhold til "API SF Service Classification", er anført i tabel 4.

5

Caterpillar 1H2 Test

Den såkaldte "Caterpillar 1H2 Test" er beskrevet i "Single Cylinder Engine Tests for Evaluating the Performance of Crankcase Lubricants", ASTM Special Technical Publication 509A.

10

Denne procedure anvendes til vurdering af dieselmotorkrumtaphussmøremidlers effektivitet til inhibering af dannelse af stempelaflejringer, forebyggelse af ringfasthængning og forebyggelse af slid. De kriterier, der ved denne prøve kræves i henhold til "API SF Service Classification", er anført i tabel 4.

15

Eksempel 41

De i eksempel 39 og 40 angivne smøremiddelsammensætninger vurderes ved én eller flere af de ovenfor nævnte egenskabsprøver. Resultaterne er anført i tabel 4 nedenfor.

Tabel 4

Vurdering af smøreliesammensætninger ved motorprøver

<u>Olier</u>		<u>Eksem- pel 39</u>	<u>Eksem- pel 40</u>	<u>API SF/CC grænser</u>
05	<u>Sequence IID Test</u>			
	Motorrustvurdering, gns.	8,8	-	8,5 min.
	Løftearmsfasthængning	ingen	-	ingen
	<u>Sequence IIID Test</u>			
	Forøgelse i viskositet ved 40°C			
10	efter 64 h, %	28	55	375 max.
	Motorslam, gns.	9,6	9,6	9,2 min.
	Stempelskørtfernis, gns.	9,2	9,3	9,2 min.
	Olieringsfeltaflejring, gns.	8,0	7,0	4,8 min.
	Slid på knast plus løftearm			
15	gns., mm	0,0533	0,0584	0,1016 max.
	max., mm	0,0889	0,0737	0,2032 max.
	Knast- eller løftearmskrabning	ingen	ingen	ingen
	Ringsfasthængning	ingen	ingen	ingen
	Løftearmsfasthængning	ingen	ingen	ingen
20	Olieforbrug, liter	3,94	3,94	5,03 max.
	<u>Sequence V-D Test</u>			
	Motorslam, gns.	9,7	-	9,4 min.
	Stempelskørtfernis, gns.	7,2	-	6,7 min.
	Motorfernis, gns.	6,9	-	6,6 min.
25	Knastslid			
	gns., mm	0,0152	-	0,0254 max.
	max., mm	0,0178	-	0,0635 max.
	Olieringstilstopning, %	0	-	10,0 max.
	Oliefiltertilstopning, %	0	-	7,5 max.
30	Kompressionsringfasthængning	ingen	-	ingen
	<u>L-38 Bearing Test</u>			
	Lejevægttab, mg	24,3	-	40 max.
	<u>Caterpillar 1H2 Test</u>			
	<u>120 timer</u>			
35	Topfurefyldning, %	13,0	-	4,0 max.
	Vægtede samlede fejl	25,6	-	71,9 max.
	<u>480 timer</u>			
	Topfurefyldning, %	15,5	-	45 max.
	Vægtede samlede fejl	96,5	-	140 max.

De foranstående prøver viser, at de foreskrevne smøreolieformuleringer, som er fremstillet ud fra den syntetiske smøremiddelkomponent har et højt egenskabsniveau både i benzin- og dieselmotorer og overholder API SF/CC grænserne i enhver henseende.

