



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **176147**

(13) **B**

(51) **Int Cl⁵ C 10 M 159/22**

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	883349	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	26.11.87, PCT/GB87/00848
(22) Inng. dag	28.07.88	(85) Videreføringsdag	28.07.88
(24) Løpedag	26.11.87	(30) Prioritet	29.11.86, GB, 8628609
(41) Alm. tilgj.	22.09.88		
(44) Utlegningsdato	31.10.94		

(71) Patentsøker **BP Chemicals Ltd, Belgrave Hs,
76 Buckingham Palace Rd, London SW1W 0SU, England, GB**

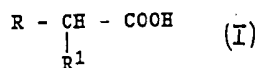
(72) Oppfinner **Charles Cane, Hull, North Humberside, England, GB
John Crawford, Caterham, Surrey, England, GB
Sean Patrick O'Connor, Beverly, North Humberside, England, GB**

(74) Fullmektig **Lars Brevig, Bryns Patentkontor AS, Oslo**

(54) Benevnelse **Frengangsmåte for fremstilling av et additivkonsentrat egnet for inkorporering i smøreolje**

(56) Anførte publikasjoner **EP 94814, EP 95322, US 4328111**

(57) Sammendrag **Additivkonsentrat egnet for inkorporering i en ferdig smøreoljesammensetning, hvilket additivkonsentrat innbefatter (a) en smøreolje; (b) et smøreoljeoppløselig, forsvovlet jordalkalimetallhydrokarbylfenat modifisert ved inkorporering av fra mer enn 2 til 35 vekt-% basert på vekten av sammensetningen av enten (i) minst en karboksylsyre med formel (I), hvor R er en C₁₀-C₂₄ alkyl- eller alkenylgruppe, og R¹ er enten hydrogen, en C₁-C₄ alkylgruppe, eller en -CH₂-COOH gruppe, eller et anhydrid, syreklorid eller ester derav, eller (ii) en di- eller polykarboksylsyre inneholdende 36-100 karbonatomer eller et anhydrid, syreklorid eller ester derav, idet sammensetningen har en TBN-verdi større enn 300.**



Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av et additivkonsentrat egnet for inkorporering i smøreolje. Det fremstilte additivkonsentratet har et høyt totalt basetall (TBN) og en akseptabel viskositet, og fremstilles fra forsvovlede jordalkalimetallhydrokarbylfenater som har lavere TBN-verdier.

I forbrenningsmotoren blåser biprodukter fra forbrenningskammere ofte forbi stampelet og blandes med smøreoljen. Mange av disse biproduktene danner sure materialer i smøreoljen. Dette er spesielt markert i dieselmotorer som drives med lavkvalitet-drivstoffer med høyt svovelinnhold, hvorved korroderende syrer dannes ved forbrenning. Syrene som derved inkorporeres i smøreoljen, kan innbefatte svovelsyrer dannet ved oksydasjon av svovel, hydrohalogensyrer avledet fra halogen-bly-rensemidler i drivstoffet og nitrogensyrer dannet ved oksydasjonen av atmosfærisk nitrogen i forbrenningskammere. Slike syrer forårsaker avsetning av slam og korrosjon av lagrene og motordeler, hvilket deler til hurtig slitasje og tidlig motorhavari.

En klasse forbindelser som generelt benyttes for å nøytralisere de sure materialene og dispergere slam i smøreoljen, er forsvovlede metallalkylfenater, hvor metallet er et jordalkalimetall slik som kalsium, magnesium eller barium. Både "normale" og "overbasete" forsvovlede jordalkalimetallalkylfenater har blitt benyttet. Betegnelsen "overbaset" anvendes for å beskrive de forsvovlede jordalkalimetallalkylfenatene hvori forholdet for antall ekvivalenter av jordalkalimetalldelen til antallet av ekvivalenter av fenoldelen er større enn 1, og er vanligvis større enn 1,2 og kan være så høyt som 4,5 eller over dette. I motsetning er ekvivalentforholdet for alkalimetall til fenoldel i "normale" jordalkalimetallalkylfenater 1. Det "overbasete" materialet inneholder således mer enn 20% ioverskudd av jordalkalimetallet som er til stede i det tilsvarende "normale" materialet. Av denne grunn har "overbasete" forsvovlede

jordalkalimetallalkylfenater en større evne til å nøytralisere surt materiale enn tilfellet er for de tilsvarende "normale" jordalkalimetallalkylfenatene.

5 Den tidligere teknikk omfatter mange metoder for fremstilling av både "normale" og "overbasete" forsvovlede metallalkylfenater. En slik metode for fremstilling av "overbasete" forsvovlede alkylfenater generelt referert til som "enkeltkalktilsetnings"-prosessen omfatter omsetning av en alkylfenol, i nærvar av smøreolje, svovel, en hydroksylisk forbindelse og overskudd jordalkalimetallhydroksyd (over det støkiometriske mengdeforhold som skal til for å nøytralisere alkylfenolen), for dannelselse av et mellomprodukt, fulgt av karbonering, en "heading"-destillasjon (for å fjerne uomsatt hydroksylisk forbindelse) og filtrering. Dannelsen av mellomprodukt ledsages av en markert økning i viskositet mens den etterfølgende karbonering reduserer viskositeten til et relativt lavt nivå. Økningen i viskositet som ledsager dannelsen av mellomproduktet, er uønsket fordi reaksjonsblandingen blir vanskelig å omrøre til skade for etterfølgende reaksjoner. Mens denne økning i viskositet kan reguleres til et akseptabelt nivå ved inkorporering av mindre jordalkalimetallhydroksyd i reaksjonen, er det overbasete alkylfenatprodukt nødvendigvis i besittelse av en redusert nøytraliseringskapasitet. For å oppnå et produkt med høy nøytraliseringskapasitet og samtidig regulere viskositeten til mellomproduktet innen akseptable grenser, så kan jordalkalimetallhydroksydet tilsettes i to (generelt henvist til som "dobbelkalktilsetnings"-prosessen) eller tre separate reaksjonstrinn, med etterfølgende karboneringstrinn. Denne metoden innebærer imidlertid relativt lange satstider. Et annet alternativ er å benytte viskositetsnedsettende midler, slik som tridekanol, 2-etylheksanol, eller hydroksylisk oppløsningsmiddel i lignende kokeområde, i fremstillingen av mellomproduktet, men et slikt hjelpemiddel øker prisen på råmateriale i prosessen. Det høyeste totale basetall (TBN) som målt i KOH/g, i overensstemmelse med en akseptabel

viskositet, som generelt kan oppnås ved tidligere kjente prosesser, er ca. 300, skjønt tidligere kjente TBN-verdier er i området 200-300. Det ville være et klart ønskelig formål å fremstille forsvovlede jordalkalimetallalkylfenat-sammensetninger som har en høy TBN-verdi, dvs. en TBN-verdi større enn 300, og fortrinnsvis større enn 350. Det vil også være et ønskelig mål å fremstille slike materialer fra forsvovlede jordalkalimetallalkylfenater med en lavere TBN-verdi. Hittil har det ikke blitt funnet mulig å oppnå produkter med slik høy TBN-verdi, fordi bruken av større konsentrasjoner av jordalkalimetallbase leder til sterkt viskøse produkter som, istedenfor å bli "fortynnet" av etterfølgende karboneringsforsøk ved bruk av overskudd karbon-dioksyd, gjøres uoppløselige. Man har innfridd disse mål og derved oppnådd sammensetninger som har en TBN-verdi på over 300 og i noen tilfeller over 350 under samtidig bibeholdelse av en akseptabel viskositet, dvs. en viskositet mindre enn 1000 cSt, og unngåelse av uoppløselighet ved inkorporering i en reaksjonsblanding inneholdende et forsvovlet jordalkalimetallalkylfenat av minst en karboksylsyre eller syrederivat derav som har minst 10 karbonatomer i molekylet.

