

(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGESESSKRIFT** (11) **150546 B**



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: **2204/78**

(51) Int.Cl.⁴: **C 10 M 143/00**
// **C 10 N 30/02**

(22) Indleveringsdag: **18 maj 1978**

(41) Alm. tilgængelig: **20 nov 1978**

(44) Fremlagt: **23 mar 1987**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: **19 maj 1977 GB 21109/77** **13 jul 1977 GB 29406/77**

(71) Ansøger: ***OROBIS LIMITED; Devonshire House, Mayfair Place, London W1X 6AY, GB.**

(72) Opfinder: **David *Brankling; GB, John *Crawford; GB.**

(74) Fuldmægtig: **Internationalt Patent-Bureau**

(54) **Additivkoncentrat til viskositetsindexforbedring
af smøreolie**

DK 150546 B

Den foreliggende opfindelse angår additiver til viskositetsindexforbedring af færdige smøreolier.

Smøreolier klassificeres normalt ud fra deres viskositet ved en eller anden standardtemperatur , men lige så vigtigt er en egenskab kendt som viskositetsindexet, der er et empirisk tal, der giver et udtryk for, i hvilken grad viskositeten af en olie aftager med stigende temperatur. En olie, der tilfredsstiller viskositetskravene ved begge yderpunkter af det temperaturområde, for hvilket den udsættes, siges at have et højt "viskositetsindex". Denne egenskab kan i nogen grad kontrolleres ved raffinering, men i de senere år har tendensen været "multi-grade" olier, med meget højt viskositets-

index, i hvilke visse polymerforbindelser, der virker som viskositetsindexforbedrende midler, tilsættes.

For nylig er der blevet udviklet en række effektive viskositetsindexforbedrende midler til smøremidler baseret på hydrogenerede alkenylaren/konjugeret dien-interpolymerer. Mest opmærksomhed synes at have været rettet mod de "tilfældigt" ("random") copolymere af en alkenylaren og en konjugeret dien, skønt USA patentbeskrivelse nr. 3.775.329 beskriver anvendelsen af hydrogenerede tilnærmet blok-copolymere ("tapered copolymers") af isopren og en monovinyl aromatisk forbindelse, og USA patentbeskrivelserne nr. 3.688.125, 3.763.044 og 3.668.125 beskriver hydrogenerede blokcopolymere af en dien og en alkenylaren. Et problem, der sædvanligvis ses med blok- og tilnærmet blok-hydrogenerede alkenylaren/dien copolymere, er deres uopløselighed i smøreolier ved stuetemperaturer. Medens det således er muligt at opløse copolymere ved forhøjede temperaturer i carbonhydridolier, har den hurtige forøgelse af viskositeten med forøgede koncentrationer tendens til at begrænse deres anvendelse til fortyndede opløsninger, på grund af de praktiske vanskeligheder, der er knyttet til håndteringen af højviskose opløsninger. Det er muligt at opløse indtil og over 10 vægt% af den copolymere i solvent-neutralolier ved forhøjede temperaturer, men ved afkøling til stuetemperatur har sådanne opløsninger tendens til at gelere. Dette er specielt et problem for fabrikanten af additivet, der sædvanligvis markedsfører koncentreter, i hvilke fortynderen af økonomiske grunde er til stede i mindst mulig mængde afhængig af foreneligheden. De vanskeligheder, man møder under formuleringen af visse smøremidler indeholdende disse hydrogenerede copolymere, er blevet omtalt i USA patentbeskrivelserne nr. 3.630.905, 3.772.169 og 3.994.815, der hver især foreslår metoder til at overvinde problemet. Specielt beskriver USA patentbeskrivelse nr. 3.722.169 undgåelse af den gelerende tendens ved inkorporering af små mængder af en polyester af en olefin-umættet syre i en olieopløsning og USA patentbeskrivelse nr. 3.994.815 beskriver indledende fremstilling af et koncentrat under anvendelse af et syntetisk smøreolie-fortyndingsmiddel eller bærestof af ikke-estertypen, f. eks. af den alkylerede aromatiske type, af polyolefintypen, af chlorfluorcarbontypen og polyphenylethertypen, i hvilken den copolymere er mere opløselig.

De britiske patentansøgninger nr. 22400/75 og 49994/75 beskriver en anden løsning på problemet, hvorved fra 5 til 45% af en polybuten med en antals-middelmolekylvægt ("number average molecular w

weight") i området 5.000 til 60.000 inkorporeres i en solvent-neutralolieopløsning af en sekvensvis blokcopolymer af vinylaromat/isopren, der har en antals-middelmolekylvægt i området 25.000 til 125.000 og indeholder fra 10 til 40 vægt% af en vinylaromatisk komponent, for på denne måde at sænke viskositeten.

Det har nu vist sig, at den samme virkning kan opnås ved i opløsningen af blok- eller tilnærmet blok-copolymer af vinylaromat/isopren i en carbonhydridolie at inkorporere en specifik copolymer af ethylen med én eller flere andre specifikke olefiner og eventuelt andre specielle mono- og/eller diolefiner, f. eks. ethylen/propylen/1,4-hexadien-terpolymere. Denne erkendelse er overraskende set ud fra den almindeligt kendte tendens til indbyrdes uforenelighed af blandinger af to eller flere polymere med høj molekylvægt .

