



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) 175866

(13) B

(51) Int Cl⁵ C 10 M 141/06, 141/10

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	892128	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	26.05.89	søknadsnummer	
(24) Løpedag	26.05.89	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	14.12.89	(30) Prioritet	13.06.88, US, 206113
(44) Utlegningsdato	12.09.94		

(71) Patentsøker	The Lubrizol Corporation, 29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, OH 44092, US
(72) Oppfinner	David Eugene Ripple, Kirtland, OH, US Calvin William Schroeck, Eastlake, OH, US
(74) Fullmektig	Bryns Patentkontor AS, Oslo

(54) Benevnelse Smøreolje og konsentrat for formulering av smøreolje for indre forbrenningsmotor

(56) Anførte publikasjoner Ingen

(57) Sammendrag Smøreoljesammensetninger for indre forbrenningsmotorer er beskrevet og disse omfatter (A) en hovedmengde olje med smøreviskositet, og mindre mengder av (B) minst en karboksylisk derivatsammensetning fremstilt ved omsetting av : minst et substituert succinisk acyleringsmiddel (B-1) med omtrent 0,70 opp til mindre enn en ekvivalent, per ekvivalent acyleringsmiddel, av minst en aminforbindelse (B-2) som er kjennetegnet ved tilstedeværelse innenfor strukturen derav av minst en HN-gruppe, og hvori nevnte substituerte succiniske acyleringsmiddel består av substituentgrupper og succiniske grupper hvori substituentgruppene er avledet fra et polyalken, nevnte polyalken er kjennetegnet ved en $\bar{M}_n$ -verdi på omtrent 1300 til omtrent 5000 og en $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -verdi på omtrent 1,5 til omtrent 4,5, nevnte acyleringsmidler er kjennetegnet ved tilstedeværelse innenfor strukturen derav av et gjennomsnitt på minst 1,3 succiniske grupper for hver ekvivalentvekt substituentgrupper, og (C) minst et metallsalt av en dihydrokarbylditiofosforsyre hvori (C-1) ditiofosforsyren blir fremstilt ved omsetting av fosforpentasulfid med en alkoholblanding omfattende minst 10 mol% isopropylalkohol og minst en primær alifatisk alkohol inneholdende fra omtrent 3 til omtrent 13 karbonatomer, og (C-2) metallet er et gruppe II-metall, aluminium, tinn, jern, kobolt, bly, molybden, mangan, nikkel eller kobber. Oljesammensetningene ifølge oppfinnelsen kan også inneholde (D) minst en karboksylisk esterderivatsammensetning, og/eller (E) minst et nøytralt eller basisk alkalisk jordmetallsalt av minst en sur organisk forbindelse, og/eller (F) minst en partiell fett-syreester av en polyhydrisk alkohol. I en utførelsesform inneholder oljesammensetningene ifølge foreliggende oppfinnelse de ovenfor nevnte komponentene og andre tilsetningsstoffer beskrevet i denne beskrivelsen i mengder som er tilstrekkelige for å muliggjøre at oljen oppfyller alle ytrekravene til de nye "API Service Classifications" identifisert som "SG" og "CE".

Foreliggende oppfinnelse vedrører smøreolje for indre forbrenningsmotorer. Foreliggende oppfinnelse vedrører spesielt smøreolje som omfatter en olje med smøreviskositet, en karboksylisk derivat som utviser både VI og dispergeringsmiddelegenskaper, minst et metallsalt av en dihydrokarylditiofosforsyre, og eventuelt minst en karboksylesterderivatsammensetning, minst et nøytralt eller basisk jordalkalimetallsalt av minst en sur organisk forbindelse og fra 0,01 til 2 vekt-% av minst en partiell fettsyreester av en polyhydrisk alkohol.

Oppfinnelsen vedrører også et konsentrat for formulering av smøreolje omfattende et vanlig flytende, vesentlig inert organisk fortynningsmiddel/oppløsningsmiddel, minst en karboksyliderivatsammensetning, minst et metallsalt av en dihydrokarbylditiofosforsyre og omfatter eventuelt minst en karboksylesterderivatsammensetning, minst et nøytralt eller basisk jordalkalimetallsalt av minst en sur organisk forbindelse eller minst en partiell fettsyreester av en polyhydrisk alkohol.

Smøreoljer som blir anvendt i indre forbrenningsmotorer og spesielt til gnist-antente og dieselmotorer blir konstant modifisert og forbedret for å tilveiebringe forbedret yteevne. Forskjellige organisasjoner omfattende SAE ("Society of Automotive Engineers"), ASTM ("the American Society for Testing and Materials") og API ("American Petroleum Institute") samt fremstillere av selvbevegende gjenstander prøver kontinuerlig å forbedre yteevnen til smøreolje. Forskjellige standarder er blitt etablert og modifisert i løpet av årene som er gått ved hjelp av disse organisasjonene. Idet motorer har fått større krafteffekt og kompleksitet har kravene for yteevne økt for å tilveiebringe smøreoljer med redusert tendens for å bli forringet under anvendelsesbetingelsene og dermed redusere slitasjen og dannelsen av slike uønskede forekomster som ferniss, slam, karbonholdige materialer og harpiksoljematerialer som har en tendens til å adherere til

de forskjellige motordelen og redusere effektiviteten til motorene. Generelt er det blitt etablert forskjellige klassifikasjoner for oljer og yteevnekrav for smøreolje for motorer som skal bli anvendt i gnist-antente motorer og dieselmotorer på grunn av forskjellene i, og kravene til smøreoljer i disse anvendelsene. Kommersielt tilgjengelige kvalitetsoljer fremstilt for gnist-antenningsmotorer er blitt identifisert og i de senere år betegnet "SF" oljer, når oljene tilfredsstiller yteevnekravene til "API Service Classification SF". En ny "API Service Classification SG" er nylig blitt opprettet og denne oljen blir betegnet "SG". Oljene betegnet "SG" må oppfylle yteevnekravene til "API Service Classification SG" som er blitt etablert for å forsikre at disse nye oljene har ytterligere ønskelige egenskaper og yteevner utover hva som er nødvendig for SF-oljer. SG-oljene blir formet for å redusere motorslitasje og utfellingsprodukter og også redusere fortykning i drift. SG-oljene skal forbedre motoryteevnen og varigheten sammenlignet med alle tidligere motoroljer for gnist-antenningsmotorer. Et ytterligere trekk ved SG-oljene er tilføyelse av kravene til CC-kategorien (diesel) i SG-spesifikasjonen.

For å oppfylle kravene for yteevne i SG-oljer, må oljene oppfylle følgende bensin- og dieselmotortester som er blitt etablert som standarder i industrien: "Ford sekvens VE-testen"; Buick-sekvens IIIE-testen"; "Oldsmobil-sekvens IID-testen"; "CRC L-38-testen" og "Caterpillar Single Cylinder test Engine 1H2". Caterpillar-testen er innbefattet i kravene for yteevne for at oljen også kvalifiserer for "light duty diesel use" (diesel yteevne kategori "CC"). Hvis det er ønskelig at SG-klassifikasjonsoljen også kvalifiserer for "heavy duty diesel use" (dieselskategori "CD"), må oljeformuleringen også oppfylle de mere stringente yteevnekravene til Caterpillar Single Cylinder Test Engine 1G2. Kravene for alle disse testene er blitt bestemt av industrien og testene er beskrevet i mere detalj nedenfor.

Hvis det er ønskelig at smøreoljene i SG-klassifikasjonen også utviser forbedret drivstofføkonomi må oljen oppfylle kravene i "the Sequence VI Fuel Efficient Engine Oil Dynamometer Test".

5 En ny klassifisering av dieselmotorolje er også blitt etablert ved hjelp av SAE, ASTM og API og de nye dieseloljene vil bli betegnet "CE". Oljene som oppfyller den nye dieselklassifikasjon CE vil måtte oppfylle ytterligere yteevnekrav som ikke finnes i den foreliggende CD-kategorien omfattende 10 Mack T-6, Mack T-7 og Cummins NTC-400 testene.

Et ideelt smøremiddel for de fleste anvendelsene bør ha den samme viskositeten ved alle temperaturene. Tilgjengelige 15 smøremidler oppfyller derimot ikke dette idealet. Stoffer som er blitt tilsatt til smøremidlene for å redusere viskositetsforandring med temperatur er betegnet viskositetsmodifiserende midler, viskositetsforbedrende midler, viskositetsindeksforbedrende midler eller VI-forbedrende midler. 20 Generelt er stoffer som forbedrer VI-karaktertrekkene til smøreoljer oljeoppløselige organiske polymerer og disse polymerene omfatter polyisobutylener, polymetakrylater (dvs., kopolymerer av alkylmetakrylater med forskjellige kjedelengder); kopolymerer av etylen og propylen; hydrerte blokk- 25 kopolymerer av styren og isopren og polyakrylater (dvs., kopolymerer av alkylakrylater med forskjellig kjedelengde).

Andre stoffer er blitt tilsatt i smøreoljene for at olje skal kunne oppfylle de forskjellige yteevnekravene og disse 30 omfatter, dispergeringsmidler, detergenter, friksjonsmodifiserende midler, korrosjonshemmere osv. Dispergeringsmidler blir anvendt i smøremidler for å opprettholde urenhetene, spesielt de som blir dannet i løpet av driften av en indre forbrenningsmotor, i suspensjon istedenfor at de 35 blir utfelt som slam. Stoffer som utviser både viskositetsforbedring og dispergeringsmiddelegenskaper er før blitt beskrevet. En type forbindelse med begge egenskaper omfatter

en polymerhovedkjede hvor det er blitt festet en eller flere monomerer med polare grupper. Slike forbindelser blir ofte fremstilt ved poding hvori hovedkjedepolymeren direkte omsettes med en egnet monomer.

5

Dispergingsmiddeltilsetningsstoffer for smøremidler omfatter reaksjonsproduktene til hydroksyforbindelser eller aminer med substituerte ravsyrer eller deres derivater er også tidligere blitt beskrevet og vanlige dispergeringsmidler av denne typen er for eksempel beskrevet i US patentene 3,272,746; 3,522,179; 3,219,666 og 4,234,435. Når de ble inkorporert i smøreoljer virker sammensetningene beskrevet i '435-patentet hovedsakelig som dispergingsmidler/detergenter og viskositets-indeksforbedrende midler.

10

En smøreoljeformulering er beskrevet og den er nyttig i indre forbrenningsmotorer. Foreliggende oppfinnelse omfatter smøreolje for indre forbrenningsmotorer, kjennetegnet ved at den omfatter

15

(A) en hovedmengde olje med smøreviskositet, og en mindre mengde av

20

(B) minst en karboksylderivatsammensetning fremstilt ved omsetting

av minst et substituert succinisk acyleringsmiddel med fra 0,70 ekvivalent opp til mindre enn en ekvivalent, per ekvivalent acyleringsmiddel av minst et amin kjennetegnet ved tilstedeværelse innenfor dens struktur av minst en $\text{HN}<$ gruppe hvori det substituerte succiniske acyleringsmiddelet består av substituentgrupper og succiniske grupper hvori substituentgruppene er avledet fra et polyalken, idet polyalkenet er kjennetegnet ved en $\bar{M}_n$ -verdi på 1300 til 5000 og en $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -verdi på 1,5 til 4,5, idet acyleringsmidlene er kjennetegnet ved tilstedeværelse innenfor deres strukturen av et gjennomsnitt på minst 1,3 succiniske grupper for hver ekvivalentvekt substituentgrupper, og

25

30

35

(C) minst et metallsalt av en dihydrokarbylditiofosforsyre hvori

ditiofosforsyren blir fremstilt ved omsetting av fosforholdig pentasulfid med en alkoholblanding omfattende minst 10 mol% isopropylalkohol og minst en primær alifatisk alkohol inneholdende fra 3 til 13 karbonatomer, og

5 metallet er et gruppe II-metall, aluminium, tinn, jern, kobolt, bly, molybden, mangan, nikkel eller kobber, og omfatter eventuelt

(D) minst en karboksylesterderivatsammensetning fremstilt ved omsetting av

10 minst et substituert succinisk acyleringsmiddel med minst en alkohol med generell formel



15 hvori R^3 er en monovalent eller polyvalent organisk gruppe bundet til -OH-gruppen gjennom karbonbindinger og m er et tall på fra 1 til 10, eller

(E) minst et nøytralt eller basisk jordalkalimetallsalt av minst en sur organisk forbindelse, eller

20 (F) fra 0,01 til 2 vekt-% av minst en partiell fettsyreester av en polyhydrisk alkohol.

I en utførelsesform inneholder oljen ifølge foreliggende oppfinnelse de ovenfor tilsetningsstoffene og andre tilsetningsstoffer beskrevet i denne søknaden i en mengde som er 25 tilstrekkelig for at oljen oppfyller alle yteevnekrav til den ene eller begge nye "API Service Classification" betegnet "SG" og "CE".

