

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 165755 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1160/86

(22) Indleveringsdag: 13 mar 1986

(41) Alm. tilgængelig: 16 sep 1986

(44) Fremlagt: 11 jan 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 15 mar 1985 NL 8500753

(51) Int.Cl.5 C 10 M 161/00
//(C 10 M 161/00,
C 10 M 129:58)
(C 10 M 161/00,
C 10 M 145:22)

(71) Ansøger: *SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.; Carel van Bylandtlaan 30; 2596 HR The Hauge, NL

(72) Opfinder: Feike De *Jong; NL, Jacob *Vermeule; NL

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Smøreoliepræparat omfattende smøreolie, polyesterderivater og basiske salte af naftensyrer

(56) Fremdragne publikationer

GB pat. nr. 721285, 1057233
US pat. nr. 2123641

(57) Sammendrag: 1160-86

Smøreoliepræparater ifølge opfindelsen indeholder
a) en eller flere smøreolier; b) et eller flere basiske
salte af polyvalente metaller og naftensyrer og; c) en
eller flere polyestere eller salte deraf, som enten er
afledet af en eller flere hydroxykarboxylsyrer med den
almene formel HO-X-COOH, hvor X er en bivalent mættet
eller umættet alifatisk gruppe indeholdende mindst 8 kul-
stofatomer med mindst 4 kulstofatomer befindende sig mel-
lem hydroxylgruppen og karboxylsyren, eller afledet af
en blanding af en eller flere sådanne hydroxykarboxylsy-
rer og en eller flere karboxylsyrer som ikke indeholder
nogen hydroxylgrupper.

DK 165755 B

Den foreliggende opfindelse angår et smøreoliepræparat som omfatter en eller flere smøreolier, et eller flere basiske salte af metaller og organiske syrer og et eller flere polyesterderivater.

5 Under forbrændingen af brændsel i forbrændingsmotorer kan sure forbrændingsprodukter finde vej til motorolien og dermed give anledning til korrosion af motoren. For at neutralisere de sure forbrændingsprodukter kan man opløse basiske salte af polyvalente metaller og naf-

10 tensyrer i motorolien. Stabiliteten af opløsninger af sådanne basiske salte i kulbrinte-smøreolier har vist sig at være utilfredsstillende, og stabiliteten af disse opløsninger har vist sig at blive endog dårligere alt efter om de bringes til at indeholde større mængder af

15 de basiske salte og alt efter om man bruger salte med højere basicitet.

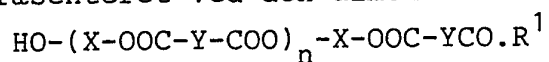
I britisk patentansøgning nr. 1.057.233 beskrives visse polyesteradditiver og deres anvendelse i karbonhydridolieblandinger. Additiverne er blokpolyestere af-

20 ledt fra dimere af oliesyrer og en diol med den almene formel:



hvor R er lige eller ulige og betegner hydrogen eller en C₁-C₂₀-alkylgruppe, og m er 0 eller 1. Polyestrenes syregruppe er omsat med en organisk forbindelse, som

30 ikke indeholder metal og som er i stand til at reagere med polyesterens sure grupper. Additiverne er således repræsenteret ved den almene formel :



hvor X er resten af diolen, Y er resten af dimeren af

35 oliesyre, R¹ er en organisk gruppe, fortrinsvis en rest af en forbindelse med en alifatisk C₁-C₆ gruppe som f.eks. en alkanol, og i så fald en alkoxygruppe,

eller resten af en primær eller sekundær amin, dvs. en substitueret aminogruppe, og n er et helt tal på fra 1 til 25.

Det har nu vist sig at stabiliteten af disse op-
5 løsninger kan forbedres væsentligt ved tilsætning af visse
polyestere eller salte deraf. De polyestere der kan bru-
ges til formålet er polyestere afledet af en eller flere
hydroxykarboxylsyrer med den almene formel HO-X-COOH ,
hvor X betegner et bivalent mættet eller umættet alifa-
10 tisk radikal som indeholder mindst 8 kulstofatomer og
hvori mindst 4 kulstofatomer befinder sig mellem hydro-
xylgruppen og karboxylgruppen, eller af en blanding af
en eller flere sådanne hydroxykarboxylsyrer og en eller
flere karboxylsyrer som ikke indeholder nogen hydroxyl-
15 grupper.

Den foreliggende opfindelse angår derfor et smøre-
oliepræparat omfattende:

- a) en eller flere smøreolier,
- b) et eller flere basiske salte af metaller og
20 organiske syrer og
- c) en eller flere polyesterderivater, hvilket
smøreoliepræparat er ejendommeligt ved at de basiske
salte er salte af polyvalente metaller og naftensyrer,
og at polyesterderivaterne er polyestersyrer eller
25 salte deraf, som enten er afledet af en eller flere
hydroxykarboxylsyrer med den almene formel HO-X-COOH ,
hvor X er et bivalent mættet eller umættet alifatisk
radikal indeholdende mindst 8 kulstofatomer og med
mindst 4 kulstofatomer til stede mellem hydroxylgrup-
30 pen og karboxylsyre, eller afledet af en blanding
af en eller flere sådanne hydroxykarboxylsyrer og en
eller flere karboxylsyrer som ikke indeholder nogen
hydroxylgrupper.

De smøreolier som er til stede i præparatet ifølge opfindelsen er fortrinsvis kulbrinte-smøreolier og de kan være mineralske eller syntetiske. Præparatet kan også indeholde blandinger af kulbrinte-smøreolier. Ek-
 5 sempler på en sådan blanding er en blanding af mineralske smøreolier, fx en blanding af en destillat-smøreolie og en residual-smøreolie. Andre eksempler på en sådan blanding er en blanding af en mineralsk smøreolie og en syntetisk kulbrinte-smøreolie. Som eksempler på egnede synte-
 10 tiske kulbrinte-smøreolier kan nævnes polyolefiner såsom polyisobutylener. Fortrinsvis er smøreoliekomponenten i præparatet ifølge opfindelsen en mineralsk smøreolie eller en blanding af mineralske smøreolier. Viskositeten af de i smøreoliepræparatet tilstedeværende smøre-
 15 olier kan variere inden for vide grænser.

De basiske salte af polyvalente metaller og naftensyrer, der er til stede i præparatet ifølge opfindelsen, er fortrinsvis salte af metaller hørende til gruppe II i grundstoffernes periodiske system og hvis atomnumre
 20 er mindst 12 og højst 56. Specielt foretrækkes der salte af metaller som barium, kalcium og magnesium, og kalciumsalte foretrækkes i særlig grad. Hvad angår de naftensyrer hvorefter de basiske salte er afledet, foretrækkes salte af naftensyrer med en gennemsnitlig molekylvægt mellem
 25 150 og 750 og salte med en basicitet mellem 100 og 1000 og navnlig mellem 250 og 1000. Basiciteten af de basiske salte beregnes ved hjælp af følgende formel:

$$\text{basicitet i \%} = \left(\frac{M}{E} - 1 \right) \times 100,$$

30

hvor M betegner antallet af ækvivalenter metal og E antallet af ækvivalenter karboxylsyrer pr. vægtenhed af basisk salt.

De polyestere der forekommer i smøreoliepræparater
 35 ifølge opfindelsen er afledet enten af hydroxykarboxylsy-
 rer eller af blanding af en eller flere sådanne hydroxykarboxylsy-
 rer og en eller flere karboxylsyrer som ikke indeholder nogen hydroxylgrupper. Salte af polyestrene

er også meget velegnede til det foreliggende formål. Det foretrækkes at bruge polyestere som er afledet af hydroxykarboxylsyrer hvori radikalet X indeholder 12-20 kulstofatomer. Desuden foretrækkes hydroxykarboxylsyrer hvor

5 der befinder sig 8-14 kulstofatomer mellem hydroxylgruppen og karboxylgruppen. Den karboxylgruppe som er til stede i hydroxykarboxylsyren er fortrinsvis en sekundær hydroxylgruppe. Eksempler på egnede hydroxykarboxylsyrer af hvilke de omhandlede polyestere kan afledes er 9-hydroxystearinsyre,

10 syre, 10-hydroxystearinsyre, 12-hydroxystearinsyre og ricinolsyre. Hvis polyestrene er afledet af en blanding af en eller flere hydroxykarboxylsyrer og en eller flere karboxylsyrer som ikke indeholder nogen hydroxylgruppe, foretrækkes det for sidstnævnte kategori karboxylsyres