Den foreliggende opfindelse tilvejebringer således et additivkoncentrat til viskositetsindexforbedring af smøreolie, hvilket koncentrat som en første komponent omfatter fra 0,1 til 15 vægt% af en sekvensmæssig tilnærmet blok- eller blokcopolymer, der omfatter fra 10 til 40 vægt% enheder, der kommer fra en vinylaromatisk monomer, og fra 90 til 60 vægt-% enheder, der kommer fra isopren, idet den copolymer har en antals-middelmolekylvægt i området fra 25.000 til ca. 125.000, som en anden komponent fra 0,1 til 20 vægt% af en olieopløselig copolymer, der omfatter fra 25 til 75 vægt% enheder, der kommer fra ethylen, og fra 75 til 25 vægt% enheder, der kommer fra en terminalt umættet ligekædet mono-olefin med fra 3 til 14 carbonatomer, hvilken copolymer har en kinematisk viskositet målt på en 5,0 vægt% opløsning i en 150 opløsningsmiddelraffineret neutral basisolie ved 99°C større end 100 cSt, og som en tredje komponent, en mineralolie.

Udtrykket sekvensmæssigt("sequential") og tilnærmet blokcopolymer er velkendte af fagmanden, men vil for klarheds skyld blive nærmere belyst i det følgende. Således er en sekvensmæssig blokcopolymer en, i hvilke de respektive monomere er tilstede i de individuelle copolymerkæder i adskilte, i det væsentlige rene homopolymere blokke. Sekvensmæssige tilnærmet blok-copolymer har i det væsentlige lighed hermed, bortset fra at de individuelle homopolymere blokke ikke er helt så rene. Hvis A således betegner en vinylaromatisk monomer enhed og B en dien monomer enhed, vil de sekvensmæssige blokcopolymere omfattes af den foreliggende opfindelse have kædeopbygningen:

tilnærmet blok- eller blokcopolymere af vinylaromat/dien fra 5 til 35 eller mere foretrukket fra 20 til 30 vægt% enheder, der kommer fra en vinylaromatisk monomer, og fra 85 til 65, og mere for specielt fra 80 til 70 vægt% enheder, der kommer fra isopren. Den vinylaromatiske polymerenhed i den blok- eller tilnærmet blokcopolymere kan komme fra styren, og alkyleret styren eller en vinylnaphthalin. Fortrinsvis stammer den vinylaromatiske polymer fra styren.

Fortrinsvis ligger antals-middelmolekylvægten af den blok- eller tilnærmet blokcopolymere i området fra 50.000 til 100.000.

De vinylaromat/isoprencopolymere er fortrinsvis hydrogenerede for at forbedre deres termiske stabilitet. Velegnede metoder til hydrogenering er beskrevet i USA patentbeskrivelserne 3.113.986 og 3.205.278, i hvilket der som katalysator anvendes en organo-overgangsmetalforbindelse og trialkylaluminium (f. eks. nikkel-acetylaceton eller -octoat og triethyl- eller triisobutylaluminium). De beskrevne metoder muliggør, at mere end 95% af olefindobbeltbindingerne og mindre end 5% af de aromatiske keredobbeltbindinger hydrogeneres. Alternativt kan metoden beskrevet i USA patentbeskrivelse 2.864.809 anvendes med en nikkel- eller kiselgurkatalysator. Efter hydrogenering fjernes katalysatoren ved behandling af den hydrogenerede copolymer med en blanding af methanol og saltsyre. Den således opnåede opløsning dekanteres, vaskes med vand og tørres ved at ledes gennem en søjle, der indeholder et tørremiddel.

Fortrinsvis er den vinylaromat/diencopolymer "Shellvis 50" markedsført af Shell Chemicals. "Shellvis 50" er en hydrogeneret styren/isopren sekvensmæssig blokcopolymer med en antals-middelmolekylvægt i området 50.000 til 100.000 og indeholdende ca. 75% isopren og 25% styren, idet mere end 95% af den isoprenpolymere komponent er tilstede i 1,4-formen, i hvilken mere end 95% af olefindobbeltbindingerne er hydrogenerede, og styrenpolymerkomponenten har mindre end 5% af de aromatiske keredobbeltbindinger hydrogenerede.

