



폴리알파올레핀계 합성 윤활유

Linear Alpha Olefin Oligomers: Poly α -olefin (PAO)

(上)

한국과학기술연구원 기전연구부
최 주 환

I. 폴리알파올레핀 화학

1. 정의

합성 윤활기유로서 정상적으로 사용되는 “선형 알파 올레핀 올리고머(linear alpha olefin oligomers)”란 decene-1 올리고머의 수소화된 혼합물이다. 이들 올리고머들은 매우 적은양의 hexamer와 가능한 heptamer를 포함하는 trimer, tetramer 그리고 pentamer의 혼합물로 구성되어 있다. 역시 매우 적은양(2wt% 이하)의 dimer가 보편적으로 이속에 존재한다. octene-1은 출발 monomer로서 더 적은 양으로 역시 사용된다.

2. 원료물질

윤활기유를 위한 올리고머 제조를 위해 사용되는 주된 원료물질은 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2$ decene-1 그리고 더 적은 양이긴 하나 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}_2$ octene-1이다. 이들 monomer들은 확연한 올레핀 냄새를 띠는 투명한 액체이다. 이들의 어는점은 -60°C 이하이며, 끓는점은 115°C 이상이다. 이들 알파 올레핀들의 성질들

은 표1에 나타나 있다.

10개 이상의 탄소원자를 갖는 올레핀은 높은 점도를 갖는 올리고머를 만들어 내며; 그러한 올리고머는 더높은 연료 소비와 더 나쁜 저온 시동성을 유발하기 때문에 엔진에서의 윤활제 사용을 위해 적절치 못하다. 8개 이하의 탄소원자를 갖는 올레핀은 엔진과 다른 기계의 가동에서 요구되는 온도에서 높은 휘발성을 갖는 올리고머를 형성한다; 높은 휘발성은 가동조건 아래에서 여분의 과량의 윤활제 소모를 초래한다. 그러나 높은 점도와 낮은 점도 액체가 매우 적절하고 알맞은 응용분야가 있다. 이들 응용 분야로서는 기어 오일, 유압작동유 그리고 전기절연유를 포함한다.

decene-1과 octene-1은 에틸렌의 올리고머화에 의해 상업적으로 만들어 지며 여기서 짝수개의 탄소원자를 갖는 올리고머들이 생성된다. Chevron Chem.사는 알파 올레핀 공정에 파라핀 왁스 분해 공정을 채택하고 있으며 합성 윤활기유로의 올리고머화를 위한 원료물질로서 사용될 수 있는 C_8 - C_9 유분을 decene-1 유분과 동시에 판매한다.

3. 올리고머화 반응 : 올리고머화 반응열

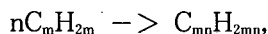
Table 1 PROPERTIES OF LINEAR ALPHA OLEFINS

	Octene-1* (C ₈ H ₁₆ ; 112.216mol wt)		Decene-1* (C ₁₀ H ₂₀ ; 140.170mol wt)		C ₈ -C ₉ Fraction†	
	Typical Value	Sales Specification	Typical Value	Sales Specification	Typical Value	Sales Specification
Specific gravity, 60°/60°F	0.719	—	0.745	—	0.738	—
Flash point, °F	<60(T-M)	—	120(T-M)	—	<60(TOC)	—
Color, Saybolt	+30	Not darker than +30	+30	Not darker than +30	19	12min
Appearance, 70°-80°F	Passes	Clear and free of visible impurities	Passes	Clear and free of visible impurities	Clear and bright; free of sediment	Clear and bright; free of sediment
Analysis, wt%						
Water content	0.01	0.02max	0.01	0.02max	—	—
n-Alpha olefins	96.1	95.5min	95.2	94.6min	88.2	80min
Monoolefins	98.6	98.5min	98.6	98.5min	—	—
Saturates	1.4	1.5max	1.4	1.5max	2.3	3max
C ₈	99.7	99min	—	—	49.9	46-54
C ₉	—	—	—	—	45.9	45-52
C ₁₀	—	—	99.4	98min	—	—
Distillation						
5% condensed at °C	118	—	164	—	125	—
95% condensed at °C	128	—	175	—	148	—

*Source : 429329(Gulf).