30 Fig. 1 er en graf som illustrerer forholdet mellom konsentrasjonen til to dispergeringsmidler og et polymerisk viskositetsforbedrende middel som er nødvendig for å opprettholde en gitt viskositet.

35 Foreliggende oppfinnelse vedrører også et konsentrat for formulering av smøreoljer kjennetegnet ved at det omfatter

fra 20 til 90 vekt-% av et vanligvis flytende, vesentlig inert organisk fortynningsmiddel-oppløsningsmiddel, (B) fra 10 til 50 vekt-% av minst en karboksylderivatsammensetning ifølge krav 1, og

5 (C) fra 0,001 til 15 vekt-% av minst et metallsalt av en dihydrokarbylditiofosforsyre ifølge krav 1 og omfatter eventuelt

(D) minst en karboksylesterderivatsammensetning ifølge krav 1 eller

10 (E) minst et nøytralt eller basisk jordaalkalimetallsalt av minst en sur organisk forbindelse eller

(F) minst en partiell fettsyreester av en polyhydrisk alkohol.

15 I denne beskrivelsen og i kravene er referansene til vektprosentdelene av de forskjellige komponentene, med unntagelse for komponent (A) som er en olje på kjemisk basis hvis ikke annet er angitt. For eksempel, når oljen ifølge oppfinnelsen er beskrevet å inneholde minst 2 vekt-% (B) omfatter oljen
20 minst 2,0 vekt-% av (B) på kjemisk basis. Dermed, hvis komponent (B) er tilgjengelig som en 50 vekt-% oljeoppløsning, vil minst 4 vekt-% av oljeoppløsningen være innbefattet i oljen.

25 Antall ekvivalenter av det acylerende middelet avhenger av det totale antallet tilstedeværende karboksyliske funksjoner. Ved bestemming av antallet ekvivalenter for de acylerende midlene er de karboksylfunksjonene som ikke kan reagere som et karboksylsyreacylerende middel ekskludert. Det er derimot
30 generelt et ekvivalent acylerende middel for hver karboksygruppe i disse acylerende midlene. Det er for eksempel to ekvivalenter i et anhydrid avledet fra reaksjonen av et mol olefinpolymer og et mol maleinanhydrid. Konvensjonelle teknikker for bestemming av antallet karboksylfunksjoner
35 (f.eks. syretall, forsåpningstall) og dermed antall ekvivalenter av det acylerende middelet kan lett bli bestemt av fagmannen.

Ekvivalentvekten til et amin eller et polyamin er molekylvekten til aminet eller polyaminet delt på det totale antallet nitrogener tilstede i molekylet. Etylendiamin har dermed en ekvivalentvekt lik halvparten av dets molekylvekt; 5 dietylentriamin har en ekvivalentvekt lik en tredjedel av dets molekylvekt. Ekvivalentvekten til en kommersielt tilgjengelig blanding av polyalkylenpolyamin kan bli bestemt ved deling av atomvekten til nitrogen (14) med %N innbefattet i polyaminet og multiplisert med 100; dermed vil en polyamin- 10 blanding inneholdende 34% N ha en ekvivalentvekt på 41,2. En ekvivalentvekt ammoniakk eller et monoamin er molekylvekten.

Ekvivalentvekten av et hydroksyl-substituert amin som skal bli omsatt med acyleringsmidlene for å danne karboksylisk 15 derivat (B) er dets molekylvekt delt på det totale antallet nitrogengrupper tilstede i molekylet. Med hensyn på denne oppfinnelsen til fremstilling av komponent (B) ignoreres hydroksylgruppene ved beregning av ekvivalentvekten. Etanolamin vil dermed ha en ekvivalentvekt som er lik dets molekylvekt og dietanolamin har en ekvivalentvekt (nitrogenbase) som 20 er lik dets molekylvekt.

Ekvivalentvekten til et hydroksylsubstituert amin anvendt for å danne de karboksyliske esterderivatene (D) som er nyttige i 25 denne oppfinnelsen er dets molekylvekt delt på antallet hydroksylgrupper som er tilstede og nitrogenatomer som er tilstede blir ignorert. Dermed når estere blir fremstilt fra f.eks. dietanolamin er ekvivalenten halvparten av molekylvekten til dietanolamin.

30 Betegnelsene "substituent" og "acylerende middel" eller "substituert succinisk acylerende middel" betyr det som før. For eksempel er en substituent et atom eller en gruppe av atomer som har erstattet et annet atom eller gruppe i et 35 molekyl som et resultat av en reaksjon. Betegnelsen acylerende middel eller substituert succinisk acylerende middel refererer til selve forbindelsen og omfatter ikke ureagerte

reaktanter anvendt for å danne det acylerende middelet eller det substituerte succiniske acylerende middelet.

(A) Olje med smøreviskositet

5 Oljen som blir anvendt til fremstilling av smøremidlene kan være basert på naturlige oljer, syntetiske oljer eller blandinger derav.

Naturlige oljer omfatter dyreoljer og vegetabiliske oljer
10 (f.eks. lakserolje, spekkolje) samt mineralsmøreoljer såsom flytende petroleumsoljer og oppløsningsmiddel-behandlet eller syre-behandlet mineralsmøreolje av parafinisk, naftenisk eller blandet parafinisk-nafteniske typer. Oljer med smøreviskositet avledet fra kull eller skifer er også nyttig.
15 Syntetiske smøreoljer omfatter hydrokarbonoljer og halogensubstituerte hydrokarbonoljer såsom polymeriserte og interpolymeriserte olefiner (f.eks. polybutylen, polypropylen, propylenisobutylene kopolymerer, klorerte polybutylen, osv.); poly(1-heksener), poly(1-oktener), poly(1-decener)
20 osv. og blandinger derav; alkylbenzener (f.eks. dodecylbenzener, tetradecylbenzener, dinonylbenzener, di-(2-etylheksyl)-benzener, osv.); polyfenyler (f.eks. bifenyler, terfenyler, alkylerte polyfenyler osv.); alkylerte difenyletere og alkylerte difenylsulfider og derivater, analoger og
25 homologer derav og lignende.

Alkylenoksidpolymerer og interpolymerer og derivater derav hvor de terminale hydroksylgruppene er blitt modifisert ved
forestring, foretring osv., utgjør en annen klasse kjente
30 syntetiske smøreoljer som kan bli anvendt. Disse kan bli eksemplifisert ved oljene fremstilt gjennom polymerisasjon av etylenoksid eller propylenoksid, alkyl og aryleter av disse polyoksyalkylenpolymerene.

35 En annen egnet klasse syntetiske smøreoljer som kan bli anvendt omfatter estrene av dikarboksylsyrer (f.eks. ftalinsyre, ravsyre, alkylravsyrer, alkenylravsyrer, maleinsyre,

azelainsyre, suberic acid, sebacinsyre, fumarsyre, adipic acid, linoleinsyredimer, malonsyre, alkylmalonsyrer, alkenylmalonsyrer, osv.) med forskjellige alkoholer (f.eks. butylalkohol, heksylalkohol, dodecylalkohol, 2-etylheksylalkohol, etylenglykol, dietylenglykolmonoeter, propylenglykol, osv.). Spesifikke eksempler på disse estrene omfatter dibutyladipat, di(2-etylheksyl)sebakat, di-n-heksylfumarat, dioktylsebakat, diisooktylazelat, diisodecylazelat, dioktylftalat, didecylftalat, dieikosylsebakat, 2-etylheksyldiester av linoleinsyredimer, kompleksesteren dannet ved omsetting av et mol sebacinsyre med to mol tetraetylenglykol og to mol 2-etylheksanoinsyre og lignende.

Estere som er nyttige som syntetiske oljer omfatter også de som blir fremstilt fra C_5 til C_{12} monokarboksylsyrer og polyoler og polyoletere såsom neopentylglykol, trimetylolpropan, pentaerytritol, dipentaerytritol, tripentaerytritol, osv.

Silisium-baserte oljer såsom polyalkyl-, polyaryl-, polyalkoksy- eller polyaryloksy-siloksanoljer og silikatoljer omfatter en annen nyttig klasse av syntetiske smøremidler (f.eks. tetraetylsilikat, tetraisopropylsilikat, tetra-(2-etylheksyl)silikat, tetra-(4-metylheksyl)silikat, tetra-(p-tert-butylfenyl)silikat, heksyl(4-metyl-2-pentoksy)disiloksan, poly(metyl)siloksaner, poly(metylphenyl)siloksaner, osv.). Andre syntetiske smøreoljer omfatter flytende estere av fosforinnholdende syrer (f.eks. trikresylfosfat, trioktylfosfat, dietylester av dekanfosfonsyre osv.), polymeriske tetrahydrofuraner og lignende.

Uraffinerte, raffinerte og reraffinerte oljer enten naturlige eller syntetiske (samt blandinger av to eller flere av disse) av den typen som er beskrevet ovenfor kan bli anvendt i konsentratene i foreliggende oppfinnelse. Uraffinerte oljer er de som direkte blir tilveiebragt fra en naturlig eller syntetisk kilde uten ytterligere rensingsbehandling. For

eksempel en skiferolje tilveiebragt direkte fra retorteringsdrifter, en petroleumsolje tilveiebragt direkte fra primær destillasjon eller esterolje tilveiebragt direkte fra en forestringsprosess og anvendt uten ytterligere behandling vil
5 utgjøre en uraffinert olje. Raffinerte oljer er lik de uraffinerte oljene med unntagelse av at de er blitt ytterligere behandlet i en eller flere rensingstrinn for å forbedre en eller flere egenskaper. Mange slike rensingsteknikker er kjent for fagmannen såsom oppløsningsmiddelekstrahering,
10 hydrobehandling, sekundær destillering, syre eller base-ekstrahering, filtrering, perkolasjon osv. Reraffinerte oljer blir tilveiebragt ved prosesser som ligner de som blir anvendt for å tilveiebringe raffinerte oljer anvendt på raffinerte oljer som allerede er blitt anvendt i drift. Slike
15 reraffinerte oljer er også kjent som gjenvunnede, resirkulerte eller reproseserte oljer og blir ofte ytterligere bearbeidet ved bruk av teknikker som skal fjerne brukte tilsetningsstoffer og nedbrytningsprodukter fra oljen.

20 (B) Karboksylliske derivater

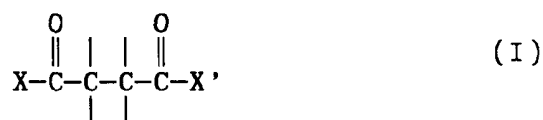
Komponent (B) som blir anvendt i smøreoljer ifølge foreliggende oppfinnelse er minst et karboksyllisk derivat fremstilt ved omsetting av minst et substituert succinisk acylerende middel med fra omtrent 0,70 ekvivalent opp til mindre enn en
25 ekvivalent per ekvivalent acylerende middel av minst en aminforbindelse inneholdende minst en $\text{HN}<$ gruppe og hvori nevnte acylerende middel består av substituentgrupper og succiniske grupper hvori substituentgruppene er avledet fra et polyalkylen kjennetegnet ved en $\overline{\text{Mn}}$ -verdi på 1300 til 5000
30 og et $\overline{\text{Mw}}/\overline{\text{Mn}}$ -forhold på 1,5 til 4,5, hvori nevnte acylerende midler er karakterisert ved tilstedeværelse innenfor deres struktur av et gjennomsnitt på minst 1,3 succiniske grupper for hver ekvivalentvekt av substituentgruppene.

35 Det substituerte succiniske acylerende middelet anvendt til fremstilling av det karboksylliske derivatet (B) kan kjenne- tegnes ved tilstedeværelse innenfor dets struktur av to

grupper eller deler. Den første gruppen eller delen blir nedenfor referert til som "substituentgruppe(r)" og er avledet fra et polyalken. Polyalkenet som substituentgruppene er avledet fra er kjennetegnet ved en $\bar{M}_n$ -verdi på fra 1300
 5 til 5000 og et $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -verdi på minst 1,5 og mere generelt fra 1,5 til 4,5 eller 1,5 til 4,0. Forkortelsen $\bar{M}_w$ er det konvensjonelle symbolet som representerer den vektmidlere molekylvekten og $\bar{M}_n$ er det konvensjonelle symbolet som representerer den antallsmidlere molekylvekten. Gelpermea-
 10 sjonskromatografi (GPC) er en fremgangsmåte som tilveiebringer både vektmidlere og antallsmidlere molekylvekter samt hele molekylvektsdistribusjonen av polymerene. For denne oppfinnelsen er en serie fraksjonerte polymerer av isobuten, polyisobuten anvendt som kalibreringsstandard i GPC.

