



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 135184

(51) Int. Cl.² C 10 M 3/20

(21) Patentsøknad nr. 2413/72

(22) Inngitt 05.07.72

(23) Løpedag 05.07.72

(41) Alment tilgjengelig fra 09.01.73

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 15.11.76

(30) Prioritet begjært 06.07.71, USA, nr. 160192

(54) Oppfinnelsens benevnelse Syntetisk turbinolje for fly.

(71)(73) Søker/Patenthaver
TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION,
135 East 42nd Street,
New York, NY 10017,
USA.

(72) Oppfinner
FREDERICK GARRETT OBERENDER, Wappingers Falls, NY,
EDWIN LEE PATMORE, Fishkill, NY,
DAVID DEAN REED, Lagrangeville, NY,
USA.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner US patent nr. 3247111, 3330763

Foreliggende oppfinnelse angår en smøremiddel-sammensetning for en gassturbin eller jetmotor. Gassturbinflymotorer drives under ekstreme omgivelsesbetingelser. Ytre atmosfæriske temperaturer er vanligvis i området under 0 og interne motortemperaturer er i størrelsesorden 204-260°C eller over. Disse driftsbetingelser medfører alvorlige påkjenninger på smøreoljen, så meget at de mest avanserte mineralsmøreoljesammensetninger ikke kan benyttes i gassturbinmotorer. Syntetiske esterbaserte smøreoljesammensetninger som i det vesentlige inneholder en nøyaktig avbalansert blanding av additiver benyttes til smøring av gassturbinmotorer. Disse esterbaserte oljer kan benyttes over vide temperaturområder og viser god termisk stabilitet, antislitasje, belastnings- og antioksydasjonsegenskaper.

Med avanserte, kraftigere gassturbinmotorer legges høyere nivåer av termiske og oksydative påkjenninger på smøreoljesammensetningen. Foreliggende oppfinnelse er rettet mot en forbedret syntetisk esterbasert smøreoljesammensetning.

US-patent nr. 3.330.763 beskriver en syntetisk smøreoljesammensetning med forbedrede belastningsegenskaper og benytter en penaerytritolesterbasert olje, inneholdende i kombinasjon et amoniumtiocyanat og en cyklisk aminforbindelse av den type som representeres av fenyl- α -naftylamin.

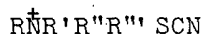
US-patent nr. 3.247.111 beskriver et esterbasert smøremiddel som som vesentlige additivbestanddeler inneholder: 1) en antioksydant slik som difenylamin eller fenyl- α -naftylamin, 2) et salt av l-salicylalamino-guanidin, og 3) en fosforforbindelse eller -ester, f.eks. trifenylfosfat. Disse tre bestanddeler er absolutt nødvendige for smøremidlene ifølge dette patentet.

135184

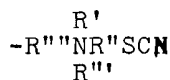
2

Den syntetiske smøreoljesammensetning ifølge oppfinnelsen omfatter en største andel av en alifatisk esterbasisolje med smøreegenskaper, fremstilt ved reaksjon av pentaerytritol, et polypentaerytritol eller trimetylolpropan og en organisk monokarboksylsyre med 2-18 karbonatomer pr. molekyl, og oppfinnelsen er karakterisert ved at nevnte sammensetning også inneholder

(A) 0,01-2,5 vekt-% av et substituert ammoniumtiocyanat med formelen:

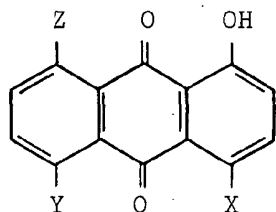


hvor R er en alkyl- eller aminoalkylgruppe med fra 1-30 karbonatomer, eller et radikal med formelen:



hvor R''' er et radikal med formelen $-(CH_2)_n-$ der n er 2, 3 eller 4 og R', R'' og R''' hver betyr hydrogen eller en hydrokarbongruppe med fra 1-30 karbonatomer; og

(B) 0,04-2 vekt-% av et polyhydroksysubstituert antrakinon med formelen:



hvor X, Y og Z hver betyr hydrogen eller en hydroksylgruppe, og hvor minst en av disse er en hydroksylgruppe.

Mere spesielt vil en smøreoljesammensetning ifølge oppfinnelsen bestå av en esterbasis, dannet ved reaksjon mellom et pentaerytritol eller trimetylolpropan med en organisk monokarboksylsyre,

0,01-2,5 vekt-% av det foreskrevne ammoniumtiocyanat og 0,04-2,0 vekt-% av det foreskrevne polyhydroksysubstituerte antrakinon.

