

Octrooiraad



12 A Terinzagelegging 11 8901329

Nederland

19 NL

54 Smeermiddel-preparaten en -concentraten.

51 Int.Cl. 7: D10M161/00, C07F9/17, C08F8/14, C08F8/32, C08F8/46, C11C3/04.

71 Aanvrager: The Lubrizol Corporation te Wickliffe, Ohio, Ver. St. v. Am.

74 Gem.: Ir. L.W. Kooy c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

21 Aanvraag Nr. 8901329.

22 Ingediend 26 mei 1989.

32 Voorrang vanaf 13 juni 1988.

33 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

31 Nummer van de voorrangsaanvraag: 206113.

62 --

43 Ter inzage gelegd 2 januari 1990.

De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

Reg.No.:131068/vdS

Smeermiddel-preparaten en -concentraten.

5 Gebied van de uitvinding.

Deze uitvinding betreft smeermiddel-preparaten. In het bijzonder betreft deze uitvinding smeermiddel-preparaten die een olie met smeermiddel-viscositeit, een carbonzuur-derivaaat dat zowel VI- als dispergerende eigenschappen vertoont en tenminste één metaal-zout van een di(koolwaterstof)dithiofosforzuur bevatten.

Achtergrond van de uitvinding.

Smeeroïën die in verbrandingsmotoren gebruikt worden, en vooral in otto-motoren met vonkontsteking en diesel-
15 motoren worden voortduren gewijzigd en verbeterd om tot een beter vermogen te komen. Diverse organisaties, waaronder de SAE (Society of Automotive Engineers, de ASTM (voorheen de American Society for Testing and Materials) en het API (American Petroleum Institute) evenals autofabrikanten proberen voortdurend het vermogen van smeeroïën te verbeteren.
20 Door de inspanningen van deze organisaties zijn in de loop der jaren diverse standaards ingesteld en weer gewijzigd. Naarmate de motoren sterker en ingewikkelder werden zijn de eisen aan het smerend vermogen omhoog gegaan om tot smeeroïën te komen met minder neiging tot afbraak onder werkom-
25 standigheden, en daarmee naar minder slijtage en minder vorming van ongewenste afzettingen zoals lak, slik, verkoling en harsen, die de neiging hebben zich aan diverse motoronderdelen te hechten en de efficiëntie van motoren
30 verlagen.

In het algemeen zijn verschillende klassificaties van oliën aan te stellen eisen opgesteld voor carter oliën in met vonk ontstoken en diesel-motoren wegens de verschillen in de smeeroïën voor deze toepassingen. In de handel verkrijgbare kwaliteitsoliën voor otto-motoren krijgen de
35 laatste jaren de aanduiding (ook op de verpakking) van "SF-olie" indien ze aan de API-dienstklassificatie SF kunnen voldoen. Kortgeleden is een nieuwe API-dienstklassificatie

8901329.

SG gekomen, en zulke olie krijgt de aanduiding "SG". De als "SG" aangeduide olie moet aan de eisen van de API-dienstklassificatie SG voldoen, die zodanig opgesteld zijn dat deze nieuwe oliën aanvullende wenselijke eigenschappen en
5 smeervermogens zullen vertonen verder dan wat voor SF-oliën nodig was. De SG-oliën zijn ontworpen op een minimale motorslijtage en afzettingen en ook op een minimaal verdikken tijdens gebruik. De SG-oliën zijn bedoeld voor betere prestaties en langere levensduur van de motor, vergeleken met
10 alle eerder op de markt gebrachte oliën voor otto-motoren. Iets nieuws van de SG-oliën is dat in de SG-specificatie de eisen van de CC-categorie (diesel) opgenomen zijn.

Om aan de eisen van de SG-oliën te voldoen moeten de oliën met succes de volgende proeven met benzine- en diesel-
15 motoren doorstaan, welke in de industrie als standaarden ingevoerd zijn: de Ford Sequence VE Test; de Buick Sequence IIIE Test; de Olds-mobile Sequence IID Test; de CRC L-38 Test en de Caterpillar Eencylinder-proefmotor 1H2. De Caterpillar-Test is in de gedragseisen opgenomen om de olie
20 ook geschikt te maken voor lichte dieselmotoren (dieselcategorie "CC"). Als het wenselijk is dat de olie met SG-klassificatie ook voor zware dieselmotoren geschikt is (dieselcategorie "CD") moet de olie aan de zwaardere gedragseisen van de Caterpillar Eencylinder-proefmotor 1G2 voldoen. De
25 voorschriften voor al deze proeven in zijn de industrie vastgesteld en de proeven worden hieronder in meer detail beschreven.

Als het wenselijk is dat de smeeroliën van de SG-klassificatie zich ook wat zuiniger gedragen moet de olie
30 ook voldoen aan de eisen van de Sequence VI brandstofzuinige motorolie-dynamometer-proef.

Een nieuwe klassificatie van dieselmotorolie is ook opgesteld door de gezamenlijke inspanningen van SAE, ASTM en de API, en de nieuwe dieseloliën krijgen de aanduiding
35 "CE". De oliën die aan de nieuwe dieselklassificatie CE voldoen moeten in staat zijn aan aanvullende gedragseisen te voldoen die niet in de huidige categorie CD te vinden zijn, waaronder de proeven Mack T-6, Mack T-7 en Cummins NTC-400.

Een voor de meeste doeleinden ideaal smeermiddel moet bij alle temperaturen dezelfde viscositeit hebben. Beschikbare smeermiddelen wijken echter van dit ideaal af. Stoffen die aan smeermiddelen toegevoegd zijn om de verandering van de viscositeit met de temperatuur te beperken worden viscositeitsmodificatoren, viscositeitsverbeteraars, viscositeitsindexverbeteraars en VI-verbeteraars genoemd. In het algemeen zijn de stoffen die de VI-eigenschappen van smeeroïlen verbeteren in olie oplosbare organische olymeren, en daartoe behoren polyisobutenen, polymethacrylaten (copolymeren met alkyl-groepen van diverse lengten), copolymeren van etheen en propheen, gehydrogeneerde blokcopolymeren van styreen en isopropheen, en polyacrylaten (ook met alkylketens van diverse lengten).

Andere stoffen die in de smeeroïlen opgenomen zijn om deze in staat te stellen aan de diverse eisen te voldoen zijn dispersiemiddelen, detergenten, wrijvingsmodificatoren, corrosieremmers, enz. Dispersiemiddelen worden in smeermiddelen gebruikt om verontreinigingen, vooral die die tijdens gebruik ontstaan, in suspensie te houden en ze niet als slik te laten bezinken. Er zijn in de techniek al stoffen beschreven die zowel de viscositeit verbeteren als dispergerende eigenschappen hebben. Een type verbinding met beide eigenschappen bestaat uit een polymeer-keten waaraan één of meer monomeren met polaire groepen gehecht zijn. Zulke verbindingen worden veelal door aanhechten bereid, waarbij men de basisketen direkt met een geschikt monomeer laat reageren.

Dispergerende toeslagen voor smeermiddelen met de produkten van de reactie van hydroxy-verbindingen of aminen met gesubstitueerde barnsteenzuren of derivaten daarvan zijn reeds beschreven, en typerende dispersiemiddelen van dat type zijn bijvoorbeeld genoemd in de Amerikaanse octrooischriften 3.272.746, 3.522.179, 3.219.666 en 4.234.435. Bij opname in smeeroïlen werken de in Amerikaans octrooischrift 4.234.435 genoemde preparaten hoofdzakelijk als dispersiemiddelen/detergenten en viscositeitsindex-verbeteraars.

89013297

Samenvatting van de uitvinding

Er wordt een smeerolie-formulering beschreven die nuttig is in motoren met inwendige verbranding. Meer in het bijzonder worden smeerolie-preparaten voor verbrandingsmotoren beschreven bestaande uit (A) een overwegende hoeveelheid olie met smeermiddelviscositeit en een ondergeschikte hoeveelheid (B) van tenminste één carbonzuur-preparaat gemaakt door 1 equivalent gesubstitueerd succinyleringsmiddel (B-1) te laten reageren met 0,70 tot minder dan 1 equivalent amine dat door tenminste HN-groep in zijn structuur gekenmerkt wordt (B-2), waarbij de substituenten van dat gesubstitueerde succinyleringsmiddel afgeleid zijn van een polyalkeen dat gekenmerkt wordt door een Mn tussen 1300 en 5000 en een Mw/Mn tussen 1,5 en 4,5, welk succinyleringsmiddel gekenmerkt wordt doordat het per equivalent substituent tenminste 1,3 succinyl-groep heeft, en uit (C) tenminste één metaal-zout van een di(koolwaterstof)dithiofosforzuur waarvan het dithiofosforzuur (C-1) bereid was door fosforpentasulfide te laten reageren met een alcoholmengsel dat tenminste 10 mol% isopropanol en tenminste één primaire alifatische alcohol met 3 tot 13 koolstofatomen bevatte, en het metaal (C-2) een metaal uit groep II of aluminium, tin, ijzer, kobalt, lood, molybdeen, mangaan, nikkel of koper is. De olie-preparaten volgens deze uitvinding kunnen (D) ook tenminste één derivaat van een carbonzuur-ester bevatten en/of (E) tenminste één neutraal of basisch aardalkali-metaal-zout van tenminste één zure organische verbinding en/of (F) tenminste één partiele vetzuur-ester van een meerwaardige alcohol. Bij een uitvoeringsvorm bevatten de oliepreparaten volgens deze uitvinding de bovengenoemde bestanddelen en andere in deze beschrijving genoemde bestanddelen in voldoende hoeveelheden om de olie aan alle eisen te laten voldoen van zowel de API-dienstklassificatie "SG" als "CE".

35 Beschrijving van de tekening

Fig. 1 is een grafiek dat het verband aangeeft tussen de concentratie van twee dispersiemiddelen en een polymere viscositeitsverbeteraar nodig om tot een bepaalde vis-

8901329.

cositeit te komen.

Beschrijving van de bevoorkeurde uitvoeringsvormen

De smeermiddel-preparaten volgens deze uitvinding om-
vatten in één uitvoeringsvorm (A) een overwegende hoeveel-
heid olie met smeermiddelviscositeit en ondergeschikte
hoeveelheden van (B) tenminste één carbonzuur-derivaat ge-
maakt door 1 equivalent van tenminste één gesubstitueerd
succinyleringsmiddel (B-1) te laten reageren met 0,70 tot
minder dan 1 equivalent amine dat door tenminste één HN-
groep in zijn structuur gekenmerkt wordt (B-2), waarbij de
substituenten van dat gesubstitueerde succinyleringsmiddel
afgeleid zijn van een polyalkyleen dat gekenmerkt wordt door
een Mn tussen 1300 en 5000 en een Mw/Mn tussen 1,5 en 4,5,
welk succinyleringsmiddel gekenmerkt wordt doordat het per
equivalent substituent gemiddeld tenminste 1,3 succinyl-
groep heeft, en uit (C) tenminste één metaalzout van een
di(koolwaterstof)dithiofosforzuur waarvan het dithiofosfor-
zuur (C-1) bereid was door reactie van fosforpentasulfide
met een alcohol-mengsel dat tenminste 10 mol% isopropanol en
tenminste één primaire alifatische alcohol met 3 tot 13 kool-
stofatomen bevatte, en het metaal (C-2) een metaal van groep
II of aluminium, tin, ijzer, kobalt, lood, molybdeen,
mangaan, nikkel of koper is.

In de gehele beschrijving en conclusies zijn de ge-
wichtspercentages van de diverse bestanddelen, behalve van
bestanddeel (A) dat een olie is, op chemische basis, tenzij
anders aangegeven. Als van een olie-preparaat volgens de
uitvinding bijvoorbeeld aangegeven wordt dat het tenminste
2 gew.% (B) , bevat die olie tenminste 2,0 gew.% (B) op che-
mische basis . Als bestanddeel (B) als 50 gew.% oplossing in
olie beschikbaar is moet men dan tenminste 4 gew.% van die
oplossing in het preparaat opnemen.

Het aantal equivalenten acyleringsmiddel is afhanke-
lijk van het totale aantal carboxyl-functies. Bij het bere-
kenen van het aantal equivalenten acyleringsmiddel moeten
die carboxyl-functies waarmee men niet kan acyleren niet
meegeteld worden. In het algemeen is er echter in deze

8901329.

acyleringsmiddelen 1 equivalent per carboxy-groep. Bijvoorbeeld zitten er 2 equivalenten in een anhydride verkregen door reactie van een olefine-polymeër met 1 mol maleinezuuranhydride. Gebruikelijke technieken zijn vlot beschikbaar
5 voor het bepalen van de aantallen carboxyl-functies (bijv. zuurgetal, verzepingsgetal) en dus kan het aantal equivalenten acyleringsmiddel door de vakman gemakkelijk bepaald worden.

Een equivalentgewicht amine of polyamine is het
10 molecuulgewicht van het amine of polyamine gedeeld door het aantal stikstofatomen in het molecuul. Zo heeft ethyleendi-amine een equivalentgewicht dat de helft is van zijn molecuulgewicht; diethyleentriamine een equivalentgewicht dat één derde van zijn molecuulgewicht is. Het equivalentge-
15 wicht van een in de handel verkrijgbaar mengsel van polyalkyleenpolyaminen kan bepaald worden door het atoomgewicht van stikstof (14) door het percentage N te delen en dat met 100 te vermenigvuldigen; een polyamine-mengsel met 34% N zal dus een equivalentgewicht van 41,2 hebben. Het equivalent-
20 gewicht van ammoniak of een monoamine is het molecuulgewicht.

Het equivalentgewicht van een met hydroxy gesubstitueerd amine dat men met het acyleringsmiddel tot het carbon-
zuur-derivaat (B) wil laten reageren is het molecuulgewicht
25 gedeeld door het totale aantal in het molecuul aanwezige stikstofatomen. Bij deze uitvinding tellen bij het bereiden van bestanddeel (B) de hydroxy-groepen dus voor het berekenen van het equivalentgewicht niet mee. Ethanolamine heeft dus een equivalentgewicht gelijk aan zijn molecuulge-
30 wicht en diethanolamine evenzo.

Het equivalentgewicht van een met hydroxy gesubstitueerd amine dat gebruikt wordt voor het bij de uitvinding
nuttige derivaat van de carbonzuur-ester is het molecuulgewicht gedeeld door het aantal aanwezige hydroxy-groepen, en
35 hier tellen de stikstofatomen niet mee. Bij het bereiden van esters van bijvoorbeeld diethanolamine is het equivalentgewicht de helft van het molecuulgewicht van diethanolamine.

De termen "substituent" en "acyleringsmiddel" of "ge-

89.01329.

substitueerd succinyleringsmiddel" hebben hier hun normale betekenissen. Bijvoorbeeld is een substituent een atoom of groep van atomen dat/die ten gevolge van een reactie een ander atoom of andere groep in het molecuul vervangen heeft.* De term "acyleringsmiddel" of "gesubstitueerd succinyleringsmiddel" betreft de verbinding op zich en omvat niet de niet omgezette uitgangsstoffen gebruikt bij het bereiden van het acyleringsmiddel of gesubstitueerde succinyleringsmiddel.

10 *(A) Olie met smeermiddelviscositeit

De olie die bij de bereiding van de smeermiddelen volgens de uitvinding gebruikt wordt kan op basis van natuurlijke oliën, synthetische oliën of mengsels daarvan zijn.

15 Tot de natuurlijke oliën behoren dierlijke en plantaardige oliën (bijv. castorolie en reuzel) alsmede minerale smeeroïlen zoals vloeibare petroleumoliën en met oplosmiddel of met zuur behandelde minerale smeeroïlen van paraffine, naftenische of gemengd paraffine/naftenische types.

20 Van steenkool of teerzand afgeleide oliën met smeermiddelviscositeit zijn ook nuttig. Tot de synthetische smeeroïlen behoren koolwaterstofoliën en met halogeen gesubstitueerde koolwaterstofoliën zoals gepolymeriseerde en gecopolymeriseerde olefinen (bijv. polybutenen, polypropenen, propene-

25 isobuteen-copolymeren, gechloreerde polybutenen, enz.), poly(1-hexenen), poly(1-octenen), poly(1-decenen), enz. en mengsels daarvan, alkylbenzenen (bijv. dodecylbenzeen, tetradecylbenzeen, dinonylbenzeen, di(2-ethylhexyl)benzeen, enz.), polyvinylen, (bijv. bifenylen, terfenylen, gealkyleerde polyvinylen, enz.), gealkyleerde difenylethers en

30 gealkyleerde difenylsulfonen en de derivaten, analoga en homologen daarvan en dergelijke.

Alkyleenoxyde-polymeren en -copolymeren en derivaten daarvan waarvan de eindstandige hydroxy-groepen door verestering, verethering of iets dergelijks veranderd zijn vormen een andere klasse van bekende synthetische smeeroïlen die bruikbaar zijn. Voorbeelden hiervan zijn de oliën bereid door polymerisatie van ethyleenoxyde of propyleenoxyde en de

alkyl- en arylethers van deze oxyalkyleen-polymeren.

Een andere geschikte klasse van synthetische smeero-
liën die gebruikt kunnen worden vormen de esters van dicar-
bonzuren (bijv. ftaalzuur, barnsteenzuur, alkylbarnsteenzu-
5 ren, alkenylbarnsteenzuren, maleinezuur, azelainezuur,
suberinezuur, sebacinezuur, fumaarzuur, adipinezuur, lino-
leenzuur-dimeer, malonzuur, alkylmalonzuren, alkenylmalon-
zuren, enz.) met een verscheidenheid van alcoholen (bijv.
butanol, hexanol, dodecanol, 2-ethylhexanol, ethyleenglycol,
10 ethoxyethanol, propaandiol, enz.). Specifieke voorbeelden
van deze esters zijn dibutyladipaat, di(2-ethylhexyl)-
sebacaat, di(n-hexyl)fumaraat, dioctylsebacaat, diiso-
octylazelaat, diisodecylazelaat, dioctylftalaat, didecyl-
ftalaat, dieicosylsebacaat, de (2-ethylhexyl)diester van
15 linoleenzuur-dimeer, de complexe ester gevormd door reactie
van 1 mol sebacinezuur met 2 mol tetraethyleenglycol en 2
mol 2-ethylhexaanzuur, en dergelijke.

Tot de als synthetische oliën nuttige esters behoren
ook die uit C_5 - tot C_{12} monocarbonzuren en polyolen en
20 polyolethers zoals neopentylglycol, trimethylolpropaan, pen-
taerythritol, dipentaerythritol, tripentaerythritol, enz.

Siliconoliën zoals de polyalkyl-, polyaryl-, polyal-
koxy- en polyaryloxy-siloxanen en -silicaten vormen een
andere nuttige klasse van synthetische smeermiddelen (bijv.
25 tetraethylsilicaat, tetraisopropylsilicaat, tetra(2-ethyl-
hexyl)silicaat, tetra(4-methylhexyl)silicaat, tetra(p-tert-
butylfenyl)silicaat, hexyl(4-methylpentoxy-2)disiloxaan,
polymethylsiloxanen, poly(methylfenyl)siloxanen, enz. Tot de
andere nuttige smeero-
liën behoren vloeibare esters van fos-
30 for bevattende zuren (bijv. tricresylfosfaat, trioctylfos-
faat, de diethylester van decaanfosfonzuur, enz.) en de
polymere tetrahydrofuranen en dergelijke.

Niet geraffineerde, wel geraffineerde en nog eens
geraffineerde oliën, zowel natuurlijke als synthetische (en
35 ook mengsels van twee of meer daarvan) van de hierboven
beschreven typen kunnen gebruikt worden in de concentraten
volgens deze uitvinding. Niet geraffineerde oliën zijn die
die men direkt uit natuurlijke bron zonder verdere zuivering

krijgt. Bijvoorbeeld zijn een direkt uit het retort verkregen teerzandolie, en direkt uit de primaire destillatie verkregen petroleumolie of een direkt uit de verestering zonder verdere behandeling verkregen olie voorbeelden van niet
5 geraffineerde olie. Geraffineerde oliën zijn, net zoals de niet geraffineerde oliën, behalve dat ze één of meer zuiveringen ondergaan hebben om één of meer eigenschappen te verbeteren. Vele van dergelijke zuiveringen zijn de vakmensen bekend, zoals extractie met oplosmiddel, hydreren, secundaire
10 re destillatie, extractie met zuur of base, filtreren, percoleren, enz. Nog eens geraffineerde oliën worden op vergelijkbare wijzen verkregen uit geraffineerde oliën die al eens gebruikt zijn. Dergelijke nog eens geraffineerde oliën, ook wel "teruggewonnen" oliën genoemd ondergaan vaak
15 aanvullende bewerkingen ter verwijdering van verbruikte toeslagen en afbraakprodukten.

(B) Carbonzuurderivaten

Bestanddeel (B) dat in smeeroïën volgens deze uitvinding gebruikt moet worden is tenminste één carbonzuur-
20 derivaat gemaakt door 1 equivalent van tenminste één succinyleringsmiddel (B-1) te laten reageren met 0,70 tot minder dan 1 equivalent amine dat tenminste 1 HN-groep bevat, waarbij de substituenten van dat acyleringsmiddel afgeleid zijn
25 van een polyalkeen dat gekenmerkt wordt door een Mn tussen 1300 en 5000 en een Mw/Mn tussen 1,5 en 4,5, welk acyleringsmiddel gekenmerkt wordt doordat het per equivalent substituent tenminste 1,3 succinyl-groep heeft.

De bij de bereiding van het carbonzuur-derivaat (B) gebruikte gesubstitueerde succinyleringsmiddel (B-1) kan gekenmerkt worden door de aanwezigheid van twee groepen of
30 onderdelen. De eerste groep wordt hierna de "substituent(en)" genoemd en is afgeleid van een polyalkeen. Het polyalkeen waarvan de substituent afgeleid is wordt gekenmerkt
35 door een Mn tussen 1300 en 5000 en een verhouding Mw/Mn van tenminste 1,5 en meer in het algemeen tussen 1,5 en 4,5 of tussen 1,5 en 4,0. De afkorting "Mw" is het gebruikelijke symbool voor het naar gewicht gemiddelde molecuulgewicht en

8901329.

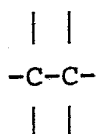
"Mn" is het gebruikelijke symbool voor het naar getalgemiddelde molecuulgewicht. Gelpermeatiechromatografie (GPC) is een methode die zowel gewichtgemiddelde als getalgemiddelde molecuulgewichten en de gehele molecuulgewichtsverdeling van polymeren geeft. Voor deze uitvinding dient een serie gefractioneerde polymeren van isobuteen, het polyisobuteen dus, als ijkstandaard bij de GPC.

De technieken voor het bepalen van Mn en Mw van polymeren zijn goed bekend en in talrijke boeken en artikelen beschreven. Bijvoorbeeld vindt men een methode voor het bepalen van Mn en de molecuulgewichtsverdeling van polymeren in W.W. Yan, J.J. Kirkland en D.D. Bly, "Modern Size-Exclusion Liquid Chromatographs", (J. Wiley & Sons, Inc., 1979).

Het tweede onderdeel of brok van het acyleringsmiddel wordt hier de "succinyl-groep(en)" genoemd. De succinyl-groepen zijn groepen met structuur volgens formule I, waarin X en X' gelijk of verschillend zijn, mits er van X en X' tenminste één zodanig is dat het gesubstitueerde succinyl-ringsmiddel als carboxyleringsmiddel kan werken. D.w.z. dat er van X en X' tenminste één zodanig moet zijn dat het gesubstitueerde acyleringsmiddel met aminen amiden en ammonium-zouten kan vormen, en overigens als een gebruikelijk carboxyleringsmiddel kan werken. Wat deze uitvinding betreft komen als gebruikelijke acyleringsreacties ook omestering en transamidering in aanmerking.

X en/of X' zijn dus gewoonlijk -OH, -O-koolwaterstof, -O-M⁺ waarbij M⁺ een equivalent metaal of ammonium voorstelt), -NH₂, -Cl of -Br, of vormen ze samen -O- zodat er dan een anhydride is. De aard van X en X' die niet één van de bovengenoemde is is niet van belang zolang de aanwezigheid daarvan die andere groep niet belet in acyleringsreacties te treden. Bij voorkeur zijn X en X' echter zodanig dat beide carboxyl-functies van de succinylgroep (dus -C(O)X en -C(O)X') beide in acyleringsreacties kunnen gaan.

Eén van de nog niet bezette valenties van de groep



van formule I vormt met een koolstofatoom van de substituent
5 een koolstof-koolstof-binding. Hoewel die andere valentie
met een zelfde binding aan dezelfde of een andere substituent
kan zitten zijn alle andere valenties dan die ene
gewoonlijk bezet met waterstof, d.w.z. -H.

De gesubstitueerde succinyleringsmiddelen worden ge-
10 kenmerkt doordat er in hun structuur tenminste 1,3 succi-
nyl-groep (volgens formule I) per equivalentgewicht aan sub-
stituenten is. Voor deze uitvinding wordt het equivalentge-
wicht van de substituenten geacht het getal te zijn verkren-
gen door het Mn van het polyalkeen waarvan het substituent
15 afgeleid is te delen door het totale gewicht van de substi-
tuenten in het gesubstitueerde succinyleringsmiddel. Dus als
een gesubstitueerd succinyleringsmiddel gekenmerkt wordt
door een totaalgewicht van de substituent van 40.000 en het
Mn van het polyalkeen waarvan de substituenten afgeleid zijn
20 is 2000, dan wordt het gesubstitueerde succinyleringsmiddel
gekenmerkt door een totaal van 20 (40.000/2000) equiva-
lentgewichten aan substituenten. Het gegeven succinylerings-
middel of mengsel van succinyleringsmiddelen moet daarom ook
gekenmerkt worden doordat er in zijn structuur tenminste 26
25 succinyl-groepen om aan de in deze uitvinding gestelde
eisen aan het succinyleringsmiddel te voldoen.

Een andere eis aan de gesubstitueerde succinylerings-
middelen is dat de substituenten afgeleid moeten zijn van
een polyalkeen dat gekenmerkt wordt door een Mw/Mn van ten-
30 minste 1,5. De bovengrens aan de verhouding Mw/Mn zal in het
algemeen 4,5 zijn. Waarden van 1,5 tot 4,5 zijn bijzonder
nuttig.

Polyalkenen met de hierboven besproken Mn en Mw
zijn in de techniek bekend en kunnen met bekende en
35 gebruikelijke werkwijzen bereid worden. Bijvoorbeeld zijn
sommige van deze polyalkenen beschreven in het Amerikaanse
octrooischrift 4.234.435 dat er ook voorbeelden van geeft en
daar wordt hiernaar verwezen. Verschillende van die

8901329.

polyalkenen, vooral polybutenen, zijn in de handel verkrijgbaar.

Bij een bevoorkeurde uitvoeringsvorm komt de succinyl-groep overeen met formule II, waarin R en R' onafhankelijk van elkaar -OH, -Cl of -O(lager alkyl) zijn of samen-O- vormen. In het laatste geval is de succinyl-groep een barnsteenzuuranhydride-groep. Alle succinyl-groepen van gegeven succinyleringsmiddelen hoeven niet gelijk aan elkaar te zijn, maar dat mag wel. Bij voorkeur komt de succinyl-groep overeen met formule IIIA of formule IIIB of een mengsel daarvan. Het verschaffen van gesubstitueerde succinyleringsmiddelen waarvan de succinyl-groepen gelijk of verschillend zijn ligt binnen het bereik van de gewone vakman en kan met gebruikelijke werkwijzen gebeuren, zoals behandelen van gesubstitueerde succinyleringsmiddelen zelf (bijv. hydrolyse van het anhydride tot het vrije zuur en omzetting daarvan met thionylchloride tot het zuurchloride) en/of de keuze van geschikte maleinezuur- of fumaarzuur-reagentia.

Zoals eerder gezegd is het minimum aantal succinyl-groepen per equivalentgewicht aan substituent in het gesubstitueerde succinyleringsmiddel 1,3. Het maximum zal in het algemeen niet boven 4,5 liggen. In het algemeen zal het minimum ongeveer 1,4 succinylgroep per equivalentgewicht aan substituent zijn. Een nauwer traject op basis van het minimum is van ongeveer 1,4 tot 3,5, en meer in het bijzonder van 1,4 tot 2,5 succinyl-groepen per equivalent gewicht aan substituenten.

Naast de bevoorkeurde gesubstitueerde succinyl-groepen, waarbinnen de voorkeur berust op aantal en aard van de succinyl-groepen met equivalentgewicht aan substituenten berust andere voorkeur op identiteit en aard van de polyalkenen waarvan de substituenten afgeleid zijn.

Wat de waarde van Mn bijvoorbeeld betreft, een minimum van ongeveer 1300 en een maximum van ongeveer 5000 hebben de voorkeur, en ook een Mn tussen ongeveer 1500 en 5000. Een meer bevoorkeurde Mn ligt tussen 1500 en 2800, en met de meeste voorkeur tussen 1500 en 2400.

8901329.

Voordat overgegaan wordt op een nadere bespreking van de polyalkenen waarvan de substituenten afgeleid zijn moet erop gewezen worden dat deze bevoorkeurde kenmerken van de succinyleringsmiddelen bedoeld zijn om van elkaar onafhankelijk te zijn. Ze zijn van elkaar onafhankelijk in die zin dat bijvoorbeeld een voorkeur voor tenminste 1,4 of 1,5 succinylgroep per equivalentgewicht aan substituenten niet gebonden is aan de meer bevoorkeurde waarde van M_n of $M_w/\bar{M}_n$. Ze zijn bedoeld van elkaar afhankelijk te zijn in die zin dat als bijvoorbeeld een minimum van 1,4 of 1,5 succinylgroep gecombineerd wordt met de meer bevoorkeurde waarden voor M_n en/of M_w/M_n die combinatie inderdaad een verdergaande voorkeur betreft. De verschillende parameters worden dus bedoeld elk afzonderlijk te staan maar kunnen ook met andere parameters gecombineerd worden en dan nadere voorkeuren aangeven. Ditzelfde concept wordt in de hele beschrijving ook geacht op te gaan voor bevoorkeurde getallen, verhoudingen, trajecten, reagerende stoffen en dergelijke, tenzij duidelijk anders bedoeld was.

Bij een uitvoeringsvorm, waarbij het M_n van een polyalkeen nabij de ondergrens van het traject ligt, bijv. in de buurt van 1300, ligt de verhouding van succinyl-groepen tot van het genoemde polyalkeen afgeleide substituenten in het acyleringsmiddel bij voorkeur wat hoger dan als M_n bijvoorbeeld 1500 is. Omgekeerd, als het M_n van het polyalkeen wat hoger, bijv. 2000 is, mag die verhouding wat lager zijn dan indien het M_n van het polyalkeen bijv. 1500 is.

De polyalkenen waarvan de substituenten afgeleid zijn zijn homopolymeren of copolymeren van polymeriseerbare olefinen met 2 tot ongeveer 16 koolstofatomen, gewoonlijk 2 tot ongeveer 6 koolstofatomen. De copolymeren zijn die waarin twee of meer olefinen op bekende wijze met elkaar gepolymeriseerd zijn tot polyalkenen met in hun structuur van beide monomeren afgeleide eenheden. Met "copolymeren" worden hier dus ook terpolymeren, tetrapolymeren en dergelijke bedoeld. Zoals de vakman duidelijk zal zijn worden de polyalkenen waarvan de substituenten afgeleid zijn gewoonlijk

aangeduid als "polyolefinen".

De monomere olefinen waarvan de polyalkenen afgeleid zijn zijn polymeriseerbare olefinen gekenmerkt door de aanwezigheid van één of meer ethylenisch onverzadigde bindingen
 5 (d.i. $>C=C< ?$), d.w.z. het zijn monomere monoolefinen zoals theen, propene, buteen-1, isobuteen of octeen-1, of monomere polyolefinen (gewoonlijk monomere diolefinen) zoals butadieen-1,3 en isopreen.

Deze monomere olefinen zijn gewoonlijk polymeriseerbare eindstandige olefinen, d.w.z. olefinen gekenmerkt door-
 10 dat zij in hun structuur de groep $>C=CH_2$ hebben. Maar polymeriseerbare inwendige olefinen (in de literatuur soms als "binnenolefinen") aangeduid, gekenmerkt door dat zij in hun structuur de groep



hebben kunnen ook gebruikt worden om er polyalkenen uit te maken. Indien inwendige monomere olefinen gebruikt worden
 20 zullen ze normaliter samen met eindstandige olefinen ingezet worden en krijgt men polyalkenen die copolymeren zijn. Door deze uitvinding kan een gegeven gepolymeriseerd olefin met zowel een eindstandige als een inwendige dubbele binding aangeduid worden als een eindstandig olefin. Zo
 25 wordt penta-dieen-1,3 (piperyleen) geacht voor deze uitvinding een eindstandig olefin te zijn.

Sommige gesubstitueerde succinyleringsmiddelen (B-1) die nuttig zijn voor het bereiden van carbonzuur-derivaten (B) en werkwijzen voor het bereiden van deze gesubstitueerde
 30 succinyleringsmiddelen zijn reeds in de techniek bekend, bijvoorbeeld uit het Amerikaanse octrooischrift 4.234.435, waarnaar hierbij verwezen wordt. De in dat octrooischrift beschreven acyleringsmiddelen worden gekenmerkt doordat zij substituenten hebben die afgeleid zijn van polyalkenen met
 35 een Mn tussen 1300 en 5000 en een Mw/Mn tussen 1,5 en 4. Naast de in het octrooischrift 4.234.435 beschreven acyleringsmiddelen kunnen de voor deze uitvinding nuttige acyleringsmiddelen (B-1) ook substituenten hebben die afgeleid

8901329.

zijn van polyalkenen met een Mw/Mn tot ongeveer 4,5 toe.

Hoewel de polyalkenen, waarvan de substituenten door succinyleringsmiddelen afgeleid zijn, in het algemeen koolwaterstofgroepen zijn kunnen zij anderssoortige substituenten dragen, zoals lager alkoxy, lager alkylmercapto, hydroxy, mercapto, nitro, halogeen, cyaan, carboalkoxy (waarvan het alkoxy gewoonlijk lager alkoxy is), alkanoyloxy en dergelijke, mits die anderssoortige substituenten niet duidelijk storen bij de vorming van de gesubstitueerde succinyleringsmiddelen volgens deze uitvinding. Indien aanwezig mogen deze anderssoortige groepen niet meer dan ongeveer 10 gew.% aan het totaal der polyalkenen bedragen. Daar het polyalkeen zulke anderssoortige substituenten kan hebben is het duidelijk dat de monomere olefinen waarvan die polyalkenen gemaakt zijn zulke substituenten ook kunnen hebben. Normaliter zullen de monomere olefinen en de polyalkenen echter, omdat dat praktisch en goedkoper is, vrij van anderssoortige groepen zijn, behalve chloor, dat gewoonlijk de vorming van gesubstitueerde succinyleringsmiddelen volgens de uitvinding bevordert. (Hier worden groepen "lager" genoemd als als zij tot 7 koolstofatomen bevatten).

Hoewel de polyalkenen aromatische groepen kunnen hebben (vooral fenyl-groepen en met lager alkyl en/of lagere alkoxy gesubstitueerde fenyl-groepen zoals para-(tertbutyl)-fenyl) en cycloalifatische groepen, zoals men zal krijgen uit polymeriseerbare cycloolefinen en met cycloalifaten gesubstitueerde polymeriseerbare acyclische olefinen, zullen de polyalkenen gewoonlijk vrij van dergelijke groepen zijn. Desalniettemin zijn polyalkenen die van 1,3-dienen en styreen afgeleid zijn, bijvoorbeeld van butadieen-1,3 en styreen of p-(t-butyl)styreen, uitzonderingen op deze algemene regel. Opnieuw: omdat aromatische en cycloalifatische groepen aanwezig mogen zijn kunnen de monomere olefinen waarvan de polyalkenen afgeleid zijn aromatische en cycloalifatische groepen bevatten.

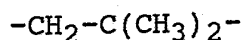
Er is een algemene voorkeur voor alifatische polyalkenen vrij van aromatische en cycloalifatische groepen. Binnen deze algemene voorkeur is er een verdere voorkeur voor

polyalkenen die afgeleid zijn van homopolymeren en copolymeren van eindstandige olefinen met 2 tot ongeveer 16 koolstofatomen. Deze nadere voorkeur wordt gekwalificeerd door de beperking dat , hoewel copolymeren van eindstandige olefinen gewoonlijk de voorkeur hebben copolymeren met eventueel tot 40% der eenheden afgeleid van inwendige olefinen met tot ongeveer 16 koolstofatomen, ook een bevoorkeurde groep vormen. Een nog meer bevoorkeurde klasse van polyalkenen vormen de homopolymeren en copolymeren van eindstandige olefinen met 2 tot ongeveer 6 koolstofatomen en nog liever 2 tot 4 koolstofatomen. Maar een andere bevoorkeurde klasse van polyalkenen zijn die laatste, meer bevoorkeurde polyalkenen waarvan eventueel tot 25% der eenheden afgeleid zijn van inwendige olefinen met tot ongeveer 6 koolstofatomen.

Specifieke voorbeelden van eindstandige en inwendige monomere olefinen die gebruikt kunnen worden voor het op gebruikelijke en welbekende wijze bereiden van polyalkenen zijn etheen, propeen, buteen-1, buteen-2, isobuteen, penteen-1, hexeen-1, hepteen-1, octeen-1, noneen-1, decleen-1, penteen-2, propeen-tetrameer, diisobuteen, isobuteen-trimeer, butadien-1,2, butadien-1,3, pentadien-1,2, pentadien-1,3, pentadien-1,4, isopropeen, hexadien-1,5, 2-chloorbutadien-1,3, 2-methylhepteen-1, 3-cyclohexylbuteen-1, 2-methylpenteen-1, styreen, 2,4-dichloorstyreen, divinylbenzeen, vinylacetaat, allylalkohol, 1-methylvinylacetaat, acrylonitril, ethylacrylaat, methylmethacrylaat, ethylvinylether en methylvinylketon. Daaronder hebben de polymeriseerbare koolwaterstoffen de voorkeur en onder die monomere koolwaterstoffen vooral de eindstandige olefinen.

Specifieke voorbeelden van polyalkenen zijn de polypropenen, polybutenen , etheen-propeen-copolymeer, styreen-isobuteen-copolymeer, isobuteen-butadien-1,3-copolymeren, propeen-isopropeen-copolymeren, isobuteen-chloropreen-copolymeren, isobuteen-p-methylstyreen-copolymeer, copolymeren van hexeen-1 met hexadien-1,3, copolymeren van octeen-1 met hexeen-1, copolymeren van hepteen-1 met penteen-1, copolymeren van 3-methylbuteen-1 met octeen-1,

copolymeren van 3,3-dimethylpenteen-1 met hexeen-1 en terpolymeren van isobuteen, styreen en piperyleen. Tot de meer specifieke voorbeelden van zulke copolymeren behoren het copolymeer met 95 gew.% isobuteen en 5 gew.% styreen, een
5 terpolymeer van 98% isobuteen met 1% piperyleen en 1% chloropreen, een terpolymeer van 95% isobuteen met 2% buteen-1 en 3% hexeen-1, een terpolymeer van 60% isobuteen met 20% penteen-1 en 20% octeen-1, een copolymeer van 80% hexeen-1 en 20% hepteen-1, een terpolymeer van 90% isobuteen
10 met 2% cyclohexeen en 8% propeen, en een copolymeer van 80% etheen en 20% propeen. Een bevoorkeurde bron van polyalkenen zijn de polyisobutenen verkregen door polymerisatie onder invloed van een Lewis-zuur zoals aluminiumtrichloride of boortrifluoride van een C₄-stroom uit de raffinaderij met
15 een buteen-gehalte van 35 tot 75 gew.% en een isobuteen-gehalte van 30 tot 60 gew.%. Deze polybutenen bestaan voor het grootste deel (voor meer dan 80% der herhalende eenheden) uit isobuteen-eenheden met de structuur



20 Het zal duidelijk zijn dat het bereiden van de hierboven genoemde polyalkenen die aan de diverse criteria voor Mn en Mw/Mn voldoen binnen de deskundigheid van de vakman ligt en geen deel van deze uitvinding uitmaakt. Tot de goed toegankelijke technieken in dit vak behoren het controleren
25 van de polymerisatietemperatuur, het regelen van hoeveelheid en type polymerisatie-initiator en/of -katalysator, het gebruik van ketenbeeindigende groepen en dergelijke. Andere gebruikelijke technieken zoals strippen (inclusief strippen onder vacuum) van een erg licht einde en/of het oxydatief
30 of mechanisch afbreken van hoogmoleculaire polyalkenen tot polyalkenen met lager molecuulgewicht kunnen ook toegepast worden.

Bij het bereiden van het gesubstitueerde succinyle-ringsmiddel (B-1) laat men één of meer der hierboven be-
35 schreven polyalkenen reageren met één of meer zure reagentia uit de groep van maleinezuur- en/of fumaarzuur-derivaten volgens de algemene formule IV, waarin X en X' de bij formule I gegeven definities hebben. Bij voorkeur zullen de

89.01329.

maleinezuur- en/of fumaarzuur-reagentia één of meer verbin-
dingen volgens formule V zijn waarin R en R' de eerder bij
formule II gegeven definities hebben. Gewoonlijk zullen de
maleinezuur- of fumaarzuur-reagentia maleinezuur, fumaar-
5 zuur, maleinezuuranhydride of een mengsel van twee of meer
daarvan zijn. De maleinezuur-reagentia hebben gewoonlijk de
voorkeur boven de fumaarzuur-reagentia omdat de eersten mak-
kelijker verkrijgbaar zijn en in het algemeen vlot met de
polyalkenen tot gesubstitueerde succinyleringsmiddelen vol-
10 gens deze uitvinding reageren. Het bijzonder bevoorkeurde
reagens is maleinezuur, maleinezuuranhydride of een mengsel
daarvan. Omdat het vlot verkrijgbaar is en vlot reageert
zal men gewoonlijk maleinezuuranhydride gebruiken.

De één of meer polyalkenen en de één of meer maleine-
15 zuur- of fumaarzuur-reagentia kan men met elk der diverse
bekende methoden met elkaar laten reageren tot de gesubsti-
tueerde succinyleringsmiddelen volgens deze uitvinding. In
de grond is die werkwijze analoog aan het bereiden van de
hogermoleculaire barnsteenzuuranhydriden en daarmee over-
20 eenkomstige succinyleringsmiddelen, behalve dat de poly-
alkenen (of polyolefinen) volgens de stand der techniek
vervangen worden door de nu gespecificeerde polyalkenen en
dat de gebruikte maleinezuur- of fumaarzuur-reagens zodanig
is dat er in het uiteindelijke succinyleringsmiddel gemid-
25 deld tenminste 1,3 succinyl-groep per equivalentgewicht aan
substituenten is. Voorbeelden van octrooischriften waarin
diverse werkwijzen voor het bereiden van diacyleringsmid-
delen beschreven zijn zijn de Amerikaanse octrooischriften
3.215.707 (Rense), 3.219.666 (Norman c.s.), 3.231.587
30 (Rense), 3.912.764 (Palmer), 4.110.349 (Cohen) en 4.234.435
(Meinhardt c.s.) en het Britse octrooischrift 1.440.219. Na
deze octrooischriften wordt hierbij verwezen.

Gemaks- en korthedshalve wordt hierna vaak de term
"maleine-reagens" gebruikt. Als dat zo is moet men begrijp-
35 pen dat die term zure reagentia betreft gekozen onder de ma-
leinezuur- en fumaarzuur-reagentia volgens formules IV en
IV, inclusief een mengsel van zulke reagentia.

Een werkwijze voor het bereiden van de gesubstitu-

eerde succinyleringsmiddelen (B-1) is ten dele beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.219.666 (Norman c.s.) waarnaar hierbij uitdrukkelijk verwezen wordt. Die werkwijze wordt gemakshalve aangeduid als de "tweestapswerkwijze". Het
5 omvat het eerst chloreren van het polyalkeen totdat er gemiddeld tenminste één chlooratoom per molecuul polyalkeen is (in deze beschrijving wordt het molecuulgewicht van het polyalkeen geacht met het Mn overeen te komen). Chlorering bestaat enkel uit het in contact brengen van het polyalkeen
10 met chloorgas totdat de gewenste hoeveelheid chloor in het gechloreerde polyalkeen opgenomen is. Chlorering gebeurt gewoonlijk bij een temperatuur tussen 75°C en 125°C. Als een verdunningsmiddel bij de chlorering gebruikt wordt moet het er een zijn die zelf niet gemakkelijk gechloreerd wordt.
15 Polychloor-, perchloor- en perfluor-alkanen en -benzenen zijn voorbeelden van geschikte verdunningsmiddelen.

De tweede stap bestaat uit het laten reageren van het gechloreerde polyalkeen met het maleine-reagens bij een temperatuur die gewoonlijk tussen 100°C en 200°C ligt. De mol-
20 verhouding van gechloreerd polyalkeen tot maleine-reagens bedraagt gewoonlijk tenminste ongeveer 1:1,3. (In deze beschrijving is 1 mol gechloreerd polyalkeen die hoeveelheid gechloreerd polyalkeen die overeenkomt met het Mn van het nog niet gechloreerde polyalkeen.) Maar stoechiometrische
25 overmaat van het maleine-reagens kan gebruikt worden, bijvoorbeeld een molverhouding van 1:2. Een molecuul gechloreerd polyalkeen kan met meer dan 1 mol maleine-reagens reageren. Onder zulke omstandigheden is het beter de verhouding van gechloreerd polyalkeen tot maleine-reagens in termen van equivalenten te schrijven. (Voor deze beschrijving
30 is een equivalentgewicht aan gechloreerd polyalkeen het gewicht dat met het Mn overeenkomt, gedeeld door het gemiddelde aantal chlooratomen per molecuul gechloreerd polyalkeen, terwijl het equivalentgewicht van een maleine-
35 reagens zijn molecuulgewicht is.) Dus zal de verhouding van gechloreerd polyalkeen tot maleine-reagens gewoonlijk zodanig zijn dat er per mol gechloreerd polyalkeen tenminste 1,3 equivalenten maleine-reagens is. Niet omgezette overmaat

8901329:

maleine-reagens kan uit het reactieprodukt gestript worden, gewoonlijk onder vacuum, of door reactie in een latere fase van de werkwijze, zoals nog uitgelegd wordt.

Het ontstane, met polyalkenyl gesubstitueerde

- 5 succinyleringsmiddel wordt eventueel opnieuw gechloreerd als het gewenste aantal succinyl-groepen nog niet in het produkt aanwezig is. Als er ten tijde van deze nachlorering een overmaat maleine-reagens uit de tweede stap aanwezig is zal die overmaat met het aanvullende chloor reageren . Anders
10 wordt aanvullend maleine-reagens tijdens en/of na de aanvullende chlorering ingebracht. Deze techniek kan herhaald worden totdat het totale aantal succinyl-groepen per equivalentgewicht aan substituenten de gewenste waarde bereikt.

- Een andere werkwijze voor het bereiden van de bij
15 deze uitvinding nuttige gesubstitueerde succinyleringsmiddelen is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.912.764 (Palmer) en het Britse octrooischrift 1.440.219, waarnaar hierbij uitdrukkelijk verwezen wordt. Volgens die werkwijze laat men het polyalkeen en het maleine-reagens
20 eerst reageren door ze met elkaar in een "direkte alkylering" te verhitten . Als de direkte alkylering voltooid is wordt chloor in het reactiemengsel geleid om reactie van het overgebleven maleine-reagens te bevorderen. Volgens deze octrooischriften wordt bij de reactie per mol olefin-
25 polymeer 0,3 tot 2 mol of meer aan maleinezuuranhydride gebruikt. De direkte alkylering gebeurt bij een temperatuur tussen 180°C en 250°C. Tijdens het inleiden van chloor wordt een temperatuur van 160°C tot 225°C toegepast. Bij het gebruik van deze werkwijze voor het bereiden van gesubstitu-
30 eerde succinyleringsmiddelen is het nodig voldoende maleine-reagens en chloor te gebruiken om in het eindprodukt per equivalentgewicht aan polyalkeen tenminste 1,3 succinyl-groep te krijgen.

- Andere werkwijzen voor het bereiden van de acyle-
35 ringsmiddelen (B-1) zijn ook al in de techniek beschreven. Het Amerikaanse octrooischrift 4.110.349 (Cohen) beschrijft een tweetrapswerkwijze . Naar de techniek van het Amerikaanse octrooischrift 4.110.349 betreffende de tweetraps-

werkwijze wordt hierbij verwezen.

De werkwijze voor het bereiden van gesubstitueerde succinyleringsmiddelen (B-1) die uit een oogpunt van efficiëntie, totale economie en gedrag van de aldus gemaakte
5 acyleringsmiddelen en derivaten daarvan het beste lijkt is de zogenaamde "een-trapswerkwijze". Deze is beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.215.707 en 3.231.587 (beide van Rense). Naar beide wordt hierbij uitdrukkelijk verwezen.

In wezen bestaat de een-trapswerkwijze uit het
10 aanmaken van een mengsel van het polyalkeen en maleine-reagens dat de benodigde hoeveelheden van beiden bevat zodat men tot het gewenste gesubstitueerde subcinileringsmiddel komt. Dat betekent dat er per equivalent gewicht aan substituenten tenminste 1,3 mol maleine-reagens moet zijn. Dan
15 wordt chloor in het mengsel geleid, gewoonlijk door chloorgas onder roeren door het mengsel te borrelen terwijl dat op een temperatuur van tenminste 140°C gehouden wordt.

Een variant van deze werkwijze bestaat uit het toevoegen van genoeg maleine-reagens tijdens of na het in-
20 leiden maar, om redenen uitgelegd in de Amerikaanse octrooischriften 3.215.707 en 3.231.587 heeft deze reactie minder voorkeur dan de situatie waarbij al het polyalkeen en al het maleine-reagens eerst gemengd worden voordat men chloor gaat inleiden.

25 Waar het polyalkeen bij 140°C en hoger voldoende vloeibaar is bestaat er bij de een-trapswerkwijze gewoonlijk geen behoefte aan een aanvullend, in hoofdzaak inert en normaliter vloeibaar verdunningsmiddel. Maar, zoals eerder uitgelegd, als er een oplos- of verdunningsmiddel gebruikt
30 wordt is dat er bij voorkeur één die chlorering weerstaat. Opnieuw kunnen voor dit doel de polychloor-, perchloor- en/of perfluoralkanen, cycloalkanen en benzenen gebruikt worden.

Chloor kan bij deze een-trapswerkwijze continu of met
35 tussenpozen toegediend worden. Het tempo van chloor toedienen is niet zo belangrijk, hoewel voor een maximale benutting van het chloor het tempo ongeveer hetzelfde moet zijn als waarin het chloor door de reactie verbruikt wordt.

8901329.

Als de aanvoersnelheid van het chloor het gebruik overtreft komt er chloor uit het reactiemengsel. Het is vaak voordelig een gesloten systeem te gebruiken, met hogere druk dan de atmosfeer, om verlies van chloor en maleinyl-reagens te voorkomen en tot een maximale benutting te komen.

De minimumtemperatuur waarbij de reactie in de een-trapswerkwijze in een redelijk tempo verloopt is ongeveer 140°C. Dus is de minimum temperatuur waarbij de werkwijze normaliter uitgevoerd wordt in de buurt van 140°C. Het bevoorkeurde temperatuurstraject is gewoonlijk van ongeveer 160° tot 220°C. Hogere temperaturen zoals 250°C of nog hoger mogen gebruikt worden maar dat heeft als regel weinig voordeel. In feite zijn temperaturen boven 220°C vaak nadelig voor het bereiden van de bijzondere succinyleringsmiddelen volgens deze uitvinding, omdat er dan een neiging tot "kraken" van de polyalkenen is (d.w.z. hun mol.gew. daalt door thermische afbraak) en/of tot ontleding van het maleinereagens. Om die reden worden reactietemperaturen van ongeveer 200° tot 210°C normaliter niet overschreden. De bovengrens van de nuttige temperatuur bij de een-trapswerkwijze wordt voornamelijk bepaald door de ontleding van de bestanddelen van het reactiemengsel, waartoe ook de gewenste producten behoren. Het ontledingspunt is die temperatuur waarbij er genoeg ontleding van enig reagens of product is om bij de productie van de gewenste stoffen te storen.

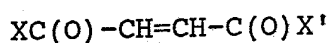
Bij de een-trapswerkwijze, is de molverhouding van maleine-reagens tot chloor zodanig dat er tenminste één mol chloor per in het product te krijgen maleine-reagens is. Bovendien is er om praktische redenen een kleine overmaat, gewoonlijk in de buurt van 5 tot 30 gew.% chloor, wat dient tot het compenseren van eventuele chloorverliezen uit het reactiemengsel. Grote overmaten aan chloor mogen gebruikt worden, maar schijnen geen gunstige resultaten te geven.

Zoals eerder gezegd, moet de molverhouding van polyalkenen tot maleine-reagens zodanig zijn dat er per mol tenminste ongeveer 1,3 mol maleine-reagens is. Dat is nodig opdat er in het product per equivalent gewicht aan substituenten tenminste 1,3 succinyl-groep is. Bij voorkeur wordt

8901329.

echter een overmaat maleine-reagens gebruikt. Dus zal men gewoonlijk een overmaat maleine-reagens (ten opzichte van de hoeveelheid nodig om tot het gewente aantal succinyl-groepen in het product te komen van ongeveer 5% tot 225% gebruikt worden.

- Een bevoorkeurde wekwijze voor het bereiden van gesubstitueerde acyleringsmiddelen bestaat uit het verhitten tot en bij elkaar brengen bij een temperatuur van tenminste 140°C en tot aan de ontledingstemperatuur toe van
- 10 (A) een polyalkeen gekenmerkt door een M_n tussen 1300 en 5000 en M_w/M_n tussen 1,5 en 6,
(B) één of meer zure reagentia volgens de formule



waarbij X en X' de eerder gedefinieerde definities hebben, en

- (C) chloor,
waarbij de molverhouding van (A):(B) zodanig is dat er per mol (A) tenminste 1,3 mol (B) is, waarbij het aantal molen (A) het quotiënt is van het totale gewicht aan (A) is gedeeld door de waarde van M_n , en de gebruikte hoeveelheid chloor zodanig is dat er per mol met (A) om te zetten (B) tenminste ongeveer 0,2 mol chloor is, welke gesubstitueerde acyleringsmiddelen gekenmerkt worden doordat er per equivalent gewicht aan van (A) afgeleide substituenten
- 25 tenminste ongeveer 1,3 van (B) afgeleide groep is.

De term "gesubstitueerd succinyleringsmiddel" wordt hier gebruikt ongeacht de wijze waarop ze bereid waren. Zoals hierboven met meer detail besproken is het duidelijk dat er meerdere werkwijzen beschikbaar zijn om die gesubstitueerde succinyleringsmiddelen te maken. Aan de andere kant kan de term "gesubstitueerd acyleringspreparaat" gebruikt worden om de reactiemengsels te beschrijven die men met de hierboven in detail beschreven processen verkrijgt. Wat een gegeven gesubstitueerd acyleringspreparaat precies is is dus afhankelijk van de gegeven bereidingswijze. Dit geldt vooral omdat, hoewel de producten volgens de uitvinding duidelijk gesubstitueerde acyleringsmiddelen zijn, zoals hierboven gedefinieerd, hun structuur niet door één

enkele chemische formule voorgesteld kan worden. In feite zijn er onvermijdelijk mengsels van producten. Kortheidshalve wordt de term "acyleringsmiddel" hierna vaak gebruikt om collectief gesubstitueerde succinylering-

5 middelen en gesubstitueerde acyleringspreparaten aan te duiden.

De hierboven beschreven acyleringsmiddelen zijn tussenproducten bij de werkwijze voor het bereiden van de carbonzuur-derivaten (B) waarbij men één of meer acylerings-
10 middelen (B-1) laat reageren met tenminste één amine (B-2) dat gekenmerkt wordt door de aanwezigheid van tenminste één HN -groep in zijn structuur.

Het amine (B-2) met tenminste één HN -groep kan een monoamine of een polyamine zijn. Mengsels van twee of meer
15 aminen kunnen bij de reactie volgens de uitvinding ook gebruikt worden. Bij voorkeur bevat het amine tenminste één primaire amino-groep en met nog meer voorkeur is het amine een polyamine, vooral een polyamine met tenminste twee -NH-groepen, die ieder voor zich primair of secundair mogen
20 zijn. De aminen mogen alifatisch, cycloalifatisch, aromatisch of heterocyclisch zijn. De polyaminen leiden niet alleen tot carbonzuur-derivaten die als dispergerende en detergens-toeslagen meer effect hebben dan van monoaminen afgeleide derivaten, maar ook geven deze bij voorkeur de
25 polyaminen carbonzuur-derivaten die sterker uitgesproken V.I. verbeterde eigenschappen vertonen.

De monoaminen en polyaminen moeten gekenmerkt zijn door tenminste een HN-roep in hun structuur. Daarom moeten zij tenminste één primaire of secundaire aminogroep hebben.
30 De aminen kunnen alifatisch, cycloalifatisch, aromatisch of heterocyclisch zijn, waaronder ook alifatisch/gesubstitueerd cycloalifatisch, alifatisch/gesubstitueerd aromatisch, alifatisch/gesubstitueerd heterocyclisch, cycloalifatisch/ge-
substitueerd alifatisch, cycloalifatisch/gesubstitueerd hete-
35 rocyclisch, aromatisch/gesubstitueerd alifatisch, aromatisch/gesubstitueerd cycloalifatisch, aromatisch/ge-
substitueerd heterocyclisch, heterocyclisch/gesubstitueerd alifatisch, heterocyclisch/gesubstitueerd alicyclisch en

heterocyclisch/gesubstitueerd aromatisch, en ze mogen verzadigd of onverzadigd zijn. De aminen kunnen ook andere substituenten en groepen dan koolwaterstoffen hebben zo lang die groepen niet duidelijk storen bij de reactie van de
5 aminen met de acyleringsmiddelen volgens de uitvinding. Tot dergelijke andere substituenten of groepen dan koolwaterstof-groepen behoren alkoxy-, lagere alkylmercapto- en nitro-groepen en onderbrekingen zoals -O- en -S- (bijvoorbeeld in groepen als $-\text{CH}_2--\text{CH}_2-\text{X}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ en $\text{X}-\text{O}-$ of $-\text{S}-$).

10 Met uitzondering van de vertakte polyalkyleen-polyaminen, de polyoxyalkyleenpolyaminen en de met hoog moleculaire koolwaterstoffen gesubstitueerde aminen die hierna vollediger beschreven worden hebben de aminen gewoonlijk minder dan ongeveer 40 koolstofatomen in totaal en
15 gewoonlijk net meer dan 20 koolstofatomen in totaal.

Tot de alifatische monoaminen behoren monoalifatische en di-alifatische gesubstitueerde aminen waarvan de alifatische groepen verzadigd of onverzadigd en vertakt of onvertakt mogen zijn. Dus zijn het primaire of secundaire
20 alifatische aminen. Tot zulke aminen behoren bijvoorbeeld de mono- en di-alkylaminen, de mono- en di-alkenylaminen en aminen met een N-alkenyl- en een N-alkyl-substituent en dergelijke. Het totale aantal koolstofatomen van deze alifatische monoaminen zal, zoals reeds gezegd, normalite
25 niet boven 40 en gewoonlijk niet boven 20 liggen. Tot de specifieke voorbeelden van zulke monoaminen behoren ethylamine, diethylamine, n-butylamine, di-n-butylamine, allylamine, isobutylamine, kokosvetalkylamine, stearylamine, laurylamine, methyllauryamine, oleylamine, N-methyl-octyl-
30 amine, dodecylamine, octadecylamine, en dergelijke. Voorbeelden van cycloalifatisch, aromatisch en heterocyclisch gesubstitueerde alifatische aminen zijn 2-(cyclohexyl)ethylamine, benzylamine, fenethylamine en 3-(furylpropyl)amine.

35 Cycloalifatische monoaminen zijn die monoaminen waarin een cycloalifatische groep direct aan het stikstofatoom gebonden is. Voorbeelden van cycloalifatische monoaminen zijn de cyclohexylaminen, cyclopentylaminen, cyclohexenyl-

aminen, cyclopentylaminen, N-ethyl-cyclohexylamine, dicyclohexylaminen en dergelijke. Voorbeelden van alifatisch, aromatisch, en heterocyclisch gesubstitueerde cycloalifatische monoaminen zijn de met propyl gesubstitueerde
5 cyclohexylaminen en met fenyl gesubstitueerde cyclopentylaminen.

Aromatische aminen zijn die monoaminen waarin een koolstofatoom van de aromatische ring direct aan het stikstofatoom verbonden is. De aromatische ring zal gewoonlijk
10 een eenkernige aromatische ring zijn (d.i. afgeleid van benzeen) maar het kan ook een gecondenseerde aromatische ring zijn, vooral die afgeleid van naftaleen. Voorbeelden van aromatische monoamiden zijn aniline, di(p-methylfenyl)-amine, naftylamine, N-(n-butyl)aniline en dergelijke.
15 Voorbeelden van alifatisch, cycloalifatisch en heterocyclisch gesubstitueerde aromatische monoaminen zijn p-ethoxyaniline, p-dodecylaniline, met cyclohexyl gesubstitueerd naftylamine en met thienyl gesubstitueerd aniline.

Polyaminen zijn alifatische, cycloalifatische en aromatische polyaminen, analoog aan de hierboven beschreven
20 monoaminen, behalve welke in hun structuur nog meer aminostikstofatomen hebben. Die aanvullende aminostikstofatomen, kunnen primair, secundair of tertiair zijn. Voorbeelden van zulke polyaminen zijn N-(aminopropyl)-cyclohexylamine, N,N'-di(n-butyl)p-fenyleendiamine, bis(p-aminofenyl)-methaan, 1,4-diaminocyclohexaan en dergelijke.
25

Heterocyclische mono- en polyaminen kunnen ook gebruikt worden bij het maken van de carbonzuurderivaten (B). Hier worden met "heterocyclische mono- en polyaminen" die
30 heterocyclische aminen bedoeld die tenminste één primaire of secundaire amino-groep en tenminste één stikstofatoom als heteroatoom van een heterocyclische ring hebben. Maar zo lang er in het heterocyclische mono- of polyamine tenminste één primaire of secundaire amino-groep is mag het
35 heteroatoom van de ring een tertiair stikstofatoom zijn, d.i. een dat geen waterstof direct aan het heteroatoom heeft. Heterocyclische aminen kunnen verzadigd en onverzadigd zijn en kunnen diverse substituenten vragen zoals nitro, alkoxy,

alkylmercapto, alkyl, alkenyl, aryl, alkaryl en aralkyl. In het algemeen zal het totale koolstofatomen in de substituenten niet boven ongeveer 20 komen. Heterocyclische aminen kunnen andere heteroatomen dan stikstof hebben, 5 vooral zuurstof en zwavel. Het zal duidelijk zijn dat zij meer dan één stikstofatoom in de ring kunnen hebben. De heterocyclische vijf- en zesringen hebben de voorkeur.

Tot de geschikte heteroringen behoren aziridinen, azetidinen, azolidinen, tetra- en di-hydropyridinen, 10 pyrrolen, indolen, piperidinen, imidazolen, di- en tetrahydroimidazolen, piperazinen, isoindolen, purinen, morfolinen, thiomorfolinen, N-aminoalkylmorfolinen, N-aminoalkylthiomorfolinen, N-aminolkylpiperazinen, N,N'-di-aminoalkylpiperazinen, azepinen, azocinen en tetra-, di- en 15 perhydro-derivaten van elk daarvan een mengsel van twee of meer van deze heterocyclische aminen. Bevoorkeurde heterocyclische aminen zijn de verzadigde vijf- en zesring-aminen met alleen stikstof, zuurstof en/of zwavel in de heteroring, vooral de piperidinen, piperazinen, thio- 20 morfolinen, morfolinen, pyrrolidinen en dergelijke. Piperidine, de met aminoalkyl gesubstitueerde piperidinen, piperazine, de met aminoalkyl gesubstitueerde morfolnen, pyrrolidinen en de met aminoalkyl gesubstitueerde pyrrolidinen hebben vooral de voorkeur. Gewoonlijk zitten de 25 aminoalkyl-substituenten aan een stikstofatoom dat deel uitmaakt van de heteroring. Specifieke voorbeelden van zulke heterocyclische aminen zijn N-(aminopropyl)morfoline, N-(aminoethyl)piperazine en N,N'-di(aminoethyl)piperazine.

Met de hierboven beschreven mono- en polyaminen 30 analoge met hydroxy gesubstitueerde aminen zijn ook nuttig bij het bereiden van het carbonzuur-derivaat (B) mits ze tenminste één primaire of secundaire aminogroep hebben. Met hydroxy gesubstitueerde aminen die alleen een tertiair stikstofatoom hebben, zoals tri(hydroxyethyl)amine, zijn dus 35 uitgesloten als amine (B-2) maar kunnen als alcoholen (D-2) dienen bij het bereiden van bestanddeel (D) dat nog besproken zal worden. De met hydroxy gesubstitueerde aminen zijn die met een hydroxy-substituent direct aan een ander

8901329.

koolstofatoom dan een carbonyl-koolstofatoom, d.i. zij hebben hydroxygroepen die als alcoholen kunnen functioneren. Voorbeelden van zulke met hydroxy gesubstitueerde aminen zijn ethanol-amine, di(3-hydroxypropyl)amine, 3-hydroxybutylamine, 4-hydroxybutylamine, diethanolamine, di(2-hydroxypropyl)amine, N-(hydroxypropylpropylamine, N-(2-hydroxyethyl)cyclohexylamine, 3-hydroxycyclopentylamine, p-hydroxyaniline, N-hydroxyethylpiperazine en dergelijke.

Hydrazine en gesubstitueerd hydrazinen kunnen ook gebruikt worden. Tenminste één van de stikstofatomen van het hydrazine moet een waterstofatoom dragen. Bij voorkeur zitten er tenminste twee waterstofatomen direct aan het hydrazine-stikstof en met nog meer voorkeur zitten beide waterstofatomen aan hetzelfde stikstofatoom. Tot de substituenten die in het hydrazine aanwezig kunnen zijn behoren alkyl, alkenyl, aryl, aralkyl, alkaryl en dergelijke. Gewoonlijk zijn de substituenten alkyl, vooral lager alkyl, fenyl en gesubstitueerd fenyl zoals met lagere alkoxy of lager alkyl gesubstitueerd fenyl. Specifieke voorbeelden van gesubstitueerde hydrazinen zijn methylhydrazine, N,N-dimethylhydrazine, N,N'-dimethylhydrazine, fenylhydrazine, N-fenyl-N'-ethylhydrazine, N-(p-tolyl)-N'-(n-butyl)-hydrazine, N-(p-nitrofenyl)hydrazine, N-(p-nitrofenyl)-N-methylhydrazine, N,N'-di(p-chloorfenyl)hydrazine, N-fenyl-N'-cyclohexylhydrazine en dergelijke.

De hogere moleculaire koolwaterstofaminen, zowel monoaminen als polyaminen, die gebruikt kunnen worden worden in het algemeen bereid door een gechloreerd polyolefin met een molecuulgewicht van tenminste ongeveer 400 met ammoniak of een amine te laten reageren. Zulke aminen waren reeds bekend en zijn bijvoorbeeld beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.275.554 en 3.438.757, waarnaar hierbij uitdrukkelijk verkregen wordt een alles wat van deze aminen nodig is dat zij tenminste één primaire of secundaire amino-groep hebben.

Tot de geschikte aminen behoren ook de polyoxyalkyleenpolyaminen, bij de polyoxyalkyleendiaminen en polyoxyalkyleentriaminen met gemiddelde molecuulgewichten tussen

200 en 4000, en met meer voorkeur tussen 400 en 2000. Toelichtende voorbeelden van deze polyaminen zijn die volgens formule VI, waarin m een getal tussen 3 en 70 en bij voorkeur 10 en 30 is, en die volgens formule VII, waarin n tussen 1 en 40 ligt, met de beperking dat de som van alle n's tussen 3 en 70 en meestal tussen 6 en 35 ligt, en waarin R een meerwaardige verzadigde koolwaterstof-groep met tot 10 koolstofatomen en een valentie van 3 tot 6 is. De alkyleengroep kan vertakt of onvertakt zijn en 1 tot 7 koolstofatomen en meestal 1 tot 4 koolstofatomen hebben. De diverse alkyleengroepen in de formules VI en VII kunnen onderling gelijk of verschillend zijn.

Tot de bevoorkeurde polyoxyalkyleenpolyaminen behoren de polyoxyethyleen- en polyoxypropyleen-diaminen en de polyoxypropyleentriaminen met gemiddelde molecuulgewichten tussen 200 en 2000. De polyoxyalkyleenpolyaminen zijn in de handel verkrijgbaar en kunnen bijvoorbeeld onder de handelsnaam "Jeffamines D-230, D-400, D-1000, D-2000, T-403" enz. verkregen worden bij de Jefferson Chemical Company, Inc.

Voor deze polyoxyalkyleenpolyaminen en voor werkwijzen voor het acyleren daarvan met carboxyleringsmiddelen wordt hier uitdrukkelijk verwezen naar de Amerikaanse octrooischriften 3.804.763 en 3.948.800, en die werkwijzen kunnen toegepast worden met de acyleringsmiddelen volgens deze uitvinding.

De meest bevoorkeurde aminen zijn de alkyleenpolyaminen, waaronder de polyalkyleenpolyaminen. Tot de alkyleenpolyaminen behoren die volgens formule VIII, waarin n tussen 1 en 10 ligt, elke R^3 onafhankelijk een waterstofaatom, een koolwaterstof-groep of een met hydroxy of met amino gesubstitueerde koolwaterstof-groep met tot 30 koolstofatomen is, of waarin twee groepen R^3 verschillende stikstofatomen samen een groep U kunnen vormen, met de beperking dat tenminste één groep R^3 een waterstofaatom is en U een alkyleengroep met 2 tot 10 koolstofatomen voorstelt. Bij voorkeur is groep U ethyleen of propyleen. Bijzonder voorkeur gaat naar die alkyleenpolyaminen waarin iedere R^3 onafhankelijk waterstof of een met amino gesubstitueerde kool-

waterstofgroep is, met de allermeeeste voorkeur voor ethyleenpolyaminen en mengsels van ethyleenpolyaminen. Gewoonlijk zal n gemiddeld tussen 2 en 7 liggen. Tot zulke alkyleenpolyaminen behoren methyleenpolyamine, ethyleenpolyaminen, butyleenpolyaminen, propyleenpolyaminen, pentyleenpolyaminen, hexyleenpolyaminen, heptyleenpolyaminen, enz. De hogere homologen van zulke aminen en verwante met aminoalkyl gesubstitueerde piperazinen behoren hier ook bij.

Tot de voor het bereiden van de carbonzuur-derivaten
10 (B) nuttige alkyleenpolyaminen behoren ethyleendiamine, triethyleentetramine, propyleendiamine, trimethyleendiamine, hexamethyleendiamine, decamethyleendiamine, hexamethyleendiamine, decamethyleendiamine, octamethyleendiamine, di(heptamethyleen)triamine, tripropyleentetramine, tetraethyleen-
15 pentamine, trimethyleendiamine, pentaethyleenhexamine, di(trimethyleen)triamine, N-(2-aminoethyl)piperazine, 1,4-bis(2-aminoethyl)piperazine en dergelijke. Hogere homologen, verkregen door twee of meer van de hier bovengenoemde alkyleenaminen te laten condenseren, zijn ook nuttig, evenals
20 mengsels van twee of meer van de bovengenoemde polyaminen.

Op grond van hun prijs en hun effect zijn vooral ethyleenpolyaminen, zoals hierboven genoemd, nuttig. Zulke polyaminen zijn in detail beschreven in het hoofdstuk "Diamines and Higher Amines" in Encyclopedia of Chemical
25 Technology, Tweede uitgave, van Kirk en Othmer, Deel 7, blz. 27-39, (Interscience Publishers, afdeling van John Wiley & Sons, 1965), waarnaar hierbij verwezen wordt voor nuttige polyaminen. Zulke verbindingen worden het gemakkelijkst bereid door reactie van een alkyleenchloride met ammoniak of
30 door reactie van ethyleenimine met een ringopenend reagens zoals ammoniak, enz. Deze reacties leiden tot de vorming van ingewikkelde mengsels van alkyleenpolyaminen, waaronder cyclische condensatieprodukten zoals piperazinen. De mengsels zijn vooral nuttig bij het bereiden van carbonzuur-derivaten
35 (B) die bij deze uitvinding nuttig zijn. Aan de andere kant kunnen veel behoorlijke produkten ook verkregen worden door zuivere alkyleenpolyaminen te gebruiken.

Andere nuttige typen mengsels van polyaminen zijn die

die ontstaan door het strippen van de hier bovengenoemde polyaminemengsels. In dit geval worden de lage moleculaire polyaminen en vluchtige verontreinigingen verwijderd, wat een residu achterlaat dat vaak "polyamine-bodemprodukt" genoemd wordt. In het algemeen kunnen zulke polyamine-bodemprodukten gekenmerkt worden doordat zij minder dan 2%, gewoonlijk minder dan 1 gew.% beneden 200°C kokend materiaal hebben. In het geval van ethyleenpolyamine-bodemprodukt, dat gemakkelijk verkrijgbaar is en heel nuttige gebleken is, vindt men er minder dan ongeveer 2 gew.% diethyleentriamine (DETA) of triethyleentetramine (TETA) in. Een representatief voorbeeld van zo'n ethyleenpolyamine-bodemprodukt is "E-100" van de Dow Chemical Company te Freeport, Texas, met 33,15 gew.% stikstof, bij 15,6°C een soortelijk gewicht van 1,0168 en bij 40°C een viscositeit van 121 centistoke. Bij gaschromatografie van zo'n monster bleek het 0,93% "lichte kop" (waarschijnlijk DETA), 0,72% TETA, 21,74% tetraethyleenpentamine en 76,61% pentaethyleenhexamine en hogere aminen te bevatten. In zulke alkyleenpolyamine-bodemprodukten zitten ook cyclische condensatieprodukten zoals piperazine en hogere analoga van diethyleentriamine, triethyleentetramine en dergelijke.

Deze alkyleenpolyamine-bodemprodukten kan men alleen met het acyleringsmiddel laten reageren, in welk geval het reagerende amine in wezen uit alkyleenpolyamine-bodemprodukten bestaat, maar ook kunnen ze samen met andere aminen en polyaminen, alkoholen of mengsels daarvan ingezet worden. In dat laatste geval is althans één der reageren aminen het alkyleenpolyamine-bodemprodukt.

Andere polyaminen (B-2) die men volgens deze uitvinding met acyleringsmiddel (B-1) kan laten reageren zijn bijvoorbeeld beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.219.666 en 4.234.435, en voor deze aminen, die met de genoemde acyleringsmiddelen omgezet kunnen worden, wordt uitdrukkelijk naar deze octrooischriften verwezen.

Hydroxyalkylalkyleenpolyaminen met één of meer hydroxyalkylsubstituenten aan de stikstofatomen zijn ook nuttig bij het bereiden van de derivaten van de bovengenoemde

8901329.

olefinische carbonzuren. Bevoorkeurde met hydroxyalkyl gesubstitueerde alkyleenpolyaminen zijn die waarin de hydroxyalkyl-groep een lagere hydroxyalkyl-groep is, d.i. één met minder dan 8 koolstofatomen. Voorbeelden van zulke met hydroxyalkyl gesubstitueerde polyaminen zijn N-(2-hydroxyethyl)ethyleendiamine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)ethyleendiamine 1-(2-hydroxyethyl)piperazine, met en hydroxypropyl gesubstitueerd diethyleentriamine, met twee hydroxypropyl gesubstitueerd tetraethyleenpentamine, N-(2-hydroxybutyl)-tetramethyleendiamine, enz. Hogere homologen, zoals verkregen door condensatie van de hier bovengenoemde hydroxyalkyleenpolyaminen (via de amino-groepen of de hydroxy-groepen) zijn als (a) eveneens nuttig. Condensatie door de amino-groepen leidt tot hogere aminen onder afsplitsing van ammoniak en condensatie door de hydroxy-groepen leidt onder afsplitsing van water tot produkten met etherbruggen.

De carbonzuur-derivaten (B) gemaakt uit de hierboven beschreven acyleringsmiddelen (B-1) en de aminen (B-2) zijn acylaminen, waaronder ammonium-zouten, amiden, imiden en imidazolinen, alsmede mengsels daarvan. Om de carbonzuurderivaten uit de acyleringsmiddelen en de aminen te bereiden worden één of meer acyleringsmiddelen en één of meer aminen verhit tot temperaturen tussen ongeveer 80°C en het ontledingspunt (dat al eerder gedefinieerd werd) maar normaliter bij temperaturen tussen ongeveer 100° en 300°C, mits 300°C niet boven het ontledingspunt ligt. Temperaturen van ongeveer 125°C tot 250°C worden normaliter gebruikt. Men laat zulke hoeveelheden acyleringsmiddel en aminen met elkaar reageren dat er per equivalent acyleringsmiddel een half equivalent tot minder dan één equivalent amine ingezet wordt.

Omdat de acyleringsmiddelen (B-1) op dezelfde wijze met de aminen (B-2) kan laten reageren als de hogere moleculaire acyleringsmiddelen van de stand der techniek met aminen wordt uitdrukkelijk naar de Amerikaanse octrooschriften 3.172.892, 3.219.666, 3.272.746 en 4.234.435 verwezen voor de procedures die toepasbaar zijn op het laten reageren van acyleringsmiddelen met aminen. Bij het toepas-

sen van wat er in deze octrooischriften over acyleringsmid-
delen staat kan men de hogere moleculaire carboxyleringsmid-
delen die in deze octrooischriften genoemd zijn vervangen
door gelijkwaardige hoeveelheden succinyleringsmiddelen (B-
1) volgens deze uitvinding. Dat wil zeggen, als er in deze
octrooischriften één equivalent hoger moleculair carboxyle-
ringsmiddel gebruikt wordt kan nu ook één equivalent acyle-
ringsmiddel volgens deze uitvinding ingezet worden.

Om carboxyl-derivaat met de viscositeitindex verbe-
terend vermogen te bereiden is het in het algemeen nodig
gebleken het acyleringsmiddel met polyfunktionele reagentia
te laten reageren. Bijvoorbeeld hebben polyaminen met twee
of meer primaire en/of secundaire amino-groepen de voorkeur.
Het is natuurlijk duidelijk dat al het met het acylerings-
middel ingezette amine polyfunktioneel is. Zo kunnen combi-
naties van mono- en polyfunktionele aminen gebruikt worden.

De verhouding tussen de hoeveelheid acyleringsmiddel
(B-1) en amine (B-2) voor het bereiden van de carbonzuur-
derivaten (B) die men volgens deze uitvinding in smeermid-
del-preparaten gebruikt is een belangrijk aspect van de car-
bonzuur-derivaten (B). Het is van wezenlijk belang dat men
het acyleringsmiddel (B-1) met minder dan één equivalent
amine (B-2) laat reageren. Gevonden is dat het in smeerolie-
preparaten van deze uitvinding opnemen van carbonzuur-
derivaten die met zo'n verhouding bereid zijn tot betere
viscositeitsindex-eigenschappen leidt, vergeleken met meer
olie-preparaten die carbonzuur-derivaten bevatten verkregen
door reactie van hetzelfde acyleringsmiddel met één of meer
equivalenten amine.

In dit verband lette men op figuur 1 dat een grafiek
is dat in een SAE 5W-30-formulering het verband geeft tussen
het gehalte aan polymere viscositeitsverbeteraar aan twee
dispergerende produkten die in verhouding tussen acylerings-
middel en stikstof verschillen. De viscositeit van het meng-
sel was, voor alle gehalten aan dispersiemiddel, 10,2 cSt
bij 100°C, en met 4% dispersiemiddel wat de viscositeit bij
-25°C 3300 cP. De getrokken lijn geeft het verband aan
tussen de hoeveelheid polymere viscositeitsverbeteraar die

8901329.

bij verschillende concentraties aan dispersiemiddel volgens de stand der techniek nodig is. De streepjeslijn geeft de hoeveelheid viscositeitsverbeteraar aan die bij verschillende concentraties aan disperseermiddel volgens de uitvinding
5 (bestanddeel (B) op chemische basis) nodig is. Het dispersiemiddel volgens de stand der techniek was verkregen door één equivalent polyamine te laten reageren met één equivalent succinyleringsmiddel met de eigenschappen van de volgens deze uitvinding te gebruiken acyleringsmiddelen. Het
10 dispersiemiddel volgens de uitvinding was bereid door 0,833 equivalent van hetzelfde polyamine met één equivalent van hetzelfde acyleringsmiddel te laten reageren. Zoals men uit de grafiek kan zien vereisen oliën met het dispersiemiddel volgens deze uitvinding mindere polymere viscositeitsverbeteraar om een bepaalde viscositeit te handhaven dan het dispersiemiddel volgens de stand der techniek, en de verbetering is groter naarmate het gehalte aan dispersiemiddel hoger is, bij met meer dan 2% dispersiemiddel.

Bij een uitvoeringsvorm laat men één equivalent acyleringsmiddel reageren met ongeveer 0,70 tot 0,95 equivalent amine. Bij andere uitvoeringsvormen ligt de ondergrens aan de hoeveelheid amine op 0,75 of zelfs 0,80 equivalent tot 0,90 of 0,95 equivalent per equivalent acyleringsmiddel toe. Dus kunnen er nauwere trajecten tussen de hoeveelheid acyleringsmiddel (B-1) en amine (B-2) zijn. Het schijnt dat
25 althans in sommige situaties, met ongeveer 0,75 equivalent amine of minder, de effectiviteit van de carbonzuur-derivaten als dispersiemiddelen omlaag gaat. Bij een uitvoeringsvorm zijn de verhoudingen tussen acyleringsmiddel en amine zodanig dat het carbonzuur-derivaat bij voorkeur geen vrije
30 carboxyl-groepen heeft.

De hoeveelheid amine (B-2) die men binnen deze trajecten met het acyleringsmiddel (B-1) laat regeren is ook afhankelijk van aantal en aard der aanwezige stikstofatomen.
35 Bijvoorbeeld is van een polyamine dat één of meer groepen $-NH_2$ heeft minder nodig voor reactie met een gegeven acyleringsmiddel dan van een polyamine met hetzelfde aantal stikstofatomen en minder of geen groepen $-NH_2$ een groep $-NH_2$ kan

8901329.

met twee -COOH-groepen tot een imide reageren. Als er alleen secundaire stikstofatomen in het amine zitten kan iedere >NH-groep alleen met één -COOH-groep reageren. De hoeveelheid polyamine die men binnen de bovengenoemde trajecten met het acyleringsmiddel wil laten reageren tot de carbonzuur-derivaten volgens deze uitvinding kan gemakkelijk vastgesteld worden aan de hand van het aantal en de types stikstofatomen in het polyamine (d.i. -NH₂, >NH en >NH-).

10 Naast de verhouding tussen acyleringsmiddel en amine met het maken van de carbonzuur-derivaten (B) zijn het Mn en het Mw/Mn van het polyalkyeen en de aanwezigheid van tenminste 1,3 succinyl-groep per equivalent gewicht aan substituenten in het acyleringsmiddel ook wezenlijke kenmerken van die carbonzuur-derivaten. Indien al deze aspecten in de carbonzuur-derivaten (B) optreden vertonen de smeerolie-preparaten volgens deze uitvinding nieuwe en verbeterde eigenschappen en worden de smeerolie-preparaten gekenmerkt door een beter gedrag in verbrandingsmotoren.

20 De verhouding tussen succinyl-groepen en substituenten in het acyleringsmiddel kan gemakkelijk bepaald worden uit het verwekingsgetal van het omgezette mengsel met correctie voor de hoeveelheid niet omgezet polyalkeen in het reactiemengsel (in het algemeen in de hierna komende voorbeelden aangeduid als filtraat "of" residu). Verzepingsgetallen worden bepaald volgens ASTM D-94. De formule voor het berekenen van de verhouding uit het verzepingsgetal is de volgende:

30
$$\text{Verhouding} = \frac{\text{Mn (gecorr. VZ)}}{112.200 - 98 \text{ (gecorr. VZ)}}$$

Het gecorrigeerde verzepingsgetal verkrijgt men door het verzepingsgetal te delen door het percentage polyalkeen dat gereageerd heeft. Als bijvoorbeeld 10% van het polyalkeen niet reageerde en het verzepingsgetal van het filtraat of residu 95 is is het gecorrigeerde verzepingsgetal 95 gedeeld door 0,90, d.i. 105,5.

8901329.

De bereiding van de acyleringsmiddelen en de carbon-
zuur-derivaten (B) wordt in de volgende voorbeelden toege-
licht. Deze voorbeelden geven de voorkeur de uitvoeringsvor-
men voor het verkrijgen van de gewenste acyleringsmiddelen
5 en carbonzuur-derivaten, in de voorbeelden soms aangeduid
als "residu" of "filtraat" zonder specifieke aanduiding van
andere aanwezige stoffen of hoeveel daarvan aanwezig is. In
de volgende voorbeelden hebben, net als in de beschrijving
en de conclusies, alle percentages en delen betrekking op
10 gewichten, tenzij anders aangegeven.

Acyleringsmiddelen

Voorbeeld 1

Een mengsel van 510 delen (0,28 mol) polyisobuteen
15 (Mn=1845, Mw =5325) en 59 delen (0,59 mol) maleïnezuuranhy-
dride werd op 110°C verhit. Na 7 uur verhitten op 190°C wer-
den onder het vloeistofoppervlak 43 delen (0,6 mol) chloor-
gas ingeleid. Bij 190-192°C werden over 3,5 uur nog 11 delen
(0,16 mol) chloor toegevoegd. Het reactiemengsel werd
20 gestript door er 10 uur bij 190-193°C stikstof door te bla-
zen. Het residu was het gewenste met polyisobuteen gesubsti-
tueerde succinyleringsmiddel met bij verzeping en equiva-
lent gericht van 87, bepaald volgens ASTM D-94.

Voorbeeld 2

25 Een mengsel van 1000 delen (0,495 mol) polyisobuteen
(Mn=2020, Mw =6049) en 115 delen (1,17 mol) maleïnezuuranhy-
dride werd tot 110°C verhit. Dit mengsel werd 6 uur op 184°C
gehouden terwijl onder het vloeistofoppervlak 85 delen (1,2
mol) chloorgas ingeleid werden. Bij 184-189°C werden over 4
30 uur nog 59 delen (0,83 mol) chloor toegevoegd. Het reactie-
mengsel werd gestript door er 26 uur bij 186-189°C stikstof
door te blazen. Het residu was het gewenste met polyisobu-
teen gesubstitueerde succinuleringsmiddel met bij verzeping
een equivalent gewicht van 87, bepaald volgens ASTM D-94.

Voorbeeld 3

35 Een mengsel van 3251 delen polyisobuteenchloride,
bereid door 251 delen chloorgas in 4 uur en 40 minuten bij
80°C aan 3000 delen polyisobuteen (Mn=1696, Mw =6594) toe te

8901329.

voegen, en 345 delen maleinezuuranhydride werd een half uur op 200°C verhit. Het mengsel werd 6 uur en 20 minuten op 200-224°C gehouden, bij 210°C onder vacuüm gestript en gefiltreert. Het filtraat was het gewenste met polybuteen gesubstitueerde succinyleringsmiddel met een verzepings equivalentgewicht volgens ASTM D-94 van 94.

Voorbeeld 4

Een mengsel van 3000 delen (1,63 mol) polyisobuteen (Mn=1845, Mw =5325) en 344 delen (3,51 mol) maleinezuuranhydride werd tot 140°C verhit. Dit mengsel werd 5,5 uur op 201°C gehouden terwijl 312 delen (4,39 mol) chloorgas onder het oppervlak ingeleid werden. Het reaktiemengsel werd 2 uur op 201-236°C gehouden terwijl er stikstof door geblazen werd en daarna onder vacuüm bij 203°C gestript. Het reaktiemengsel werd gefiltreerd, en het filtraat was het gewenste met polyisobuteen gesubstitueerde succinyleringsmiddel met een verzepings equivalentgewicht van 92, bepaald volgens ASTM D-94.

Voorbeeld 5

Een mengsel van 3000 delen (1,49 mol) polyisobuteen (Mn=2020, Mw =6049) en 364 delen (3,71 mol) maleinezuuranhydride werd 8 uur op 220°C gehouden. Het reaktiemengsel werd tot 170°C afgekoeld en bij 170-190°C werden over 8 uur 105 delen (1,48 mol) chloorgas onder het vloeistofoppervlak toe-gevoegd. Het reaktiemengsel werd 2 uur onder doorblazen met stikstof op 190°C gehouden en daarna onder vacuüm bij 190°C gestript. Het reaktiemengsel werd gefiltreert en het filtraat was het gewenste met polyisobuteen gesubstitueerde succinyleringsmiddel.

Voorbeeld 6

Een mengsel van 800 delen polyisobuteen binnen het kader van de conclusies van deze uitvinding en met een Mn van ongeveer 2000, 646 delen minerale olie en 87 delen maleinezuuranhydride werd 2,3 uur op 179°C verhit. Bij 176-180°C werden over 19 uur onder het vloeistofoppervlak 100 delen chloorgas toegevoegd. Het reaktiemengsel werd gestript door er een half uur bij 180°C stikstof door te blazen. Het residu was een olie-oplossing van het gewenste met polyiso-

buteen gesubstitueerde succinyleringsmiddel.

Voorbeeld 7

De werkwijze van voorbeeld 1 werd herhaald, behalve dat het polyisobuteen ($M_n=1845$, $M_w=5325$) vervangen werd
5 door een equimolaire hoeveelheid polyisobuteen ($M_n=1457$, $M_w=5808$).

Voorbeeld 8

De werkwijze van voorbeeld 1 werd herhaald, behalve dat het polyisobuteen met $M_n=1845$, $M_w=5325$ vervangen werd
10 door een equimolaire hoeveelheid polyisobuteen met $M_n=2510$, $M_w=5793$.

Voorbeeld 9

De werkwijze van voorbeeld 1 werd herhaald, behalve dat het polyisobuteen met $M_n=1845$, $M_w=5325$ vervangen werd
15 door een equimolaire hoeveelheid polyisobuteen met $M_n=3220$ en $M_w=5660$.

Carbonzuur-derivaten (B):

Voorbeeld B-1

20 Een mengsel werd aangemaakt door 8,16 delen (0,20 equivalent) commercieel mengsel van ethyleenpolyaminen met 3 tot 10 stikstofatomen per molecuul bij 138°C te mengen met 113 delen aardolie en 161 delen (0,25 equivalent) volgens voorbeeld 1 verkregen gesubstitueerd succinyleringsmiddel.
25 Het reaktiemengsel werd 2 uur op 150°C verhit en toen door uitblazen door stikstof gestript. Het reaktiemengsel werd gefiltreert, en het filtraat was een olie-oplossing van het gewenste produkt.

Voorbeeld B-2

30 Een mengsel werd aangemaakt door 45,6 delen (1,10 equivalent) commercieel mengsel van ethyleenpolyaminen met 3 tot 10 stikstofatomen per molecuul bij $140-145^\circ\text{C}$ te mengen met 1067 delen minerale olie en 893 delen (1,38 equivalent) volgens voorbeeld 2 bereid succinyleringsmiddel. Het reaktiemengsel werd 3 uur op 155°C verhit en door uitblazen met
35 stikstof gestript. Het reaktiemengsel werd gefiltreerd en het filtraat was een olie-oplossing van het gewenste produkt.

8901329

Voorbeeld B-3

Een mengsel werd aangemaakt door aan 18,2 delen (0,433 equivalent) commercieel mengsel van ethyleenpolyaminen met 3 tot 10 stikstofatomen per molecuul bij 140°C 392 delen minerale olie en 348 delen (0,52 equivalent) volgens voorbeeld 2 bereid gesubstitueerd succinyleringsmiddel toe te voegen. Het reaktiemengsel werd 1,8 uur op 150°C verhit en door uitblazen met stikstof gestript. Het reaktiemengsel werd gefiltreerd en het filtraat was een olie-oplossing (55% olie) van het gewenste produkt.

Voorbeelden B-4 tot en met B-17 werden bereid volgens de algemene in voorbeeld B-1 aangegeven wijze.

15	Voorbeeld nummer	Ingezet	Equivalenten-	Hoeveelheid verduunnings-
			verhouding acyleringsmid- del tot amine	
	B-4	Pentaethyleen- hexamine	4:3	40%
20	B-5	Tris(2-amino- ethyl)amine	5:4	50%
	B-6	Iminobis-(pro- pylamine)	8:7	40%
	B-7	Hexamethyleen- diamine	4:3	40%
25	B-8	1-(2-Aminoethyl- 2-methyl-imida- zoline	5:4	40%
	B-9	N-(aminopropyl)- pyrrolidon	8,7	40%
30	B-10	N,N-dimethyl-1,3- diaminopropaan	5:4	40%
	B-11	Ethyleendiamine	4:3	40%
	B-12	1,3-diamine- propaan	4:3	40%
35	B-13	2-Pyrrolidinon	5:4	20%
	B-14	Ureum	5:4	50%
	B-15	Diethyleentri-	5:4	50%

8901329.

	amine		
B-16	Triethyleen- amine	4:3	50%
B-17	Ethanolamine	4:3	45%

5

- a Een handelsmengsel van ethyleenpolyaminen waarvan de empirische formule overeenkomt met pentaethyleenhexamine.
- b Een handelsmengsel van ethyleenpolyaminen waarvan de empirische formule overeenkomt met diethyleentriamine.
- c Een handelsmengsel van ethyleenpolyaminen waarvan de empirische formule overeenkomt met diethyleentetramine.

15

Voorbeeld B-18

In een kolf van geeigende grootte, voorzien van roerder, stikstofinlaatbuis, druppeltrechter en terugvloeikoeler met watervang volgens Dean en Stark, bracht men een mengsel van 2483 delen (4,2 equivalenten) van het in voorbeeld 3 beschreven acyleringsmiddel en 1104 delen olie. Dit mengsel werd tot 210°C verhit terwijl langzaam stikstof door het mengsel geborrgeld werd. Bij die temperatuur werden langzaam over een uur 134 delen (3,14 equivalent) ethyleenpolyaminebodempoduct toegevoegd. De temperatuur werd ongeveer 3 uur op 210°C gehouden en toen werden 3688 delen olie toegevoegd zodat de temperatuur naar 125°C daalde. Na 17,5 uur aanhouden op 138°C werd het mengsel door diatomeënaarde gefiltreerd, wat een 65% oplossing in olie van het gewenste geacyleerde amine gaf.

30

Voorbeeld B-19

Een mengsel van 3660 delen (6 equivalenten) volgens voorbeeld 1 bereid succinyleringsmiddel aan 4664 delen verdunningsolie werd bij ongeveer 110°C aangemaakt, waarna stikstof door het mengsel geblazen werd. Aan dit mengsel werden over een uur 210 delen (5,25 equivalenten) van een mengsel van ethyleenpolyaminen uit de handel met 3 tot 10 stikstofatomen per molecuul toegevoegd en het mengsel werd nog een 0,5 uur op 110°C gehouden. Na 6 uur verhitten op

8901329.

155°C onder verwijdering van water werd filtreerhulpstof toegevoegd en het mengsel bij ongeveer 150°C gefiltreerd. Het filtraat was een oplossing van het gewenste produkt in olie.

Voorbeeld B-20

5 De algemene werkwijze van voorbeeld B-19 werd herhaald, behalve dat men nu 0,8 equivalent volgens voorbeeld 1 bereid gesubstitueerd succinyleringsmiddel liet reageren met 0,67 equivalent ethyleenpolyamine uit de handel. Het op deze wijze verkregen produkt was een 55% oplossing in olie.

10 Voorbeeld B-21

De algemene werkwijze van voorbeeld B-19 werd herhaald, behalve dat het in dit voorbeeld gebruikte polyamine één equivalent was van een alkyleenpolyamine-mengsel dat voor 80% uit ethyleenpolyamine-bodemprodukt van Union Carbide en voor 20% uit een mengsel van ethyleenpolyaminen uit de
15 handel met de empirische formule van diethyleentriamine bestond. Dit polyamine-mengsel werd gekenmerkt door een equivalentgewicht van ongeveer 43,3.

Voorbeeld B-22

20 De algemene werkwijze van voorbeeld B-20 werd herhaald behalve dat het in dit voorbeeld gebruikte polyamine een mengsel was van 80 gew.delen ethyleenpolyamine-bodemprodukt van de firma Dow en 20 gew.delen diethyleentriamine. Dit mengsel van aminen had een equivalentgewicht van
25 ongeveer 41,3.

Voorbeeld B-23

Een mengsel van 444 delen (0,7 equivalent) volgens voorbeeld 1 bereid gesubstitueerd succinyleringsmiddel en 563 delen minerale olie werd op 140°C verhit waarna over een
30 uur 22,2 delen ethyleenpolyamine-mengsel toegevoegd werden waarvan de empirische formule overeenkwam met die van diethyleentetramine (0,58 equivalent); de temperatuur bleef op 140°C. Door dit mengsel werd stikstof geblazen terwijl het op 150°C gebracht en 4 uur op die temperatuur gehouden werd,
35 onder verwijdering van water. Het mengsel werd toen bij ongeveer 135°C door filtreerhulpstof gefiltreerd en het filtraat was een oplossing van het gewenste produkt met ongeveer 55% minerale olie.

8901329.

Voorbeeld B-24

Een mengsel van 422 delen (0,7 equivalent) van een overeenkomstig voorbeeld 1 bereid gesubstitueerd succinyle-ringsmiddel aan 188 delen minerale olie werd tot 210°C ver-
5 hit waarna over een uur 22,1 delen (0,53 equivalent) ethy-leenpolyamine-bodemprodukt van Dow onder doorblazen van stikstof toegevoegd werd. De temperatuur werd toen tot 210-216°C opgevoerd en daar 3 uur opgehouden. Nu werden 625 delen minerale olie toegevoegd en het mengsel werd 17 uur op
10 135°C gehouden, waarna het gefiltreerd werd; het filtraat was een oplossing van het gewenste produkt met 65% olie.

Voorbeeld B-25

De algemene werkwijze van voorbeeld B-24 werd herhaald, behalve dat het in dit voorbeeld gebruikte polyamine
15 een mengsel van ethyleenpolyaminen uit de handel met ongeveer 3 tot 10 stikstofatomen per molecuul was (equivalentgewicht 42).

Voorbeeld B-26

Een mengsel van 414 delen (0,71 equivalent) overeenkomstig voorbeeld 1 bereid gesubstitueerd succinyle-ringsmiddel aan 183 delen minerale olie werd tot 210°C verhit, waarna 20,5 delen (0,49 equivalent) ethyleenpolyamine-mengsel uit de handel met 3 tot 10 stikstofatomen per molecuul over ongeveer één uur toegevoegd werd, waarbij de
25 temperatuur van 210 naar 217°C opgevoerd werd. Het reactiemengsel werd daar 3 uur onder doorblazen van stikstof opgehouden en 612 delen minerale olie werden toegevoegd. Het mengsel werd nog een uur op 145-135°C gehouden en 17 uur op 135°C. Het mengsel werd heet gefiltreerd en het filtraat was
30 een oplossing van het gewenste produkt (met 65% olie).

Voorbeeld B-27

Een mengsel van 414 delen (0,71 equivalent) overeenkomstig voorbeeld 1 bereid gesubstitueerd succinyle-ringsmiddel aan 184 delen minerale olie werd tot ongeveer 80°C opgewarmd waarna 22,4 delen (0,534 equivalent) melamine toegevoegd werden. Het mengsel werd in ongeveer 2 uur op 160°C gebracht en daar 5 uur opgehouden. Na afkoelen over nacht werd het mengsel over 2,5 uur op 170°C gebracht en in 1,5

uur op 215°C. Het mengsel werd ongeveer 4 uur op ongeveer 215°C en 6 uur op ongeveer 220°C gehouden. Na afkoelen over nacht werd het reactiemengsel bij 150°C door een filtreerhulpstof gefiltreerd. Het filtraat was een oplossing van het
5 gewenste produkt (met 30% minerale olie).

Voorbeeld B-28

Een mengsel van 414 delen (0,71 equivalent) overeenkomstig voorbeeld 1 bereid gesubstitueerd acyleringsmiddel en 184 delen minerale olie werd tot 210°C verhit waarna
10 over een 0,5 uur 21 delen (0,53 equivalent) ethyleenpolyamine-mengsel uit de handel met een empirische formule als van tetraethyleenpentamine toegevoegd werd, waarbij de temperatuur op 210-217°C gehandhaafd werd. Toen alles toegevoegd was werd het mengsel 3 uur onder doorblazen van stikstof op 217°C gehouden. Er werden 613 delen minerale olie
15 toegevoegd en het mengsel werd 17 uur op ongeveer 135°C gehouden en dan gefiltreerd. Het filtraat was een oplossing van het gewenste produkt (met 65% minerale olie).

Voorbeeld B-29

20 Een mengsel van 414 delen (0,71 equivalent) overeenkomstig voorbeeld 1 bereid gesubstitueerd acyleringsmiddel en 183 delen minerale olie werd op 210°C gebracht waarna over een uur onder doorblazen van stikstof 18,3 delen (0,44 equivalent) ethyleenamine-bodemprodukt van Dow toegevoegd
25 werd. Het mengsel werd in ongeveer 15 minuten op 217°C gebracht en daar 3 uur opgehouden. Er werden nog 608 delen minerale olie toegevoegd en het mengsel werd 17 uur op ongeveer 135°C gehouden. Het mengsel werd bij 135°C door een filtreerhulpstof gefiltreerd en het filtraat was een oplossing van het gewenste produkt (met 65% olie).
30

Voorbeeld B-30

De algemene werkwijze van voorbeeld B-29 werd herhaald, behalve dat het ethyleenamine-bodemprodukt vervangen werd door een overeenkomstige hoeveelheid ethyleenpolyaminen
35 uit de handel met 3 tot 10 stikstofatomen per molecuul.

Voorbeeld B-31

Een mengsel van 422 delen overeenkomstig voorbeeld 1 bereid gesubstitueerd acyleringsmiddel en 190 delen minerale

8901329.

olie werd tot 210°C verhit waarna over een uur onder doorblazen van stikstof 26,75 delen (0,636 equivalent) ethyleenamine-bodemprodukt van Dow toegevoegd werd. Toen al het ethyleenamine toegevoegd was werd het mengsel nog 4 uur op 210-215°C gehouden en werden onder roeren 632 delen minerale olie toegevoegd. Dit mengsel werd 17 uur op 135°C gehouden en door een filtreerhulpstof gefiltreerd. Het filtraat was een oplossing van het gewenste produkt (met 65% olie).

Voorbeeld B-32

10 Een mengsel van 468 delen (0,8 equivalent) van een overeenkomstig voorbeeld 1 bereid gesubstitueerd succinyle-ringsmiddelen 908,1 delen minerale olie werd tot 142°C verhit waarna over 1,5-2 uur 28,63 delen (0,7 equivalent) ethyleenamine-bodemprodukt van Dow toegevoegd werd. Het mengsel 15 werd nog 4 uur bij ongeveer 240°C verhit en gefiltreerd. Het filtraat was een oplossing van het gewenste produkt (met 65% olie).

Voorbeeld B-33

Een mengsel van 2653 delen overeenkomstig voorbeeld 1 20 bereid gesubstitueerd acyleringsmiddel en 1186 delen minerale olie werd tot 210°C verhit waarna over 1,5 uur 154 delen ethyleenamine-bodemprodukt van Dow toegevoegd werden waarbij de temperatuur tussen 210° en 215°C gehandhaafd werd. Het mengsel werd nog ongeveer 6 uur op 215-220°C gehou- 25 den. Nu werden bij 210°C nog 3953 delen minerale olie toegevoegd en het mengsel werd 17 uur onder doorblazen van stikstof bij 135-128°C geroerd. Het mengsel werd heet door een filtreerhulpstof gefiltreerd en het filtraat was een oplossing van het gewenste produkt (in 65% olie).

30 (C) Metaal di(koolwaterstof)dithiofosfaat

De oliepreparaten volgens deze uitvinding bevatten ook (C) tenminste één metaal-zout van een di(koolwaterstof)-dithiofosforzuur, waarvan het dithiofosforzuur (C-1) bereid was door fosforpentasulfide te laten reageren met een meng- 35 sel van alkoholen dat tenminste 10 mol% isopropanol en tenminste één primaire alifatische alkohol met 3 tot 13 koolstofatomen bevatte, en waarvan het metaal (C-2) een metaal uit groep II, aluminium, tin, ijzer, kobalt, lood,

8901329.

molybdeen, mangaan, nikkel of koper is.

In het algemeen zullen de oliepreparaten volgens deze uitvinding wisselende hoeveelheden van één of meer der hier bovengenoemde metaaldithiofosfaten bevatten, zo van
5 ongeveer 0,01 tot 2 gew.%, en meestal tussen 0,01 en 1 gew.%, betrokken op het totale preparaat. De metaaldithiofosfaten worden aan de smeeroliepreparaten volgens deze uitvinding toegevoegd om hun weerstand tegen slijtage en oxydatie te verbeteren. Het gebruik van de metaal-zouten van
10 fosfordithiozuren in de oliepreparaten volgens deze uitvinding leidt tot smeeroliepreparaten met betere eigenschappen, vooral in dieselmotoren, dan oliepreparaten die zulke metaal-zouten of andere metaal-zouten van dithiofosforzuren bevatten.

15 De fosfordithiozuren waarvan de bij deze uitvinding nuttige zouten afgeleid zijn worden verkregen door reactie van ongeveer 4 mol alcoholmengsel met 1 mol fosforpentasulfide en de reactie kan gebeuren bij een temperatuur tussen ongeveer 50° en 200°C. De reactie is gewoonlijk in 1 tot 10
20 uur afgelopen en bij de reactie komt waterstofsulfide vrij.

Het mengsel van alcoholen dat men bij de bereiding van de voor deze uitvinding nuttige dithiofosforzuren bereid bestaat uit een mengsel van isopropanol met tenminste één
25 primaire alifatische alcohol met 3 tot 13 koolstofatomen. In het bijzonder zal het alcohol-mengsel tenminste 10 mol% isopropanol en in het algemeen 20 tot 90 mol% isopropanol bevatten. Bij een bevoorkeurde uitvoeringsvorm heeft het mengsel 40 tot 60 mol% isopropanol en bestaat de rest uit één of meer primaire alifatische alcoholen.

30 Tot de primaire alcoholen die in dat alcohol-mengsel mogen zitten behoren n-butylalcohol, isobutylalcohol, n-amylalcohol, isoamylalcohol, n-hexylalcohol, 2-ethylhexanol, isooctylalcohol, nonylalcohol, decylalcohol, dodecylalcohol, tridecylalcohol, enz. De primaire alcoholen mogen
35 ook diverse substituenten zoals halogenen hebben. Voorbeelden met name van nuttige mengsels van alcoholen zijn bijvoorbeeld isopropanol/n-butanol, isopropanol/sec-butanol, isopropanol/2-ethylhexanol, isopropanol/isooctanol, isopro-

panol/decanol, isopropanol/dodecanol en isopropanol/tridecanol.

De samenstelling van het fosfordithiozuur dat men verkrijgt bij de reactie van een mengsel van alcoholen (bij
5 iPrOH en R_2OH) met fosforpentasulfide is in feite een statistisch mengsel van drie of meer fosfordithiozuren volgens de formules $iPrO-P(S)(SH)-OR_2$, $iPrO-P(S)(SH)-OiPr$ en $R_2O-P(S)(SH)-OR_2$. Bij deze uitvinding verdient het de voorkeur de hoeveelheden van de twee of meer alcoholen die men met
10 het P_2S_5 laat reageren zodanig te kiezen dat men een mengsel krijgt waarin het overwegende dithiofosforzuur het zuur (of de zuren) is dat/die één isopropyl-groep en één primaire alkyl-groep heeft/hebben. De verhoudingen tussen de hoeveelheden van de drie fosfordithiozuren in het statische meng-
15 sel is ten dele afhankelijk van de verhoudingen tussen de hoeveelheden alcoholen in het mengsel, van sterische effecten, enz.

De bereiding van het metaal-zout van het dithiofosforzuur kan gebeuren door reactie met het metaal of het
20 metaaloxys. Eenvoudig mengen en verhitten van deze twee reagentia is voldoende om de reactie te doen plaatsvinden en het ontstane produkt is zuiver genoeg voor het doel van deze uitvinding. Veelal gebeurt de vorming van het zout in aanwezigheid van een verdunningsmiddel zoals een alcohol,
25 water of een verdunningsolie. Neutrale zouten worden bereid door één equivalent metaaloxys of -hydroxyde te laten reageren met één equivalent zuur. Basische metaal-zouten worden bereid door een overmaat (meer dan één equivalent) metaaloxys of -hydroxyde aan één equivalent fosfordithio-
30 zuur toe te voegen.

Tot de metaal-zouten van de di(koolwaterstof)di-
thiofosforzuren (C) die bij deze uitvinding nuttig zijn behoren zouten van de metaal van groep II en van aluminium, lood, tin, molybdeen, mangaan, kobalt en nikkel. Zink en
35 koper zijn vooral nuttige metalen. Voorbeelden van metaalverbindingen die men met het zuur kan laten reageren zijn zilveroxys, zilverbicarbonaat, magnesiumoxys, magnesiumhydroxyde, magnesiumcarbonaat, magnesiummethylaats, calcium-

8901329.

oxyde, calciumhydroxyde, zinkoxyde, zinkhydroxyde, strontiumoxyde, strontiumhydroxyde, calciumoxyde, cadmiumcarbonaat, bariumoxyde, bariumhydroxyde, aluminiumoxyde, aluminiumpropylaat, ijzercarbonaat, koperhydroxyde, loodoxyde, 5 tinbutylaat, kobaltoxyde en nikkelhydroxyde.

In sommige gevallen zal het toevoegen van bepaalde bestanddelen zoals kleine hoeveelheden metaalacetaat of azijnzuur naast het metaal-reagens de reactie vergemakkelijken en tot een beter produkt leiden. Bijvoorbeeld bevordert de aanwezigheid van tot 5% zinkacetaat in combinatie met de vereiste hoeveelheid zinkoxyde de vorming van zinkfosfordithioaat. 10

De volgende voorbeelden lichten de bereiding van metaalzouten van dithiofosforzuren toe die bereid waren uit mengsels van alcoholen welke isopropanol en tenminste één primaire alcohol bevatten. 15

Voorbeeld C-1

Een fosfordithiozuur werd bereid door fijnverdeeld fosforpentasulfide te laten reageren met een alcohol-mengsel dat 11,53 mol (692 gew.delen) isopropanol en 7,69 mol (1000 20 gew.delen) isooctaal bevatte. Het op deze wijze verkregen fosfordithiozuur had een zuurgetal van 178-186 en het bevatte 10,0% fosfor en 21,0% zwavel. Dit fosfordithiozuur liet men toen reageren met een suspensie van zinkoxyde in 25 olie. De hoeveelheid zinkoxyde in deze suspensie was 1,10 maal de uit het zuurgetal berekende hoeveelheid fosfordithiozuur. De olieoplossing van het op deze wijze bereide zink-zout bevatte 12% olie, 8,6% fosfor, 18,5% zwavel en 9,5% zink.

30 Voorbeeld C-2

(a) Een fosfordithiozuur werd bereid door een mengsel van 1560 delen (12 mol) isooctanol en 180 delen (3 mol) isopropanol te laten reageren met 756 delen (3,4 mol) fosforpentasulfide. De reactie werd uitgevoerd door het alcohol- 35 mengsel op ongeveer 55°C te brengen en dan over 1,5 uur het fosforpentasulfide toe te voegen onder handhaven van de reactietemperatuur op 60-75°C. Toen alles toegevoegd was werd het reactiemengsel nog een uur onder roeren op 70-75°C

8901329.

verhit en daarna door een filtreerhulpstof gefiltreerd.

(b) In een reaktor met 278 delen minerale olie bracht men 282 delen (6,87 mol) zinkoxyde. Het onder (a) bereidde fosfordithiozuur (2305 delen, 6,28 mol) bracht men over 30
5 minuten bij de zinkoxyde-suspensie, met een tot 60°C oplopende exotherm. Het mengsel werd op 80°C verhit en daar 3 uur op gehouden. Na strippen bij 100°C en 6 mm kwik werd het mengsel tweemaal door filtreren op stof gefiltreerd en het filtraat was een oplossing van het gewenste zink-zout in
10 olie met 10% olie, 7,97% zink (berekend 7,40%) 7,21% fosfor (berekend 7,06%) en 15,64% zwavel (berekend 14,57%).

Voorbeeld C-3

(a) Een mengsel van 396 delen (6,6 mol) isopropanol en 1287 delen (9,9 mol) isooctanol werden in een reaktor
15 onder roeren op 59°C verwarmd. Onder uitspoelen met stikstof werden 833 delen (3,75 mol) fosforpentasulfide toegevoegd. Dit gebeurde over ongeveer 2 uur bij een reaktietemperatuur van 59-63°C. Het mengsel werd toen 1,45 uur op 45-63°C geroerd en gefiltreerd. Het filtraat was het gewenste fos-
20 fordithiozuur.

(b) In een reaktor bracht men 312 delen (7,7 equivalenten) zinkoxyde en 580 delen minerale olie. Onder roeren werden bij kamertemperatuur over ongeveer 1,26 uur 2287
delen (6,97 equivalenten) van het onder (a) bereidde zuur
25 toegevoegd, met een exotherm tot 54°C. Het mengsel werd op 87°C gebracht en 3 uur op 78-85°C gehouden. Het mengsel werd bij 100°C onder een vacuüm van 19 mm kwik gestript. Het residu werd door filtreerhulpstof gefiltreerd en het filtraat was een oplossing van het gewenste zink-zout in olie
30 met 7,86% zink, 7,76% fosfor en 14,8% zwavel.

Voorbeeld C-4

De algemene werkwijze van voorbeeld C-3 werd herhaald, behalve dat de molverhouding van isopropanol tot isooctanol nu 1:1 was. Het op deze wijze verkregen produkt was
35 een oplossing in 10% olie van het zinkfosfordithioaat dat 8,96% zink, 8,49% fosfor en 18,05% zwavel bevatte.

Voorbeeld C-5

89-01329.

Met de algemene werkwijze van voorbeeld C-3 werd een fosfordithiozuur bereid uit een alcohol-mengsel dat 520 delen (4 mol) isooctanol en 360 delen (6 mol) isopropanol bevatte en uit 504 delen (2,27 mol) fosforpentasulfide. Het
5 zink-zout werd bereid door een suspensie van 141,5 delen (3,44 mol) zinkoxyde in 116,3 delen minerale olie te laten reageren met 950,8 delen (3.20 mol) van het bovengenoemde fosfordithiozuur. Het aldus bereide produkt was een oplossing in 10% minerale olie van het gewenste zink-zout, dat
10 9,36% zink, 8,81% fosfor en 18,65% zwavel bevatte.

Voorbeeld C-6

(a) Een mengsel van 520 delen (4 mol) isooctanol en 559,8 delen (9,33 mol) isopropanol werd op 60°C verwarmd en toen werden er onder roeren 672,5 delen (3,03 mol) fosfor-
15 pentasulfide aan toegevoegd. Het mengsel werd een uur op 60-65°C gehouden en toen gefiltreerd. Het filtraat was het gewenste fosfordithiozuur.

(b) Een suspensie van 188,6 delen (4 mol) zinkoxyde in 144,2 delen minerale olie werd aangemaakt en bij onge-
20 veer 70°C werden er 1145 delen van het onder (a) bereide fosfordithiozuur aan toegevoegd. Nadat alles bij elkaar gebracht was werd het mengsel nog 3 uur op 80°C verhit. Het reaktiemengsel werd toen bij 110°C van water ontdaan. Het residu werd door filtreren op stof gefiltreerd en het fil-
25 traat was een oplossing in 10% minerale olie van het gewenste produkt, dat 9,99% zink, 19,55% zwavel en 9,33% fosfor bevatte.

Voorbeeld C-7

Met de algemene werkwijze van voorbeeld C-3 werd een
30 fosfordithiozuur bereid uit 260 delen (2 mol) isooctanol, 480 delen (8 mol) isopropanol en 504 delen (2,27 mol) fosforpentasulfide. Van dit fosfordithiozuur werden toen 1094 delen (3,84 mol) over 30 minuten toegevoegd aan een suspensie van 181 delen (4,41 mol) zinkoxyde in 135 delen
35 minerale olie. Het mengsel werd op 80°C gebracht en 3 uur op die temperatuur gehouden. Na strippen bij 100°C en 19 mm kwik werd het mengsel tweemaal door filtreren op stof gefiltreerd en het filtraat was een oplossing in 10% minera-

le olie van het zink-zout dat 10,0% zink, 9,04% fosfor en 19,2% zwavel bevatte.

Voorbeeld C-8

(a) Een mengsel van 259 delen (3,5 mol) en -butanol
5 en 90 delen (1,5 mol) isopropanol werd onder stikstof op
40°C verwarmd en toen werden er over een uur 244,2 delen
(1,1 mol) fosforpentasulfide aan toegevoegd, waarbij de
temperatuur van het mengsel tussen 55° en 75°C gehouden
werd. Nadat al het P_2S_5 toegevoegd was werd het mengsel nog
10 1,5 uur op die temperatuur gehouden en toen werd het afge-
koeld. Het reaktiemengsel werd door een filtreerhulpstof
gefiltreerd en het filtraat was het gewenste fosfordithio-
zuur.

(b) In een 1-liter kolf werden 67,7 delen (1,65 equi-
15 valent) zinkoxyde en 51 delen minerale olie gebracht en over
één uur werden 410,1 delen (1,5 equivalent) van het bij (a)
bereide fosfordithiozuur toegevoegd, waarbij de tempera-
tuur geleidelijk tot ongeveer 67°C steeg. Toen al het zuur
toegevoegd was werd het mengsel tot 74°C verwarmd en onge-
20 veer 2,75 uur op die temperatuur gehouden. Het mengsel werd
tot 50°C afgekoeld en vacuüm werd aangebracht terwijl de
temperatuur tot ongeveer 82°C opgevoerd werd. Het residu
werd gefiltreerd en het filtraat was het gewenste produkt,
te weten een helder gele vloeistof met 21,0% zwavel (bere-
25 kend 19,81%). 10.71% zink (berekend 10,05%) en 10,17% fosfor
(berekend 9,59%).

Voorbeeld C-9

(a) Een mengsel van 240 delen (4 mol) isopropanol en
444 delen (6 mol) n-butanol werd onder stikstof tot 50°C
30 verwarmd en toen werden er over 1,5 uur 504 delen (2,27 mol)
fosforpentasulfide aan toegevoegd. Er was een exotherm tot
ongeveer 68°C en het mengsel werd nog een uur op die tempe-
ratuur gehouden en toen door een filtreerhulpstof gefil-
treerd; het filtraat was het gewenste fosfordithiozuur.

35 (b) Aan een mengsel van 162 delen (4 equivalenten)
zinkoxyde en 113 delen minerale olie werden over 5 kwartier
917 delen (3,3 equivalenten) van het onder (a) bereide
fosfordithiozuur aan toegevoegd. Er was een exotherm tot

70°C. Toen al het zuur toegevoegd was werd het mengsel nog 3 uur op 80°C gehouden en bij 100°C en 35 mm kwik gestript. Het mengsel werd tweemaal door filtreerhulpstof gehaald en het filtraat was het gewenste produkt, te weten een heldere gele vloeistof met 10,71% zink (berekend 9,77%), 10,4% fosfor en 21,35% zwavel.

Voorbeeld C-10

(a) Een mengsel van 420 delen (7 mol) isopropanol en 518 delen (7 mol) n-butanol werd onder stikstof tot 60°C verwarmd. Over een uur werden er 647 delen (2,91 mol) fosforpentasulfide aan toegevoegd, waarbij de temperatuur op 65-77°C gehouden werd. Het mengsel werd nog 1 uur geroerd terwijl het afkoelde en toen door een filtreerhulpstof gefiltreerd; het filtraat was het gewenste fosfordithio-
15 zuur.

(b) Een mengsel van 113 delen (2,76 equivalenten) zinkoxyde en 82 delen minerale olie werd aangemaakt en over 20 minuten werden er 662 delen van het onder (a) bereidde fosfordithiozuur aan toegevoegd. De reactie was exotherm en de temperatuur bereikte 70°C. Het mengsel werd tot 90°C verhit en daar 3 uur op gehouden en toen bij 105°C en 20 mm kwik gestript. Het residu werd door een filtreerhulpstof gehaald en het filtraat was het gewenste produkt met 10,17% fosfor, 21,0% zwavel en 10,98% zink.

25 Voorbeeld C-11

Een mengsel van 61 delen (0,97 equivalent) koperoxyde en 38 delen minerale olie werd aangemaakt en over ongeveer 2 uur werden er 239 delen (0,88 equivalent) van het onder voorbeeld C-10 (a) bereidde fosfordithiozuur aan toe-
30 gevoegd. De reactie was licht exotherm en daarna werd nog 3 uur op 70°C geroerd. Het mengsel werd bij 105°C en 10 mm kwik gestript en toen gefiltreerd. Het filtraat was een donkergroene vloeistof met 17,3% koper.

Voorbeeld C-12

35 Een mengsel van 29,3 delen (1,1 equivalent) ferri-
oxyde en 33 delen minerale olie werd aangemaakt en over 2 uur werden er 273 delen (1,0 equivalent) van het onder voorbeeld C-10 (a) fosfordithiozuur aan toegevoegd. Er was

8901329.

tijdens het toevoegen een exotherm en daarna werd het mengsel nog 3,5 uur onder roeren op 70°C verhit. Het mengsel werd bij 105°C en 10 mm kwik gestript en door een filterhulpstof gefiltreerd. Het filtraat was een donkergroene vloeistof met 4,9% ijzer en 10% fosfor.

Voorbeeld C-13

Een mengsel van 239 delen (0,41 mol) van het produkt van voorbeeld C-10 (a), 11 delen (0,15 mol) calciumoxyde en 10 delen water werd tot ongeveer 80°C verhit en 6 uur op die temperatuur gehouden. Het produkt werd bij 105°C en 10 mm kwik gestript en door een filtreerhulpstof gefiltreerd. Het filtraat was een molasse-kleurige vloeistof met 2,19% calcium.

Voorbeeld C-14

(a) Een mengsel van 296 delen (4 mol) n-butanol, 240 delen (4 mol) isopropanol en 92 delen (2 mol) ethanol werd onder stikstof tot 40°C verwarmd en langzaam werden over 1,5 uur 5,4 delen (2,7 mol) fosforpentasulfide toegevoegd, waarbij de temperatuur op 65-70°C gehouden werd. Toen al het P₂S₅ toegevoegd was werd het mengsel nog 1,5 uur op die temperatuur gehouden. Na afkoelen tot 40°C werd het mengsel door een filtreerhulpstof gefiltreerd. Het filtraat was het gewenste fosfordithiozuur.

(b) Een mengsel van 112,7 delen (2,7 equivalenten) zinkoxyde en 79,1 delen minerale olie werd aangemaakt en over 2 uur werden er 632,3 delen (2,5 equivalenten) van het onder (a) bereidde fosfordithiozuur aan toegevoegd, waarbij de temperatuur op 65°C of lager gehouden werd. Daarna werd het mengsel nog 3 uur op 75°C verhit. Toen werd het bij 100°C en 15 mm kwik gestript en het residu werd door een filtreerhulpstof gehaald. Het filtraat was het gewenste produkt, een heldere gele vloeistof met 11,04% zink.

Aanvullende concrete voorbeelden van metaalfosfordithioaten die als bestanddeel (C) van de smeermiddelpreparaten volgens deze uitvinding nuttig zijn zijn in de volgende tabel genoemd:

Tabel I

8901329.

Bestanddeel C: Metaalfosfordithioaten

<u>Voorbeeld</u>	<u>Alcoholmengsel</u>	<u>Metaal</u>
C-15	(isopropyl + dodecyl) (1:1)m	Zn
C-16	(isopropyl + isooctyl) (1:1)m	Ba
5 C-17	(isopropyl + isooctyl) (40:60)	Cu
C-18	(isopropyl + isoamyl) (65:35)m	Zn

Naast de metaal-zouten van dithiofosforzuren afgeleid van mengsels alcoholen die isopropanol en één of meer
 10 primaire alcoholen bevatten kunnen de smeerolie-preparaten volgens deze uitvinding ook metaal-zouten van andere dithiofosforzuren bevatten. Deze aanvullende fosfordithiozuren worden bereid uit (a) één enkele alcohol die zowel primair als secundair kan zijn, (b) mengsels van primaire alcoholen,
 15 (c) mengsels van isopropanol en secundaire alcoholen, (d) mengsels van primaire alcoholen aan andere secundaire alcoholen dan isopropanol of (e) mengsels van secundaire alcoholen.

Aanvullende metaalfosfordithioaten die in combinatie met bestanddeel (C) in de smeermiddel-preparaten volgens
 20 deze uitvinding gebruikt kunnen worden kunnen in het algemeen voorgesteld worden door formule IX, waarin R_1 en R_2 koolwaterstof-groepen met 3 tot 10 koolstofatomen voorstellen, en een metaal uit groep I, een metaal uit groep II,
 25 aluminium, tin, ijzer, kobalt, lood, molybeën, mangaan, nikkel of koper is en een getal is gelijk aan de valentie van M. In het dithiofosfaat van formule IX kunnen de koolwaterstof-groepen R_1 en R_2 alkyl, cycloalkyl, arylalkyl en alkaryl zijn, of een daarop lijkende structuur die in hoofd-
 30 zaak koolwaterstof is. (Met dat laatste worden groepen zoals ether-, ester-, en nitro-groepen en halogeenatomen bedoeld die het koolwaterstof-karakter van de groep niet in belangrijke mate beïnvloeden). Bij een uitvoeringsvorm zit één van de koolwaterstof-groepen (R_1 of R_2) via een secundair kool-
 35 stofatoom aan de zuurstof, en bij een andere uitvoeringsvorm zitten bij de koolwaterstof-groepen (R_1 en R_2) via secundaire koolstofatomen aan de zuurstof.

Voorbeelden van alkyl-groepen zijn isopropyl, isobu-

tyl, n-butyl, sec-butyl, de diverse amyl-groepen, n-hexyl, methyl-2-pentyl, heptyl, 2-ethylhexyl, diisobutyl, isooctyl, nonyl, behenyl, decyl, dodecyl, tridecyl, enz. Voorbeelden van lager alkylfenyl-groepen zijn butylfenyl, amylfenyl, 5 heptylfenyl, enz. Cycloalkyl-groepen zijn eveneens nuttig, en daartoe behoren in de eerste plaats cyclohexyl en de met lager alkyl gesubstitueerde cyclohexyl-groepen.

Het metaal M van het metaaldithiofosfaat volgens formule IX is een metaal uit groep I, een metaal uit groep II 10 of aluminium, lood, tin, molybdeen, mangaan, kobalt of nikkel. Bij sommige uitvoeringsvormen zijn vooral zink en koper nuttige metalen.

De door formule IX voorgestelde metaal-zouten kunnen met dezelfde methode bereid worden als hierboven beschreven 15 voor de bereiding van metaal-zouten van bestanddeel (C). Natuurlijk zijn, net als hierboven aangegeven bij gebruik van mengsel van alcoholen, de verkregen zuren in feite statistische mengsels.

De volgende voorbeelden lichten de bereiding van door 20 formule IX voorgestelde zouten toe, die anders zijn dan de zouten van bestanddeel (C).

Voorbeeld P-1

Een fosfordithiozuur werd bereid door reactie van een mengsel van 6 mol 4-methylpentanol-2 en 4 mol isopropanol 25 met fosforpentasulfide. Dat fosfordithiozuur liet men toen reageren met een suspensie van zinkoxyde in olie. De hoeveelheid zinkoxyde in deze suspensie was ongeveer 1,08 maal de theoretische hoeveelheid nodig voor het volledig neutraliseren van het fosfordithiozuur. De op deze wijze 30 verkregen oplossing van zinkdithiofosfaat in 10% olie bevatte 9,5% fosfor, 20,0% zwavel en 10,5% zink.

Voorbeeld P.2

(a) Onder roeren en onder stikstof werd een mengsel van 185 delen (2,5 mol) n-butanol, 74 delen (1,0 mol) iso- 35 butanol en 90 delen (1,5 mol) isopropanol tot 60°C verwarmd en over ongeveer een uur werden er 231 delen (1,04 mol) fosforpentasulfide aan toegevoegd, waarbij de temperatuur op 58-65°C gehouden werd. Na nog 1,75 uur roeren, waarbij men

8901329.

tot kamertemperatuur liet afkoelen, en een nacht staan werd het reaktiemengsel door papier gefiltreerd en het filtraat was het gewenste fosfordithiozuur.

(b) Een mengsel van 64 delen minerale olie en 84
5 delen (2,05 equivalenten) zinkoxyde werd onder roeren aangemaakt en over een half uur werden er 525 delen (1,85 equivalenten) van het onder (a) gemaakte fosfordithiozuur aan toegevoegd, waarbij een exotherm tot 65°C optrad. Het mengsel werd tot 80°C verhit en daar 3 uur op gehouden.
10 Daarna werd bij 160°C en 8 mm kwik gestript en werd het residu door een filtreerhulpstof gefiltreerd; het filtraat was het gewenste produkt, een helder amberkleurige vloeistof.

Voorbeeld P-3

15 (a) Onder stikstof werd een mengsel van 111 delen (1,5 mol) n-butanol, 148 delen (2,0 mol) sec-butanol en 90 delen (1,5 mol) isopropanol tot ongeveer 63°C verhit. Over 1,3 uur werden 231 delen (1,04 mol) fosforpentasulfide aan toegevoegd, waarbij een exotherm tot 55-65°C optrad. Een
20 mengsel werd nog 1,75 uur geroerd terwijl men tot kamertemperatuur liet afkoelen. Na een nacht staan werd het mengsel door papier gefiltreerd en het filtraat was het gewenste fosfordithiozuur, een heldere, groengrijze vloeistof.

(b) Een mengsel van 80 delen (1,95 equivalenten)
25 zinkoxyde en 62 delen (1,77 equivalenten) minerale olie werd aangemaakt en over 25 minuten werden er 520 delen van het onder (a) bereidde fosfordithiozuur aan toegevoegd, met een exotherm tot 66°C. Het mengsel werd tot 80°C verwarmd, 5 uur op 80-88°C gehouden en toen bij 105°C en 9 mm kwik gestript.
30 Het residu werd door een filtreerhulpstof gefiltreerd en het filtraat was het gewenste produkt, een heldere, goudgroene vloeistof.

Aanvullende voorbeelden van metaalfosfordithioaten volgens formule IX vind men in de volgende tabel II.

Metaalfosfordithioaten volgens formule IX

	<u>Voorb.</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>M</u>	<u>n</u>
	P-4	n-nonyl	n-nonyl	Ba	2
	P-5	cyclohexyl	cyclohexyl	Zn	2
5	P-6	isobutyl	isobutyl	Zn	2
	P-7	hexyl	hexyl	Ca	2
	P-8	n-decyl	n-decyl	Zn	2
	P-9	4-methyl-2-pentyl	4-methyl-2-pentyl	Cu	2
10	P-10	(n-butyl + dodecyl (1:1)m		Zn	2
	P-11	(4-methyl-2-pentyl + sec butyl) (1:1)m		Zn	2
	P-12	isobutyl + isoamyl (65:35)m		Zn	2

Een andere klasse van fosfordithioaten die in aanmer-
 15 king komen voor toepassing in de smeermiddelpreparaten vol-
 gens deze uitvinding bestaat uit de adducten van de metaal-
 fosfordithioaten van bestanddeel (C) en die van formule IX
 aan een epoxyde. De bij het bereiden van zulke adducten
 nuttige metaalfosfordithioaten zijn voor het grootste deel
 20 zinkfosfordithioaten. De epoxyden kunnen alkyleenoxyden en
 arylalkyleenoxyden zijn. Voorbeelden van de arylalkyleen-
 oxyden zijn styreenoxyde, p-ethylstyreenoxyde, α -methylsty-
 reenoxyde, 3-(β -naftyl)-1,1,3-butyleenoxyde, m-dodecylsty-
 reenoxyde en p-chloorstyreenoxyde. Tot de alkyleenoxyden
 25 behoren in hoofdzaak de lagere alkyleenoxyden met 8 of
 minder koolstofatomen. Voorbeelden daarvan zijn ethyleen-
 oxyde, propyleenoxyde, butyleen-1,2-oxyde, trimethyleen-
 oxyde, tetramethyleenoxyde, butadienmonoepoxyde, hexyleen-
 1,2-oxyde en epichloorhydrien. Andere hier nuttige epoxyden
 30 zijn bijvoorbeeld butyl-9,10-epoxystearaat, geepoxydeerde
 sojaboonolie, geepoxydeerde houtolie en het geepoxydeerde
 copolymeer van styreen met butadien. Werkwijzen voor het
 bereiden van epoxyde-adducten zijn in de techniek bekend,
 zoals uit het Amerikaanse octrooischrift 3.390.082, waarnaar
 35 voor de bereiding van epoxyde-adducten van metaaldithiofos-
 faten hierbij verwezen wordt.

Het adduct kan verkregen worden door simpel mengen
 van het metaalfosfordithioaat met het epoxyde. De reactie is

8901329.

gewoonlijk exotherm en mag tussen ruime grenzen van 0°C tot 300°C verlopen. Omdat de reactie exotherm is wordt die, voor een behoorlijke controle van de reaktietemperatuur, het beste uitgevoerd door één reagens, gewoonlijk het epoxyde, in kleine beetjes aan het andere toe te voegen. De reactie kan in een oplosmiddel zoals benzeen, minerale olie, nafta of n-hexeen gebeuren.

De chemische structuur van het adduct is niet bekend. Wat deze uitvinding betreft zijn de adducten verkregen uit 0,25 tot 5 mol (en meestal 0,75 tot 0,5 mol) lage alkyleen-oxyde, vooral ethyleen-oxyde of propyleen-oxyde, per mol fosfordithioaat bijzonder nuttig gebleken en hebben daarom de voorkeur.

De bereiding van zulke adducten wordt nader toege- licht in de volgende voorbeelden.

Voorbeeld C-19

In een reaktor bracht men 2365 delen (3,33 mol) volgens voorbeeld C-2 bereid zinkdithiofosfaat en onder roeren bij kamertemperatuur werden 38,6 delen (0,67 mol) propyleen-oxyde toegevoegd, wat een exotherm van 24-31°C gaf. De temperatuur werd 3 uur op 80-90°C gehouden en toen werd bij 101°C en 7 mm kwik gestript. Het residu werd over filtreerhulpstof gefiltreerd en een filtraat was een oplossing in 11,8% olie van het gewenste zout, met 17,1% zwavel, 8,17% zink en 7,44% fosfor.

Voorbeeld P-13

Aan 394 delen zinkdioctylfosfordithioaat met 7% fosfor werden over 20 minuten bij 75-85°C 13 delen (0,5 mol per mol dithiofosfaat) propyleen-oxyde toegevoegd. Het mengsel werd één uur op 82-85°C verhit en toen gefiltreerd. In het filtraat (399 delen) vond men 6,7% fosfor, 7,4% zink en 4,1% zwavel.

Een andere klasse van dithiofosfaat-toeslagen (C) die voor de smeermiddel-preparaten volgens de uitvinding in aanmerking komen zijn de gemengde metaal-zouten van (a) tenminste een dithiofosforzuur volgens formule IX zoals hierboven omschreven en (b) tenminste één alifatisch of alicyclisch carbonzuur. Het carbonzuur kan een mono- of polycarbonzuur

8901329.

zijn, gewoonlijk met 1 tot 3 carboxy-groepen en bij voorkeur slechts 1. Het mag 2 tot 40 koolstofatomen hebben, bij voorkeur 2 tot 20 en met voordeel 5 tot 20 koolstofatomen. De bevoorkeurde carbonzuren zijn die volgens formule R_3COOH , waarin R_3 een alifatische of alicyclische groep zonder driedvoudige bindingen is. Tot de geschikte zuren behoren boterzuur, valeriaanzuur, capronzuur, octaanzuur, nonaanzuur, decaanzuur, dodecaanzuur, octadecaanzuur en eicosaanzuur, alsmede onverzadigde zuren zoals oliezuur, linolzuur en linoleenzuur alsmede het dimeer van linolzuur. Merendeels is R_3 een verzadigde alifatische groep en vooral een vertakte alkyl-groep zoals isopropyl of heptyl-3. Voorbeelden van polycarbonzuren zijn barnsteenzuur, alkyl- en alkenylbarnsteenzuren, adipinezuur, sebacinezuur en citroenzuur.

De gemengde metaal-zouten kunnen heel eenvoudig bereid worden door een metaal-zout van een fosfordithiozuur met een metaal-zout van een carbonzuur in de gewenste verhouding te mengen. De verhouding tussen de equivalenten dithiofosfaat en carboxylaat ligt tussen ongeveer 0,5:1 en 400:1. Bij voorkeur ligt die verhouding tussen 0,5:1 en 200:1. Met voordeel ligt die verhouding tussen 0,5:1 en 100:1, bij voorkeur tussen 0,5:1 en 50:1 en met nog meer voorkeur tussen 0,5:1 en 20:1. Verder kan die verhouding tussen 0,5:1 en 4,5:1 liggen, met voorkeur tussen ongeveer 2,5:1 en 4,25:1. Hier geldt als equivalent gewicht van het dithiofosforzuur zijn molecuulgewicht gedeeld door het aantal groepen -PSSH daarin, en dat van het carbonzuur zijn molecuulgewicht door het aantal carboxy-groepen daarin.

Een tweede en bevoorkeurde wijze van het bereiden van de bij deze uitvinding nuttige metaal-zouten is het aanmaken van een mengsel van de zuren in de gewenste verhouding en het laten reageren van dit mengsel met een geschikte metaalbase. Als die bereidingswijze gebruikt wordt is het vaak mogelijk een zout met een overmaat aan metaal te bereiden; zo kan men wel tot gemengde metaal-zouten met wel 2 equivalenten aan metaal en vooral tot 1,5 equivalent metaal per equivalent zuur komen. Hier geldt als het equivalentgewicht aan metaal zijn atoomgewicht gedeeld door zijn valentie.

Varianten van de hierboven beschreven werkwijzen kunnen ook gebruikt worden voor het bereiden van bij deze uitvinding nuttige gemengde metaal-zouten. Bijvoorbeeld kan een metaal-zout van één der twee zuren met een zuur van het
5 andere gemend worden, en kan men het dan verkregen mengsel met een aanvullende metaal-base laten reageren.

Geschikte metaal-basen voor de bereiding van de gemengde metaal-zouten zijn de eerder genoemde vrije metalen en hun oxyden, hydroxyden, alkoxyden en basische
10 zouten. Voorbeelden hiervan zijn NaOH, KOH, MgO, Ca(OH)₂, ZnO, PbO, NiO e.d.

De temperatuur waarbij de gemengde metaal-zouten bereid worden ligt in het algemeen tussen 30° en 150°C, bij voorkeur omstreeks 125°C. Als de gemengde zouten bereid worden door neutraliseren van een mengsel van zuren met een
15 metaal-base verdient het de voorkeur temperaturen boven 50°C en vooral boven 75°C toe te passen. Vaak is het voordelig de reactie in aanwezigheid van een in hoofdzaak inert, normaliter vloeibaar, organisch verdunningsmiddel zoals naphtha, benzeen, xyleen, minerale olie of iets dergelijks uit te
20 voeren. Als het verdunningsmiddel minerale olie is of fysiek of chemisch op minerale olie lijkt hoeft het vaak niet verwijderd te worden voordat men het gemengde metaal-zout als toeslag voor smeermiddelen of funktionele vloeistoffen
25 gebruikt.

De Amerikaanse octrooischriften 4.308.154 en 4.417.970 beschrijven werkwijzen voor het bereiden van deze gemengde metaal-zouten en noemen een aantal voorbeelden van zulke gemengde zouten. Naar die octrooischriften wordt hier-
30 bij verwezen.

De bereiding van de gemengde zouten wordt door de volgende voorbeelden toegelicht. Alle delen en percentages gelden voor gewichten.

Voorbeeld P-14

35 Een mengsel van 67 delen (1,63 equivalenten) zinkoxyde en 48 delen minerale olie werd bij kamertemperatuur geroerd terwijl over 10 minuten een mengsel van 401 delen (1 equivalent) di-(2-ethylhexyl)fosfordithiozuur en 36 delen

(0,25 equivalent) 2-ethylhexaanzuur toegevoegd werd. De temperatuur steeg daarbij tot 40°C. Toen alles toegevoegd was werd de temperatuur 3 uur op 80°C gehouden. Het mengsel werd bij 100°C onder vacuüm gestript, wat het gewenste gemengde
5 zout als 91% oplossing in minerale olie gaf.

Voorbeeld P-15

Op de wijze van voorbeeld P-14 werd een produkt bereid uit 383 delen (1,2 equivalenten) dialkylsulfidithio-
zuur met 65% isobutyl- en 35% amyl-groepen, 43 delen (0,3
10 equivalent) 2-ethylhexaanzuur, 71 delen (1,73 equivalenten) zinkoxyde en 47 delen minerale olie. Het aldus gemaakte gemengde zout, verkregen als 90% oplossing in minerale olie, bevatte 11,07% zink.

15 (D) Preparaten van carbonzuur-esters

De smeerolie-preparaten volgens deze uitvinding kunnen ook (D) tenminste één carbonzuur-ester bevatten, gevormd door reactie van (D-1) tenminste één gesubstitueerd succinyleringsmiddel met (D-2) tenminste één alcohol of fenol volgens de algemene formule $R_3(OH)_m$, waarin R_3 een één- of
20 meerwaardige organische groep is en een getal van 1 tot 10 is. De carbonzuur-esters (D) worden in de preparaten opgenomen om het dispergerend vermogen te verhogen en in sommige toepassingen kan de verhouding van carbonzuur-derivaat
25 (B) tot carbonzuur-ester (D) in de olie gevarieerd worden om de eigenschappen van het oliepreparaat wat de slijtage betreft te verbeteren.

In een uitvoeringsvorm leidt het gebruik van een carbonzuur-derivaat (B) in combinatie met een kleinere hoeveelheid carbonzuur-ester (D) (bijvoorbeeld in een gewichtsverhouding tussen 2:1 en 4:1) bij aanwezigheid van bepaalde metaaldithiofosfaten (C) volgens de uitvinding tot oliën met bijzonder wenselijke eigenschappen (wat slijtage, lakafzetting en slikvorming betreft). Zulke oliepreparaten zijn
35 vooral goed voor dieselmotoren.

De gesubstitueerde succinyleringsmiddelen (D-2) die men met de alcoholen of fenolen tot de carbonzuur-esters (D) laat reageren zijn identiek aan de acyleringsmiddelen (B-1)

gebruikt voor de bereiding van de eerder beschreven carbon-
zuur-derivaten (B), met één uitzondering. Het polyalkeen
waarvan het substituent afgeleid is wordt gekenmerkt door
een naar getal gemiddeld molecuulgewicht van tenminste 700.

- 5 Naar het getal gemiddelde molecuulgewichten van 700
tot 5000 hebben de voorkeur. Bij een uitvoeringsvorm zijn de
substituenten van het acyleringsmiddel afgeleid van polyal-
kenen die gekenmerkt worden door een M_n tussen 1300 en 5000
en een $M_w/\overline{M}_n$ tussen 1,5 en 4,5. De acyleringsmiddelen van
10 deze uitvoeringsvorm zijn wat bereiding betreft identiek aan
de eerder bij bestanddeel (B) beschreven preparaten. Zo kan
ieder in verband met de bereiding van bestanddeel (B)
beschreven acyleringsmiddel ook gebruikt worden bij de be-
reiding van als bestanddeel (D) nuttige carbonzuur-esters.
15 Als de acyleringsmiddelen gebruikt voor het bereiden van
carbonzuur-ester (D) dezelfde zijn als voor het bereiden van
bestanddeel (B) wordt de carbonzuur-ester (D) ook gekenmerkt
als een disperseermiddel met VI-eigenschappen. Ook iets van
bestanddeel (D) en deze bevoorkeurde vormen van bestanddeel
20 (D) geven de oliën volgens de uitvinding superieure bescher-
ming tegen slijtage. Maar andere gesubstitueerde succinyler-
ingsmiddelen kunnen ook gebruikt worden bij de bereiding
van carbonzuur-esters die nuttig zijn als bestanddeel (D)
van de preparaten volgens de uitvinding. Bijvoorbeeld zijn
25 gesubstitueerde succinyleringsmiddelen met een substituent
afgeleid van een polyalkeen met een naar getal gemiddeld
molecuulgewicht M_n tussen 800 en 1200 ook nuttig.

De carbonzuur-esters (D) zijn afgeleid van de hier-
boven genoemde succinyleringsmiddelen en van hydroxy-ver-
30 bindingen die alifatisch kunnen zijn, zoals één- en meer-
waardige alcoholen, en ook aromatisch zoals fenolen en
naftholen. Voorbeelden van de aromatische hydroxy-verbindin-
gen waarvan de esters afgeleid kunnen zijn zijn: fenol, β -
nafthol, α -nafthol, cresol, resorcinol, catechol, p,p'-di-
35 hydroxybifenyl, 2-chloorfenol, 2,45-dibutylfenol, enz.

De alcoholen (D-2) waarvan de esters afgeleid kunnen
zijn hebben tot 40 alifatische koolstofatomen. Het mogen
eenwaardige alcoholen zijn zoals methanol, ethanol, iso-

octanol, dodecanol, cyclohexanol, cyclopentanol, behenyl-
alkohol, hexatriacontanol, neopentylalkohol, isobutylalko-
hol, benzylalkohol, β -fenylethanol, 2-methylcyclohexanol, β -
chloorethanol, methoxyethanol, butoxyethanol, propoxyethoxy-
5 ethanol, monododecyl-ether van triethyleenglycol, monooleaat
en monostearaat van diethyleenglycol, sec-pentylalkohol,
tert-butylalkohol, 5-broomdodecanol, nitrooctadecanol en het
dioleaat van glycerol. Meerwaardige alcoholen hebben bij
voorkeur 2 tot 10 hydroxy-groepen. Voorbeelden hiervan zijn
10 ethyleenglycol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, tetra-
ethyleenglycol, dipropyleenglycol, tripropyleenglycol, dibu-
tyleenglycol, tributyleenglycol, en andere alkyleenglycolen
waarvan de alkyleen-groep 2 tot 8 koolstofatomen heeft. An-
dere nuttige meerwaardige alkholen zijn glycerol, mono-
15 oleaat van glycerol, monostearaat van glycerol, monomethyl-
ether van glycerol, pentaerythritol, 9,10-dihydroxystearine-
zuur, 1,2-butaandiol, 2,3-hexaandiol, 2,4-hexaandiol, pina-
col, erythritol, arabitol, sorbitol, mannitol, 1,2-cyclo-
hexaandiol en xylyleenglycol.

20 Een bijzonder bevoorkeurde klasse van meerwaardige
alcoholen vormen die met tenminste drie hydroxy-groepen,
waarvan sommige met en monocarbonzuur met 8 tot 30 kool-
stofatomen zoals octaanzuur, oliezuur, stearinezuur, li-
nolzuur, dodecaanzuur of talloliezuur veresterd zijn. Voor-
25 beelden van zulke gedeeltelijk veresterde meerwaardige al-
koholen zijn uit monooleaat van sorbitol, het distearaat van
sorbitol, het monooleaat van glycerol, het monostearaat van
glycerol en het didodecanoaat van erythritol.

De esters (D) kunnen ook afgeleid zijn van onverza-
30 digde alcoholen, zoals allylalkohol, cinnamylalkohol,
propargylalkohol, 3-hydroxycyclohexeen en oleylalkohol. Nog
andere groepen van alcoholen die esters volgens de uitvin-
ding kunnen geven zijn de etheralcoholen en aminoalcoholen,
waaronder bijvoorbeeld de met oxyalkyleen, oxyaryleen, ami-
35 noalkyleen of aminoalkyleen gesubstitueerde alcoholen met
één of meer oxyalkyleen-, aminoalkyleen- of aminoaryleen-
oxyaryleen-groepen. Voorbeelden hiervan zijn Cellosolve,
Carbitol, fenoxxyethanol, mono(heptylfenylxypropyleen)

glycerol, poly(styreenoxyde), aminoethanol, 3-aminoethyl-
pentanol, di(hydroxyethyl)amin, p-aminofenol, tri(hydroxy-
propyl)amine, N-(hydroxyethyl)ethyleendiamine, N,N,N',N'-
tetra(hydroxytrimethyleen)diamine en dergelijke. Merendeels
5 hebben etheralkoholen met tot 150 oxyalkyleen-groepen per
molecuul, en 1 tot 8 koolstofatomen per eenheid de voorkeur.

