

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 131644



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(51) Int. Cl.² C 10 M 1/28

(21) Patentsøknad nr.	1902/71
(22) Inngitt	19.05.71
(23) Løpedag	19.05.71
(41) Søknaden alment tilgjengelig fra	22.11.71
(44) Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt	24.03.75
(30) Prioritet begjært fra:	19.05.70 Italia, 24825 A/70

-
- (71)(73) AGIP S.p.A. ,
Viale dell'Arte 72, Roma, Italia.
- (72) CINTI, Brunello,
Via Fermi 10/A,
San Donato Milanese, Italia.
- (74) Siv.ing. Audun Kristensen.
- (54) Syrenøytraliserende smøreoljeblanding.

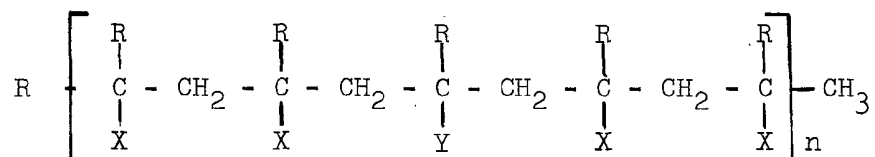
Foreliggende oppfinnelse vedrører en syrenøytraliserende smøreoljeblanding, omfattende:

- a) 60 - 80 vektprosent av en mineralsk eller syntetisk smøreolje
- b) 3-5 vektprosent mettet eller umettet organisk eventuelt hydroksylert monokarboksytsyre med 10-30 karbonatomer i kjeden og/eller estere og/eller jordalkalimetallsalter derav,
- c) 18-25 vektprosent nøytraliserende rensemiddel bestående av nøytrale eller overbasiske jordalkalisulfonater, fenater og sulfofenater med molekylvekt 400 - 600, og

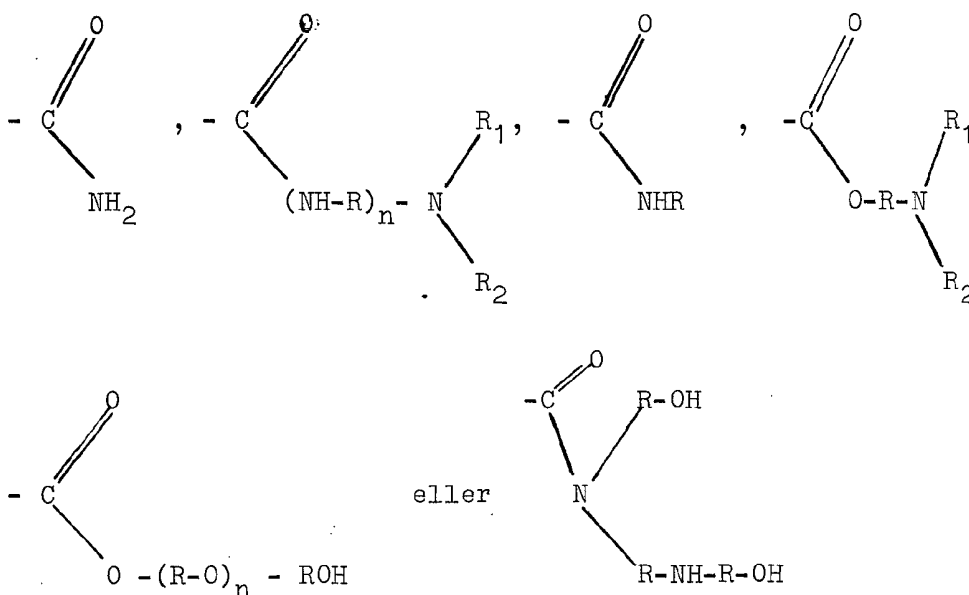
131644

d) 1-3 vektprosent av et askefritt rense- og dispergeringsmiddel av polymertype,

og det særegne ved smøreoljeblandingen i henhold til oppfinnelsen er at det askefrie rense- og dispergeringsmiddel har den generelle formel



hvori R er hydrogen eller et alkylradikal, n er et helt tall mellom 2 og 10, X er oleofile karboksylsyregrupper med alkylradikaler med 4-40 karbonatomer i kjeden og Y er en av de følgende polare grupper:



hvori R har den ovennevnte betydning og R_1 og R_2 er forskjellige men har samme betydning som R, og n er et tall fra 1-3.