†Source : 429334(Chevron).

올리고머화나 많은 monomer들 만을 포함하는 고분자의 형성은 올레핀 monomer의 이중결합에서 일어나며 하나의 이중결합을 포함하는 고분자를 생성하게 된다. 일반적인 올리고머화 반응은 다음과 같다.



여기서 n= 선형 알파 올레핀(LAO)의 몰수
m=LAO에 있는 탄소원자들의 수= LAO에 있는 수소원자들의 수의 절반

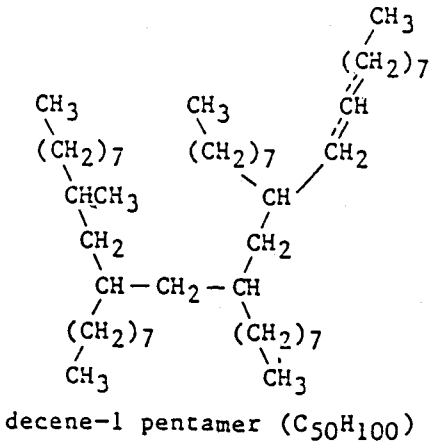
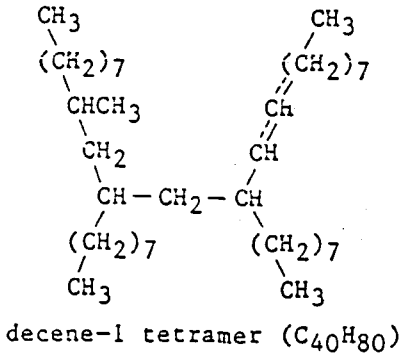
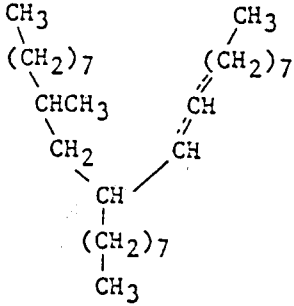
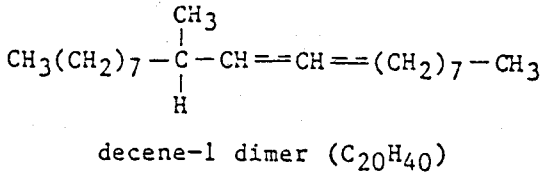
예를들면, decene-1은 촉매 존재하에서 dimer에서 heptamer 범위의 불포화 올리고머의 혼합물을 형성하기 위해 올리고머화 한다. di-

mer에서 pentamer까지의 가능한 구조식을 아래에 나타내었다.

decene-1의 올리고머화 반응열은 다음과 같다:

$$\begin{aligned} \Delta H_R^0 &= (a-1)/(a)X(-26.81) \text{ kg-cal/gm-mol} \\ &\text{decene-1} \\ &= (a-1)/(a)X(-344.3) \text{ Btu/lb decene-1} \\ &(25^\circ\text{C}; \text{액체 decene-1}; \text{액체 올리고머}; \text{발열반응}) \end{aligned}$$

여기서 -26.81과 -344.3은 decene-1의 올리고머화 반응열에 대한 값이며, a=올리고머화 정도(trimer에 대해서는 3, tetramer는 4,

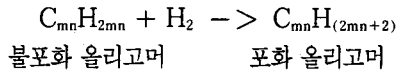


pentamer는 5, hexamer는 6이다.)

decene-1의 올리고머화 반응열은 문헌에 표시되어 있지 않다. 그러므로 올리고머화 반응열은 decene-1의 고분자화 반응열로부터 추정할 수 있다. 용융열에 의해서 보정되어진다. monomer 1몰당 선형 알파 올레핀의 고분자화 반응열은 대략적으로 같다. 올리고머 각 1몰당 하나의 불포화 이중결합을 가지므로 a-1/a 보정인자에 의해서 고분자와 반응열을 보정할 필요가 있다. 촉매는 반응을 수행키 위해 사용되어야 한다. 전형적인 촉매로서는 BF₃, AlCl₃, AlRAlCl₂ 그리고 Ziegler 촉매들이다. 반응은 한개 혹은 더 많은 여러개의 촉매들이 사용된다.

4. 수소화 반응 : 수소화 반응열

불포화 올리고머들의 수소화 반응은 그들의 열안정도를 향상시키기 위해 필요하며 그들을 산화, 분해로부터 보호하기 위해 필요하다. 수소화 반응은 다음과 같이 표현된다.



수소화 반응열은 다음과 같다.

$$\Delta H_R^0 = -29.7 \text{ kg-cal/gm-mole H}_2$$

$$= -26.520 \text{ Btu/lb H}_2$$

(25°C ; 액체 불포화 올리고머, 액체 포화 올리고머, 수소가스, 발열반응)

위의 값은 물 수소화 반응열이 어떤 올레핀이 파라핀으로 수소화되는데 필요한 열량과 같다.

수소화 반응 촉매는 반응을 수행하도록 요구된다. 이들 촉매들은 charcoal 위에 지지된 팔라듐과 charcoal에 지지된 니켈, 구리 chromite, 알루미나에 지지된 구리 그리고 팔라듐을 포함하고 있다.

하나의 독특한 수소화공정이 있는데 이 공정에서는 높은 가동온도에서 개선된 높은 점도지수와 낮은 휘발성을 제공키 위하여 올리고머 분자의 구조적 재배열을 초래케 한다. 개선사항을

약 25% 이상의 증가된 메틸과 에틸 가지화로부터 초래된다. 수소화된 선형 알파 올레핀 올리고머들의 높게 가지화된 축퇴된 구조는 매우 훌륭한 저온성질을 갖고 높은 열적 분해온도를 갖는 매우 안정한 분자들로 된다.

5. 물리적인 성질들

물리적 성질에 있어서의 아래의 자료들은 주로 Gulf R & D사로부터 얻어진 특허[1-3]에 기초한다. 98.9°C(210°F)에서의 동점도는 특징적인 윤활기유에 가장 보편적으로 사용되어진다. 98.9°C(210°F)에서의 점도가 5-7cSt인 전형적인 올리고머 기유에 대해서 일반적으로 분석은 다음 기준선을 만족한다.

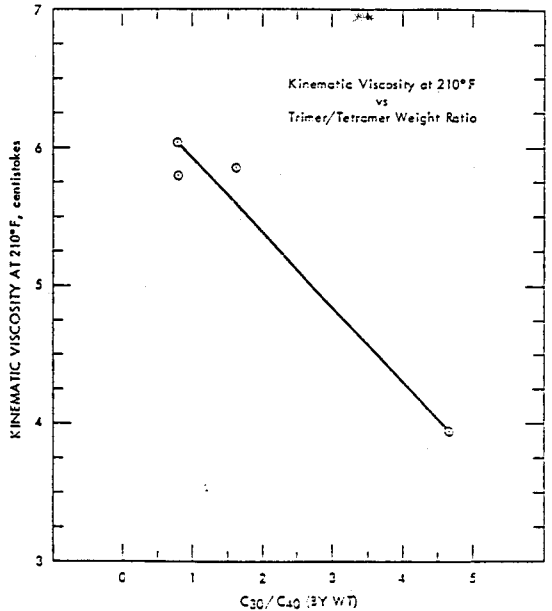
- dimer < 2wt %
- trimer/tetramer wt. ratio < 1
- pentamer < 15 wt %

1보다도 더높은 trimer/tetramer 비는 더 낮은 점도를 준다. 그리고 이것은 엔진오일보다도 유압작동유를 위한 기유로서 보다 더 적절하다. 윤활기유를 위한 전형적인 trimer/tetramer 비는 0.80이다. 이 비율이 더 낮아질때 점도는 증가한다. 두개의 Gulf사의 특허[1, 2]에서 설명된 것처럼 98.9°C(210°F)에서의 동점도는 역으로 decene-1 전환에 의해 조절되어질 수 있는 Trimer/tetramer 무게비에 의존한다. 4 cSt로부터 6 cSt 범위를 포함하는 4개의 점들에 대한 98.9°C(210°F)에서의 동점도 vs. C₃₀/C₄₀ 무게비는 아래에 제시하였으며 그림 1에 나타내었다.

C ₃₀ /C ₄₀ 무게 비	동점도 210°F(98.9°C), cSt
0.79	6.03
0.80	5.79
1.62	5.85
4.65	3.94

decene-1의 올리고머화로부터 생성된 제품은 dimer, trimer, tetramer 그리고 pentamer의

Figure 1
LINEAR ALPHA OLEFIN OLIGOMERS
VISCOSITY/OLIGOMER COMPOSITION RELATIONSHIPS



혼합물이며; 매우 적은 양의 더높은 올리고머들이 가끔 존재한다. dimer는 휘발성을 증가시키고 제품 혼합물의 인화점을 낮출때 일반적으로 제거된다. 그러므로 합성윤활제로서 사용하기 위한 올리고머 제품은 필수적으로 trimer, tetramer 그리고 pentamer의 혼합물이다. 다른 점도 규격들을 맞추기 위해 이들 3가지 올리고머들의 상대적인 비율은 변화시켜야만 한다. pentamer의 양은 보편적으로 약 15% 이하이며 일반적으로 tetramer의 양과 비슷하게 증가하거나 감소한다. 그러므로 tetramer에 대한 trimer의 비율은 점도규격의 지시계로서 사용되어진다. 이 비율은 올리고머화 조건에 의해 조절될 수 있다. 이 사항은 다음항의 관련 특허검토난에서 논의될 것이다. 수소화 처리된 선형 알파 올레핀 올리고머로부터의 합성 윤활기유의 성질들은 표2에 정리하여 나타내었다. 미국 Emery(Ethyl)사에서 생산 시판하고 있는 폴리알파올레핀계 합성 윤활기유의 각 점도별 등급들에 대한 물리적 성질은 표3에 나타내었다.

Table 2 PROPERTIES OF HYDROGENATED LINEAR ALPILA OLEFIN
 OLIGOMER SYNTHETIC LUBRICANT BASE STOCKS
 Ref : (Gulf Oil Chemicals Co.)

Property	Test Method	4 cSt Grade	6 cSt Grade
Viscosity, cs	ASTM D445		
-65°F		12,680	62,300
-40°F		2,371	8,176
0°F		325	877
100°F		18.12	34.07
210°F		3.95	6.00
400°F		1.11	1.46
Viscosity index	ASTM D2270	126	134
Viscosity stability, 72 hr at -40°F			
% change		0.34 ^a	0.27 ^a
Viscosity, sonic shear stability	Gulf 989		
100°F, % change		-0.11 ^a	-0.18 ^a
210°F, % change		0	0.33 ^a
Viscosity, injector shear stability	DIN 52 382		
100°F, % change		2.23	1.31
210°F, % change		1.39	1.00
Pour point, °F	ASTM D97	-110	-90
Cloud point, °F,	ASTM D2500	-110	-90
Odor	Gulf 519	Marketable	Marketable
		(essentially odor free)	
Appearance, 24 hr, 50°F	Gulf 498	Bright	Bright
Density, 60°F, g/ml	ASTM D941	0.8173	0.8272
Specific gravity, 68°/68°	GRM 112	0.8162	0.8263
Gravity, API	ASTM D287	41.7	39.5
Flash point, °F	ASTM D92	430	470
Fire point, °F	ASTM D92	475	520
Smoke point, mm	ASTM D1322	b	b
Autoignition temperature, °F (spontaneous ignition)	ASTM D2155	720	710
Initial decomposition temp., °F	ASTM D2879	610	620
Coefficient of thermal expansion at 55°F		4.5×10^{-4}	4.2×10^{-4}
Thermal conductivity at 300°F	ASTM D2717	0.0737	0.0745
Btu/hr (ft) ² (°F/ft)			
Specific heat	ASTM D2766		
0°F		0.510*	0.552*
50°F		0.529*	0.556*
75°F		0.539*	0.557*
100°F		0.549	0.559
150°F		0.569	0.563
200°F		0.588	0.566
250°F		0.608	0.570
300°F		0.628	0.574

Property	Test Method	4 cSt Grade		6 cSt Grade	
Evaporation loss, N ₂ atmosphere, wt%	ASTM D972				
22 hrs, at 300°F, 760mm Hg		3.0		—	
6.5 hrs at 400°F, 760 mm Hg		12.0		5.5	
Vapor pressure, 100°F, psig	GM 25:1	0.3c		0.3c	
Distillation, atmospheric, 760 mm Hg, °F	ASTM D447				
Initial boiling point		288		309	
5%		575		483	
10%		619		571	
20%		644		629	
30%		654d		654d	
40%		664		664	
50%		677		667	
60%		700		670	
70%		709		675	
80%		713e		681	
90%		—		683e	
Distillation, vacuum, 1mm Hg, °F	ASTM D1160				
5%		382	758	409	791
10%		435	823	420	805
20%		458	851	427	813
30%		462	856	440	829
40%		467	862	474	870
50%		470	865	510	913
60%		473	869	523	929
70%		482	880	535	943
80%		500	901	560	972
90%		552	963	600	1019
95%		572	986	620	1042
End		590	1007	660	1087
Corrosiveness and oxidation stability	GMC				
168 hr at 300°F					
Viscosity increase, 100°F		6.35		6.72	
Total acid number increase, mg KOH/g		0.35		0.42	
Total sludge formed, mg/100ml		1.2		5.0	
Copper rod weight loss, mg/cm		0.22		0.09	
Copper rod appearance		Lt. stain		Lt. stain	
Steel rod weight loss, mg/cm ²		0.05		-0.66	
Steel rod laquer deposit		0		0	
Steel rod appearance	Lt. stain		Lt. stain		

Property	Test Method	4 cSt Grade	6 cSt Grade
Hydrolytic stability, 96 hrs at 200°F	FTM 79 1b Meth. 3457.1		
<u>Corrosion:</u>			
1. Change in weight or copper specimen, mg/sq		-0.04	-0.03
2. Appearance of copper		Dark tarnish 3B	Slight tarnish 1B
<u>Resistance to hydrolysis:</u>			
1. Viscosity at 100°F, cs			
a. Before test		18.14	34.06
b. After test		18.12	34.02
c. Change, %		-0.1	-0.1
2. Neutralization No., mg KOH/gram			
a. Water layer as total acidity		1.79	0.62
b. Organic layer			
Before test		0.005	0.004
After test		0.018	0.019
Change		+0.013	+0.015
3. Saponification No. of oil layer			
a. Before test		0.40	0.33
b. After test		0.36	1.70
c. Change		-0.04	+1.37
4. Color			
a. Before test		L 0.5	L 0.5
b. After test		L 0.5	L 0.5
5. Insoluble matter in oil layer			
a. After test		0.0	0.0
Humidity cabinet, 24 hr at 120°F	ASTM D1748		
98% relative humidity		Fail	Fail
Water emulsion	MIL-C-4339		
Froth, 15 min, ml(H ₂ O emulsion)		0	0
Separated oil, 24 hr, vol%(H ₂ O emulsion)		0	0
Separated oil, 72 hr, vol%(H ₂ O emulsion)		0	0
Foam test	ASTM D892		
Foam tendency, 5 min blowing		5	10
Sequence, 1		5	10
Sequence, 2		5	10

Property	Test Method	4 cSt Grade	6 cSt Grade
Foam stability, 10 min settling	ASTM D2273		
Sequence, 1		0	0
Sequence, 2		0	0
Sequence, 3		0	0
Sedimentation, vol%		0.001	0.001
Particulate matter	ARP 598, ECH, GE & W		
mg/100ml		0.2g	0.4g
no./100ml of size range microns			
1-5		225,000	561,000
5-20		23,750	15,800
10-25		500	530
25-50		100	30
50-100		12	7
100-150		0	0
Effects on rubber seals at 200°F	FTM 79 1b		
	Meth. 3604(mod)		
Butyl rubber, % swell		225.49	180.43
Neoprene, % shrinkage		-13.32	-11.09
Silicone rubber, % swell		17.03	10.59
Buna N, % shrinkage		-3.05	-3.41
Power factor, 60 Hz	ASTM D924		
77°F		0.003	0.002
212°F		0.007	0.020
DC resistivity, 77°F, ohm-cm	ASTM D1169	2,120 × 10 ¹²	1,700 × 10 ¹²
Gassing tendency, 10M v, 149°F	ASTM D2300		
ml/min	Part B	14.17	28.35
Dielectric constant, 77°F	ASTM D150 & D924		
60Hz		2.10	2.11
1000Hz		2.10	2.11

*Indicates value determined by extrapolation.

- a) Result is within precision of test method.
- b) Indeterminable because combustion could not be sustained.
- c) Result is below lower limit of test method.
- d) Smoking initiated.
- e) Cracking of material occurred.
- f) Temperature adjusted to 760 mm Hg.
- g) Unfiltered material; inspected "as is" from storage.

Table 3 Typical Properties of Emery PAO Basestocks

Properties and Test Methods	Emery 3002 2cSt. PAO	Emery 3004 4cSt. PAO	Emery 3006 6cSt. PAO	Emery 3008 8cSt. PAO	Emery 3010 10cSt. PAO
Viscosity, cSt ASTM D-445					
100°C	1.70	3.86	5.88	7.90	9.78
40°C	5.10	16.75	31.22	46.90	65.70
0°C	19.6	94.5	214.0	438.5	657.0
-40°C	248	2,470	8,400	21,600	40,100
Viscosity Index ASTM D-2270	122	125	135	139	131
Bromine number ASTM D-1158	0.1	0.05	0.05	0.05	0.1
Water content, ppm ASTM D-1744	25	25	25	25	25
Pour point, °C ASTM D-97	-69	-72	-66	-60	-54
Flash point, °C ASTM D-92	160	222	240	268	268
Fire point, °C ASTM D-92	174	248	268	290	298
Color, % trans. @ 440 nm Emery 106.01	99	99	99	99	94
Total acid number ASTM D-974	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Iron content, ppm Atomic Absorp.	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Specific gravity 15.6/15.6°C ASTM D-1298	0.790	0.819	0.828	0.830	0.836
Density, lbs./gal., 60°F	6.65	6.82	6.88	6.91	6.96

II. 관련 특허의 검토

윤활기유로서 사용하기 위한 수소화 처리된 선형 알파 올레핀 올리고머를 생산기 위한 기술은 다음호에서 기술할 neopolyol과 dibasic acid esters를 생산기 위한 기술과 비교할 때 극히 최근의 개발이다. 관련 특허들의 대부분은 그 주된 개발 노력들이 올리고머화를 위한 최적 촉매 시스템을 결정기 위해 집중되었다. 불포화 올리고머의 수소화는 한가지 내용을 제외하면 고전적인 batch 기술을 채용하여 수행되어졌다.

이와같은 시험결과들에서 수소화된 올리고머들은 요구되는 온도, 점도 그리고 인화점 성질들을 가진다는 것이 밝혀졌다.

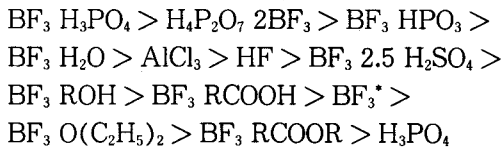
수소화 기술에서의 예외적인 것은 Gulf사의 미국특허[1]이다. 이 특허에서는 최적의 물리적 성질들을 위한 분자구조를 달성기 위한 연속적 흐름공정(continuous trickle process)의 사용

을 보여주고 있다.

미국에서의 주된 생산공정은 출발원료인 선형 알파올레핀으로서 decene-1을 사용하고 BF₃ (boron trifluoride) 촉매 시스템에 의해 촉매작용되는 올리고머화를 주로하고 있다. BF₃의 사용은 윤활기유 생산자인 Gulf Oil사와 Mobil Oil사 그리고 현재 알파 올레핀 제조사인 Ethyl사에서 채택하고 있다. 이들 3개회사들의 특허들을 아래에서 논의하겠다.

BF₃는 Lewis 산이며 전자받게이다. 그러므로 올리고머화 반응을 촉매화 하기위해 전자주게로서 역할을 하는 보조촉매(혹은 촉진제)가 요구된다. 보조촉매는 BF₃와 착물이라고 불리우는 전위화합물을 형성한다. 이것의 상세한 구체적인 사항은 Booth & Martin의 "Boron Trifluoride and its Derivatives"에 잘 나타나 있다. BF₃ 촉매는 반응시간의 지체됨에 있어서 다른

올리고머화 촉매들보다 우월하며 보편적으로 다른 고분자량의 부산물이 생성되지 않는다. 또 다른 장점은 정상적으로 고온이 요구되지 않는다는 것이다. Topchiev, Zavgorodnii 그리고 Paushkin의 “Boron Trifluoride & its Compounds as Catalyst in Organic Chemistry”에서는 20-100°C 사이의 온도에서 불포화 탄화수소들의 고분자화 반응을 위한 촉매들에 대하여서 아래와 같이 감소하는 활성도 순서로 정리될 수 있다.



고분자화 정도는 촉매들의 다른 활성도에 의해서 어느 정도 조절될 수 있다. BF_3 는 촉매를 형성키 위해 요구되는 양보다 과량으로 사용되어야 한다. 촉매 단독으로는 비 효과적이다. 만약 BF_3 촉매만 사용된다면 반응은 시작이 느리고 많은 양의 원하지 않는 dimer를 포함하는 올리고머화 생성물을 생성한다.

Gulf사의 특허[1-3]는 부산물 유분을 포함치 않는 원하는 올리고머들의 생산을 위해 연속공정을 기술한다. 어떠한 한가지 종류의 공정[2]은 그 공정과정에 두개 혹은 그 이상의 움직이는 반응기들에 근거하고 있다. decene-1은 촉매로서 BF_3 , n-butanol 촉매와 함께 예로 사용되었다. 젓개가 있는 두개의 반응기는 BF_3 압력하에 있다. 이러한 공정은 올리고머화 공정설계를 위한 기본 근거로서 사용되었다.

다른 공정에서는[4] 튜브 반응기가 두번째 올리고머화 단계를 위해 사용되었다. decene-1의 불포화 올리고머들의 수소화를 위한 독특한 trickle process가 공정설계중 수소화 부분을 위한 기초적이고 근본적인 사항으로서 사용되었다[1]. 이 공정에서는 불포화 올리고머들이 열과 압력하에서 kieselguhr 지지체 위에 니켈이 코팅된 촉매로써 충전된 column 아래로 흐른다. 이 특허에서는 이러한 특별한 수소화 반응공정이 높

은 가동온도에서 개선된 높은 점도지수와 낮은 증발량을 갖기 위한 올리고머 분자의 구조적 재배열을 초래케 한다라고 설명한다. 이러한 개선은 약 25% 이상의 증가된 메틸과 에틸 가지화로부터 결과된다.

Mobil Oil사의 특허[5-7]는 n-decanol, acetic acid, water, methanol 그리고 ethanol 각각과 BF_3 와의 착물을 촉매로서 이용하여 decene-1이나 선형 알파 올레핀 혼합물들의 올리고머의 제조를 기술하고 있다.

어떤 몇가지 경우에는 ester, methylbutyrate, ethyl butyrate 혹은 methyl valerate 등이 올리고머화를 조절키 위한 변형제로서 역시 사용되어졌다. 비록 공정이 유입하는 흐름 공정의 도입에 대하여 사용되었던 것과 같은 속도로 제품 흐름의 유출 회수에 의해 연속적 공정으로 만들어졌다 할지라도 batch 반응들이 사용되어졌다.

Ethyl사의 특허[8-9]는 BF_3 와 물이나 알코올과 같은 보조촉매를 사용한 decene-1과 같은 선형 알파 올레핀들의 batch 올리고머화를 기술하고 있다.

두개의 다른 미국회사들인 Bray Oil사와 Uniroyal Chem.사는 알루미늄 화합물에 기초한 촉매 시스템을 가지고 있으며 두 회사 모두 올리고머 윤활기유의 생산자들이다.

Bray Oil사 특허[10]는 decene-1의 batch 반응에 의한 매우 적절한 올리고머의 제조를 기술하고 있다. decene-1 대신 반응을 위해 octene-1의 사용은 같은 분자량을 갖지만 같은 범위의 끓는점에 더 낮은 점도지수를 갖는 올리고머를 생성한다고 밝혀졌다. 무수 AlCl_3 는 니트로 파라핀, 모노 니트로 메탄 그리고 TiCl_4 등으로 변형되어진다. dibutyl이나 tributyl tin chloride는 TiCl_4 대신 사용될 수 있다.

Uniroyal사는 Alkyl aluminum halide(ethylaluminum chloride, aluminum ethyl chloride와 같은)와 유기 할로젠 화합물(t-butyl chloride와 같은)로 구성된 용해 가능한 촉매들에 기초한 특허[11-14]를 보유하고 있다.

Stauffer Chem.사의 특허[15]는 neopolyol

ester와 선형 올레핀 올리고머들의 혼합물에 기초한 윤활제를 기술하고 있다. Chevron과 Mobil Oil사는 합성 윤활기유로서 그러한 혼합물들을 사용한 합성윤활유를 기술하고 있다 [16-17].

앞서의 개론적 부분에서 설명되어진 바와같이 "Mobil 1"은 약 70% 수소화된 decene-1 올리고머, 20% trimethylol propane triheptanoate 그리고 첨가제를 포함하는 합성윤활제이다.

미국 밖의 회사들에 대해서는 대부분의 특허들은 두회사, 일본의 Lion Fat & Oil사와 이탈리아의 Snamprogetti S.P.A.사에 집중되어왔다.

Lion Fat & Oil사의 특허[18-24]들에서는 다음과 같은 6가지 다른 촉매 시스템을 포함하는 여러가지 예들을 기술하고 있다. :

1. Ternary
Alkali metal hydride
Halide of boron or aluminum
Titanium halide
2. Quarternary
Ternary from 1, plus
Sodium or lithium
3. Ziegler
Titanium halide
Alkyl aluminum compound
4. Binary
Polyhydric alcohol
Aluminum halide
5. Quarternary
Aluminum chloride
Ketone having 4 or more carbon atoms
Olefin constituent
Ester, ether or alcohol
6. Five components
Quarternary from 5, plus
Aluminum powder

Snamprogetti 특허들은[25-27] 다음의 3가지 촉매 시스템을 나타내고 있다.

1. Binary
주기율표상의 Group IV에서 VIII까지의 전이금속 화합물
Aluminum compound of inorganic nature devoid of any metal-carbon bond and consisting of a polyiminic linear polymer
2. Ternary
Binary from above plus
Aluminum compound of the conventional Ziegler type with a metal-carbon link
3. $BF_3 \cdot H_2O$

Ⅲ. 생산공정 및 생산용량

1. 생산공정

폴리알파올레핀은 기본되는 탄화수소 원료물질인 에틸렌으로부터 유도된다. 먼저 독특한 독점적 기술에 의해 에틸렌은 짧은 사슬의 선형 알파올레핀으로 고분자화 된다. 그중 C10 decene-1과 같은 선택된 알파올레핀은 독특한 고분자화 공정에 의해 더 긴 사슬단위들이나 올리고머들로 변환된다. 폴리알파올레핀으로 알려진 안정하고 고순도의 이소파라핀 탄화수소는 올리고머의 수소화로부터 생산된다. 이 과정을 체계적으로 그림 2와 3 그리고 그 분자구조를 그림 4에 나타내었다. 생산공정과 관련한 반응조건, 세부적인 공정, 공정도 및 운용 그리고 시설 자본투자등에 관한 구체적인 내용은 본고의 성격상 여기서 밝힐 수 없음을 독자들께서는 양지하시고 만약 이에 대한 관심을 갖고 계시는 분들은 별도로 문의 주시기 바랍니다.

2. 생산용량

현재 전세계적으로 PAO 생산용량과 여러 주된 생산회사는 표 4에 요약하여 나타내었다.