Den anden komponent af additivkoncentratet er en olieopløselig copolymer der omfatter fra 25 til 75 vægt% af enheder, der stammer fra ethylen, og fra 75 til 25 vægt% enheder, der stammer fra en terminalt umættet, ligekædet mono-olefin med fra 3 til 14 carbonatomer, hvilken copolymer har en kinematisk viskositet målt i en 5,0 vægt% opløsning i 150 opløsningsmiddelraffineret neutralbasisolie ved 99°C, der er større end 100 cSt. Fortrinsvis indeholder den olieopløselige copolymer fra 25 til 65 vægt%, og mere foretrukket fra 25 til 55 vægt%

enheder, der stammer fra ethylen, og fra 75 til 35, og mere foretrukket fra 75 til 45 vægt-% af en terminalt umættet ligekædet mono-olefin. Velegnede terminalt umættede, ligekædede mono-olefiner med fra 3 til 14 carbonatomer indbefatter propylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 1-hepten, 1-octen, 1-nonen, 1-decen og blandede alkener med fra 12 til 14 carbonatomer. Den foretrukne ligekædede mono-olefin er propylen. Fortrinsvis indeholder den olieopløselige copolymer yderligere enheder, der stammer fra en eller flere

monomere valgt blandt (a) norbornen, (b) terminalt umættede ikke-konjugerede diolefiner med fra 5 til 8 carbonatomer, (c) dicyclopentadien og (d) 5-methylen-2-norbornen. Velegnede terminalt umættede ikke-konjugerede diolefiner med fra 5 til 8 carbonatomer indbefatter 1,4-pentadien, 1,4-hexadien, 1,5-hexadien, 2-methyl-1,5-hexadien, 1,6-heptadien og 1,7-octadien. Fortrinsvis er diolefinen 1,4-hexadien. Fortrinsvis indeholder olefincopolymeren ikke mere end 10 vægt% enheder, der stammer fra en eller flere af de monomere (a), (b), (c) og (d).

Fortrinsvis er den kinematiske viskositet målt på en 5,0 vægt% opløsning i 150 opløsningsmiddelraffineret neutralbasisolie ved 99°C af den olieopløselige copolymer ikke større end 1500 cSt. De foretrukne copolymerer har en kinematisk viskositet i området på fra 100 til 500 cSt. Kinematisk viskositet er beskrevet i Handbook of Chemistry and Physics 44. udgave, side 2251, som forholdet mellem viskositet og massefylde, idet cgs-enheden af kinematisk viskositet er stoke (= 100 centistoke).

Kinematisk viskositet er et mål for polymerens molekylvægt. Sædvanligvis vil vægt-middelmolekylvægten af de copolymerer være i området 40.000 til 150.000. Fortrinsvis er molekylvægtfordelingen, bestemt ved at dividere vægt-middelmolekylvægten med antals-middelmolekylvægten mindre end 8, og fortrinsvis mindre end 5.

Kommercielt tilgængelige ethylencopolymerer, der kan anvendes med fordel i det omhandlede middel, er "Intolan" rækken af opløsningspolymeriserede copolymerer, der omfatter enheder, der stammer fra enten ethylen og propylen eller fra ethylen, propylen og 5-methylen-2-norbornen eller dicyclopentadien, fremstillet af International Synthetic Rubber, og "Nordel" rækken af copolymerer, der omfatter enheder, der stammer fra ethylen, propylen og 1,4-hexadien, fremstillet af E I du Pont de Nemours og Company. Den foretrukne "Intolan" copolymer er "Intolan 140A", der en ethylen/propylen/5-methylen-2-norbor-

nen-terpolymer, hvori ethylen/propylenforholdet er ca. 60:40 udtrykt i vægt, 5-methylen-2-norbornenindholdet er ca. 5,7 vægt%, vægt-middelmolekylvægten er ca. 31.000 og den kinematiske viskositet er ca. 280 cSt. Den foretrukne "Nordel" copolymer er "Nordel" 1320, der er en ethylen/propylen/1,4-hexadienterpolymer, hvori ethylen/propylenforholdet er ca. 45:55, 1,4-hexadienindholdet er ca. 2-3 vægt%, og den kinematiske viskositet er ca. 204 cSt. Et viskositetindexforbedrende middel af "Nordel" 1320 kendt som "Ortholeum" 2035 er tilgængeligt. Andre kommercielt tilgængelige ethylencopolymere, der kan anvendes i de omhandlede midler, omfatter "Royalen" (Uniroyal) og "Vistalon"-(Esso Chemicals) copolymere.

Fremgangsmåder til at fremstille olieopløselige ethylencopolymere er velkendte inden for tekniken. Repræsentativ for denne teknik er bogen "Linear and Stereoregular Addition Polymers" af Gaylord og Mark, publiceret af Interscience Publishers, New York NY 1959. USA patentbeskrivelserne nr. 2.799.688; 2.975.159, 2.933.480, 3.598.738 og 3.691.142 og canadisk patentbeskrivelse nr. 85.574 beskriver også denne teknik. Typiske co-ordinationskatalysatorer, der kan anvendes ved fremstillingen af de copolymere, er carbonhydridopløselige vanadiumforbindelser sammen med organoaluminiumforbindelser. Eksempler på opløselige vanadiumforbindelser, der kan anvendes, er vanadiumoxytrichlorid, vanadiumtetrachlorid og vanadiumtriacetylacetat. Aluminiumforbindelser, der kan anvendes, omfatter aluminiumalkyler, som f. eks. aluminiumtriethyl- og alkylaluminiumhalogenider, som f. eks. diisobutylaluminiummonochlorid. Enten vanadium- eller aluminiumforbindelsen eller begge indeholder fortrinsvis halogen. Når man anvender disse katalysatorer, vil det passende forhold mellem aluminium og vanadium og mængden af katalysator anvendt pr. liter opløsning afhænge af de specielle forbindelser og de anvendte betingelser. Disse er velkendte for fagmanden. Almindeligvis kan forholdet mellem aluminium og vanadium falde inden for området 2:1 til 20:1. Ligeledes ligger mængden af katalysator udtrykt som mængden af vanadiumindhold ofte i området fra $1,0 \times 10^{-5}$ til $2,0 \times 10^{-3}$ mol pr. liter. Ofte inkorporeres forbindelser, der fremmer aktiviteten af co-ordinationskatalysatorerne. Eksempler på sådanne forbindelser er benzotrichlorid og hexachlorpropen. Når disse forbindelser inkorporeres i katalysatoren, kan forholdet mellem aluminium og vanadium forøges betydeligt, og vanadiumkoncentrationen reduceres betydeligt. En sådan virkning er beskrevet i USA patentbeskrivelserne nr. 3.072.630, 3.328.366 og 3.301.834.

Polymeriseringen udføres normalt ved almindelig temperatur og tryk, skønt det sædvanligvis er bekvemt at lade temperaturen stige spontant til ca. 50-60°C på grund af reaktionsvarmen. Skønt forhøjede temperaturer og tryk ikke er krævet, kan reaktionshastigheden forøges ved hjælp af forøgede tryk indtil f. eks. 100 atmosfærer eller over, eller forøgede temperaturer indtil ca. 150°C. På den anden side kan, dersom det ønskes, polymeriseringen også udføres ved formindsket temperatur og tryk. Betingelserne vælges fortrinsvis til opnåelse af en polymer, der har en snæver molekylvægtfordeling.

Den tredje komponent i additivkoncentratet er en mineralolie, der fortrinsvis er en solvent neutralbasisolie. Passende solvent neutralbasisolier omfatter 85 til 300 solvent neutralbasisolier. En foretrukken solvent neutralbasisolie er en 130 til 150 solvent neutralbasisolie. Sådanne olier er sædvanligvis ikke-flygtige mineralolier, der er blevet raffinerede, sædvanligvis ved opløsningsmiddel ekstraktion, for at fjerne sure og alkaliske komponenter. Mineralolien kan stamme fra paraffin eller naftenbaseret jordolie, skifferolie eller lignende.

Fortrinsvis indeholder de omhandlede additivkoncentrater yderligere en fjerde komponent, der omfatter en polybuten, der har en antals-middelmolekylvægt i området på fra 5.000 til 60.000. Polybutenen kan udgøre fra 1 til 50 vægt% af midlet.

Polybutenerne kan fremstilles ved kontinuerligt under omrøring at tilføre en raffineringsbutan/butenstrøm indeholdende butaner, isobutylen, buten og mindre koncentrationer af C₃-og C₅- carbonhydrider til en cylindrisk reaktor, der holdes ved ca. -10°C og ca. 7 atm. i nærværelse af aluminiumchlorid som katalysator. Polybutenerne i reaktorafløbet udvindes og renses i en række operationer, der består af kvælning af katalysatoren, vaskning, bundfældning, filtrering, flashing og stripning. Et produkt med et område af molekylvægtfordeling kan fraktioneres, og fraktionerne slås sammen til at udgøre forskellige grader polybutener. En fremgangsmåde og apparat til fremstilling af polybutener er beskrevet i Cosdens engelske patentbeskrivelse nr. 933.340.

Fortrinsvis er den polybuten, der udgør den fjerde komponent af koncentratet en kommerciel tilgængelig polybuten markedsført af BP Chemicals limited. En velegnet polybuten er "Hyvis 7000/45", der er en opløsning i 150 solvent neutralbasisolie af en polybuten, der har

en antals-middelmolekylvægt i området 30.000 til 42.000, idet polybutenen udgør 45 vægt% af opløsningen. En anden velegnet polybuten er "Hyvis 2000", der er en polybuten, der har en antals-middelmolekylvægt på ca. 5.800, en vægt-middelmolekylvægt på ca. 21.000 og en viskositets-middelmolekylvægt på ca. 17.000.

Et foretrukket omhandlet additivkoncentrat indeholder fra 0,1 til 10 vægt% vinylaromat-/isoprencopolymer, fra 0,1 til 10% af den olieopløselige copolymer, og en solvent-neutralbasisolie, der udgør resten af additivkoncentratet

Et endnu mere foretrukket additivkoncentrat indeholder fra 0,5 til 10 vægt% af vinylaromat/isoprencopolymeren, fra 1 til 10 vægt% af den olieopløselige ethylencopolymer, fra 2 til 35 vægt% af polyisobutenen, og en solvent-neutralbasisolie, og der omfatter resten af koncentratet.