15 Teknikker for bestemming av $\bar{M}_n$ og $\bar{M}_w$ verdiene til polymerer er velkjent og er beskrevet i mange bøker og artikler. For eksempel er fremgangsmåter for bestemming av $\bar{M}_n$ og molekylvektsdistribusjonen til polymerer beskrevet i W.W. Yan, J.J. Kirkland og D.D. Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatographs", J. Wiley & Sons, Inc., 1979.

Den andre gruppen eller delen i det acylerende middelet er referert til heri som "succinisk gruppe(r)". De succiniske
 25 gruppene er de gruppene som er karakterisert ved strukturen



30 hvori X og X' er like eller forskjellige forutsatt at minst en av X og X' er slik at det substituerte succiniske acylerende middelet kan virke som karboksyliske acylerende midler. Dvs. minst et av X og X' må være slik at det substituerte
 35 acylerende middelet kan danne amider eller aminsalter med aminoforbindelser og ellers virke som konvensjonelle karboksylsyreacylerende midler. Transforestrings- og transami-

deringsreaksjonen blir i denne oppfinnelsen betraktet som konvensjonelle acyleringsreaksjoner.

Dermed er X og/eller X' vanligvis -OH, -O-hydrokarbyl, -O-M+ hvor M+ står for en ekvivalent av et metall, ammonium eller aminkation, -NH₂, -Cl, -Br og sammen, X og X' kan være -O-slik at anhydridet dannes. Den spesifikke identiteten til en X eller X'-gruppe som ikke er en av de ovenfor nevnte er ikke kritisk når tilstedeværelsen ikke forhindrer at den gjenværende gruppe inngår i acyleringsreaksjoner. X og X' er derimot fortrinnsvis slik at begge karbonylfunksjonene til den succiniske gruppen (dvs. både -C(O)X og -C(O)X' kan gå inn i acyleringsreaksjoner.

En av de utilfredstilte valensene i grupperingen



i formel I danner en karbon-til-karbon-binding med et karbonatom i den substituerte gruppen. Mens andre slike utilfredsstilte valenser kan bli tilfredsstilt av en lignende binding med den samme eller den annen substituentgruppe, blir alle untatt den ene valensen vanligvis tilfredsstilt av hydrogen; dvs. -H.

De substituerte succiniske acylerende midlene er kjennetegnet ved tilstedeværelse innenfor deres struktur av et gjennomsnitt på minst 1,3 succiniske grupper (dvs. grupper som korresponderer med formel I) for hver ekvivalentvekt av substituentgruppene. I denne oppfinnelsen må antallet ekvivalentvekter av substituentgruppene være antallet tilveiebragt ved deling av Mn-verdien til polyalkenet som substituenten er avledet fra på totalvekten til substituentgruppene som er tilstede i de substituerte succiniske acylerende midlene. Dermed hvis et substituert succinisk acylerende middel er kjennetegnet ved en totalvekt på substituentgruppen på 40.000 og $\overline{Mn}$ -verdien for polyalkenet som substituentgruppene er avledet fra er 2000, da er det

substituerte succiniske acylerende middelet kjennetegnet ved totalt 20 ($40.000/2000=20$) ekvivalentvekter av substituentgruppene. Derfor må det spesielle succiniske acylerende middelet eller den acylerende middelblandingen også være kjennetegnet av tilstedeværelse innenfor dets struktur av minst 26 succiniske grupper for å oppfylle en av kravene til de succinisk acylerende midlene anvendt i denne oppfinnelsen.

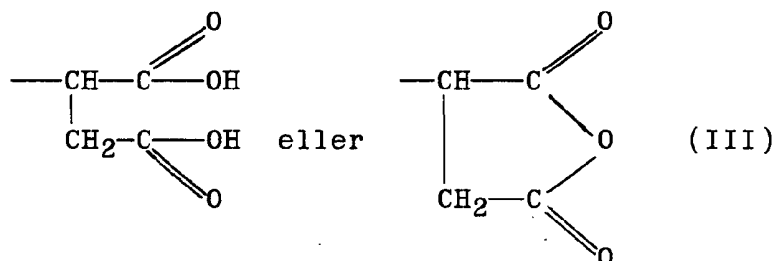
En annen nødvendighet for de substituerte succiniske acylerende midlene er at substituentgruppene må være avledet fra et polyalken kjennetegnet ved en $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -verdi på minst 1,5. Den øvre grensen til $\bar{M}_w$ og $\bar{M}_n$ vil generelt være 4,5. Verdier på fra 1,5 til 4,0 er spesielt nyttige.

Polyalkener med $\bar{M}_n$ og $\bar{M}_w$ -verdiene beskrevet ovenfor er kjent innenfor teknikkens stand og kan bli fremstilt ifølge konvensjonelle fremgangsmåter. For eksempel er noen av disse polyalkenene beskrevet og eksemplifisert i US patent 4,234,435 og beskrivelsen i dette patentet relativt til slike polyalkener er inkorporert heri som referanse. Flere slike polyalkener, spesielt polybutener er kommersielt tilgjengelige.

I en foretrukket utførelsesform vil de succiniske gruppene vanligvis korrespondere med formelen



hvor R og R' hver blir uavhengig valgt fra gruppen bestående av -OH, -Cl, -O-laverealkyl, og tatt sammen er R og R' -O-. I det siste tilfellet er den succiniske gruppen en succinisk anhydridgruppe. Alle succiniske gruppene i et spesielt succinisk acylerende middel behøver ikke å være like, men de kan være like. Fortrinnsvis vil de succiniske gruppene korrespondere med



(A)

(B)

og blandinger av (III(A)) og (III(B)). Tilveiebringning av substituerte succiniske acylerende midler hvori de succiniske gruppene er like eller forskjellige hører inn under fagområdet og kan bli oppnådd bli konvensjonelle fremgangsmåter såsom behandling av selve de substituerte succiniske acylerende midlene (f.eks. hydrolysering av anhydridet til den frie syren eller omdanning av den frie syren til et syreklorid med tienylklorid) og/eller ved valg av hensiktsmessig maleiske eller fumariske reaktanter.

Som tidligere nevnt er det minimumsantallet av succiniske grupper for ekvivalentvekt av substituentgruppen i det substituerte succiniske acylerende middelet 1,3. Maksimumsantallet vil generelt ikke være større enn omtrent 4. Generelt vil det minste være 1,4 succiniske grupper for hver ekvivalentvekt av substituentgruppe. Et snevrere område basert på dette minimum er minst 1,4 til 3,5 og mere spesifikt omtrent 1,4 til 2,5 succiniske grupper per ekvivalentvekt substituentgrupper.

I tillegg til foretrukne substituerte succiniske grupper hvor preferansen avhenger av antallet og identiteten til de succiniske gruppene for hver ekvivalentvekt av substituentgruppene, er ytterligere preferanser basert på identiteten og karakteriseringen av polyalkener som substituentgruppene er avledet fra.

Med hensyn på for eksempel $\bar{M}_n$ -verdien er et minimum på omtrent 1300 og et maksimum på omtrent 5000 foretrukket,

hvor en $\bar{M}_n$ -verdi i området på fra omtrent 1500 til omtrent 5000 er foretrukket. En mere foretrukket $\bar{M}_n$ -verdi er en verdi i området på fra omtrent 1500 til omtrent 2800. Et mest foretrukket område for $\bar{M}_n$ -verdiene er fra omtrent 1500 til omtrent 2400.

Før en ytterligere diskusjon av polyalkenene som de substituerte gruppene er avledet fra er det å bemerke at disse foretrukne kjennetegnene til de succiniske acylerende midlene både skal være uavhengige og avhengige. De er uavhengige i det at for eksempel en preferanse for et minimum av 1,4 eller 1,5 succiniske grupper per ekvivalentvekt substituentgruppen ikke er knyttet til en mere foretrukket $\bar{M}_n$ -verdi eller $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -verdi. De er avhengige i det at når for eksempel en preferanse for et minimum av 1,4 eller 1,5 succiniske grupper er kombinert med mere foretrukne verdier av $\bar{M}_n$ og/eller $\bar{M}_w/\bar{M}_n$, beskriver kombinasjonen av preferanser ytterligere mere foretrukne utførelsesformer av oppfinnelsen. De forskjellige parametrene skal stå alene med hensyn på den spesielle parameteren som blir diskutert, men de kan også bli kombinert med andre parametre for å identifisere ytterligere preferanser. Dette samme konseptet gjelder i hele beskrivelsen med hensyn på beskriving av foretrukne verdier, områder, forhold, reaktanter og lignende hvis ikke det motsatte er klart demonstrert eller innlysende.

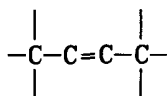
I en utførelsesform, når $\bar{M}_n$ til et polyalken er i den lavere enden av området, f.eks. omtrent 1300, er forholdet mellom succiniske grupper og substituentgrupper avledet fra nevnte polyalken i det acylerende middelet fortrinnsvis høyere enn forholdet når $\bar{M}_n$ for eksempel er 1500. Derimot når $\bar{M}_n$ til polyalkenet er høyere, f.eks. 2000, kan forholdet være lavere enn når $\bar{M}_n$ til polyalkenet er f.eks. 1500.

Polyalkenene som substituentgruppene er avledet fra er homopolymerer og interpolymerer av polymeriserbare olefinmonomerer på 2 til 16 karbonatomer, vanligvis 2 til 6

karbonatomer. Interpolymerene er slike hvori to eller flere olefinmonomerer er interpolimerisert ifølge velkjente konvensjonelle fremgangsmåter for dannelsen av polyalkener med enheter innenfor deres struktur avledet fra hver av nevnte to eller flere olefinmonomerer "Interpolymer(er)" som anvendt heri inkluderer dermed kopolymerer, terpolymerer, tetrapolymerer og lignende. Det er innlysende for fagmannen at polyalkenene som substituentgruppen er avledet fra ofte blir referert til som "polyolefin(er)".

Olefinmonomerene som polyalkenene er avledet fra polymeriserbare olefinmonomerer kjennetegnet ved tilstedeværelse av en eller flere etyleniske umettede grupper (dvs. $>C=C<$); dvs. de er monoolefiniske monomerer såsom etylen, propylen, buten-1, isobuten og okten eller polyolefiniske monomerer (vanligvis diolefiniske monomerer) såsom butadien-1,3 og isopren.

Disse olefinmonomerene er vanligvis polymeriserbare terminale olefiner; dvs. olefiner kjennetegnet ved tilstedeværelse i deres struktur av gruppen $>C=CH_2$. Derimot kan polimeriserbare indre olefinmonomerer (noen ganger referert til i litteraturen som midtre olefiner) kjennetegnet ved tilstedeværelse innenfor deres struktur av gruppen



også bli anvendt for å danne polyalkenene. Når indre olefinmonomerer blir anvendt blir de vanligvis anvendt med terminale olefiner for å danne polyalkener som er interpolymerer. I denne oppfinnelsen når en spesiell polymerisert olefinmonomer kan bli klassifisert som både et terminalt olefin og et indre olefin vil den være et terminalt olefin. Dermed er pentaden 1,3 (dvs. piperylen) et terminalt olefin i denne oppfinnelsen.

Noen av de substituerte succinisk acylerende midlene (B-1) som er nyttige til fremstilling av det karboksyliske derivatet (B) og fremgangsmåter for fremstilling av slike substituerte succinisk acylerende midler er kjent innenfor fagområdet og er for eksempel beskrevet i US patent 4,234,435 og beskrivelsen er inkorporert som referanse. De acylerende midlene beskrevet i '435-patentet er kjennetegnet ved at de inneholder substituentgrupper avledet fra polyalkener med en $\bar{M}_n$ -verdi på 1300 til 5000 og en $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -verdi på 1,5 til 4. I tillegg til acyleringsmidlene beskrevet i '435-patentet kan acyleringsmidlene som er nyttige i foreliggende oppfinnelse inneholde substituentgrupper avledet fra polyalkener med et $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -forhold på opp til 4,5.

På grunn av at polyalkener som substituentgruppene til de succinisk acylerende midlene er avledet fra generelt er hydrokarbongrupper kan de inneholde ikke-hydrokarbonsubstituentter såsom laverealkoksy, laverealkylmerkapt, hydrokso, merkapt, nitro, halogen, cyano, karboalkoksy, (hvor alkoksy vanligvis er lavere alkoksy), alkanoyloksy, og lignende forutsatt at de ikke-hydrokarbonsubstituentene ikke i vesentlig grad interfererer med dannelsen av de substituerte ravsyreacylerende midlene heri. Når de er tilstede vil slike ikke-hydrokarbongrupper vanligvis ikke bidra med mere enn 10 vekt-% av totalvekten av polyalkenene. På grunn av at polyalkenet kan inneholde slike ikke-hydrokarbonsubstituentter er det innlysende at olefinmonomerene som polyalkenene er fremstilt fra også kan inneholde slike substituentter. Normalt, på grunn av at det er praktisk og på grunn av utgiftene, vil derimot olefinmonomerene og polyalkenene være fri for ikke-hydrokarbongrupper med unntagelse av klorgrupper som vanligvis letter dannelsen av de succinisk acylerende midlene ifølge denne oppfinnelsen (Betegnelsen "lavere" anvendt med en kjemisk grupper heri såsom "laverealkyl" eller "laverealkoksy" beskriver grupper med opp til 7 karbonatomer).