Anvendelsen av karboksylsyrer ved fremstillingen av forsvovlede jordalkalimetallalkylfenater er ikke ny, se f.eks. US-A-4.049.560 og EP-A-0.094.814.

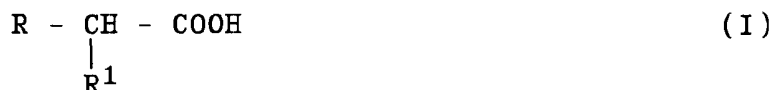
US-A-4.049.560 beskriver fremstilling av en overbaset magnesium-detergent ved en fremgangsmåte hvorved karbon-dioksyd innføres i en reaksjonsblanding som omfatter:

- (a) 15-40 vekt-% av en forsvovlet fenol eller tiofenol inneholdende en eller flere hydrokarbylsubstituent-ter, eller en fenol eller tiofenol inneholdende en eller flere hydrokarbylsubstituent-ter, eller nevnte fenol eller tiofenol inneholdende en eller flere hydrokarbylsubstituent-ter sammen med svovel,

- (b) 5-15 vekt-% av en organisk sulfonsyre, et organisk sulfonat eller et organisk sulfat,
- (c) 5-15 vekt-% av en glykol, en C₁-C₅ enverdig alkanol eller C₂-C₄ alkoksyalkanol,
- (d) 2-15 vekt-% av et magnesiumhydroksyd eller aktivt magnesiumoksyd,
- (e) minst 0,1 vekt-% av en C₁-C₁₈ karboksylsyre, et anhydrid derav, eller et ammonium-, aminsalt, et gruppe I metall- eller et gruppe II metallsalt av nevnte C₁-C₁₈ karboksylsyre, og
- (f) minst 10 vekt-% av en fortynningsmiddelolje (inkludert enhver som er til stede i komponenter (a) og (b)).

Mengden av karboksylsyre (komponent (e)) er fortrinnsvis i området 0,5-2,0 vekt-%. Produktet fremstilt ved denne reaksjonen angis å ha en TBN-verdi fra 200 til 250, f.eks. ca. 225.

EP-A-0.094.814 beskriver et additivkonsentrat for inkorporering i en smøreolje omfattende 10-90 vekt-% av et overbaset, forsvovlet jordalkalimetallhydrokarbylfenat som er blitt behandlet enten under eller etter overbaseingsprosessen, med 0,1-10, fortrinnsvis 2-6, vekt-% (basert på vekten av additivkonsentrat) av en syre med formelen:



(hvor R er en C₁₀-C₂₄ uforgrenet alkyl- eller alkenylgruppe, og R¹ er hydrogen, en C₁-C₄ alkylgruppe eller -CH₂-COOH-gruppe) eller anhydrid eller et salt derav. Formålet med

oppfinnelsen i EP-A-0.094.814 er å overvinne problemer som oppstår med mange additivkonsentrater inneholdende overbasete additiver, nemlig mangel på stabilitet, hvilket gir opphav til sedimentering og skummingsproblemer. Problemet i EP-A-0.094.814 er ikke det med fremstilling av fenater som har en TBN-verdi større enn 300, og fenatene som fremstilles ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen deri, har, selv om den overvinner problemene med stabilitet og skumming, virkelige TBN-verdier på mindre enn 300.

Det kan konkluderes med at den tidligere teknikk hvori karboksylsyrer benyttes, ikke takler problemet med fremstilling av overbasete, forsvovlede jordalkalimetallalkylfenater som har en TBN-verdi større enn 300 og en akseptabel viskositet.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en fremgangsmåte for fremstilling av et additivkonsentrat som har en TBN-verdi større enn 300, egnet for inkorporering i smøreolje, og denne fremgangsmåten er kjennetegnet ved omsetning ved forhøyet temperatur av:

- (A) et forsvovlet jordalkalimetallhydrokarbylphenat som har en TBN-verdi mindre enn den til det sluttelige additivkonsentrat,
- (B) en jordalkalimetallbase, enten tilsatt som et hele til de innledende reaktantene, eller delvis til de innledende reaktantene og resten i en eller flere porsjoner ved et eller flere etterfølgende trinn i fremgangsmåten,
- (C) enten en flerverdig alkohol med 2-4 karbonatomer, en di- eller tri- (C₂-C₄) glykol, en alkylenglykolalkyleter eller en polyalkylenglykolalkyleter,
- (D) en smøreolje,
- (E) karbondioksyd tilsatt etter tilsetningen, eller etter hver tilsetning, av komponent (B), og
- (F) tilstrekkelig til å gi fra mer enn 2 til 35 vekt-%

basert på vekten av konsentratet av enten: (i) minst en karboksylsyre som har formelen:



hvor R er en C₁₀-C₂₄ alkyl- eller alkenylgruppe, og R¹ er enten hydrogen, en C₁-C₄ alkylgruppe eller en -CH₂-COOH-gruppe, eller et anhydrid, eller ester derav, eller (ii) en di- eller polykarboksylsyre inneholdende 36-100 karbonatomer, eller et anhydrid eller ester derav,

slik at det dannes et konsentrat som har en viskositet ved 100°C mindre enn 1000 cSt, idet reaksjonen eventuelt utføres i nærvær av en katalysator, fortrinnsvis kalsiumklorid.

Foreliggende fremgangsmåte er fordelaktig fordi den gir en metode for oppgradering av tidligere kjente produkter eller produkter med spesifikasjonsavvik, hvilke produkter har lav TBN-verdi, til produkter med høy TBN-verdi som har en akseptabel viskositet. Dessuten, siden hydrogensulfid ikke utvikles under utførelsen av foreliggende fremgangsmåte, i motsetning til fremgangsmåter for fremstilling av forsvovlede jordalkalimetallalkylfenater som innebærer omsetning av en alkylfenol og svovel, ved hjelp av de mer konvensjonelle metodene, unngås deponeringsproblemer med hydrogensulfid, og derved gis det adgang for produksjon på miljømessig følsomme steder og bruk av mindre raffinerte anlegg.

Komponent (A) i reaksjonsblandingen er et forsvovlet jordalkalimetallhydrokarbylfenat som har en TBN-verdi lavere enn den til sluttproduktet, dvs. generelt mindre enn 300. Et hvilket som helst forsvovlet jordalkalimetallhydrokarbylfenat kan benyttes. Det forsvovlede jordalkalimetallhydrokarbylfenatet kan være karbonert eller ikke-karbonert. Jordalkalimetalldelen kan være strontium, kalsium, magnesium

eller barium, fortrinnsvis kalsium, barium eller magnesium, mer foretrukket kalsium. Hydrokarbylfenatdelen i det forsvovlede jordalkalimetallhydrokarbylfenatet er fortrinnsvis avledet fra minst en alkylfenol. Alkylgruppene i alkylfenolen kan være forgrenet eller uforgrenet. Egnede alkylgrupper inneholder 4-30, fortrinnsvis 9-28 karbonatomer. En spesielt egnet alkylfenol er C₁₂-alkylfenolen oppnådd ved alkylering av fenol med propylentetramer. Metoder for fremstilling av forsvovlede jordalkalimetallhydrokarbylfenater er velkjente innen teknikken. Alternativt kan forløpere for et forsvovlet jordalkalimetallhydrokarbylfenat i form av et ikke-forsvovlet jordalkalimetallhydrokarbylfenat og svovel benyttes.

Jordalkalimetallbasen (komponent B) kan hensiktsmessig være et jordalkalimetalloksyd eller -hydroksyd, fortrinnsvis hydroksydet. Kalsiumhydroksyd kan tilsettes f.eks. i form av lesket kalk. Foretrukne jordalkalimetaller er kalsium, magnesium og barium og er mer foretrukket kalsium. Jordalkalimetallbasen må tilsettes i en mengde i forhold til komponent (A) som er tilstrekkelig til å gi et produkt som har en TBN-verdi på over 300, fortrinnsvis over 350. Denne mengden vil avhenge av en rekke faktorer inkludert typen av det forsvovlede jordalkalimetallhydrokarbylfenatet. Vektforholdet for komponent (B) til komponent (A) kan hensiktsmessig være i området 0,1-50, fortrinnsvis 0,2-5. Jordalkalimetallbasen (B) kan tilsettes på en gang til de innledende reaktantene eller delvis til de innledende reaktantene og resten i en eller flere deler ved ett eller flere etterfølgende trinn i prosessen. Fortrinnsvis tilsettes komponent B) i en enkelt tilsetning til de innledende reaktantene.

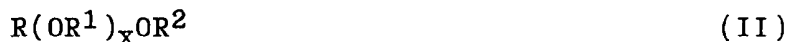
Jordalkalimetallet kan hensiktsmessig være tilstede i konsentratet i en mengde på 10-20 vekt-% basert på vekten av konsentratet. Svovel kan hensiktsmessig være til stede i konsentratet i en mengde i området 1-6, fortrinnsvis 1,5-3

vekt-% basert på vekten av konsentratet. Hensiktsmessig kan karbondioksyd være til stede i konsentratet i en mengde i området 5-20, fortrinnsvis 9-15 vekt-% basert på vekten av konsentratet.

5

Komponent (C) er enten en flerverdig alkohol med 2-4 karbonatomer, en di- eller tri-(C₂-C₄)glykolen alkylenglykolalkyleter eller en polyalkylenglykolalkyleter. Den flerverdige alkoholen kan hensiktsmessig være enten en toverdige alkohol, f.eks. etylenglykol eller propylenglykol, eller en treverdige alkohol, f.eks. glycerol. Di- eller tri-(C₂-C₄)glykolen kan hensiktsmessig være enten dietylenglykol eller trietylenglykol. Alkylenglykolalkyleteren eller polyalkylenglykolalkyleteren kan hensiktsmessig ha formelen

15



20

hvor R er en C₁-C₆ alkylgruppe, R¹ er en alkylengruppe, R² er hydrogen eller C₁-C₆ alkyl, og x er et helt tall i området fra 1 til 6. Egnede oppløsningssmidler med formel (II) innbefatter monometyl- eller dimetyleterne av etylenglykol, dietylenglykol, trietylenglykol eller tetraetylenglykol. Et spesielt egnet oppløsningsmiddel er metyldigol (CH₃OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH). Blandinger av glykoler og glykoletere med formel (II) kan også benyttes. Ved bruk av glykol eller glykoleter med formel (II) som oppløsningsmiddel er det foretrukket å benytte i kombinasjon dermed et uorganisk halogenid, f.eks. ammoniumklorid, og en lavere, dvs. C₁-C₄, karboksylsyre, f.eks. eddiksyre. Fortrinnsvis er komponent (C) enten etylenglykol eller metyldigol, sistnevnte i kombinasjon med ammoniumklorid og eddiksyre.

30

35

Komponent (D) er en smøreolje og denne kan hensiktsmessig være enten en animalsk olje, en vegetabilsk olje eller en mineralolje. Hensiktsmessig kan smøreoljen være en petrol-eumavledet smøreolje, slik som en naftenisk basisolje, paraffinbasisolje eller blandet basisolje. Oppløsnings-

middelnøytrale oljer er spesielt egnet. Alternativt kan smøreoljen være en syntetisk smøreolje. Egnede syntetiske smøreoljer innbefatter syntetiske estersmøreoljer, hvilke oljer omfatter diestrer slik som dioktyladipat, ddioktylsebacat, og didecyladipat, eller polymere hydrokarbonsmøreoljer, f.eks. flytende polyisobutener og poly- α -olefiner. Smøreoljen kan hensiktsmessig omfatte 10-90%, fortrinnsvis 10-70%, beregnet på konsentratets vekt.

10 Komponent (E) er karbondioksyd, som kan tilsettes i form av en gass eller et fast stoff, fortrinnsvis i form av en gass. I gassformen kan det hensiktsmessig blåses gjennom reaksjonsblandingen. Man har funnet at generelt vil mengden avkarbondioksyd som inkorporeres øke med økende konsentrasjoner av
15 komponent (F). Karbondioksydet tilsettes fortrinnsvis etter en enkelt tilsetning av komponent (B) ved slutten av reaksjonen mellom komponent (A), (B), (C), (D) og (F).

Komponent (F) er enten en karboksylsyre med formel (I), en
20 di- eller polykarboksylsyre inneholdende 36-100 karbonatomer, eller et syreanhydrid, et syreklorid eller ester derav, som beskrevet ovenfor, under henvisning til konsentratet. Gruppen R i formel I i komponent (F)(i) er som nevnt en C₁₀-C₂₄ alkyl- eller alkenylgruppe og er mer foretrukket C₁₈-₂₄
25 rettkjedede alkylgrupper, og R¹ er hydrogen, en C₁-C₄ alkylgruppe eller en -CH₂-COOH-gruppe. Eksempler på egnede mettede karboksylsyrer med formel (I) innbefatter kaprinsyre, laurinsyre, myristinsyre, palmitinsyre, stearinsyre, arakidinsyre, beheninsyre og lignoserinsyre. Eksempler på egnede
30 umettede syrer med formel (I) innbefatter lauroleinsyre, myristoleinsyre, palmitoleinsyre, oleinsyre, gadoleinsyre, erucinsyre, ricinoleinsyre, linolsyre og linolensyre. Blandinger av syrer kan også benyttes, f.eks. rapstoppfettysyrer. Spesielt egnede blandinger av syrer er de kommersielle kvaliteter som inneholder et område av syrer, inkludert både
35 mettede og umettede syrer. Slike blandinger kan oppnås syntetisk, eller