De esters kunnen diesters van barnsteen zuur zijn of
monoesters, alsmede gedeeltelijk veresterde meerwaardige
alkoholen en fenolen, dat zijn dus esters met vrije alcohol-
10 of fenol-groepen. Mengsels van de bovengenoemde esters
komen ook voor deze uitvinding in aanmerking.

Een geschikte klasse van esters voor gebruik in de
smeermiddelpreparaten volgens de uitvinding zijn die
diesters van barnsteen zuur met een alcohol van tot 9 alifa-
15 tische koolstofatomen en tenminste één amino- of carboxy-
groep als substituent waarvan de koolwaterstof-substituent
van het barnsteen zuur-gedeelte een gepolymeriseerd buteen
met een laag gemiddeld molecuulgewicht tussen 700 en 5000
is.

20 De esters (D) kunnen bereid worden met ieder der di-
verse bekende methoden. De methode die gemakshalve en wegens
de superieure eigenschappen daar gevormde esters de voorkeur
heeft bestaat uit de reactie van een geschikte alcohol of
fenol met een in hoofdzaak met koolwaterstof gesubstitueerd
25 barnsteen zuuranhydride. De verestering gebeurt gewoonlijk
bij een temperatuur boven 100°C, bij voorkeur tussen 150° en
300°C. Het als bijprodukt gevormde water wordt door destil-
leren verwijderd naarmate de verestering voortschrijdt.

In de meeste gevallen zijn de carbonzuur-esters
30 mengsels waarvan de preciese samenstelling en de onderlinge
verhoudingen daar bestanddelen moeilijk vast te stellen
zijn. Het produkt van zo'n reactie wordt dan ook het beste
beschreven door de wijze waarop het gevormd werd.

Een modificatie van de bovenstaande werkwijze bestaat
35 uit het vervangen van het gesubstitueerde barnsteen zuuranhy-
dride door het overeenkomstige barnsteen zuur. Maar
barnsteen zuur ondergaat bij temperaturen boven 100°C gemak-
kelijk ontwatering en gaat dan in het anhydride over, dat

dan door reactie met de alcohol de ester geeft. In dit opzicht blijken de barnsteen-zuren gelijkwaardig aan hun anhydriden te zijn.

De verhoudingen tussen succinyleringsmiddel en te
5 gebruiken hydroxy-verbinding zijn in hoge mate afhankelijk van het gewenste type produkt en het aantal hydroxy-groepen in de uitgangsstof. Bijvoorbeeld houdt de vorming van een monoester van een barnsteen-zuur (waarin slechts één der twee
10 zuur-groepen veresterd is) het gebruik van één mol eenwaardige alcohol per mol gesubstitueerd barnsteen-zuur in, terwijl de vorming van een barnsteen-zuur-diester het gebruik van twee mol alcohol per mol zuur inhoudt. Aan de andere kant kan één mol zeswaardige alcohol met wel zes mol barnsteen-zuur reageren tot een ester waarin de zes hydroxy-
15 groepen van de alcohol met één der twee carboxyl-groepen van het barnsteen-zuur veresterd zijn. De maximale hoeveelheid barnsteen-zuur die men met het meerwaardige alcohol kan gebruiken wordt dus bepaald door het aantal hydroxy-groepen in die andere uitgangsstof. Bij een uitvoeringsvorm hebben
20 door reactie van equimolaire hoeveelheden succinyleringsmiddel en hydroxy-verbinding gevormde esters de voorkeur.

In sommige gevallen is het voordelig de verestering in aanwezigheid van een katalysator zoals zwavelzuur, pyridiniumchloride, zoutzuur, benzeensulfonzuur, p-tolueen-
25 sulfonzuur, fosforzuur of een andere bekende katalysator uit te voeren. De hoeveelheid katalysator in het reactiemengsel kan slechts 0,01 gew.% zijn, maar ligt meestal tussen 0,1% en 5 gew.%.

De esters (D) kunnen verkregen worden door reactie
30 van een gesubstitueerd barnsteen-zuur of anhydride met een epoxyde of een mengsel van epoxyde en water. Zo'n reactie is vergelijkbaar met die van het zuur of het anhydride met een glycol. Bijvoorbeeld kan de ester bereid worden door reactie van een gesubstitueerd barnsteen-zuur met één mol ethyleen-
35 oxyde. Evenzo kan de ester verkregen worden door reactie van een gesubstitueerd barnsteen-zuur met twee mol ethyleenoxyde. Andere epoxyden die gemakkelijk voor zulke reacties beschikbaar zijn zijn bijvoorbeeld propyleenoxyde, styreenoxyde,

8901329.

butyleen-1,2-oxyde, butyleen-2,3-oxyde, epichloorhydrien, cyclohexeenoxyde, octyleen-1,2-oxyde, geëpoxyleerde sojaboonolie, de methyl-ester van 9,10-epoxystearinezuur en butadiëenmonoepoxyde. Voor het merendeel hebben de epoxiden
5 2 tot 8 koolstofatomen of zijn het geëpoxyleerde vetzuur-esters met tot 30 koolstofatomen in het vetzuur-gedeelte en tot 8 koolstofatomen in het alcohol-gedeelte.

In plaats van het barnsteen zuur of anhydride kan een gesubstitueerd barnsteen zuurhalogenide gebruikt worden bij
10 de hierboven beschreven werkwijzen voor het bereiden van de esters. Zulke zuurhalogeniden kunnen elk één of twee groepen -COCl of -COBr hebben. De gesubstitueerde barnsteenzuren en anhydriden daarvan kunnen bijvoorbeeld bereid worden door reactie van maleïnezuuranhydride met een hoger molecuair
15 olefin of halogeenkoolwaterstof zoals men bij de eerder beschreven chlorering van een olefin-polymeër verkrijgt. De reactie houdt enkel het verhitten van de uitgangsstoffen tot een temperatuur tussen 100° en 250°C in. Het produkt van zo'n reactie is een alkenylbarnsteen zuuranhydride. De
20 alkenyl-groep kan tot een alkyl-groep gehydrogeneerd zijn. Het anhydride kan door behandeling met water of stoom tot het overeenkomstige zuur gehydrolyseerd zijn. Een andere methode nuttig voor het bereiden van de barnsteenzuren of anhydriden bestaat uit reactie van itaconzuur of anhydride
25 daarvan met een olefin of gechloreerd koolwaterstof bij een temperatuur gewoonlijk tussen ongeveer 100° en 250°C. De barnsteen zuurhalogeniden kunnen bereid worden door reactie van de zuren of hun anhydriden met een halogeneringsmiddel zoals fosfortribromide, fosforpentachloride of thionylchloride. Werkwijzen voor het bereiden van de carbonzuur-esters
30 (D) zijn in de techniek goed bekend en hoeven hier niet in detail toegelicht te worden. Zie bijvoorbeeld het Amerikaanse octrooischrift 3.522.179. De bereiding van carbonzuur-esters uit acyleringsmiddelen waarvan de substituenten afgeleid zijn van polyalkenen die door een Mn tussen 1300 en
35 5000 en een Mw/Mn tussen 1,5 en 4 gekenmerkt worden is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.234.435. De daar beschreven acyleringsmiddelen worden ook gekenmerkt

8901329.

doordat zij per substituent tenminste 1,3 succinyl-groep hebben.

De volgende voorbeelden lichten de esters (D) en werkwijzen voor de bereiding daarvan toe.

5 Voorbeeld D-1

Een met koolwaterstof gesubstitueerd barnsteen-
anhydride werd bereid door een polyisobuteen met een naar
getal gemiddeld molecuulgewicht van 1000 tot een chloor-
gehalte van 4,5% te chloreren en het gechloreerde polyiso-
10 buteen daarna bij 150-220°C met 1,2 mol maleïnezuuranhydri-
de te verhitten. Een mengsel van 874 g (1 mol) barnsteen-
zuuranhydride en 104 g (1 mol) neopentylglycol werd 12 uur
bij 30 mm op 240-250°C gehouden. Het residu was een mengsel
van esters ontstaan door verestering van één of beide hydro-
15 xygroepen van het glycol.

Voorbeeld D-2

De dimethyl-ester van het gesubstitueerde barnsteen-
zuuranhydride van voorbeeld D-1 werd bereid door een mengsel
van 2185 g anhydride, 480 g methanol en 1000 ml tolueen 3
20 uur op 50-65°C te verhitten terwijl HCl door het reactie-
mengsel geborreld werd. Het mengsel werd toen 2 uur op 60-
65°C verhit, in benzeen opgenomen en met water gewassen, ge-
droogd en gefiltreerd. Ter verwijdering van de vluchtige be-
standdelen werd het filtraat bij 150°C en 60 mm verhit. Het
25 residu was de gewenste dimethyl-ester.

Voorbeeld D-3

Overeenkomstig voorbeeld D-1 werd een met koolwater-
stof gesubstitueerd barnsteenzuuranhydride bereid, en dat
werd als volgt gedeeltelijk met een etheralkohol veresterd.
30 Een mengsel van 550 g (0,63 mol) anhydride en 190 g (0,32
mol) polyethyleenglycol uit de handel met een molecuulge-
wicht van 600 werd 8 uur onder gewone druk op 240-250°C
verhit en daarna 12 uur onder een druk van 30 mm kwik, tot-
dat het zuurgetal van het reactiemengsel tot 28 verlaagd
35 was. Het residu was de gewenste ester.

Voorbeeld D-4

Een mengsel van 926 g met polyisobuteen gesubsti-
tueerd barnsteenzuuranhydride met een zuurgetal van 121,

8901329.

1023 g minerale olie en 124 g (2 mol per mol anhydride) ethyleenglycol werd 1,5 uur op 50-170°C verhit terwijl HCl door het reactiemengsel geborrelt werd. Het mengsel werd toen onder 30 mm op 250°C verhit en het residu werd gezuiverd door uitwassen met verdunde NaOH en daarna met water, en toen gedroogd en gefiltreerd. Het filtrat was een 50% oplossing van de gewenste ester in olie.

Voorbeeld D-5

10 Een mengsel van 438 g met polyisobuteen gesubstitueerd barnsteenzuuranhydride, bereid zoals beschreven in voorbeeld D-1, en 333 g polybutyleenglycol uit de handel met een molecuulgewicht van 1000 werd 10 uur op 150-160°C verhit. Het residu was de gewenste ester.

Voorbeeld D-6

15 Een mengsel van 645 g met koolwaterstof gesubstitueerd barnsteenzuuranhydride, bereid als in voorbeeld D-1, en 44 g tetramethyleenglycol werd 2 uur op 100-130°C verhit. Aan dit mengsel werd toen 51 g azijnzuuranhydride, een veresteringskatalysator, toegevoegd en dat mengsel werd 2,5
20 uur bij 130-160°C onder terugvloeiakoeling gekookt. Daarna werden de vluchtige bestanddelen uit het mengsel gedestilleerd doordat 130 mm op 196-270°C te verhitten en vervolgens 10 uur onder 0,15 mm op 240°C. Het residu was de gewenste ester.

Voorbeeld D-7

25 Een mengsel van 456 g met polyisobuteen gesubstitueerd barnsteenzuuranhydride, bereid als beschreven in voorbeeld D-1, en 350 g (0,35 mol) monofenylether van een polyethyleenglycol met een molecuulgewicht van 1000 werd 2
30 uur op 150-155°C verhit. Het produkt was de gewenste ester.

Voorbeeld D-8

Een dioleylester werd als volgt bereid: een mengsel van 1 mol met polyisobuteen gesubstitueerd barnsteenzuuranhydride, bereid als in voorbeeld D-1, 2 mol oleylalkohol
35 uit de handel, 305 g xyleen en 5 g p-tolueensulfonzuur (veresteringskatalysator) werd 4 uur op 150-173°C verhit waarbij 18 g water als destillaat opgevangen werd. Het residu werd met water gewassen en de organische laag gedroogd en gefil-

treerd. Het filtraat werd bij 20 mm op 175°C verhit en het residu was de gewenste ester.

Voorbeeld D-9

Een etheralkohol werd bereid door reactie van 9 mol
5 ethyleenoxyde met 0,9 mol met polyisobuteen gesubstitueerd
fenol waarvan de substituent een naar getal gemiddeld mole-
cuulgewicht van 1000 had. Een met koolwaterstof gesubsti-
tueerde barnsteen-zuur-ester van deze etheralkohol werd be-
reid door een oplossing van een equimolair mengsel van de
10 twee uitgangsstoffen in xyleen bij aanwezigheid van een ka-
talytische hoeveelheid p-tolueensulfonzuur op 157°C te ver-
hitten.

Voorbeeld D-10

Een met koolwaterstof gesubstitueerd barnsteen-zuur-
15 anhydride werd bereid als beschreven in voorbeeld D-1,
behalve dat in plaats van het polyisobuteen een copolymeer
gebruikt werd dat voor 90 gew.% uit isobuteen en voor 10
gew.% uit piperyleen bestond en dat een naar getal gemid-
deld molecuulgewicht van 66.000 had. Het anhydride had een
20 zuurgetal van ongeveer 22. Een ester werd bereid door een
oplossing van een equimoleculair mengsel van dit anhydride
en een alkanol uit de handel dat in hoofdzaak uit C₁₂- en
C₁₄-alkoholen bestond 7 uur onder terugvloei-koeling te ko-
ken terwijl het water door azeotrope destillatie verwijderd
25 werd. Het residu werd onder 3 mm op 150°C verhit om de
vluchtige bestanddelen te verwijderen en met minerale olie
verdund. Er werd een 50% oplossing van de ester in olie ver-
kregen.

Voorbeeld D-11

30 Een mengsel van 3225 delen (5,0 equivalenten) van een
overeenkomstig voorbeeld 2 bereid met polyisobuteen gesub-
stitueerd succinyleringsmiddel, 289 delen (8,5 equivalenten)
pentaerythritol en 5204 delen minerale olie werd 5,5 uur op
224-235°C verhit. Het reactiemengsel werd bij 130°C gefil-
35 treerd, wat een oplossing van het gewenste produkt in olie
gaf.

De hierboven beschreven carbonzuur-esters, ontstaan
bij de reactie van (D-1) een acyleringsmiddel met (D-2) ten-

minste één hydroxy-verbinding zoals een alcohol of fenol volgens formule X, kan men verder laten reageren met (D-3) tenminste één amine, en in het bijzonder met tenminste één polyamine op de wijze eerder beschreven voor de reactie van
5 acyleringsmiddel (B-1) met amine (B-2) ter bereiding van bestanddeel (B). Als amine (D-3) kan elk der hierboven genoemde aminen gebruikt worden. Bij een uitvoeringsvorm is de met de ester ingezette hoeveelheid amine (D-3) zodanig dat daarvan tenminste 0,01 equivalent is per equivalent van het
10 aanvankelijk bij de reactie met de alcohol ingezette acyleringsmiddel. Als het acyleringsmiddel met tenminste één equivalent alcohol per equivalent acyleringsmiddel ingezet was is die kleine hoeveelheid amine voldoende om met de ondergeschikte hoeveelheden niet veresterde carboxyl-groepen
15 te reageren die dan nog aanwezig zijn. Bij een bevoorkeurde uitvoeringsvorm worden de als bestanddeel (D) te gebruiken, met amine gemodificeerde carbonzuur-esters bereid door één equivalent acyleringsmiddel te laten reageren met 1,0 tot 2,0 en bij voorkeur met 1,0 tot 1,8 equivalenten hydroxy-
20 verbinding en met tot 0,3 equivalent en bij voorkeur tussen 0,02 en 0,25 equivalent polyamine. Bij een andere uitvoeringsvorm laat men het carboxyleringsmiddel (D-1) tegelijkertijd met het alcohol (D-2) en met het amine (D-3) reageren. Er is in het algemeen tenminste 0,01 equivalent alcohol en tenminste 0,01 equivalent amine, hoewel het totaal
25 aantal equivalenten van de combinatie tenminste 0,5 per equivalent acyleringsmiddel moet zijn. De als bestanddeel (D) te gebruiken, met amine gemodificeerde carbonzuur-esters zijn al in de techniek bekend, en de bereiding van een aantal van deze derivaten is bijvoorbeeld beschreven in de
30 Amerikaanse octrooischriften 3.957.854 en 4.234.435, waarnaar hierbij verwezen wordt. De volgende specifieke voorbeelden lichten de bereiding toe van esters waarvoor men het acyleringsmiddel zowel met alcoholen als met aminen laat
35 reageren.

Voorbeeld D-12

Een mengsel van 334 delen (0,52 equivalent) overeenkomstig voorbeeld D-2 bereid met polyisobuteen gesubstitu-

8901329.

eerd succinyleringsmiddel, 548 delen minerale olie , 30 delen (0,88 equivalent) pentaerythritol en 8,6 delen (0,0057 equivalent) Polyglycol 112-2 (een deemulgator van de Dow Chemical company) werd eerst 2 1/2 uur op 150°C verhit ,
5 daarna in 5 uur naar 210°C toe en tenslotte 3,2 uur op 210°C. Het mengsel werd tot 190°C afgekoeld en 8,5 delen (0,2 equivalent) ethyleenpolyamine-mengsel uit de handel met gemiddeld 3 tot 10 stikstofatomen per molecuul werden toe-
gevoegd. Het reactiemengsel werd gestript door er 3 uur bij
10 205°C stikstof door te blazen , en toen gefiltreerd; het filtraat was een oplossing van het gewenste produkt in olie.

Voorbeeld D-13

Er werd een mengsel aangemaakt door 14 delen amino-propyldiethanolamine bij 190-200°C toe te voegen aan 867 de-
15 len van de in voorbeeld D-11 bereide produkt-oplossing. Het reactiemengsel werd 2,25 uur op 195°C gehouden , toen tot 120°C afgekoeld en gefiltreerd. Het filtraat was een oplossing van het gewenste produkt in olie .

Voorbeeld D-14

20 Een mengsel werd bereid door 7,5 delen piperazine bij 190°C toe te voegen aan 867 delen van de in voorbeeld D-11 verkregen produkt-oplossing. Het reactiemengsel werd 2 uur op 190-205°C verhit, toen tot 130°C afgekoeld en gefiltreerd. Het filtraat was een oplossing van het gewenste
25 produkt in olie.

Voorbeeld D-15

Een mengsel van 322 delen (0,5 equivalent) van een overeenkomstig voorbeeld D-2 bereid met polyisobuteen gesubstitueerd succinyleringsmiddel, 68 delen (2,0 equivalenten)
30 pentaerythritol en 508 delen minerale olie werd 5 uur op 204-227°C verhit. Het reactiemengsel werd tot 162°C afgekoeld en 5,3 delen (0,13 equivalent) van een ethyleenpolyamine-mengsel uit de handel met gemiddeld 3 tot 10 stikstofatomen per molecuul werd toegevoegd. Het mengsel werd nog
35 een uur op 162-163°C verhit, dan tot 130°C afgekoeld en gefiltreerd. Het filtraat was een oplossing van het gewenste produkt in olie.

Voorbeeld D-16

8901329.

De werkwijze van voorbeeld D-15 werd herhaald, behalve dat de 5,3 delen (0,13 equivalent) ethyleenpolyamine vervangen werden door 21 delen (0,175 equivalent) tris(hydroxymethyl)aminomethaan.

5 Voorbeeld D-17

Een mengsel van 1480 delen als in voorbeeld D-6 bereid met polyisobuteen gesubstitueerd succinyleringsmiddel, 115 delen (0,53 equivalent) onvertakte primaire C₁₂-18-alkoholen uit de handel, 87 delen (0,594 equivalent) onvertakte primaire C₈-10-alkoholen uit de handel, 1098 delen minerale olie en 400 delen tolueen werd op 120°C verhit. Bij 120°C werd 1,5 deel zwavelzuur toegevoegd en werd het mengsel nog 3 uur op 160°C verhit. Aan het reactiemengsel werden toen 158 delen (2,0 equivalenten) n-butanol en 1,5
15 deel zwavelzuur toegevoegd. Het reactiemengsel werd 15 uur op 160°C verhit en toen werden 12,6 delen (0,088 equivalent) aminopropylmorfoline toegevoegd. Het reactiemengsel werd nog 6 uur op 160°C gehouden, bij 1050°C onder vacuum gestript en gefiltreerd, wat een oplossing van het gewenste produkt in
20 olie gaf.

Voorbeeld D-18

Een mengsel van 1869 delen met polyisobuteen gesubstitueerd barnsteenzuuranhydride met een equivalentgewicht van ongeveer 540 (bereid uit gechlloreerd polyisobuteen met
25 een naar getalgemiddeld molecuulgewicht van 1000 en een chloorgehalte van 4,3%), een equimoleculaire hoeveelheid maleinezuuranhydride en 67 delen verdunningsolie werd onder doorblazen van stikstof op 90°C gebracht. toen werd een mengsel van 132 delen polyethyleenaminepolyamine-mengsel met
30 een gemiddelde samenstelling van tetraethyleenpentamine, een stikstof-gehalte van 36,9% en een equivalentgewicht van ongeveer 38 , en 33 delen deemulgerendtriol over een half uur aan de voorverhitte olie met acyleringsmiddel toegevoegd. Het deemulgerende triol had een naar getalgemiddeld mole-
35 cuulgewicht van ongeveer 4800 en was bereid door propyleen-oxyde met glycerol en daarna met ethyleenoxyde te laten reageren tot een produkt waarvan de -CH₂CH₂O- groepen ongeveer 18 gew.% uitmaakten. Er trad een exotherme reactie

8901329.

op waardoor de temperatuur tot ongeveer 120°C steeg. Daarna werd de temperatuur tot 170°C opgevoerd en daar ongeveer 4 1/2 uur op gehouden. Er werden nog 666 delen olie toegevoegd en het produkt werd gefiltreerd. Het filtraat was een oplossing van de gewenste ester in olie.

Voorbeeld D-19

(a) een mengsel van 1885 delen (3,64 equivalenten) van het in voorbeeld D-18 beschreven acyleringsmiddel, 248 delen 87,28 equivalenten) pentaerythritol en 64 delen (0,03 equivalent) polyoxyalkyleendiol-deemulgator met een naar getalgemiddeld molecuulgewicht van ongeveer 3800 (in wezen opgebouwd uit een hydrofobe keten van propyleenoxy-eenheden en met aan de uiteinden ethyleenoxy-eenheden die ongeveer 10 gew.% van het produkt uitmaken (werd over 1 uur van kamertemperatuur tot 200°C verhit onder doorblazen van stikstof. De massa werd nog 8 uur op 200-210°C gehouden onder voortgezet doorblazen van stikstof.

(b) Aan het volgens (a) gemaakte ester bevattende preparaat werden over 18 min (onder handhaven van de temperatuur van 200-210°C en het doorblazen van stikstof) 39 delen (0,95 equivalent) polyethyleenpolyamine-mengsel met een equivalentgewicht van 41,2 toegevoegd. Het mengsel werd nog ongeveer 2 uur onder doorblazen van stikstof po 206-210°C gehouden. Daarna werden als verdunningsmiddel 1800 delen minerale olie van lage viscositeit toegevoegd en de massa werd bij een temperatuur van 110-130°C gefiltreerd. Het filtraat was een oplossing van de gewente ester in 45% olie.

Voorbeeld D-20

(a) Een ester bevattend preparaat werd bereid door een mengsel van 3215 delen (6,2 equivalenten) met polyisobuteen gesubstitueerd barnsteenzuuranhydride als beschreven in voorbeeld D-18, 422 delen (12,4 equivalenten) pentaerythritol, 55 delen (0,029 equivalent) van het in voorbeeld D-19 beschreven polyoxyalkyleendiol en 55 delen (0,034 equivalent) deemulgerend triol met een naar getalgemiddeld molecuulgewicht van ongeveer 4800 (bereid door glycerol eerst met propyleenoxyde en daarna het produkt met ethyleenoxyde te laten reageren tot een geheel waarvan de ethyleenoxy-

eenheden ongeveer 18 gew.% uitmaakten) ongeveer 6 uur onder doorblazen van stikstof op een temperatuur van 200-210°C te verhitten. Het ontstane reactiemengsel was een ester-bevattend preparaat.

- 5 (b) Vervolgens werden aan het onder (a) verkregen preparaat over 36 min onder voortgezet doorblazen van stikstof bij 200-210°C 67 delen (1,63 equivalent) polyoxy-ethyleenpolyamine-mengsel met een equivalentgewicht van ongeveer 41,2 toegevoegd. Het geheel werd nog 2 uur onder
10 voortgezet doorblazen van stikstof op 207-215°C gehouden en daarna werden als verdunningsmiddel 2950 delen minerale olie van lage viscositeit toegevoegd. Na filtreren had men een oplossing van een ester en amine bevattend preparaat in olie.

15 Voorbeeld D-21

- (a) Een mengsel van 3204 delen (6,18 equivalenten) van het acyleringsmiddel van voorbeeld D-18, 422 delen (12,41 equivalenten) pentaerythritol, 109 delen (0,068 equivalent) triol van voorbeeld D-20 (a) werd 1 1/2 uur onder
20 doorblazen van stikstof op 200°C gebracht en 2,75 uur onder voortgezet doorblazen op 200-212°C gehouden.

- (b) Vervolgens werden aan dit preparaat 67 delen (1,61 equivalent) polyethyleenpolyamine-mengsel met een equivalentgewicht van ongeveer 41,2 toegevoegd. Deze massa
25 werd ongeveer een uur op 210-215°C gehouden. als verdunningsmiddel werden 3070 delen minerale olie van lage viscositeit toegevoegd en het materiaal werd bij ongeveer 120°C gefiltreerd. Het filtraat was een oplossing van met amine gemodificeerde carbonzuur-ester in 45% olie.

30 Voorbeeld D-22

- Een mengsel van 1000 delen polyisobuteen met een naar getalgemiddeld molecuulgewicht van ongeveer 1000 en 108 delen (1,1 mol) maleinezuuranhydride werd op ongeveer 190°C gebacht en ove 4 uur werden onder het vloeistofoppervlak 100
35 delen (1,43 mol) chloor toegevoegd. Het mengsel werd bij die temperatuur meerdere uren met stikstof uitgeblazen en het residu was het gewenste met polyisobuteen gesubstitueerde succinyleringsmiddel.

Een oplossing van 1000 delen van het hierboven beschreven acyleringsmiddel in 857 delen minerale olie werd onder roeren tot ongeveer 150°C verhit en onder roeren werden 109 delen (3,2 equivalenten) pentaerythritol toegevoegd. 5 Het mengsel werd ongeveer 14 uur onder doorblazen van stikstof op ongeveer 200°C verhit, wat een olie-oplossing van het gewenste tussenprodukt gaf. aan het tussenprodukt werden 19,25 delen (0,46 equivalent) van een mengsel van ethyleenpolyaminen uit de handel met 3 tot 10 stikstofatomen per molecuul toegevoegd. Het reactiemengsel werd gestript door 10 het 3 uur onder doorblazen van stikstof op 205°C te verhitten, en daarna gefiltreerd. Het filtraat was een oplossing van de gewenste met amine gemodificeerde carbonzuur-ester met 0,35% stikstof in 45% olie.

15 Voorbeeld D-23

Een mengsel van 1000 delen (0,495 mol) polyisobuteen met een naar getalgemiddeld molecuulgewicht van 2020 en een naar gewichtgemiddeld molecuulgewicht van 6049, en 115 delen (1,17 mol) maleinezuuranhydride werd 6 uur op 184°C verhit, 20 gedurende welke tijd 85 delen (1,2 mol) chloor onder het oppervlak ingeblazen werden. Over 4 uur werden bij 184-189°C nog eens 59 delen (0,83 mol) chloor toegevoegd. Het mengsel werd 26 uur bij 186-190°C met stikstof doorgeblazen. Het residu was een met polyisobuteen gesubstitueerd barnsteen- 25 zuuranhydride met een zuurgetal van 95,3.

Een oplossing van 409 delen (80,66 equivalent) van het gesubstitueerde barnsteenzuuranhydride in 191 delen minerale olie werd op 150°C gebracht en over 10 min werden onder roeren bij 145-150°C 42,5 delen (1,19 equivalent) pentaerythritol toegevoegd. Het mengsel werd ongeveer 14 uur bij 30 205-210°C met stikstof doorgeblazen, wat een oplossing van het gewenste tussenprodukt in olie gaf.

Over een half uur werden onder roeren bij 160°C 4,74 delen (0,138 equivalent) diethyleentriamine aan 988 delen 35 van het polyester-tussenprodukt (met daarin 0,69 equivalent gesubstitueerd succinyleringsmiddel en 1,24 equivalent pentaerythritol) toegevoegd. Het roeren werd nog een uur bij 160°C voortgezet, waarna 289 delen minerale olie toegevoegd

8901329.

werden . Het mengsel werd 16 uur bij 135°C verhit en bij die temperatuur met een filtreerhulpstof gefiltreerd. Het filtraat was een oplossing van de gewenste met amine gemodificeerde polyester in 35% olie; het bevatte 0,16% stikstof en
5 had een resterend zuurgetal van 2,0.

Voorbeeld D-24

Op de wijze van voorbeeld D-23 liet men 988 delen van het polyester-tussenprodukt van dat voorbeeld reageren met 5 delen (0,138 equivalent) triethyleentetramine. Het
10 produkt werd met 290 delen minerale olie verdund, wat een 35% oplossing van de gewenste met amine gemodificeerde polyester gaf. Dat bevatte 0,155 stikstof en had een resterend zuurgetal van 2,7.

Voorbeeld D-25

15 Aan een oplossing van 448 delen (0,7 equivalent) van een met polyisobuteen gesubstitueerd barnsteenzuuranhydride, gelijkend op dat van voorbeeld D-23 maar met een totaal zuurgetal van 92 , in 208 delen minerale olie werden over 5 min 42,5 delen (1,19 equivalent) pentaerythritol toegevoegd.
20 Het mengsel werd over 10 uur tot 205°C verhit en 6 uur bij 205-210°C met stikstof doorgeblazen. Daarna werd het met 384 delen minerale olie verdund en tot 165°C afgekoeld en over 30 min werden bij 155-160°C 5,89 delen 80,14 equivalent) polyethyleenpolyamine-mengsel uit de handel met 3-7
25 stikstofatomen per molecuul toegevoegd. Het doorblazen van stikstof werd een uur voortgezet, waarna het mengsel met nog eens 304 delen olie verdund werd. Het mengsel werd 15 uur bij 130-135°C voortgezet waarna het mengsel afgekoeld en met een filtreerhulpstof gefiltreerd werd. Het filtraat was een 35%
30 oplossing van de gewenste met amine gemodificeerde polyester in minerale olie ; het bevatte 0,147% stikstof en had een resterend zuurgetal van 2,07.

Voorbeeld D-26

Een oplossing van 417 delen (0,7 equivalent) van een
35 met polyisobuteen gesubstitueerd barnsteenzuuranhydride, bereid als in voorbeeld D-23, in 194 delen minerale olie werd tot 153°C verhit en 42,8 delen (1,26 equivalent) pentaerythritol werden toegevoegd. Het mengsel werd ongeveer 6

8901329.

uur op 153-228°C verhit. Toen werd het tot 170°C afgekoeld en met 375 delen minerale olie verdund. Het werd verder tot 156-158°C verhit en over een half uur werden er 5,9 delen (0,14 equivalent) polyethyleenpolyamine-mengsel van voor-
5 beeld D-25 toegevoegd. Het mengsel werd een uur bij 158-160°C geroerd en toen met nog eens 295 delen minerale olie verdund. Het werd 16 uur bij 135°C met stikstof uitgeblazen en bi 135°C met behulp van een filtreerhulpstof gefiltreerd. Het filtraat was een 35% oplossing van de gewenste , met
10 amine gemodificeerde polyester in minerale olie; het bevatte 0,16% stikstof en had een totaal zuurgetal van 2,0.

Voorbeeld D-27

Met in wezen dezelfde werkwijze als in voorbeeld D-26 werd een produkt bereid uit 421 delen (0,7 equivalent) met
15 polyisobuteen gesubstitueerd barnsteenzuuranhydride met een totaal zuurgetal van 93,2, 43 delen (1,26 equivalent) pentaerythritol en 7,6 delen (0,18 equivalent) polyethyleenpolyamine-mengsel uit de handel. De beginhoeveelheid olie was 196 delen en later werden 372 en 296 delen toegevoegd.
20 Het produkt (een 35% oplossing in minerale olie) bevatte 0,2% stikstof en had een resterend zuurgetal van 2,0.

De hoeveelheden van de bovengenoemde carbonzuur-ester en met amine gemodificeerde esters die in de smeeroliepreparaten volgens deze uitvinding opgenomen kunnen worden kunnen
25 variëren van 0 tot 10 gew.%, en vooral van 0,1 tot 5 gew.%, betrokken op het totale gewicht van het preparaat.

(E) Neutrale en basische aardalkalimetaal-zouten

De smeermiddel-preparaten volgens deze uitvinding
30 kunnen ook tenminste één neutraal of basisch aardalkalimetaal-zout van tenminste één zure organische verbinding bevatten. Zulke zouten worden algemeen aangeduid als "as gevende detergenten". De zure verbinding kan tenminste een zwavelzuur, carbonzuur, fosforzuur of fenol of een mengsel
35 daarvan zijn.

Calcium , magnesium, barium en strontium zijn de bevoorkeurde aardalkalimetalen. zouten die een mensel van twee of meer van deze aardalkalimetalen bevatten mogen

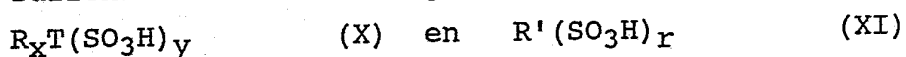
gebruikt worden.

De zouten die als bestanddeel (E) nuttig zijn kunnen neutraal maar ook basisch zijn. De neutrale zouten bevatten juist genoeg aardalkalimetaal om de aanwezige zure groepen
5 te neutraliseren , en de basische zouten bevatten meer aardalkalimetaal dan dat. In het algemeen hebben basische of "overbasische" zouten de voorkeur. De basische of overbasische zouten zullen metaal-verhoudingen tot 40 toe hebben, en meer in het bijzonder tussen 2 en 30 tot 40.

10 Een gewone methode voor het bereiden van de basische (of "overbasische") zouten bestaat uit het tot boven 50°C verhitten van een oplossing van het zuur in minerale olie met een overmaat van het neutraliserende agens , d.i. een metaaloxyside, -hydroxyde, -carbonaat, -bicarbonaat, -sulfide,
15 enz. Bovendien kunnen bij het overbaseren promotoren gebruikt worden om die grote overmaat metaal erin te krijgen. tot deze promotoren behoren verbindingen zoals fenolische stoffen , bijv. fenol, naftol, alkylfenol, thiofenol, gezwaveld alkylfenol en diverse condensatieprodukten van formaldehyde met fenolen, alcoholen, zoals methanol , isopropanol, octanol, methoxycarbitol, ethaandiol, stearylalkohol en cyclohexanol, aminen zoals aniline, fenyleendiamine, fenothiazine, fenyl- β -naftylamine en dodecylamine, enz. Een
20 bijzonder effectieve werkwijze voor het bereiden van basische barium-zouten bestaat uit het mengen van het zuur met overmaat barium in aanwezigheid van een fenolische promotor en een klein beetje water, en het carbonateren van het mengsel bij verhoogde temperatuur, bijv. tussen 60° en 200°C.

30 Zoals reeds gezegd kan de zure organische verbinding waarvan het zout (E) afgeleid is tenminste één zwavelzuur, carbonzuur, fosforzuur of fenol of een mengsel daarvan zijn. De zwavelzuren kunnen sulfonzuren, thiosulfonzuren, sulfinezuren, sulfeenzuren, gedeeltelijke esters van zwavelzuur, zwavelig zuur en thiozwavelzuur zijn.
35

De voor het bereiden van bestanddeel (E) nuttige sulfonzuren kunnen voorgesteld worden door formules



In deze formules is R' een alifatische of alifatisch gesubstitueerde cycloalifatische koolwaterstof of in wezen een koolwaterstof-groep vrij van drievoudige bindingen en met tot 60 koolstofatomen. Indien R' een alifatische groep is heeft die als regel tenminste 15 koolstofatomen, en als het een alifatisch gesubstitueerde cycloalifatische groep heeft hebben de alifatische substituenten gewoonlijk in totaal tenminste 12 koolstofatomen. Voorbeelden van R' zijn alkyl-, alkenyl- en alkoxyalkyl-groepen en alifatisch gesubstitueerde cycloalifatische groepen waarvan de substituenten alkyl, alkenyl, alkoxy, alkoxyalkyl, carboxyalkyl en dergelijke zijn. In het algemeen is de cycloalifatische kern afgeleid van een cycloalkaan of cycloalkeen zoals cyclopentaan, cyclohexaan, cyclohexeen of cyclopenteen. Specifieke voorbeelden van R' zijn cetylcyclohexyl, laurylcyclohexyl, cetyloxyethyl, octadecenyl en groepen afgeleid van petroleum, verzadigde of onverzadigde paraffinewas en olefinepolymeren waaronder gepolymeriseerde mono-olefinen en diolefinen met 2 tot 8 koolstofatomen per monomeer. R' kan ook bepaalde andere substituenten dragen, zoals fenyl, cycloalkyl, hydroxy, mercapto, halogeen, nitro, amino, nitroso, lager alkoxy, lager alkylmercapto, carboxy, carbalkoxy, oxo en thio, en ook onderbrekingen kennen zoals -NH-, -O- of -S-, zo lang hun wezenlijke koolwaterstof-karakter er niet door verstoord wordt.