Til tross for at polyalkenene kan omfatte aromatiske grupper (spesielt fenylgrupper og laverealkyl- og/eller laverealkoksy-substituerte fenylgrupper såsom para(tert-butyl)-fenyl) og cykloalifatiske grupper såsom ville bli tilveiebragt fra polymeriserbare cycliske olefiner eller cykloalifatiske substituerte-polymeriserbare acykliske olefiner, vil polyalkenene vanligvis være uten slike grupper. Til tross for dette er polyalkener avledet fra interpolymerer av både 1,3-diener og styrener (såsom butadien-1,3 og styren eller para-(tert-butyl)styren unntagelser i forhold til denne generaliseringen. Igjen, på grunn av at aromatiske og cykloalifatiske grupper kan være tilstede kan olefinmonomere som polyalkenene er fremstilt fra inneholde aromatiske og cykloalifatiske grupper.

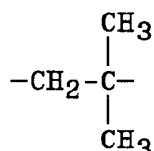
Det er en generell preferanse for alifatiske, hydrokarbonpolyalkener fri for aromatiske og cykloalifatiske grupper. Innenfor denne generelle preferansen er det en ytterligere preferanse for polyalkener som er avledet fra gruppen bestående av homopolymerer og interpolymerer av terminale hydrokarbonolefiner på 2 til 16 karbonatomer. Denne preferansen er kvalifisert forutsatt at, mens interpolymerer av terminale olefiner vanligvis er foretrukket, interpolymerer eventuelt inneholdende opp til 40% polymerenheter avledet fra indre olefiner på opp til 16 karbonatomer er også innenfor en foretrukket gruppe. En mere foretrukket klasse polyalkener er de som velges fra gruppen bestående av homopolymerer og interpolymerer av terminale olefiner på 2 til 6 karbonatomer, fortrinnsvis 2 til 4 karbonatomer. En annen foretrukket klasse polyalkener er de sist nevnte mere foretrukne polyalkener eventuelt inneholdende opp til omtrent 25% polymerenheter avledet fra indre olefiner på opp til 6 karbonatomer.

Spesifikke eksempler på terminale og indre olefinmonomerer som kan bli anvendt for å fremstille polyalkenene ifølge konvensjonell, velkjent polymerisasjonsteknikker omfatter

etylen; propylen; buten-1; buten-2; isobuten; penten-1; heksen-1; hepten-1; okten-1; nonen-1; decen-1; penten-2; propylen-tetramer; diisobutylene; isobutylentrimer; butadien-1,2; butadien-1,3; pentadien-1,2; pentadien-1,3; pentadien-1,4; isopren; heksadien-1,5; 2-klor-butadien-1,3; 2-metyl-hepten-1; 3-cykloheksylbuten-1; 2-metyl-penten-1; styren; 2,4-diklorstyren; divinylbenzen; vinylacetat; allylalkohol; 1-metyl-vinylacetat; akrylonitril; etylakrylat; metylmetakrylat; etylvinyleter; og metylvinylketon. Av disse er de hydrokarbonpolymeriserbare monomerbare foretrukket og av disse hydrokarbonmonomerene er de terminale olefinmonomerene spesielt foretrukket.

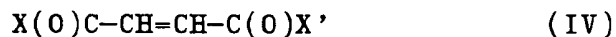
Spesifikke eksempler på polyalkener omfatter polypropylen, polybutener, etylen-propylenkopolymerer, styren-isobutenkopolymerer, isobuten-butadien-1,3-kopolymerer, propen-isoprenkopolymerer, isobuten-kloroprenkopolymerer, isobuten-(parametyl)styrenkopolymerer, kopolymerer av heksen-1 med heksadien-1,3, kopolymerer av okten-1 med heksen-1, kopolymerer av hepten-1 med penten-1, kopolymerer av 3-metyl-buten-1 med okten-1, kopolymerer av 3,3-dimetyl-penten-1 med heksen-1 og terpolymerer av isobuten, styren og piperylen. Mere spesifikke eksempler på slike interpolymerer omfatter kopolymerer med 95 vekt-% isobuten med 5 vekt-% styren; terpolymer av 98% isobuten med 1% piperylen og 1% klorpren; terpolymer av 95% isobuten med 2% buten-1 og 3% heksen-1; terpolymer av 60% isobuten med 20% penten-1 og 20% okten-1; kopolymer med 80% heksen-1 og 20% hepten-1; terpolymer med 90% isobuten med 2% cykloheksen og 8% propylen; og kopolymer med 80% etylen og 20% propylen. En foretrukket kilde for polyalkener er poly(isobutenene) tilveiebragt ved polymerisasjon av C₄-raffineringsstrøm som har et buteninhold på 35 til 75 vekt-% og et isobuteninnhold på 30 til 60 vekt-% i nærvær av en Lewissyre-katalysator såsom aluminiumtriklorid eller bortrifluorid. Disse polybutenene inneholder hovedsakelig (mere enn omtrent 80% av de totale gjentakende

enhetene) isobuten (isobutylen) gjentakende enheter med konfigurasjon

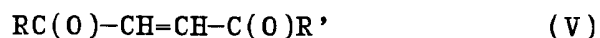


Det er innlysende at fremstilling av polyalkener som beskrevet ovenfor og som oppfyller de forskjellige kriteriene for Mn og Mw/Mn er innenfor fagområdet og utgjør ikke en del av foreliggende oppfinnelse. Teknikker som er innlysende for fagmannen omfatter kontrollering av polymerisasjonstemperaturene, regulering av mengden og type polymerisasjonsinitiator og/eller katalysator, ved anvendelse av kjedeterminerende grupper i polymerisasjonsprosedyren og lignende. Andre konvensjonelle teknikker såsom splitting (innbefattet vakuumsplitting) av det første utløpet ("light end") og/eller oksidativt eller mekanisk nedbrytning av polyalken med høy molekylvekt for å danne polyalkener med lavere molekylvekt kan også bli anvendt.

Ved fremstilling av de substituerte succinisk acylerende midlene (B-1), omsettes en eller flere av de ovenfor beskrevne polyalkenene med en eller flere sure reaktanter valgt fra gruppen bestående av maleiske eller fumariske reaktanter med generell formel



hvor X og X' er som definert ovenfor i formel I. De maleiske og fumariske reaktantene vil fortrinnsvis være en eller flere forbindelser som korresponderer med formelen



hvor R og R' er som tidligere definert i formel II. De maleiske eller fumariske reaktantene utgjør vanligvis

maleinsyre, fumarsyre, maleinanhydrid eller en blanding av to eller flere av disse. De maleiske reaktantene er vanligvis foretrukket i forhold til de fumariske reaktantene på grunn av at de førstnevnte er lettere tilgjengelige og kan generelt lettere bli omsatt med polyalkenene (eller derivater derav) for å fremstille de substituerte succinisk acylerende midlene heri. De spesielt foretrukne reaktantene er maleinsyre, maleinanhydrid og blandinger av disse. På grunn av tilgjengeligheten og lett-omsetningen blir maleinanhydrid vanligvis anvendt.

Det ene eller de flere polyalkenene og en eller flere maleiske og fumariske reaktanter kan bli omsatt ifølge en hvilken som helst av de flere kjente fremgangsmåtene for å fremstille de substituerte succinisk acylerende midlene heri. Fremgangsmåtene er hovedsakelig analoge med fremgangsmåtene anvendt for å fremstille de succiniske anhydridene med høyere molekylvekt og andre ekvivalente succinisk acylerende analogene derav med unntagelse av at polyalkenene (eller polyolefinene) ifølge tidligere teknikk blir erstattet med de spesielle polyalkenene beskrevet ovenfor og mengden av maleisk eller fumarisk reaktant anvendt må være slik at det er gjennomsnitt på minst 1,3 succiniske grupper for hver ekvivalentvekt av den substituerte gruppen i det endelige substituerte succiniske acylerende middelet som blir produsert. Eksempler på patenter som beskriver forskjellige fremgangsmåter for fremstilling av acyleringsmidler omfatter US-patentene 3,215,707 (Rense); 3,219,666 (Norman et al); 3,231,587 (Rense); 3,912,764 (Palmer); 4,110,349 (Cohen); og 4,234,435 (Meinhardt et al); og GB 1,440,219. Beskrivelsene i disse patentene er inkorporert heri som referanse.

For forkorting blir betegnelsen "maleinreaktant" ofte anvendt nedenfor. Når det blir anvendt bør det bemerkes at betegnelsen vedrører sure reaktanter valgt fra maleisk og fumariske reaktanter korresponderende til formlene (IV) og (V) ovenfor innbefattet en blanding av slike reaktanter.

En fremgangsmåte for fremstilling av de substituerte succinisk acylerende midlene (B-1) er delvis illustrert i US patent 3,219,666 (Norman et al) som er inkorporert heri som referanse for det det lærer med hensyn til fremstilling av succinisk acylerende midler. Denne fremgangsmåten blir
5 hensiktsmessig betegnet "to-trinnsfremgangsmåten". Den omfatter først klorering av polyalkenet helt til det er et gjennomsnitt på minst omtrent en klorgruppe for hver polyalkenmolekylvekt. (I denne oppfinnelsen er molekylvekten til
10 polyalkenet vekten korresponderende til $\overline{Mn}$ -verdien.) Klorering omfatter bare kontakting av polyalken med klorgass helt til den ønskede mengden klor er inkorporert i det klorerte polyalkenet. Klorering blir generelt utført ved en temperatur på 75°C til 125°C. Hvis et fortynningsmiddel blir anvendt i
15 kloreringsfremgangsmåten bør det være et som selv ikke lett blir utsatt for ytterligere klorering. Poly- og perklorerte og/eller fluorerte alkaner og benzer er eksempler på egnede fortynningsmidler.

20 Det andre trinnet i to-trinnskloreringsfremgangsmåten er å omsette det klorerte polyalkenet med den maleiske reaktanten ved en temperatur som vanligvis er innenfor området på 100°C til 200°C. Molforholdet mellom klorert polyalken og maleisk reaktant er vanligvis på minst 1:1,3. (I denne
25 søknaden er et mol klorert polyalken vekten av klorert polyalken som korresponderer til $\overline{Mn}$ -verdien til uklorert polyalken.) Derimot kan et støkiometrisk overskudd av maleisk reaktant bli anvendt, for eksempel et molforhold på 1:2. Mere enn et mol maleisk reaktant kan reagere per molekyl klorert
30 polyalken. På grunn av slike situasjoner er det bedre å beskrive forholdet mellom klorert polyalken og maleisk reaktant med hensyn på ekvivalenter. En ekvivalentvekt klorert polyalken er i denne oppfinnelsen vekten som korresponder med $\overline{Mn}$ -verdien delt på det gjennomsnittlige
35 antallet klorgrupper per molekyl klorert polyalken, mens ekvivalentvekten til en maleisk reaktant er molekylvekten til denne.) Forholdet mellom klorert polyalken og maleisk

reaktant vil vanligvis være slik at det tilveiebringer minst 1,3 ekvivalenter maleisk reaktant for hvert mol klorert polyalken. Ureagert maleisk reaktant i overskudd kan bli splittet fra reaksjonsproduktet, vanligvis under vakuum, eller omsatt i et ytterligere trinn av fremgangsmåten som beskrevet nedenfor.

Det resulterende polyalkenylsubstituerte succinisk acylerende middelet blir eventuelt på ny klorert hvis det ønskede antallet succiniske grupper ikke er tilstede i produktet. Hvis det ved denne påfølgende kloreringen er tilstede maleisk reaktant i overskudd fra det andre trinnet vil overskuddet reagere når ytterligere klor blir ført inn i løpet av den påfølgende kloreringen. Hvis ikke blir ytterligere maleisk reaktant ført inn i løpet av og/eller etter det ytterligere kloreringstrinnet. Denne teknikken kan bli gjentatt helt til det totale antallet av succiniske grupper per ekvivalentvekt substituentgrupper når det ønskede nivået.