kan avledes fra naturlige produkter, f.eks. bomullolje, maltt nøtteolje, kokosnøttolje, linfrøolje, palmekjerneolje, olivenolje, maisolje, palmeolje, ricinusolje, soyabønneolje, solsikkeolje, sildeolje, sardinolje og talg. Forsvovlede syrer og syreblandinger kan også benyttes. I stedetfor, eller i tillegg til, karboksylsyren kan syreanhydridet, syreklorid eller esterderivater av syren, fortrinnsvis syreanhydridet, benyttes. Det er imidlertid foretrukket å benytte en karboksylsyre eller en blanding av karboksylsyrer. En foretrukket karboksylsyre med formel (I) er stearinsyre. Det er foretrukket at (ii) i komponent (F) er en polyisobutenravsyre eller et polyisobutenravsyreanhydrid. Mengden av komponent (F) som skal til for å gi fra mer enn 2 til 35 vekt-% basert på vekten av konsentratet vil til en første tilnærming være mengden oppnådd i konsentratet. Ved beregning av denne mengde bør det tas hensyn til tap av vann fra karboksylsyrer, f.eks. Fortrinnsvis blir karboksylsyren(e) som har formel (I), di- eller polykarboksylsyren, eller syreanhydridet, syreklorid eller esteren derav, innbefattet i en mengde fra over 10 til 35%, mer foretrukket fra 12 til 20%, f.eks. ca. 16 vekt-% basert på vekten av konsentratet. En fordel med inkorporering av mer enn 10% av karboksylsyren eller derivatet derav er generelt en relativt lavere konsentratviskositet.

Reaksjonen i foreliggende fremgangsmåte kan utføres i nærvær av et fortynningsmiddel. Egnede fortynningsmidler er væsker som har en flyktighet i overensstemmelse med operasjonen av prosessen, dvs. som har en flyktighet slik at de lett kan stripes fra reaksjonsblandingen ved slutten av reaksjonen. Eksempler på egnede fortynningsmidler innbefatter 2-etylheksanol, iso-oktanol, isoheptanol og tridekanol.

Ytterligere svovel, dvs. svovel i tillegg til det som allerede er til stede ved hjelp av komponent (A), kan tilsettes til reaksjonsblandingen. En fordel med tilsetning av ytterligere svovel er at det øker mengden av svovel i konsentrat-

tet, hvilket kan være ønskelig for visse anvendelser. På den annen side leder tilsetning av svovel til utvikling av hydrogensulfid, hvilket derved til en viss grad forringer fordelene ved oppfinnelsen som nevnt tidligere.

5 Reaksjonen kan eventuelt og fordelaktig utføres i nærvær av en ytterligere komponent som er en katalysator for reaksjonen. Som katalysator kan benyttes et uorganisk halogenid som hensiktsmessig kan være enten et hydrogenhalogenid, et
10 ammoniumhalogenid eller et metallhalogenid. Hensiktsmessig kan metalleden i metallhalogenidet være sink, aluminium eller et jordalkalimetall, fortrinnsvis kalsium. Av halogenidene er kloridet foretrukket. Egnede katalysatorer innbefatter hydrogenklorid, kalsiumklorid, ammoniumklorid,
15 aluminiumklorid og sinkklorid, fortrinnsvis kalsiumklorid. Hensiktsmessig kan mengden av benyttet katalysator være opptil 2,0% vekt/vekt.

Hensiktsmessig kan reaksjonene av komponenter (A)-(F) og også
20 karboneringsreaksjonen utføres ved forhøyede temperaturer i området 120-200°C, fortrinnsvis fra 130 til 165°C, skjønt de aktuelle temperaturene som velges for reaksjonen av komponenter (A)-(F) og karboneringen kan være forskjellige dersom dette er ønskelig. Trykket kan være atmosfærisk, under-
25 atmosfærisk eller overatmosfærisk.

Konsentratet kan utvinnes på konvensjonell måte. f.eks. ved destillasjonsstripping av komponent (C) og fortynningsmiddel (hvis slikt er til stede). Sluttlig er det foretrukket å
30 filtrere det således oppnådde konsentrat.

Generelt vil foreliggende fremgangsmåte gi et konsentrat som har en akseptabel viskositet, dvs. en viskositet på mindre enn 1.000 cSt ved 100°C, og kan gi konsentrater som har en
35 viskositet mindre enn 750 eller 500cSt ved 100°C. Dessuten har konsentratene generelt ønskelig viskositetsindeksegenskaper. Slike viskometriske egenskaper er fordelaktige fordi

de letter bearbeidelse (inkludert filtrering) av konsentrater. Det er imidlertid også mulig å fremstille konsentrater som har en høyere viskositet enn 1.000 cSt ved 100°C, generelt ved høyere TBN-nivåer. Filtrering av slike konsentrater representerer et problem, hvilket kan overvinnes ved tilsetning av et fortynningsmiddel før filtrering og stripping av fortynningsmiddelet etter filtrering. Alternativt, eller i tillegg, kan konsentratet fortynnes med smøreolje og fremdeles bibeholde en TBN-verdi på over 300, spesielt dersom TBN-verdien til konsentratet som fremstilt er høy, f.eks. over 400.

En ferdig smøreolje innbefatter en smøreolje og tilstrekkelig av foreliggende additivkonsentrat for oppnåelse av en TBN-verdi i området 0,5-120. En slik ferdig smøreolje inneholder fortrinnsvis tilstrekkelig av konsentratet til å gi en TBN-verdi i området 0,5-100.

Mengden av additivkonsentrat som er kan benyttes i den ferdige smøreoljen, vil avhenge av typen av sluttanvendelse. For marine smøreoljer kan mengden av tilstedeværende konsentrat således hensiktsmessig være tilstrekkelig til å gi en TBN-verdi i området 9-100, og for bilmotorsmøreoljer kan mengden hensiktsmessig være tilstrekkelig til å gi en TBN-verdi i området 4-20.

En ferdig smøreolje kan også inneholde effektive mengder av en eller flere andre typer av konvensjonelle smøreoljeadditiver, f.eks. viskositetsindeksforbedrende midler, anti-slitajemidler, antioksydasjonsmidler, dispergeringsmidler, rustsinhibitorer, hellepunktnedsettende midler, eller lignende, som kan inkorporeres i den ferdige smøreoljen enten direkte eller ved hjelp av konsentratet.

Oppfinnelsen vil nå bli illustrert under henvisning til følgende eksempler.

I alle eksemplene er betegnelsen "TBN" benyttet. TBN er det totale basetall i mg KOH/g målt ved metoden ifølge ASTM D2896.

5 I alle eksemplene, med mindre annet er spesielt angitt, ble et kommersielt tilgjengelig forsvovlet kalsiumalkylfenat avledet fra en C₁₂-alkylfenol benyttet. Fenatet leveres som en oppløsning i smøreolje, som utgjør 36-40% vekt/vekt av konsentratet. Konsentratet har en TBN-verdi på 250 og en
10 sammensetning som følger: - kalsium (9,25% vekt/vekt), svovel (3,25% vekt/vekt) og karbondioksyd (4,6% vekt/vekt). Når "satsen" for noen eksempler innbefatter smøreolje, er dette i tillegg til det som allerede er til stede i fenat-sammensetningen.

15

Viskositeten ble målt ved metoden ifølge ASTM D445.

