

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 128539

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

Patentsøknad nr. 3842/68 Inngitt 27.9.1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 29.3.1969

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 3.12.1973

Prioritet begjært fra: 28.9.1967 USA,
nr. 671202

TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION, (a Corporation of Delaware),
135 East 42nd Street, New York, N.Y. 10017, USA.

Oppfinnere: William Mortimer Sweeney, Dorothy Lane,
Wappingers Falls, David Dean Reed, Andrew Road,
Lagrangeville, Elmer Edward Schallenberg,
Sunset Hill Road, Fishkill, alle: N.Y., USA.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S

Smøremiddelsammensetning inneholdende en
etylen-propylen-kopolymer.

Foreliggende oppfinnelse angår en smøremiddelsammensetning inneholdende smøreolje og amorfe etylen-propylenkopolymere som forbedrer viskositetsindeksen og skjærstabiliteten til smøreoljen.

Smøreoljesammensetninger inneholdende høymolekylære kopolymere blir ofte påvirket av høye skjærhastigheter under smøring. Når smøreoljeadditivet er mekanisk ustabilt, så vil disse høye skjærhastigheter forårsake et viskositetstap foruten at det opptrer andre uønskede effekter i oljeblandingen.

Med fremstilling av polymere og kopolymere av hydrokarboner er det kjent at katalysator av "Ziegler-Natta" typen normalt vil frembringe polymere og kopolymere som partielt eller fullstendig er opp-

128539

løselig i hydrokarbonoppløsningsmidler og oljer. Disse polymere har ofte en stereospesifisitet som frembringer en krystallinsk struktur. Det er også velkjent at de monomere som skal polymeriseres, kan tilsettes hydrogen for å moderere denne reaksjon.

Det er kjent kopolymere av etylen og propylen, og de er blitt fremstilt ved hjelp av mange forskjellige katalysatorsystemer, heri innbefattet katalysatorer av Ziegler-Natta-typen. Skjønt disse polymere vanligvis er krystallinske av natur, så kan de også fremstilles i amorf form under visse betingelser. Det er videre kjent at disse amorfe etylen-propylen-kopolymere forbedrer viskositeten i smøreolje, spesielt når kopolymerens molekylvekt er over 50.000 (kfr. US-patent 2.691.647). Disse kopolymere gir også smøreoljen en viss grad av skjærstabilitet når etyleninnholdet er fra 40 til 80% av polymeren.

Man har nå funnet en amorf etylen-propylen-kopolymer med en molekylvekt på mindre enn 40.000 som frembringer en vesentlig skjærstabilitet og en forbedret viskositetsindeks når den tilsettes smøreoljer. Amorfe kopolymere av etylen og propylen, som kan brukes som additiver for bedring av viskositeten i smøreoljesammensetninger, kan fremstilles ved å anvende en homogen Ziegler-Natta-katalysator og ved å tilsette hydrogengass til reaksjonsblandingen for å moderere polymerisasjonsreaksjonen.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en smøremiddelsammensetning omfattende en større del av en smøreolje og en mindre del, tilstrekkelig til å gi smøreoljen et forbedret viskositetsindeks, av en blanding bestående av en etylen-propylen-kopolymer, og denne sammensetning er kjennetegnet ved at etylen-propylen-kopolymeren har en amorf struktur, en antallsmidlere molekylvekt på mellom 10.000 og 40.000, et propyleninnhold på 20-70 mol-% og et $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -forhold på mindre enn 5. Det er foretrukket at den antallsmidlere molekylvekt er mellom 20.000 og 35.000, at propyleninnholdet er mellom 25 og 55 mol-% og at $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -forholdet er mindre enn 4.

De benyttede etylen-propylen-kopolymere kan vanligvis fremstilles ved moderate temperaturer og trykk i nærvær av hydrogengass og en oppløsningsmiddeloppløselig Ziegler-Natta-katalysator.

Skjønt etylen-propylen-kopolymere er kjent fra tidligere og har vært brukt som additiver til smøreolje for å bedre viskositetsindeksen, så skiller kopolymeren anvendt ved foreliggende oppfinnelse seg ut

128539

fra disse tidligere kjente kopolymere ved at de er amorfe, har lav molekylvekt og snever molekylvektfordeling.

Fra nevnte US-patent nr. 2.691.647 er det f.eks. kjent å benytte kopolymerer av etylen og propylen, men disse har i motsetning til de som benyttes ved foreliggende oppfinnelse en bred molekylvektfordeling. I de nedenstående eksempler fremgår det at en snever molekylvektfordeling er vesentlig for skjærstabilitets-egenskapene som kreves i smøreoljesammensetninger og som utvises av de ved foreliggende oppfinnelse benyttede kopolymere.

Fremstillingen av de kopolymere utføres ved å mette et inert oppløsningsmiddel med en blanding av etylen, propylen og hydrogen. Etter at oppløsningens temperatur er senket til under romtemperatur, blir ytterligere mengder av gassblandingen kontinuerlig ført inn i løsningen mens man langsomt tilsetter et inert oppløsningsmiddel inneholdende en Ziegler-Natta-katalysator. Polymerisasjonen vil da starte, noe som vil fremgå av en meget svak temperaturstigning. Når reaksjonen er fullstendig, kan kopolymeren utfelles ved tilsetning av en alkohol, innvinnes fra oppløsningen og så tørkes.

Gassblandinger av propylen og etylen i molforhold fra 0,2:1,0 til 10,0:1,0 frembringe tilfredsstillende kopolymere skjønt det foretrukne område er fra 0,6:1,0 til 4,0:1,0. Hydrogengass tilsettes olefinene slik at man får frembragt en total gassblanding inneholdende fra 0,05 til 15,0 mol-% hydrogen, fortrinnsvis fra 1 til 10 mol-%. Ved polymerisasjonsreaksjonen kan man anvende ethvert inert alifatisk, aromatisk eller halogenert hydrokarbon. Med inert oppløsningsmiddel forstås her et som ikke deaktiverer katalysatoren. Polyhalogenalkaner, f.eks. CCl_4 , CBr_4 og CH_2Cl_2 er spesielt brukbare, og spesielt foretrukket er karbontetraklorid, n-heptan, benzen og sykloheksen. Man kan anvende reaksjonstemperaturer fra -40 til 125°C , foretrukket er dog temperaturer fra 0 - 20°C . Skjønt man kan anvende trykk fra 0 til 21 kg/cm^2 , så er det foretrukket å anvende trykk varierende fra 0 til $3,5 \text{ kg/cm}^2$. Reaksjonstiden varierer vanligvis mellom 20 minutter og 2 timer, men kan velges slik at man får fremstilt en kopolymer med en ønskede molekylvekt og molekylvektfordeling.

De fremstilte kopolymere har snever molekylvektfordeling, dvs. at forholdet mellom midlere vekt-molekylvekt til antallsmidlere molekylvekt, $\bar{M}_w/\bar{M}_n$, er mindre enn ca. 5. Spesielt brukbare amorfe kopolymere for å bedre viskositetsindeksen og skjærstabiliteten i smøre-

128539

oljesammensetninger har en midlere antall-molekylvekt fra 20- til 35.000, et propyleninnhold varierende fra 25 til 55 mol-% og en molekylvektfordeling, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, på mindre enn ca. 4.

Skjønt det er mange Ziegler-Natta-katalysatorsystemer som kan få olefiner til å polymerisere, så anvender man de som vil frembringe amorfe kopolymere av etylen og propylen. Man kan følgelig ikke anvende noen heterogene katalysatorsystemer for å fremstille den benyttede kopolymer, men man må anvende et katalysatorsystem som er oppløsningsmiddeloppløselig.

Det Ziegler-Natta-katalysatorsystem som kan anvendes for å fremstille de benyttede kopolymere, innbefatter to komponenter løst i et inert oppløsningsmiddel. Den første komponent er et hydrokarbylvanadat (som også kan betegnes som et "trihydrokarboksyvanadyl" eller et "vanadyl trihydrokarboksyd"), et hydrokarboksyvanadylhalid eller et vanadyltrihalid. Eksempler på denne type komponenter omfatter tri-n-butyl-ortovanadat, trietylortovanadat, trifenylortovanadat, triodekylortovanadat, dimetyldodekylortovanadat, dietoksyvanadylklorid, n-butoksyvanadyldiklorid, vanadyltriklorid, etc. Brukbare komponenter fra denne første gruppe kan velges fra forbindelser med formelen $(R^1O)_a(R^2O)_b(R^3O)_cVOX_{3-a-b-c}$ hvor R^1 , R^2 og R^3 er C_1 til C_{14} hydrokarbylradikaler, enten alkyl eller aryl, X er et halogenatom valgt fra gruppen bestående av brom, klor eller jod, mens a, b og c kan være 0 eller 1. Denne annen komponent i katalysatoren er et alkylaluminiumhalogenid. Representative komponenter fra denne gruppe omfatter etylaluminiumdiklorid, dietylaluminiumklorid, didodekylaluminiumklorid, diisopropylaluminiumbromid, n-heksylaluminiumdiklorid, di-n-butylaluminiumjodid, etc., heri innbefattet blandinger som f.eks. en blanding av etylaluminiumdiklorid og dietylaluminiumklorid, som i en ekvimolare blanding vanligvis kalles etylaluminiumsesquiklorid. Brukbare komponenter fra annen klasse kan velges fra forbindelser med formelen $R^4_dAlY_{3-d}$ hvor R^4 er et C_1 - C_{14} alkylradikal, Y er et halogenatom valgt fra gruppen bestående av brom, klor eller jod, mens d er 1 eller 2.

Det mest foretrukne katalysatorsystem er tri-n-butylortovanadat som første komponent og etylaluminiumdiklorid, dietylaluminiumklorid eller etylaluminiumsesquiklorid som annen komponent. Man kan også anvende nære homologer av disse forbindelser.

Katalysatorsystemet fremstilles ved å tilsette komponentene

128539

til oppløsningsmidlet eller blande komponentene i et molforhold mellom annen komponent til første komponent, varierende fra 2:1 til 50:1.

Innenfor det oppgitte område for driftsbetingelsene er det funnet at fremstilling av høymolekylære kopolymere begunstiges av lav reaksjonstemperatur, liten katalysatormengde og minimal mengde hydrogen, mens lavmolekylære kopolymere begunstiges av høy reaksjonstemperatur, store katalysatormengde og maksimal mengde hydrogen.

Kopolymere fremstilt som omtalt ovenfor, kan blandes med smøreoljen ved enhver kjent metode. En spesielt brukbar teknikk er å oppløse den ønskede mengde av polymeren i benzen, hvoretter denne oppløsning langsomt tilsettes smøreoljen hvorpå benzenen fjernes.

Kopolymere anvendt ved foreliggende oppfinnelse forbedrer viskositetsindeksen og skjærstabiliteten på forskjellige smøreoljeprodukter, og dette gjøres ved å tilsette en mindre mengde av kopolymeren, fortrinnsvis fra 0,5 til 5 vekt-% av den resulterende blanding. Den eksakte mengde som skal brukes kan lett bestemmes i praksis, og vil være avhengig av den ønskede viskositetsforbedring, den nødvendige skjærstabilitet og den smøreolje som anvendes. Smøreoljer fremstilt fra parafiniske, nafteniske eller asfaltiske råoljer eller blandinger av disse kan forbedres ved tilsetning av de definerte kopolymere. Parafiniske hydrokarbonsmøreoljer med et viskositetsindeksområde fra f.eks. 80 til 110, kan spesielt bedres meget ved en tilsetning av etylen-propylenkopolymerene.

Følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen.

Eksempel I

Dette eksempel illustrerer fremstillingsmetoden for amorfe etylen-propylenkopolymere som anvendes ved foreliggende oppfinnelse.

Ca. 500 milliliter CCl_4 ble mettet ved 5°C med en gassblanding inneholdende 6,8 mol-% hydrogen mens resten var en blanding av etylen og propylen i et molforhold propylen til etylen på 1,3:1,0. En kolbe inneholdende denne oppløsning ble avkjølt med et isbad mens ytterligere mengder av ovennevnte gassblanding kontinuerlig ble ført inn i oppløsningen med en hastighet på 1 liter pr. minutt. 1,5 ml av en 20 vekt-% oppløsning av dietylaluminiumklorid i heptan og en 0,5 ml av en 20 vekt-% oppløsning av tri-n-butylvanadat i heptan ble så tilsett. Polymerisasjonen startet, og temperaturen steg fra ca. 5°C til ca. 18°C i løpet av 20 minutter. På dette punkt ble ytterligere

128539

katalysator tilsatt, dvs. 1,5 ml dietylaluminiumkloridoppløsning og en 0,5 ml tri-n-butylvanadatoppløsning. Reaksjonen fortsatte i ytterligere 10 minutter inntil reaksjonstemperaturen var sunket til 10°C. Polymeren ble vasket med fortynnet HCl, og etter fjerning av oppløsningsmidlet fikk man 23,3 gram av produktet.

Polymeren var amorf ved infrarød spektroskopi, hadde en midlere antallmidlere-molekylvekt på 29.100, en molekylvektfordeling, $\bar{M}_w/\bar{M}_n$, på under 4 og et propyleninnhold på 44 mol-% slik dette kunne bestemmes ved kjernemagnetisk resonans (HMR).

Eksempel II

Ved lignende fremgangsmåte som i eksempel I ble en annen amorf etylen-propylen kopolymer fremstilt ved en hydrogenmoderert reaksjon. Fremgangsmåten var i alt vesentlig den samme som i eksempel I. 2 l sykloheksan ble brukt som reaksjonsmedium. Forholdet propylen til etylen i utgangsmaterialet var 0,95 og hydrogenkonsentrasjonen var 4,6 mol-%. Katalysatoren besto av 40 ml av en 20 vekt-% heptanoppløsning av dietylaluminiumklorid og 3 ml av en 20 vekt-% heptanoppløsning av tri-n-butylvanadat. Man fikk fremstilt 123 gram av en kopolymere som hadde en antallsmidlere molekylvekt på 24.000, et propyleninnhold på 35 mol-% og en molekylvektfordeling slik denne kunne måles ved $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ på 3,0.

Eksempel III

De viskositetsindeksforbedrede egenskaper ved kopolymere som anvendes ved foreliggende oppfinnelse samt deres overlegne skjærstabilitet ble demonstrert ved å tilsette 1,5 vekt-% av disse kopolymere til en smøreoljesammensetning. De oppnådde resultater er angitt i tabell I nedenfor.

Skjærstabiliteten i smøreoljeblandingene ble bestemt i en brennstoffinjektor skjærstabilitetsprøve (FISST). Denne prøve er beskrevet i artikkel nr. 57A med tittelen "Simplified Shear Stability Testing" av R. Rawson, og ble offentliggjort i juni 1958 ved en konferanse arrangert av Society of Automotive Engineers. I denne prøve blir skjærstabiliteten angitt som prosentvis tap av oljens viskositet etter at en 100 cm³'s prøve er blitt underkastet sterke skjærkrefter ved at den er pumpet tyve ganger gjennom en Bosch brennstoffinjektordyse.

128539

Tabell I

Blanding nr.	Sammen- setning	VI	Viskositet, SSU		FISST % Vis. tap	
			37,7°C	98,8°C	37,7°C	98,8°C
A	Smøreolje	114	165	45,1	0,0	0,0
B	Blanding A pluss eksem- pel I kopoly- mer	171	364	68,8	0,0	1,6
C	Blanding A pluss eksem- pel II ko- polymer	149	326	61,4	4,0	2,6

Eksempel IV

Fordelen ved å moderere polymerisasjonen med hydrogen ble vist ved å fremstille en etylen-propylenkopolymer i en fremgangsmåte som er i alt vesentlig den samme som i eksempel I, bortsett fra at gassblandingen ikke inneholdt noe hydrogen. Den fremstilte amorf polymer var lik den man fikk fremstilt i eksempel I, og den hadde en antallsmidlere molekylvekt på 23.900 og et propyleninnhold på 45 mol-%. De viskositetsindeksforbedrede egenskaper og fortykningskraften var i alt vesentlig lik, men skjærstabiliteten var vesentlig mindre, noe som er vist ved de prøveresultater som er angitt i tabell II nedenfor.

Tabell II

Blanding nr.	Sammensetning	Vekt-% polymer	VI	Viskositet, SSU		FISST % Vis. tap	
				37,7°C	98,8°C	37,7°C	98,8°C
B	Blanding A pluss eks. I polymer	1,5	171	364	68,8	0,0	1,6
D	Blanding B pluss eks. IV polymer	1,5	173	348	67,5	14,1	10,5

Eksempel V

Fordelen ved å anvende en etylen-propylenkopolymer med en snever molekylvektfordeling ble vist ved å sammenligne kopolymeren fra eksempel II med en lignende etylen-propylenkopolymer med en betydelig bred-

128539

ere molekylvektfordeling. Kopolymerens egenskaper og prøveresultater på de anvendte smøreoljesammensetninger inneholdende disse, er angitt i tabell III nedenfor.

Tabell III
Kopolymeregenskaper

<u>Kopolymer</u>	<u>Molekylvekt</u>	<u>Molekylvektfordeling</u>
	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
Eks. II	23.700	3,0
Eks. V	22.600	13,7

Prøveresultater

<u>Blanding nr.</u>	<u>Sammen- setning</u>	<u>Vekt-% polymer</u>	<u>VI</u>	<u>Viskositet, SSU</u>		<u>FISST % Visk. tap</u>	
				37,7°C	98,8°C	37,7°C	98,8°C
C	Blanding A pluss Eks. II polymer	1,5	149	326	61,4	4,0	2,6
E	Blanding A pluss Eks. V polymer	1,5	171	522	84,7	39,1	28,4

Kopolymeren fra eksempel II har vesentlig lavere $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ forhold og har en langt bedre skjærstabilitet enn kopolymeren fra eksempel V.
Eksempel VI

Skjærstabiliteten for kopolymer anvendt ved foreliggende oppfinnelse ble sammenlignet med skjærstabiliteten for andre polymere smøreoljeadditiver og etylen-propylenkopolymere med betydelig høyere molekylvekter.

Polymerenes egenskaper og de oppnådde resultater er angitt i tabell IV nedenfor.

128539

Tabell IV

Polymeregenskaper

<u>Polymer nr.</u>	<u>Type</u>	<u>Molekylvekt</u> $\bar{M}_n$	<u>Bemerkninger</u>
Eks. I	Amorf etylen-propylen kopolymer som benyttet ved foreliggende oppfinn- else	29.100	44 mol-% C ₃
Eks. II	Amorf etylen-propylen kopolymer som benyttet ved foreliggende oppfinnelse	23.700	36 mol-% C ₃
Eks. VI M	Polymetakrylatester ca. ½ million		
Eks. VI N	Polymetakrylatester ca. 1 million		
Eks. VI O	Amorf etylen-propylen kopolymer	58.300	47 mol-% C ₃
Eks. VI P	Amorf etylen-propylen kopolymer	64.600	30 mol-% C ₃

Prøveresultater

<u>Blanding nr.</u>	<u>Sammensetning</u>	<u>Vekt-% polymer</u>	<u>VI</u>	<u>Viskositet, SSU</u> <u>37,7°C</u>	<u>98,8°C</u>	<u>FISST</u> <u>% Visk. tap</u> <u>37,7°C</u>	<u>98,8°C</u>
	Blanding A pluss						
B	Eks. I polymer	1,5	171 364	68,8	0,0	1,6	
C	Eks. II polymer	1,5	149 326	61,4	4,0	2,6	
F	Eks. VI M poly- mer	2,25	197 264	62,2	18,2	13,8	
G	Eks. VI N poly- mer	1,8	222 238	62,2	22,6	20,4	
H	Eks. VI O poly- mer	1,5	175 671	101,0	41,2	29,3	
J	Eks. VI P poly- mer	1,5	181 743	110,6	50,8	28,4	

Det fremgår fra disse resultater at de ved foreliggende oppfinnelse benyttede amorfe etylen-propylen-kopolymere ikke bare er meget effektive med hensyn til forbedring av viskositetsindeksen, men også har en skjærstabilitet som man ikke finner i andre polymere smøreoljeadditiver.

P a t e n t k r a v

1. En smøremiddelsammensetning omfattende en større del av en smøreolje og en mindre del, tilstrekkelig til å gi smøreoljen et forbedret

128539

viskositetsindeks, av en blanding bestående av en etylen-propylen-kopolymer, k a r a k t e r i s e r t v e d at etylen-propylen-kopolymeren har en amorf struktur, en antallsmidlere molekylvekt på mellom 10.000 og 40.000, et propyleninnhold på 20-70 mol-% og et $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -forhold på mindre enn 5.

2. Sammensetning ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at etylen-propylen-kopolymeren har en antallsmidlere molekylvekt på mellom 20.000 og 35.000, et propyleninnhold på mellom 25 og 55 mol-% og et $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -forhold på mindre enn 4.

Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 1007104, 1016192
U.S. Patent nr. 2327705, 2691642