En annen fremgangsmåte for fremstilling av de substituerte ravsyreacylerende midlene (B-1) anvender en fremgangsmåte beskrevet i US patent 3,917,764 (Palmer) og GB patent 1,440,219 og begge er uttrykkelig inkorporert heri som referanse på grunn av det de lærer med hensyn på den fremgangsmåten. Ifølge den fremgangsmåten blir polyalkenet og den maleiske reaktanten først omsatt ved å varme dem sammen i en "direkte alkylerings"-fremgangsmåte. Når det direkte alkyleringstrinnet er fullført blir klor ført inn i reaksjonsblandingen for å fremme reaksjonen av de gjenværende ureagerte maleiske reaktantene. Ifølge patentene blir 0,3 til 2 eller flere mol maleinsyreanhydrid anvendt i reaksjonen for hvert mol olefinpolymer; dvs. polyalken. Det direkte alkylringstrinnet blir utført ved temperaturer på 180°C til 250°C. I løpet av klor-innføringstrinnet blir en temperatur på 160°C til 225°C anvendt. Ved anvendelse av denne fremgangsmåten for å fremstille de substituerte succiniske alkylerende midlene, er det nødvendig å anvende tilstrekkelig maleisk reaktant og

klor for å inkorporere minst 1,3 succiniske grupper inn i sluttproduktet, dvs. det substituerte succinisk acylerende middelet, for hver ekvivalentvekt polyalken, dvs. reagert polyalkenyl i sluttproduktet.

5

Andre fremgangsmåter for fremstilling av de acylerende midlene (B-1) er også beskrevet tidligere. US patent 4,110,349 (Cohen) beskriver en totrinnsfremgangsmåte. Beskrivelsen i US patent 4,110,349 vedrørende totrinnsfremgangsmåten for fremstilling av acylerende middel er herved inkorporert som referanse.

10

Den ene foretrukne fremgangsmåten for fremstilling av de substituerte succinisk acylerende midlene med hensyn på effektivitet, økonomi og yteevnen til de acylerende midlene som blir produsert, samt yteevnen til derivatene derav er den såkalte "ett-trinns"-fremgangsmåten. Denne fremgangsmåten er beskrevet i US patentene 3,215,707 (Rense) og 3,231,587 (Rense). Begge er uttrykkelig inkorporert heri som referanse på grunn av læringene med hensyn på den fremgangsmåten.

20

Ett-trinnsfremgangsmåten omfatter hovedsakelig preparering av en blanding av polyalkenet og den maleiske reaktanten inneholdende den nødvendige mengden av begge for å tilveiebringe de ønskede substituerte succinisk acylerende midlene. Dette betyr at det må være minst 1,3 mol maleisk reaktant for hvert mol polyalken for at det er minst 1,3 succiniske grupper for hver ekvivalentvekt av substituentgruppene. Klor blir deretter ført inn i blandingen, vanligvis ved å sende klorgass gjennom blandingen med rysting, mens temperaturen blir opprettholdt på minst 140°C.

30

En variasjon av denne fremgangsmåten omfatter tilsetning av ytterligere maleisk reaktant i løpet av eller etter klorinnføringen, men på grunn av årsaker forklart i US-patentene 3,215,707 og 3,231,587 er denne variasjonen for tiden ikke så foretrukket som den situasjonen hvor hele polyalken og hele

35

den maleiske reaktantmengden først blir blandet før innføring av klor.

Vanligvis når polyalkenet er tilstrekkelig fluid ved 140°C og over er det ikke nødvendig å anvende et ytterligere vesentlig inert, vanligvis flytende oppløsningsmiddel/fortynningsmiddel i ett-trinnsfremgangsmåten. Men som forklart ovenfor, hvis et oppløsningsmiddel/fortynningsmiddel blir anvendt, er det fortrinnsvis et som motstår klorering. Igjen kan poly- og perklorerte og/eller -fluorerte alkaner, cykloalkaner og benzener bli anvendt til dette.

Klor kan bli innført kontinuerlig eller periodisk i løpet av ett-trinnsfremgangsmåten. Innføringshastigheten til klor er ikke kritisk til tross for at for maksimal anvendelse av klor bør hastigheten være omtrent lik som forbrukshastigheten til klor i løpet av reaksjonen. Når innføringshastigheten til klor overskrider forbrukshastigheten, blir klor utviklet fra reaksjonsblandingen. Det er ofte fordelaktig å anvende et lukket system med superatmosfærisk trykk for å forhindre tap av klor og maleisk reaktant for å gjøre reaktantanvendelsen maksimal.

Den minimale temperaturen hvorved reaksjonen i ett-trinnsfremgangsmåten foregår i en godtagbar hastighet er omtrent 140°C. Minimumstemperaturen som anvendes for å utføre fremgangsmåten er i nærheten av 140°C. Det foretrukne temperaturområdet er vanligvis mellom 160°C og 220°C. Høyere temperaturer såsom 250°C eller til og med høyere kan bli anvendt, men vanligvis er dette lite fordelaktig. Temperaturer i overskudd av 220°C er ofte ikke fordelaktige med hensyn på fremstilling av de bestemte acylerte succiniske sammensetningene ifølge denne oppfinnelsen, på grunn av at de pleier å "krakke" polyalkenene (dvs. redusere deres molekylvekt ved termisk nedbryting) og/eller dekomponere den maleiske reaktanten. På grunn av dette overskrides vanligvis ikke de maksimale temperaturene på 200°C til 210°C. Den øvre

grensen til den anvendbare temperaturen i ett-trinnsfremgangsmåten blir hovedsakelig bestemt av dekomponeringspunktet til komponentene i reaksjonsblandingen inkludert reaktantene og de ønskede produktene. Dekomponeringspunktet er den
5 temperaturen hvor det er tilstrekkelig dekomponering av en hvilken som helst reaktant eller et hvilket som helst produkt som interfererer med produksjonen av de ønskede produktene.

I ett-trinnsfremgangsmåten er det molare forholdet mellom
10 maleisk reaktant og klor slik at det er minst omtrent et mol klor for hvert mol maleisk reaktant som skal bli inkorporert i produktet. Av praktiske grunner blir et lite overskudd vanligvis i nærheten av 5 til 30 vekt-% klor anvendt for å kompensere et eventuelt tap av klor fra reaksjonsblandingen.
15 Større mengder av klor i overskudd kan bli anvendt, men ser ikke ut til å produsere noen fordelaktige resultater.

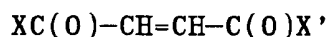
Som tidligere nevnt er det molare forholdet mellom polyalken og maleisk reaktant slik at det er minst 1,3 maleisk reaktant
20 for hvert mol polyalken. Dette er nødvendig for at det minst er 1,3 succiniske grupper per ekvivalentvekt substituentgruppe i produktet. Et overskudd av maleisk reaktant blir derimot fortrinnsvis anvendt. Dermed blir vanligvis 5% til 25% overskudd av maleisk reaktant anvendt relativt til den
25 mengden som er nødvendig for å tilveiebringe det ønskede antall succiniske grupper i produktet.

En foretrukket fremgangsmåte for fremstilling av de substituerte acyleringsmidlene omfatter oppvarming og kontakting
30 ved en temperatur på minst 140°C opp til dekomponeringstemperaturen,

(A) Polyalken karakterisert ved en $\overline{M}_n$ -verdi på 1300 til 5000 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ -verdi på 1,5 til 4,5,

(B) En eller flere sure reaktanter med formelen

35



hvor X og X' er som definert ovenfor, og

(C) Klor

hvor i molforholdet til (A):(B) er slik at det er minst 1,3 mol (B) for hvert mol (A) hvor i antall mol (A) er kvotienten av totalvekten av (A) delt på $\overline{Mn}$ -verdien og mengden av anvendt klor er slik at den tilveiebringer minst 0,5 mol (fortrinnsvis minst 0,5 mol) klor for hvert mol (B) blir omsatt med (A), nevnte substituerte acyleringssammensetninger er karakterisert ved tilstedeværelse innenfor strukturen av et gjennomsnitt på minst 1,3 grupper avledet fra (B) for hver ekvivalentvekt av substituentgruppene avledet fra (A).

Terminologien "substituerte succiniske acyleringsmiddel(er)" blir anvendt heri til beskriving av de substituerte succiniske acyleringsmidlene uansett hvilken fremgangsmåte som de er blitt produsert ved. Som forklart i mere detalj ovenfor er flere fremgangsmåter tilgjengelige for fremstilling av de substituerte succiniske acyleringsmidlene. Derimot kan terminologien "substituerte acyleringssammensetning(er)" bli anvendt for å beskrive reaksjonsblandinger som blir fremstilt ved de spesifikt foretrukne fremgangsmåtene beskrevet i detalj heri. Identiteten til spesielle substituerte acyleringssammensetninger avhenger av en spesiell fremgangsmåte for fremstilling. Dette er spesielt tilfellet på grunn av at, mens produktene ifølge denne oppfinnelsen klart er substituerte succiniske acyleringsmidler som definert og diskutert ovenfor, kan deres struktur ikke være representert med en enkel spesifikk kjemisk formel. Blandinger av produkter er i seg selv tilstede. For å forenkle blir terminologien "acyleringsreagens(er)" ofte anvendt nedenfor for å betegne kollektivt både de substituerte succiniske acyleringsmidlene og til de substituerte acyleringssammensetningene anvendt i denne oppfinnelsen.

Acyleringsreagensene beskrevet ovenfor er mellomprodukter i fremgangsmåte for fremstilling av de karboksyliske derivatsammensetningene (B) som omfatter omsetting av et eller flere

acyleringsreagenser med minst en aminoforbindelse karakterisert ved tilstedeværelse i strukturen av minst en HN< gruppe.

Aminoforbindelsen (B-2) karakterisert ved tilstedeværelse
5 innenfor dens struktur av minst en HN< gruppe kan være en monoamin eller polyaminforbindelse. Blandinger av to eller flere aminoforbindelser kan bli anvendt i reaksjonen med en eller flere acyleringsreagenser ifølge denne oppfinnelsen. Aminoforbindelsen inneholder fortrinnsvis minst en primær
10 aminogruppe (dvs. $-NH_2$) og mere foretrukket er det at aminet er et polyamin, spesielt et polyamin inneholdende minst t $-NH-$ grupper, idet en av de eller begge er primære eller sekundære aminer. Aminene kan være alifatiske, cykloalifatiske, aromatiske eller heterocykliske aminer. Polyaminene
15 resulterer ikke bare i karboksylsyrederivatsammensetninger som vanligvis er mere effektive som dispergeringsmiddel/de-tergenttilsetningsstoffer, relativt til derivatsammensetningene avledet fra monoaminer, men disse foretrukne polyaminene resulterer i karboksyliske derivatsammensetninger som
20 utviser mere uttalte V.I. forbedrede egenskaper.

Monoaminene og polyaminene må bli karakterisert ved tilstedeværelse innenfor deres struktur av minst en HN< gruppe. De har derfor minst en primær (dvs. H_2N-) eller sekundær amino
25 (dvs. HN=) gruppe. Aminene kan være alifatiske, cykloalifatiske, aromatiske eller heterocykliske, inkludert alifatisk-substituerte cykloalifatiske, alifatisk-substituerte aromatiske, alifatisk-substituerte heterocykliske, cykloalifatisk-substituerte alifatiske, cykloalifatisk-substituerte hetero-
30 cykliske, aromatisk-substituerte alifatiske, aromatisk-substituerte cykloalifatiske, aromatisk-substituerte heterocykliske, heterocyklisk-substituerte alifatiske, heterocyklisk-substituerte alicykliske og heterocyklisk-substituerte aromatiske aminer og de kan være mettede eller umettede.
35 Aminene kan også inneholde ikke-hydrokarbonsubstituenten eller grupper dersom disse gruppene ikke interferer betraktelig med reaksjonen av aminene med acyleringsreagensene ifølge

denne oppfinnelsen. Slike ikke-hydrokarbonsubstituenten eller grupper omfatter laverealkoksy, laverealkylmerkapt, nitro, avbrytende grupper såsom -O- og -S- (f.eks. som slike grupper som -CH₂-, CH₂-X-CH₂CH₂- hvor X er -O- eller -S-).

Med unntagelse av det forgrenete polyalkenpolyaminet, polyoksyalkylenpolyaminer og høymolekylvekthydrokarbylsubstituerte aminer beskrevet nedenfor, inneholder aminene vanligvis mindre enn 40 karbonatomer totalt og vanligvis ikke mer enn 20 karbonatomer totalt.

Alifatiske monoaminer omfatter mono-alifatiske og di-alifatiske substituerte aminer hvori de alifatiske gruppene kan være mettede eller umettede og med rett eller forgrenet kjede. De er dermed primære eller sekundære alifatiske aminer. Slike aminer inkluderer for eksempel mon- og di-alkyl-substituerte aminer, mono- og di-alkenylsubstituerte aminer og aminer med en N-alkenylsubstituent og en N-alkylsubstituent og lignende. Det totale antall karbonatomer i disse alifatiske monoaminer vil som før nevnt normalt ikke overskride 40 og vanligvis ikke overskride 20 karbonatomer. Spesifikke eksempler på slike monoaminer inkluderer etylamin, dietylamin, n-butylamin, di-n-butylamin, allylamin, isobutylamin, kokoamin, stearylamin, laurylamin, metyllaurylamin, oleylamin, N-metyl-oktylamin, dodecylamin, oktadecylamin og lignende. Eksempler på cykloalifatisk-substituerte alifatiske aminer, aromatisk-substituerte alifatiske aminer og heterocyklisk-substituert alifatiske aminer, inkluderer 2-(cykloheksyl)-etylamin, benzylamin, fenetylamin og 3-(furylpropyl)amin.

Cykloalifatiske monoaminer er de monoaminene hvori det er en cykloalifatisk substituent festet direkte til aminonitrogen gjennom et karbonatom i den cykliske ringstrukturen. Eksempler på cykloalifatiske monoaminer omfatter cykloheksylaminer, cyklopentylaminer, cykloheksenylaminer, cyklopentylaminer, N-etyl-cykloheksylamin, dicykloheksylaminer og lignende.

Eksempler på alifatisk-substituerte, aromatisk-substituerte og heterocyklisk-substituerte cykloalifatiske monoaminer omfatter propyl-substituerte cykloheksylaminer, fenyl-substituerte cyklopentylaminer og pyranyl-substituerte cykloheksylamin.

Aromatiske aminer omfatter de monoaminene hvori et karbonatom av den aromatiske ringstruktur er bundet til direkte til aminonitrogen. Den aromatiske ringen er vanligvis en mononukleær aromatisk ring (dvs., en avledet fra benzen), men kan omfatte kondenserte aromatiske ringer, spesielt de som var avledet fra naftalen. Eksempler på aromatiske monoaminer omfatter anilin, di(parametylfenyl)amin, naftylamin, N-(n-butyl)anilin, og lignende. Eksempler på alifatisk-substituerte, cykloalifatisk-substituerte og heterocyklisk-substituerte aromatiske monoaminer er para-etoksyanilin, para-dodecylanilin, cykloheksyl-substituert naftylamin, og tienyl-substituert anilin.

Polyaminer er alifatiske, cykloalifatiske og aromatiske polyaminer analoge med de ovenfor beskrevne monoaminer med unntagelse for tilstedeværelse innenfor tilstedeværelse innenfor deres struktur av ytterligere aminonitrogener. De ytterligere aminonitrogenene kan være primære, sekundære eller tertiære aminonitrogener. Eksempler på slike polyaminer omfatter N-amino-propyl-cykloheksylaminer, N,N'-di-n-butyl-parafenylendiamin, bis-(para-aminofenyl)metan, 1,4-diaminocykloheksan og lignende.

Heterocykliske mono- og polyaminer kan også bli anvendt til å fremstille de karboksyliske derivatsammensetningene (B). Som anvendt heri beskriver terminologien "heterocyklisk mono- og polyamin(er)" de heterocykliske aminene som inneholder minst en primær eller sekundær aminogruppe og minst et nitrogen som et heteroatom i den heterocykliske ringen. På grunn av at minst en primær eller sekundær aminogruppe er tilstede i de heterocykliske mono- og polyaminene, kan hetero-N-atomet i

ringen være et tertiært aminonitrogen; dvs. et som ikke har hydrogen direkte bundet til ringnitrogenet. Heterocykliske aminer kan være mettede eller umettede og kan inneholde forskjellige substituenters såsom nitro, alkoksy, alkylmerkapto, alkyl, alkenyl, aryl, alkaryl, eller aralkylsubstituenters. Generelt vil det totale antallet karbonatomer i substituentene ikke overskride 20. Heterocykliske aminer kan inneholde heteroatomer forskjellig fra nitrogen, spesielt oksygen og svovel. De kan selvfølgelig inneholde mere enn et nitrogenheteroatom. Fem- og seksleddete heterocykliske ringer er foretrukket.

Blant de egnede heterocykliske forbindelsene er aziridiner, azetidiner, azolidiner, tetra- og di-hydropyridiner, pyrroler, indoler, piperidiner, imidazoler, di- og tetrahydroimidazoler, piperaziner, isoindoler, puriner, morfoliner, tiomorfoliner, N-aminoalkylmorfoliner, N-aminoalkyltiomorfoliner, N-aminoalkylpiperaziner, N,N'-di-aminoalkylpiperaziner, azepiner, azociner, azoniner, azeciner og tetra-, di- og perhydroderivater av hver av de ovennevnte og blandinger av to eller flere av disse heterocykliske aminene. Foretrukne heterocykliske aminer er de mettede 5- og 6-leddete heterocykliske aminene som bare inneholder nitrogen, oksygen og/eller svovel i heteroringen, spesielt piperidiner, piperaziner, tiomorfoliner, morfoliner, pyrrolidiner og lignende. Piperidin, aminoalkyl-substituerte piperidiner, piperazin, aminoalkyl-substituerte morfoliner, pyrrolidin og aminoalkyl-substituerte pyrrolidiner er spesielt foretrukket. Aminoalkylsubstituentene er vanligvis substituert på et nitrogenatom som danner en del av heteroringen. Spesifikke eksempler på slike heterocykliske aminer omfatter N-aminopropylmorfolin, N-aminoetyl-piperazin og N,N'-di-aminoetyl-piperazin.

Hydroksy-substituerte mono- og polyaminer, analoge til mono- og polyaminene beskrevet ovenfor er også nyttige til fremstilling av det karboksyliske derivatet (B) forutsatt at de inneholder minst en primær eller sekundær aminogruppe.

Hydroksy-substituerte aminer med bare en tertiær amino-nitrogen såsom i tri-hydroksyetylamin er dermed ekskludert som aminreaktanter men de kan bli anvendt som alkoholer for fremstilling av komponent (D) som beskrevet nedenfor.

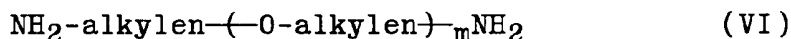
5 Hydroksysubstituerte aminer som betraktes er de som har hydroksysubstituenten bundet direkte til et karbonatom som ikke er et karbonylkarbonatom; dvs. de har hydroksygrupper som kan virke som alkoholer. Eksempler på slike hydroksy-substituerte aminer omfatter etanolamin, di-(e-hydroksy-propyl)-amin, 3-hydroksybutyl-amin, 4-hydroksybutyl-amin, dietanolamin, di-(2-hydroksypropyl)-amin, N-(hydroksy-propyl)-propylamin, N-(2-hydroksyetyl)-cykloheksylamin, 3-hydroksy-cyklopentylamin, parahydroksyanilin, N-hydroksyetyl-piperazin og lignende.

15 Hydrazin og substituert-hydrazin kan også bli anvendt. Minst et av nitrogenene i hydrazinet må inneholde et hydrogen som direkte er bundet dertil. Det er fortrinnsvis minst to hydrogenener bundet direkte til hydrazinnitrogen og det er mere foretrukket at begge hydrogenene er på samme nitrogenet. Substituentene som kan være tilstede på hydrazinet omfatter alkyl, alkenyl, aryl, aralkyl, alkaryl og lignende. Substituentene er vanligvis alkyl, spesielt laverealkyl, fenyl og substituert fenyl såsom laverealkoksysubstituert fenyl eller laverealkylsubstituertfenyl. Spesifikke eksempler på substituerte hydraziner er metylhydrazin, N,N-dimetyl-hydrazin, N,N'-dimetylhydrazin, fenylhydrazin, N-fenyl-N'-etylhydrazin, N-(para-tolyl)-N'-(n-butyl)-hydrazin, N-(para-nitrofenyl)-hydrazin, N-(para-nitro-fenyl)-N-metyl-hydrazin, N,N'-di(para-klorfenol)-hydrazin, N-fenyl-N'-cykloheksylhydrazin og lignende.

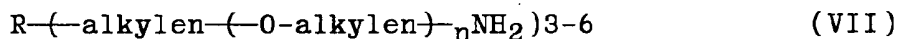
35 Høymolekylvekthydrokarbylaminer, både monoaminer og polyaminer, som kan bli anvendt blir generelt fremstilt ved omsetting av et klorert polyolefin med en molekylvekt på minst 400 med ammoniakk eller amin. Slike aminer er kjent innenfor fagområdet og beskrevet for eksempel i US-patentene

3,275,554 og 3,438,757 og begge er inkorporert heri som referanse med hensyn på beskrivelsen angående hvordan man kan fremstille disse aminene. Det som er nødvendig for å anvende disse aminene er at de har minst en primær eller sekundær aminogruppe.

Egnede aminer omfatter også polyoksyalkylenpolyaminer, f.eks. polyoksyalkylendiaminer og polyoksyalkylentriaminer, med gjennomsnittlige molekylvekter varierende fra 200 til 4000 og fortrinnsvis fra 400 til 2000. Illustrerende eksempler på disse polyoksyalkylenpolyaminene kan bli karakterisert ved formelen



hvor m har en verdi på omtrent 3 til 70 og fortrinnsvis omtrent 10 til 35.



hvor n er slik at totalverdien er fra 1 til 40 forutsatt at summen av alle n 'ene er fra 3 til 70 og generelt fra 6 til 35 og R er en polyvalent mettet hydrokarbonrest på opp til 10 karbonatomer med en valens på 3 til 6. Alkylengruppene kan være rettkjedete eller ha forgrenete kjeder og inneholder fra 1 til 7 karbonatomer og vanligvis fra 1 til 4 karbonatomer. De forskjellige alkylengruppene som er tilstede i formlene (VI) og (VII) kan være like eller forskjellige.

De foretrukne polyoksyalkylenpolyaminer omfatter polyoksyetylen og polyoksypropylendiaminer og polyoksypropylen-diaminer med gjennomsnittlige molekylvekter varierende fra 200 til 2000. Polyoksyalkylenpolyaminene er kommersielt tilgjengelige og kan bli tilveiebragt for eksempel fra Jefferson Chemical Company, Inc. under varemerket "Jeffamines D-230, D-400, D-1000, D-2000, T-403, etc.".

US-patentene 3,804,763 og 3,948,800 er uttrykkelig inkorporert heri som referanse på grunn av beskrivelsen av slike polyoksyalkylenpolyaminer og fremgangsmåter for acylering av disse med karboksylsyreacyleringsmidler idet fremgangsmåtene kan bli anvendt for deres reaksjon med acyleringsreagensene anvendt i denne oppfinnelsen.

De mest foretrukne aminene er alkylenpolyaminer, omfattende polyalkylenpolyaminene. Alkylenpolyaminene omfatter de som hører inn under formelen



hvor n er fra 1 til 10; hvert R^3 er uavhengig et hydrogenatom, en hydrokarbylgruppe eller en hydroksey-substituert eller en aminosubstituert hydrokarbylgruppe med opp til 30 atomer, forutsatt at minst en R^3 -gruppe er et hydrogenatom og U er en alkylengruppe med 2 til 10 karbonatomer. U er fortrinnsvis etylen eller propylen. Spesielt foretrukket er alkylenpolyaminer hvor hver R^3 er uavhengig hydrogen eller en amino-substituert hydrokarbylgruppe, og etylenpolyaminer og blandinger av etylenpolyaminer er de mest foretrukne. n vil vanligvis ha en gjennomsnittsverdi på fra 2 til 7. Slike alkylenpolyaminer omfatter metylenpolyamin, etylenpolyaminer, butylenpolyaminer, propylenpolyaminer, pentylenpolyaminer, heksylenpolyaminer, heptylenpolyaminer, osv. De høyere homologene til slike aminer og beslektede aminoalkyl-substituerte piperaziner er også innbefattet.

Alkylenpolyaminer som er nyttige til fremstilling av dikarboksylliske derivatsammensetninger (B) omfatter etylen-diamin, trietylentetramin, propylendiamin, trimetylendiamin, heksametylendiamin, dekametylendiamin, heksametylendiamin, dekametylendiamin, oktametylendiamin, di(heptametylen)triamin, tripropylentetramin, tetraetylenpentamin, trimetylendiamin, pentaetylenheksamin, di(trimetylen)triamin, N-(2-

aminoetyl)piperazin, 1,4-bis(2,aminoetyl)piperazin og lignende. Høyere homologer som oppnås ved kondensering av to eller flere av de ovenfor illustrerte alkylenaminene er nyttige, samt blandinger av to eller flere av de ovenfor beskrevne polyaminene.