Oppfinnelsen er basert på at en esterbasert smøreoljesammensetning som inneholder den forannevnte additivkombinasjon har overlegne belastningsegenskaper. Mens spesielle esterbaserte smøreoljesammensetninger som inneholder ammoniumtiocyanater i kombinasjon med cykliske aminer har virksomme belastningsegenskaper slik som vist i teknikkens stand, var oppdagelsen av en ny og meget spesifikk additivkombinasjon i en spesiell fluidformulering meget overraskende med henblikk på å frembringe en uventet forbedring av belastningsegenskapene. Viktigheten av strukturen av hydroksyantrakinonet er bekreftet ved data som viser den manglende effektivitet for mange av disse forbindelser.

Basisfluidbestanddelen av smøreoljen ifølge oppfinnelsen er et esterbasert fluid, fremstilt av et pentaerytritol eller trimetylolpropan og en blanding av hydrokarbonmonokarboksylsyrer. Det er klart at pentaerytritolklassen omfatter polypentaerytritolene slik som dipentaerytritol, tripentaerytritol og tetrapentaerytritol som egnede bestanddeler for esterbasisoljen.

Hydrokarbonmonokarboksylsyrene som brukes for å danne det esterbaserte fluid omfatter de rettkjededede og forgrenede alifatiske syrer, cykloalifatiske syrer og aromatiske syrer såvel som blandinger av disse syrer. Syrene som benyttes har

2-18 karbonatomer pr. molekyl, og det foretrukne tall er

5-10 karbonatomer. Eksempler på egnede syrer er eddiksyre, propionsyre, butylsyre, valeriansyre, isovaleriansyre, kapronsyre, dekanonsyre, cykloheksanonsyre, naftensyre, benzoensyre, fenyleddiksyre, tertiærbutyleddiksyre og 2-etylheksanonsyre.

Vanligvis omsettes disse syrer i andeler som fører til et helt forestret pentaerytritol eller trimetylolpropan, og de foretrukne esterbasen er pentaerytritol-tetraestrene. Eksempler på kommersielt oppnåelige tetraestere omfatter tetraerytritol-tetrakaproat, hvilken fremstilles fra rensert pentaerytritol og uren kapronsyre, inneholdende andre C_5 - C_{10} monobasiske syrer. Andre egnede tetraestere fremstilles fra en teknisk kvalitet av pentaerytritol og en blanding av syrer, omfattende 38% valerialsyre, 13% 2-metylpentansyre, 32% oktanonsyre og 13% pelargonsyre. Andre virksomme estere er triesteren av trimetylolpropan, hvori trimetylolpropan forestres med en monobasisk syreblanding, bestående av 2% valeriansyre, 9% kapronsyre, 13% heptanonsyre, 7% oktanonsyre, 3% kaprylsyre, 65% pelargonsyre og 1% kaprinsyre.

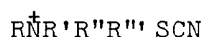
135184

4

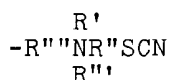
Trimetylolpropantriheptanoat, trimetylolpropanpentanoat og trimetylolpropanheksanoat er også egnede esterbasen.

Esterbasen omfatter hoveddelen av den ferdige formulerte syntetiske esterbaserte smøreoljesammensetning. Esterbasen utgjør vanligvis minst 90% av smøreoljesammensetningen og utgjør vanligvis 90-98% av smøremidlet.

Ammoniumtiocyanatbestanddelen av smøreoljesammensetninger ifølge oppfinnelsen representeres ved formelen:

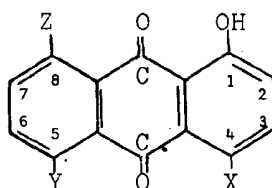


hvor R er en alkyl- eller aminosubstituert alkylgruppe med 1-30 karbonatomer eller et radikal med formelen:



hvor R''' er et radikal med formelen $-(CH_2)_n-$ der n er lik 2, 3 eller 4, og R', R'' og R''' hver betyr hydrogen eller en hydrokarbongruppe med 1-30 karbonatomer. I de foretrukne forbindelser er R et alifatisk hydrokarbonradikal med 8-22 karbonatomer og R', R'' og R''' er hydrogen eller et alifatisk hydrokarbonradikal med 1-4 karbonatomer.

