



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.05.77 (P. 198135)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.78

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1983

Int. Cl.² C10M 1/14

Twórcy wynalazku: Helena Duda, Henryk Maczel, Dorota Zielińska,
Tadeusz Czyżowicz, Adam Stec, Czesław Zięba,
Zbigniew Balik, Edward Mróz, Alojzy Wasyl, Adam
Kuternak, Stefan Paul, Władysław Wójcik, Józef
Mucha, Henryk Malarz

Uprawniony z patentu: Podkarpackie Zakłady Rafineryjne im. Ignacego
Łukasiewicza, Jasło; Śląskie Zakłady Rafineryjne,
Czechowice Dziedzice (Polska)

Olej silnikowy

1 Przedmiotem wynalazku jest olej silnikowy produkowany w trzech kategoriach, oznaczonych według Polskich Norm jako olej CA, CB i SC, z przeznaczeniem dla przemysłu motoryzacyjnego do silników spalinowych z zapłonem samoczynnym i/lub do czterosuwowych silników z zapłonem iskrowym. Wszystkie trzy kategorie oleju produkowane są z dodatkiem detergenta barwnego, zastrzeżonego patentem nr 95574.

Detergent barowy otrzymywany jest w wyniku zobojętniania kwasów sulfonowych przy dwukrotnym nadmiarze wodorotlenku baru, przy udziale środka zapobiegającego żelowaniu i przy użyciu dwutlenku węgla jako czynnika alkalizującego w obecności jako promotora alkalizacji monoalkilofenolu o długości łańcucha alkilowego do 9 atomów C włącznie przy zawartości wody w mieszaninie reakcyjnej do 5 części wagowych.

W produkcji olejów silnikowych dla przemysłu motoryzacyjnego znane jest stosowanie różnych dodatków chemicznych, poprawiających własności użytkowe i eksploatacyjne olejów do wymagań norm PN-75/C-96088, PN-75/C-96091 i PN-75/C-96089.

Jako dodatki uszlachetniające oleje silnikowe stosuje się najczęściej takie związki chemiczne jak: dwualkilodwutiofosforany cynku, naturalne lub syntetyczne alkiloarylosulfoniany baru i/lub wapnia oraz wysokocząsteczkowe organiczne aminy i amidy. Dodatki te nadają olejom silnikowym takie

2 własności jak: odporność na utlenianie, zdolność zabezpieczenia metalowych części silnika przed korozją, zdolność utrzymywania współpracujących części silnika w wymaganej czystości oraz zdolność zabezpieczania przed tworzeniem się osadów niskotemperaturowych, określanych normami technicznymi.

5 Pomimo dużej ilości znanych organicznych i metaloorganicznych związków chemicznych, które wprowadzone do oleju mineralnego poprawiają i/lub przydają im jedną lub kilka cech użytkowych, dla zapewnienia wymaganego obecnie wachlarza własności użytkowych olejowi smarowemu niezbędne jest takie dobranie związków chemicznych o różnorodnym działaniu, które współpracują ze sobą bez antagonizmu (działania dławiącego) a najkorzystniej gdy wykazują działanie synergetyczne.

10 Właściwa współpraca detergenta barowego z pozostałymi dodatkami zapewnia olejom silnikowym kategorii CA, CB i SC oprócz wymaganych właściwości użytkowych sprecyzowanych w PN-75/C-96088, PN-75/C-96089 i PN-75/C-96091 dodatkowo takie istotne cechy użytkowe wymagane przez nowoczesne silniki jak:

25 — zdolność do utrzymywania w stanie wysokiej dyspersji oraz do zapobiegania tworzeniu się i wytrącaniu na roboczych powierzchniach różnego rodzaju osadów (zanieczyszczeń) a zwłaszcza osadów niskotemperaturowych (szlamów).

— zdolność konserwowania silników w czasie przestojów i przechowywania,

— zdolność ochrony metali żelaznych przed korozją w warunkach wysokiej wilgotności.

Ponadto, oleje silnikowe kategorii CA, CB i SC wyprodukowane z zastosowaniem detergenta barowego o rezerwie alkalicznej nie niżej 50 mgKOH/g zachowują swe własności przy długotrwałej eksploatacji i długotrwałym magazynowaniu.