In formule 10 is R in het algemeen of in wezen een koolwaterstof-groep vrij van drievoudige bindingen en met 4 tot 60 alifatische koolstofatomen, bij voorkeur een alifatische koolwaterstof-groep zoals alkyl of alkynyl. Die kan echter ook substituenten of onderbrekingen hebben, zoals hierboven genoemd, mits het wezenlijke koolwaterstof-karakter ervan behouden blijft. In het algemeen maken eventueel in R of R' aanwezige atomen anders dan koolstof er niet meer dan 10 gew.% van uit.

T is een cyclische kern die van een aromatische koolwaterstof zoals benzeen, naftaleen, anthraceen of bifenyl afgeleid kan zijn, of van een heterocyclische verbinding, zoals pyridine, indool of isoindool. Gewoonlijk is T een

aromatische kern, in bijzonder benzeen of naftaleen.

De index x is tenminste 1 en in het algemeen 1 tot 3. De indices r en y zijn gemiddeld veelal 1 tot 2 en in het algemeen 1.

5 De sulfonzuren zijn in het algemeen petroleum-sulfon-
zuren of synthetisch gemaakte alkarylsulfonzuren. Onder de
petroleum-sulfonzuren zijn de door sulfonering van geschikte
petroleum-fracties gemaakte sulfonzuren na verwijdering van
zuurslik en zuivering de meest geschikte produkten. Synthe-
10 tische alkarylsulfonzuren worden gewoonlijk gemaakt uit al-
kylbenzenen, zoals met de Friedel-Crafts-reactie uit benzeen
en polymeren zoals tetrapropeen verkregen produkten.

Hierna komen specifieke voorbeelden van voor het
bereiden van de zouten (E) nuttige sulfonzuren. Men moet
15 begrijpen dat die voorbeelden tot toelichting van de zouten
van zulke sulfonzuren dienen. Met andere woorden: voor ieder
genoemd sulfonzuur moet men de basische alkalimetaal-zouten
erbij denken. (Hetzelfde geldt voor de andere opsommingen
van zure stoffen.)

20 Tot de sulfonzuren behoren mahagony-sulfonzuren,
petrolatum-sulfonzuren, met één of twee wasmoleculen gesub-
stitueerde naftaleensulfonzuren, cetylchlorbenzeensulfonzu-
ren, cetylphenolsulfonzuren, cetylphenoldisulfidesulfonzuren,
cetoxycaprylbenzeensulfonzure, dicetylthianthreensulfonzu-
25 ren, dilauryl- β -naftolsulfonzuren, dicaprylnitronftaleen-
sulfonzuren, verzadigde paraffinewassulfonzuren, onverzadig-
de paraffinewassulfonzuren, met hydroxy gesubstitueerde
paraffinewassulfonzuren, tetra(isobuteen)sulfonzuren, tetra-
(amyleen)sulfonzuren, met chloor gesubstitueerde paraffine-
30 wassulfonzuren, met nitroso gesubstitueerde paraffinewas-
sulfonzuren, nafteensulfonzuren, cetylcyclopentaansulfon-
zuren, laurylcyclohexaansulfonzuren met één of meer wasmo-
leculen gesubstitueerde cyclohexaansulfonzuren, dodecylben-
zeensulfonzuren, sulfonzuren van alkylaat-dimeren, en der-
35 gelijke.

Met alkyl gesubstitueerde benzeensulfonzuren waarvan
de alkyl-groep tenminste 8 koolstofatomen heeft, waaronder
dodecylbenzeensulfonzuren zijn bijzonder nuttig. Die laatste

zijn afgeleid van benzeen dat met tetrameren en trimeren van isobuteen gealkyleerd werd zodat het 1,2,3 of meer vertakte C₁₂- substituenten aan de benzeenring draagt. Dodecylbenzeen- bodemprodukt, in hoofdzaak mengsels van mono- en di-dodecyl-
5 benzenen, is als bijprodukt verkrijgbaar bij de bereiding van huishoudwasmiddelen. Net zulke produkten kunnen verkregen worden uit de bodemprodukten die men overhoudt bij de alkylering van onvertakte alkaansulfonaten, en deze zijn ook nuttig bij het bereiden van volgens de uitvinding te ge-
10 bruiken sulfonaten.

De bereiding van sulfonaten voor detergenten door reactie met bijv. SO₃ is de vakmensen welbekend. Zie bijvoorbeeld het artikel "Sulfonates" in Kirk-Othmer's encyclopedia of Chemical Technology, Tweede uitgave, deel 19, blz. 291
15 e.v. (John Wiley & Sons, N.Y., 1969).

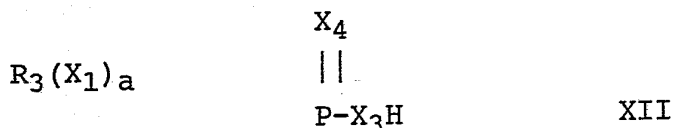
Andere beschrijvingen van basische sulfonaten die in de smeermiddelpreparaten volgens deze uitvinding als bestanddeel (E) opgenomen kunnen worden, en technieken voor het bereiden daarvan vindt men in de volgende Amerikaanse
20 octrooischriften: 2.174.110, 2.202.781, 2.239.974, 2.319.121, 2.337.552, 3.488.284, 3.595.790 en 3.798.012. Naar dezen wordt hierbij verwezen.

Tot de geschikte carbonzuren waaruit nuttige aardal- kalimetaal-zouten (E) bereid kunnen worden behoren alifa-
25 tische, cycloalifatische en aromatische één- en tweewaardige carbonzuren zonder drievoudige bindingen, waaronder nafteenzuren, alkyl- en alkenylcyclopentaanzuren, alkyl- en alkenylcyclohexaanzuren en alkyl- en alkenyl-aromatische carbonzuren. De alifatische zuren hebben in het algemeen 8
30 tot 50 en bij voorkeur 12 tot 25 koolstofatomen. De cycloalifatische en alifatische carbonzuren hebben de voorkeur en die kunnen verzadigd of onverzadigd zijn. Specifieke voorbeelden zijn 2-ethylhexaanzuur, linoleenzuur, met propeen-tetrameer gesubstitueerd maleinezuur, beheenzuur, iso-
35 stearinezuur, pelargonzuur, caprinezuur, palmitoleinezuur, linoleenzuur, laurinezuur, oliezuur, ricinolinezuur, undecylzuur, dioctylcyclopentaancarbonzuur, myristinezuur, dialauryldecahydronaftaleencarbonzuur, stearyl-octahydroindeen-

carbonzuur, palmitinezuur, met alkyl en alkenyl gesubstitu-
eerde barnsteenzuren, door oxydatie van petrolatum of kool-
waterstofwassen gevormde zuren en commercieel verkrijgbare
mengsels van twee of meer carbonzuren zoals de talloliezuur,
5 rosinezuren en dergelijke.

Het equivalentgewicht van de organische zure verbin-
ding is zijn molecuulgewicht gedeeld door het aantal zure
groepen (sulfonzuur- of carboxy-groepen) per molecuul.

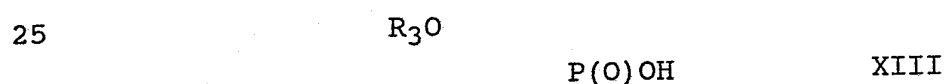
De bij het bereiden van bestanddeel (E) nuttige van
10 vijfwaardige fosfor afgeleide verbindingen kunnen
voorgesteld worden door formule



15 $R_4(X_2)_b$

waarin R_3 en R_4 ieder voor zich waterstof of een groep zijn
die geheel of in wezen koolwaterstof is en 4 tot 25 kool-
stofatomen heeft, waarbij R van R_3 en R_4 tenminste één
koolwaterstof of in hoofdzaak koolwaterstof is en waarin
20 elk van X_1 , X_2 , X_3 en X_4 zuurstof of zwavel kan zijn en A en
 B 0 of 1 kunnen zijn. Men zal inzien dat het fosforzuur een
organofosforzuur, -fosfonzuur of -fosfinezuur kan zijn, of
een thioanaloog daarvan.

De fosforzuren kunnen volgens formule



R_4O

zijn waarin R_3 een fenyl-proef of (en bij voorkeur) een al-
kyl-groep met tot 18 koolstofatomen is, en waarin R_4
30 waterstof of net zo'n fenyl- of alkyl-groep is. Mengsels van
zulke fosforzuren hebben vaak de voorkeur omdat die zo
gemakkelijk te maken zijn.

Bestanddeel (E) kan ook uit fenolen gemaakt zijn,
d.i. verbindingen met een hydroxy-groep aan een aromatische
35 ring. Hier worden onder "fenol" ook verbindingen met meer
dan 1 hydroxy-groep zoals catechol, resorcinol en hydrochinon
bedoeld. Er vallen ook alkylfenolen onder, zoals de cresolen
en ethylfenolen en de alkenylfenolen. De voorkeur hebben

fenolen met tenminste één alkyl-substituent van 3 tot 100 en vooral van 6 tot 50 koolstofatomen, zoals heptylphenol, octylphenol, dodecylphenol, met propeen-tetrameer gealkyleerd fenol, octadecylphenol en polybutylphenol. Fenolen met meer
5 dan 1 alkyl-substituent kunnen ook gebruikt worden, maar de monoalkylfenolen hebben de voorkeur omdat ze zo goed beschikbaar en gemakkelijk te maken zijn.

Ook nuttig zijn de condensatieprodukten van de bovengenoemde fenolen met tenminste één lager aldehyd of keton,
10 waarbij "lager" aldehyden en ketonen met niet meer dan 7 koolstofatomen aangeeft. Tot de geschikte aldehyden behoren formaldehyd, acetaldehyd, propionadehyd, de boteraldehyden, de valeeraldehyden en benzaldehyd. Ook geschikt zijn aldehyd leverende reagentia zoals paraformaldehyde,
15 trioxaan, methylol, Methyl-Formcel en paraldehyde. Formaldehyd en formaldehyd leverenden reagentia hebben vooral de voorkeur.

Het equivalentgewicht van de zure organische verbinding is zijn molecuulgewicht door het aantal zure groepen
20 per molecuul.

Bij een uitvoeringsvorm hebben "overbasische" aardalkalimetaal-zouten van organische zuren de voorkeur. Zouten met metaal-verhoudingen van tenminste 2 en in het algemeen tussen 2 en 40, met meer voorkeur tot zo 20 toe, zijn nuttig.

25 De hoeveelheid bestanddeel (E) die men in de smeermiddelen volgens de uitvinding opneemt kan over een ruim traject variëren, en nuttige hoeveelheden laten zich makkelijk door een vakman bepalen. Bestanddeel (E) werkt als hulp- of aanvullend detergens. De hoeveelheid (E) in een
30 smeermiddel volgens de uitvinding kan variëren van 0% of 0,01% tot meer dan 5 gew.%.

De volgende voorbeelden lichten de bereiding van neutrale en basische als bestanddeel (E) nuttige aardalkalimetaalzouten toe.

35 Voorbeeld E-1

Door een mengsel van 906 delen olie-oplossing van een alkylbenzeensulfonzuur (met een naar getalgemiddeld molecuulgewicht van 450), 564 delen minerale olie, 600 delen

tolueen, 98,7 delen magnesiumoxyde en 120 delen water werd 7 uur bij een temperatuur van 78-85°C kooldioxyde geblazen in een debiet van 84 l/uur. tijdens de carbonatering werd het mengsel voortdurend geroerd. Daarna werd het bij 165°C en 20 mm kwik gestript en het residu werd gefiltreerd. Het filtraat was een oplossing van het gewenste overbasische magnesiumsulfonaat met een metaal-verhouding van ongeveer 3:1 in 34% olie.

Voorbeeld E-2

10 Een polyisobutenylbarnsteenzuuranhydride werd bereid door een gechloreerd polyisobuteen (afgeleid van een polyisobuteen met een naar getal gemiddeld molecuulgewicht van ongeveer 1150 en met een chloor-gehalte van 4,3%) bij ongeveer 200°C met maleinezuuranhydride te laten reageren. Aan 15 een mengsel van 1246 delen van dit barnsteenzuuranhydride en 1000 delen tolueen werden bij 25°C 76,6 delen bariumoxyde toegevoegd. Het mengsel werd op 115°C verwarmd en over 1 uur werden er 125 delen water bijgedruppeld. Men liet het mengsel bij 150°C onder terugvloeiokoeling koken totdat al 20 het bariumoxyde gereageerd had. Strippen en filtreren gaf een filtraat dat het gewenste produkt bevatte.

Voorbeeld E-3

Een basisch calciumsulfonaat met een metaal-verhouding van ongeveer 15 werd bereid door een mengsel van 25 calciumhydroxyde, een neutraal natriumpetroleumsulfonaat, calciumchloride, methanol en een alkylfenol in porties te carbonateren.

Voorbeeld E-4

Een mengsel van 323 delen minerale olie, 4,8 delene 30 water, 0,74 deel calciumchloride, 79 delen kalk en 128 delen methanol werd tot ongeveer 5°C opgewarmd. Aan dit mengsel werden toen 1000 delen alkylfenolsulfonzuur met een naar getalgemiddeld molecuulgewicht van 500 toegevoegd. Door dit mengsel werd 2 1/2 uur bij 50°C kooldioxyde geblazen in een 35 debiet van ongeveer 24 kg/h. Na het carbonateren werden nog 102 delen olie toegevoegd en werd het mengsel bij 150-155°C en een druk van 55 mm van vluchtige stoffen ontdaan. Het residu werd gefiltreerd en het filtraat was een olie-oplos-

8901329.

sing van het gewenste overbasische calciumsulfaat met een calcium-gehalte van ongeveer 3,7% en een metaal-verhouding van ongeveer 1,7.

Voorbeeld E-5

5 Een mengsel van 490 gew.delen minerale olie, 110 delen water, 61 delen heptylphenol, 340 delen bariummahagony-sulfonaat en 227 delen bariumoxyde werd een half uur op 100°C en daarna op 150°C verhit. Kooldioxyde werd door het mengsel geborreld totdat dat in hoofdzaak neutraal was. Het
10 mengsel werd gefiltreerd en het filtraat bleek een sulfaat-asgehalte van 25% te hebben.

Voorbeeld E-6

Een polyisobuteen met een naar getalgemiddeld molecuulgewicht van 50.000 werd met 10 gew.% fosforpentasulfide
15 gemengd en 6 uur op 200°C verhit. Dit produkt werd gehydrolyseerd door het bij 160°C met stoom te behandelen, wat een zuur tussenprodukt gaf. Dat zure tussenprodukt werd in een basisch zout omgezet door het met twee maal zijn volume aan minerale olie te verdunnen, er 2 mol bariumhydroxyde en 0,7
20 mol fenol bij te doen en het geheel tot een vloeibaar produkt te carbonateren.

De smeerolie-preparaten volgens deze uitvinding kunnen ook tenminste één wrijvingsmodifier bevatten, en bij voorkeur bevatten ze die ook om de smeerolie de juiste wrij-
25 vingseigenschappen te verlenen. Diverse aminen, vooral tertiaire aminen, zijn doeltreffende wrijvingsmodificatoren. Voorbeelden van zulke tertiaire aminen zijn de n-vetalkyl-N,N-diethanolaminen, de N-vetalkyl-N,N-diethoxyethanolaminen, enz. Dergelijke tertiaire aminen kunnen bereid worden
30 door een vetalkylamine met het geeigende aantal molen ethyleenoxyde te laten reageren. Van natuurlijke stoffen afgeleide tertiaire aminen, zoals kokosvetalkylamine en oleoamine zijn bij de Armour Chemical Company verkrijgbaar onder de handelsnaam "Ethomeen". Voorbeelden met name zijn
35 Ethomeen-C en Ethomeen-O.

Zwavelbevattende verbindingen zoals de gezwavelde C₁₂₋₂₄-vetten, de alkylsulfiden en polysulfiden waarvan de alkyl-groepen 1-8 koolstofatomen hebben, en de gezwavelde

polyolefinen kunnen in de smeermiddel-preparaten volgens deze uitvinding ook als wrijvingsmodificatoren dienen.

(F) Partiele vetzuur-esters van meerwaardige alcoholen

5 Bij een uitvoeringsvorm bestaat een in de smeermiddel-preparaten volgens deze uitvinding bij voorkeur op te nemen wrijvingsmodificator uit tenminste één gedeeltelijke vetzuur-ester van een meerwaardige alcohol en meer algemeen
10 zit er 0,01 tot 1 of 2 gew.% partiele vetzuurester in. De vetzuur-esters met de hydroxy-groepen worden gekozen onder de vetzuur-esters van tweewaardige of meerwaardige alcoholen en/of onder de in olie oplosbare geoxyalkyleerde derivaten daarvan.

15 De in beschrijving en conclusies gebruikte term "vetzuur" betreft zuren die verkregen kunnen worden door hydrolyse van in de natuur voorkomende plantaardige of dierlijke vetten en oliën. Deze zuren bevatten gewoonlijk 8 tot 22 koolstofatomen, en daartoe behoren bijvoorbeeld capronzuur,
20 caprylzuur, palmitinezuur, stearinezuur, oliezuur, linolzuur, enz. Zuren met 10 tot 22 koolstofatomen hebben in het algemeen de voorkeur, en in sommige uitvoeringsvormen hebben vooral zuren met 16 tot 18 koolstofatomen de voorkeur.

De meerwaardige alcoholen waarvan de partiele esters
25 afgeleid zijn hebben 2 tot 8 of 10 en in het algemeen 2 tot 4 hydroxy-groepen. Voorbeelden van geschikte meerweaardige alcoholen zijn ethyleenglycol, propyleenglycol, neopentyleenglycol, glycerol, pentaerythritol, enz. Ethyleenglycol en glycerol hebben de voorkeur. Meerwaardige alcoholen met
30 lagere alkoxy-groepen zoals methoxy- en/of ethoxy-groepen mogen bij de bereiding van de partiele vetzuur-esters gebruikt worden.

Geschikte partiele vetzuur-esters van meerwaardige alcoholen zijn bijvoorbeeld de glycol-monoesters, de glycerol-monoesters en -diesters en de pentaerythritol-diesters
35 en/of -triesters. De gedeeltelijke vetzuur-esters van glycerol hebben de voorkeur, en daaronder vooral de monoesters en mengsels van monoesters met diesters. de gedeeltelijke

8901329.

vetzuur-esters vna meerwaardige alcoholen kunnen met in de techniek bekende methoden bereid worden, zoals direkte verestering van een polyol met een zuur en reactie van een vetzuur met een epoxyde, enz.

5 in het algemeen heeft het de voorkeur dat de partiele vetzuur-ester olefinische onverzadigdheid heeft, en die vindt men gewoonlijk in het zuur-gedeelte van de ester. Naast de natuurlijke vetzuren met olefinische onverzadigdheid zoals oliezuur kunnen octeenzuren, tetradeceenzuren, enz. bij het maken van de esters gebruikt worden.

De als wrijvingsmodificatoren (bestanddeel F) in de smeermiddel-preparaten volgens deze uitvinding te gebruiken partiele vetzuur-esters kunnen geleverd worden als bestanddelen van mengsels met diverse andere bestanddelen zoals
15 niet omgezet vetzuur, volledig veresterde meerwaardige alcoholen, en andere stoffen. In de handel verkrijgbare partiele vetzuur-esters zijn vaak mengsels die één of meer van zulke stoffen en ook mengsels van mono- en diesters van glycerol bevatten. Een werkwijze voor het bereiden van monoglyceriden van vetzuren uit vetten en oliën is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 2.875.221 . Wat betreft een continue werkwijze voor het laten reageren van glycerol met vetten tot een produkt met een hoog gehalte aan monoglyceride. Onder de commercieel verkrijgbare glycerol-esters zijn
20 mengsels met tenminste 30 gew.% monoester en in het algemeen 35 tot 65 gew.% monoester, zo 30 tot 50 gew.% diester en de rest (gewoonlijk minder dan ongeveer 15%) een mengsel van triester, vrij vetzuur en andere stoffen. Specifieke voorbeelden van in de handel verkrijgbaar materiaal dat vetzuur-esters van glycerol bevat zijn Emerest 2421 (Emery Industries, Inc.), Cap city GMO (Capital), DUR-EM 114, DUR-EM GMO, enz. (Durkee Industrial Foods, Inc.) en diverse materialen die onder het merk MAZOL GMO gaan (Mazer Chemicals, Inc.). Andere voorbeelden van partiele vetzuur-esters van
30 meerwaardige alcoholen vindt men in "Fatty Acids", van F.S. Markley, Tweede uitgave, delen I en V, (Interscience Publishers, 1968). Talrijke in de handel verkrijgbare vetzuur-esters van meerwaardige alcoholen zijn met handels-naam

8901329.

en leverancier genoemd in "McCutcheons" Emulsifiers and Detergents", (North american and International Combined editions, 1981).

Het volgende voorbeeld licht de bereiding van een
5 partiele vetzuur-ester van glycerol toe.

Voorbeeld F-1

Een mengsel van glycerololeaten werd bereid door 882
delen zonnebloemolie waarvan 80% der vetzuren oliezuur ,
ongeveer 10% linolzuur en de rest verzadigd is, en 499 delen
10 glycerol in aanwezigheid van KOH in glycerol als katalysator
te laten reageren. De reactie gebeurde door het mengsel
onder stikstof 13 uur op 155°C te verhitten. Na afkoelen
tot minder dan 100°C werden 9,05 delen 85% fosforzuur toege-
voegd om de katalysator te neutraliseren. Het geneutrali-
15 seerde reactiemengsel werd naar een scheidtrechter van 2 l
overgebracht en de onderlaag werd afgetapt en weggedaan. De
bovenlaag was het produkt met daarin , blijkens analyse,
56,9 gew.% glycerolmonooleaat, 33,3% glyceroldioleaat (voor-
namelijk 1,2) en 9,8% glyceroltrioleaat.

20 Bij deze uitvinding komen ook andere toeslagen in de
smeermiddel-preparaten volgens de uitvinding in aanmerking.
Daartoe behoren zulke gebruikelijke toeslagen als antioxy-
danten, hagedruk-middelen, corrosieremmers, schenkpuntverla-
gers, kleurstabilisatoren en anti-schuimmiddelen, en andere
25 toeslagen die bij de vakmensen op het gebied van smeermidde-
len goed bekend zijn.

(G) Neutrale en basische zouten van fenolsulfiden

Bij een uitvoeringsvorm kunnen de oliën volgens de
30 uitvinding tenminste één neutraal of basisch aardalkalime-
taal-zout van een alkylfenolsulfide als detergens en anti-
oxydant bevatten. De oliën kunnen tussen 0 en 2 tot 3% van
die fenolsulfiden bevatten. Vaker zal de olie tussen 0,01 en
2 gew.% neutraal of basisch zout van fenolsulfiden bevatten.
35 De term "basisch" wordt hier op dezelfde wijze gebruikt als
bij de definitie van andere bestanddelen, d.w.z. het betreft
zouten met een metaal-verhouding boven 1:1. De neutrale en
basische zouten der fenolsulfiden zijn detergenten een anti-

oxydanten in de smeermiddel-preparaten volgens de uitvinding, en deze zouten worden vooral gebruikt om het gedrag van de oliën in de Caterpillar-proeven te verbeteren.

De alkylfenolen waarvan de sulfiden afgeleid zijn
5 zijn in het algemeen fenolen met koolwaterstof-substituenten van tenminste 6 koolstofatomen; de substituenten kunnen tot 7000 alifatische koolstofatomen hebben. hiertoe behoren ook de eerder gedefinieerde in hoofdzaak uit koolwaterstof bestaande substituenten. De bevoorkeurde koolwaterstof-
10 substituenten zijn afgeleid van olefien-polymeren zoals die van etheen, propeen, buteen, isobuteen, hexeen, octeen, 2-methylhepteen-1, buteen-2, penteen-2, penteen-3 en octeen-4. De koolwaterstof-substituenten kunnen in het fenol ingevoerd worden door het koolwaterstof en het fenol bij een
15 temperatuur van 50-200°C langs een geschikte katalysator zoals AlCl_3 , BF_3 , ZnCl_2 of iets dergelijks te leiden. De substituent kan ook met andere in de techniek bekende alkyleringsprocessen ingevoerd worden.

De term "alkylfenolsulfiden" wordt geacht di(alkyl-
20 fenol)monosulfiden, -disulfiden en -polysulfiden te dekken en ook andere produkten die bij de reactie van het alkylfenol met het zwavelmonochloride, zwaveldichloride of elementaire zwavel ontstaan. De molverhouding van fenol tot zwavelverbinding kan van 1:0,5 tot 1:1,5 of nog hoger gaan.
25 Bijvoorbeeld worden de fenolsulfiden makkelijk verkregen door bij een temperatuur boven 60°C 1 mol alkylfenol met 0,5-1,5 mol zwaveldichloride te mengen. Het reactiemengsel wordt gewoonlijk 2-5 uur op ongeveer 100°C gehouden, waarna het ontstane sulfide gedroogd en gefiltreerd wordt. Indien
30 elementair zwavel gebruikt werd is een temperatuur van 200°C of hoger soms wenselijk. Ook is het wenselijk dat het drogen onder stikstof of dergelijk inert gas gebeurt.

De zouten der fenolsulfiden worden geschikt bereid door het fenolsulfide met een metaal-base te laten reage-
35 ren, veelal in aanwezigheid van een promotor zoals die genoemd bij de bereiding van bestanddeel (E). Temperaturen en reactieomstandigheden zijn dezelfde als bij de eerder beschreven bereiding van het basische bestanddeel (E). Bij

voorkeur wordt het basische zout nadat het gevormd is met kooldioxyde behandeld.

Het verdient vaak de voorkeur als aanvullende promotor een carbonzuur met 1-100 koolstofatomen of een
5 alkalimetaal-, aardalkalimetaal-, zink- of lood-zout daarvan te gebruiken. Bijzonder bevoorkeurd zijn in dit opzicht de lagere monocarbonzuren waaronder mierenzuur, azijnzuur, propionzuur, boterzuur, isoboterzuur en dergelijke. De hoeveelheid van zulk zuur of zout ligt in het algemeen
10 tussen 0,002 en 0,2 equivalent per equivalent metaal-base voor de vorming van het basische zout.

Bij een andere werkwijze voor de bereiding van deze basische zouten laat men het alkylfenol tegelijkertijd met zwavel aan de metaal-base reageren. De reactie moet bij een
15 temperatuur van tenminste 150°C en bij voorkeur van 150-200°C gebeuren. Het is vaak handzaam als oplosmiddel een stof te gebruiken die binnen dit traject kookt, bijvoorbeeld een lagere alkyl-ether van een polyethyleenglycol zoals ethoxyethoxyethanol. De methyl- en ethyl-ethers van
20 diethyleenglycol, die respectievelijk onder de namen "Methyl Carbitol" en "Carbitol" verhandeld worden, zijn voor dit doel bijzonder geschikt.

Geschikte basische alkylfenolsulfyden zijn bijvoorbeeld genoemd in de Amerikaanse octrooischriften 3.372.116
25 en 3.410.798, waarnaar hierbij verwezen wordt.

De volgende voorbeelden lichten de bereiding van deze basische stoffen toe.

Voorbeeld G-1

Een fenolsulfyde werd bereid door zwaveldichloride te
30 laten reageren met een polyisobutenylfenul waarvan de polyisobutenyl-substituent een naar getal gemiddeld mol.gew. van ongeveer 350 had, in aanwezigheid van natriumacetaat (als zuurwegvanger om verkleuring van het product te vermijden). Een mengsel van 1755 delen van dit fenolsulfyde, 500 dln
35 minerale olie, 335 dln calciumhydroxyde en 407 dln methanol werd ongeveer 7,5 uur op 43 - 50°C verwarmd en kooldioxyde werd er doorheen geborrelt. Ter verwijdering van vluchtige stoffen werd het mengsel toen verder verhit en er werden nog

422,5 delen olie toegevoegd wat een 60% oplossing in olie gaf. Deze oplossing bevatte 5,6% calcium en 1,59% zwavel.

Voorbeeld G-2

Aan 6072 dln (22 equivalenten) met propen-tetrameer
5 gesubstitueerd fenol (bereid door fenol en propen-tetrameer bij aanwezigheid van met zwavelzuur behandelde klei bij 130°C te mengen) werden bij 90 - 95°C over 4 uur 1134 dln (22 equivalenten) zwaveldichloride te doen. Daarna werd er 2 uur stikstof door het mengsel geborreld, werd dit tot
10 150°C verhit en werd het gefiltreerd. Aan 861 dln (3 equivalenten) van dat product werden 1068 dln minerale olie en 90 dln water toegevoegd, en na verhitten tot 70°C ook nog 122 dln (3,3 equivalenten) calciumhydroxyde. Dat mengsel werd 2 uur op 110°C verhit en toen op 165°C gebracht en
15 daarop gehouden totdat het droog was. Na afkoelen tot 25°C werden 180 dln methanol toegevoegd. Dit mengsel werd tot 50°C opgewarmd en 366 dln (9,9 equivalenten) calciumhydroxyde en 50 dln (0,633 equivalent) calciumacetaat werden er aan toegevoegd. Het mengsel werd 45 min. geroerd en toen
20 werd het 3 uur bij 50 - 70°C met kooldioxyde behandeld in een debiet van 56 - 140 l/h. Het mengsel werd bij 165°C gedroogd en toen gefiltreerd. Het filtraat had een calciumgehalte van 8,8%, een neutralisatiegetal van 39 en een metaalverhouding van 4,4.

25 Voorbeeld G3

Aan een mengsl van 5880 dln (12 equivalenten) met poly-isobuteen gesubstitueerd fenol (bereid door bij 54°C en in aanwezigheid van Bf_3 equimolaire hoeveelheden fenol en een polyisobuteen met een gemiddeld mol.gew. van ongeveer
30 350 te mengen) en 2186 dln minerale olie werden over 2,5 uur bij 90 - 110°C 618 dln (12 equivalenten) zwaveldichloride toegevoegd. Het mengsel werd onder doorborrelen van stikstof op 150°C verhit. Aan 3449 dln (5,25 equivalenten) van dat product werden 1200 dln minerale olie en 130 dln water
35 toegevoegd en bij 70°C ook nog 147 dln (5,25 equivalenten) calciumoxyde. Het mengsl werd 2 uur op 95-110°C gehouden, nog 1 uur op 160°C en toen tot 60°C afgekoeld, waarna 920 dln 1-propanol, 307 dln (10,95 equivalenten) calciumoxyde en

dlm 1-propanol, 307 dlm (10,95 equivalenten) calciumoxyde en 46,3 dlm (0,78 equivalent) azijnzuur. Het mengsel werd 2,5 uur lang in contact gebracht met kooldioxyde in een debiet van 56 l/h. Het mengsel werd bij 190°C gedroogd en het
5 residu tot het gewenste product gefiltreerd.

Voorbeeld G-4

Een mengsel van 485 dele n (1 equivalent) met polyisobuteen gesubstitueerd fenol, waarvan de substituent een nader getal gemiddeld molecuulgewicht van ongeveer 400 had,
10 32 delen (1 equivalent) zwavel, 111 delen (3 equivalenten) calciumhydroxyde, 16 delen (0,2 equivalent) calciumacetaat, 485 delen diethyleenglycol-monomethylether en 414 delen minerale olie werd 4 uur onder stikstof op 120-205°C verhit. De H₂S-ontwikkeling begon toen de temperatuur boven de 125°C
15 kwam. Men liet het materiaal overdestilleren en H₂S werd in een NaOH-oplossing opgevangen. De verwarming werd onderbroken toen er geen H₂S-ontwikkeling waar te nemen viel; het overige vluchtige materiaal werd verwijderd door destilleren bij 95°C onder een druk van 10 mm. Het destillatieresidu
20 werd gefiltreerd. Het aldus verkregen produkt was een 60% oplossing van het gewenste zout in minerale olie.

(H) Gezwavelde olefinen:

De olie-preparaten volgens deze uitvinding kunnen ook
25 (H) tenminste één zwavel-verbinding bevatten die nuttig is voor het verminderen van de slijtage en het verbeteren van het gedrag bij zeer hoge drukken, en ook als antioxydant. De olie-preparaten kunnen 0,01 tot 2 gew.% gezwaveld olefin bevatten. Zwavel bevattende stoffen bereidt door het
30 zwavelen van olefinen zijn nuttig. Indien ze in de olie-preparaten volgens deze uitvinding opgenomen worden zullen de olie-preparaten veelal 0,01 tot 2 gew.% gezwaveld olefin bevatten. De olefinen kunnen alifatische, arylalifatische en alycycliche onverzadigde koolwaterstoffen met 3 tot 30
35 koolstofatomen zijn. De olefinische koolwaterstoffen bevatten tenminste één dubbele binding die niet-aromatisch is, d.w.z. die twee alifatische koolstofatomen verbindt. In de breedste zin kunnen olefinische koolwaterstoffen gedefini-

eerd worden door de formule $R^7R^8C = CR^9R^{10}$ waarin R^7 , R^8 , R^9 en R^{10} ieder waterstof of een koolwaterstof- (vooral een alkyl- of alkenyl-) groep voorstellen. Ook kunnen er van R^7 , R^8 , R^9 en R^{10} twee samen een alkyleen- of gesubstitueerde alkyleen-groep vormen, d.w.z. het olefin is dan alicyclisch.

Mono-olefinen en diolefinen hebben de voorkeur, vooral die eerste, d.w.z. die verbindingen waarin R^9 en R^{10} waterstof zijn en R^7 en R^8 alkyl zijn. Olefinen met 3 tot 20 koolstofatomen hebben vooral de voorkeur.

Propeen, isobuteen en hun dimeren, trimeren en tetrameren en mengsel daarvan zijn vooral bij voorkeur de olefinen. Onder die verbindingen zijn isobuteen en isobuteen-dimeer bijzonder wenselijk wegens hun goede beschikbaarheid en de bijzonder zwavelrijke preparaten die eruit gemaakt kunnen worden.

Het zwavelingse reagens kan bijvoorbeeld zwavel of een zwavelhalogenide zoals zwavelmonochloride of zwaveldichloride zijn, een mengsel van H_2S of zwavel of SO_2 of iets dergelijks. Mengsels van zwavel en H_2S hebben vaak de voorkeur en die worden hierna vaak genoemd; men zal echter begrijpen dat in geschikte gevallen andere zwavelingsmiddelen daarvoor in de plaats kunnen komen.

De hoeveelheden zwavel en H_2S die men per mol olefin gebruikt zijn gewoonlijk respectievelijk 0,3 tot 3,0 gram-atoom en 0,1 tot 1,5 mol. De bijvoorkeurde trajecten zijn 0,5 tot 1,25 mol, en de meest wenselijke trajecten zijn 1,2-1,8 gram-atoom en 0,4 tot 0,8 mol.

Het temperatuurstraject waarbij de zwaveling uitgevoerd wordt loopt in het algemeen van $50^\circ C$ tot $350^\circ C$. Het bevoorkeurde traject is van 100 tot $200^\circ C$, en vooral van 125 tot $180^\circ C$ is bijzonder geschikt. De reactie gebeurt bij voorkeur onder verhoogde druk en dat kan de autogene druk zijn (d.i. de druk die in de loop van de reactie uit zichzelf optreedt) maar er kan ook van buitenaf opgelegde druk zijn. Welke druk zich tijdens de reactie precies ontwikkelt is afhankelijk van factoren als ontwerp en bediening van het systeem, de reactietemperatuur en de dampdruk van de re-

agerende stoffen en produkten, en deze kan in de loop van de reactie variëren.

Het is vaak voordelig als zwavelingskatalysatoren werkende stoffen in het reactiemengsel op te nemen. Deze materialen kunnen zuur, basisch en neutraal zijn, maar zijn bij voorkeur basische stoffen, vooral stikstof-basen, waaronder ammoniak en aminen, meestal alkylaminen. De gebruikte hoeveelheid katalysator is gewoonlijk ongeveer 0,01 tot 2,0 gew.% op olefin. In het geval van de bevoorkeurde katalysatoren (ammoniak en amine) heeft 0,005 tot 0,5 mol per mol olefin en vooral 0,001 tot 0,1 mol de voorkeur.

Na de bereiding van het gezwavelde mengsel verdient het de voorkeur in wezen alle laagkokende stoffen te verwijderen, veelal door de druk van het reactievat af te laten of door destillatie onder gewone druk of onder vacuum, of door strippen (doorblazen van een inert gas zoals stikstof) bij geschikte temperatuur en druk.

Een andere facultatieve stap bij de bereiding van bestanddeel (H) is de behandeling van het gezwavelde produkt, verkregen op de hierboven geschetste wijze, om het gehalte aan actieve zwavel daarin te verlgén. Een voorbeeld hiervan is behandeling met een alkalimetaalsulfide. Andere eventuele behandelingen kunnen toegepast worden om onoplosbare bijprodukten te verwijderen en eigenschappen zoals geur, kleur en vlekkerigheid van de zwavel-preparaten te verbeteren.

Voor de gezwavelde olefinen die bij deze uitvinding nuttig zijn wordt verwezen naar het Amerikaanse octrooi-schrift 4.119.549. Meerdere specifieke gezwavelde preparaten zijn in de voorbeelden daarvan genoemd. De volgende voorbeelden lichten de bereiding van twee van zulke preparaten toe.

Voorbeeld H-1

In een hogedruk-reactor met mantel, voorzien van roerder en inwendige koelspiralen bracht men 629 delen (19,6 mol) zwavel. Voordat men de reagerende gassen ging inleiden werd koude pekél door de spiralen gecirculeerd. Nadat de reactor gesloten was werd tot ongeveer 6 torr ge-evacueerd en werden 1100 delen (9,6 mol) isobuteen, 334

delen (9,8 mol) H_2S en 7 delen n-butylamine daarin gebracht. De reactor werd met stoom in de mantel over ongeveer 1,5 uur tot $171^\circ C$ verhit. Bij ongeveer $138^\circ C$ bereikte de druk een maximum van 50 ato . Voordat de maximale reactietemperatuur bereikt was begon de druk weer te dalen en dat zette zich voort door het verbruik van de reagerende gassen. Na ongeveer 4,75 uur en bij ongeveer $171^\circ C$ werden niet ongezet H_2S en isobuteen naar een terugwinningssysteem afgelaten. Nadat de druk in de reactor tot die van de atmosfeer gedaald was werd het gezwavelde produkt als vloeistof gewonnen.

Voorbeeld H-2

Met in wezen dezelfde procedure als in voorbeeld H-1 liet men 773 delen diisobuteen onder autogene druk en bij een temperatuur avn zo $150-155^\circ C$ reageren met 428,6 delen zwavel en 143,6 delen H_2S bij aanwezigheid van 2,6 delen n-butylamine. Vluchtige stoffen werden verwijderd en het gezwavelde produkt werd als vloeistof gewonnen.

Zwavelbevattende preparaten die gekenmerkt worden door de aanwezigheid van tenminste één cycloalifatische groep met tenminste 2 kern-koolstofatomen en 1 cycloalifatische groep of 2 kern-koolstofatomen van verschillende cycloalifatische groepen die door een zwavelbrug met elkaar verbonden zijn zijn ook nuttig als bestanddeel (H) van de smeerolie-preparaten volgens de uitvinding. Dit type zwavelverbindingen is bijvoorbeeld beschreven in het opnieuw uitgebrachte Amerikaanse octrooischrift Re 27.331, waarnaar hierbij verwezen wordt. De zwavelbrug omvat tenminste twee zwavelatomen, en gezwavelde Diels-Alder-adducten zijn voorbeelden van dergelijke stoffen.

In het algemeen worden de gezwavelde Diels-Alder-adducten bereid door zwavel met tenminste één Diels-Alder-adduct te laten reageren bij een temperatuur tussen $110^\circ C$ en net beneden de ontledingstemperatuur van het adduct. De mol-verhouding van zwavel tot adduct ligt in het algemeen tussen 0,5:1 en 10:1. De Diels-Alder-adducten worden met bekende technieken bereid door reactie van een geconjugeerd diene met een stof met dubbele of drievoudige bindingen (dienofiel) . Voorbeelden van geconjugeerde dienen zijn isopreen,

methyilisopreen, chloropreen en 1,3-butadien. Voorbeelden van geschikte diënofielen zijn alkylacrylaten zoals butylacrylaat en butylmethacrylaat. Gelet op de uitgebreide bespreking van de bereiding van diverse gezwavelde Diels-Alder-adducten in de beschikbare literatuur wordt het onnodig geacht deze 5 aanvrage nog langer te maken door een bespreking van de bereiding van zulke gezwavelde produkten. De volgende voorbeelden lichten de bereiding van twee van dergelijke preparaten toe.

10 Voorbeeld H-3

(a) In een tweeliterkolf voorzien van roerder, stikstofinlaatbuis en een met vast koolzuur gekoelde terugvloei-koeler bracht men 400 g tolueen en 66,7 g aluminiumchloride. Een tweede mengsel van 640 g (5 mol) butylacrylaat en 15 240,8 g tolueen werd over een kwartier aan de AlCl_3 -suspensie toegevoegd, waarbij de temperatuur tussen 37° en 58°C gehouden werd. Daarna werd over 2,75 uur 313 g (5,8 mol) butadien toegevoegd, waarbij de temperatuur door uitwendige koeling op $60-61^\circ\text{C}$ gehouden werd. Het mengsel werd 20 ongeveer 20 min met stikstof uitgeblazen en toen in een scheidtrecther van 4 l gebracht en uitgewassen met een oplossing van 150 g geconcentreerd zoutzuur in 1100 g water. Daarna werd het produkt nog 2 maal met 1000 ml water uitgewassen. Het gewassen reactieprodukt werd vervolgens gedestilleerd 25 waardoor niet omgezet butylacrylaat en tolueen verdwenen. Het residu van deze eerste destillatie onderging een verdere destillatie bij een druk van 9-10 mm kwik, waardoor bij $105-115^\circ\text{C}$ 785 g van het gewenste adduct overkwam.

(b) Van het aldus bereide adduct van butadien aan 30 butacrylaat werd 4550 g (25 mol) samen met 1600 g (50 mol) bloem van zwavel overgebracht in een kolf van 12 l die van roerder, terugvloei-koeler en stikstofinlaatbuis voorzien was. Het reactiemengsel werd 7 uur op $150-155^\circ\text{C}$ verhit terwijl er 14 l/h stikstof doorgeleid werd. Na dit verhitten en 35 afkoelen tot kamertemperatuur werd de massa gefiltreerd. Het filtraat was het gewenste zwavelbevattende produkt.

Voorbeeld H-4

(a) een adduct van acrylonitril aan isopreen werd be-

reid door 136 g isopreen, 172 g methylacrylaat en 0,9 g hydrochinon (remmer van de polymerisatie) in een schudautoclaaf te brengen en 16 uur op 130-140°C te verhitten. Men liet de druk uit de autoclaaf af en de inhoud werd eruit
5 geschonken, wat 240 g lichtgele vloeistof had. Deze vloeistof werd bij 90°C en een druk van 10 mm kwik gestript, wat het gewenste produkt als een vloeibaar residu gaf.

(b) Aan 255 g (1,65 g) van het onder (a) verkregen isopreen/methacrylaat-adduct werd bij 110-120°C over 45 min
10 53 g (1,65 mol) bloem van zwavel toegevoegd. Daarna werd nog 4 1/2 uur bij temperaturen van 130-160°C verhit. Na afkoelen tot kamertemperatuur werd het reactiemengsel door een glazen filter van middelmatige grofheid gefiltreerd. Het filtraat bestond uit 301 g van het gewenste zwavelbevattende produkt.

15 (c) In onderdeel (b) was de verhouding van zwavel tot adduct 1:1. Nu een voorbeeld waarin die verhouding 5:1 was. Zo werd 640 g (20 mol) bloem van zwavel in een 3-literkolf 20 min op 170°C verhit. Daarna werd 600 g (4 mol) van het isopreen/methacrylaat-adduct van (a) op het gesmolten
20 zwavel gedruppeld waarbij de temperatuur op 174-198°C gehandhaafd werd. Na afkoelen tot kamertemperatuur werd het reactiemengsel net als hierboven gefiltreerd en was het filtraat het gewenste produkt.

Andere hogedrukmiddelen en corrosie- en oxydatie-re-
25 mende stoffen kunnen toegevoegd worden, en voorbeelden daarvan zijn de alifatische chloorkoolwaterstoffen zoals gechlooreerde was, organische sulfiden en polysulfiden zoals benzyldisulfide, bis(chloorbenzyl)disulfide, dibutyltetrasulfide en de gezwavelde methylester van oliezuur, gefosfo-
30 sulfuriseerde koolwaterstoffen zoals het reactieprodukt van fosfosulfide met terpentijn of methyloelaat, fosforzuur-esters waaronder in hoofdzaak secundaire en tertiaire fosforig zuur-esters zoals dibutylfosfiet, diheptylfosfiet, decyclohexylfosfiet, pentylfenylfosfiet, dipentylfenylfos-
35 fiet, tridecylfosfiet, distearylfosfiet, dimethylnaetylfosfiet, oleyl-4-pentylfenylfosfiet, met polypropeen (mg= 500) gesubstitueerd fenylfosfiet en met diisobutyl gesubstitueerd fenylfosfiet, metaalthiocarbamaten zoals zinkdioctyldithio-

carbamaat en bariumheptyldifenylidithiocarbamaat.

Schenkpuntverlagers zijn een bijzonder nuttig type toeslag dat vaak in de hier besproken smeeroliën opgenomen wordt. Het gebruik van zo'n schenkpuntverlager in preparaten
5 op oliebasis voor het verbeteren van de eigenschappen bij lage temperaturen is in de techniek goed bekend. Zie bijvoorbeeld blz. 8 van "Lubricant Additives" van C.V. Smalheer en R. Kennedy Smith (the Lezius-Hiles Co. te Cleveland, Ohio, 1967).

10 Voorbeelden van nuttige schenkpuntverlagers zijn de polymethacrylaten, polyacrylaten, polyacrylamiden, de condensatieprodukten van halogeenparaffinwassen en aromatische verbindingen, de vinylcarboxylaat-polymeren en de terpolymeren van dialkylfumaraten, vinyl-esters van vetzuren en
15 alkylvinylethers. Bij deze uitvinding nuttige schenkpuntverlagers, technieken voor hun bereiding en hun toepassing zijn beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 2.387.501, 2.015.748, 2.655.479, 1.815.022, 2.191.498, 2.666.746, 2.721.877, 2.721.878 en 3.250.715, waarnaar hier-
20 bij verwezen wordt.

Anti-schuimmiddelen worden gebruikt om de vorming van een stabiel schuim te beperken of te voorkomen. Tot de typerende anti-schuimmiddelen behoren siliconen en organische polymeren. Andere anti-schuim-preparaten zijn door Henri T.
25 Kerner beschreven in "Foam control Agents" (Noyes Data Corporation, 1976) blz. 125-162.

De smeerolie-preparaten volgens deze uitvinding kunnen ook één of meer viscositeitmodificatoren bevatten, vooral indien de tot "multi-grade" oliën geformuleerd zijn.
30 Viscositeitsmodificatoren zijn polymere materialen gekenmerkt als polymeren op basis van koolwaterstoffen met in het algemeen nar getalgemiddelde molecuulgewichten tussen 25.000 en 500.000, meestal tussen 50.000 en 200.000.

Polyisobuteen is als viscositeitsmodificator in
35 smeeroliën gebruikt. Polymethacrylaten worden bereid uit mengsels van monomere methacrylaten met diverse alkyl-groepen. De meeste polymethacrylaten zijn zowel viscositeitsmodificatoren als schenkpuntverlagers. De alkyl-groepen kunnen

8901329.

zowel vertakt als onvertakt zijn en 1 tot 18 koolstofatomen hebben.

Indien een klein beetje stikstof bevattend monomeer met de alkylmethacrylaten gecopolymeriseerd wordt worden er
5 ook dispergerende eigenschappen in het produkt gewerkt. Zo'n produkt heeft dan meerdere functies van het modificeren van de viscositeit, het verlagen van het schenkpunt en het dispergeren. Zulke produkten worden in de techniek aangeduid als viscositeitsmodificatoren van het dispergerende type, of
10 simpelweg als dispergerende viscositeitsmodificatoren. Vinylpyridine, en -vinylpyrrolidon en N,N'-dimethylaminomethylmethacrylaat zijn voorbeelden van stikstof bevattende monomeren. Bij homo- of copolymerisatie van één of meer alkylacrylaten verkregen polymeren zijn ook nuttig als viscosi-
15 teitsmodificatoren.

Etheen-propeen-copolymeren, algemeen als "OCP" aangeduid, kunnen bereid worden door etheen en propen met de bekende katalysatoren van Ziegler en Natta te copolymeriseren, gewoonlijk in een oplosmiddel. De verhouding van
20 etheen tot propen in het polymeer beïnvloedt de oplosbaarheid in olie, het olie verdikkend vermogen, de viscositeit bij late temperaturen, de verlaging van het schenkpunt en het gedrag van het produkt in de motor. Het ethyleen-gehalte ligt gewoonlijk tussen 45 en 60 gew.% en meestal tussen
25 50 en 55 gew.%. sommige OCP's in de handel zijn copolymeren van etheen, propen en een klein beetje niet geconjugeerd dieen zoals hexadieen-1,4. In de rubberindustrie worden zulke terpolymeren als "EPDM" aangeduid. Het gebruik van OCP's in smeeroïlen als viscositeitsmodificatoren is
30 sinds 1970 snel toegenomen, en de OCP's zijn thans één van de meest gebruikte viscositeitsmodificatoren van motoroliën.

Esters verkregen door styreen en maleinezuuranhydride onder invloed van een initiator van vrije radicalen te polymeriseren en het copolymeer daarna te veresteren met
35 een mengsel van C₄-C₁₈-alkoholen zijn ook nuttig als viscositeitsmodificatoren en motoroliën. Zulke esters worden gewoonlijk opgevat als multifunctionele viscositeitsmodificatoren. Behalve dat ze de viscositeit beïnvloeden zijn het

ook schenkpuntverlagers en vertonen ze dispergerende eigenschappen indien de verestering afgebroken wordt voordat die volledig is zodat er wat onveranderde anhydride- of carbon-
zuur-groepen overblijven. Deze zure groepen kunnen dan door
5 reactie met een primair amide in imiden omgezet worden.

Gehydrogeneerde copolymeren van styreen met een geconjugueerd dieen vormen een andere klasse van in de handel verkrijgbare viscositeitsmodificatoren van motoroliën. Voorbeelden van styrenen zijn styreen zelf, α -methylstyreen,
10 o-methylstyreen, m-methylstyreen, p-methylstyreen, p-t-butylstyreen, enz. Bij voorkeur bevat het geconjugueerde dieen 4 tot 6 koolstofatomen. Voorbeelden van geconjugueerde dienen zijn piperyleen, 2,3-dimethylbutadieen-1,3, chloropreen, isopreen en butadieen-1,3, met vooral voorkeur voor
15 isopreen en butadieen. Mengsels van zulke geconjugueerde dienen zijn ook nuttig.

Het styreengehalte van deze copolymeren ligt tussen 20 % en 70 gew.%, bij voorkeur tussen 40% en 60 gew.%. Het gehalte aan alifatisch geconjugueerd dieen ligt in deze copolymeren tussen 30 en 80 gew.%, bij voorkeur tussen 40 en
20 60 gew.%.

Deze copolymeren kunnen bereid worden met in de techniek goed bekende methoden. Zulke copolymeren worden bereid door anionische polymerisatie met bijvoorbeeld een alkali-
25 metaal-koolwaterstof (bijv. sec-butyllithium) als polymerisatiekatalysator. Andere technieken zoals polymerisatie in emulsie kunnen ook toegepast worden.

Deze copolymeren worden in oplossing gehydrogeneerd zodat een belangrijk deel van hun dubbele bindingen verdwij-
30 nen. Technieken voor deze hydrogenering zijn de vakman goed bekend en hoeven hier niet in detail beschreven te worden. Kort gezegd: de hydrogenering gebeurt door de copolymeren bij verhoogde druk met waterstof in contact te brengen in aanwezigheid van metaal-katalysatoren zoals kolloïdaal nik-
35 kel, palladium-op-kool, enz.

In het algemeen verdient het de voorkeur dat deze copolymeren om redenen van oxydatiestabiliteit niet meer dan 5% en bij voorkeur niet meer dan 0,5% van hun olefinische

onverzadigdheid overhouden. Die onverzadigdheid kan gemeten worden met in de techniek bekende methoden, zoals infrarood en NMR-spectra, enz. Met de meeste voorkeur bevatten deze copolymeren geen met dianalytische technieken aantoonbare
5 onverzadigdheid meer.

Deze copolymeren hebben veelal naar getalgemiddelde molecuulgewichten tussen 30.000 en 500.000, bij voorkeur tussen 50.000 en 200.000. de naar gewichtgemiddelde molecuulgewichten van deze copolymeren ligt in het algemeen
10 tussen 50.000 en 500.000, bij voorkeur tussen 50.000 en 300.000.

De zojuist beschreven gehydrogeneerde copolymeren en andere zijn onder meer beschreven in de Amerikaanse octrooi-schriften 3.551.336, 3.598.738, 3.554.911, 3.607.749,
15 3.687.849 en 4.181.618, waarnaar hierbij verwezen wordt. Bijvoorbeeld beschrijft het Amerikaanse octrooischrift 3.554.911 een gehydrogeneerd lukraak butadien-styreen-copolymeer en de bereiding en de hydrogenering daarvan. Als viscositeitsmodificatoren van smeerolie-preparaten volgens
20 deze uitvinding nuttige gehydrogeneerde styreen-butadien-copolymeren zijn in de handel verkrijgbaar, bijvoorbeeld bij de BASF onder de algemene aanduiding "Glissoviscal". Een bijzonder voorbeeld daarvan is een gehydrogeneerd styreen-butadien-copolymeer dat onder de naam "Glissoviscal
25 5260" verkrijgbaar is en een naar het getalgemiddeld molecuulgewicht van ongeveer 120.000 heeft.

Gehydrogeneerde styreen-isopreen-copolymeren die als viscositeitsmodificatoren nuttig zijn zijn bijvoorbeeld verkrijgbaar bij de Shell Chemical Company onder de algemene
30 handelsnaam "Shellvis". Zo is het "Shellvis 40" een blokcopolymeer van styreen met isopreen met een naar getalgemiddeld molecuulgewicht van ongeveer 155.000, een styreen-gehalte van ongeveer 19 mol% en een isopreen-gehalte van ongeveer 81 mol%. Het "Shellvis 50" is ook een blokcopolymeer
35 van styreen met isopreen, maar met een naar getalgemiddeld molecuulgewicht van ongeveer 100.000, een styreen-gehalte van ongeveer 28 mol% en een isopreen-gehalte van ongeveer 72 mol%. De hoeveelheid polymere viscositeitsmodificator die

8901329.

men in de smeerolie-preparaten volgens deze uitvinding opneemt kan over een ruim traject variëren, hoewel kleinere hoeveelheden dan normaal gebruikt worden omdat het een carbonzuur-derivaat (B) (en bepaalde carbonzuur-esters (E) ook) behalve als dispersiemiddel ook als viscositeitsmodificator werken. In het algemeen kan de hoeveelheid viscositeitsverbeteraar in de smeermiddel-preparaten volgens de uitvinding tot wel 10 gew.% bedragen. Maar eerder zal dat gehalte tussen 0,2 en 8% liggen, en vooral tussen 0,5 en 6 gew.%, betrokken op voltooide smeerolie.

De smeermiddelen volgens deze uitvinding kunnen bereid worden door de diverse bestanddelen direkt met eventuele andere toeslagen in een basisolie op te lossen of te suspenderen. Meestal worden één of meer chemische bestanddelen van deze uitvinding met een geschikt inert verdunnings- of oplosmiddel zoals minerale olie tot een concentraat verdund. Deze concentraten bevatten gewoonlijk 10 tot 80 gew.% van één of meer der hierboven beschreven bestanddelen (A) tot en met (H) en kunnen bovendien één of meer van de andere hierboven beschreven toeslagen bevatten. Chemische concentraties zoals 15%, 20%, 30%, 50% of hoger kunnen toegepast worden. Bijvoorbeeld kunnen de concentraten, op chemische basis, 10 tot 50 gew.% carbonzuur-derivaat (B) en tussen 0,001 en 15 gew.% metaalfosfordithioaat (C) bevatten. De concentraten kunnen ook 1 tot 30 gew.% carbonzuur-ester (D) en tussen 1 en 20 gew.% neutraal en/of basisch aardalkalimetaal-zout (E) en/of 0,001 tot 10 gew.% van één of meer partiele vetzuur-esters (F) bevatten.

De volgende voorbeelden lichten concentraten volgens de uitvinding toe. In deze voorbeelden geven de percentages de hoeveelheden van de normale, met olie verdunde toeslagen aan die nodig zijn om tot het gegeven preparaat te komen. Bijvoorbeeld bevat smeermiddel 1 4,5 mol.% produkt van voorbeeld B-20, dat een oplossing van het aangegeven carbonzuur-derivaat (B) met 55% verdunnende olie is.

Gewichtsdelen

Concentraat I		
	Produkt van voorbeeld B-20	45
	produkt van voorbeeld C-2	12
5	Minerale olie	43
Concentraat II		
	Produkt van voorbeeld B-20	60
	Produkt van voorbeeld C-2	10
	Produkt van voorbeeld D-22	5
10	Minerale olie	25
Concentraat III		
	Produkt van voorbeeld B-21	40
	Produkt van voorbeeld C-1	5
	Produkt van voorbeeld D-23	5
15	Produkt van voorbeeld E-1	5
	Minerale olie	45

Representatieve smeermiddel-preparaten volgens deze uitvinding vindt men in de volgende voorbeelden.

20

8901329.

SMEERMIDDELEN-TABEL I

Bestanddelen/voorbeeld (vol.%)	I	II	III	IV	V	VI
Basis olie	(a)	(b)	(a)	(b)	(c)	(c)
Kwaliteit	10W-30	5W-30	10W-30	10W-40	10W-30	30
V.I. Type*	(1)	(1)	(1)	(m)	(1)	---
Produkt van voorbeeld B-20	4,5	4,5	5,0	6,5	6,5	6,5
Produkt van voorbeeld C-1	1,25	1,25	0,75	0,75	0,75	0,75
Produkt van voorbeeld C-18 (10% olie)	---	---	0,06	0,06	0,06	0,06
Produkt van voorbeeld D-22	1,50	1,40	---	---	---	---
Basisch magnesium-alkylbenzeen- sulfonaat (32% olie, MR = 14,7)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Produkt van voorbeeld E-1	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Basisch calcium-alkylbenzeen- sulfonaat (48% olie MR = 12)	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Basisch calcium-fenolsulfide (38% olie, MR = 2,3)	0,6	0,6	---	0,6	---	---
Gemengd Glycerol-mono- en dio- leaat**	---	0,2	---	---	0,2	---
Produkt van voorbeeld H-3	---	---	---	---	---	0,40
Silicon anti-schuim	100 dpm	100 dpm	100 dpm	100 dpm	100 dpm	100 dpm

Voetnoten bij tabel I.

- (a) Uit het Midden-Oosten.
- (b) Uit de Noordzee.
- (c) Uit het midden van de Verenigde Staten, gehydrogeneerd.
- 5 (d) Uit het Midden-Oosten, door extractie geraffineerd.
- (1) een block-copolymeer van styreen-isopropreen; $M_n = 155.000$
- (m) Een ster- polyisopreen
 - * De hoeveelheid in ieder preparaat opgenomen polymeer VI was zodanig dat het voltooide smeermiddel aan de aangegeven kwaliteits-eis voldeed.
 - ** Emerest 2421.

8901329.

SMEERMIDDELEN - TABEL II

Bestanddelen / voorbeeld (vol.%)	VII	VIII	IX*** (c)	X*** (c)	XI*** (c)
Basisolie	65% 150N** 35% 600N**	(c)**			
Kwaliteit	15W-40	30	15W-40	15W-40	15W-40
V.I. Type*	(1)	--	(1)	(1)	(1)
Produkt van voorb. B-20	4,47	4,47	5,0	4,6	5,2
Produkt van voorb. C-2	1,20	1,20	1,5	1,54	1,5
Produkt van voorb. D-22	1,39	1,39	--	1,41	--
Basisch magnesium-alkylben- zeensulfonaat (32% olie, MR = 15)	0,44	0,44	0,6	0,56	0,4
Basisch calcium-alkylbenzeen- sulfonaat (52% olie, MR=12)	0,97	0,97	1,2	1,24	--
Basisch magnesium-alkylbenzeen- sulfonaat (34% olie, MR = 3)	--	--	--	--	0,75
Basisch calcium-zout van met zwavel gekoppeld fenol (38% olie, MR = 2,3)	--	--	--	--	1,8
Met SCl_2 gereageerd fenol (42% olie)	2,34	2,34	2,5	2,48	--
Nonylphenoxy-poly(ethyleenoxo)ethanol	--	--	--	0,1	--
C_9 mono- en (C-alkyl) difenylamine (16% olie)	--	--	--	--	0,1
Schenkpuntverlager	0,2	0,2	0,2	0,2	--
Anti-schuim-silicon	100 dpm	100 dpm	100 dpm	110 dpm	100 dpm

Voetnoten bij tabel II.

(1) Een blok copolymeer van styreenisopreen; $M_n = 155.000$

* De hoeveelheid in ieder preparaat opgenomen polymeer VI was zodanig dat het voltooide smeermiddel aan de aangegeven kwaliteits-

5. eis voldeed.

** Zwavelrijke basisolie.

*** Hoeveelheden in deze voorbeelden zijn gew.%.

	Voorbeeld XII	Gew. %
	Produkt van voorbeeld B-1	66,2
	Produkt van voorbeeld C-1	1,5
	100 Neutrale paraffinenolie	der rest
5	Voorbeeld XIII	
	Produkt van voorbeeld B-32	6,8
	Produkt van voorbeeld C-2	1,6
	100 Neutrale paraffineolie	de rest
10	Voorbeeld XIV	
	Produkt van voorbeeld B-32	4,5
	Produkt van voorbeeld C-1	1,4
	Produkt van voorbeeld D-22	1,4
15	100 Neutrale paraffineolie	de rest
	Voorbeeld XV	
	Produkt van voorbeeld B-29	4,8
	Produkt van voorbeeld C-1	0,75
20	Produkt van voorbeeld D-22	1,20
	Produkt van voorbeeld E-1	0,45
	Produkt van voorbeeld E-3	0,30
	100 Neutrale paraffineolie	de rest
25	Voorbeeld XVI	
	produkt van voorbeeld B-21	4,7
	Produkt van voorbeeld C-4	1,2
	Produkt van voorbeeld D-20	1,2
	Produkt van voorbeeld E-1	0,5
30	Produkt van voorbeeld E-3	0,2
	100 Neutrale paraffineolie	de rest

De smeermiddel-preparaten volgens deze uitvinding vertonen onder werkomstandigheden minder neiging tot achter-
 35 uitgang en daardoor verminderen ook slijtage en vorming van ongewenste afzettingen op diverse onderdelen van de motor zoals lak, slik, verkoold materiaal en harsen, die de efficiëntie van de motor verlagen. Er kunnen ook smeeroïlen

volgens de uitvinding geformuleerd worden die bij gebruik in een carter van een personenauto tot een zuiniger brandstofgebruik leiden. Bij een uitvoeringsvorm van de uitvinding kunnen smeeroïën geformuleerd worden die aan alle eisen voor een SG-olie voldoen. De smeeroïën volgens deze uitvinding zijn ook nuttig in dieselmotoren en er kunnen smeermiddel-preparaten volgens deze uitvinding geformuleerd worden die aan de eisen van de nieuwe diesel-klassificatie CE voldoen.

10 De gedragskenmerken van de smeeroïën volgens deze uitvinding worden geevalueerd door het bedoelde preparaat aan een aantal motorproeven te onderwerpen die ontworpen zijn op het beoordelen van motoroïën. Zoals eerder gezegd moet een smeerolie, om de API-klassificatie SG te verdienen, aan diverse nauwkeurig omschreven motorproeven voldoen.

De motorolieproef IIIE uit de ASTM-reeks is recent ingesteld om de slijtage, het verdikken van de olie en de bescherming tegen afzettingen van SG-motoroïën bij hoge 20 temperaturen te definieren. De proef IIIE, die de proef IIID uit deze serie vervangt, schept een scherpere discriminatie met betrekking tot bescherming van de nokkenas en de klepstoters en het onder bedwang houden van het verdikken van de olie. Bij de proef IIIE gebruikt men een zescylinder 25 Buick-motor van 3,8 l die men op gelode brandstof bij 3000 omw/min 67 PK laat leveren bij een maximale proefduur proefduur van 64 uur. Er wordt een springveerlast van 1020 N gebruikt. Wegens de hoge werktemperatuur van de motor neemt men een koelvloeistof die voor 100% glycol is. De uitlaat- 30 temperatuur van het koelmiddel wordt op 118°C gehouden, de olietemperatuur op 149°C en de oliedruk op 2,1 ato. de lucht/brandstof-verhouding is 16,5:1 en het inlaatdebiet is 42 dm³/min. Men begint met 425 g olie.

De proef wordt beëindigd als het oliepeil bij één 35 der controles om de 8 uur beneden 76 g komt. Als de test wegens laag oliepeil vóór de 64 uur beëindigd wordt is dat lage oliepeil gewoonlijk het gevolg van het door de hele motor heen blijven hangen van zwaar geoxydeerde olie zodat

het bij de controletemperatuur van 49°C zich niet meer onderin kan verzamelen. Van om de 8 uur genomen monsters worden de viscositeiten gemeten en die worden tegen de tijd uitgezet. een maximale viscositeitsverhoging van 375°C na 64 uur, gemeten bij 40°C, is nodig om aan de API-klassificatie SG te voldoen. Om aan de slik-eis te voldoen is een cijfer van tenminste 9,2 nodig, voor de beoordeling van lak op de zuiger een cijfer van tenminste 8,9, en voor de afzettingen op de ringvormige rand een cijfer van tenminste 3,5 (cijfer-systeem van de CRC). Details van de serieproef IIIE vindt men in "Sequence IIID Surveillance Panel Report on Sequence III Test to the ASTM Oil Classification Panel ", van 30 november 1987, herzien op 11 januari 1988.

De uitkomsten van de op smeermiddel VII uitgevoerde serieproef IIIE vindt men in de volgende tabel III.

Tabel III

ASTM-serieproef III-E

	Smeer- olie	%visc. verho- ging	Slik in de motor	Lak op de zui- ger	Afzettingen op de aanslag- ring	VTW (in μm) max/gem.
VII		135	9,5	9,3	6,8	71/2 / 5

De serieproef VE van Ford is beschreven in "Report of the ASTM Sludge and Wear Task Force and the Sequence VD Surveillance Panel--Proposed PV2 Test", van 13 oktober 1987.

Voor deze proef gebruikt men een 4-cylindermotor van 2,3 l met boven geplaatste nokkenas en een meervoudige, elektronisch bestuurd brandstofinjectie; de compressieverhouding is 9,5:1. Bij de test heeft men hetzelfde protocol als bij de serie VD, met een cyclus van 4 uur die drie verschillende fasen kent. De olietemperaturen zijn in fasen I, II en III respectievelijk 70°C, 100°C en 48°C en de watertemperaturen respectievelijk 52°C, 85°C en 48°C. Men begint met 300 g olie en de bovenkant van de carter heeft een mantel om de maximum temperatuur van de motor onder controle te kunnen houden. Snelheden en belastingen waren in de drie

8901329.

fasen gelijk aan die in de VD-proef. Het debiet werd in fase I van 5,0 naar 5,6 dm³/h verhoogd en de proef duurt ten hoogste 12 dagen. Bij deze proef worden de PCV-kleppen iedere 48 uur vervangen. Bij het einde van de proef worden
5 slik in de motor, slik aan de bovenkant van de carter, lak op de zuiver, gemiddeld lak en slijtage van de kleppen beoordeeld.

De uitkomsten van de serieproef VE van Ford uitgevoerd op smeermiddelen 7,8 en 9 volgens deze uitvinding
10 vindt men in de onderstaande tabel IV. Om voor de classificatie SG in aanmerking te komen moeten de volgende resultaten behaald worden: slik in de motor tenminste 9,0, slik aan het carterdeksel minimaal 7,0, lak , gemiddeld tenminste 5,0, lak aan de zuiger tenminste 6,5, VTW maximaal
15 371/2 / 121/2.

Tabel IV

Serieproef VE van Ford, uitkomsten

	Smeer- olie	Slik in de mo- tor	Slik aan het car- ter	Lak, ge- gemidd.	Lak aan de zui- ger	VTW(in μ m) max/gemidd.
20						
	VII	9,4	9,2	5,0	6,9	40/34
25	VIII	9,4	9,2	5,8	6,7	23/19
	IX	9,2	8,5	5,3	6,9	34/23

De CRC L-38-proef is een door de Coordinating Research Council ontworpen proef. Deze proef wordt gebruikt
30 voor het nagaan van de volgende eigenschappen van carteroliën bij het werken bij hoge temperatuur. anti-oxydantwerking, neiging tot corrosie en neiging tot vorming van slik en lak, en stabiliteit van de viscositeit. De CLR-motor heeft een vast ontwerp en is een met vloeistof gekoelde 1-
35 cilinder motor met vonkontsteking die met een vaste snelheid en met een gegeven brandstofdebiet werkt. De motor heeft een carter waar 1 l in kan. Het protocol vereist dat de 1-cylinder CLR-motor gedurende 40 uur 3150 omw/min maakt en onge-

8901329.

veer 5 PK levert, met een olietemperatuur van 145°C en een koelmiddeltemperatuur van 95°C. De proef wordt elke 10 uur onderbroken om een monster te nemen en de motor weer helemaal bij te stellen. Van deze oliemonsters worden de viscositeiten bepaald, en die cijfers maken een deel van de proefuitkomsten uit. Een speciale proeflager van een koperlood-legering wordt vóór en na de proef gewogen om gewichtsverlies door corrosie vast te stellen. Na de proef wordt de motor ook op afzettingen van slik en lak beoordeeld, waarvan lak op het zuigerscherm de belangrijkste is. De voornaamste gedragskriteria voor een API-klassificatie SG zijn gewichtsverlies van het lager (maximaal 40 mg) en een beoordeling van tenminste 9,0 voor lak op het zuigerscherm. De gestripte viscositeit moet na 10 uur 12,5 tot 16,3 bedragen. Toen de L-38-proef op het eerder beschreven smeermiddel VII uitgevoerd werd was het gewichtsverlies van het lager 21,1 mg, het cijfer voor lak op het zuigerscherm 9,5 en de gestripte viscositeit na 10 uur 12,7.

De serieproef IID van Oldsmobile wordt gebruikt om roest- en corrosie-kenmerken van motoroliën te evalueren. De proef en de proefomstandigheden zijn beschreven in deel 1 van de speciale technische ASTM-publicatie 315H. De proef stimuleert een korte rit onder winterse omstandigheden zoals men die in de Verenigde Staten meemaakt. bij proef IID gebruikt men een 8-cylinder Oldsmobile-motor van 5,7 l (350 CID) die men 28 uur onder lage belasting (25 PK) laat lopen met inlaat- en uitlaat-temperaturen van het koelmiddel van 41°C en 43°C. Daarna laat men de motor 2 uur op 1500 omw/min lopen met inlaat- en uitlaat-temperaturen van het koelmiddel van 47°C en 49°C. Na vervanging van carburator en bougie laat men de motor tenslotte 2 uur op hoge snelheid (3600 omw/min) bij matige belasting (100 PK) lopen met inlaat- en uitlaat-temperaturen van het koelmiddel van 88°C en 93°C. Na afloop van de proef (32 uur) wordt de motor geïnspecteerd op roest met CRC-beoordelingscijfers. Het aantal vastgelopen kleplichters wordt ook genoteerd, wat een aanwijzing geeft op de mate van roesten. Om aan de IID-proef te voldoen moet de roestbeoordeling tenminste 8,5 bedragen. Toen het eerder

beschreven smeermiddel 7 aan deze serie proeven onderworpen werd was het gemiddelde CRC-roestcijfer 8,7.

De in deel I van de speciale technische ATSM-publicatie 509A beschreven Caterpillar-proef 1G2 betreft het gebruik van een dieselmotor onder zware belasting. De Caterpillar-proef 1G2 wordt gebruikt om het effect van smeeroïlen op vastzittende ringen, slijtage van ring en cilinder en ophoping van afzettingen op de zuiger in een Caterpillar-motor na te gaan. De proef bestaat hieruit dat een 1-cilinder-dieselmotor in totaal 480 uur overbelast in een vast tempo van 1800 omw/min en met vaste warmteinvoer moet werken. warmteinvoer bij zeer hete klep en minder hete klep zijn respectievelijk 5850 btu/min en 5440 btu/min. Men laat de motor 42 PK maken. Het water uit de cilinderkop is ongeveer 88°C en de temperatuur van de olie bij de lagers is ongeveer 96°C. De inlaatlucht voor de motor wordt op ongeveer 124°C gehouden en de uitlaatemperatuur op ongeveer 594°C. De proefolie dient als smeermiddel en de dieselolie is een gebruikelijke, geraffineerde dieselolie met van nature 0,37 tot 0,43% zwavel.

Na afloop van de proef wordt de dieselmotor bekeken op eventuele vastzittende ringen, op mate van slijtage van cilinder, klepzitting en zuigerringen, en aard en hoeveelheid van eventuele afzettingen op de zuigers. In het bijzonder worden de vulling van de topgroef en het totaal aan gewogen strafpunten op basis van plaats en dekkingsgraad van de afzettingen genoteerd als eerste criteria waaraan het smeermiddel bij deze proef moet voldoen. Men mikt op een topgroepvulling van ten hoogste 80 vol.% en een totaal aan gewogen strafpunten niet boven 300. De uitkomsten van een op smeermiddel VII volgens deze uitvinding uitgevoerde Caterpillar-proef 1G2 vindt men in de volgende tabel V.

Tabel V

Caterpillar Test 1G2

<u>Smeermiddel</u>	<u>Uur</u>	<u>Opvullen van de topgroef</u>	<u>Totaal aan gewogen strafpunten</u>
--------------------	------------	-------------------------------------	---

VII

480

79

275

8901329.

De voordelen van de smeermiddel-preparaten volgens deze uitvinding in dieselmotoren werd aangetoond door de smeermiddelen van voorbeelden 9 tot en met 11 te onderwerpen aan de standaard proefprocedure van de Mack Truck
5 Technical Services nr. 5GT 57 getiteld "Mack T-7: Diesel Engine Oil Viscosity Evaluation", van 31 augustus, 1984. Deze proef is erop ontworpen met de praktijkervaring te correleren. Bij deze proef laat men een Mack-motor EM6-285 stationair op lage snelheid met hoog draaikoppel lopen. De
10 motor is een 6-cylinder viertakt-motor met directe injectie en ontsteking door compressie en met luchtkoeling en met sluitsteenringen. Bij een geregelde snelheid van 2300 omw/min maakt hij 283 KP.

De proef bestaat uit een aanlooptijd (alleen na een
15 belangrijke demontage), een doorspoelen met proefolie en 150 uur stationair lopen op 1200 rpm bij een draaikoppel van 1480 Nm. Er wordt geen olie toegevoegd of vervangen, hoewel er met tussenpozen oliemonsters voor analyse genomen worden, in totaal 8 maal 113 g. Bij dit monster laat men eerst 450 g
20 olie uit het carter lopen voordat men het monster van 113 g neemt om die leiding schoon te spoelen. Dit spoelmonster wordt dan weer in de motor teruggebracht. Maar de afgetapte 113 g wordt niet vervangen.

Na 100 uur en 150 uur proefdraaien wordt de kinematische viscositeit bij 99°C gemeten en wordt daaruit het
25 tempo van viscositeitstoename berekend. Dat wordt gedefinieerd als het verschil in viscositeit na 100 uur en na 150 uur, gedeeld door 50. Het is wenselijk dat deze waarde beneden 0,04 blijft, wat een minimum viscositeitstoename
30 bij het voortschrijden van de proef betekent.

De kinematische viscositeit bij 99°C kan met twee procedures gemeten worden. Bij beiden gaat het monster door een zeef no. 200 (74 μ m) voordat die in een Cannon-viscosimeter met omgekeerde stroming gebracht wordt. Bij de bepaling volgens ASTM D-445 kiest men de viscosimeter zodanig
35 dat er doorstroomtijden van tenminste 200 sec zijn. Bij de bepaling volgens Mack T-7 wordt voor alle viscositeitsbepalingen een Cannon 300 viscosimeter gebruikt. Het volledig

8901329.

geformuleerde diesel-smeermiddelen 15W-40 heeft men in het laatste geval doorstroomtijden van 50-100 sec.

de uitkomsten van de Mack T-7-proef op drie smeermiddelen volgens de uitvinding vindt men in de volgende tabel.

5

Tabel VI

Uitkomsten van Mack T-7

Smeermiddel van voorbeeld	Tempo van viscositeits-toename (centistoke per uur)
---------------------------	---

10

IX

0,028

X

0,028

XI

0,036

Hoewel de uitvinding aan de hand van bevoorkeurde uitvoeringsvormen toegelicht is zal men begrijpen dat diverse modificaties daarvan de vakman bij het lezen van deze beschrijving direkt voor ogen zullen komen. Daarom vallen al die modificaties binnen het kader van de nu komende conclusies.

20

25

30

35

C O N C L U S I E S

1. Smeerolie-preparaat voor motoren met inwendige verbranding, bestaande uit
- 5 (A) een overwegende hoeveelheid olie met smeermiddelviscositeit en met ondergeschikte hoeveelheden (B) van tenminste één carbonzuur-derivaat gemaakt door 1 equivalent gesubstitueerd succinyleringsmiddel (B-1) te laten reageren met 0,70 tot minder dan 1 equivalent amine dat door tenminste een
- 10 HN-groep in zijn structuur gekenmerkt wordt (B-2), waarbij de substituenten van dat gesubstitueerde succinyleringsmiddel afgeleid zijn van een polyalkeen dat gekenmerkt wordt door een Mn tussen 1300 en 5000 en een Mw/Mn tussen 1,5 en 4,5, welk succinyleringsmiddel gekenmerkt wordt doordat het
- 15 per equivalent substituent tenminste 1,3 succinyl-groep heeft, en
- (C) tenminste één metaal-zout van een di(koolwaterstof)dithiofosforzuur waarvan het dithiofosforzuur (C-1) bereid was door fosforpentasulfide te laten reageren met een alcohol-
- 20 mengsel dat tenminste 10 mol% isopropanol en tenminste één primaire alifatische alcohol met 3 tot 13 koolstofatomen bevatte, en het metaal (C-2) een metaal uit groep II of aluminium, tin, ijzer, kobalt, lood, molybdeen, mangaan, nikkel of koper is.
- 25 2. Smeermiddel-preparaat volgens conclusie 1 met daarin tenminste 2 gew.% carbonzuur-derivaat (B).
3. Smeermiddel-preparaat volgens conclusie 1 met daarin tenminste 2,5 gew.% carbonzuur-derivaat (B).
4. Smeermiddel-preparaat volgens conclusie 1 waarvan
- 30 van Mn in (B-1) tenminste 1500 bedraagt.
5. Smeermiddel-preparaat volgens conclusie 1 waarvan Mw/Mn in (B-1) tenminste 2,0 bedraagt.
6. Smeermiddel-preparaat volgens conclusie 1 waarvan de substituenten in (B-1) afgeleid zijn van één of meer
- 35 polyalkenen gekozen onder de homo- en copolymeren van eindstandige olefinen met 2 tot 6 koolstofatomen, met de beperking dat die copolymeren eventueel tot voor 25% uit eenheden kunnen bestaan die afgeleid zijn van inwendige

8901329.

olefinen met tot 6 koolstofatomen.

7. Smeermiddel-preparaat volgens conclusie 1 waarvan de substituenten in (B-1) afgeleid zijn van polybuteen, etheen-propeen-copolymeer, polypropeen of mengsels van twee of meer daarvan.

8. Preparaat volgens conclusie 1 waarvan de substituenten in (B-19) afgeleid zijn van polybuteen waarvan tenminste 50% der eenheden isobuteen was.

9. Preparaat volgens conclusie 1 waarvan het bestanddeel (B) bereid was uit 0,70 tot 0,95 equivalent amine (B-2) per equivalent acyleringsmiddel (B-1).

10. Preparaat volgens conclusie 1 waarvan het amine (B-2) een alifatisch, cycloalifatisch of aromatisch polyamine was.

11. Preparaat volgens conclusie 1, waarvan het amine (B-2) een met hydroxy gesubstitueerd monoamine, polyamine of mengsel daarvan was.

12. Preparaat volgens conclusie 1 waarvan het amine (B-2) gekenmerkt werd door de algemene formule VIII, waarin n een getal van 1 tot en met 10 is, iedere R_3 onafhankelijk een waterstofatoom, een koolwaterstof-groep of een met hydroxy of amino gesubstitueerde koolwaterstof-groep met tot 30 koolstofatomen is of twee groepen R_3 aan verschillende stikstofatomen samen een groep U vormen, met de beperking dat tenminste één groep R_3 waterstof is en de alkyleen-groep U 2 tot 10 koolstofatomen heeft.

13. Preparaat volgens conclusie 1 waarvan de primaire alifatische alcohol in (C-1) 6 tot 13 koolstofatomen had.

14. Preparaat volgens conclusie 1, waarvan het metaal (C-2) zink, koper of een mengsel van zink en koper is.

15. Preparaat volgens conclusie 1, waarin het metaal (C-2) zink is.

16. Preparaat volgens conclusie 1, waarvan het alcohol-mengsel in (C-19) voor tenminste 20 mol% isopropanol was.

17. preparaat volgens conclusie 1 dat bovendien een metaal-zout van een di(koolwaterstof)dithiofosforzuur volgens formule IX bevat, waarin R_1 en R_2 koolwaterstofgroepen met 3 tot 10 koolstofatomen zijn, M een metaal uit

groep I of groep II of aluminium, tin, ijzer, kobalt, lood, molybdeen, mangaan, nikkel of koper is en n gelijk aan de valentie van M is.

18. Preparaat volgens conclusie 17 waarbij tenminste één van de koolwaterstof-groepen in formule IX door een secundair koolstofatoom aan het zuurstofatoom zit.

19. Preparaat volgens conclusie 17 waarbij R_1 en R_2 in formule IX koolwaterstof-groepen zijn die door secundaire koolstofatomen aan de zuurstofatomen zitten.

20. Preparaat volgens conclusie 20 bovendien (D) tenminste één carbonzuur-ester bevat, dat bereid was door (D-1) tenminste één gesubstitueerd succinyleringsmiddel te laten reageren met (D-2) tenminste één alcohol volgens de algemene formule $R_3(OH)_m$ waarin R_3 een één- of meerwaardige organische groep is en m een getal van 1 tot 10 is.

21. Preparaat volgens conclusie 20 waarvan de substituent van het succinyleringsmiddel (D-1) een Mn van tenminste 700 heeft.

22. Preparaat volgens conclusie 21 waarin de substituenten van (D-1) afgeleid zijn van een polyalkeen met een Mn tussen 700 en 5000.

23. Preparaat volgens conclusie 20 waarvoor de alcohol (D-2) volgens de formule $R_3(OH)_m$ een één- of meerwaardige alcohol met tot 40 alifatische koolstofatomen was.

24. Preparaat volgens conclusie 21 waarin de substituenten in (D-1) afgeleid waren van polynuteen, etheen-propreen-copolymeer, polypropeen of een mengsel van twee of meer daarvan.

25. Preparaat volgens conclusie 21, waarin de substituenten in (D-1) afgeleid zijn van polybuteen waarin tenminste 50% der eenheden isobuteen was.

26. Preparaat volgens conclusie 20, waarvan de alcohol (D-2) neopentylglycol, ethyleenglycol, glycerol, pentaerythritol, sorbitol, een monoalkyl- of monoaryl-ether van een polyoxyalkyleenglycol of een mengsel daarvan was.

27. Preparaat volgens conclusie 20 waarvoor men per mol gesubstitueerd succinyleringsmiddel (D-1) 0,1 tot 2 mol

alkohol (D-2) gebruikt had.

28. Preparaat volgens conclusie 20, waarbij M in de formule $R_3(OH)_m$ tenminste 2 was.

29. Preparaat volgens conclusie 20 waarin het car-
5 bonzuur-derivaat (D) bereid was door het acyleringsmiddel (D-1) eerst met alcohol (D-2) te laten reageren en daarna met tenminste één amine (D-3) dat tenminste één groep $HN<$ had.

30. Preparaat volgens conclusie 29 waarvoor het ami-
10 ne (D-3) een polyamine was.

31. Preparaat volgens conclusie 30 waarvoor het poly-
amine (D-3) een alifatisch, cycloalifatisch of aromatisch polyamine was.

32. Preparaat volgens conclusie 30 waarvoor het
15 polyamine (D-3) een alkyleenpolyamine was.

33. Preparaat volgens conclusie 30 waarvoor het
polyamine (D-3) een verbinding volgens formule VIII was,
waarin n een getal avn 1 tot 10 is, iedere R_3 onafhankelijk
een waterstofatoom, een koolwaterstof-groep of een met hy-
20 droxy of amino gesubstitueerde koolwaterstof-groep met tot
30 koolstofatomen is of twee groepen R_3 aan verschillende
stikstofatomen samen een groep U vormen, met de beperking
dat tenminste één groep r_3 een waterstofatoom is en dat de
alkyleen-groep U 2 tot 10 koolstofatomen heeft.

25 34. Preparaat volgens conclusie 20 waarvan het suc-
cinyleringsmiddel (D-1) substituenten had afgeleid van een
polyalkeen dat door een Mn tussen 1300 en 5000 en een Mw/Mn
tussen 1,5 en 4,5 gekenmerkt werd, en dat per equivalent
substituent tenminste 1,3 succinyl-groep had.

30 35. Preparaat volgens conclusie 34 waarvan het poly-
alkeen in (D-1) gekenmerkt werd door een Mn van tenminste
1500 en een Mw/Mn tussen 2 en 4.

36. Preparaat volgens conclusie 34 waarvan de carbon-
zuur-ester (D) bereid was door het acyleringsmiddel eerst
35 met alcohol te laten reageren en daarna met tenminste één
amine (D-3) met tenminste één groep $HN<$.

37. Preparaat volgens conclusie 36 waarvoor het amine
(D-3) een polyamine was.

8901329.

38. Preparaat volgens conclusie 37, waarvoor het polyamine (D-3) een alifatisch, cycloalifatisch of aromatisch polyamine was.

39. Preparaat volgens conclusie 37 waarvoor het polyamine (D-3) een alkyleenpolyamine was.

40. Preparaat volgens conclusie 37 waarvan het polyamine (D-3) volgens de formule VIII was, waarin n een getal van 1 tot 10 is, iedere R_3 onafhankelijk een waterstofatoom, een koolwaterstof-groep of een met hydroxy of amino gesubstitueerde koolwaterstof-groep en tot 30 koolstofatomen is of twee groepen R_3 aan verschillende stikstofatomen samen een groep U vormen, met de beperking dat tenminste één groep R_3 een waterstofatoom is en dat de alkyleen-groep U 2 tot 10 koolstofatomen heeft.

41. Preparaat volgens conclusie 1 dat bovendien (E) tenminste één neutraal of basisch aardalkalimetaal-zout van tenminste één zure organische verbinding bevat.

42. Preparaat volgens conclusie 1, waarvan de zure organische verbinding voor (E) een zwavelzuur, een carbonzuur, een fosforzuur, een fenol of een mengsel daarvan was.

43. Preparaat volgens conclusie 1, waarvan het aardalkalimetaal in (E) calcium, magnesium, of een mengsel van calcium en magnesium is.

44. Preparaat volgens conclusie 41, waarvan het aardalkalimetaal-zout (E) een basisch metaal-zout met een metaalverhouding van tenminste 2:1 is.

45. Preparaat volgens conclusie 41, waarin de zure verbinding voor (E) tenminste één organisch sulfonzuur was.

46. Preparaat volgens conclusie 4, waarbij het organische sulfonzuur een met koolwaterstof gesubstitueerd aromatisch sulfonzuur of een alifatisch sulfonzuur, respectievelijk volgens formule XI of XII was, waarin R en R' onafhankelijk alifatische groepen met tot 60 koolstofatomen zijn, T een aromatische koolwaterstof-kern is, X een getal van 1 tot 3 is en r en y beide 1 of 2 zijn.

47. Preparaat volgens conclusie 45, waarbij het sulfonzuur een alkylbenzeensulfonzuur was.

48. Preparaat volgens conclusie 1, dat bovendien

(F) tenminste één partiele vetzuur-ester van een meerwaardige alcohol bevat.

49. Preparaat volgens conclusie 48, waarin de partiele vetzuur-ester een ester van glycerol is.

50. Preparaat volgens conclusie 48, waarbij het vetzuur 10 tot 22 koolstofatomen heeft.

51. Smeermiddel-preparaat voor motoren met inwendige verbranding, bestaande uit

(A) een overwegende hoeveelheid olie met smeermiddelviscositeit,

(B) 0,5 tot 10 gew.% van tenminste één carbonzuur-derivaat, gemaakt door 1 equivalent gesubstitueerd succinyleringsmiddel (B-1) te laten reageren met 0,70 tot minder dan 1 equivalent amine dat door tenminste een groep $\text{HN}<$ in zijn structuur gekenmerkt wordt (B-2), waarbij de substituenten van dat gesubstitueerde succinyleringsmiddel afgeleid zijn van een polyalkeen dat gekenmerkt wordt door een Mn tussen 1300 en 5000 en een Mw/Mn tussen 2 en 4,5, welk succinyleringsmiddel gekenmerkt wordt doordat het per equivalent substituent tenminste 1,3 succinyl-groep heeft,

(C) 0,05 tot 5 gew.% van tenminste één metaal-zout van een di(koolwaterstof)dithiofosforzuur, waarvan het dithiofosforzuur (C-1) bereid was door fosforpentasulfide te laten reageren met een alcoholmengsel dat tenminste 10 mol% isopropanol en tenminste één primaire alifatische alcohol met 3 tot 13 koolstofatomen bevatte en het metaal (C-2) een metaal uit groep II of aluminium, tin, ijzer, kobalt, lood, molybdeen, mangaan, nikkel of koper is,

(D) 0,1 tot 10 gew.% van tenminste één carbonzuur-ester gemaakt door tenminste één gesubstitueerd succinyleringsmiddel (D-1) te laten reageren met tenminste één alcohol (D-2) volgens de algemene formule $\text{R}_3(\text{OH})_m$ waarin R_3 een één- of meerwaardige organische groep is en m een getal van 2 tot 10 is, en

(E) 0,01 tot 5 gew.% van tenminste één aardalkalimetaalzout van een organisch zuur gekozen onder de zwavelzuren, carbonzuren, fosforzuren, fenolen en mengsels van die zuren.

52. Preparaat volgens conclusie 51 dat tenminste 2,0

gew.% carbonzuur-derivaat (D) bevat.

53. Preparaat volgens conclusie 51 dat tenminste 2,5 gew.% carbonzuur-derivaat (B) bevat.

54. preparaat volgens conclusie 51 waarvoor het amine
5 (B-2) een polyamine volgens de algemene formule VIII was,
waarin n een getal van 1 tot 10 is , elke R_3 onafhankelijk
een waterstofatoom of een koolwaterstof-groep of een met hy-
droxy of amino gesubstitueerde koolwaterstof-groep met tot
30 koolstofatomen is of twee groepen R_3 aan verschillende
10 stikstofatomen met elkaar verbonden zijn tot een groep U ,
met de beperking dat tenminste één groep R_3 een waterstof-
atoom is en dat de alkyleen-groep U 2 tot 10 koolstofatomen
heeft.

55. Preparaat volgens conclusie 51 waarvan de primai-
15 re alifatische alcohol voor (C-1) 6 tot 13 koolstofatomen
had .

56. Preparaat volgens conclusie 51 waarin het metaal
(C-2) zink, koper, of een mengsel daarvan is.

57. Preparaat volgens conclusie 51 waarvan het me-
20 taal (C-2) zink is.

58. Preparaat volgens conclusie 51 waarvoor het alko-
hol-mengsel (C-1) voor tenminste 20 mol% uit isopropanol
bestond.

59. Preparaat volgens conclusie 51 waarin de substi-
25 tuenten van het gesubstitueerde succinyleringsmiddel (D-1)
een Mn van tenminste 700 hebben.

60. Preparaat volgens conclusie 59 waarin de substi-
tuenten afgeleid zijn van een polyalkeen met een Mn tussen
700 en 5000.

30 61. Preparaat volgens conclusie 51, waarvoor de alko-
hol (D-2) een één- of meerwaardig alcohol met tot 40 alifa-
tische koolstofatomen was.

62. Preparaat volgens conclusie 59 waarvan de substi-
tuenten afgeleid zijn van polybuteen, een etheen-propreen-
35 copolymeer van polypropeen of van mengsels van twee of meer
daarvan.

63. Preparaat volgens conclusie 59 waarvan de substi-
tuenten afgeleid zijn van polybuteen waarvan tenminste 50%

isobuteen was.

64. Preparaat volgens conclusie 51 waarvoor de alcohol (D-2) neopentylglycol, ethyleenglycol, glycerol, pentaerythritol, sorbitol, mono-alkyl- of mono-aryl-ether van een polyoxyalkyleenglycol of een mengsel van twee of meer daarvan was.

65. Preparaat volgens conclusie 51 waarvoor men per mol gesubstitueerd succinileringsmiddel (D-1) 0,1 tot 2 mol alcohol (D-2) in zette.

66. Preparaat volgens conclusie 51, waarbij in de fomrule $R_3(OH)_m$ tenminste 2 is.

67. Preparaat volgens conclusie 51 waarvoor men de cabonzuur-ester (D) verder liet reageren met tenminste een polyamine (D-3) dat tenminste één groep $HN<$ had.

68. Preparaat volgens conclusie 67, waarvoor het amine (D-3) tenminste een polyamine was.

69. Preparaat volgens conclusie 68, waarvoor het polyamine (D-3) een alifatisch, cycloalifatisch of aromatisch polyamine was.

70. Preparaat volgens conclusie 68, waarvoor het polyamine (D-3) volgens formule VIII was, waarin n een getal van 1 tot en met 10 is, iedere R_3 onafhankelijk een waterstofatoom of een koolwaterstof-groep of een met een hydroxy of een amino gesubstitueerde koolwaterstof-groep met tot 30 koolstofatomen is of twee groepen R_3 aan verschillende stikstofatomen samen een groep U kunnen vormen, met de beperking dat tenminste één groep R_3 een waterstofatoom is en de alkyleen-groep U 2 tot 10 koolstofatomen heeft.

71. Preparaat volgens conclusie 51 waarvoor het gesubstitueerde succinyleringsmiddel (D-1) substituenten had afgeleid van een polyalkeen dat door een Mn tussen 1300 en 5000 en door een Mw/Mn tussen 1,5 en 4,5 gekenmerkt wordt, welk succinyleringsmiddel gekenmerkt wordt doordat het per substituent tenminste 1,3 succinyl-groep heeft.

72. Preparaat volgens conclusie 71 waarin het polyalkeen gekenmerkt wordt door een Mn van tenminste 1500 en een Mw/Mn tussen 2 en 4,5.

73. Preparaat volgens conclusie 71 waarvoor men het

carbonzuur-derivaat (D) verder liet reageren met tenminste één polyamine (D-3) dat tenminste één groep $\text{HN}<$ had.

74. Preparaat volgens conclusie 73 waarvoor het amine een polyamine was.

5 75. Preparaat volgens conclusie 74 waarvoor het polyamine een alifatisch, cycloalifatisch of aromatischpolyamine was.

76. Preparaat volgens conclusie 74 waarvoor het polyamine een alkyleenpolyamine was.

10 77. Preparaat volgens conclusie 74 waarvoor het polyamine er eenvolgens formule VIII was, waarin n een getal tussen 1 en 10 is, iedere R_3 onafhankelijk een waterstofatoom, een koolwaterstof-groep of een met hydroxy of amino gesubstitueerde koolwaterstof-groep met tot 30 koolstofato-

15 men is en twee groepen R_3 aan verschillende stikstofatomen ook samen een groep U kunne vormen, met de beperking dat tenminste één groep R_3 een waterstofatoom is en U een alkyleen-groep met 2 tot 10 koolstofatomen is.

78. Preparaat volgens conclusie 51 dat bovendien (F)

20 0,01 tot 2 gew.% van tenminste één partieële vetzuur-ester van een meerwaardige alcohol bevat.

79. Preparaat volgens conclusie 78 waarvoor de meerwaardige alcohol glycerol was.

80. Preparaat volgens conclusie 78 waarvoor het vet-

25 zuur 10 tot 22 koolstofatomen had.

81. Smeermiddel-preparaat voor motoren met inwendige verbranding, bestaande uit

(A) een overwegende hoeveelheid olie met smeermiddelviscositeit,

30 (B) 2 tot 10 gew.% van tenminste één carbonzuur-derivaat gemaakt door één equivalent gesubstitueerd succinyleringsmiddel (B-1) te laten reageren met 0,70 tot minder dan één equivalente amine dat door tenminste één groep $\text{HN}<$ in zijn structuur gekenmerkt wordt, waarbij de substituenten

35 van dat succinyleringsmiddel afgeleid waren van een polyalkeen dat door een Mn tussen 1300 en 5000 en een Mw/Mn tussen 2 en 4 gekenmerkt wordt, en waarbij dat succinyleringsmiddel gekenmerkt werd doordat het per equivalentse subdsti-

ent tenminste 1,3 succyniel-goep had,

(C) 0,05 tot 5 gew.% van tenminste één metaal-zout van een di(koolwaterstof)dithiofosforzuur waarvan het dithiofosforzuur (C-1) bereidt was door fosforpentasulfide te
5 laten reageren met een alcohol-mengsel wat tenminste 20 mol% isopropadnol en tenminste één primaire alifatische alcohol met 6 tot 13 koolstofatomen bevatte, en het metaal (C-2) een metaal uit groep II of aluminium, tin, ijzer, cobalt, lood, molybdeem, mangaan, nikkel of koper is

10 (D) 0,1 tot 10 gew.% van tenminste één carbonzuur-derivaat gemaakt door één equivalent gesubstitueerd succinyleringsmiddel (D-1) te laten reageren met 0,1 tot 2 mol polyhydroxy-verbinding (D-2) gekozen onder neopentylglycol, ethyleenglycol, glycerol, pentaerythritol, sorbitol, mono-
15 alkyl- of mono-aryl-ethers van een polyoxyalkyleenglycol of mengsels van twee of meer daarvan, en

(E) 0,01 tot 5 gew.% van tenminste één aardalkalymetaal-zout van een organisch zuur gekozen onder de sulfonzuren, carbonzuren, fenolen en mengsels daarvan.

20 82. Preparaat volgens conclusie 81 dat tenminste 2,5 gew.% carbonzuur-derivaat (B) bevat.

83. Preparaat volgens conclusie 81 waarvoor het polyamine (B-2) er één volgens formule VIII was, waarin n een getal van 1 tot 10 is, iedere R_3 onafhankelijk een waterstofatoom of een koolwaterstof-groep of een met hydroxy of met amino gesubstitueerde koolwaterstof-groep met tot 30 koolstofatomen is of twee groepen R_3 aan verschillende stikstofatomen samen een groep U vormen, met de beperking dat tenminste één groep R_3 een waterstofatoom is en dat de alkyleen-groep U 2 tot 10 koolstofatomen.
30

84. Preparaat volgens conclusie 81 waarvoor het alcohol-mengsel (C-1) voor tenminste 40 mol% isopropanol was.

85. Preparaat volgens conclusie 81 waarin het metaal (C-2) zink is.

35 86. Preparaat volgens conclusie 81 waarvoor het gesubstitueerde succinyleringsmiddel (D-1) substituenten had met een Mn tussen 700 en 5000.

87. Preparaat volgens conclusie 86 waarvoor de sub-

stituenten afgeleid waren van polybuteen, een etheen-propheen-copolymeer, polypropheen of een mengsel van twee of meer daarvan.

5 88. Preparaat volgens conclusie 86 waarvoor de substituenten afgeleid waren van polybuteen waarin tenminste 50% der eenheden isobuteen was.

89. Preparaat volgens conclusie 81 waarvoor men de carbonzuur-ester (D) verder liet reageren met tenminste één polyamine (D-3) dat tenminste één groep $\text{HN}<$ had.

10 90. Preparaat volgens conclusie 89 waarvoor het polyamine (D-3) een alifatisch, cycloalifatisch of aromatisch polyamine was.

91. Preparaat volgens conclusie 89, waarvoor het polyamine (D-3) volgens algemene formule VIII was, waarin n
15 een getal van 1 tot met 10 is, iedere R_3 onafhankelijk een waterstofatoom, een koolwaterstof-groep of een met hydroxy of amino gesubstitueerde koolwaterstof-groep met tot 30 koolstofatomen is of twee groepen R_3 aan verschillende stikstofatomen samen een groep U vormen, met de beperking dat
20 tenminste één groep R_3 een waterstofatoom is en dat de alkyleen-groep U 2 tot 10 koolstofatomen heeft.

92. Preparaat volgens conclusie 1 waarvoor het gesubstitueerde succinyleringsmiddel (D-1) substituenten had afgeleid van een polyalkeen dat door een Mn tussen 1300 en
25 5000 en een Mw/Mn tussen 1,5 en 4 gekenmerkt wordt, welk succinyleringsmiddel gekenmerkt werd doordat het per substituent tenminste 1,3 succinyl-groep had.

93. Preparaat volgens conclusie 92, waarvoor men de carbonzuur-ester verder liet reageren met tenminste één polyamine (D-3) dat tenminste één groep $\text{HN}<$ had.
30

94. Preparaat volgens conclusie 93, waarvoor het polyamine een alifatisch, cycloalifatisch of aromatisch polyamine was.

95. Preparaat volgens conclusie 93, waarvoor het polyamine een alkyleenpolyamine was.
35

96. Preparaat volgens conclusie 81 dat bovendien

(F) 0,01 tot 2 gew.% van tenminste één parteële vetzuur-ester van glycerol bevat.

8901329.

97. Preparaat volgens conclusie 96 waarvan het vet-
zuur 10 tot 22 koolstofatomen heeft.

98. Concentraat voor het formuleren van smeerolieën
dat voor 20 tot 90 gew.% uit een normaliter vloeibaar, in
5 hoofdzaak inert organisch verdunnings- en oplosmiddel be-
staat

(B) voor 10 tot 50 gew.% uit tenminste één carbon-
zuur-derivaat gemaakt door één equivalent gesubstitueerd
succinyleringsmiddel (B-1) te laten reageren met minder dan
10 één equivalent amine (B-2) dat door tenminste één groep $\text{HN}<$
in zijn structuur gekenmerkt wordt, waarbij de substituenten
van dat gesubstitueerde succinyleringsmiddel afgeleid zijn
van een polyalkeen dat door een Mn tussen 1300 en 5000 en
een Mw/Mn tussen 1,5 en 4,5 gekenmerkt wordt, welk acyle-
15 ringsmiddel zelf gekenmerkt wordt doordat het in zijn struc-
tuur per substituent tenminste 1,3 succinyl-groep heeft, en

(C) 0,001 tot 15 gew.% van tenminste één metaal-zout
van een di(koolwaterstof)dithiofosforzuur waarvan het di-
thiofosforzuur (C-1) bereid was door fosforpentasulfide te
20 laten reageren met een alcohol-mengsel dat tenminste 10 mol%
isopropanol en tenminste één primaire alifatisch alcohol met
3 tot 13 koolstofatomen bevatte, en het metaal (C-2) een me-
taal uit groep II of aluminium, tin, ijzer, cobalt, lood,
molybdeen, mangaan, nikkel of koper is.

25 99. Concentraat volgens conclusie 98 dat bovendien
1 tot 30 gew. % van tenminste één carbonzuur-ester (D) be-
vat, gemaakt door tenminste één gesubstitueerd succinyler-
ingsmiddel (D-1) te laten reageren met tenminste één alco-
hol volgens de algemene formule $\text{R}_3(\text{OH})_m$, waarin R_3 een één-
30 of meerwaardig organische groep is en Mn een getal van 1
tot 10 is.

100. Concentraat volgens conclusie 99 waarvoor men
de carbonzuur-ester (D), gemaakt door reactie van het acy-
leringsmiddel (D-1) met de alcohol (D-2) verder liet reage-
35 ren met tenminste één amine (D-3) dat tenminste één groep
 $\text{HN}<$ had.

101. Concentraat volgens conclusie 98 dat bovendien
1 tot 20 gew.% van tenminste één neutraal of basisch aardal-

8901329.

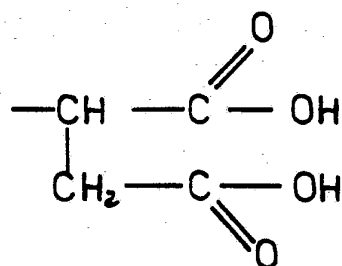
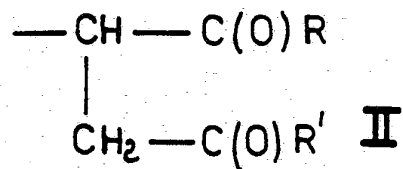
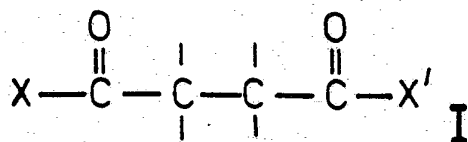
kalymetaal-zout (E) van tenminste één zure organische verbinding bevat.

102. Concentraat volgens conclusie 99 dat bovendien 1 tot 20 gew.% van tenminste één neutraal of basisch aardal-
5 kalymetaal-zout (E) van tenminste één zure organische verbinding bevat.

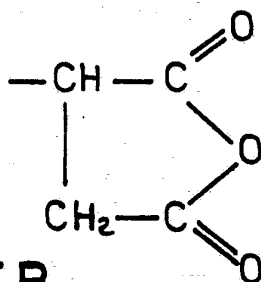
103. Concentraat volgens conclusie 98 dat bovendien 0,001 tot 10 gew.% van tenminste één partieële vetzuur-ester van een meerwaardige alcohol (F) bevat.

10 104. Concentraat volgens conclusie 99 dat bovendien 0,001 tot 10 gew.% van tenminste één partieële verzuur-ester van een meerwaardige alcohol (F) bevat.

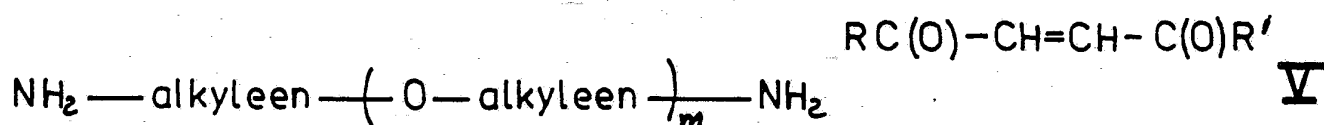
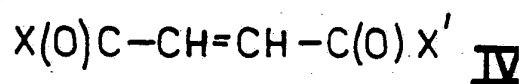
105. Concentraat volgens conclusie 104 dat bovendien 1 tot 20 gew. % van tenminste één neutraal of basisch aar-
15 alkalymetaal-zout (E) van tenminste één zuur organische verbinding bevat.



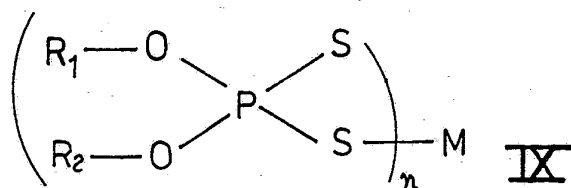
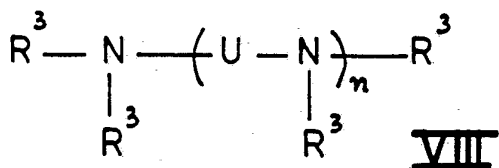
III A



III B



VI



viscositeitsverbeteraar/dispergeringsmiddelgehalte
SAE 5W-30 recepten

— (COOH/N = 1:1)

----- (COOH/N = 6:5)

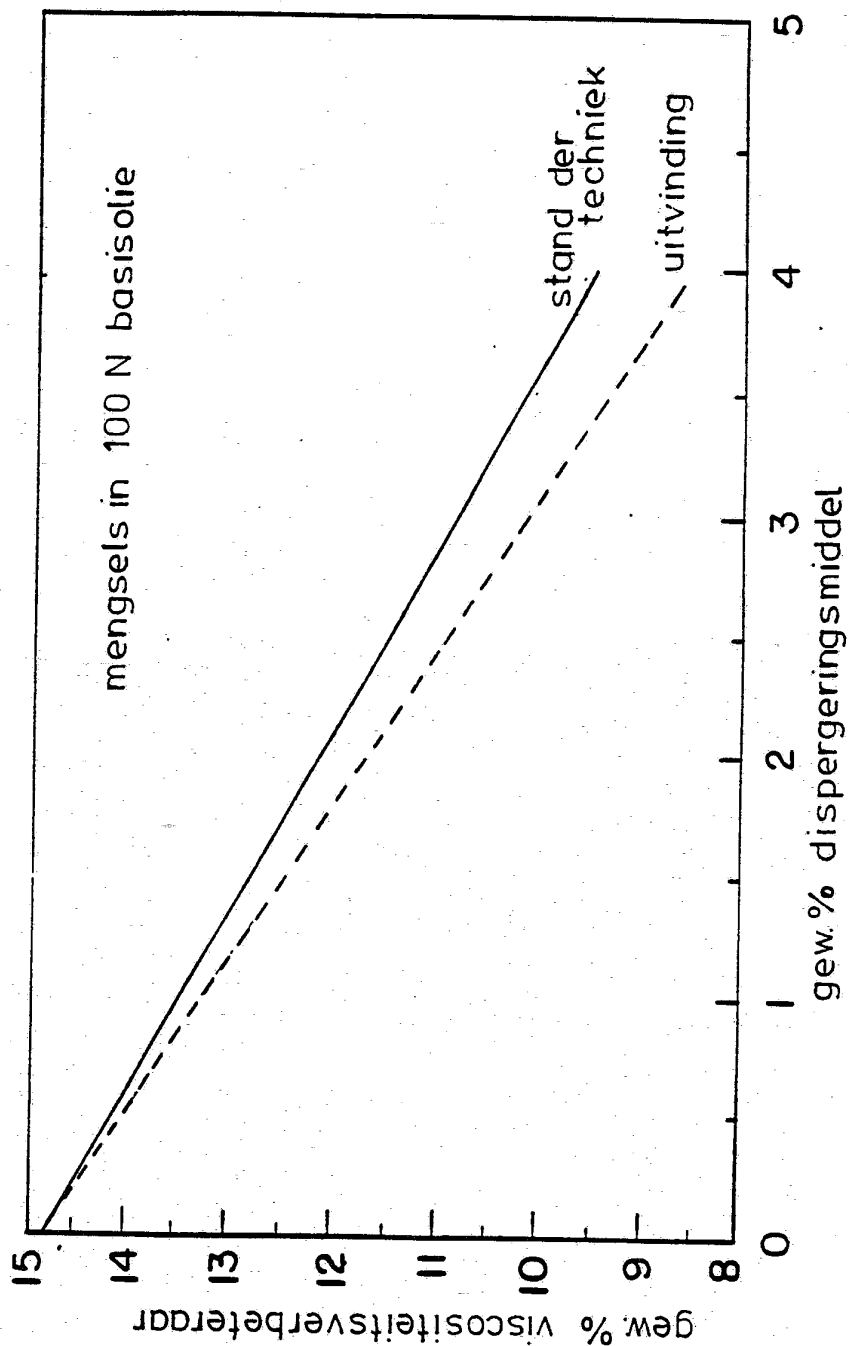


FIG. 1

The Lubrizol Corporation, Wickliffe, Ohio, Ver.St.v.Amerika

8901329