15 vedkommende at der bruges mættede eller umættede karboxylsyrer med 8-20 kulstofatomer såsom laurinsyre, palmitinsyre, stearinsyre eller oliesyre. De polyestere som kan bruges i smøreoliepræparatet ifølge opfindelsen kan fremstilles på simpel måde ved opvarmning af en eller

20 flere af hydroxykarboxylsyrerne, eventuelt sammen med en eller flere karboxylsyrer som ikke indeholder nogen hydroxylgruppe, eventuelt i nærværelse af et opløsningsmiddel og/eller en forestringskatalysator, fortrinsvis til en temperatur mellem 100 og 200°C. Eksempler på eg-

25 nede blandinger af karboxylsyrer som kan bruges som udgangsmateriale ved fremstilling af polyestrene er blandinger af 9-hydroxystearinsyre og 10-hydroxystearinsyre, blandinger af 12-hydroxystearinsyre og stearinsyre, blandinger af 12-hydroxystearinsyre med palmitinsyre og stearinsyre samt blandinger af ricinolsyre og oliesyre. I smøre-

30 oliepræparatet ifølge opfindelsen foretrækkes det at bruge polyestere som er afledet af 12-hydroxystearinsyre eller en blanding af karboxylsyrer i det væsentlige bestående af 12-hydroxykarboxylsyrer. Hvad angår den fore-

35 trukne gennemsnitlige molekylvægt af de polyestere som er til stede i smøreoliepræparatet, foretrækkes det at bruge polyestere med en gennemsnitlig molekylvægt på 500-4000, navnlig på 1000-2500.

I stedet for eller foruden polyestrene kan smøreoliepræparatet også indeholde salte af polyestrene. Disse salte kan være metalsalte såsom alkalimetalsalte eller jordalkalimetalsalte, men også reaktionsprodukter af polyestrene med sådanne baser som ammoniak og aminer. Hvis smøreoliepræparatet indeholder et salt af en polyester er dette salt fortrinsvis et jordalkalimetalsalt, navnlig et kalciumsalt.

De mængder hvori de basiske salte og polyestrene indgår i smøreoliepræparatet ifølge opfindelsen kan variere inden for vide grænser. En af grundene hertil er at foruden at angå smøreoliepræparater hvori additiverne er til stede i koncentrationer som er sædvanlige i færdigblandede motorolier, angår opfindelsen også additivkoncentrater i smøreolie. Det er kendt at det er den sædvanlige procedure ved oplagring og transport af smøreolieadditiver at bruge additivkoncentrater i smøreolie, som kan fortyndes med smøreolie til fremstilling af motorolier. Eftersom stabiliteten af opløsninger af de basiske salte i kulbrinte-smøreolier bliver lavere efterhånden som opløsningerne indeholder højere mængder af de basiske salte, som nævnt foran, og eftersom koncentrater i smøreolie kan indeholde op til 90 vægt% af de basiske salte, er den foreliggende opfindelse af særlig betydning til stabilisation af disse koncentrater. Hvad angår smøreoliepræparater hvor de basiske salte er til stede i koncentrationer som er sædvanlige i færdig blandede motorolier, kan der som motorolie både vælges smøreoliepræparater der indeholder så lidt som ca. 0,5 vægt% basisk salt og smøreoliepræparater som indeholder op til 35 vægt% basisk salt.

De polyestre som er til stede i smøreoliepræparatet ifølge opfindelsen fører, selv når de bruges i lave koncentrationer, regnet på de basiske salte, til udtalt forbedring i stabilitet, og deres stabilitetsforbedrende virkning strækker sig over et meget bredt koncentrationsområde. Det har desuden vist sig at de omhandlende polyestere foruden deres stabiliserende virkning også har en rensende virkning, som sætter dem i stand til at undertryk-

ke tilsmudsning af motoren. På grund af at de har denne sidstnævnte egenskab kan det være ønskeligt i smøreoliepræparatet at inkorporere en væsentligt højere mængde polyester end man ville anvende udelukkende af hensyn til stabilitetsforbedring. I almindelighed vil smøreoliepræparatet ifølge opfindelsen ikke indeholde under 0,01 vægt% og ikke over 45 vægt% polyester, og særlig indeholder det 0,05-5 vægt% deraf.

Foruden de basiske salte og polyestrene kan smøreoliepræparatet også indeholde andre additiver såsom antioxidant, korrosionsinhiberende additiver, antirust additiver, antiskumningsadditiver, slidmodvirkende additiver, højtryksadditiver og viskositetsforbedrende og/eller viskositetsindexforbedrende additiver.

De omhandlende smøreoliepræparater kan fremstilles på simpel måde ved at man kombinerer en eller flere kulbrinte-smørelier, et eller flere af de basiske salte, en eller flere polyestre eller salte deraf og eventuelt et eller flere andre additiver. Hvis smøreoliepræparatet ifølge opfindelsen foreligger i form af et koncentrat, kan det bruges til fremstilling af smøreoliepræparater som egner sig til brug som motorolie ved fortynding med en eller flere kulbrinte-smørelier og eventuelt tilsætning af et eller flere andre additiver.

Opfindelsen skal nu belyses nærmere ved hjælp af det følgende eksempel.

Eksempel

Ved et antal forsøg blev det bestemt hvilken indflydelse tilsætning af polyestre havde på stabiliteten af opløsninger af basiske salte af naftensyrer i en kulbrinte-smøreolie. Den anvendte kulbrinte-smøreolie var en blanding af en mineralsk smøreolie med en viskositet på 160 sekunder Redwood I ved 60°C og en mineralsk smøreolie med en viskositet på 650 sekunder Redwood I ved 60°C i rumfangsforholdet 3,25:1. Ved forsøgene anvendtes følgende basiske salte og polyestere.

- Salt 1 : Kalciumnaftenat med 760% basicitet og et kalcimindhold på 7,09 vægt%.
- Salt 2 : Kalciumnaftenat med en basicitet på 740% og et kalcimindhold på 8,49 vægt%.
- 5 Salt 3 : Kalciumnaftenat med en basicitet på 730% og en kalcimindhold på 8,43 vægt%.
- Polyester A: Polyester af 12-hydroxystearinsyre med en gennemsnitlig molekylvægt på ca. 1800.
- Polyester B: Kalciumsalt af polyester A.
- 10 Polyester C: Polyester af 12-hydroxystearinsyre med en gennemsnitlig molekylvægt på ca. 3500.

Der fremstilledes et antal smøreoliepræparater ved at man under omrøring ved 60°C i smøreolieblandingen

15 opløste så meget af hvert af saltene 1-3, at der fremkom præparater med en TBN-værdi på 70 mg KOH/g, bestemt i henhold til ASTM D2896/IP 276.

For at bestemme stabiliteten blev et antal kalibrerede centrifugaler, som beskrevet i ASTM D96, fyldt

20 med 100 ml af de tilberedte smøreoliepræparater med varierende mængder af polyestrene A-C sat dertil. Der var også et antal tilfælde hvor der ikke blev sat nogen polyester til smøreoliepræparatet, eller hvor der tilsattes 12-hydroxystearinsyre i stedet for polyester. Centri-

25 fulgalrørerne anbragtes i en ovn ved 140°C i en periode på 7 dage. Efter 2 dage og efter 7 dage aflæstes de mængder fast materiale som var blevet aflejret, udtrykt som rumfangs%, på rørenes måleorgan.

Resultaterne af disse forsøg er anført i tabellen.

30 Blandt de i tabellen anførte smøreoliepræparater er præparaterne nr. 5-18, 20-22 og 24-26 præparater ifølge opfindelsen. Præparaterne 1-4, 19 og 23 falder ud for opfindelsens rammer. De er medtaget i tabellen til sammenligning.

35 Den gunstige indflydelse af de omhandlede polyestere og salte deraf på stabiliteten af opløsninger af de angivne basiske salte i kulbrinteolier bliver fuldstændig tydelig når man sammenligner stabiliteterne hos føl-

gende præparater:

Præparaterne 5-18 med præparat 1,
præparaterne 20-22 med præparat 19, og
5 præparaterne 24-26 med præparat 23.

De i tabellen anførte resultater viser desuden
at tilsætning af 12-hydroxystearinsyre i stedet for en
polyester ikke frembringer nogen signifikant forbedring
10 af stabiliteten.

Tabel

	Smøreolie præparat nr.	Basisk salt nr.	Tilsat stof	Koncentration af tilsat stof, vægt%	Mængde aflejret fast materiale, rumfangs%	
					efter 2 dage	efter 7 dage
5						
	1 (Sammen- lign.)	1	-	-	23	15
	2 (Sammen- lign.)	1	12-hydroxy- stearinsyre	0,2	18	14
	3 (Sammen- lign.)	1	"	0,4	17	12
10	4 (Sammen- lign.)	1	"	0,6	18	13
	5	1	Polyester A	0,1	0,5	2
	6	1	"	0,2	0,0	< 0,05
	7	1	"	0,4	0,0	0,0
	8	1	"	0,6	0,0	0,0
	9	1	"	0,8	< 0,05	0,05
15	10	1	"	1,2	0,0	0,0
	11	1	Polyester B	0,2	0,08	0,08
	12	1	"	0,4	0,0	< 0,05
	13	1	"	0,6	0,0	< 0,05
	14	1	Polyester C	0,2	1,0	1,0
20	15	1	"	0,4	< 0,05	0,05
	16	1	"	0,6	< 0,05	0,05
	17	1	"	0,8	< 0,05	0,05
	18	1	"	1,0	< 0,05	< 0,05
	19 (Sammen- lign.)	2	-	-	23	17
25	20	2	Polyester A	0,2	< 0,05	< 0,05
	21	2	"	0,4	0,0	< 0,05
	22	2	"	0,6	0,0	0,0
	23 (Sammen- lign.)	3	-	-	20	14
	24	3	Polyester A	0,2	< 0,05	0,6
30	25	3	"	0,4	0,0	< 0,05
	26	3	"	0,6	0,0	< 0,05

P a t e n t k r a v

1. Smøreoliepræparat omfattende
 - a) en eller flere smøreolier,
 - b) et eller flere basiske salte af metaller og organiske syrer, og
 - 5 c) et eller flere polyesterderivater, k e n d e t e g n e t ved at de basiske salte er salte af polyvalente metaller og naftensyrer, og at polyesterderivaterne er polyestersyrer eller salte deraf, som enten er afledet af en eller flere hydroxykarboxylsyrer
- 10 med den almene formel HO-X-COOH , hvor X er et bivalent mættet eller umættet alifatisk radikal indeholdende mindst 8 kulstofatomer og med mindst 4 kulstofatomer til stede mellem hydroxylgruppen og karboxylsyren, eller afledet af en blanding af en eller flere sådanne hydroxykarboxyl-
- 15 syrer og en eller flere karboxylsyrer som ikke indeholder nogen hydroxylgrupper.
2. Smøreoliepræparat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved at det som basisk salt indeholder et eller flere barium-, kalcium- eller magnesiumsalte.
- 20 3. Smøreoliepræparat ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved at det indeholder basiske salte som er afledet af naftensyrer med en gennemsnitlig molekylvægt mellem 150 og 750.
4. Smøreoliepræparat ifølge et eller flere af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved at det indeholder polyestere eller salte deraf, som er afledet af hydroxykarboxylsyrer hvor gruppen X indeholder 10-20 kulstofatomer.
- 25 5. Smøreoliepræparat ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved at det indeholder polyestere eller salte deraf som er afledet af hydroxykarboxylsyrer i hvilke der befinder sig 8-14 kulstofatomer mellem hydroxylgruppen og karboxylgruppen.
- 30 6. Smøreoliepræparat ifølge et hvilket som helst af kravene 1-5, k e n d e t e g n e t ved at det indeholder polyestere eller salte deraf, som er afledet af hydroxykarboxylsyrer indeholdende en sekundær hydroxylgruppe.
- 35

7. Smøreoliepræparat ifølge et hvilket som helst af kravene 1-6, k e n d e t e g n e t ved at det indeholder polyestere eller salte deraf, som er afledet af 12-hydroxystearinsyre eller en blanding af karboxylsyrer i hovedsagen bestående af 12-hydroxystearinsyre.

8. Smøreoliepræparat ifølge et hvilket som helst af kravene 1-7, k e n d e t e g n e t ved at det indeholder polyestere eller salte deraf med en gennemsnitlig molekylvægt på 500-4000.

10 9. Smøreoliepræparat ifølge et hvilket som helst af kravene 1-8, k e n d e t e g n e t ved at det indeholder jordalkalimetalsalte af polyestrene.

10. Smøreoliepræparat ifølge et hvilket som helst af kravene 1-9, k e n d e t e g n e t ved at det indeholder 15 0,5-90 vægt% af de basiske salte og 0,01-45 vægt% af polyestrene eller salte deraf.