- 5 De oligomerblandinger, der fremstilles ud fra indre C^{13-14} olefiner via en aktiveret BF^3 katalysator, har vist sig at være exceptionelle syntetiske smøremiddeladditiver. Da disse blandinger har en viskositet på ca. 4 centistoke ved $99^\circ C$, betragtes de som "4 cst" fluider. Et typisk fluidum ifølge opfindelsen sammenlignedes med den kommercielt til-
- 10 gængelige af 1-decen afledte 4 cst poly-alfa-olefin (PAO). Det må understreges, at de syntetiske smøremiddelkomponenter ifølge opfindelsen fortrinsvis anvendes uden yderligere destillation efter monomerfjernelsen og hydrogeneringstrinnene. Med andre ord er det udestillerede bundmateriale den færdige syntetiske smøremiddelkomponent. Poly-alfa-olefinerne
- 15 skal destilleres til "2 cst", "4 cst", "6 cst", o.s.v. fraktioner, før de kan bringes til anvendelse. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kræver således ikke et kostbart destillationstrin, hvilket er en vigtig fordel i forhold til de fremgangsmåder, der anvendes af andre inden for området. Sammenligninger af selve fluidernes egenskaber gives i tabel 5. Som
- 20 det fremgår, er fluidet ifølge opfindelsen (A) og den kommercielt tilgængelige af 1-decen afledte 4 cst PAO (B) generelt sammenlignelige.

25

30

35

Tabel 5
Fysiske egenskaber af 4 cst fluider

	Prøver	A ¹	B ²
5			
	Massefylde, g/cm ³	0,821	0,820
	Flammepunkt, COC ³ , °C	220	225
	Kinematisk viskositet, cst, 40°C	17,0	17,1
	100°C	3,81	3,90
10	Viskositetsindeks	115	123
	CCS viskositet, cP, -30°C	980	930
	Brookfield viskositet, cP, -40°C	2340	2200
	-28,9°C	800	780
	ASTM farve	0,0	0,0
15	Flydepunkt, °C ³	<-55 ⁴	<-55 ⁴
	Aske, %	0,001	0,001

¹ Fluidum ifølge opfindelsen.

² Kommercielt tilgængelig af 1-decen afledt 4 cst poly-alfa-olefin.

20 ³ Cleveland Open Cup.

⁴ De aktuelle flydepunkter for de syntetiske basisolier var mindre end 55°C, den laveste temperatur, hvorved flydepunkter kunne måles med det tilgængelige apparatur.

25 Et mål for de to fluids flygtighed vises i tabel 6, hvoraf det fremgår, at oligomer A er lidt mere flygtig end fluidum B.

Tabel 6

Prøve	A	B
5 ASTM fordampningsprøve		
% tab, 205°C/6½ time	16,9	14,8
Termogravimetrisk analyse		
% rest ved 233°C	91	92
Simuleret destillation		
10 % søjleafgang, °C		
Bkp	364	326
2	377	392
4	381	405
6	384	408
15 8	386	411
10	388	412
15	391	413
20	394	414
25	396	418
20 50	405	427

En smøreoliesammensætning formuleredes ud fra den kommercielt tilgængelige af 1-decen afledte 4 cst PAO med henblik på sammenligning med smøreoliesammensætningen ifølge opfindelsen. Denne formulering vises i eksempel 42. Bortset fra 4 cst fluidet indeholder denne olie samme mængder af samme supplerende basisolie og additiver, som anvendtes i smøreoliesammensætningen i eksempel 39. D.v.s. at resten af komponenterne i de to formuleringer er identiske med hensyn til type og mængde og indbefatter sådanne materialer som mineralolier, dispergeringsmidler, anti-oxidationsmidler, detergenter, friktionsmodifikationsmidler, rustinhibitorer, viskositetsindeksforbedringsmidler, flydepunktsænkingsmidler og antiskummidler. Mængden af 4 cst fluidet (35 vægtprocent) er tilstrækkelig stor til at have en udtalt virkning på formuleringernes opførsel ved afprøvningen.

Eksempel 42 (til sammenligning)

En smøreoliesammensætning af typen "SAE 5W-30" frembragtes ved kom-

bination af følgende komponenter:

	<u>Vægtprocent</u>	
5	35,00	4 cst kommercielt tilgængelig af 1-decen afledt PAO
		syntetisk smøremiddelkomponent
	0,51	Dispergerende olefincopolymer, VI forbedringsmiddel
	0,08	Polymethacrylat
	0,04	Nitrogen som alkenylsuccinimid
10	0,24	Calcium som overbasisk calciumsulfonat
	0,12	Zink som zinkdialkyldithiophosphat
	0,25	Alkyleret diphenylamin
	0,25	Alkyleret phenol
	0,05	Ethoxileret alkylphenol
15	0,50	Friktionsmodifikationsmiddel
	150 ppm	Siliconopolymer
	Rest	Mineralolie (~300 SUS ved 37,8°C (100°F))

Resultaterne af motorafprøvningerne af de to formuleringer vises i nedenstående tabel 7.