Istotą wynalazku jest olej silnikowy produkowany w trzech kategoriach oznaczonych jako olej CA, CB i SC przy użyciu jako środka uszlachetniającego detergenta barowego o rezerwie alkalicznej nie niżej 50 mgKOH/g w ilości 0,1 do 10 części wagowych oraz innych dodatków chemicznych takich jak: dwualkilodwutiofosforan cynku w ilości 1,4 do 1,5 części wagowych, naftosulfonian wapnia w ilości 0,3 do 1,0 części wagowych, polimetakrylan w ilości 0,7 do 1,5 części wagowych, alkilonaftalen w ilości 0,3 części wagowych, alkilobursztynimid w ilości 0 do 1,0 części wagowych i metylosilikon w ilości 0,003 części wagowych.

Korzystne składy olejów kategorii CA, CB i SC według wynalazku przedstawiają się następująco:

— skład oleju kategorii CA stanowią: 94,897 części wagowych bazy olejowej, 2,4 części wagowych detergenta barowego, 1,4 części wagowych dwualkilodwutiofosforanu cynku, 0,3 części wagowych naftosulfonianu wapnia, 0,7 części wagowych polimetakrylanu, 0,3 części wagowych alkilonaftalenu i 0,003 części wagowych metylosilikonu.

— skład oleju kategorii CB stanowią: 93,797 części wagowych bazy olejowej, 3,2 części wagowych detergenta barowego, 0,5 części wagowych naftosulfonianu wapnia, 1,5 części wagowych dwualkilodwutiofosforanu cynku, 0,7 części wagowych polimetakrylanu, 0,3 części wagowych alkilonaftalenu i 0,003 części wagowych metylosilikonu.

— skład oleju kategorii SC stanowią: 92,397 części wagowych bazy olejowej, 2,4 części wagowych detergenta barowego, 1,0 części wagowych naftosulfonianu wapnia, 1,0 części wagowych alkilobursztynimidu, 1,4 części wagowych dwualkilodwutiofosforanu cynku, 1,5 części wagowych polimetakrylanu, 0,3 części wagowych alkilonaftalenu i 0,003 części wagowych metylosilikonu.

Wszystkie składniki stosuje się w przeliczeniu na substancję aktywną.

Detergent barowy współdziałając z innymi składnikami uszlachetniającymi powoduje, że otrzymany

olej charakteryzuje się znacznie wyższymi parametrami technicznymi i użytkowymi w stosunku do olejów silnikowych tej kategorii stosowanych obecnie, co powoduje podwyższenie niezawodności pracy silnika oraz wydłużenie czasookresu eksploatacji oleju w silniku o około 50%. W konsekwencji prowadzi to do znacznego zmniejszenia zużycia olejów silnikowych. Olej silnikowy według wynalazku produkowany jest w trzech kategoriach oznaczonych jako olej CA, CB i SC.

Stwierdzono, że oleje silnikowe według wynalazku zawierające 84,7 do 96,2 części wagowych bazy olejowej z selektywnie rafinowanej i odparafinowanej ropy naftowej, zawierającej 20 do 80 części wagowych węglowodorów parafinowo-naftenowych o lepkości od 5 do 15 mm²/s/100°C i temperaturze krzepnięcia nie wyżej -8°C, ewentualnie z dodatkiem od 1 do 25 części wagowych rafinowanych ciężkich olejów pozostałościowych oraz 3,8 do 15,3 części wagowych dodatków uszlachetniających utrzymują w stanie wysokiej dyspersji osady niskotemperaturowe oraz zapewniają skuteczność ochrony przed korozją metalowych części silnika w warunkach wysokiej wilgotności.

Nowością wynalazku jest odpowiedni i dotychczas nie stosowany ilościowy dobór składników uszlachetniających oleje co spowodowało nieoczekiwaną w takim zakresie zmianę własności użytkowych oleju pozwalającego na przedłużenie jego eksploatacji w silniku o około 50%.

Przykłady zastosowania wynalazku.

Przykład I. Olej silnikowy kategorii CA sporządza się przez zmieszanie w odpowiednich urządzeniach 94,897 części wagowych przygotowanej bazy olejowej, składającej się z 95 części wagowych rafinowanej selektywnie i odparafinowanej frakcji ropy naftowej o lepkości 9,87 mm²/s/100°C i temperaturze krzepnięcia -9°C, 5,0 części wagowych rafinowanych ciężkich olejów pozostałościowych oraz 2,4 części wagowych detergenta barowego, 1,4 części wagowych dwualkilodwutiofosforanu cynku, 0,3 części wagowych naftosulfonianu wapnia, 0,7 części wagowych polimetakrylanu, 0,3 części wagowych alkilonaftalenu i 0,003 części wagowych metylosilikonu. Otrzymany według tej receptury olej silnikowy posiada lepkość 12,31 mm²/s/100°C, wskaźnik lepkości 87,9, temperaturę krzepnięcia -26°C i liczbę zasadową 2,05 mgKOH/g.