Etylenpolyaminer, såsom de som er nevnt ovenfor, er spesielt nyttige med hensyn på kostnader og effektivitet. Slike polyaminer er i detalj beskrevet under tittelen "Diamines and Higher Amines" i The Encyclopedia of Chemical Technology, Second Edition, Kirk og Othmer, Volum 7, sidene 27-39, Interscience Publishers, Divisjon of John Wiley and Sons, 1965 som er inkorporert heri som referanse for beskrivelsen av nyttige polyaminer. Slike forbindelser blir mest hensiktsmessig fremstilt ved omsetting av et alkylenklorid med ammoniakk eller ved omsetting av et etylenimin med et ringåpnende reagens og som ammoniakk osv. Disse reaksjonene resulterer i produksjon av de noe omfattende blandinger av alkylenpolyaminer, inkludert cykliske kondensasjonsprodukter såsom piperaziner. Blandingene er spesielt nyttige til fremstilling av de karboksyliske derivatene ifølge foreliggende oppfinnelse. Derimot kan veldig tilfredsstillende produkter også bli tilveiebragt ved anvendelse av rene alkylenpolyaminer.

Andre nyttige typer av polyaminblandinger er de som resulterer fra splitting av de ovenfor beskrevne polyaminblandinger. I dette henseendet blir lavere molekylvektpolyaminer og flyktige forurensende stoffer fjernet fra en alkylenpolyaminblanding for å etterlate en rest som ofte blir betegnet "polyaminrester ('bottoms')". Generelt er alkylenpolyaminrester kjennetegnet ved mindre enn to, vanligvis mindre enn en vekt-% stoff som koker under 200°C. Når det gjelder etylenpolyaminrester, som er lett tilgjengelige og veldig nyttige, inneholder disse mindre enn 2 vekt-% total dietylen-triamin (DETA) eller trietylentriamin (TETA). En typisk prøve på slike etylenpolyaminrester tilveiebragt fra Dow Chemical

Company, Freeport, Texas betegnet "E-100" viste en spesifikk tyngdekraft ved 15,6°C på 1,0168, 33,15 vekt-% nitrogen og en viskositet ved 40°C på 121 centistoke. Gasskromatografianalyse av en slik prøve viste at den inneholdt omtrent 0,93% "lette ender" (sannsynligvis DETA), 0,72% TETA, 21,74% tetraetylenpentamin og 76,61% pentaetylenheksamin og høyere (i vekt). Disse alkylenpolyaminrestene omfatter cykliske kondensasjonsprodukter såsom piperazin og høyere analoger av dietylentriamin, trietylentetraamin og lignende.

Disse alkylenpolyaminrestene kan bli omsatt med kun acyleringsmiddelet, idet aminoreaktantene hovedsakelig består av alkylenpolyaminrester eller så kan de bli anvendt med andre aminer og polyaminer eller alkoholer eller blandinger derav. Disse sistnevnte tilfellene omfatter minst en aminoreaktant alkylenpolyaminrester.

Andre polyaminer som kan bli omsatt med acyleringsmidlene er for eksempel beskrevet i US-patentene 3,219,666 og 4,234,435 og disse patentene er inkorporert heri som referanse på grunn av beskrivelsene av aminer som kan bli omsatt med acyleringsmidlene beskrevet ovenfor for å danne karboksyliske derivater (B) anvendt i denne oppfinnelsen.

Hydroksylalkylalkylenpolyaminer med en eller flere hydroksyalkylsubstituenten på nitrogenatomene er også nyttige til fremstilling av derivatene til de ovenfor nevnte olefiniske karboksylsyrene. Foretrukne hydroksylalkyl-substituerte alkylenpolyaminer omfatter de hvori hydroksyalkylgruppen er en lavere hydroksyalkylgruppe, dvs. med mindre enn åtte karbonatomer. Eksempler på slike hydroksyalkyl-substituerte polyaminer omfatter N-(2-hydroksyetyl)etylen diamin, N,N-bis(2-hydroksyetyl)etylendiamin, 1-(2-hydroksyetyl) piperazin, monohydroksypropyl-substituert dietylentriamin, dihydroksypropyl-substituert tetraetylenpentamin, N-(2-hydroksyetyl)tetrametylendiamin, osv. Høyere homologer som blir tilveiebragt ved kondensasjon av de ovenfor illustrerte

hydroksyalkylenpolyaminene gjennom aminorester eller hydroksyrester er også nyttige som (a). Kondensasjon gjennom aminorester resulterer i et høyere amin ledsaget av fjerning av ammoniakk og kondensasjon gjennom hydroksyrestene resulterer i produkter inneholdende eterbindinger med fjerning av vann.

De karboksyliske derivatsammensetningene (B) fremstilt fra acyleringsreagensene og aminoforbindelsene beskrevet nedenfor omfatter acylerte aminer som omfatteraminsalter, amider, imider og imidazoliner samt blandinger derav. For å fremstille karboksylsyrederivater fra acyleringsreagensene og aminoforbindelsene blir en eller flere acyleringsreagenser og en eller flere aminoforbindelser oppvarmet ved temperaturer i området på 80°C opp til dekomponeringspunktet (når dekomponeringspunktet er som tidligere definert), men vanligvis ved temperaturer i området på 100°C opp til 300°C forusatt at 300°C ikke overskrider dekomponeringspunktet. Temperaturer på 125°C til 250°C blir vanligvis anvendt. Acyleringsreagenset og aminoforbindelsen blir omsatt i mengder som er tilstrekkelig for å tilveiebringe fra en halv ekvivalent opp til mindre enn en ekvivalent av aminoforbindelsen per ekvivalent acyleringsreagens.

På grunn av at acyleringsreagensene kan bli omsatt med aminoforbindelsene på samme måte som høyere molekylvekt-acyleringsmidlene ifølge tidligere teknikker blir omsatt med aminoforbindelser, er US-patentene 3,172,892; 3,219,666; 3,272,746; og 4,234,435 inkorporert heri som referanse på grunn av beskrivelsene med hensyn på fremgangsmåtene som kan anvendes ved omsetting av acyleringsreagensene med aminoforbindelsene som beskrevet ovenfor. Ved anvendelse av beskrivelsene i disse patentene på acyleringsreagensene kan de substituerte succiniske acyleringsmidlene beskrevet heri bli substituert for de høymolekylvektkarboksylsyreacyleringsmidlene beskrevet i disse patentene på ekvivalent basis. Når en ekvivalent av høymolekylvektkarboksylisk acyleringsmiddel

beskrevet i disse inkorporerte patentene blir anvendt kan en ekvivalent av acyleringsreagenset ifølge denne oppfinnelsen bli anvendt.

5 For å fremstille karboksyliske derivatsammensetninger som utviser viskositetsindeksforbedrende evner, har det generelt vist seg å være nødvendig å omsette acyleringsreagensene med polyfunksjonelle reaktanter. For eksempel er polyaminer med to eller flere primære og/eller sekundære aminogrupeer
10 foretrukket. Det er derimot ikke nødvendig at alt av amino-forbindelsen som blir omsatt med acyleringsreagensene er polyfunksjonale. Kombinasjoner av mono- og polyfunksjonelle aminoforbindelser kan bli anvendt.

15 De relative mengdene av acyleringsmiddelet og aminoforbindelsen anvendt for å danne de karboksyliske derivatsammensetningene (B) anvendt i smøreoljen ifølge foreliggende oppfinnelse er et kritisk trekk ved de karboksyliske derivatsammensetningene (B). Det er essensielt at acylerings-
20 middelet blir omsatt med mindre enn en ekvivalent av aminoforbindelsen per ekvivalent acyleringsmiddel. Det er blitt oppdaget at inkorporering av karboksyliske derivater fremstilt fra slike forhold i smøreoljen ifølge foreliggende oppfinnelse resulterer i forbedrete viskositetsindeks-
25 karaktertrekk sammenlignet med smøreoljer inneholdende karboksyliske derivater tilveiebragt ved omsetting av de samme acyleringsmidlene med en eller flere ekvivalenter av aminoforbindelsene per ekvivalent acyleringsmiddel. Det refereres her til fig. 1 som er en graf som viser forholdet
30 mellom polymerviskositetsnivået sammenlignet med to dispergeringsmiddelprodukter med forskjellige acyleringsmiddel og nitrogenforhold i en SAE 5W-30 formulering. Viskositeten til blandingen er 10,2 cSt ved 100°C for alle dispergerings-
middelnivåer og viskositeten ved -25°C er 3300 cP ved 4%
35 dispergeringsmiddel. Den heltrukne linjen viser det relative nivået av viskositetsforbedrende middel som er nødvendig ved forskjellige konsentrasjoner av et dispergeringsmiddel ifølge

tidligere type. Den stiplede linjen viser det relative nivået av viskositetsforbedrende middel som er nødvendig ved forskjellige konsentrasjoner av dispergeringsmiddel ifølge denne oppfinnelsen (komponent (B) på kjemisk basis). Tidligere typer dispergeringsmiddel blir tilveiebragt ved omsetting av en ekvivalent av et polyamin med en ekvivalent av et succinisk acyleringsmiddel med karaktertrekkene til acyleringsmidlene anvendt for å fremstille komponent (B) ifølge denne oppfinnelsen. Dispergeringsmiddelet ifølge oppfinnelsen blir fremstilt ved omsetting av 0,833 ekvivalent av det samme polyaminet med en ekvivalent av det samme acyleringsmiddelet.

Grafen viser at oljer som inneholder dispergeringsmiddelet anvendt i foreliggende oppfinnelse trenger mindre polymerisk viskositetsforbedrende middel for å opprettholde en gitt viskositet enn dispergeringsmiddelet av tidligere type og forbedringen er større ved høyere dispergeringsmiddelnivåer, f.eks. ved større enn 2% dispergeringsmiddelkonsentrasjon.

I en utførelsesform omsettes acyleringsmiddelet med fra 0,70 til 0,95 ekvivalent aminoforbindelse per ekvivalent acyleringsmiddel. I andre utførelsesformer kan den nedre grensen av ekvivalenter av aminoforbindelsen være 0,75 eller til og med 0,80 opp til 0,90 eller 0,95 ekvivalent, per ekvivalent acyleringsmiddel. Snevrere områder av ekvivalent av acyleringsmiddel til aminoforbindelse kan være fra 0,70 til 0,90, eller 0,75 til 0,90 eller 0,75 til 0,85. Det ser derimot ut som om, i hvert fall i noen situasjoner, at når ekvivalenten av aminoforbindelsen er 0,75 eller mindre per ekvivalent acyleringsmiddel, blir effektiviteten av de karboksyliske derivatene som dispergeringsmidler redusert. I en utførelsesform er de relative mengdene av acyleringsmiddel og amin slik at det karboksyliske derivatet fortrinnsvis ikke inneholder frie karboksylgrupper.

Mengden av aminforbindelse innenfor disse områdene som blir omsatt med acyleringsmiddelet kan også delvis avhengig av

antallet og type av nitrogenatomer som er tilstede. For eksempel er en mindre mengde av et polyamin inneholdende en eller flere -NH_2 -grupper nødvendig for å reagere med et gitt acyleringsmiddel enn et polyamin som har det samme antallet nitrogenatomer, men mindre eller ingen -NH_2 -grupper. En -NH_2 -gruppe kan reagere med to -COOH -grupper for å danne et imid. Hvis bare sekundære nitrogener er tilstede i aminforbindelsen kan bare hver -NH- gruppe reagere med en -COOH -gruppe. Mengden av polyamin innenfor områdene nevnt ovenfor som skal bli omsatt med acyleringsmiddelet for å danne de karboksyliske derivatene ifølge oppfinnelsen kan lett bli bestemt ut i fra en betraktning av antallet og type av nitrogenatomer i polyaminet (dvs., -NH_2 , >NH og >N-).

I tillegg til de relative mengdene av acyleringsmiddel og aminoforbindelse som blir anvendt for å danne den karboksyliske derivatsammensetningen (B), omfatter andre kritiske trekk av de karboksyliske derivatsammensetningene (B) $\bar{M}_n$ og $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -verdiene til polyalkenet samt tilstedeværelse innenfor acyleringsmiddelet av et gjennomsnitt på minst 1,3 succiniske grupper for hver ekvivalentvekt av substituentgrupper. Når alle disse trekkene er tilstede i de karboksyliske derivatsammensetningene (B), utviser smøreoljen ifølge foreliggende oppfinnelse nye og forbedrete egenskaper og smøreoljen er kjennetegnet ved forbedret yteevne i forbrenningsmotorer.

Forholdet mellom succiniske grupper og ekvivalentvekten til substituentgruppen tilstede i acyleringsmiddelet kan bli bestemt fra forsåpningstallet til den reagerte blandingen korrigert for å ta ureagert polyalken tilstede i reaksjonsblanding med i betraktning i slutten av reaksjonen (generelt referert til som filtrat eller rest i de følgende eksemplene). Forsåpningstallet blir bestemt ved anvendelse av ASTM D-94 prosedyren. Formelen for beregning av forholdet fra forsåpningstallet er som følger:

$$\text{Forhold} = \frac{(\bar{M}_n) (\text{fors\aa p.nr.}, \text{korrigert})}{112,200-98 (\text{fors\aa p.nr.}, \text{korrigert})}$$

Det korrigerte fors\aa pningstallet blir tilveiebragt ved deling
5 av fors\aa pningsnummeret med prosent av polyalken som har
reagert. For eksempel hvis 10% av polyalkenet ikke har
reagert og fors\aa pningsnummeret til filtratet eller resten er
95, er det korrigerte fors\aa pningstallet 95 delt p\aa 0,90 eller
105,5.

