

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 150547 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 4717/78 (51) Int.Cl.4: C 10 M 145/14
// C 10 N 30/02
(22) Indleveringsdag: 24 okt 1978
(41) Alm. tilgængelig: 27 apr 1979
(44) Fremlagt: 23 mar 1987
(86) International ansøgning nr.: -
(30) Prioritet: 26 okt 1977 GB 44555/77

(71) Ansøger: *SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.; Carel van Bylandtlaan 30, Haag,
NL.

(72) Opfinder: Rudolf Josef Albrecht *Eckert; NL, Gerarda Jacoba *Klaver; NL.

(74) Fuldmægtig: Kontor for Industriel Eneret

(54) Smøreliepræparat og smøreliekoncentrat

DK 150547 B

Den foreliggende opfindelse angår et smøreoliepræparat indeholdende en hydrokrakket smøreolie som grundolie og derudover en blanding af visse olieopløselige polyalkyl(met)akrylater som flydepunkts-nedsætningsmidler. Opfindelsen angår tillige et koncentrat til fremstilling af smøreoliepræparatet.

Hydrokrakket smøreolie som fx de olier der er beskrevet i NL-OS 7.613.854 kan vindes med meget høj viskositetsindex (VI) og er derfor særligt velegnede som grundolier til multigrade motoroliepræparater, navnlig til smøreolier til benzin- og dieselmotorer.

For hydrokrakkede grundolier af den ekstra høje VI-type (XHVI olier med en VI på mindst 140 i henhold til ASTM D-2270) viste det sig ikke muligt at nedsætte flydepunktet, der normalt fx er fra omkring -15°C til -33°C (ASTM D-97) eller derunder som det udkræves i henhold til løbende fordringer for fx kolde klimaer, selv ikke når man bruger flydepunkts-nedsætningsmidler der særligt er udformet til brug i HVI-olier, herunder hydrokrakket HVI-olier såsom de polyalkylmetakrylater der er beskrevet i GB-PS 1,347,713. Disse polyalkylmetakrylater har en gennemsnitlig talmæssig molekylvægt på mellem 2×10^3 og 10^6 , et gennemsnitligt antal kulstofatomer i alkykæder indeholdende 9-18 kulstofatomer på 12,4 til 13,7 og mindst 6 alkykæder med forskellige antal kulstofatomer blandt de alkykæder som indeholder 9-18 kulstofatomer. Det har nu vist sig at dette problem kan løses ved at man anvender en særlig kombination af to klasser polyalkyl(met)akrylater.

Opfindelsen angår således et smøreoliepræparat indeholdende en hydrokrakket smøreolie som grundolie og det er ejendommeligt ved tillige at indeholde:

a) 0,001-20 vægt% af et olieopløseligt polyalkyl(met)akrylat med VI-forbedrende egenskaber, hvor over 75 vægt% af alkykæderne har 12-15 kulstofatomer og den vægtnæssige gennemsnitsmolekylvægt er 10^3 - 10^6 , og

b) 0,001-5 vægt% af et olieopløseligt polyalkyl(met)akrylat med flydepunktsnedsættende egenskaber, hvor højst 75 vægt% af alkylkæderne har 12-15 kulstofatomer og 10-90 vægt% af alkylkæderne har mindst 16 kulstofatomer, hvorhos den vægtmæssige gennemsnitlige molekylvægt er 10^3-10^6 .

US-PS 2.655.479 viser allerede at der kan opnås en synergistisk flydepunktsnedsættende virkning hvis der bruges en blanding af to klasser polyalkylmetakrylater. Denne blanding indeholder først og fremmest polyalkylmetakrylater med alkylkæder indeholdende 8-18 kulstofatomer, i hvilke den gennemsnitlige alkylkædelængde er henholdsvis ca. 12,7 og ca. 13,5 for de to klasser polymerer. Dette patent angår opløsningsmiddelekstraherede (konventionelle) olier og der er ikke sagt noget om det her foreliggende problem med at nedsætte flydepunktet af en hydrokrakket smøreolie (ukonventionel olie).