Tabela I

Tabela wyników porównawczych oleju stosowanego obecnie i oleju według wynalazku tej samej kategorii

Przedmiot oceny	Wymagania wg PN-75/C-96088 i PN-75/C-96089	Olej stosowany obecnie	Olej według wynalazku	Metody badań według
1	2	3	4	5
Własności dyspergująco-mijające w silniku z samoczynnym zapłonem PETTER AV-1 w pkt.				PN-74/C-04156, Paliwo 1L 0,65—0,75% siarki

1	2	3	4	5
Unieruchomienie pierścieni tłokowych	10,0	10,0	10	
Zanieczyszczenie kanałów pierścienia zgarniającego	10,0	10,0	10	
Zanieczyszczenie rowków pierścieni uszczelniających tłoka	5,0	7,6	8,2	
Zalakovanie powierzchni płaszcza tłoka	9,5	9,75	9,86	
Odporność na utlenianie i działanie korodujące oleju w silniku gaźnika PETTER W-1				PN-73/C-04157
Zalakovanie zewnętrznych powierzchni płaszcza tłoka, w pkt.	9,0	9,4	9,7	
Zanieczyszczenie wewnętrznej powierzchni płaszcza tłoka, w ‰	10‰ lak brązowy	10‰ lak jasno-brązowy	5‰ lak jasno-brązowy	
Zapieczenie lub zakleszczenie pierścieni tłokowych	pierścienie swobodne	pierścienie swobodne	pierścienie swobodne	
Wygląd panewek po badaniu	brak śladów korozji	brak śladów korozji	brak śladów korozji	
Strata masy panewek korbowodowych po badaniu, w mg	25	22,1	18,3	
Przyrost lepkości kinematycznej oleju w temperaturze 37,8°C po 36 godz. badania, w ‰	50	19	18,5	
Badanie własności przeciw-rdzewnych w warunkach dużego zawilgocenia w silniku Zastawa 750				PN-76/C-04159
Rdzewienie lasek popychaczy w skali CRC, w pkt.	—	5,0	6,1	

Skala ocen punktowych: 0—10

10 pkt. — powierzchnia całkowicie czysta

0 pkt. — powierzchnia całkowicie pokryta osadami (nagar, lak lub rdza).

Przedstawione w tabeli I wyniki uzyskane dla oleju według wynalazku kategorii CA świadczą o jego lepszych właściwościach: myjąco-dyspergujących (wyższa punktacja czystości silnika PETTER AV-1), przeciwutleniających i przeciwkorozyjnych (mniejszy ubytek masy panewek korbowodowych i mniejszy wzrost lepkości oleju po badaniu w silniku PETTER W-1) oraz przeciwrdzewnych i konserwacyjnych (wyższa punktacja czystości lasek popychaczy w silniku Zastawa 750). Dane te wskazują na synergetyzm współpracy detergenta barowego z pozostałymi dodatkami chemicznymi.

Przykład II. Olej silnikowy kategorii CB sporządza się jak w przykładzie I przez zmieszanie

93,797 części wagowych bazy olejowej składającej się z selektywnie rafinowanej i odparafinowanej frakcji ropy naftowej o lepkości 9,87 mm²/s/100°C i temperaturze krzepnięcia —9°C, 5,0 części wagowych rafinowanych ciężkich olejów pozostałościowych oraz 3,2 części wagowych detergenta barowego, 0,5 części wagowych naftosulfonianu wapnia, 1,5 części wagowych dwualkilodwutiofosforanu cynku, 0,7 części wagowych polimetakrylanu, 0,3 części wagowych alkilonaftalenu i 0,003 części wagowych metylosilikonu. Otrzymany według tej receptury olej silnikowy posiada lepkość 12,47 mm²/s/100°C, wskaźnik lepkości 88,2, temperaturę krzepnięcia —27°C i liczbę zasadową 3,05 mgKOH/g.

Tabela II

Tabela wyników porównawczych oleju stosowanego obecnie i oleju kategorii CB według wynalazku

Przedmiot oceny	Wymagania wg PN-75/C-96088 i PN-75/C-96089	Olej stosowany obecnie	Olej według wynalazku	Metody badań według
1	2	3	4	5
Własności dyspergująco-myjące w silniku z samoczynnym zapłonem PETTER AV-1, w pkt.				PN-74/C-04156 Paliwo 1L 0,95—1,05% siarki
Zalakowanie powierzchni płaszcza tłoka	9,5	9,8	10,0	
Zanieczyszczenie rowków pierścieni uszczelniających tłoka	5,0	9,2	9,8	
Zanieczyszczenie mostków międzypierścieniowych	4,0	9,0	9,7	
Odporność na utlenianie i dzia- łanie korodujące oleju w silniku gaźnikowym PETTER W-1				PN-73/C-04157
Zalakowanie zewnętrznej powierzchni płaszcza tłoka w pkt.	9,0	9,8	10,0	
Strata masy panewek korbo- wodowych po badaniu w mg	25,0	21,7	16,4	
Przyrost lepkości kinematycz- nej oleju w temperaturze 37,8°C po 36 godz. badania, w %	50,0	21,2	16,8	
Badanie odporności na tworze- nie się szlamów w silniku Zastawa 750 po 30 cyklach badawczych				ZN-73/MPCh- -HP-69
Szlamy w filtrze odśrodko- wym, w mg	—	45,0	35,4	
Badanie własności przeciw- rdzewnych w warunkach dużego zawilgocenia w silniku Zastawa 750				PN-76/C-04159
Rdzewienie lasek popychaczy w skali CRC w pkt.	—	5,2	6,5	

Skala ocen punktowych: 0—10

10 pkt. — powierzchnia całkowicie czysta

0 pkt. — powierzchnia całkowicie pokryta osadami (nagar, lak lub rdza).

Zestawione w tabeli II wyniki uzyskane dla oleju według wynalazku kategorii CB świadczą o jego lepszych własnościach:

— myjąco-dyspergujących (wyższa punktacja czystości silnika PETTER AV-1)

— przeciwutleniających i przeciwkorozyjnych (mniejszy ubytek masy panewek korbowodowych i mniejszy wzrost lepkości oleju po badaniu w silniku PETTER W-1),

— przeciwszlamowe (niższa ilość szlamu na filtrze odśrodkowym po badaniu w silniku Zastawa 750),

— przeciwrdzewne i konserwacyjne (wyższa punktacja czystości lasek popychaczy w silniku Zastawa 750).

Dane te wskazują na synergetyzm współprac detergenta barowego z pozostałymi dodatkami chemicznymi.

Przykład III. Olej silnikowy SC sporządza się jak w przykładzie I przez zmieszanie 92,397 części wagowych przygotowanej bazy olejowej z selektywnie rafinowanej i odparafinowanej frakcji ropy naftowej o lepkości 8,94 mm²/s/100°C i temperaturze krzepnięcia —12°C oraz 2,4 części wagowych detergenta barowego, 1,0 części wagowych naftosulfonianu wapnia, 1,0 części wagowych alkiolobursztynoimidu, 1,4 części wagowych dwualkilo-

dwutiofosforanu cynku, 1,5 części wagowych polimetakrylanu, 0,3 części wagowych alkilonaftalenu i 0,003 części wagowych metalosilikonu. Otrzymany olej kategorii SC posiada lepkość dynamiczną 3300 mPas w temperaturze 17,8°C oraz lepkość kinematyczną 10,4 mm²/s/100°C, wskaźnik lepkości 107,5, temperaturę krzepnięcia —31°C i liczbę zasadową 3,95 mgKOH/g.

Tabela III

Tabela wyników porównawczych oleju stosowanego obecnie i oleju SC według wynalazku

Przedmiot oceny	Wymagania wg PN-75/C-96091	Olej stosowany obecnie	Olej według wynalazku	Metody badań według
1	2	3	4	5
Własności dyspergująco-myjące w silniku z samoczynnym zapłonem PETTER AV-1, w pkt.				PN-74/C-04156 Paliwo 1L 0,95—1,05% siarki
Zalakowanie powierzchni płaszcza tłoka	9,5	9,9	10,0	
Zanieczyszczenie mostków międzypierścieniowych	5,0	8,8	9,6	
Zanieczyszczenie rowków pierścieni uszczelniających	4,0	7,1	8,4	
Odporność na utlenianie i działanie korodujące oleju w silniku gaźnikowym PETTER W-1				PN-73/C-04157
Zalakowanie zewnętrznej powierzchni płaszcza tłoka w pkt.	9,0	9,9	10,0	
Strata masy panewek korbowodowych po badaniu w mg	25,0	21,8	16,7	
Przyrost lepkości kinematycznej oleju w temperaturze 37,8°C po 36 godz. badania, w %	50,0	18,9	14,3	
Badanie odporności na tworzenie się szlamów w silniku Zastawa 750 po 30 cyklach badawczych				ZN-73/MPCh-HP-69
Szlam yw filtrze odśrodkowym, w mg	50,0	34,3	29,2	
Badanie własności przeciwrdzewnych w warunkach dużego zawilgocenia w silniku Zastawa 750				PN-76/C-04159
Rdzewienie lasek popychaczy w skali CRC w pkt.	—	5,6	6,4	

Skala ocen punktowych: 0—10

10 pkt. — powierzchnia całkowicie czysta

0 pkt. — powierzchnia całkowicie pokryta osadami (nagar, lak lub rdza).