Eksempel 1

20

Forbedring av forsvovlet kalsiumalkylfenat

25

Sats:	Smøreolje	(57 g)
	Forsvovlet kalsiumalkylfenat	(206 g)
	Kalk	(49 g)
	Stearinsyre	(70 g)
	Kalsiumklorid	(4 g)
	2-etylheksanol	(112 g)

30

Satsen ble oppvarmet til 145-165°C/700 mm Hg under tilsetning av 36 g etylenglykol. Den ble deretter holdt i 1 time ved
30 165°C/700 mm Hg. Karbondioksyd (50 g) ble tilsatt ved 165°C i løpet av 1 time. Produktet ble avkjølt til 125°C/700 mm Hg. Kalk (33 g) ble tilsatt. Temperaturen ble hevet til 165°C/700 mm Hg og holdt ved denne temperaturen i 1 time.
35 Karbondioksyd (25 g) ble tilsatt ved 165°C i løpet av 1 time. Produktet ble deretter strippet ved 200°C/10 mm Hg. Til slutt ble produktet filtrert. Det ble observert at fil-

treringshastigheten var meget hurtig. 437 g produkt og 167 g destillat ble oppnådd.

Produktet ble analysert for kalsium, svovel og karbondioksyd. Dets TBN, BPHVI50 og viskositet ved 100°C ble bestemt. BPHVI50-bestemmelsen er en oppløselighetstest. Resultater fra testen er uttrykt ved bruk av målestokken 1 (sterkt oppløselig; passerer), 2 (grense) og 3 (feiler).

Resultater

Kalsium	=	13,0% vekt/vekt (tilsvarende 96% retensjon i produktet av det tilsatte kalsium)
Svovel	=	1,5% vekt/vekt (tilsvarende 100% retensjon i produktet av det tilsatte svovel)
Karbondioksyd	=	12,3% vekt/vekt (tilsvarende 62% retensjon i produktet av det tilsatte CO ₂)
TBN	=	395
V ₁₀₀	=	228 cSt
BPHVI50	=	1A
Stearinsyre	=	16% vekt/vekt

Dette eksempel viser at et produkt med lav TBN-verdi kan omformes til et produkt med en høy TBN-verdi som har en akseptabel viskositet ved hjelp av foreliggende fremgangsmåte.

Eksempel 2

Sats:	Forsvovlet kalsiumalkylfenat	230 g
	Smøreolje	26 g
	Kalsiumklorid	3 g

Metode

- 5 (a) Satsen ble oppvarmet til 100°C/700 mm Hg. Stearinsyre (63 g) ble tilsatt og blandingen omrørt i 15 min.
- (b) 2-etylheksanol (190 g) ble tilsatt ved 100-110°C/-700 mm Hg.
- 10 (c) Kalk (66 g) ble tilsatt ved 110°C (700 mm Hg.
- (d) Blandingen ble oppvarmet til 165°C/700 mm Hg og etylenglykol (32 g) ble tilsatt hurtig (1 min.).
- 15 (e) Blandingen ble holdt i 5 min. ved 165°C/700 mm Hg.
- (f) Karbondioksyd (66 g) ble deretter tilsatt ved 165°C/1 bar.
- 20 (g) Oppløsningsmiddelet ble gjenvunnet ved 200°C/10 mm Hg, og
- (h) det strippede produkt ble filtrert.

25 Produktvekter:

Råprodukt	398 g
Destillat	236 g

30 Produktsammensetning etter filtrering

Filtreringshastigheten var hurtig.

35 Kalsium	14,1% vekt/vekt
Svovel	2,0% vekt/vekt
CO ₂	12,9% vekt/vekt
TBN	399

16

V ₁₀₀	825 cSt
Stearinsyre	15,8% vekt/vekt

Eksempel 3

5

Sats: Som for eksempel 2.

Metode

10

Som for eksempel 2 unntatt at temperaturen var 145°C istedenfor 165°C i trinn (d), (e) og (f).

Produktvekter

15

Råprodukt	402 g
Destillat	239 g

Produktsammensetning etter filtrering

20

Kalsium	13,9% vekt/vekt
Svovel	1,9 vekt/vekt
CO ₂	13,9 vekt/vekt
TBN	392
V ₁₀₀	206 cSt
Stearinsyre	15,7% vekt/vekt

25

Eksempel 4

Sats: Som for eksempel 2

30

Metode

Som for eksempel 2 unntatt at temperaturen var 130°C istedenfor 165°C i trinn (d), (e) og (f).

35

Produktvekter

Råprodukt	377 g
Destillat	236 g

5

Produktsammensetning etter filtrering

Kalsium	13,7% vekt/vekt
Svovel	2,1% vekt/vekt
CO ₂	13,2% vekt/vekt
TBN	380
V ₁₀₀	99 cSt
Stearinsyre	16,7% vekt/vekt

10

15 Eksempel 5

Sats: Som for eksempel 3 unntatt at kalsiumklorid ble sløffet.

20

Metode

Som for eksempel 3

Produktvekter

Råprodukt	388 g
Destillat	239 g

25

Produktsammensetning etter filtrering

Kalsium	11,9% vekt/vekt
Svovel	2,1% vekt/vekt
CO ₂	9,0% vekt/vekt
TBN	331
V ₁₀₀	98 cSt
V ₄₀	1490 cSt
VI	148
Stearinsyre	16,2% vekt/vekt

30

35

Filtreringstrinnet (h) var meget vanskelig.

5 Dette eksempelet, sammenslignet med eksempel 3, demonstrerer ønskeligheten av å benytte en katalysator i foreliggende fremgangsmåte. I fravær av katalysator, selv om en lavere V_{100} ble oppnådd, ble dette oppnådd på bekostning av redusert inkorporering av kalsium og karbondioksyd, og dessuten var filtrering vanskelig.

10 Eksempel 6

<u>Sats:</u>	Forsvovlet kalsiumalkylfenat	253g
	Smøreolje (100SN)	26g
	Kalsiumklorid	4 g
15	2-etylheksanol	190 g
	Stearinsyre	40 g

Metode

- 20 (a) Satsen ble oppvarmet til $120^{\circ}\text{C}/700$ mm Hg, og kalk (36 g) ble deretter tilsatt.
- (b) Blandingen ble oppvarmet til $145\text{-}165^{\circ}\text{C}$ under tilsetning av etylenglykol (32 g).
- 25 (c) Blandingen ble holdt i 1 time ved $165^{\circ}\text{C}/700$ mm Hg.
- (d) Karbondioksyd (44 g) ble tilsatt ved $165^{\circ}\text{C}/700$ mm Hg.
- 30 (e) Blandingen ble avkjølt til 120°C , og kalk (25 g) ble tilsatt.
- (f) Blandingen ble holdt ved $165^{\circ}\text{C}/700$ mm Hg i 1 time,
- 35 (g) Karbondioksyd (22 g) ble tilsatt ved $165^{\circ}\text{C}/1$ bar.

(h) Oppløsningsmiddelet ble strippet ved 200°C/10 mm Hg,
og

(i) produktet ble filtrert. Filtreringshastigheten var
hurtig.

Produktvekter

Råprodukt	401 g
Destillat	239 g

Produktsammensetning etter filtrering

Kalsium	14,3% vekt/vekt
Svovel	2,1% vekt/vekt
CO ₂	11,3% vekt/vekt
TBN	405
V ₁₀₀	1483 cSt
Stearinsyre	10% vekt/vekt

Dette eksemplet demonstrerer at det er mulig å fremstille et konsentrat med høy TBN-verdi, skjønt viskositeten er relativt høy, ved inkorporering av 10% vekt/vekt stearinsyre.

Eksempel 7

Sats: Som for eksempel 6 unntatt at fenatet ble øket fra 250 g til 268 g, og stearinsyren ble øket fra 40 g til 51 g.

Metode

Som for eksempel 6.

Produktvekter

Råprodukt	396 g
Destillat	234 g

Produktsammensetning etter filtrering

	Kalsium	14,5% vekt/vekt
	Svovel	2,2% vekt/vekt
5	CO ₂	13,1% vekt/vekt
	TBN	399
	V ₁₀₀	706 cSt
	Stearinsyre	12,9% vekt/vekt

10 Dette eksempel viser at et konsentrat med høy TBN-verdi og med en lavere viskositet sammenlignet med eksempel 6 kan fremstilles ved et stearinsyreinnhold på 12,9% vekt/vekt basert på vekten av konsentratet.

Eksempel 8

<u>Sats:</u>	Forsvovlet kalsiumalkylfenat	230 g
	Smøreolje (SN 100)	0 g
	Kalsiumklorid	3 g

20

Metode

- (a) Satsen ble oppvarmet til 110°C, stearinsyre (99 g) ble deretter tilsatt, og blandingen ble omrørt i 15 min.
- 25
- (b) 2-etylheksanol (190 g) ble tilsatt ved 100-110°C.
- (c) Kalk (66 g) ble tilsatt ved 100°C/50,8 mm Hg vakuum.
- 30
- (d) Blandingen ble oppvarmet til 145°C/254 mm Hg, og etylenglykol (32 g) ble tilsatt i løpet av 20 min.
- (e) Blandingen ble holdt i 5 min. ved 145°C/254 mm Hg,
- 35
- (f) Karbondioksyd (66 g) ble tilsatt ved 145°C,

- (g) Produktet ble strippet ved 200°C/762 mm Hg, og
- (h) produktet ble filtrert. Filtreringshastigheten var
langsom.

5

Produktvekter

Råprodukt	298 g
Destillat	109 g

10

Produktsammensetning etter filtrering

Kalsium	11,95% vekt/vekt
Svovel	1,65% vekt/vekt
CO ₂	11,6% vekt/vekt
TBN	349
V ₁₀₀	100 cSt
V ₄₀	974 cSt
Stearinsyre	24,9% vekt/vekt

20

Dette eksempelet viser at det er mulig å fremstille et kon-
sentrat med høy TBN-verdi som har en lav viskositet ved et
stearinsyreinnhold på 24,9% vekt/vekt.

25 Sammenligningstest 1

Sats: Som for eksempel 3

Metode

30

Som for eksempel 3 unntatt at tilsetningen av etylenglykol i
trinn (d) ble sløffet.

Produktvekter

35

Råprodukt	382 g
Destillat	200 g

Produktsammensetning etter filtrering

	Kalsium	8,4% vekt/vekt
	Svovel	2,3% vekt/vekt
5	CO ₂	4,4% vekt/vekt
	TBN	239
	V ₁₀₀	41 cSt

Filtreringshastigheten i trinn (h) var langsom.

10 Dette er ikke et eksempel ifølge foreliggende oppfinnelse, og er innbefattet for de formål å demonstrere at tilstedeværelsen av en komponent (C) er vesentlig for ytelseevnen til foreliggende fremgangsmåte.

15 Eksempel 9

Sats: Som for eksempel 3

20 Metode

Som for eksempel 3 unntatt at etylenglykoltilsetningen i trinn (d) ble redusert fra 32 g til 16 g.

25 Produktvekter

Råprodukt	399 g
Destillat	225 g

30 Produktsammensetning etter filtrering

	Kalsium	13,7% vekt/vekt
	Svovel	2,0% vekt/vekt
	CO ₂	13,5% vekt/vekt
35	TBN	395
	V ₁₀₀	182 cSt
	Stearinsyre	15,8% vekt/vekt

Filtreringshastigheten i trinn (h) var langsom. Dette eksempelet viser at tilsetningen av etylenglykol kan reduseres med 50% sammenlignet med eksempel 3.

5 Eksempel 10

Sats: Forsvoelet kalsiumalkylfenat 230 g
 Smøreolje (100 SN) 26 g
 Ammoniumklorid 4 g
 10 Eddiksyre 2 g

Metode

15 Som for eksempel 3 unntatt at i trinn (b) ble det istedenfor 2-etylheksanol (190 g) tilsatt metyldiglykol (130 g), og i trinn (d) ble tilsetningen av etylenglykol sløffet.

Produktveker

20 Råprodukt 390 g
 Destillat 166 g

Produktsammensetning etter filtrering

25 Kalsium 14,1% vekt/vekt
 Svovel 2,0% vekt/vekt
 CO₂ 14,2% vekt/vekt
 TBN 398
 V₁₀₀ 210 cSt
 30 V₄₀ 3821 cSt
 VI 170
 Stearinsyre 16,2% vekt/vekt

Filtreringshastigheten i trinn (h) var hurtig.

35 Dette eksempelet viser at metyldiglykol er effektiv som komponent (C).

Eksempel 11

Sats: Som for eksempel 3

5 Metode

Som for eksempel 3 unntatt at i trinn (d) var trykket 270 mm Hg.

10 Produktvekt

Råprodukt	402 g
Destillat	238 g

15 Produktsammensetning etter filtrering

Kalsium	14,0% vekt/vekt
Svovel	1,9% vekt/vekt
CO ₂	14,4% vekt/vekt
20 TBN	392
V ₁₀₀	288 cSt
Stearinsyre	15,7% vekt/vekt

Eksempel 12

25

Sats: Som for eksempel 3

Metode

30 Som for eksempel 3, unntatt at istedenfor 190 g 2-etylheksanol ble det benyttet 40 g.

Produktvekter

35 Råprodukt	399 g
Destillat	90 g

Produktsammensetning etter filtrering

	Kalsium	13,9% vekt/vekt
	Svovel	1,9% vekt/vekt
5	CO ₂	12,1% vekt/vekt
	TBN	408
	V ₁₀₀	387 cSt
	V ₄₀	7980 cSt
	VI	193
10	Stearinsyre	15,8% vekt/vekt

Eksempel 13

	<u>Sats:</u> Forsvovlet kalsiumalkylfenat	230 g
15	Stearinsyre	63 g
	Kalsiumklorid	4 g
	C ₁₈ lineært alfa-olefin	26 g
	2-etylheksanol	90 g

20 Metode

- (a) Blandingen ble oppvarmet til 145-165°C/700 mm Hg under tilsetning av etylenglykol (32 g).
- 25 (b) Blanding ble holdt i 30 min. ved 165°C/700 mm Hg.
- (c) CO₂ (38 g) ble tilsatt ved 165°C/1 bar.
- (d) Blandingen ble avkjølt til 120°C, og 2-etylheksanol
30 (100 g) ble tilsatt.
- (e) Kalk (66 g) ble tilsatt.
- (f) Blandingen ble holdt ved 165°C/700mm Hg i 5 min.
- 35 (g) Karbondioksyd (66 g) ble tilsatt.

(h) Oppløsningsmiddelet ble gjenvunnet ved stripping ved 200°C/10 mm Hg.

(i) Produktet ble filtrert.

5

Produktvekter

Råprodukt	385 g
Destillat	256 g

10

Produktsammensetning etter filtrering

Kalsium	14,8% vekt/vekt
Svovel	1,9% vekt/vekt
CO ₂	13,4% vekt/vekt
TBN	424
V ₁₀₀	383 cSt
V ₄₀	13.080 cSt
VI	209
Stearinsyre	16,4% vekt/vekt

15

20

Filtreringshastigheten i trinn (i) var hurtig.

Dette eksempelet viser at en smøreolje kan erstattes med et alfa-olefin med lang karbonkjede (i dette tilfelle C₁₈).

25

Eksempel 14

Sats: Forsvovlet kalsiumalkylfenat
(250TBN) avledet fra en blanding
av C₁₂/C₂₂/C₂₄ alkylfenoler 233,5 g
Smøreolje (SN 100) 26 g
Kalsiumklorid 3 g

30

35

Metode

- 5 (a) Blandingen ble oppvarmet til 100°C, stearinsyre (63 g) ble tilsatt, og blandingen ble omrørt i 15 min.
- (b) 2-etylheksanol (194 g) ble tilsatt ved 100-110°C.
- (c) Kalk (66 g) ble tilsatt ved 110°C/50,8 mm Hg vakuum.
- 10 (d) Blandingen ble oppvarmet til 145°C/254 mm Hg, og ettylenglykol (32 g) ble tilsatt i løpet av 20 min.
- (e) Blandingen ble holdt i 5 min. ved 145°C/254 mm Hg.
- 15 (f) Karbondioksyd (66 g) ble tilsatt.
- (g) Produktet ble strippet ved 200°C/762 mm Hg.
- (h) Produktet ble filtrert.
- 20

Produktvekter

Råprodukt	385 g
Destillat	250 g

25

Produktsammensetning etter filtrering

Kalsium	14,0% vekt/vekt
Svovel	1,84% vekt/vekt
30 CO ₂	12,9% vekt/vekt
TBN	401
V ₁₀₀	81 cSt
V ₄₀	8385 cSt
VI	186
35 Stearinsyre	16,4% vekt/vekt

Dette eksempelet viser at forsvovlede kalsiumalkylfenater avledet fra en blanding av C₁₂/C₂₂/C₂₄ alkylfenoler kan forbedres.

5 Eksempel 15

<u>Sats:</u>	Forsvovlet kalsiumalkylfenat	181 g
	Smøreolje (SN 100)	50 g
	Kalsiumklorid	4 g
10	Rapstoppfettsyre	62 g
	2-etylheksanol	190 g

Metode

- 15 (a) Blandingen ble oppvarmet til 120°C.
- (b) Kalk (43 g) ble tilsatt ved 120°C/50,8 mm Hg vakuum.
- (c) Etylenglykol (32 g) ble tilsatt ved 145-165°C/50,8 mm
20 Hg.
- (d) Blandingen ble holdt ved 165°C/50,8 mm Hg i 1 time.
- (e) Karbondioksyd (44 g) ble tilsatt.
25
- (f) Blandingen ble avkjølt til 130°C, og kalk (29 g) ble
tilsatt ved 130°C/50,8 mm Hg.
- (g) Blandingen ble holdt ved 165°C/50,8 mm i 1 time.
30
- (h) Talk (22 g) ble tilsatt ved 165°C.
- (i) Produktet ble strippet ved 200°C/62 mm Hg.
- 35 (j) Produktet ble filtrert.

Produktvekter

Råprodukt	382 g
Destillat	230 g

5

Produktsammensetning etter filtrering

Kalsium	14,0% vekt/vekt
Svovel	1,8% vekt/vekt
CO ₂	12,3% vekt/vekt
TBN	374
V ₁₀₀	176 cSt
V ₄₀	2826 cSt
VI	172
Karboksylsyreinnhold	16,2% vekt/vekt

10

15

Dette eksempelet viser at rapstoppfettsyre kan benyttes i foreliggende fremgangsmåte.

20

Eksempel 16

<u>Sats:</u>	Forsvovlet kalsiumalkylfenat	230 g
	Smøreolje (SN 100)	26 g
	Kalsiumklorid	3 g

25

Metode

Som for eksempel 2 unntatt at i trinn (a) ble det istedenfor stearinsyre (63 g) benyttet talloljefettsyre (63 g).

30

Produktvekter

Råprodukt	380 g
Destillat	223 g

35

Produktsammensetning etter filtrering

	Kalsium	14,0% vekt/vekt
	Svovel	2,09 % vekt/vekt
5	CO ₂	9,7% vekt/vekt
	TBN	380
	V ₁₀₀	263 cSt
	Karboksylsyreinnhold	16,6% vekt/vekt basert på vekten av produkt

10 Dette eksempelet viser at talloljefettsyre kan benyttes i foreliggende fremgangsmåte.

Eksempel 17

15 Sats: Som for eksempel 16

Metode

20 Som for eksempel 16 med unntagelse for at istedenfor talloljefettsyre (63 g) ble det benyttet en blanding av 52 g polyisobutenravsyreanhydrid (PIBSA) i SN 100 smøreolje (TBN = 60 mg KOH/g) og stearin syre (47 g).

Produktveker

	Råprodukt	390 g
	Destillat	219 g

Produktsammensetning etter filtrering

	Kalsium	13,1% vekt/vekt
	Svovel	1,8 % vekt/vekt
	CO ₂	12,5% vekt/vekt
	TBN	360
35	V ₁₀₀	416 cSt
	V ₄₀	12.690 cSt
	VI	164

Karboksylsyreinnhold	12,1% vekt/vekt) basert på
Anhydridinnhold	7,2% vekt/vekt) vekten av produkt

5 Dette eksempelet viser at karboksylsyren kan delvis erstattes med PIBSA i foreliggende fremgangsmåte.

Eksempel 18

10 Sats: Som for eksempel 16

Metode

15 Som for eksempel 16 unntatt at istedenfor talloljefettsyre (63 g) ble det benyttet beheninsyre (63 g).

Produktvekter

Råprodukt	402 g
Destillat	247 g

Produktsammensetning etter filtrering

Kalsium	12,4% vekt/vekt
Svovel	1,9% vekt/vekt
CO ₂	11,4% vekt/vekt
TBN	354
V ₁₀₀	141 cSt
Beheninsyre	15,7% vekt/vekt

30 Dette eksempelet viser at beheninsyre kan benyttes som karboksylsyren i foreliggende fremgangsmåte.

Eksempel 19

35 Sats: Som for eksempel 15 unntatt at istedenfor rapstoppfettsyre (62 g) ble det benyttet palmitinsyre (56,2 g).

Metode

Som for eksempel 15 unntatt at trinn (f), (g) og (h) ble sløffet.

5

Produktvekter

Råprodukt	312 g
Destillat	222 g

10

Produktsammensetning etter filtrering

Kalsium	11,7% vekt/vekt
Svovel	1,9% vekt/vekt
CO ₂	8,2% vekt/vekt
TBN	332
V ₁₀₀	70 cSt
V ₄₀	831cSt
VI	156
Palmitinsyre	18,0% vekt/vekt

20

Dette eksempelet viser at palmitinsyre kan benyttes i foreliggende fremgangsmåte.

25 Eksempel 20

Sats: Som for eksempel 15

Metode

30

Som for eksempel 15 unntatt at trinn (f), (g) og (h) ble sløffet.

Produktvekter:

35

Råprodukt	334 g
Destillat	234 g

Produktsammensetning etter filtrering

	Kalsium	11,8% vekt/vekt
	Svovel	1,8% vekt/vekt
5	CO ₂	10,9% vekt/vekt
	TBN	321
	V ₁₀₀	168 cSt
	V ₄₀	1009 cSt
	VI	286
10	Karboksylsyreinnhold	18,6% vekt/vekt basert på vekten av produkt

Sammenligningstest 2

15	<u>Sats:</u>	Forsvovlet kalsiumalkylfenat	230 g
		Smøreolje	26 g
		Kalsiumklorid	3 g

Metode

20

(a) Blandingen ble oppvarmet til 100°C og 2-etylheksanol (190 g) ble tilsatt.

(b) Eddiksyre (14 g) ble tilsatt.

25

(c) Blandingen ble tykk og heterogen og antok en grønn farge. Omrøring var ineffektiv. Reaksjonen ble stoppet.

30

Denne testen er ikke et eksempel ifølge foreliggende oppfinnelse, og er inkludert bare for det formål å vise at lavere karboksylsyrer, i dette tilfelle eddiksyre, ikke kan benyttes i foreliggende fremgangsmåte.

35

Eksempel 21

5 Sats: Som for eksempel 16 unntatt at istedenfor det kommersielt tilgjengelige forsvovlede kalsiumalkylfenat ble det benyttet et ukarbonert kommersielt tilgjengelig, forsvovlet kalsium C₁₂-C₁₈ alkylfenat (145 TBN).

Metode

10 Som for eksempel 16 unntatt at i trinn (c) ble mengden av kalk øket fra 66 g til 83 g, og i trinn (f) ble mengden av karbondioksyd øket fra 66 g til 83 g.

Produktvekter

15

Råprodukt	421 g
Destillat	246 g

Produktsammensetning etter filtrering

20

Kalsium	13,7% vekt/vekt
Svovel	1,9% vekt/vekt
CO ₂	10,3% vekt/vekt
TBN	383
25 V ₁₀₀	137 cSt
V ₄₀	2119 cSt
VI	163
Karboksylsyre	15,0% vekt/vekt

30 Dette eksempelet viser at et ukarbonert, forsvovlet kalsiumalkylfenat med lav innledende TBN-verdi kan benyttes i foreliggende fremgangsmåte.

Eksempel 22

Sats: Et karbonert forsvovlet

	kalsiumalkylfenat (150 TBN)	253 g
5	Stearinsyre	40 g
	2-etylheksanol	90 g
	Kalsiumklorid	4 g

Metode

10

(a) Blandingen ble oppvarmet fra 145 til 165°C/700 mm Hg under tilsetning av etylenglykol (32 g).

15

(b) Blandingen ble holdt ved 165°C/700mm Hg i 330 min.

(c) Karbondioksyd (38 g) ble tilsatt ved 165°C/1 bar.

20

(d) Blandingen ble avkjølt til 120°C, og 2-etylheksanol (100 g) og kalk (76 g) ble tilsatt.

(e) Blandingen ble holdt i 60 min. ved 165°C/700 mm hg.

(f) Karbondioksyd (82 g) ble tilsatt ved 165°C/1 bar.

25

(g) Oppløsningsmiddel ble gjenvunnet ved 200°C/10 mm Hg, og

(h) produktet ble filtrert.

30

Produktvekter

Produktvekt 390 g

Produktsammensetning etter filtrering

35

Kalsium	14,4% vekt/vekt
Svovel	2,3% vekt/vekt

CO ₂	11,6% vekt/vekt
TBN	402
V ₁₀₀	674 cSt
Stearinsyre	10,3% vekt/vekt

5

Dette eksempelet viser at et forsvovlet kalsiumalkylfenat med lav (150) TBN-verdi kan forbedres til et produkt med høy TBN-verdi.

10 Eksempel 23

Sats: Som for eksempel 14 unntatt at istedenfor det forsvovlede kalsiumalkylfenat avledet fra en blanding av alkylfenoler, så ble det kommersielt tilgjengelige forsvovlede kalsiumalkylfenat avledet fra en C₁₂-alkylfenol (250 TBN) benyttet.

15

Metode

20 Som for eksempel 14 unntatt at i trinn (b) ble det istedenfor 2-etylheksanol (194 g) benyttet iso-heptanol (190 g), og i trinn (d) ble etylenglykolen tilsatt hurtig (i løpet av 1 min.).

25 Produktvekter

Råprodukt	402 g
Destillat	239 g

30 Produktsammensetning etter filtrering

Kalsium	13,9% vekt/vekt
Svovel	1,9% vekt/vekt
CO ₂	12,0% vekt/vekt
TBN	391
V ₁₀₀	313 cSt
V ₄₀	6700 cSt

35

176147

37

VI	177
Stearinsyre	15,7% vekt/vekt

Filtreringshastigheten var hurtig.

5

Dette eksempelet viser at iso-heptanol kan benyttes som oppløsningsmiddel i foreliggende fremgangsmåte.

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for fremstilling av et additivkonsentrat som har en TBN-verdi større enn 300, egnet for inkorporering i smøreolje, k a r a k t e r i s e r t v e d omsetning ved forhøyet temperatur av:

- (A) et forsvovlet jordalkalimetallhydrokarbylfenat som har en TBN-verdi mindre enn den til det sluttelige additivkonsentrat,
- (B) en jordalkalimetallbase, enten tilsatt som et hele til de innledende reaktantene, eller delvis til de innledende reaktantene og resten i en eller flere porsjoner ved et eller flere etterfølgende trinn i fremgangsmåten,
- (C) enten en flerverdig alkohol med 2-4 karbonatomer, en di- eller tri- (C₂-C₄) glykol, en alkylenglykolalkyleter eller en polyalkylenglykolalkyleter,
- (D) en smøreolje,
- (E) karbondioksyd tilsatt etter tilsetningen, eller etter hver tilsetning, av komponent (B), og
- (F) tilstrekkelig til å gi fra mer enn 2 til 35 vekt-% basert på vekten av konsentratet av enten: (i) minst en karboksylsyre som har formelen:



hvor R er en C₁₀-C₂₄ alkyl- eller alkenylgruppe, og R¹ er enten hydrogen, en C₁-C₄ alkylgruppe eller en -CH₂-COOH-gruppe, eller et anhydrid, eller ester derav, eller (ii) en di- eller polykarboksylsyre inneholdende 36-100 karbonatomer, eller et anhydrid eller ester derav,

slik at det dannes et konsentrat som har en viskositet ved 100°C mindre enn 1000 cSt, idet reaksjonen

eventuelt utføres i nærvær av en katalysator, fortrinnsvis kalsiumklorid.

2.

5 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som jordalkalimetall anvendes kalsium.

3.

10 Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en karboksylsyre med formel (I) hvor R er en C₁₀-C₂₄ rettkjedet alkylgruppe, og R¹ er hydrogen.

4.

15 Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes stearinsyre.

5.

20 Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at F (i) eller (ii) inkorporeres i konsentratet i en mengde fra over 10 til 35 vekt-% basert på vekten av konsentratet.

25 6.

Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at konsentratets TBN-verdi er større enn 350.

30 7.

Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at viskositeten til konsentratet ved 100°C er mindre enn 750 cSt.

35 8.

Fremgangsmåte ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t