Virksomme ammoniumtiocyanater omfatter bis-(2-etylheksyl)ammoniumtiocyanat, tert.-C₁₈₋₂₂ alkylammoniumtiocyanat, sec.-C₁₀₋₁₄ alkylammoniumtiocyanat, tert.-oktylammoniumtiocyanat, endodecylammoniumtiocyanat, tert.-C₁₂₋₁₄ alkylammoniumtiocyanat, nonylammoniumtiocyanat, laurylammoniumtiocyanat, stearylammoniumtiocyanat, dimetyl-2-etylheksylammoniumtiocyanat, dibutyl-oktylammoniumtiocyanat, N,N'-di-(t-oktyl)-1,2-etandiammoniumtiocyanat og N,N'-di-(t-C₁₈₋₂₂ alkyl)-1,2-etandiammoniumtiocyanat. Ammoniumtiocyanat benyttes vanligvis i en konsentrasjon på 0,01-2,5 vekt-%, og det foretrukne område er 0,05-0,5%. Den andre vesentlige bestanddel av smøreoljesammensetningen er en polyhydroksysubstituert antrakinoninhibitor, representert med formelen:



hvor X, Y og Z hver betyr hydrogen eller en hydroksylgruppe, og hvor minst en av disse er en hydroksylgruppe. Det foreligger visse vesentlige trekk ved strukturen av det polyhydroksysubstituerte antrakinson. Denne forbindelse må ha minst to hydroksylgrupper og begge av disse må være forbundet til ringkarbonatomer i α -stilling til kinonringen, dvs. i stillingene 1, 4, 5 og 8. Ytterligere hydroksylgrupper kan være tilstede uten å forandre virkningen av de angitte forbindelser. Forbindelser med kun en hydroksylgruppe eller forbindelser med mer enn en hydroksylgruppe, men kun med en i 1, 4, 5 og 8-stilling er ikke virksomme ifølge oppfinnelsen. De spesifikke polyhydroksysubstituerte antrakinsoner som er angitt ovenfor må benyttes med det foreskrevne ammoniumtiocyanat for å gi den forbedrede smøreoljesammensetning ifølge oppfinnelsen.

Eksempler på virksomme polyhydroksysubstituerte antrakinsoner omfatter 1,4-dihydroksyantrakinson, 1,5,-dihydroksyantrakinson, 1,2,4-trihydroksyantrakinson og 1,2,5,8-tetrahydroksyantrakinson.

De ikke-effektive hydroksysubstituerte hydroksyantrakinsoner omfatter 1-hydroksyantrakinson, 5-hydroksyantrakinson, 1,2-dihydroksyantrakinson og 2,5-dihydroksyantrakinson.

Vanligvis vil den virksomme polyhydroksysubstituerte antrakinsoninhibitor benyttes i en konsentrasjon på mellom 0,04 og 2,0 vekt-% av smøreoljesammensetningen, og den foretrukne konsentrasjon er fra 0,05-0,25 vekt-%. Den lavere konsentrasjonsgrense for inhibitormengden er vesentlig da mengder på 0,035 vekt-% ikke frembringer forbedringene ifølge oppfinnelsen.

Basisfluid A i smøreoljesammensetningene som er prøvet nedenfor var en teknisk kvalitet pentaeritritol inneholdende en mindre mengde dipentaeritritol som var forestret med en blanding av fettsyrer omfattende (i mol-%) omtrent 38% valeriansyre, 13% 2-metylpentansyre, 32% n-oktansyre og 17% pelargonsyre hvor den gjennomsnittlige syrekarbonkjedelengde er omkring 6,5.

Dette basisfluid hadde følgende egenskaper:

Viskositet, cs. ved 98,9°C	5,05
" cs. " 37,8°C	26,5
" cs. " -40°C	7683
Viskositetsindex	296
Flammepunkt °C	262,8

Basisfluid B var et kommersielt pentaerytritol-tetravaleratfluid.

Smøreoljesammensetningen ifølge oppfinnelsen og sammenligningsfluider ble prøvet ifølge "Ryder Gear Scuff Test" angitt i "Federal Test Method Standards 971", forsøksmetode 6508. Resultatene av dette forsøk er gitt i tabell I nedenfor.