Tabel 7
Motoraafprøvningsresultater

	<u>Olier</u>	<u>Eksem- pel 39</u>	<u>Eksem- pel 40</u>	<u>API SF/CC grænser</u>
05	<u>Sequence IID Test</u>			
	Motorrustvurdering, gns.	8,8	8,5	8,5 min.
	Løftearmsfasthængning	ingen	ingen	ingen
	<u>Sequence IIID Test</u>			
10	Forøgelse i viskositet ved 40°C efter 64 h, %	28	242	375 max.
	Motorslam, gns.	9,6	9,6	9,2 min.
	Stempelskørtfernis, gns.	9,2	9,2	9,2 min.
	Olieringsfeltaflejring, gns.	8,0	7,1	4,8 min.
15	Slid på knast plus løftearm gns., mm	0,0523	0,0279	0,1016 max.
	max., mm	0,0889	0,0686	0,2032 max.
	Knast- eller løftearmskrabning	ingen	ingen	ingen
	Ringsfasthængning	ingen	ingen	ingen
20	Løftearmsfasthængning	ingen	ingen	ingen
	Olieforbrug, liter	3,94	5,10	5,03 max.
	<u>Sequence V-D Test</u>			
	Motorslam, gns.	9,7	9,6	9,4 min.
	Stempelskørtfernis, gns.	7,2	6,8	6,7 min.
25	Motorfernis, gns.	6,9	6,6	6,6 min.
	Knastslid gns., mm	0,0152	0,0076	0,0254 max.
	max., mm	0,0178	0,0102	0,0655 max.
	Olieringstilstopning, %	0	0	7,5 max.
30	Oliefiltertilstopning, %	0	0	10,0 max.
	Kompressionsringfasthængning	ingen	ingen	ingen
	<u>L-38 Bearing Test</u>			
	Lejevægttab, mg	24,3	45,9 39,5	40 max.
35	<u>Caterpillar 1H2 Test</u>			
	Topfurefyldning, %	5,5	5,0	45 max.
	Vægtede samlede fejl	96,5	137,1	140 max.

- "Sequence IIID tests" er prøver for oxidationsstabilitet, som er udformet med henblik på at måle slidbeskyttelsesegenskaberne, d.v.s. at måle hvordan olierne beskytter indre, belastede motorkomponenter mod for stort slid. Motoren drives ved høj hastighed under store belastninger.
- 5 Den første måling er den procentuelle forøgelse i viskositet ved 40°C efter 64 timer. Det er overraskende at bemærke, at formuleringen ifølge eksempel 39 havde en meget lavere viskositetsændring end formuleringen ifølge eksempel 42, når det erindres, at oligomerblandingen ifølge eksempel 42 havde et højere viskositetsindeks (hvilket indikerer mindre
- 10 viskositetsændring med temperaturen) end blandingen ifølge eksempel 39 (se tabel 5). Hvad der også er overraskende er, at formuleringen ifølge eksempel 42 krævede 5,10 liter olie til Sequence IIID afprøvningerne, mens formuleringen ifølge eksempel 39 kun krævede 3,94 liter. Dette resultat er i modsætning til, hvad man ville forvente ud fra den informa-
- 15 tion om flygtigheden, der kan udledes af den simulerede destillation, som er anført i tabel 6. Det er specielt overraskende, når det tages i betragtning, at 4 cst fluidet ifølge opfindelsen kun indeholder ca. 25% tungt materiale. En fagmand ville forvente, at det mere flygtige materiale (A) ville få en deraf fremstillet formulering til at kræve mere
- 20 olie. Som det fremgår af tabel 5, er det imidlertid formulering B, som har den mindst flygtige oligomerblanding, der kræver den største mængde.