Przedstawione w tabeli III wyniki uzyskane dla oleju według wynalazku kategorii SC świadczą o jego lepszych własnościach:

— myjąco-despergujących (wyższa punktacja czystości silnika PETTER AV-1),

— przeciwutleniających i przeciwkorozyjnych (mniejszy ubytek masy panewek korbowodowych i mniejszy wzrost lepkości oleju po badaniu w silniku PETTER W-1),

— przeciwszlamowe (niższa ilość szlamu na filtrze odśrodkowym po badaniu w silniku Zastawa 750),

— przeciwrzdzewnych i konserwacyjnych (wyższa punktacja czystości lasek popychaczy w silniku Zastawa 750).

Dane te wskazują na synergetyzm współpracy detergenta barowego z pozostałymi dodatkami chemicznymi.

Zestawione w przykładach wyniki badania olejów kategorii CA, CB i SC według wynalazku wskazują na synergetyczną (nieoczekiwanie lepszą) współpracę detergenta barowego ze znanymi składnikami uszlachetniającymi, dzięki czemu uzyskuje się nieoczekiwanie lepsze własności: myjące, dispergujące, przeciwutleniające, przeciwkorozyjne, przeciwszlamowe, przeciwrzdzewne i konserwacyjne co w efekcie pozwala na znaczne wydłużenie okresu pracy oleju w silniku oraz wydłuża żywotność silnika.

Wszystkie trzy kategorie oleju silnikowego według wynalazku produkuje się w znany sposób i na znanych urządzeniach produkcyjnych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Olej silnikowy na podstawie oleju bazowego i detergenta barowego, **znamienny tym**, że składa się z 0,1 do 10,0 części wagowych detergenta barowego o rezerwie alkalicznej nie niższej 50 mg KOH/g, 84,7 do 96,2 części wagowych bazy olejowej, oraz 1,5 do 1,5 części wagowych, naftosulfonianu wapnia w ilości 0,3 do 1,0 części wagowych, polimetakrylanu w ilości 0,7 do 1,5 części wagowych, alkilonaftalenu w ilości 0,3 części wagowych, alkilobursztynimidu w ilości 0 do 1,0 części wagowych i metylosilikonu w ilości 0,003 części wagowych.

1,5 części wagowych, naftosulfonianu wapnia w ilości 0,3 do 1,0 części wagowych, polimetakrylanu w ilości 0,7 do 1,5 części wagowych, alkilonaftalenu w ilości 0,3 części wagowych, alkilobursztynimidu w ilości 0 do 1,0 części wagowych i metylosilikonu w ilości 0,003 części wagowych.

2. Olej silnikowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składa się z 94,897 części wagowych bazy olejowej, 2,4 części wagowych detergenta barowego, 1,4 części wagowych dwualkilodwutiofosforanu cynku, 0,3 części wagowych naftosulfonianu wapnia, 0,7 części wagowych polimetakrylanu, 0,3 części wagowych alkilonaftalenu i 0,003 części wagowych metylosilikonu.

3. Olej silnikowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składa się z 93,797 części wagowych bazy olejowej, 3,2 części wagowych detergenta barowego, 0,5 części wagowych naftosulfonianu wapnia, 1,5 części wagowych dwualkilodwutiofosforanu cynku, 0,7 części wagowych polimetakrylanu, 0,3 części wagowych alkilonaftalenu i 0,003 części wagowych metylosilikonu.

4. Olej silnikowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składa się z 92,397 części wagowych bazy olejowej z dodatkiem 2,4 części wagowych detergenta barowego, 1,0 części wagowych naftosulfonianu wapnia, 1,0 części wagowych alkilobursztynimidu, 1,4 części wagowych dwualkilodwutiofosforanu cynku, 1,5 części wagowych polimetakrylanu, 0,3 części wagowych alkilonaftalenu i 0,003 części wagowych metylosilikonu.

5. Olej silnikowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako bazę olejową zawiera selektywnie rafinowaną frakcję ropy naftowej, zawierającej od 20 do 80 części wagowych węglowodorów parafinowo-naftenowych o lepkości od 5 do 15 mm²/s/100°C i temperaturze krzepnięcia nie niższej -8°C i ewentualnie od 5 do 25 części wagowych rafinowanych ciężkich olejów pozostałościowych.