TABELL I

RYDER GEAR SCUFF TEST

Forsøk	Additiver ⁽¹⁾		
	Aminsalt av tiocyansyre (vekt-%)	Antrakinson (vekt-%)	Ryder Gear Scuff belastning (kg/cm ²)
1	Primen JMT ⁽²⁾ (0,10)	ingen	219,8
2	Tert.-oktyl (0,05)	ingen	173,0
3	Primen 81R ⁽³⁾ (0,10)	ingen	211,75
4	Ingen	Quinizarin (0,10)	181,3
5	Primen JMT (0,10)	Alizarin ⁽⁴⁾ (0,10)	205,8
6	Tert.-oktyl (0,05)	Quinizarin ⁽⁵⁾ (0,035)	199,15
7	Tert.-oktyl (0,05)	Quinizarin (0,10)	277,9
8	Primen 81R (0,10)	Quinizarin (0,10)	236,95
9	Primen JMT (0,10)	Quinizarin (0,10)	260, 45

(1) Basis fluid A

(2) C₁₈-C₂₂ tert. alkyl primært amin

(3) C₁₁-C₁₄ tert. alkyl primært amin

(4) 1,2-dihydroksyantrakinon

(5) 1,4-dihydroksyantrakinon

Den forannevnte "Ryder Gear Test" viser de forbedrede smøreoljesammensetninger ifølge oppfinnelsen, basert på bruken av spesifikke antrakinsoner i riktige konsentrasjoner når de

benyttes i en syntetisk esterbasert olje med forskjellige ammoniumtiocyanater. Forsøk 6, hvor inhibitoren er quinizarin, viser at det er viktige trekk ved konsentrasjonen av denne bestanddel, da den ikke er effektiv ved forsøkets konsentrasjon. Forsøk 5 viser et ikke-effektivt antrakinon. Forsøkene 7, 8 og 9 viser den overraskende forbedring av "Ryder Gear Scuff Load Test" som frembringes ved smøreoljesammensetningene ifølge oppfinnelsen.

"Micros Failure Load Test" gjennomføres på en kommersielt oppnåelig friksjonsmaskin som simulerer rulle- og glide-slitasje på overflaten av fortannede utvekslingshjul. Punktet for smøremiddelsammenbrudd angis ved den pålagte belastning i kg/cm^2 . Resultatene av dette forsøk er angitt i tabell II nedenfor.

TABELL II

MICROS SAMMENBRUDDSBELASTNINGER

Forsøk	Additiver ^(d)		
	Primen JMT salt av tiocyanasyre (vekt-%)	Antrakinon (vekt-%)	Sammenbrudds- belastning (kg/cm^2)
1	0,10	ingen	424,9
2	0,10	Alizarin (0,10) ^(a)	451,5
3	0,10	1-hydroksyantrakinon (0,10)	395,5
4	0,10	Quinizarin (0,10)	630,0
5	0,10	Purpurin (0,05) ^(b)	785,0
6	0,10	Quinalizarin (0,10) ^(c)	603,8

(a) 1,2-dihydroksyantrakinon

(b) 1,2,4-trihydroksyantrakinon

(c) 1,2,5,8-tetrahydroksyantrakinon

(d) basisfluid B

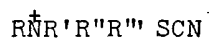
Forsøkene 2 og 3 i tabell II viser i det vesentlige ikke-forbedrede fluider inneholdende 1-hydroksyantrakinon og 1,2-dihydroksyantrakinon kombinert med "Primen JMT"-saltet av tiocyanasyre. Forsøkene 4-6 viser fremragende forbedring av belastningsegenskaper for fluidet ifølge oppfinnelsen, hvor forbedringen strekker seg fra omkring 50% til 100% større belastningsbæreevne

enn basisfluidet (forsøk 1) og fluidene med 1-hydroksyantrakinon og alizarin (1,2-dihydroksyantrakinon).

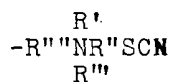
P a t e n t k r a v

Syntetisk smøreoljesammensetning, omfattende en største andel av en alifatisk esterbasisolje med smøreegenskaper, fremstilt ved reaksjon av pentaerytritol, et polypentaerytritol eller trimetylolpropan og en organisk monokarboksylsyre med 2-18 karbonatomer pr. molekyl, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte sammensetning også inneholder

(A) 0,10-2,5 vekt-% av et substituert ammoniumtio-
cyanat med formelen:

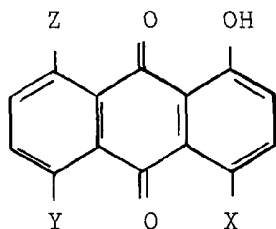


hvor R er en alkyl- eller aminoalkylgruppe med 1-30 karbon-
atomer, eller et radikal med formelen:



hvor R''' er et radikal med formelen $-(CH_2)_n-$ der n er 2,3 eller 4
og R', R'' og R''' hver betyr hydrogen eller en hydrokarbongruppe
med 1-30 karbonatomer; og

(B) 0,04-2 vekt-% av et polyhydroksysubstituert
antrakinon med formelen:



hvor X, Y og Z hver betyr hydrogen eller en hydroksylgruppe, og
hvor minst en av disse er en hydroksylgruppe.