Additivkoncentratet kan passende fremstilles ved at blande komponenterne. Selvom den rækkefølge, hvori komponenterne blandes, ikke er kritisk, foretrækkes det først at opløse al den olieopløselige ethylencopolymer, og, hvor det er passende, polybutenen i olien, og herefter opløser man den vinylaromat/dienblokcopolymere i den således dannede opløsning. Opløsning af komponenterne i olien kan fremmes ved formaling eller rivning af de copolymere før blandingen, anvendelse af forhøjede temperaturer og under blandingen bevægelse af midlet, fortrinsvis ved omrøring. Yderligere kan blandingen udføres i en atmosfære af en inert gas som f. eks. nitrogen. Den forhøjede temperatur kan være i området 50 til 220, fortrinsvis 75 til 200 og helst 120 til 180°C.

Additivkoncentratet kan anvendes ved sammensætning af færdigfremstillede smøremidler.

Således tilvejebringes der ifølge opfindelsen et færdigt smøremiddel, der omfatter en stor del af en smørende basisolie og en mindre del af det ovenfor beskrevne additivkoncentrat.

Additivkoncentratet kan inkorporeres i den smørende basisolie i en mængde på fra 0,5 til 25, fortrinsvis fra 1 til 15 vægt%.

Den smørende basisolie er fortrinsvis en krumtapolie, der sædvanligvis er en overvejende paraffinisk, solvent-raffineret neutralolie, der har en Saybolt Universal Second (SUS) viskositet på ca. 60 til 220 ved 98°C og en viskositetindex på ca. 80 til 110. Alternativt kan den smørende basisolie være en flydende gearkasseolie.

Konventionelle additiver kan inkorporeres enten i det viskositetindexforbedrende additivkoncentrat eller direkte i det færdige smøremiddel. Sådanne additiver omfatter detergenter, dispergeringsmidler, korrosionshæmmere, antioxidanter, ekstremtrykmidler, antislidmidler o.s.v.

Opfindelsen forklares nærmere i de følgende eksempler .

Sammenligningsforsøg 1 (ikke ifølge opfindelsen)

Stigende mængder af "Shellvis 50"[¶] opløses i "LP501"^{¶¶} mineralolie og deres kinematiske viskositet ved 99°C målt. Resultaterne af viskositetsmålingerne er angivet i tabel 1.

[¶]"Shellvis 50" er en hydrogeneret styren/isoprencopolymer indeholdende ca. 25 vægt% styren og 75 vægt% isopren og med $\bar{M}_n$ i området 50.000 til 100.000. Isoprenkomponenten er større end 95% i 1,4-formen, og olefindobbeltbindingerne er mere end 95% hydrogenerede. "Shellvis 50" er kommercielt tilgængeligt fra Shell Chemicals Limited.

^{¶¶}"LP501" er en 150 solvent neutralbasisolie.

TABEL 1

Konc. af "Shellvis 50" i "LP 501" vægt%	Kinematisk viskositet ved 99°C cSt
5	900
5,6	1320 ^{¶¶¶}
6,0	gelé, viskositet ikke målelig
7,5	gelé-lignende væske viskositeten ikke målelig ved nogen temperatur

^{¶¶¶}Viskositet målt ved 102°C.

Eksempel 1

7,5 vægt% "Shellvis 50" opløses i en opløsning af 2,5 vægt% "Nordel ~~*****~~ N.2722" i "LP 501", og dens kinematiske viskositet ved 99°C målte. Værdien af viskositeten er angivet i tabel 2.

~~*****~~ "Nordel" produkterne er copolymerer indeholdende for størstedelen ethylen og propylen og til en mindre grad 1,4-hexadien. "Nordel" copolymererne varierer især i molekylvægten og komponenternes relative forhold. De fremstilles af E. I. du Pont de Nemours og Company.

Eksempel 2

7,5 vægt% "Shellvis 50" opløses i en opløsning af 2,5 vægt% "Nordel N.1320" i "LP 501", og dens kinematiske viskositet ved 99°C målt. Værdien af viskositeten er angivet i tabel 2.

Eksempel 3

7,5 vægt% "Shellvis 50" opløses i en opløsning af 2,0 vægt% "Nordel N.1635" i "LP 501", og den kinematiske viskositet ved 99°C målt. Værdien af viskositeten er angivet i tabel 2.

Eksempel 4

7,5 vægt% "Shellvis 50" opløses i en opløsning af 2,0 vægt% "Nordel N.1560" i "LP 501" og den kinematiske viskositet ved 99°C målt. Værdien af viskositeten er angivet i tabel 2.

Eksempel 5

7,5 vægt% "Shellvis 50" opløses i en opløsning af 1,0 vægt% "Nordel N.1560" i "LP 501", og den kinematiske viskositet ved 99°C målt. Værdien af viskositeten er angivet i tabel 2.

Eksempel 6

7,5 vægt% "Shellvis 50" opløses i en opløsning af 0,5 vægt% "Nordel N.1070" i "LP 501", og den kinematiske viskositet målt ved 99°C. Værdien af viskositeten er angivet i tabel 2.

