



Patent dodatkowy  
do patentu nr ———

Int. Cl.<sup>4</sup> C10M 143/02

Zgłoszono: 84 12 21 (P. 251141)

Pierwszeństwo: 83 12 21 Stany Zjednoczone  
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 85 11 05

Opis patentowy opublikowano: 89 01 31



**Twórcy wynalazku:** John Eric Johuston, Ricardo Alfredo Bloch, Gary William VerStrate,  
Won Ryul Song

**Uprawniony z patentu:** Exxon Research and Engineering Company,  
Florham Park (Stany Zjednoczone Ameryki)

### Smarna kompozycja olejowa

Przedmiotem wynalazku jest smarna kompozycja olejowa zawierająca etylenowo- $\alpha$ -olefinowy kopolimer o pewnej określonej niejednorodności i zawartości sekwencji etylenowych, szczególnie użyteczny jako środek polepszający zdolność olejów smarnych do przepompowywania w niskiej temperaturze.

Smarne kompozycje olejowe zawierające kopolimery etylenu z propylenem lub ogólnie kopolimery etylenu z  $\alpha$ -olefinami o 3–18 atomach węgla jako środki polepszające wskaźnik lepkości lub modyfikatory lepkości są powszechnie znane. Oleje smarne zawierają również w różnych ilościach dodatki obniżające temperaturę krzepnięcia będące niezbędnymi dodatkami modyfikującymi tworzenie się kryształów stałego wosku w niskiej temperaturze. Ilość i rodzaj takich dodatków obniżających temperaturę krzepnięcia jest w pewnym stopniu zależna od rodzaju stosowanego podstawowego mineralnego oleju smarnego.

Znany jest problem polegający na tym, że takie kopolimery etylenu, jakkolwiek zapewniają pożądaną lepkość kompozycji smarnej, nie działają w pełni zadowalająco w niskiej temperaturze, np. od 0 do  $-40^{\circ}\text{C}$ , głównie dlatego, że na skutek ich oddziaływania z dodatkami obniżającymi temperaturę krzepnięcia i olejami podstawowymi w takiej temperaturze może wystąpić niestabilność lub gwałtowna zmiana temperatury płynności i zdolności do przepompowywania w niskiej temperaturze.

Rozwiązanie tych trudności występujących w niskiej temperaturze zaproponowano w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 697 429, dotyczącym mieszanki kopolimerów etylenu z propylenem o różnych zawartościach etylenu, to jest pierwszego kopolimeru zawierającego 40–83% wagowych etylenu i drugiego kopolimeru zawierającego 3–70% wagowych etylenu, przy czym zawartość pierwszego kopolimeru różni się od zawartości drugiego kopolimeru o co najmniej 4% wagowe. Stwierdzono, że mieszanki te polepszają wskaźnik lepkości olejów smarnych przy równoczesnym ograniczonym do minimum oddziaływaniu między dodatkiem obniżającym temperaturę krzepnięcia oleju smarnego i kopolimerem etylenu z propylenem.

W opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 691 078 dotyczącym tego samego zagadnienia problem lepkości w niskiej temperaturze i temperatury płynności rozwiązano przez zastosowanie kopolimerów etylenu z propylenem zawierającym 25–55% wagowych etylenu, o wskaźniku rozgałęzienia 18–33, przy czym średnie odgałęzienie zawiera nie więcej niż 10 atomów węgla, kopolimery te nadają olejom dobre właściwości w niskiej temperaturze zarówno pod względem lepkości jak i temperatury płynności.

W opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 551 336 ujawniono kopolimery etylenu o 60–80% molowych etylenu, zawierające nie więcej niż 1,3% wagowo frakcji polimerycznej nierozpuszczalnej w n-dekanie w temperaturze 45°C, przy czym część nierozpuszczalna odpowiada frakcji o większej zawartości etylenu. Zmniejszenie do minimum ilości takiej frakcji polimeru nierozpuszczalnej w dekanie osłabia tendencję kopolimerów etylenu z propylenem do tworzenia zmętnień świadczących o niestabilności w niskiej temperaturze, prawdopodobnie spowodowanych niekorzystnymi oddziaływaniami z dodatkami obniżającymi temperaturę krzepnięcia.

Nieoczekiwanie okazało się, że pewne kopolimery etylenu z  $\alpha$ -olefinami o określonej kombinacji specyficznych cech charakterystycznych polimeru, a w szczególności o określonym rozkładzie sekwencji etylenowych i określonym składzie, nadają olejom smarnym pożądaną lepkość i zdolność do przetłaczania w niskiej temperaturze. Mogą one obejmować również takie kopolimery, które z uwagi na procentowy udział wagowy etylenu były dotychczas uważane na nie nadające się do stosowania jako modyfikatory lepkości olejów smarnych.

Smarna kompozycja olejowa według wynalazku zawiera jako składnik główny olej smarny o polepszonej charakterystyce lepkościowej i zdolności do przepompowywania w niskiej temperaturze, zawierający skuteczną ilość etylenowo- $\alpha$ -olefinowego kopolimeru o regulowanym rozkładzie sekwencji i regulowanej niejednorodności cząsteczkowej, złożonego z części głównej i części pomniejszej, przy czym część główna ma średnią wagową masę cząsteczkową  $M_w$  około 10 000–500 000, lepkość Moone'ya w temperaturze 100°C wynoszącą 0,5–500, współczynnik zagęszczenia 0,4–4,0, zawartość etylenu 10–60% wagowych i rozkład sekwencji etylenowych taki, że średnia liczba merów etylenowych w sekwencjach zawierających trzy lub więcej kolejnych merów etylenowych wynosi około 3,0–4,5, a udział sekwencji etylenowych zawierających trzy lub więcej kolejnych merów etylenowych w całkowitej liczbie sekwencji etylenowych w części głównej wynosi około 0,01–0,30, zaś część pomniejsza ma  $M_w$  1 000–2 000 000, zawartość etylenu 55–95% wagowych i rozkład sekwencji etylenowych taki, że średnia liczba merów etylenowych w sekwencjach zawierających trzy lub więcej kolejnych merów etylenowych wynosi około 4–20, a udział sekwencji etylenowych zawierających trzy lub więcej kolejnych merów etylenowych w całkowitej liczbie sekwencji etylenowych w części pomniejszej wynosi od około 0,35–0,95.

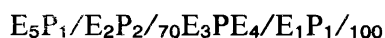
Określenia „część główna“ i „część pomniejsza“ użyte w niniejszym opisie mają zwykłe znaczenie, czyli część główna kopolimeru stosowanego w kompozycji według wynalazku stanowi 50% wagowych lub więcej kopolimeru. Korzystnie część główna kopolimeru stanowi od 90–99,5% wagowych całego kopolimeru, a optymalny jej udział wynosi 95,5–99,5%.

Kopolimery zawierające część główną i pomniejszą wytwarzać można przez otrzymanie części głównej i części pomniejszej w odrębnych procesach reakcyjnych i zmieszanie oddzielnie otrzymanych polimerów, uzyskując kopolimery stosowane w kompozycji według wynalazku, albo też kopolimery zawierające część główną i część pomniejszą wytwarzać można in situ w tym samym procesie reakcyjnym, przy czym jednak obydwie części, główną i pomniejszą, stanowią oddzielnie polimery, tak że kopolimery te można uważać za mieszanki wytworzone in situ w tym samym procesie reakcyjnym. Takie produkty wytworzone in situ są korzystne.

Smarna kompozycja olejowa według wynalazku zawierająca jako składnik główny olej smarny wykazujący zdolność do przepompowywania w niskiej temperaturze, może zawierać skuteczną ilość samego składnika głównego lub samego składnika pomniejszego.

Określenie „kopolimer“ stosowane w niniejszym opisie dotyczy kopolimerów nie tylko dwóch, ale również trzech i więcej monomerów, np. terpolimerów etylenu z  $\alpha$ -olefiną, zawierających trzeci monomer, zazwyczaj niesprzężony dien. Do korzystnych należą kopolimery etylenu z  $\alpha$ -olefinami otrzymane z 2–4 monomerów, zawierające jako trzeci i czwarty monomer  $\alpha$ -olefinę o 4–18 atomach węgla i niesprzężone dieny.

Rozkład sekwencji etylenowych stanowiący istotną cechę polimerów stosowanych w kompozycji według wynalazku można zilustrować za pomocą następującego wzoru segmentu polimerycznego, w którym E oznacza mer etylenowy, a P mer propylenowy, gdyż propylen jest korzystną  $\alpha$ -olefiną:



W powyższym segmencie polimerycznym całkowita liczba merów etylenowych w sekwencjach  $E_3$ , lub dłuższych równa jest 12, gdyż obejmuje grupę  $E_5$ , grupę  $E_3$  i grupę  $E_4$ , co oznacza, że średnia liczba merów etylenowych w sekwencjach  $E_3$ , lub dłuższych równa jest 4. Całkowita liczba sekwencji etylenowych wynosi  $1E_5 + 70E_2 + 1E_3 + 1E_4 + 100E_1 = 173$ , spośród których trzy są sekwencjami  $E_3$  lub dłuższymi i w związku z tym udział sekwencji zawierających trzy lub więcej merów równy jest 0,017. Tak więc polimer przedstawiony powyżej będzie spełniać kryterium dotyczące sekwencji etylenowych dla głównej części polimeru stosowanego w kompozycji według wynalazku.

Sposoby określania takich wielkości dotyczących sekwencji etylenowych są znane i obejmują sprawdzone metody spektroskopowe z zastosowaniem rezonansu magnetycznego jądrowego  $C^{13}$ , opisane w „Carbon-13 NMR in Polymer Science“, ACS Symposium Series 103, American Chemical Society, Woshington, D. C., 1978, str. 97 i w „Polymer Sequence Determination Carbon-13 NMR Method“, J. C. Randall, Academic Press, N. Y., N. Y., str. 53.

Do wyliczania średniej liczby merów etylenowych w sekwencjach zawierających trzy lub więcej merów,  $N$ , oraz udział sekwencji etylenowych zawierających trzy lub więcej merów etylenowych,  $E_N \geq 3$ , zastosowano następujące wyrażenia:

$$N = \frac{S \delta^+ \delta^+}{S \gamma \delta^+} + 2,5$$

$$E_N \geq 3 = \frac{S \gamma \delta^+}{/2S\beta\beta + 2S\gamma\gamma + S\beta\gamma + S\gamma\delta^+}$$

w których różne oznaczenia S dotyczą intensywności drugorzędowych pików węglowych, zgodnie z oznaczeniami stosowanymi w powyżej cytowanych publikacjach.

Korzystnymi kopolimerami są te kopolimery etylenu z  $\alpha$ -olefiną, a zwłaszcza kopolimery etylenu z propylenem, w których część główna ma  $M_w$  10 000–250 000, lepkość Mooney'a 1–710, współczynnik zagęszczenia 0,5–3,5, zawartość etylenu 25–50% wagowych, a zwłaszcza 35–45% wagowych oraz rozkład sekwencji etylenowych taki, że średnia liczba merów etylenowych w sekwencjach zawierających trzy lub więcej merów wynosi 3,0–4,0, a udział sekwencji etylenowych zawierających trzy lub więcej merów etylenowych wynosi 0,05–0,28, a część pomniejsza zawiera 60–90% wagowych etylenu, korzystnie 70–85% wagowych etylenu, oraz ma taki rozkład sekwencji etylenowych, że średnia liczba merów etylenowych w sekwencjach zawierających trzy lub więcej merów wynosi 5–20, a udział sekwencji etylenowych zawierających trzy lub więcej merów wynosi 0,50–0,80.

Wyższymi  $\alpha$ -olefinami, które można stosować do wytwarzania kopolimerów stosowanych w kompozycjach według wynalazku, są monomery zawierające zazwyczaj od 3 do około 18 atomów węgla.  $\alpha$ -Olefiny mogą być liniowe lub rozgałęzione, jeśli rozgałęzienie występuje przy trzecim lub dalszym atomie węgla od wiązania podwójnego. Jakkolwiek pojedyncze olefiny są korzystne, stosować można mieszaniny olefin o 3–18 atomach węgla. Przykładowo jako odpowiednie  $\alpha$ -olefiny o 3–18 atomach węgla wymienić można propylen, buten-1, penten-1, heksen-1, hepten-1, okten-1, nonen-1, decen-1, 4-metylo-penten-1, 4-metyloheksen-1, 4-metyloheksen-1, 4,4-dwumetylopenten-1, 4-metylohepten-1, 5-metylohepten-1, 6-metylohepten-1, 4,4-dwumetyloheksen-1, 5,6,5-trójmetylohepten-1 i ich mieszaniny.

Jakkolwiek kopolimery etylenu z propylenem są najkorzystniejsze z punktu widzenia zastosowania w kompozycjach według wynalazku, celowe jest również stosowanie trzeciego monomeru, którym może być jedna lub kilka z wyżej wspomnianych  $\alpha$ -olefin o 4–18 atomów węgla i/lub dwuolefin o 6–28 atomach węgla. Takie nienasycone monomery mogą być rozgałęzione, jeśli rozgałęzienie występuje przy trzecim lub dalszym atomie węgla od wiązania podwójnego, a ponadto stosować można także mieszaniny takich monomerów olefinowych. Zawartość trzeciego monomeru w polimerze może wynosić od 0 do około 10% molowych, np. 0,1–5,0% molowych.

Dwuolefinami użytecznymi jako trzeci monomer w kopolimeryzacji z etylenem i propylenem są bicykliczne, alicykliczne lub alifatyczne niesprężone dwuolefiny zawierające około 6–28 atomów węgla, korzystnie około 6–12 atomów węgla. Do odpowiednich monomerów należy cyklooktadien-1,5, heksandien-1,4, dwucyklopentadien, 5-metylenonorbornen-2, 5-winylnorbornen-2, cyklodekadien-1,5, 2,4-dwumetylooktadien-2,7, 3-/2-metylo-propyleno-1/cyklopenten, oktadien-1,5, 5-etylideno-2-norbornen itp.

Polimery spełniające różne kryteria odnośnie charakterystyki polimerów stosowanych w kompozycjach według wynalazku wytwarzać można z zastosowaniem układu Zieglera katalizator-kokatalizator, który zazwyczaj zawiera (a) związek metalu przejściowego z grupy I-B, III-B, IV-B, V-b, VI-B, VII-B i VIII układu okresowego pierwiatków oraz (b) związek metaloorganiczny metalu z grupy I-A, II-A, II-B i III-A układu okresowego pierwiatków. Przykładowymi związkami metali przejściowych są związki wanadowe rozpuszczalne w węglowodorach, w których wartościowość wanadu wynosi 3–5, takie jak związek o wzorze  $VOCl_x/OR_{3-x}$ , w którym  $x$  oznacza 0–3, a  $R$  oznacza rodnik węglowodorowy o 1–10 atomach węgla, związek o wzorze  $VCl_4$ ,  $VO/AcAc/2-V/AcAc/3$  i o wzorze  $VOCl_x/AcAc_{3-x}$ , w którym  $x$  oznacza 1 lub 2, a  $AcAc$  oznacza ugrupowanie acetyloacetonianu, oraz związek o wzorze  $VCl_3 \cdot nB$ , w którym  $n$  oznacza 2 lub 3, a  $B$  oznacza zasadę Lewisa zdolną do tworzenia z  $VCl_3$  kompleksów rozpuszczalnych w węglowodorach, taką jak tetrahydrofuran lub dwumetylopirydyna. Przykładowymi kokatalizatorami są związki glinoorganiczne o wzorach  $AlR_3$ ,  $AlR_2Cl$ ,  $AlR'RCl$ ,  $Al_2R_3Cl$ ,  $AlRCl_2$ ,  $Al/OR'/R_2$ ,  $R_2Al-O-AlR_2$  i  $AlR_2J$ , w których to wzorach  $R$  i  $R'$  oznaczają jednakowe lub różne grupy węglowodorowe o 1–10 atomach węgla, zarówno alifatyczne, alicykliczne jak i aromatyczne. Korzystnie stosuje się czterochlorek wanadu i półtorachlorek etyloglinu w układzie reaktora z przepływem ciągłym zawierającego mieszało, przy czym katalizator i kokatalizator, które mogą być wstępnie ze sobą mieszane, wprowadza się i miesza w reaktorze w obecności mieszaniny reakcyjnej zawierającej substancję polimeryzującą. Dokładne warunki i parametry procesu ustala się dla konkretnego reaktora, jak to przedstawiono w przykładach poniżej, w celu otrzymania polimerów spełniających różne kryteria odnośnie charakterystyki, aby można było stosować w kompozycjach według wynalazku. Są to takie warunki, które umożliwiają otrzymanie polimeru zawierającego zarówno część główną, jak i pomniejszą, zgodnie z kompozycją według wynalazku. Można również sterować pracą reaktora tak, aby otrzymywać część główną i pomniejszą oddzielnie, jak to przedstawiono poniżej, a następnie mieszać te części w celu przygotowania polimeru stosowanego w kompozycjach według wynalazku. Polimer taki można następnie modyfikować przez dodanie lub domieszanie dodatkowej ilości części głównej lub pomniejszej, np. w celu poprawy własności lepkościowych lub zdolności pompowania podstawowego oleju smarowego.

Przy oddzielnym wytwarzaniu składnika głównego i pomniejszego, reaktor powinien pracować w zakresie dobrego mieszania. Przy wytwarzaniu polimeru zawierającego równocześnie obydwa składniki, mieszanie w reaktorze nie powinno być już tak idealne, aby stworzyć warunki, w których stężenia katalizatora i monomeru oscylują wokół wartości średniej, tak że tworzy się również składnik pomniejszy, określony powyżej. Dokładne warunki zapewniające takie zmiany podczas mieszania zależą od geometrii reaktora i muszą być ustalone w każdym przypadku.

Zawartość głównego i pomniejszego składnika oznaczyć można po zakończeniu polimeryzacji przez rozpuszczenie uzyskanego polimeru w *n*-heksanie, a następnie frakcjonowanie. W pewnych przypadkach można to osiągnąć przez proste oddzielenie części nierozpuszczalnych w *n*-heksanie lub metodami z zastosowaniem rozpuszczalnika i nierozpuszczalnika. Takie sposoby frakcjonowania kopolimerów etylenu z propylenem z zastosowaniem rozpuszczalnika i nierozpuszczalnika opisali np. Cozewith i Ver Strate w „Macromolecules“, tom 4, str. 482 (1971) oraz Fuchs i Schneider w „Polymer Fractionation“, Academic Press, 1967. str. 341.

Do parametrów polimeryzacji, od których zależy ilość wytworzonego składnika głównego i pomniejszego, należy temperatura w reaktorze, lepkość zawartości reaktora, mieszanie, usytuowanie punktów zasilania, szybkość zasilania, rodzaj katalizatora i stężenie środka przenoszącego łańcuch. Dla niektórych spośród tych parametrów podać można pewne zakresy graniczne. W celu otrzymania polimeru o odpowiednim składzie i zawartości składnika głównego i pomniejszego temperatura powinna być w zakresie 0–100°C, lepkość zawartości reaktora 1–1 000 mPa.s, energia mieszania od  $4 = 10^3$  do  $4 = 10^5$  J/s/m<sup>3</sup> przy liczbie Reynoldsa w procesie mieszania od  $2 \times 10^4$  do

$2 \times 10^5$ , a zawartość środka przenoszącego łańcuch 0–100 ppm (części na milion) w stosunku do etylenu.

Liczba Reynoldsa określona jest wzorem

$$N_R = \frac{D^2 N \rho}{\mu}$$

w którym  $N$  oznacza obrotową mieszadła,  $D$  oznacza średnicę mieszadła,  $\rho$  oznacza gęstość płynu, a  $\mu$  oznacza lepkość płynu.

Moc mieszania określa się na podstawie zapotrzebowania na energię przez silnik, po uwzględnieniu korekty związanej z tarciami.

Dokładne zakresy liczby Reynoldsa i mocy mieszania nie wystarczają do ścisłego określenia niewielkich wahań w rozrzucie czasu przebywania w reaktorze. Można jednak ustalić ścisły zakres parametrów pracy dla danego reaktora postępując jak opisano dalej. Typowym reaktorem jest reaktor zbiornikowy z przepływem ciągłym, wyposażony w mieszadło. Polimer wytwarza się w reaktorze przy średnim zakresie stężenia środka przenoszącego łańcuch, temperatury reaktora, lepkości roztworu, kryterium mieszania ( $J/s/m^3$ ) i liczby Reynoldsa przy średnim składzie, tzn. przy zawartości etylenu około 40% wagowych.

Następnie polimer analizuje się w celu określenia niejednorodności składu w następujący sposób: wyodrębniony polimer o dużej zawartości etylenu jest w tych warunkach nierozpuszczalny lub tworzy agregaty, które czasami w niewielkim stopniu osiadają, ale zazwyczaj powodują zmętnienie. Jeśli roztwór jest mętny w temperaturze 23°C na podstawie pomiarów dokonanych za pomocą dowolnego odpowiedniego fotometru w zakresie światła widzialnego w takim stopniu, że intensywność przenikania światła przez roztwór na odcinku 10 cm zmniejsza się o więcej niż 3%, warunki reakcji modyfikuje się w sposób następujący: zmniejsza się zawartość etylenu w polimerze, np. przez zwiększenie stosunku propylen/etylen w reaktorze, zwiększa się ilość środka przenoszącego łańcuch, zmniejsza się stężenie roztworu, stosuje się wstępne mieszanie katalizatora, podwyższa się temperaturę reaktora, polepsza się warunki mieszania przez zwiększenie jego intensywności, przemieszcza się punkty zasilania itp., tak że uzyskuje się polimer, w przypadku którego zmniejszenie przenikania światła jest poniżej 3%.

W przypadku wytwarzania w reaktorze głównego i pomniejszego składnika parametry zmienia się w kierunku przeciwnym do podanego wyżej w celu polepszenia klarowności roztworu. Dotyczy to zakresu parametrów, w jakich wytwarza się in situ produkt o dobrej charakterystyce lepkościowej w niskiej temperaturze w oleju smarnym. Po przekroczeniu tego zakresu niejednorodność staje się tak duża, że pojawiają się problemy przy filtracji smarnych kompozycji olejowych zawierających takie polimery, a ponadto pogarsza się charakterystyka oleju smarnego w niskiej temperaturze.

Niejednorodność jest co najmniej częściowo spowodowana przez składnik pomniejszy o dużej zawartości etylenu. Jego stężenie jest korzystnie niewielkie i wynosi 0,3–1,5%, choć czasami może wynosić 0,1–5%. Niejednorodność można usunąć przez filtrację lub odwirowanie. Ten ostatni sposób jest bardziej dogodny dla analizy. We wszystkich przypadkach niejednorodność składnika pomniejszego jest co najmniej częściowo związana z polimerem zawierającym ponad 50% wagowych, często 70–80% wagowych etylenu. Podczas gdy składnik główny zawiera około 40% etylenu.

W przypadku bezpośredniej polimeryzacji składnika pomniejszego problem niejednorodności nie jest tak istotny. Składnik pomniejszy jest w zasadzie stosowany w tak niewielkiej ilości, że niejednorodność produktu rzędu kilku procent ma niewielkie znaczenie. Ponadto składnik pomniejszy wytwarza się bezpośrednio przy stężeniu etylenu, przy którym powstaje in situ niejednorodność.

Stwierdzono, że kopolimery etylenu z  $\alpha$ -olefinami spełniające różne wyżej podane kryteria posiadają właściwości nie wykazywane dotychczas przez takie polimery, przy stosowaniu ich jako dodatków do olejów smarnych, a zwłaszcza małą lepkość w niskiej temperaturze i związaną z tym zdolność do przepompowywania. Ponadto stwierdzono również, że pomniejsza część kopolimeru etylenu z  $\alpha$ -olefiną nadaje olejowi wysoce pożądaną zdolność do przepompowywania w niskiej temperaturze, jeśli stosowana jest ona w połączeniu ze znanymi modyfikatorami lepkości w olejach

smarnych zawierających skuteczną ilość dodatku obniżającego temperaturę krzepnięcia oleju smarnego.

Po zastosowaniu nowych dodatków kopolimerycznych oleje smarne o lepkości odpowiadającej typowi 10w według SAE (Society of Automotive Engineering) wykazują wysoce pożądaną lepkość MRV rzędu 30 000 mPa.s lub mniej, a korzystnie mniej niż 20 000 mPa.s lub mniej, a korzystnie mniej niż 20 000 mPa.s. Analogicznie wykazują one pożądane charakterystyki lepkościowe w niskiej temperaturze w olejach SAE typu 5W, 15W i 20W.

Wariantem kompozycji według wynalazku jest smarna kompozycja olejowa zawierająca skuteczną ilość zwykłych polimerycznych środków polepszających wskaźnik lepkości, ale mając niezadawalającą lepkość i zdolność do przepompowywania w temperaturze  $-25^{\circ}\text{C}$  lub niższej, której lepkość i zdolność do przepompowywania w takiej niskiej temperaturze znacznie jest polepszona przez dodanie w bardzo małej proporcji jedynie pomniejszego składnika kopolimeru w ilości około 0,01–10% wagowych w stosunku do ilości znanego środka polepszającego wskaźnik lepkości, a zwłaszcza uwodornionych polimerów styrenu z izoprenem, udowornionych polimerów butadienu ze styrenem, kopolimerem styrenu z maleinianem dwualkilo oraz kopolimerów etylenu z  $\alpha$ -olefinami, w tym również terpolimerów i tetrapolimerów zawierających dieny.

Odnośnie stosowania pomniejszego składnika polimeru w olejach smarnych zawierających znane kopolimery etylenu z  $\alpha$ -olefinami, a zwłaszcza kopolimery etylenu z propylenem, należy stwierdzić, że dodatek 0,01–10% wagowych pomniejszego składnika polimeru nowego w stosunku do ilości znanego kopolimeru z  $\alpha$ -olefiną, jakkolwiek znacznie polepsza zdolność do przepompowywania w niskiej temperaturze, nie powoduje polepszenia wskaźnika lepkości oleju. Korzystnie stosuje się 0,01–6,0% wagowych, a zwłaszcza 0,05–2,0% wagowych tego pomniejszego składnika w stosunku do ilości znanego kopolimeru etylenu z  $\alpha$ -olefiną. Odkrycie to jest szczególnie istotne, jeśli uwzględni się opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3 697 429, w którym ujawniono mieszanki kopolimerów etylenu z  $\alpha$ -olefinami w szerokich względnych proporcjach, przy czym stwierdzono, że mieszanki te ulepszają wskaźnik lepkości. W opisie niniejszym stwierdzono, że obecność w oleju smarnym składnika pomniejszego w połączeniu ze zwykłym kopolimerem etylenu z  $\alpha$ -olefiną nie przyczynia się do polepszenia wskaźnika lepkości, ale powoduje znaczne polepszenie zdolności do przepompowywania, na podstawie pomiarów lepkości MRV w niskiej temperaturze. Takie różnice w zachowaniu pozwalają zademonstrować nowość smarnych kompozycji olejowych według wynalazku.

Takie zastosowanie pomniejszej części kopolimeru może okazać się celowe wówczas, gdy znane dodatki nie zawierające nowych kopolimerów etylenu z  $\alpha$ -olefinami do stosowania w kompozycjach według wynalazku, stosuje się w olejach smarnych w celu uzyskania pożądaných właściwości poprzez modyfikację lepkości.

Kopolimery etylenu z  $\alpha$ -olefinami dla kompozycji według wynalazku, przed zastosowaniem jako modyfikatorów lepkości w olejach smarnych, można szczepić zarówno poprzez szczepienie w roztworze jak i w stanie stałym, za pomocą innych polimeryzujących monomerów, po czym, w pewnych przypadkach, wprowadzać grupy funkcyjne lub przeprowadzać w pochodne poprzez reakcję z wielofunkcyjnymi związkami zawierającymi aminowe lub hydroksylowe grupy funkcyjne. W ten sposób uzyskuje się kopolimery etylenu z  $\alpha$ -olefinami zawierające grupy funkcyjne, które znajdują zastosowanie jako dyspergatory w olejach smarnych, zachowujące przy tym zdolność do modyfikacji lepkości lub polepszania wskaźnika lepkości. W zasadzie metody te obejmują szczepienie kopolimeru lub terpolimeru etylenu z  $\alpha$ -olefinami za pomocą (a) monomeru winyloвого zawierającego atom azotu, (b) układu monomerów obejmującego bezwodnik maleinowy i monomery zdolne do kopolimeryzacji z nim, z następującą potem reakcją z poliaminą lub (c) etylenowo nienasyconego kwasu karboksylowego, przy czym produkt szczepienia w tym przypadku poddaje się reakcji z poliaminą, poliolem lub hydroksyaminą. Sposoby takie ujawnione są np. w opisach patentowych St. Zjedn. Ameryki nr nr 4 146 489, 4 144 181 i 4 160 739.

Szczepienie kopolimerów i terpolimerów etylenu z propylenem przy użyciu polarnych monomerów zawierających atomy azotu, takich jak C-winylopirydyny i N-winylopirolidon, ujawniono w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 4 146 489. Polimery etylenu z propylenem zawierają około 40–70% molowych etylenu i mają lepkościową masę cząsteczkową w zakresie około 10 000–200 000. Terpolimery zawierają około 10% wagowych niesprężonego dienu, takiego

jak heksadien-1,4, dwucyklopentadien lub etylidenonorboren. Przykładowo do odpowiednich polarnych monomerów zawierających atomy azotu, które szczepi się na takich polimerach i terpolimerach, należą 2-winylopirydyny, N-winylopirolidon, 4-winylopirydyna oraz inne C-winylopirydyny podstawione niższymi grupami alkilowymi (o 1–8 atomach węgla), takie jak 2-metylo-5-winylopirydyna, 2-metylo-4-winylopirydyna i 2-winylo-6-metylopirydyna. Substancje takie korzystnie szczepi się w roztworze w obecności inicjatorów wolnorodnikowych, takich jak nadtlenoestry alkilowe, nadtlenki alkilowe, hydronadtlenki alkilowe itp., przy czym korzystnym inicjatorem jest nadbenzen III-rz. butylu. Reakcję prowadzi się w temperaturze 80–150°C w odpowiednich rozpuszczalnikach, takich jak węglowodory alifatyczne i aromatyczne, chlorowane węglowodory alifatyczne i aromatyczne oraz oleje mineralne, przy czym te ostatnie są rozpuszczalnikami korzystnymi, gdyż stanowią dogodny nośnik dla zmieszania gotowego produktu ze smarną kompozycją olejową.

Inną grupę stanowią kopolimery ujawnione w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 4 144 181 będące rozpuszczalnikami w olejach pochodnymi kopolimerów etylenu zawierających 2–98% wagowych etylenu z jedną lub wieloma  $\alpha$ -olefinami o 3–28 atomach węgla, np. propylenem, które szczepi się, korzystnie w roztworze, w podwyższonej temperaturze, w obecności inicjatora wolnorodnikowego, związkami typu etylenowo nienasyconego kwasu karboksylowego, następnie poddaje reakcji ze związkiem wielofunkcyjnym regulującym z grupami karboksylowymi, takim jak poliamina, polioliol lub hydroksyamina, albo z ich mieszaniną z wytworzeniem polimerycznych pochodnych szczepionymi grupami karboksylowymi, użytecznych jako dyspergatory polepszające wskaźnik oleju smarnego. Kopolimery etylenu korzystnie zawierają 30–80% wagowych etylenu i 20–70% wagowych jednej lub kilku  $\alpha$ -olefin, korzystnie o 3–18 atomach węgla, a zwłaszcza propyleny i mają średnią liczbową masę cząsteczkową  $M_n$  w zakresie około 700–500 000, określoną metodą osmometrii w fazie gazowej. Szczególnie korzystne są kopolimery etylenu z propylenem. Przydatne są również terpolimery etylenu z  $\alpha$ -olefinami zawierające dodatkowo 0,5–20, korzystnie 1–7% molowych niesprężonej poliolefiny, takiej jak cyklopentadien, 2-metylenonorboren-5, niesprężony heksadien lub inne niesprężone dwuolefiny o 6–15 atomach węgla, takie jak etylo-norborenadien, etylidenonorboren itp., a także mieszaniny takich niesprężonych dwuolefin.

Substancjami, które szczepi się na kopolimerach lub terpolimerach, są związki zawierające co najmniej jedno wiązanie etylenowe i co najmniej jedną, a korzystnie dwie grupy kwasu karboksylowego lub grupy bezwodnika, takiego jak bezwodnik maleinowy, bezwodnik chloromaleinowy, bezwodnik itakonowy, N-heksyloamaleimid, oraz odpowiednie kwasy dwukarboksylowe, takie jak kwas maleinowy lub kwas fumarowy. Można również zastosować monokarboksylowe związki akrylowe i metakrylowe, takie jak kwas krylowy i kwas metakrylowy oraz akrylan metylu i metakrylan metylu.

Szczepienie polimerów sposobem ujawnionym w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 4 144 181 prowadzi się w obecności inicjatora wolnorodnikowego, takiego jak nadtlenek lub hydronadtlenek, w podwyższonej temperaturze rzędu około 100–250°C, korzystnie w roztworze mineralnego oleju smarnego. Po szczepieniu wytwarza się pochodną w reakcji z poliaminą, poliiolem lub hydroksyaminą, prowadzonej w temperaturze 100–250°C, z użyciem około 0,5–1,0 mola reagentu na mol szczepionego polimeru. Do użytecznych poliamin należą poliaminy zawierające w cząsteczce 2–16 atomów węgla i około 2–6 atomów azotu, w tym również hydrokarbylopoliaminy, które mogą zawierać również inne grupy takie jak grupy hydroksylowe, grupy alkoksylowe, grupy amidowe, grupy imidazolinowe itp. Korzystnymi związkami są nasycone poliaminy alifatyczne. Przykładowo do odpowiednich związków aminowych należy etylenodwuamina, 1,2-dwuaminometan, 1,3-dwuaminopropan, trójetylenoczeroamina, czteroetylenopięcioamina, 1,2-propylenoamina itp. Do odpowiednich poliolioli należą poliiole o 2–30 atomach węgla, zawierające 2–10 grup hydroksylowych, takie jak pentaerytryt, oraz hydroksyminy o 2–30 atomach węgla zawierające 1–6 grup hydroksylowych i 1–10 atomów azotu, takie jak trójhydroksymetylo/amino-metan.

Polimery etylenu z  $\alpha$ -olefinami stosować można w olejach smarnych w ilości zmieniającej się w szerokim zakresie od około 0,001 do 49% wagowych. Ilość zapewniająca uzyskanie najlepszych wyników zależy w pewnym stopniu od rodzaju podstawowego oleju smarnego oraz szczególnej roli, jaką w danym przypadku olej smarny ma spełniać. W przypadku olejów smarnych stosowanych w skrzyniach korbowych silników Diesla lub silników benzynowych stężenie polimeru wynosi

około 0,1–15,0% wagowych w stosunku do całości kompozycji. Zazwyczaj dodatki polimeryczne sprzedaje się w postaci koncentratów zawierających dodatek w ilości 5–50, korzystnie 6–25% wagowych w stosunku do całkowitej ilości węglowodorowego oleju mineralnego będącego rozcieńczalnikiem dodatku. Polimery te stosuje się zazwyczaj w olejach smarnych opartych na węglowodorowym oleju mineralnym o lepkości około  $0,02\text{--}0,04\text{ cm}^2/\text{s}$  (norma ASTM D-445) w temperaturze  $99^\circ\text{C}$ , choć podstawowe oleje smarne stanowiące mieszaninę węglowodorowego oleju mineralnego i do 50% wagowych syntetycznego oleju mineralnego, takiego jak estry kwasów dwuzasadowych i estry złożone pochodzące od kwasów jednozasadowych, poliglikoli, kwasów dwuzasadowych i alkoholi, również nadają się jako syntetyczne podstawowe oleje poli- $\alpha$ -olefinowe.

Gotowy olej smarny z dodatkiem polimerów etylenu z  $\alpha$ -olefinami zawiera zazwyczaj szereg innych typowych dodatków w ilościach niezbędnych do spełnienia przez nie przewidzianych funkcji, przy czym dodatkami tymi są bezpopiołowe dyspergatory, detergenty w postaci związków metali, ewentualnie z rezerwą alkaliczną, dwuwęglowodorodwutiofosfinian cynku, dodatki zmniejszające zużycie, antyutleniacze, dodatki obniżające temperaturę krzepnięcia, inhibitory rdzewienia, dodatki zwiększające oszczędność paliwa, środki zmniejszające tarcie itp.

Do bezpopiołowych dyspergatorów należą polialkenylo- lub boranowane polialkenylo-sukcynimidy, w których grupa alkenylova pochodzi od olefiny o 3–4 atomach węgla, przy czym jest to korzystnie grupa poliizobutenylova o średniej liczbowej masie cząsteczkowej około 700–5 000. Do innych znanych dyspergatorów należą rozpuszczalne w olejach estry polili z bezwodnikiem bursztynowym podstawionym grupą węglowodorową, np. z bezwodnikiem poliizobutenylobursztynowym, oraz rozpuszczalne w olejach dyspergatory typu oksazoliny i laktonu oksazoliny będące pochodnymi bezwodnika bursztynowego podstawionego grupą węglowodorową i dwupodstawionych aminoalkoholi. Oleje smarne zawierają zazwyczaj około 0,5–5% wagowych dyspergatora bezpopiołowego.

Dodatki dyspergentowe są znane i obejmują jeden lub kilka składników wybranych z grupy obejmującej rozpuszczalne w olejach fenolany wapnia, magnezu i baru z rezerwą alkaliczną, siarkowe fenolany i sulfoniany, a zwłaszcza sulfoniany kwasów alkilobenzeno- lub -toluenosulfonowych zawierających w grupie alkilowej 16–50 atomów węgla, o całkowitej liczbie zasadowej około 80–300. Takie substancje z rezerwą alkaliczną stosować można jako wyłącznie detergenty zawierające metal, lub w połączeniu z takimi samymi dodatkami w postaci obojętnej, przy czym jednak cała kompozycja detergentów zawierających metal powinna charakteryzować się zasadością określoną wyżej podaną wielkością całkowitej liczby zasadowej. Korzystnie stosuje się je w ilości około 3–6% wagowych, przy czym szczególnie użyteczna jest mieszanina siarkowanego fenolanu magnezowego z rezerwą alkaliczną i obojętne siarkowanego fenolanu wapniowego, otrzymywanych z alkilofenoli zawierających w grupie alkilowej 9 lub 12 atomów węgla.

Użytecznymi dodatkami zmniejszającymi zużycie są rozpuszczalne w olejach dwuwęglowodorodwutiofosfiniany cynku zawierające łącznie co najmniej 5 atomów węgla, przy czym grupa alkilowa zawiera korzystnie 5–8 atomów węgla. Dodatki te stosuje się w ilości około 1–6% wagowych.

Innymi odpowiednimi znanymi dodatkami polepszającymi wskaźnik lepkości lub modyfikatorami lepkości są polimery olefinowe, takie jak polibuten, uwodornione polimery, kopolimery i terpolimery styrenu z izoprenem i/lub butandienem, polimery akrylanów alkilowych i metakrylanów alkilowych, kopolimery metakrylanów alkilowych z N-winylopirolidonem lub metakrylanem dwumetyloaminoalkilu, polimery etylenu z propylenem szczepione wtórnie za pomocą aktywnego etylenu z propylenem szczepione wtórnie za pomocą aktywnego monomeru, takiego jak bezwodnik maleinowy, które można następnie poddawać reakcji z alkoholem lub alkilenopoliaminą, polimery styrenu z bezwodnikiem maleinowym poddane następnie reakcji z alkoholami i aminami itp. Stosuje się je zgodnie z wymaganiami dla uzyskania gotowego oleju o pożądanym zakresie lepkości, postępując w znany sposób.

Do odpowiednich inhibitorów utleniania przykładowo należą fenole z zawadą przestrzenną takie jak 2,6-dwu-III-rz. butylo-p-krezol, aminy, siarkowane fenole i alkilofenotiazyny. Olej smarny zawiera zazwyczaj około 0,01–3% wagowych inhibitora utleniania, zależnie od jego skuteczności działania.

Inhibitory rdzewienia stosuje się w bardzo małych ilościach, np. około 0,1–1% wagowego. Odpowiednimi inhibitorami rdzewienia są alifatyczne kwasy lub bezwodniki bursztynowe zawierające w grupie alifatycznej 9–30 atomów węgla, takie jak bezwodnik dodecenylobursztynowy.

Środkami przeciwpieniącymi są zazwyczaj polisiloksanowe polimery silikonowe stosowane w ilości około 0,01–1% wagowego.

Dodatki obniżające temperaturę krzepnięcia stosuje się zazwyczaj w ilości około 0,01–10,0% wagowych, korzystnie około 0,1–1% wagowego, w przypadku większości podstawowych olejów mineralnych stosowanych jako oleje smarne. Do dodatków obniżających temperaturę krzepnięcia stosowanych zazwyczaj w smarnych kompozycjach olejowych przykładowo należą polimery i kopolimery metakrylanów n-alkilowych i akrylanów n-alkilowych, kopolimery fumaranu dwu-n-alkilu z octanem winylu, kopolimery  $\alpha$ -olefin, alkilowe naftaleny, kopolimery lub terpolimery  $\alpha$ -olefin oraz styrenu i/lub alkilostyrenu, kopolimery styrenu z maleinianem dwualkilu itp.

Poniżej objaśniono szereg terminów stosowanych w niniejszym opisie do definiowania kopolimerów etylenu z  $\alpha$ -olefinami dla kompozycji według wynalazku oraz metod oceny smarnych kompozycji olejowych:

(1) Lepkość Mooney'a: ML 1 + 8 (100°C), jak to opisano w normie ASTM D-1646

(2) Mw i Mz: średnie wagowe masy cząsteczkowe określano z zastosowaniem chromatografii żelowej sprzężonej z rozpraszaniem światła, jak to opisał G. Ver Strate w „Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials“, wydawca J. Cazes, Marcel Dekker, N.Y., 1981

(3) Rozkład sekwencji etylenowych. Pomiary sekwencji monomerycznych wykonywano metodą  $^{13}\text{C}$  magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Stosowano urządzenie Varian XL-100 lub JEOL FX90.

(4) Współczynnik zagęszczania (T. E.) określa się jako stosunek wyrażonej w % wagowych ilości poliizobutyleny (sprzedawanego w postaci roztworu w oleju przez Exxon Chemical Company jako Paratone N) o masie cząsteczkowej Staudingera 20 000, niezędnej do zagęszczania ekstrahowanego obojętnego mineralnego oleju smarnego o lepkości 150 SUS w temperaturze 37,8°C, wskaźniku lepkości 105 i temperaturze płynności ASTM -18°C (Solvent 150 Neutral) do lepkości 0,124 cm<sup>2</sup>/s w temperaturze 98,9°C, do wyrażonej w % wagowych ilości badanego kopolimeru, niezbędnej do zagęszczania tego samego oleju do tej samej lepkości w tej samej temperaturze. Właściwości olejów smarnych w niskiej temperaturze ocenia się w szeregu istotnych testów:

(5) MRV (Mini Rotary Viscometer, miniwiskozymetr rotacyjny) z zastosowaniem metody opisanej w normie ASTM-D3829, pomiar lepkości i zdolności przepompowywania w mPa.s w temperaturze -25°C

(6) CCS (Cold Cranking Simulator, symulator rozruchu na zimno) z wykorzystaniem metody opisanej w ATMS-D2602, pomiar lepkości przy dużej sile ścinającej w mPa.s w temperaturze -20°C. Próba ta charakteryzuje zachowanie się oleju przy rozruchu zimnego silnika

(7) Temperatura płynności, ASTM D97

(8) Stabilna temperatura płynności (Federal Test Method 79-C, Method 203). W tej metodzie do określenia temperatury płynności stosuje się cykl powolnego chłodzenia do temperatury wysycenia

(9) Zmodyfikowany cykl MRV — Jest to metoda bardzo zbliżona do metody ASTM MRV opisanej wyżej, z tą różnicą, że stosuje się cykl temperaturowy bardziej zbliżony do rzeczywistych warunków pracy.

Inne stosowane próby i metody oceny opisane są poniżej.

Pomiar zawartości etylenu.

Zawartość etylenu mierzy się metodą według ASTM-Ds900 w przypadku kopolimerów etylenu z propylenem zawierających 35–85% wagowych etylenu. Powyżej stężenia 85% stosować można ASTM D2238 do oznaczenia stężenia grup metylowych związanego w sposób niedwuznaczny ze stężeniem etylenu w kopolimerach etylenu z propylenem. Jeśli stosuje się komonomery inne niż propylen, nie istnieje norma ASTM obejmująca szeroki zakres zawartości etylenu. Do określenia składu takich polimerów zastosować można jednak magnetyczny rezonans jądrowy (NMR) protonowy i węglowy ( $^{13}\text{C}$ ). Są to metody bezwzględne nie wymagające kalibracji, jeśli pomiar przeprowadza się w taki sposób, że udział wszystkich jąder w widmie jest jednakowy. Takie same metody NMR wykorzystać można również w przypadku badania kopolimerów etylenu z propylenem nie objętych zakresami norm ASTM.

Powyższe próby, z wyjątkiem stabilnej temperatury płynności i zmodyfikowanego cyklu MRV stanowią część warunków niezbędnych, aby smar spełniał wymagania aktualnego schematu klasyfikacji lepkościowej J300 dla olejów wielosezonowych, opulikowanych przez Society of Automotive Engineers (SAE).

Przykład I. Przykład ten wykazuje polepszenie lepkości olejów smarnych w niskiej temperaturze dzięki zastosowaniu nowych polimerów przy czym składniki główny i pomniejszy wytwarza się albo równocześnie in situ, albo wytwarza oddzielnie i miesza. Olej podstawowy stanowiła mieszanka mineralnego oleju smarnego Solvent 100 Neutral i Solvent 250 Neutral Mid-Continent, o wąskim rozrzucie wosków o 24–36 atomach węgla, zawierająca 0,2% wagowego (olej A) i 0,4% wagowego (olej B) dodatku obniżającego temperaturę krzepnięcia oleju smarnego (kopolimer octanu winylu z fumaranem). Lepkość MRV próbek mierzono w temperaturze  $-25^{\circ}\text{C}$ . Wyniki pomiarów lepkości MRV wyrażone w mPa.s podano w tablicy 1.

Tablica 1

Nr dodatku kopolimerycznego	Zawartość dodatku kopolimerycznego etyleno-propylen (EP) w oleju % wagowe	Olej A	Olej B
1	2	3	4
1	EP-porównawczy, 1,1%	41 000	10 <sup>6</sup>
2	Składnik główny + pomniejszy, in situ, 1,13%	23 700	21 300
3	Składnik główny, 1,13%	29 500	27 800
4	(a) Składnik główny 1,12% + pomniejszy 0,097% zmieszane	21 600	14 800
	(b) Składnik główny 1,12% + pomniejszy 0,0048%, zmieszane	22 000	
	(c) Składnik główny 1,12% + pomniejszy 0,0019%, zmieszane	24 000	
	(d) Składnik główny 1,12% + pomniejszy 0,00097%, zmieszane	25 500	
5	Składnik główny 1,12% + pomniejszy 0,097%, zmieszane	40 800	

Dodatek kopolimeryczny nr 1 jest zwykłym etylenowo-propylenowym środkiem polepszającym lepkość, o zawartości 45% wagowych etylenu, Mw 160 000, T. E. 2,8 oraz rozkładzie sekwencji etylenowych takim, że średnia liczba merów etylenowych w sekwencjach zawierających 3 lub więcej merów etylenowych wynosi 4,0, a udział sekwencji etylenowych zawierających 3 i więcej merów wynosi 0,31.

Dodatkiem kopolimerycznym nr 2 jest nowy kopolimer etylenu z propylenem otrzymany sposobem opisanym w przykładzie IV.

Kopolimer nr 3 jest nowym kopolimerem zawierającym jedynie składnik główny, otrzymanym sposobem opisanym w przykładzie IV.

Kopolimery nr 4 i nr 5 są nowymi kopolimerami uzyskanymi przez oddzielne otrzymywanie składnika głównego i pomniejszego, a następnie ich mieszanie. W kopolimerze nr 4 składnik pomniejszy zawiera 81% wagowych etylenu, a w kopolimerze nr 5 składnik ten zawiera 60% wagowych etylenu. Sposób wytwarzania i opis tych produktów podano poniżej w przykładzie IV.