I resten af Sequence IIID afprøvningerne var de to formuleringer ganske sammenlignelige. Imidlertid giver formulering A ifølge eksempel 39 igen bedre resultater ved den såkaldte "Coordination Research Council

25 L-38 Test", som er et mål for lejekorrosion opnået ved måling af vægttabet fra lejet. Ved den første bestemmelse bestod formuleringen ifølge eksempel 42 ikke prøven, idet vægttabet var 45,9 mg, men bestod ved en anden afprøvning med et vægttab på 39,5 mg. Formuleringen ifølge eksempel 39 forårsagede et meget lavere vægttab på 24,3 mg.

- 30 Den såkaldte "Caterpillar 1H2 Test" måler blandt andet akkumuleringen af aflejringer på dieselstempler. Fejl fastlægges ved denne prøve ved en subjektiv vurdering foretaget af en person godkendt af API (American Petroleum Institute). Selvom formuleringen ifølge eksempel 39 havde dårligere egenskaber end formuleringen ifølge eksempel 42 med hen-
- 35 syn til den fundne mængde topfylling, var de vægtede totale fejl for begge varigheder meget mindre for eksempel 39 end for eksempel 42. Disse resultater er et yderligere bevis på de overraskende bedre egenskaber ved oligomerblandinger fremstillet ud fra kun indre olefiner og

en aktiveret BF_3 katalysator.

PATENTKRAV

5

1. Fremgangsmåde til oligomerisering af monoolefiner, ved hvilken en blanding af monoolefiner bringes i kontakt med en katalysator, hvor monoolefinerne omfatter en blanding indeholdende mindst 99 vægtprocent indre monoolefiner med 9 til 24 carbonatomer, hvis dobbeltbinding er tilfældigt fordelt i carbonkæden, og hvor katalysatoren omfatter bortri-
10 fluorid, **KENDETEGNET** ved, at der anvendes en aktivator for katalysatoren, hvilken aktivator er 1-butanol, at bortrifluoridet sættes til en autoklav indeholdende olefinerne og 1-butanol i et vægtforhold mellem bortrifluorid og 1-butanol på 1,57:1 til 4:1, og at blandingen af mono-
15 olefiner er en blanding af monoolefiner med 13 eller 14 carbonatomer.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **KENDETEGNET** ved, at oligomeriseringen udføres ved en temperatur fra 25 til 150°C.

20

3. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, **KENDETEGNET** ved, at oligomeriseringsproduktet hydrogeneres derefter.

25

4. Smøremiddelsammensætning omfattende en større mængde oligomeriserede olefiner og mindre mængder smøremiddeladditiver, **KENDETEGNET** ved, at de oligomeriserede olefiner omfatter et oligomeriseret produkt, som kan opnås ved en fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1 til 3, og at sammensætningen indeholder 10 til 40 vægtprocent af de oligomeriserede olefiner.

30

5. Smøremiddelsammensætning ifølge krav 4, **KENDETEGNET** ved, at de oligomeriserede olefiner har en viskositet ved 99°C på 3,5 til 5,0 cSt, en viskositet ved 25°C på 25 til 40 cSt, et viskositetsindeks på mindst 100 og en termogravimetrisk analyseværdi på over 80 vægtprocent.

35

6. Smøremiddelsammensætning ifølge krav 4 eller 5, **KENDETEGNET** ved, at additiverne omfatter:

- i) fra 0,1 til 15,0 vægtprocent viskositetsindeksforbedringsmiddel,
- ii) fra 0,01 til 10 vægtprocent på oliefri basis af et detergent/-dispergeringsmiddelsystem,
- 5 iii) fra 0,01 til 3,0 vægtprocent oxidations- og slidinhibitorer,
- iv) fra 10 til 1.000 ppm antiskummiddel, og
- v) eventuelt en/et eller flere friktionsmodifikationsmidler, rustinhibitorer eller flydepunktsænkningmidler.

10

15

20