Grundsmøreolien kan være en hydrokrakket grundolie beskrevet i NL-OS 7.613.854, herunder de XHVI-oilier som den foreliggende opfindelse beskæftiger sig med. Fortrinsvis har den en VI på mindst 120, og i særlig grad foretrækkes det at VI er mindst 140.

Grundolien kan være blandet med andre olier såsom opløsningsmiddelekstraherede smøreolier, animalske eller vegetabiliske olier, syntetiske olier såsom polyolefiner, esterolier eller polyoxyalkylenolier, eller med residualfraktioner såsom bright stock, eller med hydrobehandlede fraktioner såsom hydrobehandlede ekstrakter af destillater eller remanenser.

Additiverne (a) kan virke som VI-forbedringsmiddel, og hvis der ikke er noget andet VI-forbedringsmiddel til stede foretrækkes en mængde deraf på 1-10 vægt%. Hvis der bruges et andet VI-forbedringsmiddel er 0,05-1 vægt% af (a) normalt tilstrækkeligt til at opnå den synergistiske flydepunktsnedsættende virkning med additiv (b).

Alkylkæderne indeholdende 12-15 kulstofatomer er forholdsvis afledet af en blanding af grenede og ugrene- de syntetiske alkoholer, vundet ved hydroformylering,

navnlig ved omsætning af en blanding af olefiner indeholdende 11-14 kulstofatomer med kulmonoxyd og hydrogen i nærværelse af en kompleks katalysator bestående af kobolt, kulmonoxyd og en fosforforbindelse. Normalt indeholder sidstnævnte alkoholer 5-25 vægt% grenede alkylkæder. I additiverne (a) kan højst 25 vægt% af alkyl(met)akrylaterne være afledet af andre alkoholer, navnlig primære alkoholer såsom (ugrenede og grenede, fx 5-25 vægt% grenede) C_{9-11} -alkoholer, syntetiske eller fortrinsvis naturlige (ugrenede) C_{16-18} -alkoholer, lavere alkoholer med 1-8 kulstofatomer eller alkoholer med over 18 kulstofatomer.

Der kan også bruges additiver (a) som foruden en eller flere af de ovennævnte monomerer indeholder en ringe mængde (fx højst 10 vægt%) polære monomerer såsom substituerede eller usubstituerede vinylpyridiner, substituerede eller usubstituerede vinylpyrrolidoner eller hydroxylgrubeholdige monomerer.

Additiverne (a) kan have en vægtgennemsnitlig molekylvægt (\bar{M}_w) på 2×10^3 til 10^6 , navnlig 5×10^4 til 5×10^5 . De har fortrinsvis et snævert molekylvægtfordelingsområde for at give god stabilitet mod forskydningskræfter, hvilket betyder at $Q = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ (hvor \bar{M}_n er den talgennemsnitlige molekylvægt) bør være lav, fx 1,5-5 såsom 2-4. Eventuelt kan additiverne på forhånd have været underkastet forskydningskræfter.

Som nævnt ovenfor har passende additiver (a) VI-forbedringsegenskaber. Selv om de også kan virke som flydepunktsnedsætningsmidler vil det blive påvist at additiverne (a) alene ikke i væsentlig grad forbedrer flydepunktet af XHVI-oilier.

Foretrukne additiver (b) er beskrevet i GB-PS 1.163.807 og navnlig GB-PS 1.347.713. Det betyder at C_{12-15} -alkylkæderne fortrinsvis er af den type der er beskrevet ovenfor for additiverne (a), mens de andre alkylkæder fortrinsvis er afledet af syntetiske C_{9-11} -alkoholer og/eller syntetiske eller fortrinsvis naturlige C_{16-18} -alkoholer og eventuelt C_{1-8} -alkoholer eller alko-

holer med over 18 kulstofatomer. Tilstedeværelse af C_{16-18} -alkoholer i en mængde på mindst 10 vægt% er i særlig grad ønskelig. En lille mængde, fx højst 10 vægt% polære monomerer, som beskrevet for additiverne (a), kan også være til stede.

Foretrukne mængder af additivet (b) ligger inden for området 0,01-2 vægt%.

Additiverne (b) kan have vægtgennemsnitlig molekylvægt (\bar{M}_w) på 2×10^3 til 10^6 , navnlig 2×10^4 til 5×10^5 . De har fortrinsvis en lav Q-værdi på fx 1,5-5 såsom 2-4.

Additiverne (a) og (b) kan tilsættes som sådanne eller i form af et koncentrat af (a) og/eller (b) i en bæreolie til grundolierne. Koncentratet kan fx indeholde 20-75 vægt% (a) og/eller (b) i fx en mineralsk smøreolie som bæreolie.

Der kan også bruges andre additiver såsom antioxidant, detergenter, andre VI-forbedringsmidler, anti-korrosionsmidler, ekstremtryksmidler, anti-skummemidler og lignende additiver.

Smøreoliepræparatet ifølge opfindelsen skal i det følgende beskrives ved nogle eksempler.

Additiverne ifølge opfindelsen blev afprøvet i forskellige hydrokrakkede grundolier.

Grundolie 1: hydrokrakket smøreolie med flydepunkt -15°C og en VI på 149.

Grundolie 2: grundolie 1 + kommerciel benzin-motorolie-additiv pakke.

Grundolie 3: 88% grundolie 1 + 12 vægt% hydrobehandlet brændstof (VI 95; blandingens VI er 144).

Grundolie 4: grundolie 3 + samme pakke som i grundolie 2.

Grundolie 5: 89 vægt% grundolie 1 + 11 vægt% af den ovennævnte hydrobehandlede bright stock + en kommerciel diselolieadditiv pakke inklusive et VI-forbedringsmiddel (en hydrogeneret styren/isopren blokcopolymer).

- Additiv a₁: Poly-C₁₂₋₁₅-alkylmetakrylat afledet af gre-nede og ugre-nede (vægtforhold 15:85) synte-tiske C₁₂₋₁₅-alkoholer (20 vægt% C₁₂, 30 vægt% C₁₃, 30 vægt% C₁₄ og 20 vægt% C₁₅).
 $\bar{M}_n = 1,35 \times 10^5$; $\bar{M}_w = 5,35 \times 10^5$; $Q = 4,0$.
- Additiv a₂: tilfældig copolymer af 92,3 vægt% C₁₂₋₁₅-alkylmetakrylat (se additiv a₁) og 7,1 vægt% 2-vinylpyridin. $\bar{M}_w = 63.000$; $\bar{M}_n = 223.000$; $Q = 2,8$.
- Additiv a₃: copolymer af 98 vægt% C₁₂₋₁₅-alkylmetakry-lat (se additiv a₁), 0,9 vægt% C₉₋₁₁-alkyl-metakrylat (se additiv b₁) og 1,1 vægt% C₁₆₋₁₈-alkylmetakrylat (se additiv b₁).
 $\bar{M}_w = 310.000$; $\bar{M}_n = 93.700$; $Q = 3,3$.
- Additiv b₁: poly-C₉₋₁₈-alkylmetakrylat afledt af 43,5 vægt% gre-nede og ugre-nede (vægtforhold 15:85) syntetiske C₉₋₁₁-alkoholer (20 vægt% C₉, 50 vægt% C₁₀ og 30 vægt% C₁₁), 10,0 vægt% C₁₂₋₁₅-alkoholer (se additiv a₁) og 44,5% naturlige C_{16/18}-alkoholer (30% C₁₆ og 58 vægt% C₁₈). $\bar{M}_w = 420.000$; $\bar{M}_n = 55.000$; $Q = 7,7$.
- Additiv b₂: samme sammensætning som additiv b₁, men:
 $\bar{M}_n = 21.200$; $\bar{M}_w = 46.500$; $Q = 2,2$.

Eksempel 1

Grundolie 1

Tabel 1 (flydepunkt, °C)

vægt% a ₁	%w b ₁			
	0	0,1	0,2	0,3
0	-15	-21	-21/-24	
0,1	-15	-24	-24	
0,2	-15	-24/-27	-30	-30
0,3	-15	-27	-30	
0,4	-15	-30	-33	

Eksempel 2
-----Grundolie 2Tabel 2 (flydepunkt, °C)

vægt% a ₁	%w b ₂		
	0	0,1	0,2
0	-15	-21	-24
4,0	-15	-36	-36

Eksempel 3

Tabel 3 (Flydepunkt, °C)

Grund- olie	%w a ₁	%w b ₁								%w b ₂					
		0	0,03	0,05	0,1	0,2	0,4	0	0,03	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	
3	0	-12	-	-	-	-	-27	-	-	-	-	-	-30	-	
3	7,4	-27	-33	-33	-36	-36	-33	-27	-33	-33	-33	-33	-33	-	
4	7,4	-18	-33	-33	-33	-33	-33	-18	-33	-33	-33	-33	-33	-	
5	0	-12	-	-	-24	-24	-27	-12	-	-	-24	-27	-27	-	
5	0,4	-	-	-	-	-30	-30	-	-27	-	-30	-30	-30	-30	
5	0,6	-12	-18	-30	-33	-33	-33	-12	-27	-30	-33	-33	-33	-	
5	0,8	-15	-27	-33	-	-33	-33	-15	-33	-33	-	-33	-33	-	

Eksempel 4Grundolie 2Tabel 4 (flydepunkt, °C)

Additiv	%w	%w b ₂		
		0	0,1	0,2
a ₂	0	-15	-21	-24
	4,0	-15		-36
a ₃	0	-15	-21	-24
	4,0	-21	-36	-36

P a t e n t k r a v

-
1. Smøreoliepræparat indeholdende en hydrokrakket smøreolie som grundolie, k e n d e t e g n e t ved at det tillige indeholder
 - a) 0,001-20 vægt% af et olieopløseligt polyalkyl(met)akrylat med viskositetsindexforbedrende egenskaber, hvor over 75 vægt% af alkylkæderne har 12-15 kulstofatomer og den vægtgennemsnitlige molekylvægt er 10^3-10^6 , og
 - b) 0,001-5 vægt% af et olieopløseligt polyalkyl(met)akrylat med flydepunktsnedsættende egenskaber, hvor højst 75 vægt% af alkylkæderne har 12-15 kulstofatomer og 10-90 vægt% af alkylkæderne har mindst 16 kulstofatomer, idet den vægtgennemsnitlige molekylvægt er 10^3-10^6 .
 2. Præparat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved at den hydrokrakkede grundolies viskositetsindex er mindst 120.
 3. Præparat ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved at additiv (a) er et polyalkylmetakrylat med grenede og ugrenede kæder med 12-15 kulstofatomer.
 4. Præparat ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved at additiv (a) og/eller (b) er afledet af monomerer hvoraf højst 10% indeholder polære grupper.
 5. Præparat ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved at additiv (b) er et polyalkylmetakrylat med mindst 6 forskellige alkylgrupper med 9-18 kulstofatomer.
 6. Præparat ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved at additiv (b) er et polyalkylmetakrylat hvor alkylgrupperne er afledet af alkoholer med grenede og ugrenede kæder og 9-15 kulstofatomer samt ligekædede alkoholer med 16 og 18 kulstofatomer.

7. Præparat ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved at de alkylgrupper som indeholder 9-15 kulstofatomer har 5-25 vægt% grenede kæder.

8. Præparat ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved at forholdet mellem den vægtgennemsnitlige molekylvægt og den talgennemsnitlige molekylvægt (faktor Q) hos additiverne (a) og (b) ligger mellem 1,5 og 5.

9. Koncentrat til fremstilling af det i et hvilket som helst af de foregående krav angivne smøreoliepræparat, k e n d e t e g n e t ved at det indeholder additiverne (a) og (b) som angivet i et hvilket som helst af de foregående krav i en bæreolie.

Fremdragne publikationer:
