

(19)



Octrooiencentrum
Nederland

(11)

1031299

(12) C OCTROOI²⁰

(21) Aanvraag om octrooi: 1031299

(51) Int.Cl.:

C10G2/00 (2006.01)

C10G45/58 (2006.01)

(22) Ingediend: 03.03.2006

(30) Voorrang:
03.03.2005 US 11/069976(41) Ingeschreven:
06.09.2006 I.E. 2006/11(47) Dagtekening:
25.06.2007(45) Uitgegeven:
03.09.2007 I.E. 2007/09(73) Octrooihouder(s):
Chevron U.S.A. Inc. te San Ramon,
Californië, Verenigde Staten van Amerika
(US).(72) Uitvinder(s):
John M. Rosenbaum te Richmond,
Californië (US).
Joseph M. Pudlak te Vallejo, Californië (US).
Robert Farina te Richmond, Californië (US).
James Ziemer te Martinez, Californië (US).
Brent K. Lok te San Francisco, Californië
(US).(74) Gemachtigde:
Ir. A. van Westenbrugge c.s. te 2502 LS
Den Haag.

(54) Polyalfa-alken & via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie-smeermiddelmengsels.

(57) Er worden gemengde basissmeeroliën en gemengde gerede smeermiddelen, welke • 70 gewichtsprocent via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën, welke • 6 gew.% moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit en minder dan 0,05 gew.% moleculen met een aromatische functionaliteit omvatten; en ten minste een polyalfa-alken-basissmeerolie met een kinematische viscositeit bij 100°C hoger dan ongeveer 30 cSt en lager dan 150 cSt omvatten, verschaft. Deze gemengde basissmeeroliën en gemengde gerede smeermiddelen vertonen superieure wrijvings- en slijteigenschappen, naast andere in hoge mate gewenste eigenschappen. Ook worden werkwijzen voor het bereiden van deze gemengde basissmeeroliën en gemengde gerede smeermiddelen verschaft.

NL C 1031299

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Octrooiencentrum Nederland is het Bureau voor de Industriële Eigendom, een agentschap van het ministerie van Economische Zaken

Polyalfa-alkeen & via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie-smeermiddelmengsels

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op gemengde smeermiddelen en
 5 gemengde gerede smeermiddelen welke een via Fischer-Tropsch verkregen
 basissmeerolie en ten minste een polyalfa-alkeen-basissmeerolie omvatten en op
 werkwijzen voor de bereiding daarvan. De gemengde gerede smeermiddelen vereisen
 verrassenderwijs minder slijtage-verminderende additieven voor het bereiken van een
 10 aanvaardbaar slijtage-gedrag dan vereist is voor via Fischer-Tropsch verkregen
 basissmeeroliën bij afwezigheid van ten minste een polyalfa-alkeen (PAO)
 basissmeerolie.

Achtergrond van de uitvinding

15 Hoogwaardige auto- en industriële smeermiddelen zijn veelgevraagd.
 Dienovereenkomstig dienen smeermiddelproducenten gerede smeermiddelen te
 verschaffen die hoogwaardige eigenschappen vertonen. Voor het bereiden van deze
 gerede smeermiddelen zoeken smeermiddelproducenten basissmeerolienengfracties
 van hogere kwaliteit. Prestatie-eigenschappen die significant zijn omvatten additief-
 20 oplosbaarheid, beperking van afzettingen en smerend vermogen.

Een groeiende bron van deze basissmeerolienengfracties van hoge kwaliteit zijn
 synthetische smeermiddelen. Synthetische smeermiddelen omvatten via Fischer-
 Tropsch verkregen basissmeeroliën en polyalfa-alkenen. Polyalfa-alkenen zijn
 synthetische basissmeeroliën die zijn bereid door een chemisch polymerisatieproces.
 25 Het is echter duur om deze basissmeeroliën te bereiden. In de zoektocht naar
 hoogwaardige smeermiddelen is de aandacht de laatste tijd gericht op via Fischer-
 Tropsch verkregen smeermiddelen. Hoewel via Fischer-Tropsch verkregen
 basissmeeroliën gewenst worden vanwege hun biologische afbreekbaarheid en lage
 gehalten aan ongewenste verontreinigingen zoals zwavel, vertonen de via Fischer-
 30 Tropsch verkregen smeermiddelen in het algemeen niet het gewenste slijtgedrag,
 smerend vermogen en afzetgedrag. Hoewel het uit de stand der techniek bekend is om
 deze gedragseigenschappen via de toepassing van additieven te verbeteren, zijn deze
 additieven in het algemeen duur en kunnen dus de kosten van de basissmeerolie

significant verhogen. Daarnaast houden motorfabrikanten wereldwijd rekening met lage zwavel- en fosforgrenzen bij motoroliën en additieven omdat wordt aangenomen dat deze grenzen de veilige marges verschaffen voor het bedrijven van hardware voor de nabehandeling.

- 5 Slijtage-verminderende additieven bevatten vaak significante gehalten aan zowel zwavel als fosfor. Derhalve is het wenselijk om basissmeeroliën met hoogwaardige eigenschappen zonder de significante toepassing van dure additieven, of met lagere gehalten aan additieven die zwavel en fosfor bevatten, te bereiden.

 Het is bekend uit de stand der techniek om synthetische smeermiddelen te
10 bereiden en er zijn veel ontwikkelingspogingen geweest tot het bereiden van smeermiddelen met hoogwaardige eigenschappen. Bij wijze van voorbeeld zijn het Amerikaanse octrooischrift 6008164; het Amerikaanse octrooischrift 6080301; het Amerikaanse octrooischrift 6165949; WO 00/14188; WO-A2-02/064710; WO-A1-02/064711; WO-A1-02/070629; en WO-A1-02/070636 gericht op synthetische
15 smeermiddelsamenstellingen en werkwijzen voor het bereiden van de basissmeermiddelfracties.

 Er is tevens onderzoek gedaan naar de eigenschappen van gehydrokraakte basisfracties en polyalfa-alkenen. In "The Influence of Chemical Structure on the Physical Properties and Antioxidant Response of Hydrocracked Base Stocks and
20 Polyalphaolefins" van V.J. Gatto et al., J. Synthetic Lubrication 19-1, April 2002 (19), 3-18, wordt het effect van een gehydrokraakte chemische basisfractiesamenstelling op smeermiddeleigenschappen, oxidatiegedrag en antioxidans-additief-respons beschreven. Bij dit onderzoek werden vijftien gehydrokraakte basisfracties en polyalfa-alkenen geanalyseerd.

- 25 Ondanks het voorgaande onderzoek naar synthetische smeermiddelen blijft er behoefte bestaan aan synthetische smeermiddelen die via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën omvatten die hoogwaardige eigenschappen, waaronder verbeterde wrijvings- en slijteigenschappen, vertonen zonder dat de toevoeging van grote hoeveelheden additieven voor het bereiken van deze hoogwaardige eigenschappen
30 wordt vereist.

Samenvatting van de uitvinding

Er is ontdekt dat de gemengde basissmeeroliën en gemengde gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding, die via Fischer-Tropsch verkregen
5 basissmeeroliën en polyalfa-alkenen omvatten, verbeterde wrijvings- en slijteigenschappen vertonen met lagere gehalten aan slijtage-verminderende additieven.

In een uitvoeringsvorm heeft de onderhavige uitvinding betrekking op een werkwijze voor het bereiden van een gemengd smeermiddel. De werkwijze omvat het synthetiseren van ten minste een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie, welke
10 ≥ 6 gewichtsprocent moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit en minder dan 0,05 gewichtsprocent moleculen met een aromatische functionaliteit omvat; het verschaffen van ten minste een polyalfa-alken-basissmeerolie met een kinematische viscositeit bij 100°C hoger dan ongeveer 30 cSt en lager dan 150 cSt; en het mengen van de ten minste ene via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie en de
15 ten minste ene polyalfa-alken-basissmeerolie.

In een andere uitvoeringsvorm heeft de onderhavige uitvinding betrekking op een werkwijze voor het bereiden van een gemengd gereed smeermiddel. De werkwijze omvat het uitvoeren van een Fischer-Tropsch-synthese voor het verschaffen van een productstroom en het uit de productstroom isoleren van een in hoofdzaak paraffinische
20 wasvoeding. De in hoofdzaak paraffinische wasvoeding wordt gehydroïsommeriseerd onder toepassing van een voor vorm selectieve moleculaire zeef met gemiddelde poriegrootte welke een edelmetaal-hydrogeneringscomponent omvat, onder omstandigheden van ongeveer 316°C (600°F) tot 399°C (750°F), en er wordt een geïsommeriseerde olie geïsoleerd. De geïsommeriseerde olie wordt gehydrofinitiseerd voor
25 het verschaffen van een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie, welke ≥ 6 gewichtsprocent moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit en minder dan 0,05 gewichtsprocent moleculen met een aromatische functionaliteit omvat. Er wordt ten minste een polyalfa-alken-basissmeerolie met een kinematische viscositeit bij 100°C hoger dan ongeveer 30 cSt en lager dan 150 cSt verschaft en de ten minste
30 ene via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie wordt gemengd met de ten minste ene polyalfa-alken-basissmeerolie en een effectieve hoeveelheid van ten minste een slijtage-verminderend additief voor het verschaffen van een gemengd gereed smeermiddel.

In nog een andere uitvoeringsvorm heeft de onderhavige uitvinding betrekking op een werkwijze voor het bereiden van een gemengd gereed smeermiddel, welke een eerste lokatie en een tweede lokatie die ver verwijderd is van de eerste lokatie omvat. De werkwijze omvat het op de eerste lokatie bereiden van ten minste een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie, welke ≥ 6 gew.% moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit en minder dan 0,05 gew.% moleculen met een aromatische functionaliteit omvat. De via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie wordt ontvangen op de tweede lokatie die ver verwijderd is van de eerste lokatie, en de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie wordt op de tweede lokatie gemengd met ten minste een polyalfa-alkeen-basissmeerolie met een kinematische viscositeit bij 100°C hoger dan ongeveer 30 cSt en lager dan 150 cSt en een effectieve hoeveelheid van ten minste een slijtage-verminderend additief.

Gedetailleerde beschrijving van de uitvinding

15

Gerede smeermiddelen omvatten ten minste een basissmeerolie en ten minste een additief. Basissmeeroliën zijn de belangrijkste component van gerede smeermiddelen, en omvatten in het algemeen meer dan 70% van de gerede smeermiddelen. Gerede smeermiddelen kunnen worden toegepast in auto's, dieselmotoren, assen, transmissies en industriële toepassingen. Gerede smeermiddelen moeten voldoen aan de specificaties voor de beoogde toepassing daarvan, zoals gedefinieerd door de desbetreffende regelgevende organisatie.

Een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie is een basisolie welke ten minste gedeeltelijk is verkregen via een Fischer-Tropsch-proces. De gemengde smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding omvatten ten minste een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie, welke ≥ 6 gew.% moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit en minder dan 0,05 gew.% moleculen met een aromatische functionaliteit omvat, en ten minste een polyalfa-alkeen-basissmeerolie met een kinematische viscositeit hoger dan ongeveer 30 cSt en lager dan 150 cSt bij 100°C. De gemengde gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding omvatten ten minste een via Fischer-Tropsch verkregen basisolie, welke ≥ 6 gew.% moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit en minder dan 0,05 gew.% moleculen met een aromatische functionaliteit omvat; ten minste een polyalfa-alkeen-

basissmeerolie met een kinematische viscositeit bij 100°C hoger dan ongeveer 30 cSt en lager dan 150 cSt, en een effectieve hoeveelheid van ten minste een slijtage-verminderend additief. De gemengde gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding vertonen uitzonderlijke wrijvings- en slijteigenschappen. Bij voorkeur omvat
 5 de gemengde basissmeerolie ≥ 70 gewichtsprocent via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie.

In het algemeen is de effectieve hoeveelheid van een slijtage-verminderend additief welke nodig is in een gereed smeermiddel dat een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie omvat minder dan de hoeveelheid die wordt vereist in een
 10 gereed smeermiddel dat een gebruikelijke aardolie-basissmeerolie of een polyalfa-alkeen-basissmeerolie omvat. Volgens de onderhavige uitvinding is verrassenderwijs ontdekt dat significant minder slijtage-verminderend additief wordt vereist voor een gereed smeermiddel dat een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie omvat, welke ≥ 6 gew.% moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit en minder
 15 dan 0,05 gew.% moleculen met een aromatische functionaliteit omvat, die is gemengd met een polyalfa-alkeen-basissmeerolie met een kinematische viscositeit bij 100°C hoger dan ongeveer 30 cSt en lager dan 150 cSt, dan in een gereed smeermiddel dat een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie omvat bij afwezigheid van een polyalfa-alkeen-basissmeerolie. Dienovereenkomstig is, in de gemengde gerede smeermiddelen
 20 volgens de onderhavige uitvinding, een kleinere hoeveelheid slijtage-verminderend additief nodig. Dus de gemengde smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding kunnen worden toegepast voor het bereiden van motoroliën van hoge kwaliteit en andere gerede smeermiddelen die voldoen aan de strengste moderne specificaties voor motorolie.

25 Een effectieve hoeveelheid van ten minste een slijtage-verminderend additief betekent de hoeveelheid slijtage-verminderend additief welke het slijtvolume onder het vlak in de HFRR-test volgens deze uitvinding met ten minste 1000 micron³ vermindert vergeleken met het slijtvolume onder het vlak bij afwezigheid van het additief. Bij voorkeur betekent de effectieve hoeveelheid van ten minste een slijtage-verminderend
 30 additief de hoeveelheid slijtage-verminderend additief in een additiefpakket of afzonderlijk toegevoegd aan de gemengde basissmeerolie voor het verschaffen van een gereed smeermiddel met een Hoge-Frequentie-Heen-en-weer-gaand-Gereedschap (HFRR) slijtvolume onder het vlak met een aangebrachte belasting van 1000 g lager

dan 460.000 micron³, bij voorkeur lager dan 350.000 micron³. Volgens de onderhavige uitvinding bedraagt een effectieve hoeveelheid van ten minste een slijtage-verminderend additief bij voorkeur 0,001 tot 5 gew.% van het gemengde gerede smeermiddel. De effectieve hoeveelheid van het slijtage-verminderende additief in de

5 gemengde gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding is minder dan de effectieve hoeveelheid van het slijtage-verminderende additief welke wordt vereist in een smeermiddel dat een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie omvat met de voorkeurssamenstelling volgens de uitvinding bij afwezigheid van een polyalfa-alkeen-basissmeerolie met een kinematische viscositeit hoger dan ongeveer 30 cSt en lager dan

10 150 cSt bij 100°C. De effectieve hoeveelheid van het slijtage-verminderende additief in de gemengde gerede smeermiddelen volgens deze uitvinding is lager dan de effectieve hoeveelheid slijtage-verminderend additief welke wordt vereist in een smeermiddel dat een polyalfa-alkeen-basissmeerolie omvat met een kinematische viscositeit hoger dan ongeveer 30 cSt en lager dan 150 cSt bij 100°C bij afwezigheid van het via Fischer-

15 Tropsch verkregen basissmeerolie volgens de onderhavige uitvinding.

Veel specificaties voor gerede smeermiddelen omvatten grenzen qua slijtage. Voorbeelden van specificaties die testgrenzen qua slijtage omvatten zijn: API Passenger Car Engine Test Categories SJ and SL; ACEA 2002 European Oil Sequences for Gasoline, Light Duty Diesel, and Heavy Duty Diesel Engines; ASTM D4950 Grease

20 categories; Cincinnati-Milacron P-68 Hydraulic Fluid Specifications; en General Motors C-4 Automatic Transmission Fluid Specifications.

De gemengde smeermiddelen en de gemengde gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding omvatten een polyalfa-alkeen-basissmeerolie met een kinematische viscositeit hoger dan ongeveer 30 cSt bij 100°C en minder dan 150 cSt bij

25 100°C. De polyalfa-alkeen-basissmeerolie kan in de handel worden verkregen of worden gesyntheseerd zoals is beschreven in Shubkin, Ronald L. (1993) Polyalphaolefins, in *Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids*, en Pernik, Mark G. (2002) Polyalphaolefins, STLE Annual Meeting, Houston TX, *Synthetic Lubricants Course*. Polyalfa-alkeen-basisoliën met kinematische viscositeiten

30 hoger dan ongeveer 30 cSt en lager dan 150 cSt bij 100°C zijn in de handel verkrijgbaar bij een aantal producenten, waaronder Chevron Phillips, British Petroleum en ExxonMobil.

De gemengde basissmeeroliën en de gemengde gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding omvatten een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie, welke ≥ 6 gew.% moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit, bij voorkeur ≥ 8 gew.% moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit en met
 5 nog meer voorkeur ≥ 10 gew.% moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit omvat.

De gemengde smeermiddelbasisoliën en de gemengde gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding omvatten een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie welke een zeer laag gewichtspercentage moleculen met een aromatische
 10 functionaliteit, een hoog gewichtspercentage moleculen met een cycloparaffinische functionaliteit en een hoge verhouding van gewichtspercentage moleculen die een monocycloparaffinische functionaliteit bevatten tot gewichtspercentage moleculen die een multicycloparaffinische functionaliteit bevatten (of een hoog gewichtspercentage
 15 moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit en zeer lage gewichtspercentages moleculen met een multicycloparaffinische functionaliteit) omvat, zoals is beschreven in US 2005-0133408 A1 (U.S.S.N. 10/744389), ingediend op 23 december 2003, US 2005-0133409 A1 (U.S.S.N. 10/744870), ingediend op 23 december 2003 en US 2005-0133407 A1 (U.S.S.N. 10/743932), ingediend op 23 december 2003, welke in hun geheel als hierin ingelast dienen te worden beschouwd.

20 In een voorkeursuitvoeringsvorm omvatten de gemengde basissmeeroliën en de gemengde gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie welke een gewichtspercentage moleculen met een aromatische functionaliteit lager dan 0,05, een gewichtspercentage moleculen met een cycloparaffinische functionaliteit hoger dan 10 en een hoge verhouding van
 25 gewichtspercentage moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit tot gewichtspercentage moleculen met een multicycloparaffinische functionaliteit, bij voorkeur hoger dan 15, omvat. In een andere voorkeursuitvoeringsvorm omvatten de gemengde basissmeeroliën en de gemengde gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie welke een
 30 gewichtspercentage moleculen met een aromatische functionaliteit lager dan 0,01, en met meer voorkeur lager dan 0,008 omvat.

De via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën die ≥ 6 gew.% moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit omvatten worden volgen een werkwijze die

hydroisomerisatie omvat bereid uit de was-achtige fracties van een Fischer-Tropsch-synchrude. De via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën die worden toegepast in de gemengde smeermiddelen en gemengde gerede smeermiddelen worden bereid volgens een werkwijze die het uitvoeren van een Fischer-Tropsch-synthese voor het

5 verschaffen van een productstroom; het uit de productstroom isoleren van een in hoofdzaak paraffinische wasvoeding; het hydroisomeriseren van de in hoofdzaak paraffinische wasvoeding; het isoleren van een geïsomriseerde olie; en eventueel het hydrofinishen van de geïsomriseerde olie omvat. Uit de werkwijze wordt een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie die ≥ 6 gew.% moleculen met een

10 monocycloparaffinische functionaliteit en minder dan 0,05 gew.% moleculen met een aromatische functionaliteit omvat geïsoleerd. De hiervoor genoemde voorkeursuitvoeringsvormen van de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie kunnen eveneens uit de werkwijze worden geïsoleerd. Bij voorkeur wordt de in hoofdzaak paraffinische wasvoeding gehydroisomeriseerd onder toepassing van een

15 voor vorm selectieve moleculaire zeef met gemiddelde poriegrootte die een edelmetaalhydrogeneringscomponent omvat onder omstandigheden van ongeveer 316°C (600°F) tot 399°C (750°F). Voorkeurswerkwijzen voor het bereiden van de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën worden beschreven in US 2005-0133408 A1 (U.S.S.N. 10/744389), ingediend op 23 december 2003, en US 2005-0133409 A1 (U.S.S.N.

20 10/744870), ingediend op 23 december 2003, welke in hun geheel als hierin ingelast dienen te worden beschouwd.

Volgens de onderhavige uitvinding wordt het gewenst dat de gemengde basissmeeroliën en de gemengde gerede smeermiddelen via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën omvatten die hoge gewichtspercentages moleculen met een

25 cycloparaffinische functionaliteit bevatten omdat cycloparaffinen additief-oplosbaarheid en elastomeer-verenigbaarheid verschaffen. Gemengde basissmeeroliën en gemengde gerede smeermiddelen die via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën omvatten die zeer hoge verhoudingen van het gewichtspercentage moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit tot het gewichtspercentage

30 moleculen met een multicycloparaffinische functionaliteit bevatten (of een hoog gewichtspercentage moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit en een uitermate laag gewichtspercentage moleculen met een multicycloparaffinische functionaliteit) zijn eveneens wenselijk omdat moleculen met een

multicycloparaffinische functionaliteit de oxidatiestabiliteit verminderen, de viscositeitsindex verlagen en de Noack-vluchtigheid verhogen. Modellen van de effecten van moleculen met een multicycloparaffinische functionaliteit worden gegeven in V.J. Gatto et al., "The Influence of Chemical Structure on the Physical Properties and Antioxidant Response of Hydrocracked Base Stocks and Polyalphaolefins", J. Synthetic Lubrication 19-1, april 2002, blz. 3-18.

De gemengde smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding omvatten tussen 70 en ongeveer 99 gew.% via Fischer-tropsch verkregen basissmeerolie en ongeveer 1 tot minder dan 30 gew.% polyalfa-alkeen-basissmeerolie. De gemengde gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding omvatten tussen 70 en ongeveer 99 gew.% vi Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie, tussen ongeveer 1 en 30 gew.% polyalfa-alkeen-basissmeerolie en tussen 0,001 en 5 gew.% slijtage-verminderend additief (additieven). Bij voorkeur omvat het gerede smeermiddel tussen 0,001 en 4 gew.% slijtage-verminderend additief (additieven).

Definities

De volgende uitdrukkingen worden toegepast in de beschrijving en hebben, tenzij anders aangegeven, de volgende betekenissen.

De uitdrukking "verkregen via een Fischer-Tropsch-proces" of "via Fischer-Tropsch verkregen" betekent dat het product, de fractie of de voeding afkomstig is uit of in enig stadium wordt bereid via een Fischer-Tropsch-proces.

Aromatische groep betekent een koolwaterstofhoudende verbinding of groep welke ten minste een groep van atomen bevat die een ononderbroken wolk van gedelokaliseerde elektronen delen, waarbij het aantal gedelokaliseerde elektronen in de groep van atomen overeenkomt met een oplossing van de Wet van Huckel van $4n+2$ (b.v. $n=1$ voor 6 elektronen, enz.). Representatieve voorbeelden omvatten, maar zijn niet beperkt tot, benzeen, bifenyl, naftaleen en dergelijke.

Moleculen met een aromatische functionaliteit betekent iedere molecuul welke een aromatische groep is of als een of meer substituenten een aromatische groep bevat.

Moleculen met een cycloparaffinische functionaliteit betekent iedere molecuul welke een monocyclische of een geanelleerde multicyclische verzadigde koolwaterstofgroep is of als een of meer substituenten een monocyclische of een

geanelleerde multicyclische verzadigde koolwaterstofgroep bevat. De cycloparaffinische groep kan eventueel zijn gesubstitueerd met een of meer, bij voorkeur een tot drie, substituenten. Representatieve voorbeelden omvatten, maar zijn niet beperkt tot, cyclopropyl, cyclobutyl, cyclohexyl, cyclopentyl, cycloheptyl, 5 decahydronaftaleen, octahydropentaleen, (pentadecaan-6-yl)cyclohexaan, 3,7,10-tricyclohexylpentadecaan, decahydro-1-(pentadecaan-6-yl)naftaleen en dergelijke.

Moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit betekent iedere molecuul welke een monocyclische verzadigde koolwaterstofgroep met drie tot zeven ring-koolstofatomen is of iedere molecuul welke gesubstitueerd is met een enkele 10 monocyclische verzadigde koolwaterstofgroep met drie tot zeven ring-koolstofatomen. De cycloparaffinische groep kan eventueel zijn gesubstitueerd met een of meer, bij voorkeur een tot drie, substituenten. Representatieve voorbeelden omvatten, maar zijn niet beperkt tot, cyclopropyl, cyclobutyl, cyclohexyl, cyclopentyl, cycloheptyl, (pentadecaan-6-yl)cyclohexaan en dergelijke.

15 Moleculen met een multicycloparaffinische functionaliteit betekent iedere molecuul welke een geanelleerde multicyclische verzadigde koolwaterstofring-groep met twee of meer geanelleerde ringen is, iedere molecuul welke gesubstitueerd is met een of meer geanelleerde multicyclische verzadigde koolwaterstofring-groepen met twee of meer geanelleerde ringen of iedere molecuul welke gesubstitueerd is met meer 20 dan een monocyclische verzadigde koolwaterstofgroep met drie tot zeven ring-koolstofatomen. De geanelleerde multicyclische verzadigde koolwaterstofring-groep bestaat bij voorkeur uit twee geanelleerde ringen. De cycloparaffinische groep kan eventueel zijn gesubstitueerd met een of meer, bij voorkeur een tot drie, substituenten. Representatieve voorbeelden omvatten, maar zijn niet beperkt tot, decahydronaftaleen, 25 octahydropentaleen, 3,7,10-tricyclohexylpentadecaan, decahydro-1-(pentadecaan-6-yl)naftaleen en dergelijke.

"Verbrandingsmotoren met compressie-ontsteking" betekent dieselmotoren.

"Verbrandingsmotor" is een motor, zoals een benzine-zuigermotor of een dieselmotor voor auto's, waarbij brandstof wordt verbrand in de motor zelf in plaats van 30 in een externe oven, zoals bij een stoommotor. Deze motoren omvatten aardgasmotoren, dieselmotoren en benzinemotoren. Ze kunnen twee-slag of vier-slag zijn.

"Multigrade krukasolie voor een verbrandingsmotor" is een smeermiddel dat voldoet aan de specificaties van SAE J300, juni 2001. De API klassificeert motorolie

volgens de SAE-viscositeitsklassen. In de onderstaande tabel I wordt deze klassificering weergegeven.

Tabel I: API-klassificering voor motorolie

SAE viscositeits-klasse	Maximale verluchtungsviscositeit bij lage temperatuur, cP	Maximale pompviscositeit bij lage temperatuur zonder vloeispanning, cP	Minimale kinematische viscositeit bij lage afschuif-snelheid bij 100°C, cSt	Maximale kinematische viscositeit bij lage afschuif-snelheid bij 100°C, cSt	Minimale kinematische viscositeit bij hoge afschuif-snelheid bij 150°C, cSt
0W-__	6200 bij -35°C	60000 bij -40°C	3,8	-	-
5W-__	6600 bij -30°C	60000 bij -35°C	3,8	-	-
10W-__	7000 bij -25°C	60000 bij -30°C	4,1	-	-
15W-__	7000 bij -20°C	60000 bij -25°C	5,6	-	-
20W-__	9500 bij -15°C	60000 bij -20°C	5,6	-	-
25W-__	13000 bij -10°C	60000 bij -15°C	9,3	-	-
__W-20	-	-	5,6	9,3	2,6
__W-30	-	-	9,3	12,5	2,9
0W-40, 5W-40, 10W-40	-	-	12,5	16,3	2,9
15W-40, 20W-40, 25W-40	-	-	12,5	16,3	3,7
__W-50	-	-	16,3	21,9	3,7
__W-60	-	-	21,9	26,1	3,7

- 5 Een motorolie met een viscositeitsklasse van 0W heeft een maximale verluchtungsviscositeit bij lage temperatuur van 6200 cP bij -35°C, een maximale pompviscositeit bij lage temperatuur zonder vloeispanning van 60.000 cP bij -40°C en een minimale kinematische viscositeit bij lage afschuif-snelheid van 3,8 cSt bij 100°C.
- 10 Een motorolie met een viscositeitsklasse van 5W heeft een maximale verluchtungsviscositeit bij lage temperatuur van 6600 cP bij -30°C, een maximale pompviscositeit bij lage temperatuur zonder vloeispanning van 60.000 cP bij -35°C en een minimale kinematische viscositeit bij lage afschuif-snelheid van 3,8 cSt bij 100°C.
- Een motorolie met een viscositeitsklasse van 10W heeft een maximale

verluchtingsviscositeit bij lage temperatuur van 7000 cP bij -25°C, een maximale pompviscositeit bij lage temperatuur zonder vloeispanning van 60.000 cP bij -30°C en een minimale kinematische viscositeit bij lage afschuifsnelheid van 4,1 cSt bij 100°C. Een motorolie met een viscositeitsklasse van 15W heeft een maximale

5 verluchtingsviscositeit bij lage temperatuur van 7000 cP bij -20°C, een maximale pompviscositeit bij lage temperatuur zonder vloeispanning van 60.000 cP bij -25°C en een minimale kinematische viscositeit bij lage afschuifsnelheid van 5,6 cSt bij 100°C.

"Verbrandingsmotoren met vonk-ontsteking" betekent benzinemotoren.

"Kleppentrein" in een verbrandingsmotor bestaat uit kleppen en een nokkenas.

10 Momenteel zijn er twee soorten van ontwerpen die worden toegepast in de automotor voor de plaatsing van de kleppen en nokkenas. Als de nokkenas zich in de cilinderkop bevindt wordt de motor een ontwerp met bovenliggende nokkenas genoemd; als de nokkenas zich in het motorblok bevindt wordt de motor een ontwerp met bovenliggende kleppen genoemd. Bij beide ontwerpen zijn de kleppen boven de

15 cilinders in de cilinderkop aangebracht. Het is de lokatie van de nokkenas, die de kleppen bedrijft, waardoor de twee ontwerpen zich onderscheiden. Een motor met dubbele bovenliggende nokkenas (DOHC) heeft twee nokkenassen per iedere cilinderkop; een nokkenas bedrijft de toevoerkleppen, terwijl de andere de afvoerkleppen bedrijft..

20 "Dieselbrandstof met een laag zwavelgehalte" heeft een zwavelgehalte tot ongeveer 0,05 gew.%, zoals bepaald volgens de testwerkwijze die wordt gespecificeerd in ASTM D2622-87.

"Benzines met een laag zwavelgehalte" hebben zwavelgehaltes lager dan ongeveer 300 ppm, of 0,03%.

25 De gemengde basissmeeroliën en gemengde gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding vertonen gewenste eigenschappen naast uitzonderlijke wrijvings- en slijteigenschappen, waaronder hoge viscositeitsindices, lage Noack-vluchtigheid, uitstekende oxidatiestabiliteit en lage vloeipunten. Verdere voordelen die worden bereikt door de toepassing van de gerede smeermiddelen volgens de

30 onderhavige uitvinding omvatten een verbeterd brandstofverbruik, verminderde slijtage van de componenten van motoren, langere intervallen tussen het verversen van de olie, minder afvalolie voor lozen en minder hoge-temperatuur-afzettingen.

Zuurstof-stabiliteitstests:

De oxidatiestabiliteit werd bepaald onder toepassing van twee verschillende testwerkwijzen, Oxidator BN en Oxidator B met L-4 katalysator. Oxidator BN werd toegepast voor het bepalen van de zuurstofstabiliteit van de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroïën, welke geen additieven bevatten. Een geschikte manier voor het meten van de stabiliteit van basissmeeroïën is door toepassing van de Oxidator BN-test, zoals door Stangeland et al. in het Amerikaanse octrooischrift 3852207 is beschreven. Met de Oxidator BN-test wordt de weerstand tegen oxidatie met behulp van een zuurstof-absorptie-inrichting van het Dornte-type gemeten. Zie R.W. Dornte, "Oxidation of White Oils", Industrial and Engineering Chemistry, deel 28, bladzijde 26, 1936. Gewoonlijk zijn de omstandigheden een atmosfeer zuivere zuurstof bij 171°C (340°F). De resultaten worden vermeld in het aantal uur voor het absorberen van 1000 ml O₂ door 100 g olie. Bij de Oxidator BN-test wordt 0,8 ml katalysator gebruikt per 100 gram olie en is een additiefpakket opgenomen in de olie. De katalysator is een mengsel van oplosbare metaalnaftenaten in kerosine. Het mengsel van oplosbare metaalnaftenaten simuleert de gemiddelde metaal-analyse van gebruikte krukasolie. Het metaalgehalte in de katalysator is als volgt: koper = 6,927 ppm; ijzer = 4,083 ppm; lood = 80,208 ppm; mangaan = 350 ppm; tin = 3565 ppm. Het additief-pakket is 80 millimol zinkbispolypropyleenfenyldithiofosfaat per 100 gram olie, of ongeveer 1,1 gram OLOA 260. Met de Oxidator BN-test wordt de respons van een basissmeeroïe in een gesimuleerde toepassing gemeten. Hoge waarden, of lange tijden voor het absorberen van een liter zuurstof, duiden op een goede oxidatiestabiliteit. Traditioneel wordt aangenomen dat de Oxidator BN hoger dient te zijn dan 7 uur. Voor de onderhavige uitvinding is de Oxidator BN-waarde hoger dan ongeveer 30 uur, bij voorkeur hoger dan ongeveer 40 uur.

Oxidator B werd toegepast voor het bepalen van de zuurstofstabiliteit van de gemengde gerede smeermiddelen, welke reeds een antioxidans-additief bevatten. De Oxidator B met L-4 katalysatortest is een test waarin de weerstand tegen oxidatie door middel van een zuurstof-absorptie-inrichting van het Dornte-type wordt gemeten (R.W. Dornte, "Oxidation of White Oils", Industrial and Engineering Chemistry, deel 28, bladzijde 26, 1936). Gewoonlijk zijn de omstandigheden een atmosfeer zuivere zuurstof bij 171°C (340°F), waarbij het aantal uur voor het absorberen van 1000 ml O₂ door 100 g olie wordt vermeld. Bij de Oxidator B met L-4 katalysatortest wordt 0,8 ml

katalysator gebruikt per 100 gram olie. De katalysator is een mengsel van oplosbare metaalnaftenaten in kerosine. Het mengsel van oplosbare metaalnaftenaten simuleert de gemiddelde metaal-analyse van gebruikte krukasolie. Het metaalgehalte in de katalysator is als volgt: koper = 6,927 ppm; ijzer = 4,083 ppm; lood = 80,208 ppm; mangaan = 350 ppm; tin = 3565 ppm. Met de Oxidator B met L-4 katalysatortest wordt de respons van een gereed smeermiddel in een gesimuleerde toepassing gemeten. Hoge waarden, of lange tijden voor het absorberen van een liter zuurstof, duiden op een goede stabiliteit. In het algemeen dienen de resultaten van de Oxidator B met L-4 katalysatortest hoger te zijn dan ongeveer 7 uur. Bij voorkeur is de waarde van de Oxidator B met L-4 hoger dan ongeveer 10 uur. De gemengde gereede mengsels volgens de onderhavige uitvinding hebben resultaten veel hoger dan 10 uur. Bij voorkeur hebben de gemengde gereede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding een resultaat van de Oxidator B met L-4 katalysatortest hoger dan 22 uur, met nog meer voorkeur hoger dan 30 uur.

15

HFRR slijttest:

Slijttests werden uitgevoerd bij oliemonsters van 1 ml, onder toepassing van een Hoge-Frequentie-Heen-en-weer-gaand-Gereedschap (HFRR) (PCS Instruments HFR2), onder toepassing van SAE-AISI E-52100 volledig geharde kogels met een diameter van 6,00 mm (Klasse 24 volgens ANSI B3.12, met een Rockwell-hardheid "C" schaal-getal van 58-66, volgens testwerkwijze ASTM E 18, en een oppervlakte-afwerking kleiner dan 0,05 micron RA); op gepolijste SAE-AISI E-52100 vlakke schijven van 10 mm, met een Vickers-hardheid "HV 30", volgens specificatie R 92, een Rockwell-hardheid "C" schaal-getal van 190-210, gedraaid, afgelegd en gepolijst tot een oppervlakte-afwerking van minder dan 0,02 micron RA. AISI E-52100 is een ijzerlegering met een gebruikelijke element-samenstelling van: koolstof, 1,00%; mangaan, 0,35%; silicium, 0,25%; en chroom, 1,50%. De testomstandigheden waren als volgt: frequentie 20 Hz; toegepaste belasting 1000 g; slaglengte 1 mm; fluïdumtemperatuur 120°C, relatieve vochtigheidsgraad hoger dan 30% en duur van de test 200 minuten. De test is een gemodificeerde versie van de test die is beschreven in ASTM D 6079.

30

Vanwege de extreme hardheidsverschillen tussen de kogels en de schijven vond het grootste gedeelte van de materiaalslijtage plaats op de schijven, in de vorm van een 1 mm lang halffrond slijtspoor. Derhalve was het slijtage-verminderende gedrag alleen

gebaseerd op de hoeveelheid materiaal die is verwijderd van de schijven, en niet de kogels. De metingen van het slijtvolume van de schijf werden uitgevoerd na het eerst verwijderen van fijn slijtdebris van het oppervlak van de schijf met een katoenstaafje dat is ondergedompeld in hexaan en het vervolgens aftekenen van een rechthoekig gebied van 1/24 mm x 1,64 mm van het oppervlak in de buurt van het slijtlitteken met een MicroXAM-100 3DSurface Profiler (ADE Phase Shift). Er werd onderscheid gemaakt tussen de hoeveelheid materiaal die is verwijderd door hechting (door smeermiddel afafgeven slijtage) en de hoeveelheid die is verwijderd door afslijting (ploegen) door het eerst egaliseren van het oppervlakteprofiel van de schijf op basis van de vlakke gebieden onmiddellijk naast het slijtlitteken onder toepassing van de software-egalisatie-routine van MicroXAM en het vervolgens aftrekken van de hoeveelheid metaal die uitsteekt boven het vlak van het oppervlak (afslijting) van het holte-volume dat zich uitstrekt onder het vlak van het oppervlak (hechting). De HFRR-slijtvolumes van het holte-volume dat zich uitstrekt onder het vlak van het oppervlak en de HFRR-netto-slijtlitteken-volumes werden vermeld als HFRR-Slijtvolume-Onder-het-Vlak respectievelijk HFRR-Netto-Slijtvolume, in kubieke micron. Er wordt geschat dat de nauwkeurigheid van de volume-meting volgens deze techniek ± 10 micron³ bedraagt. Alle smeermiddelen werden in tweevoud getest en de resultaten werden gemiddeld.

Bij voorkeur vertonen de gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding een HFRR-slijtvolume onder het vlak bij een toegepaste belasting van 1000 g van minder dan 300.000 micron³, met meer voorkeur minder dan of gelijk aan ongeveer 170.000 micron³, met nog meer voorkeur minder dan 150.000 micron³ en met nog meer voorkeur minder dan 110.000 micron³. Daarnaast vertonen de gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding een HFRR-Netto-Slijtvolume minder dan 100.000 micron³, bij voorkeur minder dan 50.000 micron³ en met meer voorkeur minder dan 25.000 micron³.

Andere smeermiddeltests:

Kinematische viscositeit is een maat voor de weerstand tegen vloeien van een fluïdum onder invloed van de zwaartekracht. Veel basissmeeroliën, gerede smeermiddelen die daaruit zijn bereid, en de correcte werking van apparatuur hangt af van de juiste viscositeit van het fluïdum dat wordt toegepast. De kinematische

viscositeit wordt bepaald volgens ASTM D 445-01. De resultaten worden vermeld in centistokes (cSt). De gemengde gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding hebben een kinematische viscositeit tussen ongeveer 2,0 cSt en ongeveer 20 cSt bij 100°C.

5 Viscositeitsindex (VI) is een empirisch, eenheidsloos getal dat het effect van de temperatuurverandering op de kinematische viscositeit van de olie aangeeft. De viscositeit van vloeistoffen verandert met de temperatuur, waarbij ze minder viskeus worden als ze worden verwarmd; hoe hoger de VI van een olie, des te lager de neiging daarvan om de viscositeit met de temperatuur te veranderen. Smeermiddelen met een
10 hoge VI zijn nodig als een betrekkelijk constante viscositeit wordt vereist bij sterk variërende temperaturen. De VI kan worden bepaald zoals is beschreven in ASTM D 2270-93. Bij voorkeur hebben de gemengde gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding een viscositeitsindex hoger dan 140, met meer voorkeur hoger dan 165.

15 Vloeipunt is een maat voor de temperatuur waarbij een monster van de basissmeerolie begint te vloeien onder zorgvuldig gecontroleerde omstandigheden. Het vloeipunt kan worden bepaald zoals is beschreven in ASTM D 5950-02. De resultaten worden vermeld in graden Celsius. Veel in de handel verkrijgbare basissmeeroliën hebben specificaties voor het vloeipunt. Als basissmeeroliën lage vloeipunten hebben,
20 hebben ze waarschijnlijk ook andere goede eigenschappen bij lage temperatuur, zoals een laag troebelingspunt, een laag koud-filter-verstopningspunt en een lage-temperatuur-verluchtingsviscositeit. Het troebelingspunt is een maat die complementair is aan het vloeipunt en wordt uitgedrukt als een temperatuur waarbij een monster van de basissmeerolie een waas begint te ontwikkelen onder zorgvuldig gespecificeerde
25 omstandigheden. Het troebelingspunt kan bijvoorbeeld worden bepaald volgens ASTM D 5773-95.

Noack-vluchtigheid wordt gedefinieerd als de hoeveelheid olie, uitgedrukt in gew.%, die verloren gaat als de olie wordt verhit op 250°C en 20 mm Hg (2,67 kPa; 26,7 mbar) onder atmosferische druk in een testkroes waardoor gedurende 60 minuten
30 een constante stroom lucht wordt gevoerd, volgens ASTM D5800. Een meer geschikte werkwijze voor het berekenen van de Noack-vluchtigheid, en die goed overeenkomt met ASTM D 5800, is door het toepassen van een thermogravimetrische analysetest (TGA) volgens ASTM D 6375. Tenzij anders vermeld wordt in deze beschrijving

TGA-Noack-vluchtigheid toegepast. Noack-vluchtigheid van motorolie, zoals gemeten volgens TGA-Noack en overeenkomende werkwijzen, bleek te correleren met het olieconsumptie in motoren van personenauto's. Strengere eisen voor een lage vluchtigheid zijn belangrijke aspecten van verscheidene recente specificaties voor motorolie, zoals
 5 bijvoorbeeld ACEA A-3 en B-3 in Europa en ILSAC GF-3 in Noord Amerika. Bij voorkeur hebben de gemengde gereede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding een Noack-vluchtigheid lager dan 12 gew.%.

Koude-verluchting-simulator schijnbare viscositeit (CCS VIS) is een test die wordt toegepast voor het meten van de viscometrische eigenschappen van
 10 basissmeeroliën onder lage temperatuur en hoge afschuiving. CCS VIS kan ook worden aangeduid als lage-temperatuur-verluchtigingsviscositeit. De testwerkwijze voor het bepalen van CCS VIS is ASTM D 5293-02, bij een vastgestelde temperatuur tussen -5 en -35°C. De resultaten worden vermeld in centipoise, cP. CCS VIS bleek te correleren met lage-temperatuur-motorverluchting. Specificaties voor maximale CCS VIS worden
 15 voor automotoroliën gedefinieerd door SAE J300, herzien in juni 2001.

De viscositeit bij hoge temperatuur en hoge afschuifsnijheid (HTHS) meet de weerstand van een vloeistof om te vloeien onder omstandigheden die lijken op in hoge mate belaste dwarslagers in verbrandingsmotoren, gewoonlijk 1 miljoen s^{-1} bij 150°C. HTHS is een betere indicatie voor hoe een motor werkt bij hoge temperatuur met een
 20 gegeven smeermiddel dan de kinematische viscositeiten bij lage afschuifsnijheid bij 100°C. HTHS correleert direct met de dikte van de oliefilm in een lager. SAE J300 van juni 2001 bevat de huidige specificaties voor HTHS, gemeten volgens ASTM D 4683, ASTM D 4741 of ASTM D 5481.

Mini-Roterende Viscometer (MRV) heeft betrekking op het mechanisme van
 25 pompbaarheid en is een meting bij lage afschuifsnijheid. MRV wordt gemeten volgens ASTM D 4684 en kan ook worden aangeduid als pompviscositeit bij lage temperatuur. Een lage afkoelsnelheid van het monster is het sleutelkenmerk van de werkwijze. Een monster wordt voorbehandeld zodat dit een gespecificeerde thermische geschiedenis heeft, welke verwarmings-, langzame afkoel- en weekcycli omvat. MRV meet een
 30 schijnbare vloeispanning, die, indien hoger dan een drempelwaarde, duidt op een mogelijk probleem van het falen van pompen door lucht-binding. Boven een bepaalde viscositeit, momenteel gedefinieerd als 60.000 cP volgens SAE J300, juni 2001, kan de olie onderhevig zijn aan falen van de pompbaarheid volgens een mechanisme dat "door

vloei beperkt" gedrag wordt genoemd. Een SAE 10W olie moet bijvoorbeeld een maximale viscositeit van 60.000 cP bij -30°C zonder vloeispanning hebben. Met deze werkwijze wordt tevens een schijnbare viscositeit onder afschuifsnellheden van 1 tot 50 s⁻¹ gemeten.

- 5 TEOST MHT is een test waarmee de hoeveelheid afzettingen, in mg, gevormd door automotoroliën onder toepassing van de thermo-oxidatie-motorolie-simulatietest (TEOST) onder gematigd hoge temperaturomstandigheden, wordt bepaald. De testwerkwijze is ontworpen voor het voorspellen van de neiging tot het vormen van afzettingen bij hoge temperatuur van motorolie bij de temperatuur die wordt gevonden
- 10 in het gebied van de zuigerriem (ongeveer 300°C). TEOST MHT kan worden uitgevoerd met TEOST 33C banktesteenheden die reeds bestaan voor ASTM D 6335, met modificatie-apparatuur en gemodificeerde testomstandigheden. De primaire verschillen qua apparatuur zijn 1) een glazen omhulling van de depositorstaaf in plaats van staal, welke het bekijken van het oxidatie/afzetproces mogelijk maakt, 2)
- 15 depositorstaven met draadwinding teneinde stroming van een dunne oliefilm over de verwarmde staaf mogelijk te maken en 3) verzamelen van vervluchtigd materiaal dat is gegenereerd in de omhulling van de depositorstaaf tijdens de test. TEOST MHT heeft een maximale specificatie van 45 mg totale afzettingen in de nieuwste dienstencategorie voor motorolie voor benzinmotoren van auto's. Er wordt verwacht
- 20 dat API SL/ILSAC GF-3 oliën die een verbeterde regeling van de afzetting bij hoge temperatuur geven in deze test een groter olie-afvoervermogen, minder abrasieve slijtage, een verbeterde schoonheid van de zuigerring, een langere levensduur van de motor en een verbeterde prestatie van de turbo verschaffen. Een turbo is een door uitlaatgas aangedreven pomp die toegevoerde lucht comprimeert en deze bij hogere dan
- 25 atmosferische druk aan de verbrandingskamers toevoert. De hogere luchtdruk maakt het mogelijk dat meer brandstof wordt verbrand en dit heeft tot gevolg dat meer vermogen wordt geproduceerd. Tabel II geeft het TEOST MHT-protocol.

Tabel II: TEOST MHT-protocol

Testtijd	24 uur
Temperatuur	285°C
Monstergrootte	10 ml
Debiet (monster)	0,25 g/min

Debiet (droge lucht)	12 ml/min
Katalysator	Fe + Pb + Sn

De gemengde gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding hebben bij voorkeur een TEOST MHT totaal gewicht van de afzettingen van minder dan of gelijk aan ongeveer 45 mg.

5

Fischer-Tropsch-synthese

De via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën welke ≥ 6 gew.% moleculen met monocycloparaffinische functionaliteit en minder dan 0,05 gew.% moleculen met een aromatische functionaliteit omvatten worden bereid volgens een Fischer-Tropsch-proces, gevolgd door hydroisomerisatie van de was-achtige fracties van de Fischer-Tropsch-synchrude.

Bij Fischer-Tropsch-chemie wordt syngas onder reactie-omstandigheden door contact met een Fischer-Tropsch-katalysator in vloeibare koolwaterstoffen omgezet. Gewoonlijk kunnen methaan en eventueel zwaardere koolwaterstoffen (ethaan en zwaarder) door een gebruikelijke syngas-generator worden gevoerd voor het verschaffen van synthesesgas. In het algemeen bevat synthesesgas waterstof en koolmonoxide en kan het kleinere hoeveelheden kooldioxide en/of water bevatten. De aanwezigheid van zwavel-, stikstof-, halogeen-, selenium-, fosfor- en arseenverontreinigingen in het syngas is ongewenst. Derhalve, en afhankelijk van de kwaliteit van het syngas, heeft het de voorkeur om zwavel en andere verontreinigingen uit de voeding te verwijderen voordat de Fischer-Tropsch-chemie wordt uitgevoerd. Manieren voor het verwijderen van deze verontreinigingen zijn bekend bij de deskundige. Bijvoorbeeld hebben ZnO-beschermingsbedden de voorkeur voor het verwijderen van zwavelverontreinigingen. Manieren voor het verwijderen van andere verontreinigingen zijn bekend bij de deskundige. Het kan ook wenselijk zijn om het syngas voor de Fischer-Tropsch-reactor te zuiveren teneinde kooldioxide dat is geproduceerd tijdens de syngasreactie en extra zwavelverbindingen die nog niet zijn verwijderd te verwijderen. Dit kan bijvoorbeeld gebeuren door het in contact brengen van het syngas met een matig alkalische oplossing (b.v. waterig kaliumcarbonaat) in een gepakte kolom.

Tijdens het Fischer-Tropsch-proces worden door het onder geschikte reactie-omstandigheden van temperatuur en druk in contact brengen van een synthesesgas, dat

30

een mengsel van H_2 en CO omvat, met een Fischer-Tropsch-katalysator vloeibare en gasvormige koolwaterstoffen gevormd. De Fischer-Tropsch-reactie wordt gewoonlijk uitgevoerd bij temperaturen van ongeveer 149-371°C (300-700°F), bij voorkeur ongeveer 204°C-228°C (400°F-550°F); drukken van ongeveer 0,7-41 bar (10-600 psia; 69-4137 kPa), bij voorkeur 2-21 bar (30-300 psia; 207-2068 kPa); en katalysator-ruimtedoorvoersnelheden van ongeveer 100-10.000 $cm^3/g/uur$, bij voorkeur ongeveer 300-3000 $cm^3/g/uur$. Voorbeelden van omstandigheden voor het uitvoeren van reacties van het Fischer-Tropsch-type zijn bekend bij de deskundige.

De producten van het Fischer-Tropsch-syntheseprocess kunnen variëren van C_1 tot C_{200+} , met het grootste gedeelte in het traject van C_5 tot C_{100+} . De reactie kan worden uitgevoerd in een verscheidenheid van reactortypen, zoals reactoren met een vast bed die een of meer katalysatorbedden bevatten, suspensiereactoren, reactoren met een gefluïdiseerd bed, of een combinatie van verschillende soorten reactoren. Dergelijke reactieprocessen en reactoren zijn bekend en gedocumenteerd in de literatuur.

Bij het Fischer-Tropsch-suspensieproces, dat de voorkeur heeft in de praktijk van de uitvinding, wordt gebruik gemaakt van superieure warmte- (en massa-) overdrachtskarakteristieken voor de sterk exotherme synthesesreactie en kunnen paraffinische koolwaterstoffen met een betrekkelijk hoog molecuulgewicht worden geproduceerd als een kobalt-katalysator wordt gebruikt. Bij het suspensieproces wordt een syngas, dat een mengsel van waterstof en koolmonoxide omvat, als derde fase naar boven geborrelt door een suspensie, die een deeltjesvormige koolwaterstof-synthesekatalysator van het Fischer-Tropsch-type omvat die is gedispergeerd en gesuspendeerd in een suspendeervloeistof die koolwaterstofproducten van de synthesesreactie omvat die vloeibaar zijn onder de reactie-omstandigheden. De molverhouding van waterstof tot koolmonoxide kan ruwweg variëren van ongeveer 0,5 tot ongeveer 4, maar ligt meer gebruikelijk in het traject van ongeveer 0,7 tot ongeveer 2,75 en bij voorkeur van ongeveer 0,7 tot ongeveer 2,5. Een Fischer-Tropsch-proces dat bijzondere voorkeur heeft wordt beschreven in EP 0609079, dat eveneens voor alle doeleinden als volledig hierin ingelast dient te worden beschouwd.

In het algemeen bevatten Fischer-Tropsch-katalysatoren een overgangsmetaal uit groep VIII op een metaaloxide-drager. De katalysatoren kunnen tevens (een) edelmetaalpromoter(s) en/of kristallijne moleculaire zeven bevatten. Geschikte Fischer-Tropsch-katalysatoren omvatten een of meer van de metalen Fe, Ni, Co, Ru en Re,

waarbij kobalt de voorkeur heeft. Een Fischer-Tropsch-katalysator die de voorkeur heeft omvat effectieve hoeveelheden kobalt en een of meer van de metalen Re, Ru, Pt, Fe, Ni, Th, Zr, Hf, U, Mg en La op een geschikt anorganisch dragermateriaal, bij voorkeur een dragermateriaal dat een of meer vuurvaste metaaloxiden omvat. In het algemeen ligt de hoeveelheid kobalt die aanwezig is in de katalysator tussen ongeveer 1 en ongeveer 50 gew.% van de totale katalysatorsamenstelling. De katalysatoren kunnen tevens basische oxide-promoters zoals ThO_2 , La_2O_3 , MgO en TiO_2 , promoters zoals ZrO_2 , edelmetalen (Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir), muntmetalen (Cu, Ag, Au) en andere overgangsmetalen zoals Fe, Mn, Ni en Re bevatten. Geschikte dragermaterialen omvatten aluminiumoxide, siliciumdioxide, magnesiumoxide en titaanoxide of mengsels daarvan. Draggers die de voorkeur hebben voor kobalt bevattende katalysatoren omvatten titaanoxide. Bruikbare katalysatoren en de bereiding daarvan zijn bekend en worden geïllustreerd in het Amerikaanse octrooischrift 4568663, dat als illustratief maar niet-beperkend bedoeld is met betrekking tot de keuze van de katalysator.

Het is bekend dat bepaalde katalysatoren ketengroeiwaarschijnlijkheden verschaffen die betrekkelijk laag tot gemiddeld zijn en de reactieproducten omvatten een betrekkelijk hoog gehalte aan alkenen met een laag molecuulgewicht (C_{2-8}) en een betrekkelijk laag gehalte aan wassen met een hoog molecuulgewicht (C_{30+}). Het is bekend dat bepaalde andere katalysatoren betrekkelijk hoge ketengroeiwaarschijnlijkheden verschaffen en de reactieproducten omvatten een betrekkelijk laag gehalte aan alkenen met een laag molecuulgewicht (C_{2-8}) en een betrekkelijk hoog gehalte aan wassen met een hoog molecuulgewicht (C_{30+}). Dergelijke katalysatoren zijn bekend bij de deskundige en kunnen eenvoudig worden verkregen en/of bereid.

Het product van een Fischer-Tropsch-proces bevat in hoofdzaak paraffinen. De producten van Fischer-Tropsch-reacties omvatten in het algemeen een licht reactieproduct en een was-achtig reactieproduct. Het lichte reactieproduct (d.w.z. de condensaatfractie) omvat koolwaterstoffen die koken bij een temperatuur lager dan ongeveer 371°C (700°F) (b.v. staartgassen tot en met middeldestillaatbrandstoffen), grotendeels in het traject van C_5 - C_{20} , met afnemende hoeveelheden tot ongeveer C_{30} . Het was-achtige reactieproduct (d.w.z. de wasfractie) omvat koolwaterstoffen die koken bij een temperatuur hoger dan ongeveer 316°C (600°F) (b.v. vacuümgasolie tot

en met zware paraffinen), grotendeels in het traject van C_{20+} , met afnemende hoeveelheden tot C_{10} . Zowel het lichte reactieproduct als het was-achtige product zijn in hoofdzaak paraffinisch. Het was-achtige product omvat in het algemeen meer dan 70 gew.% normale paraffinen en vaak meer dan 80 gew.% normale paraffinen. Het lichte reactieproduct omvat paraffinische producten met een significant gehalte aan alcoholen en alkenen. In sommige gevallen kan het lichte reactieproduct zo veel als 50 gew.%, en zelfs meer, alcoholen en alkenen omvatten. Het is het was-achtige reactieproduct (d.w.z. de wasfractie) dat wordt toegepast als voeding voor de werkwijze voor het verschaffen van de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie die wordt toegepast in de gemengde smeermiddelen en gemengde gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding.

De via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën welke ≥ 6 gew.% moleculen met monocycloparaffinische functionaliteit en minder dan 0,05 gew.% moleculen met een aromatische functionaliteit omvatten worden volgens een werkwijze die hydroisomerisatie omvat uit de was-achtige fracties van de Fischer-Tropsch-synchrude bereid. Bij voorkeur worden de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën bereid volgens een werkwijze zoals is beschreven in US 2005-0133408 A1 (U.S.S.N. 10/744389), ingediend op 23 december 2003, en US 2005-0133409 A1 (U.S.S.N. 10/744870), ingediend op 23 december 2003, welke in hun geheel als hierin ingelast dienen te worden beschouwd. De via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën die worden toegepast in de gemengde smeermiddelen en gemengde gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding kunnen worden bereid op een lokatie die verschilt van de lokatie waar de componenten van het gemengde smeermiddel worden ontvangen en gemengd.

25

Hydroisomerisatie

Hydroisomerisatie is bedoeld voor het verbeteren van de koude vloeieigenschappen van de basissmeerolie door het selectief toevoegen van vertakking aan de moleculaire structuur. Met hydroisomerisatie worden in het ideale geval hoge omzettingniveaus van de Fischer-Tropsch-was in niet-was-achtige isoparaffinen bereikt terwijl tegelijkertijd de omzetting door kraken wordt verminderd. Bij voorkeur worden de omstandigheden voor hydroisomerisatie in de onderhavige uitvinding zodanig geregeld, dat de omzetting van de verbindingen die koken bij een temperatuur

30

hoger dan ongeveer 371°C (700°F) in de wasvoeding in verbindingen die koken bij een temperatuur lager dan ongeveer 371°C (700°F) tussen ongeveer 10 gew.% en 50 gew.%, bij voorkeur tussen 15 gew.% en 45 gew.% wordt gehouden.

Volgens de onderhavige uitvinding wordt de hydroisomerisatie uitgevoerd onder
 5 toepassing van een voor vorm selectieve moleculaire zeef met een gemiddelde poriegrootte. Hydroisomerisatiekatalysatoren die bruikbaar zijn in de onderhavige uitvinding omvatten een voor vorm selectieve moleculaire zeef met gemiddelde poriegrootte en eventueel een katalytisch actieve metaal-hydrogeneringscomponent op een drager van een vuurvast oxide. De uitdrukking "gemiddelde poriegrootte", zoals
 10 hierin wordt gebruikt, betekent een effectie porie-opening in het traject van ongeveer 3,9 tot ongeveer 7,1 Å als het poreuze anorganische oxide een gecalcineerde vorm heeft. De voor vorm selectieve moleculaire zeven met een gemiddelde poriegrootte die worden toegepast bij de uitvoering van de onderhavige uitvinding zijn in het algemeen moleculaire zeven met een 1-D 10-, 11- of 12-ring. De moleculaire zeven die de
 15 voorkeur hebben volgens de uitvinding zijn van de 1-D 10-ring-variëteit, waarbij moleculaire zeven met een 10- (of 11- of 12-) ring 10 (of 11 of 12) tetraedrisch gecoördineerde atomen (T-atomen) hebben die zijn gebonden aan zuurstofatomen. In de 1-D moleculaire zeef zijn de 10-ring (of grotere) poriën evenwijdig aan elkaar en vormen deze geen onderlinge verbinding. Er dient echter te worden opgemerkt dat
 20 moleculaire zeven met een 1-D 10-ring die voldoen aan de bredere definitie van de moleculaire zeef met een gemiddelde poriegrootte, maar kruisende poriën met 8 leden tellende ringen hebben, ook omvat kunnen worden door de definitie van de moleculaire zeef volgens de onderhavige uitvinding. De klassificering van intrazeolietkanalen als 1-D, 2-D en 3-D wordt weergegeven door R.M. Barrer in Zeolites, Science and
 25 Technology, uitgegeven door F.R. Rodrigues, L.D. Rollman en C. Naccache, NATO ASI Series, 1984, welke klassificering in zijn geheel als hierin ingelast dient te worden beschouwd (zie in het bijzonder bladzijde 75).

Voor vorm selectieve moleculaire zeven met een gemiddelde poriegrootte die de voorkeur hebben en die worden toegepast voor hydroisomerisatie zijn gebaseerd op
 30 aluminiumfosfaten, zoals SAPO-11, SAPO-31 en SAPO-41. SAPO-11 en SAPO-31 hebben meer voorkeur, waarbij SAPO-11 de meeste voorkeur heeft. SM-3 is een voor vorm selectieve SAPO met gemiddelde poriegrootte die bijzondere voorkeur heeft, die een kristalstructuur heeft die binnen die van de SAPO-11-moleculaire zeven valt. De

bereiding van SM-3 en de unieke eigenschappen daarvan worden beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4943424 en 5158665. Voor vorm selectieve moleculaire zeven met een gemiddelde poriegrootte die ook de voorkeur hebben en die worden toegepast voor hydroisomerisatie zijn zeolieten, zoals ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, 5 ZSM-48, ZSM-57, SSZ-32, offretiet en ferrieriet. SSZ-32 en ZSM-23 hebben meer voorkeur.

Een moleculaire zeef met gemiddelde poriegrootte die de voorkeur heeft wordt gekenmerkt door gekozen kristallografische vrije diameters van de kanalen, gekozen kristalgrootte (overeenkomend met een gekozen kanaallengte) en gekozen zuurgraad. 10 Gewenste kristallografische vrije diameters van de kanalen van de moleculaire zeven liggen in het traject van ongeveer 3,9 tot ongeveer 7,1 Å, met een maximale kristallografische vrije diameter van niet meer dan 7,1 en een minimale kristallografische vrije diameter van niet minder dan 3,9 Å. Bij voorkeur is de maximale kristallografische vrije diameter niet groter dan 7,1 Å en de minimale 15 kristallografische vrije diameter niet kleiner dan 4,0 Å. Met de meeste voorkeur is de maximale kristallografische vrije diameter niet groter dan 6,5 Å en de minimale kristallografische vrije diameter niet kleiner dan 4,0 Å. De kristallografische vrije diameters van de kanalen van de moleculaire zeven zijn gepubliceerd in de "Atlas of Zeolite Framework Types", vijfde herziene druk, 2001, van Ch. Baerlocher, W.M. 20 Meier en D.H. Olson, Elsevier, blz. 10-15, welke als hierin ingelast dient te worden beschouwd.

Een moleculaire zeef met gemiddelde poriegrootte die bijzondere voorkeur heeft, die bruikbaar is bij de onderhavige werkwijze, wordt bijvoorbeeld beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 5135638 en 5282958, waarvan de inhoud in zijn geheel 25 als hierin ingelast dient te worden beschouwd. In het Amerikaanse octrooischrift 5282958 heeft een dergelijke moleculaire zeef met gemiddelde poriegrootte een kristalgrootte van niet meer dan ongeveer 0,5 micron en poriën met een minimale diameter van ten minste ongeveer 4,8 Å en met een maximale diameter van ongeveer 7,1 Å. De katalysator heeft een voldoende zuurgraad, zodat 0,5 gram daarvan, als dit is 30 aangebracht in een buisreactor, bij 370°C, een druk van 1200 psig, een waterstofdebiet van 160 ml/min en een toevoersnelheid van 1 ml/uur ten minste 50% hexadecaan omzet. De katalysator vertoont tevens een isomerisatie-selectiviteit van 40 procent of hoger (de isomerisatie-selectiviteit wordt als volgt bepaald: $100 \times (\text{gewichtsperscentage}$

vertakt C_{16} in product) / (gewichtsperscentage vertakt C_{16} in product + gewichtsperscentage C_{13} in product) bij toepassing onder omstandigheden die leiden tot een omzetting van 96% normaal-hexadecaan ($n-C_{16}$) in andere species).

Als de kristallografische vrije diameters van de kanalen van een moleculaire zeef
 5 onbekend zijn kan de effectieve poriegrootte van de moleculaire zeef worden gemeten onder toepassing van standaard adsorptietechnieken en koolwaterstofhoudende verbindingen met bekende minimale kinetische diameters. Zie Breck, Zeolite Molecular Sieves, 1974 (in het bijzonder hoofdstuk 8); Anderson et al., J. Catalysis 58, 114 (1979); en het Amerikaanse octrooischrift 4440871, waarvan de desbetreffende
 10 delen als hierin ingelast dienen te worden beschouwd. Bij het uitvoeren van adsorptiemetingen voor het bepalen van de poriegrootte worden standaardtechnieken toegepast. Het is geschikt om een bepaalde molecuul als uitgesloten te beschouwen als deze niet ten minste 95% van zijn evenwichtsadsorptiewaarde op de moleculaire zeef in minder dan ongeveer 10 minuten ($p/p_0 = 0,5$ bij 25°C) bereikt. Moleculaire zeven met
 15 een gemiddelde poriegrootte laten gewoonlijk met weinig sterische hindering moleculen met kinetische diameters van 5,3 tot 6,5 Ångström toe.

Hydroisomerisatiekatalysatoren die bruikbaar zijn in de onderhavige uitvinding omvatten een katalytisch actief hydrogeneringsmetaal. De aanwezigheid van een katalytisch actief hydrogeneringsmetaal leidt tot productverbetering, in het bijzonder
 20 VI en stabiliteit. Gewoonlijk omvatten katalytisch actieve hydrogeneringsmetalen chroom, molybdeen, nikkel, vanadium, kobalt, wolfraam, zink, platina en palladium. De metalen platina en palladium hebben bijzondere voorkeur, waarbij platina de meeste voorkeur heeft. Als platina en/of palladium wordt toegepast ligt de totale hoeveelheid van het actieve hydrogeneringsmetaal gewoonlijk in het traject van 0,1 tot 5
 25 gewichtsprocent van de totale katalysator, gewoonlijk 0,1 tot 2 gewichtsprocent, en niet meer dan 10 gewichtsprocent.

De drager van een vuurvast oxide kan worden gekozen uit die oxide-dragers, die gewoonlijk worden toegepast voor katalysatoren, waaronder siliciumdioxide, aluminiumoxide, siliciumdioxide-aluminiumoxide, magnesiumoxide, titaanoxide en
 30 combinaties daarvan.

De omstandigheden voor de hydroisomerisatie worden op maat ingesteld voor het verkrijgen van een via Fischer-Tropsch verekregen basissmeerolie welke ≥ 6 gew.% moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit en minder dan 0,05 gew.%

- moleculen met een aromatische functionaliteit omvat. De omstandigheden voor hydroisomerisatie hangen af van de eigenschappen van de voeding die wordt toegepast, de katalysator die wordt toegepast, of de katalysator al dan niet gezwaveld is, de gewenste opbrengst en de gewenste eigenschappen van de basissmeerolie.
- 5 Omstandigheden waaronder het hydroisomerisatieproces volgens de onderhavige uitvinding kan worden uitgevoerd omvatten temperaturen van ongeveer 315°C tot ongeveer 399°C (ongeveer 600°F tot ongeveer 750°F), bij voorkeur ongeveer 315°C tot ongeveer 371°C (ongeveer 600°F tot ongeveer 700°F); en drukken van ongeveer 15 tot 3000 psig, bij voorkeur 100 tot 2500 psig. De hydroisomerisatie-ontwasdrukken in deze
- 10 context hebben betrekking op de partiële waterstofdruk in de hydroisomerisatiereactor, hoewel de partiële waterstofdruk in hoofdzaak hetzelfde (of vrijwel hetzelfde) is als de totale druk. De vloeistof-ruimtedoorvoersnelheid per uur tijdens het in contact brengen bedraagt in het algemeen ongeveer 0,1 tot 20 uur⁻¹, bij voorkeur ongeveer 0,1 tot ongeveer 5 uur⁻¹. De verhouding van waterstof tot koolwaterstof valt in het traject van
- 15 ongeveer 1,0 tot ongeveer 50 mol H₂ per mol koolwaterstof, met meer voorkeur ongeveer 10 tot ongeveer 20 mol H₂ per mol koolwaterstof. Geschikte omstandigheden voor het uitvoeren van hydroisomerisatie worden beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 5282958 en 5135638, waarvan de inhoud in hun geheel als hierin ingelast dienen te worden beschouwd.
- 20 Waterstof is aanwezig in de reactiezone tijdens het hydroisomerisatieproces, gewoonlijk in een verhouding van waterstof tot voeding van ongeveer 0,5 tot 30 MSCF/bbl (duizend standaard kubieke feet per vat), bij voorkeur ongeveer 1 tot ongeveer 10 MSCF/bbl. Waterstof kan worden afgescheiden van het product en worden teruggevoerd naar de reactiezone.

25

Hydrobehandelen

- De was-achtige voeding naar het hydroisomerisatieproces kan voor het hydroisomerisatie-ontwassen worden onderworpen aan een hydrobehandeling. Hydrobehandelen heeft betrekking op een katalytische werkwijze, gewoonlijk
- 30 uitgevoerd bij aanwezigheid van vrije waterstof, waarbij het primaire doel de verwijdering van verschillende metaalverontreinigingen, zoals arseen, aluminium en kobalt; heteroatomen, zoals zwavel en stikstof; oxygeneringsproducten; of aromaten uit de voeding is. In het algemeen wordt tijdens hydrobehandelingsbewerkingen het kraken

van koolwaterstofmoleculen, d.w.z. het afbreken van grotere koolwaterstofmoleculen tot kleinere koolwaterstofmoleculen, geminimaliseerd en de onverzadigde koolwaterstoffen worden ofwel volledig ofwel gedeeltelijk gehydrogeneerd.

Katalysatoren die worden toegepast bij het uitvoeren van
 5 hydrobehandelingsbewerkingen zijn bekend uit de stand der techniek. Zie bijvoorbeeld de Amerikaanse octrooischriften 4347121 en 4810357, waarvan de inhoud in zijn geheel als hierin ingelast dient te worden beschouwd, voor algemene beschrijvingen van hydrobehandelen, hydrokraken en van gebruikelijke katalysatoren die worden toegepast bij elk van deze werkwijzen. Geschikte katalysatoren omvatten edelmetalen
 10 uit groep VIIIA (volgens de regels uit 1975 van de International Union of Pure and Applied Chemistry), zoals platina of palladium op een aluminiumoxide- of siliciumoxidehoudende matrix, en metalen uit groep VIII en groep VIB, zoals nikkel-molybdeen of nikkel-tin op een aluminiumoxide- of siliciumhoudende matrix. In het Amerikaanse octrooischrift 3852207 worden een geschikte edelmetaalkatalysator en
 15 milde omstandigheden beschreven. Andere geschikte katalysatoren worden bijvoorbeeld in de Amerikaanse octrooischriften 4157294 en 3904513 beschreven. De niet-edelmetaal-hydrogeneringsmetalen, zoals nikkel-molybdeen, zijn gewoonlijk als oxiden in de uiteindelijke katalysatorsamenstelling aanwezig, maar worden gewoonlijk toegepast in de gereduceerde of gezwavelde vormen daarvan als dergelijke sulfide-
 20 verbindingen eenvoudig worden gevormd uit het desbetreffende metaal. Niet-edelmetaal-katalysatorsamenstellingen die de voorkeur hebben bevatten meer dan ongeveer 5 gewichtsprocent, bij voorkeur ongeveer 5 tot 40 gewichtsprocent molybdeen en/of wolfram, en ten minste ongeveer 0,5 gewichtsprocent en in het algemeen ongeveer 1 tot 15 gewichtsprocent nikkel en/of kobalt, bepaald als de
 25 overeenkomende oxiden. Katalysatoren die edelmetalen, zoals platina, bevatten, bevatten meer dan 0,01 procent metaal, bij voorkeur tussen 0,1 en 1,0 procent metaal. Er kunnen ook combinaties van edelmetalen worden toegepast, zoals mengsels van platina en palladium.

Gebruikelijke hydrobehandelingsomstandigheden variëren over een breed traject.
 30 In het algemeen bedraagt de totale LHSV ongeveer 0,25 tot 2,0, bij voorkeur ongeveer 0,5 tot 1,5. De partiële waterstofdruk is hoger dan 200 psia en varieert bij voorkeur van ongeveer 500 psia tot ongeveer 2000 psia. Waterstof-recirculatiesnelheden zijn gewoonlijk hoger dan 50 SCF/Bbl en liggen bij voorkeur tussen 1000 en 5000

SCF/Bbl. Temperaturen in de reactor variëren van ongeveer 150°C tot ongeveer 400°C (ongeveer 300°F tot ongeveer 750°F) en variëren bij voorkeur van 230°C tot 385°C (450°F tot 725°F).

5 Hydrofinishen

Hydrofinishen is een hydrobehandelingswerkwijze die toegepast kan worden als een stap na de hydroisomerisatie, voor het verschaffen van de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie. Hydrofinishen is bedoeld voor het verbeteren van de oxidatie-stabiliteit, de UV-stabiliteit en het uiterlijk van de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie door het verwijderen van sporenhoeveelheden aromaten, alkenen, kleurlichamen en oplosmiddelen. Zoals gebruikt in deze beschrijving heeft de uitdrukking UV-stabiliteit betrekking op de stabiliteit van de basissmeerolie of het gereede smeermiddel als deze wordt blootgesteld aan UV-licht en zuurstof. Instabiliteit wordt aangegeven als een zichtbaar precipitaat wordt gevormd, dat gewoonlijk wordt waargenomen als vlokken of troebeling, of als zich een donkerder kleur ontwikkelt bij blootstelling aan ultraviolet licht en lucht. Een algemene beschrijving van hydrofinishen kan worden gevonden in de Amerikaanse octrooischriften 3852207 en 4673487.

De via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën volgens de onderhavige uitvinding kunnen worden onderworpen aan hydrofinishen voor het verbeteren van de productkwaliteit en -stabiliteit. Tijdens het hydrofinishen bedraagt de totale vloeistof-ruimtedoorvoersnelheid per uur (LHSV) ongeveer 0,25 tot 2,0 uur⁻¹, bij voorkeur ongeveer 0,5 tot 1,0 uur⁻¹. De partiële waterstofdruk is hoger dan 200 psia en varieert bij voorkeur van ongeveer 500 psia tot ongeveer 2000 psia. Waterstof-recirculatiesnelheden zijn gewoonlijk hoger dan 50 SCF/Bbl en liggen bij voorkeur tussen 1000 en 5000 SCF/Bbl. Temperaturen variëren van ongeveer 150°C tot ongeveer 400°C (300°F tot 750°F) en variëren bij voorkeur van 230°C tot 315°C (450°F tot 600°F).

Geschikte hydrofinishkatalysatoren omvatten edelmetalen uit groep VIIIA (volgens de regels uit 1975 van de International Union of Pure and Applied Chemistry), zoals platina of palladium op een aluminiumoxide- of siliciumhoudende matrix, en ongezwavelde metalen uit groep VIIIA en groep VIB, zoals nikkel-molybdeen of nikkel-tin op een aluminiumoxide- of siliciumhoudende matrix. In het Amerikaanse

octrooischrift 3852207 worden een geschikte edelmetalkatalysator en milde omstandigheden beschreven. Andere geschikte katalysatoren worden bijvoorbeeld in de Amerikaanse octrooischriften 4157294 en 3904513 beschreven. De niet-edelmetaalhydrogeneringsmetalen, zoals nikkel-molybdeen, zijn gewoonlijk als oxiden in de

5 uiteindelijke katalysatorsamenstelling aanwezig, maar kunnen worden toegepast in de gereduceerde of gezwavelde vormen daarvan. Niet-edelmetaal-katalysatorsamenstellingen die de voorkeur hebben bevatten meer dan ongeveer 5 gewichtsprocent, bij voorkeur ongeveer 5 tot 40 gewichtsprocent molybdeen en/of wolfram, en ten minste ongeveer 0,5 gewichtsprocent en in het algemeen ongeveer 1

10 tot 15 gewichtsprocent nikkel en/of kobalt, bepaald als de overeenkomende oxiden. De edelmetaal (zoals platina) katalysator bevat meer dan 0,01 procent metaal, bij voorkeur tussen 0,1 en 1,0 procent metaal. Er kunnen ook combinaties van edelmetalen worden toegepast, zoals mengsels van platina en palladium.

Behandelen met klei voor het verwijderen van verontreinigingen is een

15 alternatieve laatste processtap voor het verschaffen van via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën.

Fractionering

Eventueel kan de werkwijze voor het verschaffen van de via Fischer-Tropsch

20 verkregen basissmeerolie fractionering van de in hoofdzaak paraffinische voeding voor de hydroisomerisatie, of fractionering van de basissmeerolie die is verkregen uit het hydroisomerisatieproces omvatten. De fractionering van de in hoofdzaak paraffinische wasvoeding of de basissmeerolie tot destillaatfracties gebeurt in het algemeen door ofwel atmosferische ofwel vacuümdestillatie, of door een combinatie van atmosferische

25 en vacuümdestillatie. Atmosferische destillatie wordt gewoonlijk toegepast voor het afscheiden van de lichtere destillaatfracties, zoals nafta en middeldestillaten, van een bodemfractie met een aanvankelijk kookpunt hoger dan ongeveer 315°C tot ongeveer 399°C (ongeveer 600°F tot ongeveer 750°F). Bij hogere temperaturen kan thermisch kraken van de koolwaterstoffen plaatsvinden, hetgeen leidt tot vervuiling van de

30 apparatuur en tot lagere opbrengsten van de zwaardere fracties. Vacuümdestillatie wordt gewoonlijk toegepast voor het scheiden van het hoger kokende materiaal, zoals de basissmeeroliefracties, in fracties met een verschillend kooktraject. Door het fractioneren van de basissmeerolie in fracties met een verschillend kooktraject kan de

productie-installatie voor basissmeerolie meer dan een klasse, of viscositeit, van basissmeerolie produceren.

Oplosmiddel-ontwassen

5 De werkwijze voor het bereiden van de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie kan tevens een oplosmiddel-ontwasstap omvatten na het hydroisomerisatieproces. Oplosmiddel-ontwassen kan eventueel worden toegepast voor het verwijderen van kleine hoeveelheden resterende was-achtige moleculen uit de basissmeerolie na hydroisomerisatie-ontwassen. Oplosmiddel-ontwassen vindt plaats
10 door het oplossen van de basissmeerolie in een oplosmiddel, zoals methylethylketon, methylisobutylketon of toluen, of het precipiteren van de wasmoleculen zoals is besproken in Chemical Technology of Petroleum, derde druk, William Gruse en Donald Stevens, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1960, bladzijden 566 tot 570. Oplosmiddel-ontwassen wordt ook beschreven in de Amerikaanse
15 octrooischriften 4477333, 3773650 en 3775288.

Via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie

De via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie die wordt toegepast voor het bereiden van de gemengde smeermiddelen en de gemengde gerede smeermiddelen
20 volgens de uitvinding heeft bij voorkeur een viscositeit tussen ongeveer 2 en 20 cSt bij 100°C.

De via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën omvatten ≥ 6 gew.% moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit, bij voorkeur ≥ 8 gew.% moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit en met nog meer voorkeur $\geq$
25 10 gew.% moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit. In een voorkeursuitvoeringsvorm omvat de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie een zeer laag gewichtspercentage aromaten, een hoog gewichtspercentage moleculen met een cycloparaffinische functionaliteit en een hoge verhouding van het gewichtspercentage moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit tot het
30 gewichtspercentage moleculen met een multicycloparaffinische functionaliteit (of een hoog gewichtspercentage moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit en een zeer laag gewichtspercentage moleculen met een multicycloparaffinische functionaliteit). De via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie omvat een

gewichtsperscentage moleculen met een aromatische functionaliteit lager dan 0,05, bij voorkeur lager dan 0,02 gew.%. In een voorkeursuitvoeringsvorm omvat de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie een gewichtsperscentage moleculen met een cycloparaffinische functionaliteit hoger dan 10, en een hoge verhouding van het
 5 gewichtsperscentage moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit tot het gewichtsperscentage moleculen met een multicycloparaffinische functionaliteit, bij voorkeur hoger dan 15. In nog een andere voorkeursuitvoeringsvorm omvat de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie een gewichtsperscentage moleculen met een aromatische functionaliteit lager dan 0,05, een gewichtsperscentage moleculen met een
 10 monocycloparaffinische functionaliteit hoger dan 10 en een gewichtsperscentage moleculen met een multicycloparaffinische functionaliteit lager dan 0,1.

De via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën die worden toegepast in de gemengde smeermiddelen en gemengde gerede smeermiddelen bevatten meer dan 95 gew.% verzadigde verbindingen, zoals bepaald door elutie-kolomchromatografie,
 15 ASTM D 2549-02. Alkenen zijn aanwezig in een hoeveelheid lager dan detecteerbaar is met langdurige C¹³ kernmagnetische resonantiespectroscopie (NMR). Moleculen met een aromatische functionaliteit zijn aanwezig in een hoeveelheid lager dan 0,05 gewichtsprocent volgens HPLC-UV, en bevestigd door ASTM D 5292-99, welke is gemodificeerd voor het meten van lage gehalten aan aromaten. In
 20 voorkeursuitvoeringsvormen zijn moleculen met een aromatische functionaliteit aanwezig in een hoeveelheid lager dan 0,02 gewichtsprocent, bij voorkeur lager dan 0,01 gewichtsprocent.

Zwavel is aanwezig in een hoeveelheid lager dan 25 ppm, met meer voorkeur lager dan 1 ppm, zoals bepaald door ultraviolet-fluorescentie volgens ASTM D 5453-
 25 00.

Meting van het gehalte aan aromaten door middel van HPLC-UV:

Bij de werkwijze die wordt toegepast voor het meten van lage gehalten aan moleculen met een aromatische functionaliteit in de via Fischer-Tropsch verkregen
 30 basissmeeroliën wordt een Hewlett Packard 1050 Series quaternaire gradiënt hoge-prestatie-vloeistofchromatografie (HPLC) systeem dat is gekoppeld aan een HP 1050 Diode-Array UV-Vis detector welke is verbonden met een HP Chem-station toegepast. Identificatie van de afzonderlijke klassen van aromaten in de in hoge mate verzadigde,

via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën vond plaats op basis van het spectrale UV-patroon daarvan en de elutietijd daarvan. De amino-kolom die wordt toegepast voor deze analyse maakt grotendeels op basis van het ringnummer daarvan (of correcter het nummer van de dubbele binding) onderscheid tussen aromatische moleculen. Aldus elueert een enkelvoudige ring die aromatische moleculen bevat het eerste, gevolgd door de polycyclische aromaten in volgorde van toenemend nummer van de dubbele binding per molecuul. Voor aromaten met een overeenkomend karakter van de dubbele binding elueren die met alleen een alkyl-substitutie aan de ring eerder dan die met een cycloparaffinische substitutie.

10 Ondubbelzinnige identificatie van de verschillende aromatische koolwaterstoffen van de basisolie uit de UV-absorptiespectra daarvan was enigszins gecompliceerd door het feit dat de maximale elektronische transitie daarvan allemaal een rood-verschuiving hadden ten opzichte van de zuivere modelverbinding-analogen tot een mate die afhankelijk is van de hoeveelheid alkyl- en cycloparaffinische substitutie aan het ringsysteem. Het is bekend dat deze bathochrome verschuivingen worden veroorzaakt door de delokalisatie van de π -elektronen van de alkylgroepen in de aromatische ring. Omdat weinig ongesubstitueerde aromatische verbindingen koken in het traject van smeermiddel werd enige mate van rood-verschuiving verwacht en waargenomen voor alle belangrijke aromatische groepen die zijn geïdentificeerd.

20 Kwantificering van het elueren van aromatische verbindingen vond plaats door het integreren van chromatogrammen die zijn gemaakt van golflengtes die zijn geoptimaliseerd voor iedere algemene klasse van verbindingen over het desbetreffende venster van de retentietijd voor die aromaat. De grenzen van het venster van de retentietijd voor iedere klasse van aromaten werd bepaald door het handmatig
25 evalueren van de afzonderlijke absorptiespectra van de geëluëerde verbindingen op verschillende tijdstippen en het toekennen daarvan aan de desbetreffende klasse van aromaten op basis van de kwalitatieve overeenkomst daarvan met de absorptiespectra van modelverbindingen. Met enkele uitzonderingen werden slechts vijf klassen van aromatische verbindingen waargenomen bij in hoge mate verzadigde basissmeeroliën
30 volgens API groep II en III.

HPLC-UV-calibratie:

HPLC-UV wordt toegepast voor het identificeren van deze klassen van aromatische verbindingen, zelfs in zeer lage gehalten. Aromaten met meer ringen absorberen gewoonlijk 10 tot 200 keer sterker dan aromaten met een ring. Alkyl-substitutie beïnvloedde de absorptie eveneens met ongeveer 20%. Derhalve is het belangrijk om HPLC toe te passen voor het scheiden en identificeren van de verschillende species van aromaten en te weten hoe efficiënt ze absorberen.

Er werden vijf klassen van aromatische verbindingen geïdentificeerd. Met uitzondering van een kleine overlap tussen de in hoogste mate vastgehouden aromatische naftenen met een alkyl-1-ring en de minst in hoge mate vastgehouden alkylnaftalenen waren alle klassen van aromatische verbindingen opgelost ten opzichte van de basislijn. Integratiegrenzen voor het co-elueren van aromaten met een 1-ring en 2-ring bij 272 nm werden uitgevoerd volgens de werkwijze van het loodrecht laten vallen. Van de golflengte afhankelijke responsfactoren voor iedere algemene aromatische klasse werden eerst bepaald door het construeren van grafieken van de Wet van Beer van mengsels van zuivere modelverbindingen die zijn gebaseerd op de dichtsbijzijnde spectrale piekabsorpties voor de gesubstitueerde aromatische analogen.

Bijvoorbeeld vertonen alkyl-cyclohexylbenzeen-moleculen in basisoliën een duidelijke piekabsorptie bij 272 nm die overeenkomt met dezelfde (verboden) overgang die ongesubstitueerde tetralien-modelverbindingen vertonen bij 268 nm. De concentratie van aromatische naftenen met een alkyl-1-ring in basisoliemonsters werd bekend door aan te nemen dat de molaire absorptie-responsfactor daarvan bij 272 nm ongeveer gelijk was aan de molaire absorptie van tetralien bij 268 nm, berekend uit de grafieken van de Wet van Beer. Gewichtspercentage-concentraties van aromaten werden berekend door aan te nemen dat het gemiddelde molecuulgewicht voor iedere aromatische klasse ongeveer gelijk was aan het gemiddelde molecuulgewicht voor het gehele basisoliemonster.

Deze calibratiewerkwijze werd verder verbeterd door het direct isoleren van de aromaten met een 1-ring uit de basissmeeroliën via uitputtende HPLC-chromatografie. Door het direct calibreren met deze aromaten werden de aannames en onzekerheden die zijn geassocieerd met de modelverbindingen geëlimineerd. Zoals verwacht had het geïsoleerde aromatische monster een lagere responsfactor dan de modelverbinding omdat het in hogere mate gesubstitueerd was.

Meer in het bijzonder werden, voor het nauwkeurig calibreren van de HPLC-UV-werkwijze, de gesubstitueerde benzeen-aromaten onder toepassing van een semi-preparatieve HPLC-eenheid van Waters afgescheiden van de massa van de basissmeerolie. 10 gram monster werd 1:1 verdund in n-hexaan en geïnjecteerd in een
5 amino-gebonden siliciumdioxide-kolom, een beschermingskolom met een ID van 5 cm x 22,4 mm, gevolgd door twee kolommen met een ID van 25 cm x 22,4 mm met amino-gebonden siliciumdioxide-deeltjes van 8-12 micron, vervaardigd door Rainin Instruments, Emeryville, Californië, met n-hexaan als de mobiele fase, bij een debiet van 18 ml/min. Het eluens van de kolom werd gefractioneerd op basis van de
10 detectorrespons van een UV-detector voor twee golflengtes, welke is ingesteld op 265 nm en 295 nm. Verzadigde fracties werden verzameld totdat de absorptie bij 265 nm een verandering van 0,01 absorptie-eenheden vertoonde, hetgeen het begin van de elutie van aromaten met een ring aangaf. Een fractie van aromaten met een ring werd verzameld totdat de absorptieverhouding tussen 265 nm en 295 nm afnam tot 2,0,
15 hetgeen het begin van de elutie van aromaten met twee ringen aangaf. Zuivering en afscheiding van de fractie met aromaten met een ring gebeurde door het wegherchromatograferen van de monoaromatische fractie van de "najlende" fractie met verzadigde verbindingen, die werd verkregen uit het overbeladen van de HPLC-kolom.

Deze gezuiverde aromatische "standaard" liet zien dat substitutie met alkyl de
20 molaire absorptie-responsfactor met ongeveer 20% verminderde ten opzichte van ongesubstitueerd tetralien.

Bevestiging van aromaten door NMR:

Het gewichtspercentage moleculen met een aromatische functionaliteit in de
25 gezuiverde monoaromatische standaard werd bevestigd via langdurige koolstof-13-NMR-analyse. NMR was gemakkelijker te calibreren aan HPLC-UV omdat hierbij eenvoudig aromatische koolstof werd gemeten, dus de respons was niet afhankelijk van de klasse van aromaten die wordt geanalyseerd. De NMR-resultaten werden vertaald van % aromatische koolstof in % aromatische moleculen (teneinde consistent te zijn
30 met HPLC-UV en D 2007) doordat men weet dat 95-99% van de aromaten in in hoge mate verzadigde basissmeeroliën aromaten met een enkele ring waren.

Een hoog vermogen, een lange periode en een goede basislijn-analyse waren nodig voor het nauwkeurig meten van aromaten tot zo laag als 0,2% aromatische moleculen.

5 Meer in het bijzonder werd, voor het nauwkeurig meten van lage gehalten van alle moleculen met ten minste een aromatische functie door NMR, de standaardwerkwijze D 5292-99 gemodificeerd voor het geven van een minimale koolstofgevoeligheid van 500:1 (volgens ASTM standaardwerkwijze E 386). Er werd een 15 uur durende test met een 400-500 MHz NMR met een Nalorac-sonde van 10-12 mm toegepast. PC-integratie-software van Acorn werd gebruikt voor het definiëren van
10 de vorm van de basislijn en het consistent integreren. De dragerfrequentie werd een keer veranderd tijdens de test teneinde te voorkomen dat artefacten de alifatische piek afbeelden in het aromatische gebied. Door spectra aan beide kanten van de dragerspectra te nemen werd de resolutie significant verbeterd.

15 *Cycloparaffine-verdeling volgens FIMS:*

Paraffinen worden als stabiel beschouwd dan cycloparaffinen met betrekking tot oxidatie en derhalve wenselijker. Monocycloparaffinen worden als stabiel beschouwd dan multicycloparaffinen met betrekking tot oxidatie. Als het gewichtspercentage van alle moleculen met ten minste een cycloparaffinische functie
20 echter zeer laag is in een basissmeerolie, is de additief-oplosbaarheid laag en is de verenigbaarheid met elastomeren slecht. Voorbeelden van basisoliën met deze eigenschappen zijn polyalfa-alkenen en Fischer-Tropsch-basisoliën (GTL-basisoliën) met minder dan ongeveer 5% cycloparaffinen. Voor het verbeteren van deze eigenschappen in gerede producten moeten vaak dure co-oplosmiddelen zoals esters
25 worden toegevoegd. Bij voorkeur omvatten de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën die worden toegepast in de gemengde smeermiddelen en gemengde gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding een hoog gewichtspercentage moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit en een laag gewichtspercentage moleculen met een multicycloparaffinische functionaliteit, zodat de
30 via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën, en dus de gemengde smeermiddelen en gemengde gerede smeermiddelen, een hoge oxidatie-stabiliteit en hoge viscositeitsindex, naast een goede additief-oplosbaarheid en een goede verenigbaarheid met elastomeren hebben.

De samenstelling van moleculen met een cycloparaffinische en een multicycloparaffinische functionaliteit wordt bepaald door veldionisatie-massaspectroscopie (field ionization mass spectroscopy, FIMS). FIMS-spectra werden verkregen met een Micromass VG 70VSE massaspectrometer. De monsters werden via
5 een vaste sonde toegevoegd, welke met een snelheid van 50°C per minuut van ongeveer 40°C tot 500°C werd verhit. De massaspectrometer werd met een snelheid van 5 seconden per decade van m/z 40 tot m/z 1000 gescand. De verkregen massaspectra werden opgeteld voor het genereren van een "gemiddeld" spectrum. Ieder spectrum werd ^{13}C -gecorrigeerd onder toepassing van een softwarepakket van PC-
10 MassSpec. De FIMS-ionisatie-efficiëntie werd geëvalueerd onder toepassing van mengsels van vrijwel zuivere vertakte paraffinen en een in hoge mate naftenische, aromaat-vrije basisfractie. De ionisatie-efficiënties van isoparaffinen en cycloparaffinen in deze basisoliën waren in wezen hetzelfde. Isoparaffinen en cycloparaffinen omvatten meer dan 99,9% van de verzadigde verbindingen in de
15 basissmeeroliën volgens deze uitvinding. Er werd aangenomen dat de responsfactoren voor alle soorten verbindingen 1,0 waren, zodat het gewichtspercentage direct werd gegeven uit het oppervlaktepercentage.

De basissmeeroliën volgens deze uitvinding worden volgens FIMS gekarakteriseerd in paraffinen en moleculen met verschillende hoeveelheden
20 onverzadigingen. De moleculen met verschillende aantallen onverzadigingen kunnen bestaan uit cycloparaffinen, alkenen en aromaten. Daar de basissmeeroliën volgens deze uitvinding zeer lage gehalten aan aromaten en alkenen hebben kunnen de moleculen met verschillende aantallen onverzadigingen worden geïnterpreteerd als cycloparaffinen met een verschillend aantal ringen. Dus voor de basissmeeroliën
25 volgens deze uitvinding zijn de 1-onverzadigingen monocycloparaffinen, zijn de 2-onverzadigingen dicycloparaffinen, zijn de 3-onverzadigingen tricycloparaffinen, zijn de 4-onverzadigingen tetracycloparaffinen, zijn de 5-onverzadigingen pentacycloparaffinen en zijn de 6-onverzadigingen hexacycloparaffinen. Als aromaten in significante hoeveelheden in de basissmeerolie aanwezig zouden zijn, zouden ze in
30 de FIMS-analyse worden geïdentificeerd als 4-onverzadigingen. Het totaal van de 2-onverzadigingen, 3-onverzadigingen, 4-onverzadigingen, 5-onverzadigingen en 6-onverzadigingen in de witte oliën volgens deze uitvinding is het gewichtspercentage moleculen met een multicycloparaffinische functionaliteit. Het totaal van de 1-

onverzadigingen in de basissmeeroliën volgens deze uitvinding is het gewichtspercentage moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit.

In een uitvoeringsvorm hebben de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën een gewichtspercentage moleculen met een cycloparaffinische functionaliteit hoger dan 10, bij voorkeur hoger dan 15, met meer voorkeur hoger dan 20. Ze hebben een verhouding van het gewichtspercentage moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit tot het gewichtspercentage moleculen met een multicycloparaffinische functionaliteit hoger dan 15, bij voorkeur hoger dan 50, met meer voorkeur hoger dan 100. In voorkeursuitvoeringsvormen hebben de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën een gewichtspercentage moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit hoger dan 10 en een gewichtspercentage moleculen met een multicycloparaffinische functionaliteit lager dan 0,1, of zelfs geen moleculen met een multicycloparaffinische functionaliteit. In deze uitvoeringsvorm kunnen de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën een kinematische viscositeit bij 100°C tussen ongeveer 2 cSt en ongeveer 20 cSt, bij voorkeur tussen ongeveer 2 cSt en ongeveer 12 cSt, met de meeste voorkeur tussen ongeveer 3,5 cSt en ongeveer 12 cSt hebben.

In een andere uitvoeringsvorm van de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën is er een verband tussen het gewichtspercentage van alle moleculen met ten minste een cycloparaffinische functionaliteit en de kinematische viscositeit van de basissmeeroliën van deze uitvinding. Dat wil zeggen hoe hoger de kinematische viscositeit bij 100°C in cSt, des te hoger de hoeveelheid moleculen met een cycloparaffinische functionaliteit die wordt verkregen. In een voorkeursuitvoeringsvorm hebben de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën een gewichtspercentage moleculen met een cycloparaffinische functionaliteit hoger dan de kinematische viscositeit in cSt vermenigvuldigd met drie, bij voorkeur hoger dan 15, met meer voorkeur hoger dan 20; en een verhouding van het gewichtspercentage moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit tot het gewichtspercentage moleculen met een multicycloparaffinische functionaliteit hoger dan 15, bij voorkeur hoger dan 50, met meer voorkeur hoger dan 100. De vi Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën hebben een kinematische viscositeit bij 100°C tussen ongeveer 2 cSt en ongeveer 20 cSt, bij voorkeur tussen ongeveer 2 cSt en ongeveer 12 cSt. Voorbeelden van deze basisoliën kunnen een kinematische viscositeit bij 100°C tussen ongeveer 2 cSt en ongeveer 3,3 cSt hebben en hebben een gewichtspercentage

moleculen met een cycloparaffinische functionaliteit die hoog is, maar lager dan 10 gewichtsprocent.

De gemodificeerde ASTM D 5292-99 en HPLC-UV-testwerkwijzen die worden toegepast voor het meten van een laag gehalte aan aromaten en de FIMS-testwerkwijze die wordt toegepast voor het karakteriseren van verzadigde verbindingen worden beschreven in D.C. Kramer et al., "Influence of Group II & III Base Oil Composition on VI and Oxidation Stability", gepresenteerd op de 1999 AIChE Spring National Meeting in Houston, 16 maart 1999, waarvan de inhoud in zijn geheel als hierin inglast dient te worden beschouwd.

Hoewel de Fischer-Tropsch-wasvoedingen in wezen vrij zijn van alkenen kunnen verwerkingstechnieken voor basisolie, in het bijzonder bij hoge temperaturen, vanwege 'kraak'-reacties alkenen introduceren. Bij aanwezigheid van warmte of UV-licht kunnen alkenen polymeriseren en producten met een hoger molecuulgewicht vormen, die de basisolie kunnen kleuren of sediment veroorzaken. In het algemeen kunnen alkenen tijdens de werkwijze volgens deze uitvinding worden verwijderd door hydrofinishen of door behandelen met klei.

De eigenschappen van de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën die worden toegepast in de voorbeelden worden hierna in tabel III samengevat.

Tabel III: FTBO-eigenschappen

	FT-4A	FT-4B	FT-8B
Viscositeit bij 100°C (cSt)	3,94	4,415	7,953
Viscositeitsindex	143	147	165
Vloeipunt (°C)	-19	-12	-12
FIMS-analyse			
% Paraffinen	89,0	89,1	87,2
% Monocycloparaffinen	11,0	10,9	12,6
% Multicycloparaffinen	0,0	0,0	0,2
Totaal	100,0	100,0	100,0

Van de verschillende verzadigde koolwaterstoffen die worden gevonden in basissmeeroliën worden paraffinen traditioneel als stabielere dan cycloparaffinen (naftenen) met betrekking tot oxidatie, en derhalve wenselijker, beschouwd. Als de

hoeveelheid aromaten in de basisolie echter minder is dan 1 gew.%, dan is de meest effectieve manier voor het verder verbeteren van de oxidatiestabiliteit het verhogen van de viscositeitsindex van de basisolie. Via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën bevatten gewoonlijk minder dan 1% aromaten. Vanwege de uitermate lage hoeveelheid
 5 aromaten daarvan en cycloparaffinen met meer ringen in de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën volgens de onderhavige uitvinding is de oxidatiestabiliteit daarvan veel groter dan die van gebruikelijke basissmeeroliën. Bovendien worden de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën in het algemeen geklassificeerd als basisoliën uit API Groep III en hebben deze een laag zwavelgehalte van minder dan 5
 10 ppm, een gehalte verzadigde verbindingen van meer dan 95%, een hoge viscositeitsindex en uitstekende koude-vloei-eigenschappen.

De via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën die bruikbaar zijn in deze uitvinding hebben hoge viscositeitsindices. De viscositeitsindex wordt gemeten volgens ASTM D 2270-93(98). In het algemeen hebben ze een viscositeitsindex hoger dan 120,
 15 bij voorkeur een hoeveelheid die wordt berekend met de vergelijking: viscositeitsindex = $28 \times \ln(\text{kinematische viscositeit bij } 100^{\circ}\text{C}) + 95$, met meer voorkeur hoger dan een hoeveelheid die wordt berekend met de vergelijking: viscositeitsindex = $28 \times \ln(\text{kinematische viscositeit bij } 100^{\circ}\text{C}) + 105$.

20 Gemengde basissmeeroliën

De gemengde basissmeeroliën volgens de onderhavige uitvinding omvatten ≥ 70 gew.% via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie en ten minste een polyalfa-alkeen-basissmeerolie met een kinematische viscositeit bij 100°C hoger dan ongeveer
 25 30 cSt en lager dan 150 cSt. De gemengde basissmeerolie omvat bij voorkeur d eten minste ene via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie in een hoeveelheid tussen 70 en ongeveer 99 gew.% en de ten minste ene polyalfa-alkeen in een hoeveelheid tussen ongeveer 1 en 30 gew.%. De gemengde basissmeerolie kan worden bereid door het mengen van de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie en de polyalfa-alkeen-
 30 basissmeerolie volgens technieken die bekend zijn bij de deskundige.

De via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën hebben een kinematische viscositeit bij 100°C tussen ongeveer 2 cSt en ongeveer 20 cSt, bij voorkeur tussen ongeveer 2 cSt en ongeveer 12 cSt. Bij voorkeur is het verschil in de kinematische

viscositeiten bij 100°C van de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie en de polyalfa-alkeen-basissmeerolie groter dan 40 cSt en met meer voorkeur groter dan 70 cSt.

Voor het verschaffen van de gemengde gerede smeermiddelen wordt de
5 gemengde basissmeerolie gemengd met ten minste een slijtage-verminderend additief. Het gemengde gerede smeermiddel kan worden bereid door het mengen van de gemengde basissmeerolie en het slijtage-verminderende additief volgens technieken die bekend zijn bij de deskundige. De componenten van het gemengde gerede smeermiddel kunnen worden gemengd in een enkele stap, waarbij direct van de afzonderlijke
10 componenten (d.w.z. de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie, de polyalfa-alkeen-basissmeerolie en het slijtage-verminderende additief) wordt uitgegaan voor het verschaffen van het gemengde gerede smeermiddel. Als alternatief kunnen de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie en de polyalfa-alkeen-basissmeerolie eerst worden gemengd voor het verschaffen van het gemengde smeermiddel en kan het
15 gemengde smeermiddel vervolgens, als zodanig, worden gemengd met het slijtage-verminderende additief. Het gemengde smeermiddel kan als zodanig worden geïsoleerd of de toevoeging van het slijtage-verminderende kan onmiddellijk plaatsvinden.

De via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën die worden toegepast in de
20 gemengde basissmeeroliën en gemengde gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding kunnen worden bereid op een lokatie die verschilt van de lokatie waar de componenten van het gemengde smeermiddel worden ontvangen en gemengd. Daarnaast kan het gemengde gerede smeermiddel worden bereid op een lokatie die verschilt van de lokatie waar de componenten van de gemengde
25 basissmeerolie worden ontvangen en gemengd. Bij voorkeur worden de gemengde basissmeerolie en het gemengde gerede smeermiddel op dezelfde lokatie bereid, welke lokatie verschilt van de lokatie waar de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie oorspronkelijk wordt bereid. Dienovereenkomstig wordt de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie bereid op een eerste lokatie en getransporteerd naar een
30 tweede afgelegen lokatie. De tweede afgelegen lokatie ontvangt de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie, de polyalfa-alkeen en de additieven en het gemengde gerede smeermiddel wordt bereid op deze tweede lokatie.

Gemengd gereed smeermiddel

Gerede smeermiddelen omvatten ten minste een basissmeerolie en ten minste een additief. Basissmeeroliën zijn de belangrijkste component van gerede smeermiddelen en omvatten in het algemeen $\geq 70\%$ van de gerede smeermiddelen. De gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding kunnen worden toegepast in auto's, dieselmotoren, assen, transmissies en industriële toepassingen.

De gemengde gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding omvatten ten minste een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie, welke ≥ 6 gew.% moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit en minder dan 0,05 gew.% moleculen met een aromatische functionaliteit omvat; ten minste een polyalfa-alkeen-basissmeerolie met een kinematische viscositeit hoger dan ongeveer 30 cSt en lager dan 150 cSt en een effectieve hoeveelheid van ten minste een slijtage-verminderend additief. De gemengde gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding vertonen uitzonderlijke wrijvings- en slijteigenschappen.

In het algemeen is de effectieve hoeveelheid van het slijtage-verminderende additief welke nodig is in een gereed smeermiddel dat een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie omvat lager dan de hoeveelheid die vereist wordt in een gereed smeermiddel dat een gebruikelijke, uit aardolie verkregen basissmeerolie of een polyalfa-alkeen-basissmeerolie omvat. Volgens de onderhavige uitvinding is verrassenderwijs ontdekt dat significant minder slijtage-verminderend additief vereist is voor een gereed smeermiddel dat een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie omvat, welke ≥ 6 gew.% moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit en minder dan 0,05 gew.% moleculen met een aromatische functionaliteit omvat, dat gemengd is met een polyalfa-alkeen-basissmeerolie met een kinematische viscositeit bij 100°C hoger dan ongeveer 30 cSt en lager dan 150 cSt, dan in een gereed smeermiddel dat een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie omvat zonder een polyalfa-alkeen-basissmeerolie. Dienovereenkomstig is, in de gemengde gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding, een lagere hoeveelheid slijtage-verminderend additief nodig. De gemengde smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding kunnen dus worden toegepast voor het bereiden van motoroliën van hoge kwaliteit en andere gerede smeermiddelen die voldoen aan de strengste moderne specificaties voor motorolie.

Een effectieve hoeveelheid van ten minste een slijtage-verminderend additief betekent de hoeveelheid slijtage-verminderend additief in een additiefpakket of afzonderlijk toegevoegd aan de gemengde basissmeerolie voor het verschaffen van een gemengd gereed smeermiddel met een HFRR-slijtvolume bij een uitgeoefende
 5 belasting van 1,000 g van minder dan 300.000 micron³, bij voorkeur minder dan 170.000 micron³, met meer voorkeur minder dan 150.000 micron³. Met nog meer voorkeur heeft het gemengde gereede smeermiddel een HFRR-slijtvolume bij een uitgeoefende belasting van 1,000 g van minder dan 110.000 micron³. Volgens de onderhavige uitvinding ligt een effectieve hoeveelheid van ten minste een slijtage-
 10 verminderend additief tussen ongeveer 0,001 en 5 gew.% van het gemengde gereede smeermiddel. De effectieve hoeveelheid van het slijtage-verminderende additief in de in de gemengde gereede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding is minder dan de effectieve hoeveelheid van het slijtage-verminderende additief welke wordt vereist in een smeermiddel dat een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie
 15 zonder een polyalfa-alkeen-basissmeerolie en een polyalfa-alkeen-basissmeerolie zonder een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie omvat.

Slijtage-verminderende additieven reageren chemisch met metaalopeprvlakken in apparatuur die wordt gesmeerd voor het vormen van een laag die de slijtage bij ofwel lage-gemiddelde temperaturen en belastingen ofwel hoge temperaturen en belastingen
 20 vermindert. Gewoonlijk omvatten de metaaloppervlakken een ijzerlegering. Het slijtage-verminderende additief kan een of meer metaalfosfaten, metaaldithiofosfaten, metaaldialkyldithiofosfaten, metaalthiocarbamaten, metaaldithiocarbamaten, metaaldialkyldithiocarbamaten, geëthoxyleerde aminedialkyldithiofosfaten, geëthoxyleerde aminedithiobenzoaten, neutrale organische fosfieten, organo-
 25 molybdeenverbindingen, organo-zwavelverbindingen, zwavelverbindingen, chloorverbindingen of mengsels daarvan zijn. Bij voorkeur is het slijtage-verminderende additief een metaaldialkyldithiofosfaat en met nog meer voorkeur is het metaal zink. Een overzicht van verschillende soorten slijtage-verminderende additieven wordt gegeven door McDonald, R.A. en Phillips, W.D., "Lubricant Additives
 30 Chemistry and Applications", hoofdstukken 2 & 3, 2003.

De gemengde gereede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding kunnen verder extra additieven zoals EP-middelen detergentia, disperseermiddelen, antioxidantia, vloeipunt verlagende middelen, middelen voor het verbeteren van de

viscositeitsindex, ester-co-oplosmiddelen, middelen voor het modificeren van de viscositeit, middelen voor het modificeren van de wrijving, demulgatoren, schuimwerende middelen, corrosie-inhibitoren, roest-inhibitoren, afdicht-opzwelmiddelen, emulgatoren, bevochtigingsmiddelen, middelen voor het verbeteren van het smerend vermogen, metaaldesactivatoren, geleermiddelen, kleverigheid-middelen, bactericiden, additieven die vloeistofverlies tegengaan, kleurstoffen en combinaties daarvan omvatten.

Als middelen voor het verbeteren van de viscositeitsindex worden toegevoegd zijn deze bij voorkeur aanwezig in een hoeveelheid minder dan 8 gewichtsprocent, en als ester-co-oplosmiddelen worden toegevoegd zijn deze bij voorkeur aanwezig in een hoeveelheid minder dan 3 gewichtsprocent. Met nog meer voorkeur omvatten de gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding geen middel voor het verbeteren van de viscositeitsindex of ester-co-oplosmiddel. Bij voorkeur hebben de gemengde gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding een viscositeitsindex hoger dan 140, met meer voorkeur hoger dan 165, zonder dat een middel voor het verbeteren van de viscositeitsindex wordt toegepast.

De gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding kunnen worden geformuleerd tot een multigrade krukasolie voor een verbrandingsmotor, een transmissie-olie, een vloeistof voor een servosysteem, een turbine-olie, een compressorolie, een hydraulische olie of een vet. In een uitvoeringsvorm is het gemengde gerede smeermiddel een multigrade krukasolie voor een verbrandingsmotor welke voldoet aan de specificaties van SAE J300, juni 2001. In een specifieke uitvoeringsvorm is het gemengde gerede smeermiddel een multigrade krukasolie voor een verbrandingsmotor welke voldoet aan de specificaties voor een motorolie met een viscositeitsklasse van 0W-20, 5W-XX, 10W-XX of 15W-XX, waarbij XX 20, 30, 40, 50 of 60 is. In een andere uitvoeringsvorm is het gemengde gerede smeermiddel een krukasolie voor een verbrandingsmotor welke voldoet aan de specificaties voor ten minste een ACEA 2002 Europese Olie-Sequenties voor benzine, lichte dieselmotoren of zware dieselmotoren.

De multigrade krukasolie voor een verbrandingsmotor volgens de onderhavige uitvinding vertoont bij voorkeur een TEOST-MHT totaal afzettingsgewicht van minder dan of gelijk aan ongeveer 45 milligram.

Verrassenderwijs vertonen de gemengde gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding uitzonderlijke wrijvings- en slijteigenschappen, terwijl kleinere hoeveelheden slijtage-verminderende additieven worden vereist. De gemengde gerede smeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding verminderen de slijtage in

5 apparatuur die is gemaakt van ijzerlegeringen. IJzerlegeringen zijn legeringen van ijzer, die verschillende hoeveelheden koolstof, mangaan en een of meer andere elementen, zoals zwavel, nikkel, silicium, fosfor, chroom, molybdeen en vanadium, bevatten. Deze elementen, als ze worden gecombineerd met ijzer, vormen verschillende soorten staal met verschillende eigenschappen. Slijtage-verminderende additieven zijn ontworpen

10 om te reageren met de metaaloppervlakken, gewoonlijk van ijzerlegeringen, voor het verminderen van slijtage als de ruwheden op de oppervlakken met elkaar in contact komen.

Als het gemengde gerede smeermiddel wordt geformuleerd als een multigrade krukasolie voor een verbrandingsmotor kan een verbrandingsmotor die een

15 kleppentrein omvat worden bedreven door het bedrijven van de motor onder toepassing van brandstof en het smeren van de motor onder toepassing van het gemengde gerede smeermiddel volgens de onderhavige uitvinding. De motor kan een motor met compressie-ontsteking zijn, of meer in het bijzonder een motor met compressie-ontsteking die is voorzien van een inrichting voor het nabehandelen van uitlaatgas. De

20 motor kan een motor met vonkontsteking zijn, of meer in het bijzonder een motor met vonkontsteking die is voorzien van een inrichting voor het nabehandelen van uitlaatgas. De motor kan verder zijn voorzien van een turbo. De brandstof kan dieselbrandstof, dieselbrandstof met een laag zwavelgehalte, benzine, loodvrije benzine of aardgas zijn.

25 **Voorbeelden**

De uitvinding wordt verder toegelicht aan de hand van de volgende illustratieve voorbeelden, die als niet-beperkend bedoeld zijn.

Voorbeeld 1:

30 Fischer-Tropsch-was en bereiding van via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroïlen

Twee monsters van aan een hydrobehandeling onderworpen Fischer-Tropsch-was, FT Was A en FT Was B, werden bereid onder toepassing van een op Co gebaseerde

Fischer-Tropsch-katalysator. Beide monsters werden geanalyseerd en bleken de eigenschappen te hebben die worden getoond in tabel V.

Tabel V: Fischer-Tropsch-was

Fischer-Tropsch-katalysator	Op Co gebaseerd	Op Co gebaseerd
Fischer-Tropsch-was	FT Was A	FT Was B
Zwavel, ppm	<6	7, <2
Stikstof, ppm	6, 5	12, 19*
Zuurstof volgens NA, gew.%	0,59	0,69
GC N-paraffine-analyse		
Totaal N-paraffine, gew.%	84,47	83,72
Gem. koolstofgetal	27,3	30,7
Gem. molecuulgewicht	384,9	432,5
D-6352 SIMDIST TBP (gew.%), °C (°F)		
T _{0,5}	268 (515)	54 (129)
T ₅	314 (597)	298 (568)
T ₁₀	337 (639)	329 (625)
T ₂₀	365 (689)	357 (674)
T ₃₀	379 (714)	381 (717)
T ₄₀	399 (751)	402 (756)
T ₅₀	412 (774)	422 (792)
T ₆₀	431 (807)	442 (827)
T ₇₀	448 (839)	467 (873)
T ₈₀	466 (870)	490 (914)
T ₉₀	488 (911)	518 (965)
T ₉₅	502 (935)	541 (1005)
T _{99,5}	526 (978)	588 (1090)
T ₉₀ -T ₁₀ , °C	133	171
Gew.% C ₃₀₊	34,69	40,86
Gew.% C ₆₀₊	0,00	0,00
C ₆₀₊ /C ₃₀₊	0,00	0,00

*De resultaten met meer dan een waarde zijn testresultaten in duplo.

- De Fischer-Tropsch-synchrudes hadden een gewichtsverhouding van verbindingen met ten minste 60 koolstofatomen tot verbindingen met ten minste 30 koolstofatomen lager dan 0,18 en een T_{90} -kookpunt tussen 482°C (900°F) en 538°C (1000°F). Drie
- 5 monsters van de Fischer-Tropsch-wassen (een monster van FT Was A en twee monsters van FT-Was B) werden gehydroïsommeriseerd over een Pt/SSZ-32-katalysator of Pt/SAPO-11-katalysator op een aluminiumoxide-bindmiddel. De bedrijfsomstandigheden omvatten temperaturen tussen 344°C (652°F) en 368°C (695°F), LHSV's van 0,6 tot 1,0 uur⁻¹, een reactordruk van 1000 psig en
- 10 waterstofdebieten bij eenmalige doorvoer tussen 6 en 7 MSCF/bbl. Het reactoreffluens werd direct naar een tweede reactor gevoerd welke een Pt/Pd-op-siliciumdioxide-aluminiumoxide-hydrofinishkatalysator bevat, welke eveneens bij 1000 psig wordt bedreven. De omstandigheden in de tweede reactor omvatten een temperatuur van 232°C (450°F) en een LHSV van 1,0 uur⁻¹.
- 15 De producten die koken bij een temperatuur hoger dan 343°C (650°F) werden gefractioneerd door atmosferische of vacuümdestillatie voor het produceren van destillaatfracties met verschillende viscositeitsklassen. Er werden drie via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën verkregen: FT-4A (uit FT Was A) en FT-4B en FT-8B (beide uit FT Was B). Testgegevens van specifieke destillaatfracties die bruikbaar
- 20 zijn als de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie worden hierna in tabel VI getoond.

Tabel VI: Eigenschappen van via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën

Eigenschappen	FT-4A	FT-4B	FT-8B
Hydroïsommerisatietemperatuur, °C (°F)	356 (672)	371 (700)	368 (694)
Hydroïsommerisatie-ontwaskatalysator	Pt/SAPO-11	Pt/SAPO-11	Pt/SAPO-11
Reactordruk, psig	1000	1000	1000
Viscositeit bij 100°C, cSt	3,94	4,415	7,953
Viscositeitsindex	143	147	165
Aromaten, gew. %	0,004	0,008	0,006
FIMS, gew. % moleculen			
Paraffinen	89,0	89,1	87,2
Monocycloparaffinen	11,0	10,9	12,6

Multicycloparaffinen	0,0	0,0	0,2
Totaal	100,0	100,0	100,0
API-soortelijk gewicht	42,0	41,6	39,62
Vloeipunt, °C	-19	-12	-12
Troebelingspunt, °C	-9	-8	+13
Verhouding mono/multicycloparaffinen	>100	>100	61
Verhouding vloeipunt/Vis100 (SMA als verwijderd beschouwd)	-4,82	-2,72	-1,51
Gietfactor van basisolie	-7,92	-7,09	-2,76
Oxidator BN, uur	geen gegevens	41,35	geen gegevens
Noack-vluchtigheid, gew.%	14,6	10,89	2,72
CCS-viscositeit @ -35C, cP	1611	2079	13627

De verhouding van vloeipunt en kinematische viscositeit bij 100°C is slechts het vloeipunt in °C gedeeld door de kinematische viscositeit bij 100°C. De gietfactor van de basisolie is een empirisch getal dat wordt berekend met de volgende vergelijking:

- 5 Gietfactor van de basisolie = $7,35 \times \ln(\text{kinematische viscositeit bij } 100^\circ\text{C}) - 18$, waarbij $\ln(\text{kinematische viscositeit bij } 100^\circ\text{C})$ het natuurlijke logaritme met basis "e" van de kinematische viscositeit bij 100°C in cSt is.

Voorbeeld 2:

- 10 Bereiding van gemengde gerede smeermiddelen

De hiervoor bereide via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroïlen (FT-4A, FT-4B en FT-8B) werden toegepast voor het bereiden van de gemengde gerede smeermiddelen.

- 15 Verscheidene PAO's met verschillende kinematische viscositeiten bij 100°C werden eveneens toegepast voor het bereiden van de gemengde gerede smeermiddelen. De toegepaste PAO's waren als volgt: Chevron Phillips PAO-4, PAO-8 en PAO-25; Durasyn® 174 PAO-40 (Durasyn® is een handelsmerk van Amoco Chemical Company); en Mobil SHF-1003 PAO-100. Het getal in de PAO-identificaties (d.w.z. 20 PAO-100) vertegenwoordigt de kinematische viscositeit van de PAO bij 100°C, in cSt.

Mengsels die zowel via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie als PAO met een hoge viscositeit (PAO-40 of PAO-100) bevatten werden tot motoroliën geformuleerd onder toepassing van een standaard personenauto met detergens-inhibitor (DI) additiefpakket en een vloeipunt verlagend middel (PPD). Er werd geen viscositeitsindex verbeterend middel toegevoegd aan de mengsels, daar de viscositeitsindices reeds zeer hoog waren, en derhalve was het niet noodzakelijk om een viscositeitsindex verbeterend middel toe te voegen. Wrijvings- en slijtmetingen werden uitgevoerd bij de testoliën onder toepassing van een HFRR, waarbij lage HFRR-wrijvingscoëfficiënten in het algemeen overeenkwamen met een goed brandstofverbruik. De testresultaten van deze mengsels worden getoond in tabel VII.

Tabel VII: Mengsels met zeer weinig slijtage van FTBO en PAO met een hoge viscositeit

Beschrijving	0W-20	10W-30
Gew.% FT-4A	73,36	0
Gew.% FT-8B	0	78,5
Gew.% Mobil SHF-1003 PAO-100	0	10,85
Gew.% Durasyn® 174 PAO-40	15,99	0
Gew.% DI-additiefpakket	10,35	10,35
Gew.% PPD	0,3	0,3
CCS (cP)	4100 bij -35°C	6360 bij -25°C
Viscositeit bij 100°C (cSt)	7,093	12,54
Viscositeitsindex	170	172
Noack-vluchtigheid (gew.%)	14,36	3,65
MRV (cP)	8.442 bij -40°C	228.879-YS bij -30°C
Oxidator B, L-4 katalysator (uur)	Niet getest	30,04
HTHS bij 150°C (cP)	2,22	3,93
TEOST MHT (mg)	33,3	54,2
HFRR-wrijvingscoëfficiënt	0,111	0,104
HFRR-slijtvolume onder het vlak (micron ³)	148.645	109.779
HFRR-netto-slijtvolume (micron ³)	-1.600	20.086

YS heeft betrekking op de aanwezigheid van vloeispanning bij de MRV-test.

De bovenstaande gegevens demonstreerden weinig slijtage, alsook een uitstekende oxidatiestabiliteit (Oxidator B met L-4 katalysator) van mengsels van ≥ 70 gew.% via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën met ≥ 6 gew.% moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit (FT-4A en FT-8B) en PAO met een hoge viscositeit (PAO-40 en PAO-100). Het mengsel met de laagste HFRR-wrijvingscoëfficiënt en de laagste HFRR-slijtage onder het vlak was een mengsel van ≥ 70 gew.% via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie met ≥ 6 gew.% moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit en PAO met een hoge viscositeit, waarbij het verschil in de kinematische viscositeiten bij 100°C tussen de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie en PAO groter was dan 70 cSt.

Ter vergelijking, zoals blijkt uit tabel VIII, vertoonden mengsels van ≤ 70 gew.% via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliën met ≥ 6 gew.% moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit (FT-4A of FT-4B) met ofwel PAO met een lage viscositeit (PAO-8 en PAO-25) ofwel PAO met een hoge viscositeit (PAO-100) uitstekende wrijvings- en slijteigenschappen, maar demonstreerden ze niet de verbeterde wrijvings- en slijtvoordelen die worden waargenomen bij mengsels volgens de onderhavige uitvinding, die ≥ 70 gew.% via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie en PAO met een kinematische viscositeit bij 100°C hoger dan ongeveer 30 cSt en lager dan 150 cSt (PAO-40 en PAO-100) bevatten.

Tabel VIII:

Vergelijking van mengsels van FT en PAO

Beschrijving	0W-20	0W-20	5W-30
Gew.% FT-4A	31,83	69,87	0
Gew.% FT-4B	0	0	66,15
Gew.% Chevron Phillips PAO-8	57,52	0	0
Gew.% Chevron Phillips PAO-25	0	19,47	0
Gew.% Mobil SHF-1003 PAO-100	0	0	23,2
Gew.% DI-additiepakket	10,35	10,35	10,35
Gew.% PPD	0,3	0,3	0,3
CCS (cP)	5534 bij -35°C	3876 bij -35°C	5993 bij -30°C
Viscositeit bij 100°C (cSt)	7,555	6,981	11,32
Viscositeitsindex	145	169	161

Noack-vluchtigheid (gew.%)	7,19	13,77	9,6
MRV (cP)	11.768 bij -40°C	9600 bij -40°C	13.207 bij -35°C
Oxidator B, L-4 katalysator (uur)	28,82	Niet getest	23,29
HTHS bij 150°C (cP)	2,32	2,41	3,58
TEOST MHT (mg)	28,7	25,9	28,5
HFRR-wrijvingscoëfficiënt	0,116	0,115	0,111
HFRR-slijtvolume onder het vlak (micron ³)	187.885	182.030	172.120
HFRR netto slijtvolume (micron ³)	55.510	35.960	29,425

Er werden twee 0W-20-mengsels, een met een volledige FTBO-formulering en een met een volledige PAO-formulering, bereid. Bij deze mengsels werden ter vergelijking HFRR-slijttests uitgevoerd. De testresultaten van deze monsters worden in

5 tabel IX getoond.

Tabel IX:

Vergelijking van mengsels van volledig FTBO en volledig PAO

Beschrijving	Volledig FTBO 0W-20	Volledig PAO 0W-20
Gew.% FT-4B	53,74	0
Gew.% FT-8B	35,61	0
Gew.% Chevron Phillips PAO-4	0	31,83
Gew.% Chevron Phillips PAO-8	0	57,52
Gew.% DI-additiefpakket	10,35	10,35
Gew.% PPD	0,3	0,3
CCS (cP)	5660 bij -35°C	5534 bij -35°C
Viscositeit bij 100°C (cSt)	7,09	7,555
Viscositeitsindex	167	145
Noack-vluchtigheid (gew.%)	8,86	7,19
MRV (cP)	Faalt (71.156 bij -40°C)	11.768 bij -40°C
Oxidator B, L-4 katalysator (uur)	28,7	28,82
HTHS bij 150°C (cP)	2,36	2,3

TEOST MHT (mg)	40	28,7
HFRR-wrijvingscoëfficiënt	0,110	0,116
HFRR-slijtvolume onder het vlak (micron ³)	170.340	180.560
HFRR netto slijtvolume (micron ³)	30.190	38.975

Terwijl deze vergelijkingsresultaten demonstreerden dat volledige, via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliemengsels betere wrijvingseigenschappen en minder slijtage geven dan volledige PAO-mengsels, werd gevonden dat een mengsel van dezelfde viscositeitsklasse, 0W-20, dat een mengsel van ≥ 70 gew.% via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie en PAO met een hogere viscositeit (PAO-100) omvatte, significant minder slijtage had dan het volledige, via Fischer-Tropsch verkregen basissmeeroliemengsel. Het was verrassend dat de mengsels met het mengsel van ≥ 70 gew.% Fischer-Tropsch-basissmeerolie en PAO's met een hoge viscositeit verminderingen van het HFRR slijtvolume onder het vlak van 12,7% (0W-20) en 35,6% (10W-30) gaven.

Hoewel de onderhavige uitvinding is beschreven met betrekking tot specifieke uitvoeringsvormen is het de bedoeling dat deze aanvraag al die verschillende veranderingen en substituties omvat die kunnen worden uitgevoerd door de deskundige, zonder dat wordt afgeweken van de geest en omvang van de bijgevoegde conclusies.

Conclusies

1. Werkwijze voor het bereiden van een gemengde basissmeerolie, omvattende:
 - (a) het synthetiseren van ten minste een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie, welke ≥ 6 gew.% moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit en minder dan 0,05 gew.% moleculen met een aromatische functionaliteit omvat;
 - (b) het verschaffen van ten minste een polyalfa-alkeen-basissmeerolie met een kinematische viscositeit bij 100°C hoger dan ongeveer 30 cSt en lager dan 150 cSt; en
 - (c) het mengen van de ten minste ene via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie en de ten minste ene polyalfa-alkeen-basissmeerolie.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de ten minste ene via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie een gewichtspercentage moleculen met een cycloparaffinische functionaliteit hoger dan 10 en een verhouding van het gewichtspercentage moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit tot het gewichtspercentage moleculen met een multicycloparaffinische functionaliteit hoger dan 15 omvat.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of conclusie 2, waarbij de ten minste ene via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie een gewichtspercentage moleculen met een aromatische functionaliteit minder dan 0,01 omvat.
4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, waarbij de ten minste ene via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie ≥ 10 gew.% moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit omvat.
5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, waarbij het verschil in de kinematische viscositeiten bij 100°C van de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie en de polyalfa-alkeen-basissmeerolie groter is dan 40 cSt.
6. Werkwijze volgens een der conclusies 1-5, waarbij het verschil in de kinematische viscositeiten bij 100°C van de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie en de polyalfa-alkeen-basissmeerolie groter is dan 70 cSt.
7. Werkwijze voor het bereiden van een gemengd gereed smeermiddel, omvattende:
 - (a) het uitvoeren van een Fischer-Tropsch synthese voor het verschaffen van een productstroom;

- (b) het uit de productstroom isoleren van een in hoofdzaak paraffinische wasvoeding;
 - (c) het hydroisomeriseren van de in hoofdzaak paraffinische wasvoeding onder toepassing van een voor vorm selectieve moleculaire zeef met een gemiddelde poriegrootte welke een edelmetaal-hydrogeneringscomponent omvat, onder omstandigheden van ongeveer 316°C (600°F) tot 399°C (750°F);
 - (d) het isoleren van een geïsomeriseerde olie;
 - (e) het hydrofinishen van de geïsomeriseerde olie voor het verschaffen van een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie, welke ≥ 6 gew.% moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit en minder dan 0,05 gew.% moleculen met een aromatische functionaliteit omvat;
 - (f) het verschaffen van ten minste een polyalfa-alkeen-basissmeerolie met een kinematische viscositeit bij 100°C hoger dan 30 cSt en lager dan 150 cSt; en
 - (g) het mengen van de ten minste ene via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie, de ten minste ene polyalfa-alkeen-basissmeerolie en een effectieve hoeveelheid van ten minste een slijtage-verminderend additief voor het verschaffen van een gemengd gereed smeermiddelen.
8. Werkwijze volgens conclusie 7, waarbij de ten minste ene via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie een gewichtspercentage moleculen met een aromatische functionaliteit minder dan 0,05, een gewichtspercentage moleculen met een cycloparaffinische functionaliteit hoger dan 10 en een verhouding van het gewichtspercentage moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit tot het gewichtspercentage moleculen met een multicycloparaffinische functionaliteit hoger dan 15 omvat.
9. Werkwijze volgens conclusie 7 of conclusie 8, waarbij de ten minste ene via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie een gewichtspercentage moleculen met een aromatische functionaliteit minder dan 0,01 omvat.
10. Werkwijze volgens een der conclusies 7-9, waarbij de ten minste ene via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie ≥ 8 gew.% moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit omvat.

11. Werkwijze volgens een der conclusies 7-10, waarbij de ten minste ene via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie ≥ 10 gew.% moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit omvat.
12. Werkwijze volgens een der conclusies 7-11, waarbij het gemengde gerede
5 smeermiddel ≥ 70 gew.% via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie, 1 tot 30 gew.% polyalfa-alkeen-basissmeerolie en 0,001 tot 5 gew.% slijtageverminderend additief omvat.
13. Werkwijze volgens een der conclusies 7-12, waarbij het gemengde gerede
10 smeermiddel een kinematische viscositeit tussen ongeveer 2,0 en 20 cSt heeft bij 100°C.
14. Werkwijze volgens een der conclusies 7-13, waarbij het gemengde gerede smeermiddel een Noack-vluchtigheid van minder dan 12 gew.% heeft.
15. Werkwijze volgens een der conclusies 7-14, waarbij het gemengde gerede
15 smeermiddel een Oxidator B met L-4 katalysator testresultaat van meer dan 22 uur heeft.
16. Werkwijze volgens een der conclusies 7-15, waarbij het gemengde gerede smeermiddel een TEOST-MHT totaal afzettingsgewicht van minder dan of gelijk aan ongeveer 45 milligram heeft.
17. Werkwijze volgens een der conclusies 7-16, waarbij het gemengde gerede
20 smeermiddel een HFRR-slijtvolume onder het vlak van minder dan of gelijk aan 300.000 kubieke micron vertoont.
18. Werkwijze volgens een der conclusies 7-17, waarbij het ten minste ene slijtageverminderende additief wordt gekozen uit de groep die bestaat uit metaalfosfaten, metaaldithiofosfaten, metaaldialkyldithiofosfaten, metaalthiocarbamaten,
25 metaaldithiocarbamaten, metaaldialkyldithiocarbamaten, geëthoxyleerde aminedialkyldithiofosfaten, geëthoxyleerde aminedithiobenzoaten, neutrale organische fosfieten, organomolybdeenverbindingen, organozwavelverbindingen, zwavelverbindingen, chloorverbindingen en mengsels daarvan.
19. Werkwijze volgens een der conclusies 7-18, die verder het toevoegen van ten
30 minste een extra smeermiddeladditief omvat dat wordt gekozen uit de groep die bestaat uit EP-middelen detergentia, disperseermiddelen, antioxidantia, vloeipunt verlagende middelen, middelen voor het verbeteren van de viscositeitsindex, ester-co-oplosmiddelen, middelen voor het modificeren van de viscositeit,

- middelen voor het modificeren van de wrijving, demulgatoren, schuimwerende middelen, corrosie-inhibitoren, roest-inhibitoren, afdicht-opzwellmiddelen, emulgatoren, bevochtigingsmiddelen, middelen voor het verbeteren van het smerend vermogen, metaal-desactivatoren, geleermiddelen, kleverigheid-middelen, bactericiden, additieven die vloeistofverlies tegengaan, kleurstoffen en mengsels daarvan.
20. Werkwijze volgens een der conclusies 7-19, waarbij de edelmetaal-hydrogeneringscomponent platina, palladium of combinaties daarvan is.
21. Werkwijze volgens een der conclusies 7-20, waarbij de voor vorm selectieve moleculaire zeef met een gemiddelde poriegrootte wordt gekozen uit de groep die bestaat uit SAPO-11, SAPO-31, SAPO-41, SM-3, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-57, SSZ-32, offretiet, ferrieriet en combinaties daarvan.
22. Werkwijze volgens een der conclusies 7-21, waarbij de effectieve hoeveelheid van ten minste een slijtage-verminderend additief minder is dan de effectieve hoeveelheid slijtage-verminderend additief in een gereed smeermiddel dat een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie zonder een polyalfa-alkeen-basissmeerolie omvat.
23. Werkwijze volgens een der conclusies 7-22, waarbij de effectieve hoeveelheid van ten minste een slijtage-verminderend additief minder is dan de effectieve hoeveelheid slijtage-verminderend additief in een gereed smeermiddel dat een polyalfa-alkeen-basissmeerolie zonder een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie omvat.
24. Werkwijze volgens een der conclusies 7-23, die verder het oplosmiddel-ontwassen van de geïsomeriseerde olie omvat.
25. Werkwijze voor het bereiden van een gemengd gereed smeermiddel welke een eerste lokatie en een tweede lokatie die ver verwijderd is van de eerste lokatie omvat, waarbij de werkwijze omvat:
- het op de eerste lokatie bereiden van ten minste een via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie, welke ≥ 6 gew.% moleculen met een monocycloparaffinische functionaliteit en minder dan 0,05 gew.% moleculen met een aromatische functionaliteit omvat;
 - het ontvangen van de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie op de tweede lokatie die ver verwijderd is van de eerste lokatie; en

- (c) het mengen van de via Fischer-Tropsch verkregen basissmeerolie met ten minste een polyalfa-alkeen-basissmeerolie met een kinematische viscositeit bij 100°C hoger dan 30 en lager dan 150 en een effectieve hoeveelheid van ten minste een slijtage-verminderend additief.

RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Van belang zijnde literatuur			
Categorie ¹	Vermelding van literatuur met aanduiding, voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of figuren.	Van belang voor conclusie(s) Nr.:	International Patent Classification (IPC)
E	WO 2006/019821 A (CHEVRON), 23 februari 2006 * conclusies i.h.b. 21; bladzijde 5 en 6 * * bladzijde 26 regels 8-13 * ---	1-25	C10M111/04 C10G65/04
A	US 2003/0236177 A (WU ET AL.), 25 december 2003 * samenvatting; par. [0023] * ---	1-25	Onderzochte gebieden van de techniek gedefinieerd volgens IPC 7
A, D	WO 02/64710 A (SHELL), 22 augustus 2002 * conclusies * -----	1-25	C10M Computerbestanden EPODOC WPI

Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op:

Omvang van het onderzoek:

volledig

Onderzochte conclusies: alle

Niet (volledig) onderzochte conclusies met redenen:

Datum waarop het onderzoek werd voltooid: 1 februari 2007

Vooronderzoeker: Dr. M.W. de Lange

¹ Verklaring van de categorie-aanduiding: zie apart blad.

Categorie van de vermelde literatuur:

- X:** op zichzelf van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- Y:** in samenhang met andere geciteerde literatuur van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- A:** niet tot de categorie X of Y behorende van belang zijnde stand van de techniek
- O:** verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek
- P:** literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum
- T:** niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding
- E:** colliderende octrooiaanvraag
- D:** in de aanvraag genoemd
- L:** om andere redenen vermelde literatuur
- &:** lid van dezelfde octrooifamilie; corresponderende literatuur

AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK, UITGEVOERD IN OCTROOIAANVRAGE NR. 1031299

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooigeschriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per 5 februari 2007.

De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door Octrooiencentrum Nederland gegarandeerd; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

In het rapport genoemd octrooi- geschrift	datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
WO2006019821 A	2006-02-23	NL1029672 A	2006-02-07
		GB2416775 AB	2006-02-08
		US2006027486 A	2006-02-09
		NL1029672C C	2006-06-22
US2003236177 A	2003-12-25	WO03076555 A	2003-09-18
		CA2477331 A	2003-09-18
		AU2003213706 A	2003-09-22
		NO20044205 A	2004-12-06
		EP1490459 A	2004-12-29
		JP2005519184T T	2005-06-30
		US2005250657 A	2005-11-10
WO02064710 A	2002-08-22	CA2437858 A	2002-08-22
		WO02064711 A	2002-08-22
		CA2437862 A	2002-08-22
		NO20033559 A	2003-10-10
		MXPA03007088 A	2003-11-18
		MXPA03007160 A	2003-11-18
		AR032803 A	2003-11-26
		BR0207092 A	2004-01-20
		BR0207091 A	2004-01-20
		US2004077505 A	2004-04-22

Algemene informatie over dit aanhangsel is gepubliceerd in de 'Official Journal' van het Europees Octrooibureau nr 12/82 blz 448 ev

In het rapport genoemd octrooi- geschrift	datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
		US2004118744 A	2004-06-24
		JP2004521976T T	2004-07-22
		JP2004521977T T	2004-07-22
		AT302258T T	2005-09-15
		DE60205596D D	2005-09-22
		NZ527127 A	2005-09-30
		NZ526900 A	2005-10-28
		AT307865T T	2005-11-15
		DK1370633T T	2005-11-21
		DE60206891D D	2005-12-01
		DK1368446T T	2006-03-06
		ES2248538T T	2006-03-16
		ES2252469T T	2006-05-16
		DE60205596T T	2006-05-24
		DE60206891T T	2006-09-21

Algemene informatie over dit aanhangsel is gepubliceerd in de 'Official Journal' van het Europees Octrooibureau nr 12/82 blz 448 ev

