



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **225 433 A1**4(51) **C 10 M 1/30**
C 10 M 1/28

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 10 M / 264 843 2

(22) 02.07.84

(44) 31.07.85

(71) VEB Hydrierwerk Zeitz, 4900 Zeitz 2, DD

(72) Will, Erich, Dipl.-Chem.; Reichardt, Hans-Ulrich, Dipl.-Chem.; Sachse, Rüdiger; Schulze, Herbert, Dipl.-Chem.; Kipping, Hans-Dieter, Dipl.-Chem.; Schülert, Günther, Dipl.-Chem.; Keilich, Dietlinde, Dipl.-Chem.; Nette, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Täubert, Hiltrud, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Onderka, Erika, Dipl.-Ing.; Gebauer, Manfred, Dipl.-Chem., DD

(54) Additivkombination zur Verbesserung des Kälteverhaltens

(57) Die Erfindung betrifft eine Additivkombination zur Verbesserung des Kälteverhaltens von niedrigviskosen Schmierölen, die sowohl die Kälteviskosität als auch den Stockpunkt über einen langen Zeitraum entscheidend verbessert, ohne Schmieröleigenschaften negativ zu beeinflussen. Die erfindungsgemäße Kombination besteht aus 83 bis 96 Teilen eines Stockpunktniedrigers vom Paraflow-Typ und zu 4 bis 17 Teilen aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren der mittleren Molmasse von 500 bis 10000 und wird zu 0,1 bis 1,2 Ma.-% insbesondere nicht entparaffinierten Schmierölkomponten zugesetzt.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **225 433 A1**4(51) C 10 M 1/30
C 10 M 1/28

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 10 M / 264 843 2	(22)	02.07.84	(44)	31.07.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Hydrierwerk Zeitz, 4900 Zeitz 2, DD

(72) Will, Erich, Dipl.-Chem.; Reichardt, Hans-Ulrich, Dipl.-Chem.; Sachse, Rüdiger; Schulze, Herbert, Dipl.-Chem.; Kipping, Hans-Dieter, Dipl.-Chem.; Schülert, Günther, Dipl.-Chem.; Keilich, Dietlinde, Dipl.-Chem.; Nette, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Täubert, Hiltrud, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Onderka, Erika, Dipl.-Ing.; Gebauer, Manfred, Dipl.-Chem., DD

(54) Additivkombination zur Verbesserung des Kälteverhaltens

(57) Die Erfindung betrifft eine Additivkombination zur Verbesserung des Kälteverhaltens von niedrigviskosen Schmierölen, die sowohl die Kälteviskosität als auch den Stockpunkt über einen langen Zeitraum entscheidend verbessert, ohne Schmieröleigenschaften negativ zu beeinflussen. Die erfindungsgemäße Kombination besteht aus 83 bis 96 Teilen eines Stockpunktniedrigers vom Paraflow-Typ und zu 4 bis 17 Teilen aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren der mittleren Molmasse von 500 bis 10000 und wird zu 0,1 bis 1,2 Ma.-% insbesondere nicht entparaffinierten Schmierölkompontenten zugesetzt.

ISSN 0433-6461

Seiten

Zur PS Nr. *225 433*.....

ist eine Zeitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges.z. Pat.Ges.)

Erfindungsansprüche:

1. Additiveskombination zur Verbesserung des Kälteverhaltens, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie aus 83 bis 96Ma.-% eines durch Friedel-Crafts-Alkylierung gewonnenen Umsetzungsproduktes aus Alkyl-naphthalin und Chlorparaffin mit einem Chlorgehalt von 12 bis 20 Ma.-% in Form einer öligen Lösung und 4 bis 17 Ma.-% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einer gewichtsmittleren Molmasse von 500 bis 10 000 und einem Vinylacetatgehalt von 25 bis 35 Ma.-%, bei dem 0,5 bis 3,5 Ma.-% des Vinylacetats verseift sind, besteht und zu 0,1 bis 1,2 Ma.-% in niedrigviskosen Kohlenwasserstoffen enthalten ist.
2. Additivkombination nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die niedrigviskosen Kohlenwasserstoffe eine Viskosität von 10 bis 80 mm²/s bei 20°C besitzen und Fraktionen oder deren Gemische aus der klassischen Erdölverarbeitung, der hydrierenden Verarbeitung von Erdölvakuumdestillaten, der mikrobiellen Entparaffinierung von Erdölfractionen, der Aufarbeitung carbochemischer Rohstoffe oder der Altölaufarbeitung sind.
3. Additivkombination nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß sowohl entparaffinierte als auch paraffinreiche Komponenten eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Additiveskombination zur Verbesserung des Kälteverhaltens von niedrigviskosen Komponenten auf Mineralölbasis oder carbochemischen Ursprungs in Schmierölqualität.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß der Einsatz von Schmierölen bzw. Schmierölkomponenten in der Kälte durch die Art und Menge der enthaltenen festen n-Paraffinkohlenwasserstoffe bestimmt wird. Diese n-Paraffine scheiden sich beim Abkühlen und Erreichen der Löslichkeitsgrenze in kristalliner Form als Nadeln oder Platten aus, die ein verfilztes Netzwerk bilden und zum „Stocken“ des Öles führen.

Es ist bekannt, den Stockpunkt von Schmierölkomponenten durch Stockpunkterniedriger, insbesondere vom „Paraflow-Typ“, das sich nach US-PS 1815022 durch Umsetzung von Naphthalin mit chloriertem Hartparaffin nach Friedel-Crafts gewonnene Verbindungen, abzusenken.

Es ist aus DE-OS 2227786 bekannt, daß niedermolekulare Ethylen-Vinylacetat-Copolymere allein oder mit anderen Stoffen, wie chloriertes Polyethylen (US-PS 3337313, DE-OS 2156425), oder nach DD-PS 200572 mit Kohlenwasserstoff-Polymeren und polaren, öllöslichen Stickstoffverbindungen die Einsetzbarkeit von Erdölfractionen erweitern können, da sie die Kristallisation der n-Paraffine beeinflussen können.

Nachteilig ist, daß die bekannten Zusätze in erster Linie den Endpunkt der Kristallisation der n-Paraffinkohlenwasserstoffe beeinflussen, kaum jedoch das Kälteverhalten des dispersen Systems feste und flüssige Kohlenwasserstoffe über den gesamten Temperaturbereich bis zum Stockpunkt. Hinzu kommt, daß sie oft in ihrer thermischen, oxidativen und chemischen Stabilität sowie der Scherfestigkeit den Ansprüchen über den gesamten Einsatzzeitraum und die gesamte Anwendungsbreite hinweg nicht genügen und außerdem teilweise nur bei relativ hohen Konzentrationen wirken. Letzteres kann dazu führen, daß besonders in wenig oder kaum entparaffinierten Ölen bei längerer Lagerung und häufigen Temperaturwechseln, ein sogenannter „Stockpunkt-Rückfall“ auftritt, das heißt Ausschaltung der Wirkung der Stockpunkterniedriger, wie in Ulmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 20, Verlag Chemie — Weinheim, 1981, Seite 548 ausgeführt wird.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, eine Additivkombination zur Verbesserung des Kälteverhaltens von niedrigviskosen Komponenten in Schmierölqualität zu schaffen, die kostengünstig auf der Basis verfügbarer Rohstoffe mit geringem technologischem Aufwand herstellbar ist.

Aufgabe der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Additivkombination zur Verbesserung des Kälteverhaltens von niedrigviskosen Komponenten in Schmierölqualität zu schaffen, die das Kälteverhalten von unterschiedlich vorbehandelten Mineralölkomponenten oder carbochemischen Produkten über den gesamten Bereich bis hin zum Stockpunkt über einen langen Zeitraum entscheidend verbessert, ohne daß andere für Schmierölkomponenten wesentliche Gebrauchseigenschaften negativ beeinflusst werden.

Merkmale der Erfindung

Überraschend wurde gefunden, daß der Zusatz von 0,1 bis 1,2 Ma.-% einer Additivkombination, die aus 83 bis 96 Ma.-% eines durch Friedel-Crafts-Alkylierung gewonnenen Umsetzungsproduktes aus Alkyl-naphthalin und Chlorparaffin mit einem Chlorgehalt von 12 bis 20 Ma.-% in Form einer 50%igen öligen Lösung und 4 bis 17 Ma.-% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einer gewichtsmittleren Molmasse von 500 bis 10 000 und einem Vinylacetatgehalt von 25 bis 35 Ma.-%, bei dem 0,5 bis 3,5 Ma.-% des Vinylacetats verseift sind, besteht zu Schmierölkomponenten im Viskositätsbereich von 10 bis 80 mm²/s bei 20°C, die entweder mittels klassischer Verfahren der Erdölaufbereitung oder bei der hydrierenden Behandlung von Erdölvakuumdestillaten oder bei der mikrobiellen Entparaffinierung von Erdölfractionen oder der Aufarbeitung carbochemischer Rohstoffe oder der Altölaufarbeitung gewonnen wurden, eine wesentliche Verbesserung des Kälteverhaltens über den gesamten Bereich ergibt, ohne daß andere, für Schmieröle bedeutsame Gebrauchseigenschaften, wie z. B. Alterungsbeständigkeit, Korrosionsschutz und das Verhalten gegenüber Wasser bzw. Luft negativ beeinträchtigt werden. Die erfindungsgemäße Additivkombination ist in den angegebenen Konzentrationen in den Grundölen vollständig löslich und mit den üblicherweise angewendeten Schmieröladditiven uneingeschränkt verträglich. Sie ist vorteilhaft für paraffinreiche Komponenten für einen Einsatz auch über einen langen Zeitraum hinweg geeignet, ohne daß es zum sogenannten „Stockpunkt-Rückfall“ kommt.

Es war überraschend, daß die Einzelkomponenten in der Additivkombination durch eine synergistische Wechselwirkung nicht nur die Erreichung einer wesentlichen Stockpunktabenkung weit unter den Stockpunkt der Einzelkomponenten in vergleichbarer Menge ermöglichen, sondern auch eine deutliche Erniedrigung der Kälteviskositäten und damit eine Erweiterung des Temperatureinsatzbereiches ermöglichen. Dies ist umso überraschender, da beide Komponenten als Einzelkomponenten die Kälteviskositäten nicht wesentlich beeinflussen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Eine Fraktion eines paraffinbasierten, schwefel- und stickstoffhaltigen Erdöles, welches hydroraffiniert und atmosphärisch destilliert wurde und eine Viskosität von 21,5 mm²/s bei 20°C aufweist, wird mit 0,42 Ma.-% der Additivkombination, bestehend aus 95 Teilen einer 50%igen Lösung eines Umsetzungsproduktes von Alkyl-naphthalin und Chlorparaffin (Fluhyzet V — VEB Hydrierwerk Zeitz) und 5 Teilen eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisates (Leunasol 1000 — Kombinat VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“) mit einem Vinylacetatanteil von 28,4 Ma.-% und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 7350 intensiv gemischt.

Es wurden folgende Stockpunkte (TGL 0-51583) und Kälteviskositäten (TGL 29202/04) ermittelt. Im Vergleich dazu sind die Werte mit analogen Mengen der Einzelkomponenten mit aufgeführt.

	Viskosität bei -20 °C (mm ² /s)	Stockpunkt (°C)
Produkt gemäß Beispiel	550,9	-38
Grundöl ohne Zusatz	nicht bestimmbar	+9
Grundöl plus 0,5 Ma.-% Fluhyzet	809,4	-13
Grundöl plus 0,05 Ma.-% Leunasol 1000	1813,3	±0

Beispiel 2

Eine Fraktion eines paraffinbasierten, schwefel- und stickstoffhaltigen sowjetischen Erdöles, welches atmosphärisch destilliert wurde und eine Viskosität von 19,6 mm²/s bei 20°C besitzt, wird mit 0,45 Ma.-% der Additivkombination, bestehend aus 89 Teilen Fluhyzet V und 11 Teilen Leunasol 1000 intensiv gemischt.

Folgende Stockpunkte und Kälteviskositäten werden erreicht:

	Viskosität bei -20 °C (mm ² /s)	Stockpunkt (°C)
Produkt nach Beispiel	445,6	-25
Grundöl ohne Zusatz	nicht bestimmbar	+10
Grundöl plus 0,4 Ma.-% Fluhyzet	1369,0	-7
Grundöl plus 0,05 Ma.-% Leunasol 1000	556,9	-12

Beispiel 3

Eine Fraktion eines paraffinbasierten, schwefel- und stickstoffhaltigen Erdöles, welches durch mikrobielle Entparaffinierung und atmosphärische Destillation mit einer Viskosität bei 20°C von 17,0 mm²/s, einer Dichte bei 20°C von 0,865 g cm⁻³ und einem Schwefelgehalt von 0,18 Ma.-% gewonnen wurde, wird mit 0,45 Ma.-% der Additivkombination, bestehend aus 91 Teilen Fluhyzet V und 9 Teilen Leunasol 1000 intensiv gemischt.

Es wurden folgende Stockpunkte erreicht:

	Stockpunkt (°C)
Produkt entsprechend Beispiel	-48
Grundöl ohne Zusatz	+2
Grundöl + 0,1 Ma.-% Leunasol 1000	-20
Grundöl + 0,5 Ma.-% Fluhyzet V	-40
Grundöl + 1,0 Ma.-% Fluhyzet V	-47

Beispiel 4

Eine Mischung aus 84 Ma.-% des Grundöles nach Beispiel 2 und 16 Ma.-% eines vorgestrippten und atmosphärisch destillierten Zweitraf-finates, dessen Viskosität bei 20°C 104 mm²/s beträgt, besitzt eine Viskosität bei 29 mm²/s bei 20°C und wird mit 0,4 Ma.-% der Additivkombination, bestehend aus 85 Teilen Fluhyzet V und 15 Teilen Leunasol 1000, gemischt. Die Mischung besitzt folgende Kennwerte in bezug auf den Stockpunkt und die Kälteviskosität.

	Stockpunkt (°C)	Viskosität bei -10 °C (mm ² /s)
Produkt gemäß Beispiel	-22	194,0
Grundöl + 0,4 Ma.-% Fluhyzet	-14	408,0
Grundöl + 0,05 Ma.-% Leunasol 1000	-12	221,5