Det er kjent at den åpne krets-smøring av sylindrene i store, langsomtgående, totakts skipsmotorer i mange år har vært basert på bruk av "syrenøytraliserende" oljer med et stort innhold av

tilsetningsmidler (additiver, nemlig av størrelsesorden 25 vektprosent eller mer.

Grunnen til at disse oljer brukes, avhenger av det anvendte drivstoff. For å redusere løpende omkostninger drives disse motorer med tungoljer som har et høyt prosentvist svovelinnhold. Det er klart at under slike betingelser må de sure forbrenningsprodukter, hovedsakelig svovelsyre, nøytraliseres slik at de ikke får tid til å korrodere metallet i sylindreforingene som de kommer i kontakt med.

Selv om den nøytraliserende funksjon, ved siden av smørefunksjonen, åpenbart er hovedfunksjonen for disse oljer, er det viktig å ha i erindring at oljen samtidig må virke som et rensmiddel, idet motorslammet og brennstoffets og smøremidlets termiske nedbrytningsprodukter ikke kan tillates å samle seg som et belegg på steder hvor det er nødvendig å opprettholde fri bevegelse av mekaniske deler.

De mer kritiske soner i denne forbindelse er stempelringssporene hvor det som et resultat av nærvær av lakk- og tjæreprodukter fremkommet ved spaltning er muligheter for at stempelringene helt eller delvis vil skjære seg fast. I slike tilfeller vil stempelringene ikke kunne utføre sin tettende funksjon og vil dessuten bli mer utsatt for mekaniske påkjenninger.

En ulempe som ofte forekommer ved mange vanlige syrenøytraliserende oljer som følge av deres høye innhold av tilsetningsmidler er dannelsen av store mengder reststoffer avledet fra selve tilsetningsmidlene.

Mengden og den fysikalske tilstand av disse reststoffer kan påvirke motorens gang idet innsprøytnings-, spyle- og ekshaustventilene vil kunne tilstoppes med hardt material som er vanskelig å fjerne.

Oljerestenes hardhet kan i forbindelse med brennstoffets fysikalske egenskaper bevirke slitasje og dannelse av riper på

131644

stempelskjørtet, stempelringene og sylindreforingen.

Ved bruken av spesielle råoljer har det i den senere tid vært tilgjengelig tunge brennstoffer med relativt lavt svovelinnhold (opp til et maksimum på 1%). Bruken av disse brennstoffer har vist seg uforenlig med smøreoljer som har et høyt totalt syretall, idet de bevirker slitasje og fastbrenning under spesielle motorbelastningsforhold. Fra det foregående skulle det være klart at en syrenøytraliserende olje bør omfatte en egnet kombinasjon av komponenter, som hver er tiltenkt en bestemt funksjon og som ikke bringer forstyrrelser i de andre komponenters funksjoner, men derimot hvis mulig forbedrer dem. Hva angår den rensende funksjon er tilsetningsmidlene i syrenøytraliserende oljer for skipsmotorer meget lik dem som anvendes for mindre motorer. Den nøytraliserende funksjon skyldes generelt bruken av kalsium- og magnesiumsalter av organiske syrer eller av svake uorganiske syrer.

Det er ved fremstilling av komplekse og avbalanserte additiver for syrenøytraliserende oljer vel kjent å bruke overbasiske kalsiumsulfonater av naturlig eller syntetisk opprinnelse (alkarylsulfonater) som inneholder kalsium som en fin dispersjon av kalsiumforbindelser. Den oppnådde dispersjon er slik at produktet synes å bli grundig løst i oljen og den er også tilsynelatende løselig i de fleste kjente organiske løsningsmidler.

Fremstillingsprosessene for slike dispersjoner er vel kjent og omfatter enten bruken av kalsiumderviater av fenol- og komplekse midler og som når de er passende saltdannet, også tjener som rense- og dispergeringsmidler.

Formålet med den foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en syrenøytraliserende smøreoljeblanding for åpen krets-smøring av sylindrene i store, langsmtgående, totakts skipsmotorer på en slik måte at rense-, nøytraliserings- og smøringsegenskapene er vel avbalansert og at de agglomererte reststoffer blir tilstrekkelig sprø og dermed lett fjernbare.