Eksempel 7

7,5 vægt% "Shellvis 50" opløses i en opløsning af 2,0 vægt% "Nordel N.1070" i "LP 501", og den kinematiske viskositet ved 99°C målt. Værdien af viskositeten er angivet i tabel 2.

TABEL 2

Eksempel	Kinematisk viskositet ved 99°C cSt
1	2560
2	1890
3	3200
4	6360
5	6520
6	5370
7	7670

Eksempel 8

5,0 vægt% "Shellvis 50" opløses i en 5 vægt% opløsning af "Nordel 2722" i "LP 501" olie, og den kinematiske viskositet af opløsningen målt ved 99°C. Resultatet af viskositetsmålingen er angivet i tabel 3.

Eksempel 9

5,0 vægt% "Shellvis 50" opløses i en 5 vægt% opløsning af "Nordel 1560" i "LP 501" olie, og den kinematiske viskositet af opløsningen målt ved 99°C. Resultatet af viskositetsmålingen er angivet i tabel 3.

Eksempel 10

5,0 vægt% "Shellvis 50" opløses i en 5 vægt% opløsning af "Nordel 1320" i "LP 501" olie, og den kinematiske viskositet af opløsningen målt ved 99°C. Resultatet af viskositetsmålingen er angivet i tabel 3.

Eksempel 11

5,0 vægt% "Shellvis 50" opløses i en 5 vægt% opløsning af "Nordel 1635" i "LP 501" olie, og den kinematiske viskositet af opløsningen målt ved 99°C. Resultatet af viskositetsmålingen er angivet i tabel 3.

Sammenligningsforsøg 2-5 (ikke ifølge opfindelsen)

Den kinematiske viskositet af 5,0 vægt% af opløsninger af "Nordel" copolymere anvendt i eksempel 8-11 i "LP 501" olie målttes. Resultaterne af viskositetsmålingerne er angivet i tabel 3

TABEL 3

Eksempel	Middel	Viskositet cSt
Sammenlignings- forsøg 1	" 5% Shellvis 50 i "LP 501"	900
Sammenlignings- forsøg 2	" 5% Nordel 2722 i "LP 501"	137
8	5% "Nordel 2722" i "LP 501" + 5% "Shellvis 50"	1280
Sammenlignings- forsøg 3	5% "Nordel 1560" i "LP 501"	1314
9	5% "Nordel 1560" i "LP 501" + 5% "Shellvis 50"	15430
Sammenlignings- forsøg 4	5% "Nordel 1320" i "LP 501"	204
10	5% "Nordel 1320" i "LP 501" + 5% Shellvis 50	1470
Sammenlignings- forsøg 5	5% "Nordel 1635" i "LP 501"	260
11	5% "Nordel 1635" i "LP 501" + 5% "Shellvis 50"	2250

Eksempel 12

5,0 vægt% "Shellvis 50" opløses i en 5,0 vægt% opløsning af "Royalene 400" i "LP 501" olie, og den kinematiske viskositet af opløsningen målt ved 99°C. Resultatet af viskositetsmålingen er angivet i tabel 4. "Royalene" produkterne er ethylen/propylen/dien-copolymere fremstillet i USA af Uniroyal.

Eksempel 13

5,0 vægt% "Shellvis 50" opløstes i en 5,0 vægt% opløsning af "Royalene 502" i "LP 501" olie, og den kinematiske viskositet af løsningen målt ved 99°C. Resultatet af viskositetsmålingen er angivet i tabel 4.

Eksempel 14

5,0 vægt% "Shellvis 50" opløses i en 5,0 vægt% opløsning af "Intolan 140A", en ethylen/propylendien-copolymer, i "LP 501" olie, og den kinematiske viskositet af opløsningen målt ved 99°C. Resultatet af viskositetsmålingen er angivet i tabel 4.

Eksempel 15

5,0 vægt% "Shellvis 50" opløses i en 5,0 vægt% opløsning af "Vistalon 2504", en ethylen/propylendien-copolymer leveret af Esso Chemicals, i "LP 501" olie, og den kinematiske viskositet af opløsningen målt ved 99°C. Resultatet af viskositetsmålingen er angivet i tabel 4.

Sammenligningsforsøg 6-9

Viskositeten af 5,0 vægt% opløsninger af de copolymere anvendt i eksemplerne 12 til 15 målt. Resultaterne af den kinematiske viskositetsmåling er angivet i tabel 4.

TABEL 4

Eksempel	Middel	Viskositet cSt
Sammenligningsforsøg 6	5% "Royalene 400" i "LP501"	220
Eksempel 12	5% "Royalene 400" i "LP501" + 5% "Shellvis 50"	3100
Sammenligningsforsøg 7	5% "Royalene 502" i "LP501"	490
Eksempel 13	5% "Royalene 502" i "LP501" + 5% "Shellvis 50"	2700
Sammenligningsforsøg 8	5% "Intolan 140A" i "LP501"	280
Eksempel 14	5% "Intolan 140A" i "LP501" + 5% "Shellvis 50"	2400
Sammenligningsforsøg 9	5% "Vistalon 2504" i "LP501"	300
Eksempel 15	5% "Vistalon 2504" i "LP501" + 5% "Shellvis 50"	1900
Sammenligningsforsøg 1	5% "Shellvis 50" i "LP501"	900

Sammenligningsforsøg 10

1 100 solvent-neutralbasisolie opløstes "Shellvis 50" og "Hyvis 7000/45" ~~til~~ til opnåelse af et middel indeholdende 7,0 vægt% "Shellvis 50" og 10 vægt% "Hyvis" 7000/45. Den kinematiske viskositet ved 99°C af opløsningen målt, og værdien er angivet i tabel 5.

Eksempel 16

"Nordel" 1320 opløstes i en aliquot af opløsningen fra sammenligningsforsøg 10 til opnåelse af en opløsning indeholdende 99,5 vægt% "Shellvis 50"/"Hyvis 7000/45/100SN basisolie, med sammensætningen angivet i sammenligningsforsøg 10 og 0,5 vægt% "Nordel 1320". Den kinematiske viskositet ved 99°C af opløsningen målt, og værdien er angivet i tabel 5.

Eksempel 17

Eksempel 16 blev gentaget bortset fra, at koncentrationen af "Nordel" 1320 i opløsningen forøgedes til 1,0 vægt%.

Eksempel 18

Eksempel 16 gentoges, bortset fra at koncentrationen af "Nordel 1320" i opløsningen forøgedes til 2,0 vægt%.

Eksempel 19-21

Eksemplerne 16, 17 og 18 gentoges med "Intolan 140A" i stedet for "Nordel 1320."

Tabel 5

Eksempler	Middel	Viskositet ved 99°C (cSt)
Sammenligningsforsøg 10	7,0 vægt% "Shellvis 50" + 10 vægt% "Hyvis 7000/45" + resten 100SN basisolie	7440
Eksempel 16	99,5 vægt% opløsning af sammenligningsforsøg 2 + 0,5 vægt% "Nordel 1320"	1422
Eksempel 17	99,0 vægt% opløsning af sammenligningsforsøg 2 + 1,0 vægt% "Nordel 1320"	1340
Eksempel 18	98,0 vægt% opløsning af sammenligningsforsøg 2 + 2,0 vægt% "Nordel 1320"	1467
Eksempel 19	99,5 vægt% opløsning af sammenligningsforsøg 2 + 1,0 vægt% "Intolan 140A"	1504
Eksempel 20	99,0 vægt% opløsning af sammenligningsforsøg 2 + 1,0 vægt% "Intolan 140A"	1320
Eksempel 21	98,0 vægt% opløsning af sammenligningsforsøg 2 + 2,0 vægt% af "Intolan 140A"	1583
Sammenligningsforsøg 4	5% "Nordel 1320 i LP501"	204
	"Hyvis 7000/45"	1000

~~Hyvis~~ "Hyvis 7000/45" er en opløsning af en polybuten, der har en $\bar{M}_n$ i området 30.000 til 42.000 i 150 solvent neutral (SN) basisolie, idet polybutenen udgør 45 vægt% af opløsningen.

Eksempel 22-27

Opløsninger, der har en i tabel 6 vist sammensætning fremstilles, og viskositeterne heraf målt ved 99°C. Resultaterne af viskositetsmålingerne er også angivet i tabel 6.

TABEL 6

Eksempel	Middel	Viskositet (cSt)
22	7,5 vægt% "Shellvis 50" + 1,0 vægt% "Nordel 1320" + 15 vægt% "Hyvis 7000/45" + 130SN basisolie	1785
23	7,5 vægt% "Shellvis 50" + 2,0 vægt% "Nordel 1320" + 15 vægt% "Hyvis 7000/45" + 130SN basisolie	2337
24	7,5 vægt% "Shellvis 50" + 1,5 vægt% "Nordel 1320" + 15 vægt% "Hyvis 7000/45" + 130SN basisolie	1722
25	7,5 vægt% "Shellvis 50" + 1,0 vægt% "Nordel 1320" + 25 vægt% "Hyvis 7000/45" + 130SN basisolie	1922
26	7,5 vægt% "Shellvis 50" + 0,6 vægt% "Nordel 1320" + 15 vægt% "Hyvis 7000/45" + 130SN basisolie	1625
27	6,5 vægt% "Shellvis 50" + 4,0 vægt% "Nordel 1320" + 10 vægt% "Hyvis 7000/45" + 100SN basisolie	2270

Eksempel 28-34

Opløsninger med den i tabel 7 viste sammensætning fremstilles, og viskositeterne ved 99°C målttes. Resultaterne af viskositetsmålingerne er også angivet i tabel 7.

TABEL 7

Eksempel	Middel	Viskositet (cSt)
28	0,75 vægt% "Shellvis 50" + 4 vægt% "Ortholeum 2035" + 56 vægt% "Hyvis 7000/45" + 180 solvent-neutralbasisolie	1588
29	0,6 vægt% "Shellvis 50" + 4,0 vægt% "Ortholeum 2035" + 56 vægt% "Hyvis 7000/45" + 100 solvent-neutralbasisolie	1193
30	0,8 vægt% "Shellvis 50" + 4,0 vægt% "Ortholeum 2035" + 56 vægt% "Hyvis 7000/45" + 100 solvent-neutralbasisolie	1187
31	0,6 vægt% "Shellvis 50" + 4,0 vægt% "Ortholeum 2035" + 60 vægt% "Hyvis 7000/45" + 100 solvent-neutralbasisolie	1310
32	0,8 vægt% "Shellvis 50" + 3,5 vægt% "Ortholeum 2035" + 60 vægt% "Hyvis 7000/45" + 100 solvent-neutralbasisolie	1058

TABEL 7 fortsat

Eksempel	Middel	Viskositet (cSt)
33	0,6 vægt% "Shellvis 50" + 3,5 vægt% "Ortholeum 2035" + 62 vægt% "Hyvis 7000/45" + 100 solvent neutralbasisolie	1186
34	0,6 vægt% "Shellvis 50" + 3,5 vægt% "Ortholeum 2035" + 64 vægt% "Hyvis 7000/45" + 100 solvent neutralbasisolie	1265

Eksempel 35-44

En opløsning indeholdende 60 vægt% "Hyvis 2000" og 40 vægt% "LP 501" fremstilledes ved at opløse "Hyvis 2000" i "LP 501".

"Hyvis 2000" er en polybuten karakteriseret ved følgende:

Antals-middelmolvægt = 5.800

Vægt-middelmolvægt = 21.000

Viskositets-middelmolvægt = 17.000.

Opløsningerne med den i tabel 8 viste sammensætning fremstilles, og viskositeterne ved 99°C målt. Resultaterne af viskositetsmålingerne er også angivet i tabel 8.

TABEL 8

Eksempel	"Shellvis 50" (vægt%)	"Ortholeum 2053" (vægt%)	Opløsning af 60 vægt% "Hyvis 2000" i 40 vægt% "LP501" (vægt%)	100 solvent- neutralolie (vægt%)	Viskositet ved 99°C (cSt)
35	7	2	20	71	1728
36	7	2	15	76	1095
37	7	2	17	74	1321
38	7	2	16	75	1217
39	6	3	16	75	1420
40	6	3	15	76	1527
41	5	4	20	71	1710
42	6	3	17	74	1346
43	5	3	16	76	954
44	5	3	17	75	1054

P A T E N T K R A V

1. Additivkoncentrat til viskositetsindexforbedring af smøreolie, k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter som en første konkomponent fra 0,1 til 15 vægt% af en blok- eller tilnærmet blokcopolymer omfattende fra 10 til 40 vægt% enheder, der stammer fra en vinylaromatisk monomer, og fra 90 til 60 vægt% enheder, der stammer fra isopren, hvilken copolymer har en antalsmiddelmolvægt i området 25.000 til ca. 125.000, som en anden komponent fra 0,1 til 20 vægt% af en olieopløselig copolymer omfattende fra 25 til 75 vægt% enheder, der stammer fra ethylen, og fra 75 til 25 vægt% enheder, der stammer fra en terminalt umættet, ligekædet mono-olefin, der har fra 3 til 14 carbonatomer, hvilken copolymer har en kinematisk viskositet målt på en 0,5 vægt% opløsning i 150 opløsningsmiddelraffineret neutralbasisolie ved 99°C, på mere end 100 cSt, og som en tredje komponent en mineralolie.

2. Additivkoncentrat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den anden komponent er en olieopløselig copolymer, der omfatter fra 25 til 55 vægt% enheder, der stammer fra ethylen, og fra 75 til 45 vægt% enheder, der stammer fra terminalt umættede mono-olefiner.

3. Additivkoncentrat ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at den terminalt umættede mono-olefin er propylen.

4. Additivkoncentrat ifølge et vilkårligt af kravene 2 til 3, k e n d e t e g n e t ved, at den olieopløselige copolymer yderligere indeholder enheder, der stammer fra én eller flere monomere valgt blandt (a) norbornen, (b) terminalt umættede, ikke-konjugerede diolefiner med fra 5 til 8 carbonatomer, (c) dicyclopentadien og (d) 5-methylen-2-norbornen.

5. Additivkoncentrat ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at diolefinen er 1,4-hexadien.

6. Additivkoncentrat ifølge krav 4 eller 5, k e n d e t e g n e t ved, at den olieopløselige copolymer ikke omfatter mere end 10 vægt% af enheder, der kommer fra monomerene (a), (b), (c) og (d).

7. Additivkoncentrat ifølge et vilkårligt af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at mineralolien, der udgør den tredje komponent, er en solvent-neutralbasisolie.

8. Additivkoncentrat ifølge et vilkårligt af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at det yderligere omfatter en fjerde komponent, der omfatter en polybuten, der har en antalsmolekylvægt i området 5.000 til 60.000.

9. Additivkoncentrat ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at polybutenen udgør fra 1 til 50 vægt% af konzentratet.

Fremdragne publikationer:
