



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 29 197 T2** 2006.02.16

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 025 138 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 29 197.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB98/03208**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 951 565.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/021902**

(86) PCT-Anmeldetag: **28.10.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.08.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **02.03.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.02.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 255/04** (2006.01)

C08F 255/00 (2006.01)

C08F 291/00 (2006.01)

C10M 149/06 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

63689 28.10.1997 US

(73) Patentinhaber:

Castrol Ltd., Swindon, Wiltshire, GB

(74) Vertreter:

Lederer & Keller, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**GOLDBLATT, Leonard, Irwin, Edison, US; SAUER,
Richard, North Plainfield, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PFROPFCOPOLYMEREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**Hintergrund der Erfindung**

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Verfahren zur Herstellung von Pfpfpcopolymeren. Diese Verfahren umfassen die Verwendung von polaren Lösungsmitteln in Pfpfppolymerextrusionsreaktionen. Diese Erfindung bezieht sich außerdem auf Verfahren zur Herstellung von Pfpfppolymeren, die als Dispergiermittel-Viskositätsindexverbesserer nützlich sind.

[0002] Lösungspfpfropfen ist ein allgemein bekanntes Verfahren zur Herstellung von Polymeren. Typischerweise werden verschiedene Reagenzien entweder rein oder als Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln in einen oder mehreren Reaktionsbehältern, die Lösungsmittel enthalten, eingebracht. Das gewünschte Polymerprodukt muß dann manchmal aus den Reaktionslösungsmitteln und/oder Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungsschritte abgetrennt werden. Daher werden diese Verfahren durch Faktoren eingeschränkt, wie: Durchführbarkeit, Verfügbarkeit und Kosten der Lösungsmittel; Durchführbarkeit und wirtschaftliche Seite der erforderlichen Reinigungsverfahren; und Bedenken wegen der Erzeugung und Entsorgung von Abfallprodukten, die mit den Verfahren verbunden sind.

[0003] Selbst wenn das Reaktionsmedium einen Teil des gewünschten Endproduktes ausmacht, kann das Lösungspfpfropfen hinsichtlich der Kosten und Logistik des Transports und der Lagerung des Endproduktes im Vergleich zu einem stärker konzentrierten Polymerprodukt nicht wünschenswert sein. Beispielsweise werden einige Dispergiermittel-Viskositätsindexverbesserer (DVII's) durch ein Lösungspfpfropfverfahren, wo ein Grundöl das Lösungsmittel ist, hergestellt (siehe beispielsweise US-Patent 5,523,008). Dies ist besonders akzeptabel, wo der DVII im Grundöl schließlich eine Schmierölformulierung umfassen wird. In bestimmten Fällen würde es jedoch ökonomischer und sicherer sein, eine stärker konzentrierte Form des DVII für späteres Mischen mit dem Grundöl zu transportieren und zu lagern.

[0004] Derzeitige Verfahren zur Herstellung von Polymerprodukten für Schmieranwendungen erfordern, daß das Reaktionspolymerprodukt weiter verarbeitet wird, um die gewünschten physikalischen Eigenschaften zu erreichen. Um beispielsweise einen gewünschten Scherfestigkeitsindex (SSI), ein Maß an Potential für den begleitenden Viskositätsverlust, zu erreichen, muß das Polymerprodukt der Homogenisierung (d. h. mechanische Scherung) unterzogen werden, um ein Polymerprodukt mit einheitlichen und konsistenten Viskositätseigenschaften zu erzeugen. Die Gegenwart von unerwünschten Reaktionsnebenprodukten ist teilweise für die Notwendigkeit für diese weitere Verarbeitung verantwortlich. Daher kann die Verringerung der Bildung von Reaktionsnebenprodukten ebenso die Notwendigkeit für anschließende Homogenisierung verringern oder eliminieren, um ein Polymerprodukt mit den gewünschten fertigen Eigenschaften zu erreichen.

[0005] Ein solches unerwünschtes Nebenpolymerisationsverfahren, das auftreten kann, ist das Verknüpfen des polymeren Ausgangsmaterials mit sich selbst. Dieses Kettenaufbauverfahren führt zu Polymeren mit größeren Ketten, die sich schließlich auf die Reinheit des Pfpfppolymerproduktes, das aus der gewünschten Polymerisationsreaktion resultiert, auswirken.

[0006] Ein anderes unerwünschtes Nebenpolymerisationsverfahren, das in Lösungspfpfropfverfahren auftreten kann, ist die Reaktion zwischen dem Lösungsmittel und dem Monomer. Beispielsweise führt beim Lösungspfpfropfen, wo das Grundöl das Lösungsmittel ist, dieser Typ des Nebenpolymerisationsverfahrens zur Herstellung von Monomer-gepfropften Grundölpolymeren. Diese Nebenprodukte können das gewünschte Pfpfppolymer verunreinigen und können daher in die Schmierölformulierungen mit dem gewünschten Pfpfppolymerprodukt eingebracht werden. Die Gegenwart der Monomer-gepfropften Grundölpolymeren in den Schmierölformulierungen wirkt sich auf schädliche Weise auf die Dichtungskompatibilität in Motoren, die diese Formulierungen nutzen, aus.

[0007] Pfpfppolymere, die durch Lösungsverfahren hergestellt wurden, umfassen die, die in US-Patent 5,523,008 beschrieben werden. US-Patent 5,523,008 offenbart neue Pfpfppolymere, die Polyolefinhauptketten umfassen, die mit ethylenisch ungesättigten Stickstoff- oder Sauerstoff-enthaltenden Monomeren gepfropft sind. Außerdem werden Dispergiermittel/Viskositätsindexverbesserer („DVII's") und Schmierölzusammensetzungen, die die Pfpfppolymerprodukte umfassen, offenbart. Außerdem werden darin Verfahren zur Herstellung dieser Pfpfppolymere, DVII's und Schmierölzusammensetzungen offenbart. Die Pfpfppolymere, die in diesem Patent beschrieben werden, besitzen wünschenswerte Eigenschaften und Merkmale, die zur Verwendung als Dispergiermittel/Viskositätsindexverbesserer und als Dispergiermittel vorteilhaft sind.

[0008] Ein anderes Beispiel von Pfpfopolymeren, die durch Lösungsverfahren hergestellt werden, umfaßt die, die in US-Patent 5,298,565 beschrieben werden. US-Patent 5,298,565 beschreibt Pfpfocopolymere, die durch Pfpfen eines radikalisch polymerisierbaren Vinylstickstoffmonomers auf eine polymere, im wesentlichen gesättigte Kohlenwasserstoffhauptkette hergestellt werden. Während die Offenbarung eine bestimmte Stöchiometrie der Ausgangsreagenzien lehrt, um solche Pfpfopolymeren herzustellen, ist es unklar, welcher tatsächliche Anteil des Pfpfomonomers in dem Polymerprodukt vorliegt. Außerdem lehrt dieses Patent die Herstellung der Pfpfocopolymere durch ein Lösungspfpfverfahren unter Verwendung von durch aliphatischen Kohlenwasserstoff substituierten aromatischen Lösungsmitteln. Diese Offenbarung gibt ebenso an, daß diese Pfpfocopolymere in verschiedenen Reaktortypen, einschließlich Extruder und Reaktoren vom Kesseltyp, hergestellt werden können (Sp. 11, Zeilen 50 bis 52).

[0009] Extrusionsreaktionen sind eine Alternative zu den Lösungspfpfverfahren, die oben beschrieben werden. US-Patent 5,424,367 beschreibt Verfahren zur Durchführung von mehreren aufeinanderfolgenden chemischen Reaktionen auf polymerem Ausgangsmaterial, die in einem Extruder mit mehreren Reaktionszonen durchgeführt werden. Das Schlüsselmerkmal des Verfahrens ist die Entfernung von Verunreinigungen aus einer Reaktionszone, bevor eine nachfolgende Reaktion in einer nachfolgenden Reaktionszone in dem Extruder stattfindet. In einer Ausführungsform dieses Verfahrens die Einspeisung von Wasser stromaufwärts der ersten Reaktionszone zu wenig gefärbten Produkten. Eine zusätzliche Ausführungsform, die in dieser Anmeldung beschrieben wird, ist ein Verfahren zur Herstellung von Pfpfopolymeren in einem Extruderreaktor durch Einspeisen von Wasser vor der Pfpfreaktionszone. Es wird verstanden, daß das Wasser nicht in das Polymer eingebracht wird, wenn die Verfahrensweise, die zum Einbringen von Wasser in den Extruder dargestellt wird, verwendet wird.

[0010] Existierende Extrusionsverfahren weisen jedoch noch einige Einschränkungen auf. Beispielsweise sind nicht alle Typen von Reaktanten zur Verwendung in existierenden Extrusionsverfahren aufgrund ihrer Unfähigkeit, in die Reaktionsverfahren eingebracht und gemischt zu werden, so daß ein ausreichend einheitliches Pfpfoprodukt resultiert, geeignet.

[0011] Daher besteht noch die Notwendigkeit für verbesserte Verfahren zur Herstellung von Pfpfocopolymerprodukten. Idealerweise sollten solche Verfahren effizienter sein, die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten verringern und weniger kostspielig zu betreiben sein.

Zusammenfassung der Erfindung

[0012] Diese Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung eines Pfpfocopolymers bereit, umfassend die Schritte:

- (a) Bereitstellen (i) eines Ethylen/Propylen(EP)-Copolymers oder anderen pfpfbaren Polymers,
- (b) Bereitstellen (ii) eines ethylenisch ungesättigten Schwefel-, Stickstoff- und/oder Sauerstoff enthaltenden Monomers, und (iii) einer Menge eines Initiators, die ausreichend ist, das Monomer und EP-Copolymer oder anderes pfpfbares Polymer zu pfpfen;
- (c) Einbringen des EP-Copolymers oder anderen pfpfbaren Polymers in einen Extruder;
- (d) Einbringen des Monomers in den Extruder als ein Gemisch mit einem polaren Lösungsmittel, so daß die Konzentration von Monomer in dem Gemisch 5 bis 95 Gew.-% beträgt,
- (e) Einbringen des Initiators in den Extruder, und
- (f) Umsetzen des EP-Copolymers oder anderen pfpfbaren Polymers, Monomers und Initiators durch Betreiben des Extruders, wodurch das Pfpfopolymer gebildet wird.

[0013] Dieses Verfahren kann zur Herstellung eines Pfpfopolymers, das mindestens 8 Mol N-Vinylimidazol (VIMA) pro Mol EP-Copolymerhauptkette enthält, verwendet werden. Das Pfpfopolymer kann alternativ dahingehend definiert sein, daß es mehr als etwa 0,7 Gew.-% VIMA-Pfpungen auf der EP-Copolymerhauptkette enthält. Das Polyolefin weist ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von etwa 20.000 bis etwa 500.000 und eine Polydispersität von weniger als etwa 10 auf. Dieses Verfahren weist mehrere Vorteile gegenüber existierenden Verfahren zur Herstellung von solchen Pfpfopolymeren auf. Das Extrusionsverfahren mit der Reaktanteneinbringung in einem Lösungsmittel ermöglicht mehr Reaktionseffizienz bei der Nutzung von Rohmaterialien. Das Extrusionsverfahren verzichtet auf die Notwendigkeit für hohe Lösungsmittelvolumen im Vergleich zu Lösungspfpfverfahren. Dies führt zu geringeren Reaktionskosten, die mit den verringerten Erfordernissen für das Lösungsmittel verbunden sind, wobei das Lösungsmittel nicht aus dem Pfpfopolymerprodukt entfernt werden muß, und Einsparungen, die mit der Leichtigkeit des Transports der stärker konzentrierten Form des Pfpfopolymerproduktes, das aus diesen Verfahren resultiert, verbunden sind.

[0014] Die Extrusionsverfahren dieser Erfindung, die die Lösungsmittelvolumen, welche typischerweise beim Lösungspropfen verwendet werden, nicht nutzen, minimieren oder eliminieren die Herstellung von unerwünschten Lösungsmittel-gepropften Nebenprodukten. Diese Nebenprodukte werden durch die Nebenreaktionen von Reaktanten mit dem Lösungsmittel während des Pfropfreaktionsverfahrens hergestellt.

[0015] Die Verwendung von polaren Lösungsmitteln in diesen Verfahren stellt verbessertes Mischen der Reaktanten, was die Unterdrückung von unerwünschten Nebenpolymerisationsreaktionen unterstützt, und daher verbesserte Reaktionseffizienz bereit. Sie beteiligen sich ebenso zu einem gewissen Grad an der Kontrolle von Reaktionsexothermen durch ihre Flüchtigkeit, d. h. etwas von der Wärme, die bei der Reaktion erzeugt wurde, wird durch „Verdampfen“ des Lösungsmittels aus der Flüssigkeit zu einem Gas, das abgelassen wird, abgeführt. Diese Verfahren ermöglichen ebenso das Pfropfen mit reaktiven chemischen Zwischenprodukten, die bisher nicht in einem Extruder verwendet werden konnten.

[0016] Diese Erfindung kann ebenso unerwünschte Nebenreaktionen durch die Verwendung von gesättigten, polymeren Ausgangsmaterialien, wie Ethylen/Propylen(EP)-Copolymer, minimieren. Solche gesättigten Polymere weisen eine verringerte Neigung auf, der Kopplungsnebenpolymerisationsreaktionen im Vergleich zu Polymeren, die Stellen der Ungesättigtheit besitzen, zu unterliegen.

[0017] Die Verfahren dieser Erfindung können verwendet werden, um speziell „maßgeschneiderte“ Pfropfpolymerprodukte herzustellen, die erwünschte physikalische und chemische Eigenschaften für eine spezielle Anwendung (d. h. Dispergiermittel, Viskositätsindexverbesserer) erfüllen, während die Notwendigkeit für Nachreaktionsverarbeitung (d. h. mechanische Scherung) vermieden wird, die manchmal bei anderen Verfahren zur Herstellung von Polymerprodukten notwendig ist.

[0018] Ein anderer Aspekt dieser Erfindung ist die Herstellung eines Dispergiermittel-Viskositätsindexverbesserers (DVII) durch das zuvor genannte Verfahren. Die Pfropfcopolymere, die durch dieses Verfahren hergestellt werden, können ADT-Dispergierfähigkeitswerte von etwa 2 bis etwa 4, vorzugsweise etwa 4 bis etwa 8, stärker bevorzugt etwa 8 bis etwa 16, und am stärksten bevorzugt etwa 16 bis etwa 32 oder höher aufweisen.

[0019] In einer alternativen Ausführungsform bezieht sich diese Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung eines Schmieröls, umfassend: (a) Bereitstellen (i) eines Schmiergrundöls und (ii) eines Dispergiermittel-Viskositätsindexverbesserers, hergestellt durch das oben beschriebene Verfahren; und (b) Mischen des Dispergiermittel-Viskositätsindexverbesserers in dem Grundöl.

[0020] In einer anderen alternativen Ausführungsform stellt diese Erfindung Pfropfpolymerprodukte bereit, die durch die zuvor genannten Verfahren hergestellt werden. Diese Pfropfpolymerprodukte unterscheiden sich von Pfropfpolymerprodukten, die durch konventionelle Verfahren hergestellt wurden, indem sie verringerte Niveaus an Lösungsmittel enthalten, größere Dichtungskompatibilität aufweisen und sogar hohe ADT-Dispergierfähigkeitswerte beibehalten.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0021] Die Figur ist eine schematische Ansicht des Extruders und verwandten Vorrichtung, die in den Verfahren dieser Erfindung verwendet wird.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0022] Diese Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Pfropfcopolymers, umfassend die Schritte:

- (a) Bereitstellen (i) eines Ethylen/Propylen(EP)-Copolymers oder anderen pfropfbaren Polymers, (ii) eines ethylenisch ungesättigten Schwefel-, Stickstoff- und/oder Sauerstoff-enthaltenden Monomers, und (iii) einer Menge eines Initiators, die ausreichend ist, das Monomer und EP-Copolymer oder anderes pfropfbares Polymer, wie EPDM (Ethylen/Propylen-Dien-Monomere) zu pfropfen;
- (b) Einbringen des EP-Copolymers oder anderen pfropfbaren Polymers in eine Schmelz-Misch-Vorrichtung, vorzugsweise einen Extruder;
- (c) Einbringen des Monomers in die Schmelz-Misch-Vorrichtung, vorzugsweise den Extruder;
- (d) Einbringen des Initiators in die Schmelz-Misch-Vorrichtung, vorzugsweise den Extruder; wobei mindestens einer der oben identifizierten Reaktanten in (a) in Gegenwart von mindestens entweder einem polaren oder einem nicht-polaren Lösungsmittel eingebracht wird; und
- (e) Umsetzen des EP-Copolymers oder anderen pfropfbaren Polymers, Monomers und Initiators durch Betreiben der Schmelz-Misch-Vorrichtung, vorzugsweise der Extruder, wodurch das Pfropfcopolymer gebildet

wird.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden mindestens zwei der Reaktanten in (a) in die Schmelz-Misch-Vorrichtung, vorzugsweise den Extruder, in Gegenwart von mindestens entweder einem polaren Lösungsmittel oder einem nicht-polaren Lösungsmittel eingebracht.

[0024] In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden alle der Reaktanten in (a) in die Schmelz-Misch-Vorrichtung, vorzugsweise den Extruder, in Gegenwart von mindestens einem polaren Lösungsmittel oder einem nicht-polaren Lösungsmittel eingebracht.

[0025] In einer dritten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Monomer in den Extruder in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels eingebracht und der Initiator wird in die Schmelz-Misch-Vorrichtung, vorzugsweise den Extruder, in Gegenwart eines nicht-polaren Lösungsmittels eingebracht.

[0026] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden alle der Reaktanten in (a) in die Schmelz-Misch-Vorrichtung, vorzugsweise den Extruder, gleichzeitig eingebracht.

[0027] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das Monomer in die Schmelz-Misch-Vorrichtung, vorzugsweise den Extruder, in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels eingebracht.

[0028] Das polare Lösungsmittel wird vorzugsweise ausgewählt aus: Wasser, Alkoholen, Estern, Aldehyden und Ketonen. Das polare Lösungsmittel ist vorzugsweise Wasser.

[0029] Das nicht-polare Lösungsmittel wird vorzugsweise ausgewählt aus: Kohlenwasserstoffen, wie Hexan, Decan und Hexadecan; Kerosenen; Poly-alpha-Olefinen, wie 4cSt-, 6cSt- und 8cSt-Poly-alpha-Olefinen; Lösungsmittelraffinierten Grundmaterialien; Hydrocrackgrundmaterialien; und hydroisomerisierten Grundmaterialien.

[0030] In einer anderen Ausführungsform umfaßt das Verfahren außerdem (nach Schritt (e)) den zusätzlichen Schritt: (f) Granulieren des resultierenden extrudierten Copolymers.

[0031] Das Ppropfcopolymer, das in dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wird, kann zu Pellets, Krümeln oder Ballen geformt werden oder in Lösung hergestellt werden.

Reaktionsmaterialien

[0032] Folgendes sind Beispiele von ppropfbaren Polymeren, ppropfbaren Monomeren, Initiatoren, Lösungsmitteln und optionalen Inhibitoren, die zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Verfahren gedacht sind. Der Ausdruck „Gemisch“ bezieht sich auf Kombinationen von Mitteln, einschließlich beispielsweise Lösungen, Dispersionen, Emulsionen, Aufschlämmungen und dergleichen.

Polymere

[0033] Gesättigte Polymere sind speziell zur Verwendung in den oben beschriebenen Verfahren gedacht. Die ppropfbaren Polymere in den oben beschriebenen Verfahren umfassen ein Polymer von Ethylen, Propylen oder Isopren oder Copolymere davon, wie Ethylen/Propylen (EP). Teilweise ungesättigte Copolymere werden ebenso in Betracht gezogen. Kristalline und amorphe Formen der zuvor genannten Polymere und Copolymere werden ebenso zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Verfahren in Betracht gezogen. Amorphe Polymere mit hohem Mooney-Wert, die durch Enichem CO-051 dargestellt werden, sind ebenso als Polymere, die für diese Erfindung geeignet sind, vorstellbar. Die Verwendung einer Mischung aus ppropfbaren Polymeren wird ebenso in Betracht gezogen.

[0034] Die Polymere, die zur Verwendung in dieser Erfindung gedacht sind, umfassen die folgenden: Olefinpolymere, wie verschiedene Formen von Polyethylen, Ethylen, Propylen, Isopren, Ethylen-Propylen-Copolymere (EP) und dergleichen; Polymere aus Dienen, einschließlich: Styrol-Butadien-Kautschuk, Polyisopren, Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymere (EPDM) und dergleichen; und Vinyl- und Vinylidenpolymere einschließlich: Acrylpolymere, wie Polymethylmethacrylat, Polystyrol und ihre Familie von Copolymeren, wie Butadien-Styrol, und dergleichen.

[0035] Außerdem umfassen die Polymere, die zur Verwendung hierin gedacht sind, die, die in US-Patent 5,523,008, Sp. 4, Z. 28 bis Sp. 5, Z. 2, vorgeschlagen werden. Eine breite Vielzahl an Polymeren mit anhängender Ungesättigtheit wird ebenso zur Verwendung hierin als eine Hauptkette zum Pfropfen in Betracht gezogen. Mehrere Beispiele von Polymeren, die zur Verwendung hierin gedacht sind, umfassen die Polymere, die durch US-Patent Nr. 4,092,255, Sp. 1, Z. 29–32 vorgeschlagen werden: Polyisobuten, Polyalkylstyrole, teilweise hydrierte Polyolefine von Butadien und Styrol, amorphe Polyolefine von Ethylen und Propylen, und Isoprenocopolymere.

[0036] Die Polymere, die hierin in Betracht gezogen werden, können gewichtsmittlere Molekulargewichte von etwa 20.000 bis etwa 500.000 und Polydispersitäten von etwa 1 bis etwa 15 aufweisen.

[0037] Spezielle Materialien, die zur Verwendung hierin gedacht sind, umfassen: Mitsui XLL-10-, XLM-12-, XLH-15- und XLH-17-amorphe Ethylen/Propylen-Kautschuke, verkauft von Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., Tokyo, Japan; VISTALON Ethylen/Propylen-Polyolefine, verkauft von Exxon Chemical Americas, Houston, Texas; Shell Vis Polymere, wie SV-250 hydriertes Isoprenocopolymer, SV-200 und SV-300 Styrol/Isopren-Polymere, und SV-40 und SV-50 Styrol/Butadien-Polymere, verkauft von Shell Chemical Co., Houston, Texas; Dutral CO und Dutral CT amorphe Ethylen/Propylen-Elastomere, wie CO-034 und CO-043, Buna EPM Copolymere, verkauft von Bayer Corporation, Akron, OH; und Lubrizol-7441- und -7340-Polymere, verkauft von Lubrizol Corporation, Wickliffe, Ohio; Kombinationen der obigen Materialien und andere ähnliche Materialien.

Pfropfbare Monomere

[0038] Allgemein werden irgendwelche der pfropfbaren Monomere, die zuvor verwendet wurden, um Polyolefine zu pfropfen, ebenso zur Verwendung hierin in Betracht gezogen. Beispielsweise werden die Monomere, die in US-Patent Nr. 4,146,489, Sp. 4, Z. 2 bis 41; US-Patent Nr. 4,092,255, von Sp. 2, Z. 45 bis Sp. 3, Z. 47; US-Patent Nr. 4,810,754, von Sp. 3, Z. 24 bis Sp. 4, Z. 4, und US-Patent 4,460,788, von Sp. 1, Z. 49 bis 60 aufgezählt werden, hierin als Verweise aufgenommen.

[0039] Spezielle pfropfbare Monomere, die zur Verwendung hierin gedacht sind, umfassen folgende:

N-Vinylimidazol;
 1-Vinyl-2-pyrrolidinon;
 C-Vinylimidazol;
 N-Allylimidazol;
 1-Vinylpyrrolidinon;
 2-Vinylpyridin;
 4-Vinylpyridin;
 N-Methyl-N-vinylacetamid;
 Diallylformamid;
 N-Methyl-N-allylformamid;
 N-Ethyl-N-allylformamid;
 N-Cyclohexyl-N-allylformamid;
 4-Methyl-5-vinylthiazol;
 N-Allyldiisooctylphenothiazin;
 2-Methyl-1-vinylimidazol;
 3-Methyl-1-vinylpyrazol;
 N-Vinylpurin;
 N-Vinylpiperazine;
 N-Vinylsuccinimid;
 Vinylpiperidine
 Vinylmorpholine
 Maleinsäureanhydrid
 Maleinsäure
 Acrylsäure
 Aminopropylimidazol

sowie Kombinationen aus diesen Materialien oder anderen ähnlichen Materialien. Allgemeiner werden irgendwelche Schwefel-, Sauerstoff- und/oder Stickstoff-enthaltenden ethylenisch ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Monomere mit 2 bis etwa 50 Kohlenstoffatomen sowie Kombinationen aus solchen Monomeren zur Verwendung als pfropfbare Monomere hierin in Betracht gezogen.

[0040] Bei den erfindungsgemäßen Verfahren wird das Monomer als ein Gemisch mit einem polaren Lösungsmittel zugegeben. Das Monomer wird als ein Gemisch mit dem Lösungsmittel, das 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, stärker bevorzugt 20 bis 85 Gew.-%, noch stärker bevorzugt 30 bis 75 Gew.-%, noch stärker bevorzugt 40 bis 65 Gew.-%, und am stärksten bevorzugt 45 bis 60 Gew.-% Monomer in dem Lösungsmittel umfaßt, zugegeben. Speziell wird die Zugabe des Monomers als eine Lösung, die Wasser umfaßt, in Betracht gezogen. Obwohl Lösungen hierin beschrieben werden, zieht diese Erfindung ebenso Zugaben als Dispersionen oder Emulsionen, sofern geeignet, in Betracht, wobei in diesem Fall das, was als Lösungsmittel bezeichnet wird, als ein Verdünnungsmittel betrachtet werden kann.

Initiatoren

[0041] Allgemein wird jeder Radikalinitiator, der zum Betreiben unter den Bedingungen der vorliegenden Reaktion fähig ist, zur Verwendung hierin in Betracht gezogen. Der Initiator kann ein Peroxyinitiator, ein Azoinitiator oder Kombination davon sein. Diese umfassen beispielsweise Alkyl- und Dialkylperoxide, Aryl- und Diarylperoxide, Diacylperoxide, Ketonperoxide, Peroxydicarbonate, Peroxyester, Peroxyketale, Hydroperoxide und Azoinitiatoren. Die repräsentativen Initiatoren werden in US-Patent Nr. 4,146,489, Sp. 4, Z. 45–53, offenbart, das hierin als Verweis aufgenommen wird. Speziell hierin in Betracht gezogene Initiatoren umfassen beispielsweise:

Di-t-butylperoxid;

Dicumylperoxid;

t-Butyl-cumylperoxid;

t-Butylperbenzoat;

t-Amylperbenzoat;

t-Butylperoxyacetat;

t-Butylperoxybenzoat;

Benzoylperoxid;

Di-t-butylperoxyphthalat;

2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan;

2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexin;

und Kombinationen davon; Azoinitiatoren beispielsweise:

Butannitril,2-methyl,2,23-azobis;

Propannitril,2-methyl,2,23-azobis;

2,23-Azobis(2,4-dimethylpentannitril);

1,13-Azobis(cyclohexancarbonitril);

Azoisobutyronitril (AIBN);

und Kombinationen davon; Hydroperoxidinitiatoren beispielsweise:

Wasserstoffperoxid;

2,5-Dihydroperoxid-2,5-dimethylhexan (Luperox®, Elf Atochem, Philadelphia, PA);

Cumenhydroperoxid;

t-Butylhydroperoxid;

t-Amylhydroperoxid;

und Kombinationen davon; und andere ähnliche Materialien. Irgendeine der obigen Klassen an Initiatoren oder speziell aufgelisteten Initiatoren kann in Kombination verwendet werden, um optimale Radikalinitiierung durch das gesamte Reaktionsverfahren bereitzustellen. In Abhängigkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften des jeweiligen einzelnen Initiators kann der Initiator in reiner Form oder als eine zusammengesetzte Mischung erhältlich sein. Diese zusammengesetzten Mischungen können Wasser, organische Verbindungen (d. h. Alkyl, Aryl, Phenyl, Kohlenwasserstoffe), Alkohole, Stabilisatoren, Konservierungsmittel und andere Additive, die in kommerziellen zusammengesetzten Mischungen oder in der Peroxidtechnik bekannt sind, umfassen. Diese Formulierungen können in den Verfahren dieser Erfindung, wie kommerziell geliefert (d. h. vermischt mit Lösungsmittel zur Injektion in den Extruder), verwendet werden oder können bekannten zusätzlichen Herstellungs- oder Reinigungsschritten vor der Verwendung in den erfindungsgemäßen Verfahren unterzogen werden.

[0042] Jeder Initiator weist im allgemeinen eine entsprechende minimale Reaktionsinitiationstemperatur auf, über der er ohne weiteres eine Reaktion initiieren wird, und unter der die Reaktion langsamer oder überhaupt nicht verlaufen wird. Folglich wird die minimale Reaktionstemperatur im allgemeinen durch den ausgewählten Initiator vorgeschrieben.

[0043] In den erfindungsgemäßen Verfahren kann der Initiator als eine Lösung in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel oder einem polaren Lösungsmittel (oder Verdünnungsmittel) zugegeben werden. Naphtha ist ein

speziell in Betracht gezogenes Kohlenwasserstofflösungsmittel. Wasser ist ein speziell in Betracht gezogenes polares Lösungsmittel. Der Initiator wird als ein Gemisch mit dem Lösungsmittel, das 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, stärker bevorzugt 15 bis 85 Gew.-%, noch stärker bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, noch stärker bevorzugt 25 bis 75 Gew.-%, noch stärker bevorzugt 30 bis 65 Gew.-%, und noch stärker bevorzugt 35 bis 55 Gew.-% Initiator in dem Lösungsmittel umfaßt, zugegeben. Obwohl die Lösungen hierin beschrieben werden, zieht diese Erfindung ebenso Zugaben als Dispersionen oder Emulsionen, sofern geeignet, in Betracht.

Lösungsmittel

[0044] Sowohl polare als auch nicht-polare Lösungsmittel verleihen spezielle Vorteile bei den Extrusionsverfahren dieser Erfindung. Derartige Lösungsmittel können das einheitlichere Mischen von Reagenzien ermöglichen, können die Vermittlung der Reaktionstemperatur unterstützen und ihre Verwendung kann sichere Vorteile, einschließlich verringerte Abfallerzeugung und verringerte Abfallsanierungskosten, bereitstellen. Diese Lösungsmittel erleichtern die Zugabe von ein oder mehreren Reagenzien während des Verfahrens zur Herstellung von Pfropfpolymeren und können, wo geeignet, ebenso in den Verfahren für andere Zwecke als die Einbringung von Reaktanten (beispielsweise zur Reaktionstemperaturmodulation, Reaktionsgemischeinheitlichkeit, Reaktionsgemischhandhabung oder -verarbeitung und dergleichen) verwendet werden.

[0045] Lösungsmittel in den Verfahren dieser Erfindung sind die Lösungsmittel, die zur Bildung eines Gemisches (d. h. Lösung, Dispersion, Emulsion, Aufschlämmung usw.) mit einem Reagenz, das in den erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird, fähig ist. Beispiele von polaren Lösungsmitteln umfassen: Wasser, Dimethylsulfoxid (DMSO), Alkohole, Aldehyde, Ketone (beispielsweise Aceton), Ester, Nitrile, Sulfoxide oder Kombinationen davon. Wasser ist als ein polares Lösungsmittel zur Einbringung des Monomers, speziell Vinylimidazol, in die oben beschriebenen Extrusionsverfahren besonders vorteilhaft. Wasser kann ebenso als ein Lösungsmittel zur Einbringung von wasserlöslichen Hydroperoxidinitiatoren zugegeben werden. Außerdem verbessert das höhere Sicherheitsprofil von Wasser in Bezug auf andere Lösungsmittel die gesamte Sicherheit des Polymerherstellungsverfahrens und verringert außerdem die Handhabungs- und Abfallentfernungs-/beseitigungskosten, die mit dem Betrieb des Extrusionsverfahrens verbunden sind.

[0046] Andere Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Verfahren nützlich sind, umfassen flüchtige Lösungsmittel, die ohne weiteres aus dem Pfropfpolyolefin während der Reaktion oder, nachdem die Reaktion beendet ist, entfernt oder abgezogen werden. Diese Lösungsmittel sind typischerweise zur Zugabe von ein oder mehreren Reagenzien während des Extrusionsverfahrens nützlich. Irgendein Lösungsmittel kann verwendet werden, das eine oder mehrere der übrigen Komponenten des Reaktionsgemisches dispergieren oder lösen kann, und das nicht spürbar an der Reaktion beteiligt ist oder Nebenreaktionen zu einem Materialgrad verursacht. Mehrere Beispiele von Lösungsmitteln dieses Typs umfassen geradkettige oder verzweigte aliphatische oder alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie n-Pentan, n-Heptan, i-Heptan, n-Octan, i-Octan, Nonan, Decan, Cyclohexan, Tetrahydronaphthalen, Decahydronaphthalen (verkauft beispielsweise unter dem Markennamen DECALIN von E.I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware). Andere in Betracht gezogene Lösungsmittel umfassen Ether, Kerosine, Poly-alpha-Olefine, wie 4cSt-, 6cSt- und 8cSt-Poly-alpha-Olefine; Lösungsmittelraffinierte Grundmaterialien; Hydrocrackgrundmaterialien und hydroisomerisierte Grundmaterialien. Gemische aus den obigen werden ebenso als Lösungsmittel zu Verwendung hierin in Betracht gezogen. Nicht-reaktive, halogenierte, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlortoluol und andere, sind ebenso als Lösungsmittel nützlich.

[0047] Die hier nützlichen Lösungsmittel umfassen ebenso Grundöl, welches zur Einbringung in ein endgültiges Schmierölprodukt geeignet ist. Beispiele von geeigneten Lösungsmitteln dieses Typs werden in US-Patent 5,523,008 offenbart.

[0048] Gemische aus sowohl polaren als auch nicht-polaren Lösungsmitteln werden ebenso zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung in Betracht gezogen.

Inhibitoren

[0049] Inhibitoren können gegebenenfalls in der vorliegenden Pfropfreaktion, wo geeignet, verwendet werden, um den Grad der Vernetzung des Polymers einzuschränken. Die Erfinder erwarteten, daß die Einschränkung der Menge an Vernetzung die Viskositätssteigerung, die aus der Pfropfreaktion resultiert, verringern wird und ein endgültiges Pfropfpolyolefin bereitstellt, das verbesserte Scherfestigkeit aufweist. Inhibitoren können ebenso verwendet werden, um den Monomerverbrauch bei dem Pfropfverfahren mittels Verknüpfungsreaktio-

nen zu verlangsamen oder zu kontrollieren, oder um effizientes Mischen und Verteilung des Monomers in dem Reaktionsgemisch zu erleichtern.

[0050] Eine Kategorie von Inhibitoren, die hierin in Betracht gezogen wird, ist die von gehinderten Phenolen, die im allgemeinen als Antioxidationsmittel oder Radikalinhibitoren verwendet werden können. Ein beispielhaftes gehindertes Phenol für diesen Zweck ist Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat, das als Irganox 1076 von Ciba-Geigy Corp. verkauft wird. Ein anderer beispielhafter Inhibitor ist Hydrochinon.

Extrusionsreaktionsbedingungen

[0051] Die vorliegende Erfindung kann durch Bereitstellen einer geschmolzenen Reaktantenzusammensetzung in einem Extruder durchgeführt werden. Der bevorzugte Behälter in dem zuvor genannten Verfahren ist ein Extruder, vorzugsweise ein Doppelschneckenextruder. Sowohl ineinandergreifende als auch nicht-ineinandergreifende Extrudermechanismen werden in dieser Erfindung in Betracht gezogen. Nicht-ineinandergreifende Mechanismen stellen weniger mechanische Scherung in dem Verfahren bereit und verlaufen bei geringeren Reaktionstemperaturen.

[0052] Die in Betracht gezogenen Verhältnisse des pfpfropfbaren Monomers zu dem pfpfropfbaren Polymer und Reaktionsbedingungen werden so ausgewählt, daß mindestens ein effektiver Prozentsatz, Idealerweise die meisten oder alle Moleküle des pfpfropfbaren Monomers, direkt auf dem pfpfropfbaren Polymer pfpfropfen werden, anders als die Bildung von dimeren, oligomeren oder homopolymeren Pfpfropfeinheiten oder vollständig unabhängigen Homopolymeren. Gleichzeitig wird eine hohe Beladung des pfpfropfbaren Monomers auf der polymeren Hauptkette in Betracht gezogen. Die Erfinder erwarteten, daß mindestens etwa 5 Mol, vorzugsweise mindestens etwa 6 Mol, stärker bevorzugt mindestens etwa 7 Mol und am stärksten bevorzugt mindestens etwa 8 Mol des pfpfropfbaren Monomers pro Mol des Ausgangspolymers gepfpfropft werden.

[0053] Das Reaktionsgemisch wird in einem geeigneten Polymerextruder oder anderen Mischer zum Schmelz-Mischen von Zusammensetzungen mit hoher Viskosität plazierte. (Wo ein Extruder in dieser Offenbarung genannt wird, sollte es verstanden werden, daß dies ein Beispiel der breiten Klasse an Mischern ist, die zum Schmelz-Mischen gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden können.)

[0054] Eine schematische Darstellung des Verfahrens wird in der Figur dargestellt. Diese schematische Darstellung veranschaulicht nur das gesamte erfindungsgemäße Verfahren und wird nicht als eine Einschränkung in irgendeiner Art auf den Extruder, der in dieser Erfindung verwendet wird, oder auf das Verfahren selbst aufgefaßt. Die Reaktanten werden in den Doppelschneckenextruder **10** eingebracht und darin umgesetzt, um das Pfpfropfpolymerprodukt zu bilden. Das Ausgangspolymer (d. h. EP-Kautschukstücke **15**) wird durch ein Förderband **20** in einen Fülltrichter **30**, durch den das Polymer in den Extruder **10** eingebracht wird, eingespeist. Das Monomer und der Initiator werden durch das x Einspeissystem **40** zugeführt. Das Einspeissystem **40** umfaßt eine Monomerzufuhr **50**, die mit einer Pumpe **55** verbunden ist, und eine Initiatorzufuhr **60**, die mit einer Pumpe **65** verbunden ist. Mehrere Peroxidzufuhren und Pumpen, wie **60** und **65**, können verwendet werden. Die Pumpen **55** und **65** sind unabhängig mit Einspritzöffnungen **70** bzw. **80** verbunden, um die Einbringung des Monomers und Initiators in den Extruder **10** zu ermöglichen. Wenn mehrere Zufuhren und Pumpen verwendet werden, werden mehrere Einspritzöffnungen, wie die, die durch die Öffnungen **70** und **80** veranschaulicht werden, auf dem Extruder **10** in Betracht gezogen. Es wird ebenso erwartet, daß die Reihenfolge und Position der Einspritzöffnungen von dem, dargestellt in Abhängigkeit der spezifischen Extrusionsreaktion, unterschiedlich sein kann.

[0055] Wenn der Extruder **10** betrieben wird, wird das Reaktionsgemisch kontinuierlich durch den Extruder in die Richtung des Probenahmegeräts **90** bewegt, und jeder Reaktant wird in den Extruder **10** zur entsprechenden Zeit eingebracht. Das Pfpfropfpolymerprodukt wird bei einem Probenahmegerät **90** gesammelt. Der Extruder **10** wird typischerweise mit mindestens einer Druckablaßöffnung **100** und mindestens einer Vakuumablaßöffnung **110** ausgestattet. Diese Ablaßöffnungen ermöglichen die Entfernung von flüchtigen Komponenten, wie Lösungsmitteln oder Reaktionsnebenprodukten, um den Druck zu stabilisieren. Die Druckablaßöffnung **100** ist über ein Schlauchventil **120** mit einem Kondensatorkühler **130** und einem Lösungsmittelauffanggefäß **140** verbunden, um die flüchtigen Komponenten zu sammeln. Die Vakuumablaßöffnung **110** wird ebenso mit einem Kondensatorkühler **150** und einem Lösungsmittelauffanggerät **160** verbunden, um die flüchtigen Komponenten zu sammeln. Das Lösungsmittelauffanggerät **160** ist mit einer Vakuumpumpe **170** verbunden, die das Vakuum in dem Extrudersystem bereitstellt.

[0056] Der Extruder kann unter im wesentlichen aeroben Bedingungen gehalten werden, oder kann unter an-

aeroben Bedingungen durch Spülen oder Abschirmen mit einem Inertgas (das beispielsweise Stickstoff, Kohlendioxid, Helium oder Argon sein kann) gehalten werden. Der Extruder wird mit einer Schneckengeometrie und -größe, Zylinderdurchmesser und -länge, Düsenkonfiguration und offener Querschnitt, Zylindertemperatur, Düsentemperatur, Schneckendrehzahl, Vorextrusions- und Nachextrusionsbedingungen und Reaktantenzuführöffnungen betrieben, die so gestaltet sind, daß die entsprechenden Verweilzeiten und Reaktionstemperaturen für den speziellen Initiator, das pfpfropfbare Monomer, das pfpfropfbare Polymer und den Inhibitor (wenn vorhanden), die zur Verwendung bei der Extrusionsreaktion ausgewählt werden, bereitgestellt werden.

[0057] Die Reaktionstemperatur in dem Extruder wird durch eine Vielzahl an Faktoren beeinflusst, einschließlich Reibung, die aus der Mastikation und dem Fluß der Polymerzusammensetzung in dem Extruder resultiert, dem, exothermen Charakter der Pfpfropfreaktion, externem Erwärmen oder Kühlen des Extruderzylinders oder irgendeiner Kombination dieser Mittel. Bei einem Minimum sollte die Reaktionstemperatur ausreichend sein, um im wesentlichen alles des ausgewählten Initiators während der Zeit, die für die Reaktion vorgesehen ist, zu verbrauchen. Jedoch muß die Temperatur aufrechterhalten werden, um die übermäßige Homopolymerisierung eines Reagenz zu vermeiden, und um die übermäßige Herstellung von anderen unerwünschten Nebenprodukten zu vermeiden. Ein einheitlicheres Pfpfropfpolymerprodukt wird in diesen Verfahren hergestellt, wenn die Reaktionstemperatur so konsistent wie möglich durch den ganzen Extruderzylinder, insbesondere an den Abdichtungen zwischen den Verfahrenszonen entlang des Zylinders, aufrechterhalten wird. Die Reaktionstemperaturen können jedoch entlang des Zylinders des Extruders in Abhängigkeit der Reaktionsdynamiken des einzelnen Verfahrens variieren und ergeben noch akzeptable Ergebnisse. Die Verarbeitungsbedingungen werden im allgemeinen dahingehend ausgewählt, die Produktausbeuten hinsichtlich der Produktqualität und -leistung zu optimieren.

[0058] Der Extruder kann kontinuierlich betrieben werden. Die Reaktanten werden Idealerweise in den Extruder bei einer gleichmäßigen Geschwindigkeit über einen ausgedehnten Zeitraum eingebracht. Der Initiator kann stromaufwärts, mit oder stromabwärts des pfpfropfbaren Monomers zugegeben werden. Es besteht ebenso Flexibilität hinsichtlich der Einbringung des Monomers. Beispielhafte Lösungsmittel umfassen die, die anderswo in dieser Beschreibung beschrieben werden, einschließlich Mineralöl, polare Lösungsmittel, wie anderswo in dieser Beschreibung definiert, und andere nicht-polare Lösungsmittel, die dem Fachmann bekannt sind, in Abhängigkeit der Wahl der Reagenzien und anderen Faktoren. Die Lösungsmittel können verwendet werden, um den Initiator bei einem relativ geringen Zugabenniveau als ein Teil der gesamten Reaktionszusammensetzung zu verschneiden. Die Lösungsmittel können ebenso verwendet werden, um den Initiator zu verschneiden. Verzögerungen können betrieblich zwischen den Einbringungen der unterschiedlichen Inhaltsstoffe durch Injizieren der Inhaltsstoffe in die unterschiedlichen Öffnungen oder durch die Verwendung von mehr als einer Öffnung entlang der Länge des Extruderzylinders bereitgestellt werden.

[0059] Die Reaktionsverweilzeit und -temperatur kann während und nach der Zugabe jedes Inhaltsstoffes kontrolliert werden, um ein Endprodukt mit dem gewünschten ADT und anderen Eigenschaften bereitzustellen.

[0060] Die Effizienz des Extrusionsverfahrens hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab, einschließlich: eingesetzte Reagenzien, Reagenzienstöchiometrie, Reagenzienbeschickungsrate, Schneckendrehzahl, Schneckengeometrie und Zylinderspezifikationen (wie Durchmesser, Länge, Druck und Temperatur). Die Freiheit von einem Faktor kann die Einstellung von einem oder mehreren der anderen Faktoren erforderlich machen. Diese Faktoren werden jedoch ohne weiteres durch einen Fachmann ohne übermäßige Experimente optimiert.

[0061] Die in Betracht gezogenen Verhältnisse des pfpfropfbaren Monomers zu dem Polyolefin und Reaktionsbedingungen werden so ausgewählt, daß ein effektiver Prozentsatz (idealerweise die meisten oder alle Moleküle) des pfpfropfbaren Monomers direkt auf dem Polyolefin gepfropft werden, anders als die Bildung von dimeren, oligomeren oder homopolymeren Pfpfropfkomponenten oder vollständig unabhängigen Homopolymeren. Gleichzeitig wird eine hohe Beladung des pfpfropfbaren Monomers auf der polymeren Hauptkette in Betracht gezogen. Das pfpfropfbare Monomer liegt vorzugsweise von 5 bis 90 Mol, stärker bevorzugt 5 bis 65 Mol, noch stärker bevorzugt 5 bis 30 Mol, noch stärker bevorzugt 5 bis 20 Mol und am stärksten bevorzugt 5 bis 15 Mol pro Mol des Ausgangspolymers vor. Alternativ liegt das pfpfropfbare Monomer vorzugsweise von 8 bis 90 Mol, stärker bevorzugt 8 bis 65 Mol, stärker bevorzugt 8 bis 45 Mol, noch stärker bevorzugt 8 bis 30 Mol, noch stärker bevorzugt 8 bis 20 Mol und am stärksten bevorzugt 8 bis 15 Mol pro Mol des Ausgangspolymers vor. Alternativ liegt das pfpfropfbare Monomer vorzugsweise von 10 bis 90 Mol, stärker bevorzugt 10 bis 65 Mol, stärker bevorzugt 10 bis 45 Mol, noch stärker bevorzugt 10 bis 30 Mol, noch stärker bevorzugt 10 bis 20 Mol und am stärksten bevorzugt 10 bis 15 Mol pro Mol des Ausgangspolymers vor. Alternativ liegt das pfpfropfbare Monomer vorzugsweise von 13 bis 90 Mol, stärker bevorzugt 13 bis 65 Mol, stärker bevorzugt 13 bis 45 Mol, noch stärker bevorzugt 13 bis 30 Mol, am stärksten bevorzugt 13 bis 20 Mol pro Mol des Ausgangspolymers vor.

[0062] Das Monomer und der Initiator werden langsam bei einem kontinuierlichen und konstanten Verhältnis zu dem Polymer eingespeist.

[0063] Das Monomer kann bei einer Beschickungsrate eingebracht werden, bei der der Bereich des Monomers zu 100 Teilen des Polymers: 0,005 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, vorzugsweise 0,01 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, vorzugsweise 0,03 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, vorzugsweise 0,05 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, vorzugsweise 0,07 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, vorzugsweise 0,09 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, vorzugsweise 0,1 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, vorzugsweise 0,3 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, vorzugsweise 0,4 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, und am stärksten bevorzugt 0,4 bis 6 zu 100 Teilen Polymer beträgt.

[0064] Der Initiator kann bei einer Beschickungsrate eingebracht werden, bei der der Bereich an Initiator pro 100 Teile Polymer: 0,0008 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, vorzugsweise 0,001 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, vorzugsweise 0,003 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, vorzugsweise 0,005 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, vorzugsweise 0,008 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, vorzugsweise 0,01 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, vorzugsweise 0,02 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, vorzugsweise 0,04 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, und am stärksten bevorzugt 0,07 bis 4 zu 100 Teilen Polymer beträgt.

[0065] Das pfpfbbare Monomer kann in den Reaktor auf einmal, in mehreren einzelnen Chargen oder bei einer gleichmäßigen Geschwindigkeit über einen ausgedehnten Zeitraum eingebracht werden. Das pfpfbbare Monomer kann rein, in fester oder geschmolzener Form oder verschnitten mit einem Lösungsmittel zugegeben werden.

[0066] Die in Betracht gezogenen Verhältnisse des Initiators zu dem pfpfbbaren Monomer und die Reaktionsbedingungen werden so ausgewählt, daß mindestens viele und Idealerweise alle Moleküle des Monomers direkt auf dem Polyolefin gepfpft werden, anders als die Bildung von dimeren, oligomeren oder homopolymeren Pfpfkomponenten oder vollständig unabhängigen Homopolymeren. Die in Betracht gezogenen minimalen molaren Verhältnisse des Initiators zu dem pfpfbbaren Monomer betragen etwa 0,02 : 1 bis etwa 1 : 1. Es wird kein spezifischer maximaler Anteil des Initiators erwartet, obwohl zu viel des Initiators das Polyolefin abbauen oder andere Probleme in der fertigen Formulierung verursachen kann, unwirtschaftlich sein würde, und aus diesen Gründen vermieden werden sollte.

[0067] Der Initiator kann vor, mit oder nach dem pfpfbbaren Monomer zugegeben werden, so daß die Menge des nicht-umgesetzten Initiators, der zu jeder gegebenen Zeit vorliegt, viel weniger als die gesamte Charge und vorzugsweise eine kleine Fraktion der gesamten Charge beträgt. In einer Ausführungsform kann der Initiator zugegeben werden, nachdem das gesamte pfpfbbare Monomer zugegeben worden ist, so daß es einen großen Überschuß an sowohl dem pfpfbbaren Monomer als auch dem Polyolefin, die während der im wesentlichen vollständigen Reaktion vorliegen, gibt. In einer anderen Ausführungsform kann der Initiator zusammen mit dem pfpfbbaren Monomer entweder bei derselben Geschwindigkeit (gemessen als ein Prozentsatz der gesamten Charge, die pro Minute zugegeben wird) oder bei einer etwas schnelleren oder langsameren Geschwindigkeit zugegeben werden, so daß es einen großen Überschuß des Polyolefins zu dem nicht-umgesetzten Initiator gibt, aber so ist die Menge des nicht-umgesetzten pfpfbbaren Monomers mit der Menge des nicht-umgesetzten Initiators zu irgendeinem Zeitpunkt während der Zugabe vergleichbar.

[0068] Obwohl die vorliegende Erfindung in den Beispielen durch Verfahren in einem Extruder veranschaulicht ist, kann die Reaktion alternativ in einer alternativen Reaktionsvorrichtung unter ausreichendem Mischen für ein Schmelz-Misch-Verfahren laufen. Geeignete Bedingungen für die Reaktion in einer alternativen Reaktionsvorrichtung werden durch die veranschaulicht, die in US-Patent 5,663,126 offenbart werden (hierin als Verweis in seiner Gesamtheit aufgenommen).

[0069] In einer alternativen Ausführungsform bezieht sich diese Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung eines Schmieröls, umfassend: (a) Bereitstellen (i) eines Schmiergrundöls und (ii) eines Dispergiermittel-Viskositätsindexverbesserers, die durch die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden; und (b) Mischen des Dispergiermittel-Viskositätsindexverbesserers in das Grundöl. Der DVII, der durch das oben beschriebene Verfahren hergestellt wurde, weist wünschenswerterweise die Eigenschaft auf, daß er den Viskositätsindex der Schmierölmischung um mindestens etwa 20 Punkte erhöht, wenn er als eine 1-gewichtsprozentige Feststoffkonzentration in der Mischung verwendet wird. (Der Dispergiermittel-Viskositätsindexverbesserer kann jedoch in einer Menge verwendet werden, die mehr oder weniger als 1 Gew.-% Feststoffe einer Schmierölmischung beträgt.) Ein solches Schmieröl setzt sowohl die Dispergierfähigkeits- als auch die Viskositäts-verbessernden Eigenschaften des Pfpfmonomerproduktes ein, so daß weniger der Ölmischung als zuvor durch Dispergiermittel und Viskositäts-verbessernde Inhaltsstoffe eingenommen wird.

Beispielsweise kann ein 10W-30-Schmieröl formuliert werden, das mehr von einer konventionellen Grundmischung mit geringer Flüchtigkeit (die eine höhere Viskosität aufweist) als vorhergehende Formulierungen einsetzt. Dies ermöglicht dem Hersteller größeren Spielraum, eine Schmiermittelzusammensetzung mit mehreren Viskositäten zu formulieren, die innerhalb der Viskositätsspezifikationen der Qualität stehen, gleiche oder bessere Leistung bereitstellen und noch weniger flüchtige Komponenten aus der Grundmischung enthalten.

[0070] In einer anderen alternativen Ausführungsform stellt diese Erfindung Polymerprodukte bereit, die durch die zuvor genannten erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden.

[0071] Das pfpfbbare Polymer, das durch die zuvor genannten Verfahren hergestellt wurde, ist vorzugsweise ein Dispergiermittel-Viskositätsindexverbesserer, vorzugsweise ein DVII mit einer ADT-Bewertung von mindestens etwa 2, vorzugsweise ein DVII mit einer ADT-Bewertung von mindestens etwa 4, vorzugsweise ein DVII mit einer ADT-Bewertung von mindestens etwa 8, vorzugsweise ein DVII mit einer ADT-Bewertung von mindestens etwa 16 und vorzugsweise ein DVII mit einer ADT-Bewertung von mindestens etwa 32 oder höher.

[0072] Ein Maß der Eignung eines pfpfbbaren Polymers zur Verwendung in Motorschmierformulierungen ist die Dichtungskompatibilität, das heißt die Wirkung, die das pfpfbbare Polymer beim Kontakt mit verschiedenen elastomeren (Gummi) Dichtungen eines Motors unter Bedingungen (beispielsweise Temperatur, Druck, physikalische Kontaktzeit) der Verwendung aufweist. Idealerweise wird ein besseres Pfpfopolymer wenig oder keine Wirkung auf die Dichtung aufweisen, so daß die Zersetzung der Dichtung und ihre inhärenten physikalischen Eigenschaften minimal sind. Die Zersetzung kann hinsichtlich der Härte, Brüchigkeit, Veränderung der Zugfestigkeit oder Veränderung der Dehnung der Dichtung vor und nach der Exponierung der Testformulierung gemessen werden.

Pfpfopolyolefintestverfahren

Prozentuale gepfpfpte Stickstoff

[0073] Dieser Test kann verwendet werden, um die Verhältnisse von Stickstoff auf den Pfpfopolymerprodukt und auf irgendwelchen Verfahrensflüssigkeiten zu bestimmen (vorausgesetzt, daß die Reaktion in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt wird, und daß das Lösungsmittel nicht in irgendeiner Weise „rasch verdampft“ oder physikalisch entfernt wird während des Verfahrens). Die Ergebnisse dieses Tests können verwendet werden, um den Pfpfograd zu bestimmen. Dies kann beispielsweise in der Weise erreicht werden, die in US-Patent 5,523,008 beschrieben wird. Wenn die Pfpfopolymerprodukte der erfindungsgemäßen Verfahren irgendein restliches Lösungsmittel enthalten, kann das Lösungsmittel aus dem gewünschten Produkt durch die Verfahren, die in US-Patent 5,523,008 beschrieben werden, abgetrennt werden.

Bestimmung des Niveaus von Pfpfomonomer mittels Infrarotspektroskopie

[0074] Das Niveau an Pfpfomonomer kann unter Verwendung von Infrarotspektroskopie bestimmt werden; wobei eine typische Einheit das Model 1720 Perkin-Elmer Fourier-Transformations-IR-Spektrometer ist. Ein geeignetes Verfahren ist folgendes: Das Polymer wird in Grundöl, wie PetroCanada HT160 (P160N), gelöst, und dann aus der homogenen Lösung unter Verwendung von Heptan, gefolgt von Aceton ausgefällt. Ein dünner Film wird dann durch Plazieren des Niederschlags in eine Carver-Hydraulikpresse vom Modell C, die bei 8000 psi für 15 Sekunden bei 150°C betrieben wird, hergestellt. Der Film wird dann in den IR-Strahl und das Spektrum, das über den Bereich von Frequenzen von 600 cm⁻¹ bis 4000 cm⁻¹ erzeugt wurde, angeordnet. Die Spektralbereiche von Interesse sind die aufgrund des Vinylimidizolrings, der zwischen etwa 650 cm⁻¹ und etwa 680 cm⁻¹ liegt (als Bereich 1 definiert) und die aufgrund der Polymermethylenengruppe, die zwischen etwa 685 cm⁻¹ und etwa 790 cm⁻¹ liegt (als Bereich 2 definiert). Die Flächen unter diesen Spektralbereichen 1 und 2 werden dann durch Integration und der relativen Fläche des Produktes bestimmt und mit dem einer Pfpfopolymerprobe einer bekannten VIMA-Konzentration verglichen. Basierend auf den relativen Reaktionen der „bekannten“ Probe zu der „nicht-bekannten“ Probe kann die Konzentration von VIMA nachgewiesen werden.

ADT-Verfahrensweise

[0075] Der ADT-(Asphalten-Dispergierfähigkeits-Test-)-Wert eines Dispergiermittels ist ein Maß seiner Wirksamkeit zum Dispergieren typischer Verunreinigungen, wie Kurbelgehäuseschlamm, in einer Schmierformulierung. Ein hoher ADT ist geeignet, da er angibt, daß nur eine kleine Menge des Dispergiermittels notwendig ist, um eine Standardmenge an Schlamm zu dispergieren. Der ADT-Test basiert auf einem Testverfahren, das von The Rohm & Haas Co., Philadelphia, Pennsylvania entwickelt und in US-Patent Nr. 4,146,489 beschrieben

wurde.

[0076] Zusammenfassend wird der ADT-Test folgendermaßen durchgeführt: Eine Probe des Pfpfropfpolyolefins wird in Exxon-130N-Grundöl gelöst, um eine Lösung zu erhalten, die 0,25 Gew.-% Polyolefinfeststoffe enthält. Separat werden 10 ml Exxon-130N-Grundöl in jedes von einer Reihe von sechs Reagenzgläsern in einem Reagenzglasgestell gegeben. 10 ml der gefropften Dispergiermittel-Polyolefin-Lösung werden dann zu dem Grundöl in dem ersten Reagenzglas in der Reihe zugegeben. Das Grundöl und die gefropfte Dispergiermittel-Polyolefin-Lösung in dem ersten Reagenzglas werden bis zur Homogenität gemischt, was eine Lösung ergab, die die Hälfte der Konzentration von gefropften Dispergiermittelpolyolefin, die in der ursprünglichen Lösung enthalten war, enthielt. Aus dem ersten Reagenzglas werden 10 ml dekantiert und in das zweite Reagenzglas gegossen. Die Inhalte des zweiten Röhrchens werden außerdem durch einen Faktor von 2 verdünnt. Dieses Verfahren der aufeinanderfolgenden Verdünnung wird durch die Reihe von Röhrchen fortgesetzt, die hintereinander Lösungen mit 1/4, 1/8, 1/16 und 1/32 der Konzentration des gefropften Dispergiermittelpolyolefins, die in dem ersten Röhrchen enthalten war, erzeugen.

[0077] Eine standardisierte Menge an Schlammlösung (wie in US-Patent Nr. 4,146,489 beschrieben), die den Schlamm in dem Kurbelgehäuse eines Verbrennungsmotors simuliert, wird in jede der oben hergestellten Lösungen eingebracht und gut gemischt. Die Röhrchen können bei Raumtemperatur für 24 Stunden stehen (oder in einigen Fällen für einen kürzeren oder längeren Zeitraum, wie in den Testergebnissen angegeben). Die Röhrchen von jeder Einheit werden vor einer Lichtquelle geprüft, um zu bestimmen, welches Röhrchen als erstes in der Reihe Sedimentation aufweist (Fallout), wobei dies mit Schlamm verbunden ist, der nicht erfolgreich dispergiert wird. Das ADT-Ergebnis wird folgendermaßen eingestuft:

<u># an Röhrchen ohne Nieder-</u>	<u>erste vorhandene Fallout in</u>	
<u>schlag</u>	<u>dem Röhrchen #</u>	<u>berichtetes ADT-Ergebnis</u>
0	1	Ausfall
1	2	1
2	3	2
3	4	4
4	5	8
5	6	16
6	--	32

[0078] Das ADT-Ergebnis wird als die nächste Fähigkeit von zwei angegeben, da die Konzentration der gefropften Dispergiermittel-Polyolefin-Lösung in jedem folgenden Röhrchen halbiert wird.

[0079] Es können mehr Röhrchen zum Test hinzugefügt werden, um höhere ADT-Werte zu testen, wenn gewünscht.

Schnelles ADT-Verfahren

[0080] Der schnelle ADT-Test ist eine beschleunigte Version des oben beschriebenen ADT-Testverfahrens. Der Test wird durchgeführt, wie für den 24-Stunden-Test beschrieben, außer, daß die Reagenzgläser anfangs in einem Ofen für 90 Minuten bei 60°C gehalten werden. Die Röhrchen werden in derselben Weise wie zuvor eingestuft, um den schnellen ADT-Wert der gefropften Dispergiermittel-Polyolefin-Lösung zu bestimmen. Nach diesem beschleunigten Test können die Röhrchen für weitere 24 und 48 Stunden bei Raumtemperatur gehalten werden, um Langzeitergebnisse aufzuzeichnen.

Dichtungskompatibilitätsverfahren

[0081] Die Dichtungskompatibilität wird durch Einbringen des Testpfropfpolymer in eine Schmierformulierung (umfassend Grundöl und notwendige Additive) und Aussetzen der Dichtung der Formulierung unter Bedingungen, die den tatsächlichen Testbedingungen ähnlich sind, getestet. Die Härte der Dichtung, die Veränderung der Zugfestigkeit, die Veränderung der Bruchdehnung und Beobachtungen von Rissen in der Dichtung werden vor und nach dem Aussetzen der Schmierformulierung verglichen, um die Dichtungskompatibilität zu

beurteilen.

Bestimmung des Niveaus an nicht-umgesetzten Monomer mittels Gaschromatographie

[0082] Die Konzentration des nicht-umgesetzten Monomers kann unter Verwendung von Gaschromatographie (GC) bestimmt werden; wobei ein typisches Gerät Perkin-Eimer 8500 ist. Die GC verwendet eine 30-m-Megakapillarsäule mit einem ID von 0,53 mm mit DB1 als stationäre Phase. Ein geeignetes Verfahren ist folgendes: Die Injektor- und Detektortemperaturen werden auf 210°C bzw. 230°C eingestellt. Die Temperatur des Ofens wird in drei Stufen erhöht. Die Ofentemperatur wird auf 70°C eingestellt und bei 70°C für 5 min gehalten. Sie wird dann bei einer Geschwindigkeit von 10°C pro min auf 85°C erhöht. Die Ofentemperatur wird bei 85°C für 1,5 min gehalten und dann bei einer Geschwindigkeit von 15°C pro min auf 130°C erhöht, wobei zu dem Zeitpunkt die Analyse als beendet betrachtet wird. Eine THF-Lösung, die etwa 3% Feststoffpolymer enthält, wird hergestellt. Etwa 0,5 µl dieser Lösung werden in die GC-Säule injiziert. Die Reaktion aus der Probe wird mit einer Standardprobe von VIMA verglichen.

Schmierölzusammensetzungen

[0083] Die Schmierölzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung umfassen vorzugsweise die folgenden Inhaltsstoffe in den angegebenen Teilen:

- A. etwa 70 bis etwa 96 Gew.-%, vorzugsweise etwa 80 bis etwa 95 Gew.-%, vorzugsweise etwa 88 bis etwa 93 Gew.-% von einem oder mehreren Grundölen (einschließlich irgendeiner Verfahrensflüssigkeit, die aus dem Verfahren zur Herstellung von Pfropfpolyolefinen verschleppt wurde);
- B. etwa 0,25 bis etwa 2 Gew.-% Feststoffe, vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 1,5 Gew.-% Feststoffe, vorzugsweise etwa 0,8 bis etwa 1,2 Gew.-% Feststoffe, vorzugsweise 0,25 bis 1,2 Gew.-% Feststoffe, vorzugsweise 0,8 bis 1,5 Gew.-% Feststoffe von einem oder mehreren Pfropfpolyolefinen, die gemäß den erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden;
- C. etwa 0,05 bis 1,0 Gew.-% Feststoffe, vorzugsweise etwa 0,05 bis etwa 0,7 Gew.-% Feststoffe, vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 0,7 Gew.-% Feststoffe von einem oder mehreren anderen Polyolefinen als die Pfropfpolyolefine gemäß der vorliegenden Erfindung;
- D. 0 bis etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 6 Gew.-% oder vorzugsweise etwa 0,7 bis etwa 6 Gew.-% von einem oder mehreren Dispergiermitteln, die keine Pfropfpolyolefine gemäß der vorliegenden Erfindung sind;
- E. etwa 0,3 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 3 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 2 Gew.-% von einem oder mehreren absetzverhindernden Mitteln;
- F. etwa 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,04 bis etwa 2,5 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,06 bis etwa 2 Gew.-% von einem oder mehreren Verschleißschutzmitteln;
- G. etwa 0,01 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,05 bis etwa 1,5 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 1 Gew.-% von einem oder mehreren Antioxidationsmitteln; und
- H. etwa 0,0 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,005 bis etwa 0,8 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,005 bis etwa 0,5 Gew.-% von unbedeutenden Inhaltsstoffen.

[0084] Die Funktion und Eigenschaften von jedem oben identifizierten Inhaltsstoff und mehrere Beispiele der Inhaltsstoffe werden in den folgenden Abschnitten dieser Beschreibung spezifiziert. Alternativ können chemische funktionelle Gruppen, die die Funktionen und Eigenschaften von jedem oben aufgelisteten Inhaltsstoff bereitstellt, ebenso in das Monomer in den erfindungsgemäßen Verfahren eingebracht werden, was zu Pfropfpolymeren führt, die innerlich die Funktionen und Eigenschaften des gewünschten Zusatzinhaltsstoffes aufnehmen, wodurch die Notwendigkeit für die Zugabe des Additivs zu der Schmierölzusammensetzung beseitigt wird.

[0085] Zusätzlich zu den Pfropfpolymerprodukten, die durch die erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, können die Schmierölzusammensetzungen ebenso zusätzliche Mittel umfassen, einschließlich beispielsweise Grundöle (auf Erdölbasis oder synthetisch), nicht-gepfropfte Polyolefine, Dispergiermittel, absetzverhindernde Mittel, Verschleißschutzstoffe, Antioxidationsmittel, Fließpunktniedriger und andere geringe Inhaltsstoffe, die alle in US-Patent 5,523,008 beschrieben werden, sowie die Pfropfpolymerprodukte, die in US-Patent 5,523,008 offenbart werden.

[0086] Damit diese Erfindung ausführlicher verstanden wird, werden die folgenden Beispiele dargestellt. Diese Beispiele dienen nur zum Zweck der Darstellung, und beabsichtigen nicht, den Umfang der Erfindung in irgendeiner Weise einzuschränken.

BEISPIELE

Vorrichtungen und Materialien

[0087] Eine schematische Darstellung des gesamten Verfahrens wird in der Figur gezeigt.

A. Reaktorextruder

[0088] Ein Welding Engineers Doppelschneckenextruder Modell HT-2000-F11-M-21-523-E2" wurde verwendet. Dieser Extruder verwendete bis zu vier Einspritzstellen für flüssige Additive entlang der Achsenrichtung. Ausgerüstete Spacerplatten mit einer Dicke von 1,5 Inch (3,8 cm) waren für zwei Einspritzstellen verfügbar, während fünf Einspritzstellen in Zylinder 3 und weitere vier Einspritzstellen in Zylinder 4 verfügbar waren. Das Verhältnis der gesamten Extruderlänge zu seinem Durchmesser („L/D“) für den Doppelschneckenabschnitt betrug 57 : 1. Der Extruder wies ebenso eine 3 : 1-L/D-Einschneckenentladung auf.

B. Extrudererhitzen:

[0089] Der Extruder wurde anfangs durch zwei Zonen von heißem Öl erhitzt. Die erste Zone umfaßte die zweite durch den fünften Zylinder, und die zweite Zone wurde verwendet, um die Zylinder sechs bis neun zu erhitzen. Nutzwasser wurde verwendet, um den Beschickungszyylinder abzukühlen, und die Düse wurde elektrisch erhitzt.

C. Beschickungsvorrichtung:

[0090] Das Beschickungssystem für pelletisierte Kautschuke besteht aus einer K-tron S-200 gravimetrischen Einschneckenbeschickungsvorrichtung mit einer 2 Inch (5,0 cm) offenen Helixentladungsschraube. Eine Vibrationsplatte wurde zwischen der Beschickungsvorrichtung und der Extruderbeschickungsöffnung verwendet, um geringe Geschwindigkeitsveränderungen aus der Beschickungsvorrichtung zu unterdrücken.

[0091] Das Beschickungssystem für Polymerballen besteht aus einem ARO-Ballenspalter, um Ballen von 50 lb (22,7 kg) zu schneiden, und einem Förderband, um Kautschukstreifen in den Extruder einzuspeisen. Da die Reaktantenbeschickungsraten für den Schmelzreaktor oder die Extruderreaktionen wichtig sind, war es notwendig, sicher zu stellen, daß die Copolymerbeschickungssysteme so eingestellt wurden, um das Copolymer am besten wie möglich bei einer kontinuierlichen, konstanten und einheitlichen Geschwindigkeit zuzuführen, damit sie mit der gezielten Polymerbeschickungsrate übereinstimmt.

[0092] Die flüssige VIMA-Monomerlösung (verdünnt 1 : 1 in Wasser) wurde in dem Extruder mit einer drehzahlveränderlichen Eldex-Dosierungspumpe dosiert, die fähig ist, Flüssigkeiten bei Förderdrücken von bis zu 1500 psig zuzuführen. Die Geschwindigkeit wurde durch den Kolbenhub und die Motordrehzahl eingestellt und wurde durch das Plazieren des Flüssigkeitsreservoirs auf einer Skala beobachtet. Da die Reaktantenbeschickungsraten für den Schmelzreaktor oder die Extruderreaktionen wichtig sind, war es notwendig, sicher zu stellen, daß das Monomerbeschickungssystem so eingestellt wurde, um das Monomer am besten wie möglich bei einer kontinuierlichen, konstanten und einheitlichen Geschwindigkeit zuzuführen, damit sie mit der gezielten Monomerbeschickungsrate übereinstimmt.

[0093] Die Peroxidinitiatorlösungen wurden ebenso mit den drehzahlveränderlichen Eldex-Dosierungspumpen dosiert, die fähig sind, Flüssigkeiten bei Förderdrücken von bis zu 1500 psig zuzuführen. Die Geschwindigkeiten wurden durch den Kolbenhub und die Motordrehzahl eingestellt und wurden durch das Plazieren der Flüssigkeitsreservoirs auf Skalen beobachtet. Da die Reaktantenbeschickungsraten für den Schmelzreaktor oder die Extruderreaktionen wichtig sind, war es notwendig, sicher zu stellen, daß das Initiatorbeschickungssystem so eingestellt wurde, um den Initiator am besten wie möglich bei einer kontinuierlichen, konstanten und einheitlichen Geschwindigkeit zuzuführen, damit sie mit der gezielten Initiatorbeschickungsrate übereinstimmt.

D. Lüftungssystem:

[0094] Die erste Lüftungsöffnung wurde am Ende der Reaktionszone lokalisiert und war so konstruiert, um den Dampfdruck in dem Extruder zu kontrollieren. Dies wurde durch Einstellen des Luftdruckes zu einem Schlauchventil stromabwärts des Abluftkamins erreicht. Ein Mantel und ein Rohrkühler wurden nach dem Schlauchventil installiert, um kondensierbare Dämpfe einzufangen, die in der Reaktionszone freigesetzt wurden.

[0095] Die zweite Lüftungsöffnung war eine Vakuumlüftungsöffnung, die durch eine Schmelzdichtung von der ersten Lüftungsöffnung abgetrennt ist. Eine öldichte Strokes Microvac-Pumpe Modell 148-10 mit einer 50-SCFM-Kapazität wurde verwendet, um Vakuum aufzuziehen. Die Dämpfe wurden in einem Mantel und Rohrkühler kondensiert, dann in einem Sammelbehälter gelagert. Das Vakuumniveau wurde durch eine Meßuhr angegeben.

E. Stromabwärtsvorrichtung:

[0096] Eine 10-Loch-Düse wurde verwendet, um die Schmelze in ein 16 Fuß (4,9 m) langes Wasserbad zu extrudieren, wo die Proben entweder geschnitten oder per Hand gesammelt oder pelletiert wurden.

F. Materialien:

[0097] Die folgenden Beschickungsmaterialien wurden verwendet:

- A. Enichem CO-034 kristalliner EP-Kautschuk und CO-043 amorpher EP-Kautschuk;
- B. Mitsui XLL-10 amorpher EP-Kautschuk;
- C. Mitsui XLM-12 amorpher EP-Kautschuk;
- D. Shell, ShellVis 200 Kautschuk;
- E. 1-Vinylimidazolmonomer (VIMA), nicht-inhibiert, verdünnt 1 : 1 oder 1 : 3 in deionisiertem Wasser;
- F. Di-t-butylperoxid-Katalysator (DTBP), verdünnt 1 : 4 oder 1 : 9 in PetroCanada HT 160 („P160N“);
- G. Di-t-butylperoxid-Katalysator, verdünnt 1 : 4 in Naphtha.

[0098] Wo mehrere Initiatorbeschickungsraten angegeben werden, wurden geteilte Beschickungen (mehrere Einspritzöffnungen) eingesetzt. Die Temperaturprofile, die in den Beispielen berichtet wurden, umfassen fünf Temperaturwerte. Diese fünf Temperaturwerte sind: (a) der Zylindersollwert (einschließlich Wärmeverlust); (b) die erste Dichtung; (c) die zweite Dichtung; (d) die Reaktionszone; und (e) die Lüftungszone. Die folgenden Beispiele stellen Parameter dar, die in den erfindungsgemäßen Verfahren nützlich sind, und ihre Produkte, die die oben beschriebene(n) Vorrichtung und Materialien nutzen. Beispiele 1 bis 2 veranschaulichen Vergleichsbeispiele, die Ergebnisse zeigen, die erhalten wurden, wenn das Monomer in Abwesenheit des Lösungsmittels eingebracht wird. Wie aus dem Vergleich der Beispiele 1 und 17 und Beispiele 2 und 6 hervorgeht, führte die Zugabe des Monomers als eine Lösung in Wasser zu stark verbesserten ADT-Werten.

Vergleichsbeispiel 1

Polyolefin	CO-034
Polyolefinbeschickungsrate (lbs/h)	70 (32 kg/h)
Monomer (Gew.-% : Lösungsmittel)	VIMA (100% : kein Wasser)
Monomerbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Monomer)	1,5 (0,68 kg/h)
Initiator (Gew.-% : Lösungsmittel)	DTBP (20% in P160N)
Initiatorbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Initiator)	0,2 (0,09 kg/h)
Schneckendrehzahl (U/min)	250
Temperaturprofil (°C)	185, 260, 260, 250, 259
Monomer auf Pffropfpolymer (%)	0,56
ADT	2

Vergleichsbeispiel 2

Polyolefin	CO-034
Polyolefinbeschickungsrate (lbs/h)	35 (16 kg/h)
Monomer (Gew.-% : Lösungsmittel)	VIMA (100% : kein Wasser)
Monomerbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Monomer)	0,72 (0,33 kg/h)
Initiator (Gew.-% : Lösungsmittel)	DTBP (20% in P160N)
Initiatorbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Initiator)	0,088 (0,04 kg/h)
Schneckendrehzahl (U/min)	134
Temperaturprofil (°C)	185, 218, 212, 207, 202
Monomer auf Pfropfpolymer (%)	1,04
ADT	2

Beispiel 3

Polyolefin	CO-034
Polyolefinbeschickungsrate (lbs/h)	35 (16 kg/h)
Monomer (Gew.-% : Lösungsmittel)	VIMA (50% in Wasser)
Monomerbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Monomer)	0,38 (0,17 kg/h)
Initiator (Gew.-% : Lösungsmittel)	DTBP (20% in Naphtha)
Initiatorbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Initiator)	0,1 (0,045 kg/h)
Schneckendrehzahl (U/min)	90
Temperaturprofil (°C)	185, 218, 206, 192, 201
Monomer auf Pfropfpolymer (%)	1,46
ADT	8

Beispiel 4

Polyolefin	CO-034
Polyolefinbeschickungsrate (lbs/h)	35 (16 kg/h)
Monomer (Gew.-% : Lösungsmittel)	VIMA (25% in Wasser)
Monomerbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Monomer)	0,73 (0,33 kg/h)
Initiator (Gew.-% : Lösungsmittel)	DTBP (20% in P160N)
Initiatorbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Initiator)	0,2 (0,09 kg/h)
Schneckendrehzahl (U/min)	90
Temperaturprofil (°C)	185, 220, 201, 187, 202
Monomer auf Pfropfpolymer (%)	1,63
ADT	16/8

Beispiel 5

Polyolefin	CO-034
Polyolefinbeschickungsrate (lbs/h)	35 (16 kg/h)
Monomer (Gew.-% : Lösungsmittel)	VIMA (25% in Wasser)
Monomerbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Monomer)	0,99 (0,45 kg/h)
Initiator (Gew.-% : Lösungsmittel)	DTBP (20% in P160N)
Initiatorbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Initiator)	0,096 (0,044 kg/h)
Schneckendrehzahl (U/min)	60
Temperaturprofil (°C)	185, 168, 173, 177, 197
Monomer auf Pfropfpolymer (%)	2,09
ADT	4

Beispiel 6

Polyolefin	CO-034
Polyolefinbeschickungsrate (lbs/h)	35 (16 kg/h)
Monomer (Gew.-% : Lösungsmittel)	VIMA (50% in Wasser)
Monomerbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Monomer)	0,74 (0,33 kg/h)
Initiator (Gew.-% : Lösungsmittel)	DTBP (20% in P160N)
Initiatorbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Initiator)	0,092 (0,042 kg/h)
Schneckendrehzahl (U/min)	93
Temperaturprofil (°C)	185, 152, 190, 173, 197
Monomer auf Pfropfpolymer (%)	2,07
ADT	16

Beispiel 7

Polyolefin	CO-034
Polyolefinbeschickungsrate (lbs/h)	53 (24 kg/h)
Monomer (Gew.-% : Lösungsmittel)	VIMA (50% in Wasser)
Monomerbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Monomer)	1,11 (0,56 kg/h)
Initiator (Gew.-% : Lösungsmittel)	DTBP (20% in P160N)
Initiatorbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Initiator)	0,098; 0,034 (0,045, 0,015 kg/h)
Schneckendrehzahl (U/min)	136
Temperaturprofil (°C)	185, 173, 202, 220, 212
Monomer auf Pfropfpolymer (%)	1,74
ADT	16

Beispiel 8

Polyolefin	CO-034
Polyolefinbeschickungsrate (lbs/h)	53 (24 kg/h)
Monomer (Gew.-% : Lösungsmittel)	VIMA (50% in Wasser)
Monomerbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Monomer)	1,13 (0,57 kg/h)
Initiator (Gew.-% : Lösungsmittel)	DTBP (20% in P160N)
Initiatorbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Initiator)	0,15 (0,066 kg/h)
Schneckendrehzahl (U/min)	137
Temperaturprofil (°C)	185, 176, 204, 205, 211
Monomer auf Pfropfpolymer (%)	1,26
ADT	16

Beispiel 9

Polyolefin	CO-034
Polyolefinbeschickungsrate (lbs/h)	70 (32 kg/h)
Monomer (Gew.-% : Lösungsmittel)	VIMA (50% in Wasser)
Monomerbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Monomer)	1,46 (0,66 kg/h)
Initiator (Gew.-% : Lösungsmittel)	DTBP (20% in P160N)
Initiatorbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Initiator)	0,206; 0,098 (0,094, 0,045 kg/h)
Schneckendrehzahl (U/min)	180
Temperaturprofil (°C)	185, 182, 212, 219, 234
Monomer auf Pfropfpolymer (%)	1,37
ADT	8

Beispiel 10

Polyolefin	CO-034
Polyolefinbeschickungsrate (lbs/h)	53 (24 kg/h)
Monomer (Gew.-% : Lösungsmittel)	VIMA (50% in Wasser)
Monomerbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Monomer)	0,58 (0,26 kg/h)
Initiator (Gew.-% : Lösungsmittel)	DTBP (2% in P160N)
Initiatorbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Initiator)	0,064; 0,054 (0,029, 0,025 kg/h)
Schneckendrehzahl (U/min)	137
Temperaturprofil (°C)	185, 167, 205, 203, 222
Monomer auf Pfropfpolymer (%)	1,1
ADT	16

Beispiel 11

Polyolefin	CO-034
Polyolefinbeschickungsrate (lbs/h)	53 (24 kg/h)
Monomer (Gew.-% : Lösungsmittel)	VIMA (50% in Wasser)
Monomerbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Monomer)	0,99 (0,45 kg/h)
Initiator (Gew.-% : Lösungsmittel)	DTBP (20% in P160N)
Initiatorbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Initiator)	0,082; 0,076 (0,037, 0,035 kg/h)
Schneckendrehzahl (U/min)	136
Temperaturprofil (°C)	185, 173, 210, 206, 221
Monomer auf Pfröpfpolymer (%)	1,5
ADT	16

Beispiel 12

Polyolefin	CO-034
Polyolefinbeschickungsrate (lbs/h)	53 (24 kg/h)
Monomer (Gew.-% : Lösungsmittel)	VIMA (50% in Wasser)
Monomerbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Monomer)	0,65 (0,3 kg/h)
Initiator (Gew.-% : Lösungsmittel)	DTBP (10% in P160N)
Initiatorbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Initiator)	0,05; 0,049; 0,049 (0,023, 0,023, 0,023 kg/h)
Schneckendrehzahl (U/min)	140
Temperaturprofil (°C)	185, 162, 235, 231, 239
Monomer auf Pfröpfpolymer (%)	1,58
ADT	16

Beispiel 13

Polyolefin	XLL-10
Polyolefinbeschickungsrate (lbs/h)	43 (20 kg/h)
Monomer (Gew.-% : Lösungsmittel)	VIMA (50% in Wasser)
Monomerbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Monomer)	0,76 (0,35 kg/h)
Initiator (Gew.-% : Lösungsmittel)	DTBP (20% in P160N)
Initiatorbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Initiator)	0,15; 0,15 (0,068, 0,068 kg/h)
Schneckendrehzahl (U/min)	136
Temperaturprofil (°C)	205, 162, 181, 198, 210
Monomer auf Pfröpfpolymer (%)	0,81
ADT	8

Beispiel 14

Polyolefin	XLL-10
Polyolefinbeschickungsrate (lbs/h)	68 (24 kg/h)
Monomer (Gew.-% : Lösungsmittel)	VIMA (50% in Wasser)
Monomerbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Monomer)	1,53 (0,7 kg/h)
Initiator (Gew.-% : Lösungsmittel)	DTBP (20% in P160N)
Initiatorbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Initiator)	0,2; 0,2 (0,091, 0,091 kg/h)
Schneckendrehzahl (U/min)	276

Temperaturprofil (°C)	205, 161, 191, 210, 229
Monomer auf Pfröpfpolymer (%)	1,35
ADT	8

Beispiel 15

Polyolefin	XLL-10
Polyolefinbeschickungsrate (lbs/h)	73 (33 kg/h)
Monomer (Gew.-% : Lösungsmittel)	VIMA (50% in Wasser)
Monomerbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Monomer)	1,5 (0,68 kg/h)
Initiator (Gew.-% : Lösungsmittel)	DTBP (20% in P160N)
Initiatorbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Initiator)	0,34; 0,27 (0,15, 0,12 kg/h)
Schneckendrehzahl (U/min)	274
Temperaturprofil (°C)	205, 156, 192, 212, 230
Monomer auf Pfröpfpolymer (%)	1,48
ADT	8

Beispiel 16

Polyolefin	CO-034
Polyolefinbeschickungsrate (lbs/h)	48 (22 kg/h)
Monomer (Gew.-% : Lösungsmittel)	VIMA (50% in Wasser)
Monomerbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Monomer)	0,58 (0,26 kg/h)
Initiator (Gew.-% : Lösungsmittel)	DTBP (20% in P160N)
Initiatorbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Initiator)	0,048; 0,042; 0,046 (0,022, 0,019, 0,021 kg/h)
Schneckendrehzahl (U/min)	137
Temperaturprofil (°C)	185, 200, 244, 218, 247
Monomer auf Pfröpfpolymer (%)	1,52
ADT	16

Beispiel 17

Polyolefin	CO-034
Polyolefinbeschickungsrate (lbs/h)	70 (32 kg/h)
Monomer (Gew.-% : Lösungsmittel)	VIMA (50% in Wasser)
Monomerbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Monomer)	0,75 (0,34 kg/h)
Initiator (Gew.-% : Lösungsmittel)	DTBP (20% in P160N)
Initiatorbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Initiator)	0,19 (0,086 kg/h)
Schneckendrehzahl (U/min)	180
Temperaturprofil (°C)	185, 177, 211, 229, 229
Monomer auf Pfröpfpolymer (%)	0,82
ADT	8

Beispiel 18

Polyolefin	XLM-12
Polyolefinbeschickungsrate (lbs/h)	61 (28 kg/h)
Monomer (Gew.-% : Lösungsmittel)	VIMA (50% in Wasser)
Monomerbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Monomer)	0,74 (0,34 kg/h)
Initiator (Gew.-% : Lösungsmittel)	DTBP (20% in P160N)
Initiatorbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Initiator)	0,15; 0,15 (0,068, 0,068 kg/h)
Schneckendrehzahl (U/min)	138
Temperaturprofil (°C)	205, 172, 204, 203, 222
Monomer auf Pfröpfpolymer (%)	1,13
ADT	8

Beispiel 19

Polyolefin	XLM-12
Polyolefinbeschickungsrate (lbs/h)	63 (29 kg/h)
Monomer (Gew.-% : Lösungsmittel)	VIMA (50% in Wasser)
Monomerbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Monomer)	1,26 (0,57 kg/h)
Initiator (Gew.-% : Lösungsmittel)	DTBP (20% in P160N)
Initiatorbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Initiator)	0,25; 0,26 (0,11, 0,12 kg/h)
Schneckendrehzahl (U/min)	225
Temperaturprofil (°C)	205, 190, 221, 212, 233
Monomer auf Pfröpfpolymer (%)	1,33
ADT	8

Beispiel 20

Polyolefin	XLM-12
Polyolefinbeschickungsrate (lbs/h)	154 (70 kg/h)
Monomer (Gew.-% : Lösungsmittel)	VIMA (50% in Wasser)
Monomerbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Monomer)	2,13 (0,97 kg/h)
Initiator (Gew.-% : Lösungsmittel)	DTBP (20% in P160N)
Initiatorbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Initiator)	0,26; 0,29 (0,12, 0,13 kg/h)
Schneckendrehzahl (U/min)	222
Temperaturprofil (°C)	205, 182, 212, 223, 245
Monomer auf Pfröpfpolymer (%)	0,95
ADT	8

Beispiel 21

Polyolefin	CO-043
Polyolefinbeschickungsrate (lbs/h)	136 (62 kg/h)
Monomer (Gew.-% : Lösungsmittel)	VIMA (50% in Wasser)
Monomerbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Monomer)	1,5 (0,68 kg/h)
Initiator (Gew.-% : Lösungsmittel)	DTBP (20% in P160N)
Initiatorbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Initiator)	0,25 (0,11 kg/h)
Schneckendrehzahl (U/min)	199
Temperaturprofil (°C)	185, 204, 223, 231, 245
Monomer auf Pfropfpolymer (%)	0,89
ADT	16

Beispiel 22

Polyolefin	CO-043
Polyolefinbeschickungsrate (lbs/h)	145 (66 kg/h)
Monomer (Gew.-% : Lösungsmittel)	VIMA (50% in Wasser)
Monomerbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Monomer)	2,53 (1,15 kg/h)
Initiator (Gew.-% : Lösungsmittel)	DTBP (20% in Naphtha)
Initiatorbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Initiator)	0,5 (0,23 kg/h)
Schneckendrehzahl (U/min)	280
Temperaturprofil (°C)	185, 210, 236, 239, 261
Monomer auf Pfropfpolymer (%)	1,37
ADT	16

Beispiel 23

Polyolefin	CO-043
Polyolefinbeschickungsrate (lbs/h)	173 (79 kg/h)
Monomer (Gew.-% : Lösungsmittel)	VIMA (50% in Wasser)
Monomerbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Monomer)	2,5 (1,14 kg/h)
Initiator (Gew.-% : Lösungsmittel)	DTBP (20% in Naphtha)
Initiatorbeschickungsrate (wirkliche lbs/h Initiator)	0,77 (0,35 kg/h)
Schneckendrehzahl (U/min)	253
Temperaturprofil (°C)	185, 206, 229, 237, 256
Monomer auf Pfropfpolymer (%)	1,08
ADT	16

[0099] Während wir eine Vielzahl an Ausführungsformen dieser Erfindung beschrieben haben, können die Auswahl und die Verhältnisse von Inhaltsstoffen, Verfahrensbedingungen und anderen Faktoren verändert werden, um andere Ausführungsformen bereitzustellen, die nicht von den hierin offenbarten Grundlehren abweichen. Modifikationen und Verbesserungen können mit den Ausführungsformen, die speziell in dieser Anmeldung offenbart wurden, gemacht werden, aber diese Modifikationen und Verbesserungen liegen innerhalb des Umfangs der Erfindung, der in den folgenden Ansprüchen dargestellt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Pfropfcopolymers, umfassend die Schritte:

- (a) Bereitstellen (i) eines Ethylen/Propylen(EP)-Copolymers oder anderen pfropfbaren Polymers,
- (b) Bereitstellen (ii) eines ethylenisch ungesättigten Schwefel-, Stickstoff- und/oder Sauerstoff-enthaltenden Monomers, und (iii) einer Menge eines Initiators, die ausreichend ist, das Monomer und EP-Copolymer oder

anderes pfropfbares Polymer zu pfropfen;

(c) Einbringen des EP-Copolymers oder anderen pfropfbaren Polymers in einen Extruder;

(d) Einbringen des Monomers in den Extruder als ein Gemisch mit einem polaren Lösungsmittel, so daß die Konzentration von Monomer in dem Gemisch 5 bis 95 Gew.-% beträgt,

(e) Einbringen des Initiators in den Extruder, und

(f) Umsetzen des EP-Copolymers oder anderen pfropfbaren Polymers, Monomers und Initiators durch Betreiben des Extruders, wodurch das Pfropfcopolymer gebildet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Initiator in den Extruder in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels eingebracht wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, wobei das Monomer in den Extruder in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels eingebracht wird und der Initiator in den Extruder in Gegenwart eines nicht-polaren Lösungsmittels eingebracht wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Reaktanten in (b) in den Extruder zur gleichen Zeit eingebracht werden.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das polare Lösungsmittel ausgewählt ist aus: Wasser, Alkoholen, Estern, Aldehyden und Ketonen.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das polare Lösungsmittel Wasser ist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Monomer als ein Gemisch mit dem Lösungsmittel, umfassend 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 85 Gew.-%, stärker bevorzugt 30 bis 75 Gew.-%, noch stärker bevorzugt 40 bis 65 Gew.-% und am stärksten bevorzugt 45 bis 60 Gew.-% Monomer in dem Lösungsmittel, zugegeben wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Initiator als ein Gemisch mit dem Lösungsmittel, umfassend 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, stärker bevorzugt 15 bis 85 Gew.-%, noch stärker bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, noch stärker bevorzugt 25 bis 75 Gew.-%, noch stärker bevorzugt 30 bis 65 Gew.-%, und am stärksten bevorzugt 35 bis 55 Gew.-% Initiator in dem Lösungsmittel, zugegeben wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Monomer bei einer Beschickungsrate eingebracht wird, bei der der Bereich von Monomer zu 100 Teilen des Polymers: 0,005 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, vorzugsweise 0,01 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, vorzugsweise 0,03 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, vorzugsweise 0,05 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, vorzugsweise 0,07 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, stärker bevorzugt 0,09 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, stärker bevorzugt 0,1 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, stärker bevorzugt 0,3 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, noch stärker bevorzugt 0,4 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, und am stärksten bevorzugt 0,4 bis 6 zu 100 Teilen Polymer beträgt.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Initiator bei einer Beschickungsrate eingebracht wird, bei der der Bereich an Initiator pro 100 Teile Polymer: 0,0008 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, vorzugsweise 0,001 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, vorzugsweise 0,003 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, vorzugsweise 0,005 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, vorzugsweise 0,008 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, stärker bevorzugt 0,01 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, stärker bevorzugt 0,02 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, noch stärker bevorzugt 0,04 bis 10 zu 100 Teilen Polymer, und am stärksten bevorzugt 0,07 bis 4 zu 100 Teilen Polymer beträgt.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Monomer N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-pyrrolidinon, C-Vinylimidazol, N-Allylimidazol, 1-Vinylpyrrolidinon, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, N-Methyl-N-vinylacetamid, Diallylformamid, N-Methyl-N-allylformamid, N-Ethyl-N-allylformamid, N-Cyclohexyl-N-allylformamid, 4-Methyl-5-vinylthiazol, N-Allyldiisooctylphenothiazin, 2-Methyl-1-vinylimidazol, 3-Methyl-1-vinylpyrazol, N-Vinylpurin, N-Vinylpiperazine, N-Vinylsuccinimid, Vinylpiperidine, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Acrylsäure oder Vinylmorpholine oder Kombinationen davon umfaßt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Monomer N-Vinylimidazol umfaßt.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Initiator Di-t-butylperoxid, Dicumylperoxid, t-Butyl-cumylperoxid, t-Butylperbenzoat, t-Amylperbenzoat, t-Butylperoxyacetat, t-Butylperoxybenzo-

at, Benzoylperoxid, Di-*t*-butylperoxyphthalat, 2,5-Dimethyl-2,5-di(*t*-butylperoxy)hexan, 2,5-Dimethyl-2,5-di(*t*-butylperoxy)hexin, Butannitril, 2-Methyl,2,23-azobis, Propannitril,2-methyl,2,23-azobis, 2,23-Azobis(2,4-dimethylpentannitril), 1,13-Azobis(cyclohexancarbonitril), Azoisobutyronitril (AIBN), Wasserstoffperoxid, 2,5-Dihydroperoxy-2,5-dimethylhexan, Cumenhydroperoxid, *t*-Butylhydroperoxid, *t*-Amylhydroperoxid oder Kombinationen davon umfaßt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei der Initiator Di-*tert*-butylperoxid umfaßt.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das polare Lösungsmittel Wasser ist.

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das pfpfbbare Polymer ein amorphes oder kristallines, teilweise hydriertes oder hydriertes Polymer von Ethylen, Propylen, Isopren, Styrol, Butadien und/oder anderem Olefin, wie Buten, Hexan, Hexadien und Octen; oder ein Copolymer oder Terpolymer von Ethylen, Propylen, Isopren und/oder anderem Olefin, wie Buten, Hexan und Octen, umfaßt.

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das pfpfbbare Polymer Ethylen/Propylen-Copolymer, lineares oder Sternpolyisopren, Polyisobutylen oder Ethylen/Propylen/Dien-Monomer ist.

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Pfpfbcopolymer als ein Dispergiermittel-Viskositätsindexverbesserer in einem Schmieröl nützlich ist.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei das Pfpfbcopolymer ein Dispergiermittel-Viskositätsindexverbesserer mit einem Asphalt-Dispergierfähigkeitstestwert von mindestens 2, vorzugsweise mindestens 4, stärker bevorzugt mindestens 8 und am stärksten bevorzugt etwa 16 ist.

20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei 5 bis 90 Mol, vorzugsweise 5 bis 65 Mol, stärker bevorzugt 5 bis 45 Mol, noch stärker bevorzugt 5 bis 30 Mol, noch stärker bevorzugt 6 bis 30 Mol, noch stärker bevorzugt 8 bis 30 Mol, noch stärker bevorzugt 8 bis 20 Mol, noch stärker bevorzugt 10 bis 20 Mol und am stärksten bevorzugt 13 bis 20 Mol des Monomers pro Mol des Ausgangspolymers gepfpft werden.

21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Ausgangspolymer mindestens zwei unterschiedliche Typen an Polymer umfaßt.

22. Verfahren zur Herstellung eines Schmieröls, wobei das Verfahren die Schritte umfaßt:

- (a) Herstellen eines Pfpfbcopolymers, das als ein Dispergiermittel-Viskositätsindexverbesserer in einem Schmieröl nützlich ist, durch das Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
- (b) Bereitstellen eines Schmiergrundöls, und
- (c) Mischen des Pfpfbcopolymers in dem Grundöl.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, wobei das Produkt in der Form von Pellets, Krümeln oder Ballen vorliegt oder in Lösung vorliegt.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, wobei das Produkt verbesserte Dichtungskompatibilität aufweist, gemessen hinsichtlich der Veränderung der Zugfestigkeit oder Dehnung des Dichtungsmaterials.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