131644

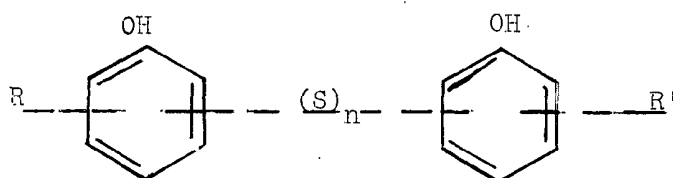
Anvendbare organiske syrer omfatter mettede og umettede eventuelt hydroksylerte monokarboksylsyrer med 10 til 30 karbonatomer i kjeden, deres salter med jordalkalimetaller som kalsium og barium, eller deres estere, f.eks. estere avledet fra etyl-, propyl-, isopropyl-, butyl-, amyl-, oleyl-, stearyl- eller palmityl-alkohol, eller mono-, di- og triestere avledet fra glycerol, eller mono- og diestere avledet fra etylenglykol.

Som nøytraliseringsmidler anvendes sulfonater og sulfofenater som ved siden av sin nøytraliserende virkning også utøver en rensende virkning, i form av nøytrale eller overbasiske jordkalisulfonater, ferater (fenolater) og sulfenater (sulfofenolater) av typer som er kommersielt tilgjengelige.

Disse produkter anvendes i slike mengder at de sikrer en sterkt nøytraliserende virkning, samtidig med en antioksyderende og antikorroderende virkning.

Molekylvekten av de alkarylsulfonater, som er en foretrukket form for sulfofenatene, og som er spesielt egnet for tilførsel av kalsiumderivater og i stand til effektivt å bidra til stabilisering av en meget høy overalkalitet, varierer fra 400-600, særlig omkring 500.

Den mest effektive sulfofenoler (som ved saltdannelse omdannes til jordkalisulfofenater) er karakterisert ved at de har to alkylaryl-kjerner bundet sammen ved hjelp av 1-3 svovelatomer i molekylet og har den generelle formel:



hvori n som nevnt er 1-3, fortrinnsvis 1 eller 2.

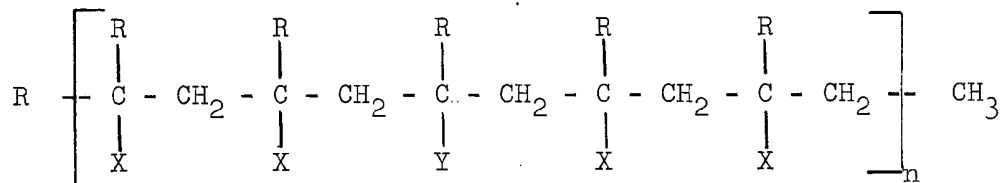
131644

Mens svovelet forhøyer sulfofenolens antikorroderende egenskaper, kan lengden av sidekjedene påvirke selve produktenes løselighet.

De fenoler som kommer til anvendelse kan også være de enkleste med formel $R - C_6H_4 - OH$, eventuelt med forskjellige substituenten i kjernen eller fenoler som har to eller flere kjerner og substituentkjeder bundet sammen med f.eks. hydrokarbonbroer.

På grunn av de voksende krav til de moderne skipsdieselmotorer tilsettes også komponenter som ved siden av deres rensende egenskaper også har dispergerende egenskaper, idet slike komponenter er nødvendige i smøreoljeblandinger hvori de anvendte nøytraliserings- og rensemidler som i det foreliggende tilfelle har et høyt T.S.T. (totalt syretall).

De tidligere nevnte askefrie rense- og dispergeringsmidler av polymertype med den generelle formel:



hvori R er hydrogen eller et alkylradikal, n er et helt tall mellom 2 og 10, X er oleofile karboksylsyregrupper med alkylradikaler med 4-40 karbonatomer i kjeden, og Y er en av de tidligere angitte polare grupper, kan greit fremstilles fra et stort antall monomerer som er istand til å danne en struktur som sikrer løseligheten i olje, f.eks. estere av akryl- og metakrylsyrer, estere av umettede polykarboksylsyrer (maleinater, fumarater, itakonater), vinyl- og alkyl-estere.

Rekkefølgen hvori de forskjellige komponenter eller bestanddeler tilsettes, har vanligvis liten betydning og bestemmes på grunnlag av egenskapene og av det anvendte anleggs driftsmuligheter. Det

131644

er nødvendig å være spesielt forsiktig med bruken av sure forbindelser i kombinasjon med sulfonater og overbasiske sulfonater på grunn av disses innhold av kalsium, idet salter av svake organiske syrer eller karbonsyre kan reagere og bindes til den tilsatte syre, og dette kan gi grunnlag for en ny forbindelse som ikke alltid har tilfredsstillende løselighet eller dispergerbarhet.

I det tilfelle at frie organiske syrer anvendes og det blir nødvendig å nøytralisere dem, utføres denne operasjon generelt med ca 1/4 av hele mengden av mineralolje ved å tilsette den nødvendige mengde kalsiumoksyd sammen med den sure forbindelse under kraftig omrøring ved hjelp av en turbinröeanordning, og under tilsetning av den nødvendige mengde vann. Produktet oppvarmes og omrøres i et temperaturområde mellom 70°C og 110°C og i et tidsrom nødvendig for fjernelse av det vann som ble tilsatt for fullførelse av reaksjonen.

Til det således oppnådde produkt tilsettes de andre komponenter etter at produktet har antatt den vanlige temperatur som anvendes for enkle blandeoperasjoner.

De følgende eksempler illustrerer noen smöreoljeblandinger i henhold til oppfinnelsen.

Eksempel 1

Syntetisk overbasisk kalsiumsulfonat med	
molekylvekt ca. 550 og T.S.T. = 300 mg KOH/g.....	22 vekt%
Stearylpalmitat	6 vekt%
Kommersielt dispergerings-/rensemiddel på basis	
av polyalkenylakrylamid, molekylvekt 2.000-3.000...	2 vekt%
Mineralolje, E.V. ₅₀ = 19; V.I. = 90	70 vekt%
Produktet hadde følgende egenskaper:	
Utseende:	opalescerende
Farve:	mörkebrun
E.V. ₅₀ :	20,5
V.I.:	80
T.S.T. (totalt syretall)	65

131644

Eksempel 2.

Kommersielt overbasisk kalsiumsulfonat med molekylvekt ca. 480, oppnådd fra syntetiske sulfonsyrer, T.S.T. ca. 300 mg KOH/g	22 vekt%
Isopropyllaurat	7 vekt%
Kommersielt nøytralt kalsiumsulfonat, molekylvekt ca. 420	2 vekt%
Kommersielt polymert askefritt dispergerings- middel på basis av polyalkenylakrylamid, mole- kylvekt 2.000-3.000	1 vekt%
Mineralolje, E.V. ₅₀ = 18, V.I. = 90	68 vekt%

Produktet hadde følgende egenskaper:

Utseende:	gjennomsiktig
Farve:	mørkebrun
E.V. ₅₀	20,5
V.I.:	85
T.S.T.:	65

For vurdering av egenskapene til de syrenøytraliserende smøre-
oljeblandinger for bruk i skipsmotorer er det kjent at det er
nødvendig å utføre lange og vanskelige undersøkelser som hoved-
sakelig må utføres på motorer installert ombord i skip, eller
i mer fordelaktige tilfeller i termoelektriske anlegg. Det er
kjent at disse store motorer under vanlig gang er utsatt for
et bemerkelsesverdig antall variable betingelser som gjør det
vanskelig å tyde forsøksresultatene. Ytterligere vanskelig-
heter er bundet til logiske og økonomiske grunner. Det er
derfor vanligvis ikke mulig å utføre en første vurdering direkte
på motoren, men laboratorieapparater som er i stand til å si-
mulere de mulige betingelser i praksis, må anvendes. Bare
etter et langt og omhyggelig vurderingsarbeide i laboratoriet
ble smøreoljeblandingen i henhold til oppfinnelsen anvendt for
forsøk på motorer installert ombord i tankskip ved å anvende
grupper på 2 - 3 sylindre på samme motor for å gjøre det mulig
å utføre flere forsøk på samme tid.

Først etter ca. ett års prøver hvorunder motorene gikk nærmest
kontinuerlig (ca. 7.500 timers gange) ble motorene kontrollert
under de normale vedlikeholdsoperasjoner.

131644

Resultatene oppnådd med smøreoljeblandinger i henhold til oppfinnelsen syntes meget tilfredsstillende, hvilket fremgår av den følgende tabell:

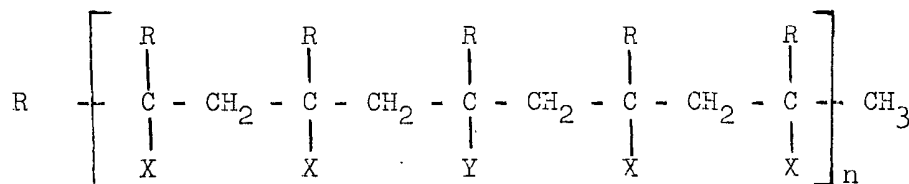
Stempelskjörtslitasje	0,05 mm/1.000 timer
Stempelringer (brekkesje)	10%
Stempelringfastbrenning	uten praktisk betydning
Ekshaustventiler	tilstopping 10%, gjennomsnitt 5%
Spyleventiler	tilstopping 10%, gjennomsnitt 5%

PATENTKRAV

Syrenöytraliserende smøreoljeblanding, omfattende:

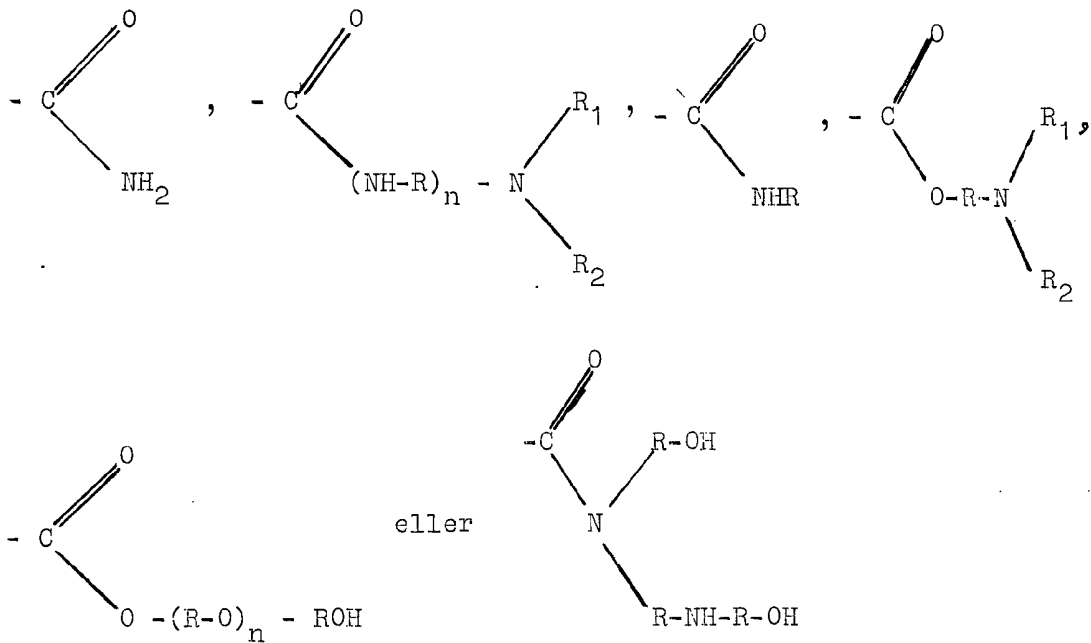
- 60-80 vektprosent av en mineralsk eller syntetisk smøreolje,
- 3-5 vektprosent mettet eller umettet organisk, eventuelt hydroksylert monokarboksylysyre med 10-30 karbonatomer i kjeden, og/eller estere og/eller jordalkalimetallsalter derav,
- 18-25 vektprosent nöytraliserende rensemiddel bestående av nöytrale eller overbaseriske jordalkalisulfonater, fenater og sulfofenater med molekylvekt 400 - 600, og
- 1-3 vektprosent av et askefritt rense- og dispergeringsmiddel av polymertype,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det askefrie rense- og dispergeringsmiddel har den generelle formel



131644

hvor R er hydrogen eller et alkylradikal, n er et helt tall mellom 2 og 10, X er oleofile karboksylsyregrupper med alkylradikaler med 4-40 karbonatomer i kjeden, og Y er en av de følgende polare grupper:



hvor R har den ovennevnte betydning, og R_1 og R_2 er forskjellige, men har samme betydning som R, og n er et tall fra 1-3.

(56) Anførte publikasjoner:

Alment tilgjengelig norsk søknad nr. 168769 (23c)
 US patent nr. 2809160 (252-33⁴), 3331776 (252-56)