Dodatki nr 2 i nr 4 są znacznie lepsze niż dodatek nr 1. W przypadku dodatku nr 5 widać, że ten szczególnie składnik pomniejszy nie jest skuteczny w stosowanym oleju podstawowym.

Przykład II. 5 tych samych dodatków kopolimerycznych co w przykładzie I, stosowanych w takim samym stężeniu, poddano ocenie w innym oleju podstawowym będącym mieszanką oleju Solvent 100 Neutral z 12% oleju britht stock (oleju smarowego o dużej lepkości) o szerokim

rozrzucie wosków, który zawierał ponadto 0,2% wagowego (olej A) i 0,4% wagowego (olej B) kopolimeru styrenu z maleinianem dwualkilu (SDM) jako dodatku obniżającego temperaturę krzepnięcia. Wyniki pomiarów lepkości MRV wyrażone w mPa.s podano w tablicy 2.

T a b l i c a 2

Nr dodatku kopolimerycznego	Olej A	Olej B
1	2	3
1	27 300	26 000
2	18 900	17 300
3	26 500	19 300
4 (a)	26 700	18 800
5	18 700	18 800

Dodatki nr 2 i nr 5 są znacznie lepsze niż dodatki nr 1 i nr 3. W przypadku tego oleju podstawowego porównanie dodatków nr 4 nr 5 ponownie wskazuje, jak ważna jest ocena skuteczności działania składnika pomniejszego w odniesieniu do badanego oleju podstawowego. W dodatku nr 5 zastosowano składnik pomniejszy wysoce skuteczny w danym oleju podstawowym w przeciwieństwie do wyników przykładzie I, w którym zastosowano inny olej podstawowy.

**P r z y k ł a d III.** W przykładzie tym przedstawiono zastosowanie pomniejszego składnika polimerycznego jako dodatku polepszającego zdolność do przepompowywania, w połączeniu ze znanym kopolimerem modyfikującym lepkość. Składnikiem pomniejszym stosowanym w tych kompozycjach był ten sam składnik, który zastosowano w kopolimerze nr 4 w przykładach I i II. Wyniki podano w tablicy 3.

T a b l i c a 3

Nr dodatku kopolimerycznego	Zawartość dodatku kopolimerycznego w oleju, % wagowe	Lepkość MRV, mPa.s
6	EP 1,1%	486 000
7	EP 1,1% + 0,01% składnika pomniejszego	28 600
8	kopolimer styren-izopren 1,8%	20 400
9	kopolimer styren-izopren 1,8% + 0,01% składnika pomniejszego	9 600

Dodatki kopolimeryczne nr 6 i nr 8 są, odpowiednio, dostępnym w handlu kopolimerem etylen-propylen i uwodornionym kopolimerem styren-izopren, stosowanymi jako środki polepszające wskaźnik lepkości olejów smarnych. Zastosowano je w celu wykazania zdumiewającej poprawy uzyskanej dzięki użyciu składnika pomniejszego kopolimeru.

**P r z y k ł a d IV.** Wytwarzanie kopolimerów. Dodatki będące nowymi kopolimerami etylenu z propylenem, których ocenę w olejach smarnych przeprowadzono w poprzednich przykładach, wytwarzano w zbiornikowym reaktorze do polimeryzacji z przepływem ciągłym, wyposażonym w mieszadło, przy czym był to cylindryczny reaktor o pojemności 11,4 dm<sup>3</sup> z dwoma przegrodami pionowymi pod kątem 180°, czterołopatkowym mieszadłem o płaskich łopatkach i oddzielnymi punktami do wprowadzania strumieni katalizatora, kokatalizatora i monomerów. We wszystkich reakcjach stosowano heksan jako rozpuszczalnik, jako katalizator VCl<sub>4</sub>, półtorachlorek etyloglinu jako kokatalizator i wodór jako środek przenoszący łańcuch. Warunki reakcji otrzymywania różnych kopolimerów dla kompozycji według wynalazku podano w tablicy 4a. Heksan przed stosowaniem oczyszczano przepuszczając go przez sita molekularne 4A (Union Carbide, Linde Div. pastylki 4A 1,59 mm) i żel krzemionkowy (W. R. Grace Co., Davison Chemical Div., PA-400, uziarnienie 0,84–0,42 mm) w celu usunięcia polarnych zanieczyszczeń działających jako trucizny katalizatora. Gazowy etylen i propylen przepuszczono nad gorącym (270°C) CuO (Harshaw Chemical Co., Cu1900, kulki 6,35 mm) w celu usunięcia tlenu, a następnie nad sitami molekular-

nymi w celu usunięcia wody, po czym łączono ze strumieniem heksanu dorowadzanym do reaktora i przepuszczono przez wymrażalnik, w którym utrzymywano na tyle niską temperaturę, aby spowodować całkowite rozpuszczenie monomerów w heksanie. Temperaturę polimeryzacji regulowano, wprowadzając zimny strumień zasilający pochłaniający ciepło wywiązujące się podczas reakcji polimeryzacji. Ciśnienie na wylocie z reaktora utrzymywano na poziomie 413 kPa, aby zapewnić rozpuszczenie się monomerów i ciekły stan zawartości reaktora.

Z kopolimerów usuwano popiół przez kontaktowanie z wodnym roztworem zasady, a produkt wyodrębniono przez destylację rozcieńczalnika z parą wodną, po czym przeprowadzono suszenie w młynie usuwając resztki substancji lotnych. Tak otrzymany produkt poddawano analizie w celu oznaczenia składu, rozrzutu kompozycyjnego i rozrzutu mas cząsteczkowych, z zastosowaniem metod podanych w opisie. Warunki procesu w reaktorze podano w tablicy 4a, wyniki analizy produktów podano w tablicy 4b, a pomiary niejednorodności otrzymanych kopolimerów przedstawiono w tablicy 4c.

T a b l i c a 4 a

Parametr	Kopolimery z przykładu I (tablica 1)			
	EP nr 2	EP nr 3	EP nr 4 (pomniejsz)	EP nr 5 (pomniejsz)
1	2	3	4	5
Temperatura, °C	38	38	65	38
Ciśnienie, kPa	413	413	413	413
Obroty mieszadła, l/minutę	900	900	900	900
Stosunek molowy Al/V	4,5	4,5	4,5	4,5
Czas przebywania, minuty	17	17	10	12
Heksan, dm <sup>3</sup> /godzinę	34,9	34,9	58,1	49,3
Etylen, g/godzinę	540	545	1689	1611
Propylen, g/godzinę	832	877	876	98,7
katalizator, /minutę	0,343	0,0277	0,0464	0,571
Katalizator, /minutę	0,0993	0,0800	0,1340	0,1640
Środek przenoszący łańcuch, ppm (H <sub>2</sub> ) etylen, wagowo/	—	21	15	28

T a b l i c a 4 b

Kopolimer	ML	Zawartość etylenu %	N	$E_N \leq 3$	T. E.	$M_w \times 10^5$
1	2	3	4	5	6	7
EP nr 2	55	42	4,0	0,27	2,73	1,8
EP nr 3	55	41	3,6	0,22	2,73	1,7
EP nr 4 (składnik pomniejsz)	46	81	7,7	0,75	—	1,5
EP nr 5 (składnik pomniejsz)	48	60	5,4	0,54	—	1,3

Uwagi: ML oznacza Lepkość Mooney'a, N i  $E_N \leq 3$  opisane są powyżej, a T. E. oznacza współczynnik zagęszczenia

T a b l i c a 4 c

Kopolimer	T. E.	Zmętnienie w n-heksanie, %	Zawartość substancji nierozpuszczalnych, %	Zawartość etylenu w wyodrębnionych substancjach nierozpuszczalnych, % wagowe
1	2	3	4	5
EP nr 1	2,79	>3	0,25	78
EP nr 2	2,73	>3	0,30	65
EP nr 3	2,73	<3	0	—

Przepuszczalność światła przez rozpuszczalnik; pomiar sposobem opisanym powyżej.

### Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Smarna kompozycja olejowa, **znamienna tym**, że zawiera jako składnik główny olej smarny o polepszonej charakterystyce lepkościowej i zdolności do przepompowywania w niskiej temperaturze, zawierający skuteczną ilość etylenowo- $\alpha$ -olefinowego kopolimeru o **regulowanym rozkładzie sekwencji i regulowanej niejednorodności cząsteczkowej**, złożonego z **części głównej i części pomniejszej**, przy czym część główna ma średnią wagową cząsteczkową  $M_w$  około 10 000–500 000, lepkość Mooney'a w temperaturze 100°C wynoszącą 0,5–500, współczynnik zagęszczenia 0,4–4,0, zawartość etylenu 10–60% wagowych i rozkład sekwencji etylenowych taki, że średnia liczba merów etylenowych w sekwencjach zawierających trzy lub więcej kolejnych merów etylenowych wynosi około 3–4,5, a udział sekwencji etylenowych zawierających trzy lub więcej kolejnych merów etylenowych w całkowitej liczbie sekwencji etylenowych w części głównej wynosi około 0,01–0,30, zaś część pomniejsza ma  $M_w$  1 000–2 000 000, zawartość etylenu 55–95% wagowych i rozkład sekwencji etylenowych taki, że średnia liczba merów etylenowych w sekwencjach zawierających trzy lub więcej kolejnych merów etylenowych wynosi około 4–20, a udział sekwencji etylenowych zawierających trzy lub więcej kolejnych merów etylenowych w całkowitej liczbie sekwencji etylenowych w części pomniejszej wynosi około 0,35–0,95.

2. Smarna kompozycja olejowa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera kopolimer, którego część główna ma  $M_w$  10 000–250 000, lepkość Mooney'a 1–70, współczynnik zagęszczenia 0,5–3,5, zawartość etylenu 25–50% wagowych oraz rozkład sekwencji etylenowych taki, że średnia liczba merów etylenowych w sekwencjach zawierających 3 lub więcej merów wynosi 3,0–4,0, a udział sekwencji etylenowych zawierających 3 lub więcej merów wynosi 0,05–0,28, zaś część pomniejsza kopolimeru zawiera 60–90% wagowych etylenu i ma rozkład sekwencji etylenowych taki, że średnia liczba merów etylenowych w sekwencjach zawierających 3 lub więcej merów wynosi 5–20, a udział sekwencji etylenowych zawierających 3 lub więcej merów wynosi 0,50–0,80.

3. Smarna kompozycja olejowa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako kopolimer zawiera kopolimer etylenu z propylenem.

4. Smarna kompozycja olejowa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera kopolimer, którego część główną i część pomniejszą wytwarzano oddzielnie, po czym zmieszano.

5. Smarna kompozycja olejowa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera kopolimer, którego część główna i część pomniejsza składa się z odrębnych spolimeryzowanych cząsteczek wytworzonych in situ w tym samym procesie reakcyjnym.

6. Smarna kompozycja olejowa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera kopolimer, którego część główna stanowi 90–99,5% wagowych kopolimeru.

7. Smarna kompozycja olejowa według zastrz. 5, **znamienna tym**, że zawiera kopolimer, którego część główna stanowi 95,5–99,5% wagowych kopolimeru.

8. Smarna kompozycja olejowa, **znamienna tym**, że zawiera jako składnik główny olej smarny o polepszonej charakterystyce lepkościowej i zdolności do przepompowywania w niskiej temperaturze zawierający skuteczną ilość etylenowo- $\alpha$ -olefinowego kopolimeru o średniej wagowej masie

cząsteczkowej Mw około 10 000–500 000, lepkości Mooney'a w temperaturze 100°C wynoszącej 0,5–500, współczynnika zagęszczenia 0,4–4,0, zawartości etylenu 10–60% wagowych i rozkładzie sekwencji etylenowych takim, że średnia liczba merów etylenowych w sekwencjach zawierających trzy lub więcej kolejnych merów etylenowych wynosi około 3,0–4,5, a udział sekwencji etylenowych zawierających trzy lub więcej kolejnych merów etylenowych w ogólnej liczbie sekwencji etylenowych wynosi około 0,01–0,30.

9. Smarna kompozycja olejowa według zastrz. 9, **znamienna tym**, że zawiera kopolimer o Mw 10 000–200 000, lepkości Mooney'a 1–70, współczynnika zagęszczenia 0,5–3,5, zawartości etylenu 25–50% i rozkładzie sekwencji etylenowych takim, że średnia liczba merów etylenowych w sekwencjach zawierających trzy lub więcej merów wynosi 3,0–4,0, a udział sekwencji etylenowych zawierających trzy lub więcej merów wynosi 0,05–0,28.

10. Smarna kompozycja olejowa według zastrz. 9, **znamienna tym**, że jako kopolimer zawiera kopolimer etylenu z propylenem.

11. Smarna kompozycja olejowa, **znamienna tym**, że zawiera jako składnik główny olej smarny o polepszonej charakterystyce lepkościowej i zdolności do przepompowywania w niskiej temperaturze zawierający skuteczną ilość etylenowo- $\alpha$ -olefinowego kopolimeru o Mw 1 000–2 000 000, zawartości etylenu 55–95% wagowych i rozkładzie sekwencji etylenowych takim, że średnia liczba merów etylenowych w sekwencjach zawierających trzy lub więcej kolejnych merów etylenowych wynosi około 4–20, a udział sekwencji etylenowych zawierających trzy lub więcej kolejnych merów etylenowych w ogólnej liczbie sekwencji etylenowych wynosi około 0,35–0,95.

12. Smarna kompozycja olejowa według zastrz. 11, **znamienna tym**, że zawiera kopolimer zawierający 60–90% wagowych etylenu i mający rozkład sekwencji etylenowych taki, że średnia liczba merów etylenowych w sekwencjach zawierających trzy lub więcej merów wynosi 6–20, a udział sekwencji etylenowych zawierających trzy lub więcej merów wynosi 0,50–0,80.

13. Smarna kompozycja olejowa według zastrz. 12, **znamienna tym**, że jako kopolimer zawiera kopolimer etylenu z propylenem.

14. Smarna kompozycja olejowa, **znamienna tym**, że zawiera jako składnik główny olej smarny zawierający skuteczną ilość polimerycznego dodatku polepszającego wskaźnik lepkości, przy czym lepkość i zdolność do przepompowywania w niskiej temperaturze polepszona jest przez wprowadzenie do tej smarnej kompozycji olejowej 0,01–10% wagowych, w stosunku do polimerycznego dodatku polepszającego wskaźnik lepkości, kopolimeru etylenowo- $\alpha$ -olefinowego jako dodatku polepszającego zdolność do pompowania, o Mw około 1 000–2 000 000, zawartości etylenu 55–95% wagowych i rozkładzie sekwencji etylenowych takim, że średnia liczba merów etylenowych w sekwencjach zawierających trzy lub więcej kolejnych merów etylenowych wynosi 4–20, a udział sekwencji etylenowych zawierających trzy lub więcej kolejnych merów etylenowych w ogólnej liczbie sekwencji etylenowych w tym kopolimerze wynosi 0,35–0,95.

15. Kompozycja według zastrz. 14, **znamienna tym**, że jako dodatek polepszający wskaźnik lepkości zawiera kopolimer etylenu z propylenem, uwodorniony kopolimer styrenu z izoprenem, uwodorniony kopolimer styrenu z butadienem lub kopolimer styrenu z maleinianem dwualkylowym.

16. Kompozycja według zastrz. 14, **znamienna tym**, że jako polimeryczny dodatek polepszający wskaźnik lepkości zawiera kopolimer etylenu z propylenem i zawiera dodatek polepszający zdolność do przepompowywania w ilości około 0,01–6% wagowych w stosunku do masy polimerycznego środka polepszającego wskaźnik lepkości.

17. Kompozycja według zastrz. 14, **znamienna tym**, że zawiera 0,05–2,0% wagowych dodatku polepszającego zdolność do pompowania.

18. Kompozycja według zastrz. 14, **znamienna tym**, że jako dodatek polepszający zdolność do pompowania zawiera kopolimer etylenu z propylenem.

19. Kompozycja według zastrz. 18, **znamienna tym**, że zawiera kopolimer etylenu z propylenem zawierający 60–90% wagowych etylenu.