10 Fremstilling av acyleringsmidlene og karboksylsyrederivat-
sammensetningene (B) er illustrert i f\o lgende eksempler.
Disse eksemplene illustrerer for tiden foretrukne utf\o relses-
former for tilveiebringning av de \o nskede acyleringsmidlene og
15 karboksylsyrederivatsammensetningene noen ganger referert til
i eksemplene som "rest" eller "filtrat" uten spesifikk
bestemming eller benevning av andre materialer som er
tilstede eller mengder derav. I de f\o lgende eksemplene og
ellers i beskrivelsen og kravene er alle prosentandelene og
20 delene i vekt hvis ikke annet er angitt.

Acyleringsmidler:

Eksempel 1

25 En blanding av 510 deler (0,28 mol) polyisobuten ($\bar{M}_n$ = 1845;
 $\bar{M}_w$ =5325) og 59 deler (0,59 mol) maleinsyreanhydrid blir
oppvarmet til 110°C. Denne blandingen blir oppvarmet til
190°C i 7 timer hvorp\aa 43 deler (0,6 mol) gassformig klor
blir tilsatt under overflaten. Ved 190-192°C blir ytterligere
30 11 deler (0,16 mol) klor tilsatt i l\o pet av 3,5 timer.
Reaksjonsblandingen blir splittet ved oppvarming ved 190-
193°C med nitrogen str\o mmende i 10 timer. Resten er det
\o nskede polyisobuten-substituerte succiniske acyleringsmid-
delet med et fors\aa pningsekvivalenttall p\aa 87 bestemt ved
35 ASTM-prosedyren D-94.

Eksempel 2

En blanding av 1000 deler (0,495 mol) polyisobuten ($\bar{M}_n=2020$; $\bar{M}_w=6049$) og 115 deler (1,17 mol) maleinsyreanhydrid blir oppvarmet til 110°C. Denne blandingen blir oppvarmet til 184°C i 6 timer hvorpå 85 deler (1,2 mol) gassformig klor blir tilsatt under overflaten. Ved 184-189°C blir ytterligere 59 deler (0,83 mol) klor tilsatt i løpet av 4 timer. Reaksjonsblandingens blir splittet ved oppvarming ved 186-190°C med nitrogenstrøm i 26 timer. Resten er det ønskede polyisobuten-substituerte succiniske acyleringsmiddelet med et forsåpningsekvivalenttall på 87 bestemt ved ASTM-prosedyren D-94.

Eksempel 3

En blanding av 3251 deler polyisobutenklorid, fremstilt ved tilsetning av 251 deler gassformig klor til 3000 deler polyisobuten ($\bar{M}_n=1696$; $\bar{M}_w=6594$) ved 80°C i 4,66 timer og 345 deler maleinsyreanhydrid blir oppvarmet til 200°C i 0,5 timer. Reaksjonsblandingens blir holdt ved 200-224°C i 6,33 timer, splittet ved 210°C under vakuum og filtrert. Filtratet er det ønskede polyisobuten-substituerte succiniske acyleringsmiddelet med et forsåpningsekvivalenttall på 94 bestemt ved ASTM-prosedyre D-94.

Eksempel 4

En blanding av 3000 deler (1,63 mol) polyisobuten ($\bar{M}_n=1845$; $\bar{M}_w=5325$) og 344 deler (3,51 mol) maleinsyreanhydrid blir oppvarmet til 140°C. Denne blandingen blir oppvarmet til 201°C i 5,5 timer hvorpå 312 deler (4,39 mol) gassformig klor blir tilsatt under overflaten. Reaksjonsblandingens blir oppvarmet ved 201-236°C med nitrogenstrøm i 2 timer og splittet under vakuum ved 203°C. Reaksjonsblandingens blir filtrert for å gi filtratet som det ønskede polyisobuten-substituerte succiniske acyleringsmiddel med et forsåpningsekvivalenttall på 92 bestemt ved ASTM-prosedyre D-94.

Eksempel 5

En blanding av 3000 deler (1,49 mol) polyisobuten ($\bar{M}_n=2020$; $\bar{M}_w=6049$) og 364 deler (3,71 mol) maleinsyreanhydrid blir oppvarmet ved 220°C i 8 timer. Reaksjonsblandingen blir
5 avkjølt til 170°C. Ved 170-190°C blir 105 deler (1,48 mol) gassformig klor tilsatt under overflaten i 8 timer. Reaksjonsblandingen blir oppvarmet ved 190°C med nitrogenstrøm i 2 timer og deretter splittet under vakuum ved 190°C. Reaksjonsblandingen blir filtrert for å gi filtratet som det
10 ønskede polysibuten-substituerte succiniske acyleringsmiddelet.

Eksempel 6

En blanding av 800 deler av en polyisobutenforbindelse som
15 faller inn under rammen av kravene i foreliggende oppfinnelse og med en $\bar{M}_n$ på omtrent 2000, 646 deler mineralolje og 87 deler maleinsyreanhydrid blir oppvarmet til 179°C i 2,3 timer. Ved 176-180°C blir 100 deler gassformig klor tilsatt under overflaten i løpet av en periode på 19 timer. Reaksjonsblandingen blir strippet med nitrogenstrøm i 0,5 timer
20 ved 180°C. Resten er en oljeinnholdende oppløsning av det ønskede polyisobuten-substituerte succiniske acyleringsmiddelet.

Eksempel 7

25 Fremgangsmåten i eksempel 1 blir gjentatt med unntagelse av at polyisobuten ($\bar{M}_n=1845$; $\bar{M}_w=5325$) blir erstattet på en ekvimolar basis med polyisobuten ($\bar{M}_n=1457$; $\bar{M}_w=5808$).

Eksempel 8

30 Fremgangsmåten i eksempel 1 blir gjentatt med unntagelse av at polyisobuten ($\bar{M}_n=1845$; $\bar{M}_w=5325$) blir erstattet på en ekvimolar basis med polyisobuten ($\bar{M}_n=2510$ $\bar{M}_w=5793$).

Eksempel 9

35 Fremgangsmåten i eksempel 1 blir gjentatt med unntagelse av at polyisobuten ($\bar{M}_n=1845$; $\bar{M}_w=5325$) blir erstattet på en

ekvimolar basis med polyisobuten ($\bar{M}_n=3220$; $\bar{M}_w=5660$).

Karboksylliske derivatsammensetninger (B):

Eksempel B-1

5 En blanding blir preparert ved tilsetting av 8,16 deler (0,20 ekvivalent) av en kommersiell blanding av etylenpolyaminer med fra 3 til 10 nitrogenatomer per molekyl til 113 deler mineralolje og 161 deler (0,25 ekvivalent) av det substit-

10 uerte succiniske acyleringsmiddelet preparert i eksempel 1 ved 138°C. Reaksjonsblandingen blir oppvarmet til 150°C i 2 timer og splittet ved blåsing med nitrogen. Reaksjonsblandingen blir filtrert og dette gir et filtrat som en oljeoppløsning av det ønskede produktet.

15 Eksempel B-2

En blanding blir preparert ved tilsetting av 45,6 deler (1,10 ekvivalent) av en kommersiell blanding av etylenpolyaminer med fra 3 til 10 nitrogenatomer per molekyl til 1067 deler mineralolje og 893 deler (1,38 ekvivalent) av det substit-

20 uerte succiniske acyleringsmiddelet fremstilt i eksempel 2 ved 140-145°C. Reaksjonsblandingen blir oppvarmet til 155°C i 3 timer og splittet ved blåsing med nitrogen. Reaksjonsblandingen blir filtrert og dette gir filtratet som en oljeoppløsning av det ønskede produktet.

25 Eksempel B-3

En blanding blir fremstilt ved tilsetting av 18,2 deler (0,433 ekvivalent) av en kommersiell blanding av etylenpolyaminer med fra 3 til 10 nitrogenatomer per molekyl til 392

30 deler mineralolje og 348 deler (0,52 ekvivalent) av det substituerte succiniske acyleringsmiddelet fremstilt i eksempel 2 ved 140°C. Reaksjonsblandingen blir oppvarmet til 150°C i et 1,8 timer og splittet ved blåsing med nitrogen. Reaksjonsblandingen blir filtrert og dette gir filtratet som

35 en oljeoppløsning (55% olje) av det ønskede produktet.

Eksemplene B-4 til og med B-17 blir utført ved å følge den generelle prosedyren beskrevet i eksempel B-1.

Eksempel nummer	Amin- reaktant(er)	Ekvivalent forhold mellom acylerings- middel og reaktanter	Prosent fortynnings- middel
B-4	Pentaetylen heksamina ^a	4:3	40%
B-5	Tris(2-aminoetyl) amin	5:4	50%
B-6	Imino-bis-propyl- amin	8:7	40%
B-7	Heksametylen diamin	4:3	40%
B-8	1-(2-aminoetyl)- 2-metyl-2- imidazolin	5:4	40%
B-9	N-aminopropyl- pyrrolidon	8:7	40%

a En kommersiell blanding av etylenpolyaminer med korresponderende empirisk formel som pentaetylenheksamin.

b En kommersiell blanding av etylenpolyaminer med korresponderende empirisk formel som dietylentriamin.

c En kommersiell blanding av etylenpolyaminer med korresponderende empirisk formel som trietylentetramin.

Eksempel nummer	Amin- reaktant(er)	Ekvivalent forhold mellom acylerings- middel og reaktanter	Prosent fortynnings- middel
5 B-10	N,N-dimetyl-1,3- propandiamin	5:4	40%
B-11	Etylendiamin	4:3	40%
B-12	1,3-propandiamin	4:3	40%
10 B-13	2-pyrrolidinon	5:4	20%
B-14	Urea	5:4	50%
B-15	Dietylentriamin ^b	5:4	50%
15 B-16	Trietylenamin ^c	4:3	50%
B-17	Etanolamin	4:3	45%

a En kommersiell blanding av etylenpolyaminer med korresponderende empirisk formel som pentaetylenheksamin.

20 b En kommersiell blanding av etylenpolyaminer med korresponderende empirisk formel som dietylentriamin.

c En kommersiell blanding av etylenpolyaminer med korresponderende empirisk formel som trietylentetramin.

Eksempel B-18

25 En beholder med hensiktsmessig størrelse utstyrt med en rører, nitrogeninnførselsrør, tilsetningstrakt og Dean-Stark felle/kondensator blir ladet med en blanding med 2483 acyleringsmiddel (4,2 ekvivalenter) som beskrevet i eksempel 3 og 1104 deler olje. Denne blandingen blir oppvarmet til 30 210°C mens nitrogen sakte ble boblet gjennom blandingen. Etylenpolyaminrestene (174 deler, 3,14 ekvivalenter) blir sakte tilsatt i løpet av omtrent 1 time ved denne temperaturen. Temperaturen blir opprettholdt ved omtrent 210°C i 3 timer og deretter blir 3688 deler olje tilsatt for å redusere 35 temperaturen til 125°C. Etter lagring ved 138°C i 17,5 timer blir blandingen filtrert gjennom diatomejord for å tilveie-

bringe en 65% oljeoppløsning av de ønskede acylerte aminrestene.

Eksempel B-19

5 En blanding av 3660 deler (6 ekvivalenter) av et substituert succinisk acyleringsmiddel fremstilt som i eksempel 1 i 4664 deler fortynningsolje blir fremstilt og oppvarmet ved omtrent 110°C hvorpå nitrogen blir blåst gjennom blandingen. Til denne blandingen blir det deretter tilsatt 210 deler (5,25
10 ekvivalenter) av en kommersiell blanding av etylenpolyaminer inneholdende fra 3 til 10 nitrogenatomer per molekyl i løpet av en periode på en time og blandingen blir opprettholdt ved 110°C i ytterligere 0,5 timer. Etter oppvarming i 6 timer ved 155°C mens vannet blir fjernet blir et filtrat tilsatt og
15 reaksjonsblandingens blir filtrert ved omtrent 150°C. Filtratet er oljeoppløsningen av det ønskede produktet.

Eksempel B-20

Den generelle fremgangsmåten i eksempel B-19 blir gjentatt
20 med unntagelse av at 0,8 ekvivalent av det substituerte succiniske acyleringsmiddelet i eksempel 1 blir omsatt med 0,67 ekvivalent av den kommersielle blandingen av etylenpolyaminer. Produktet tilveiebragt på denne måten er en oljeoppløsning av produktet inneholdende 55% fortynningsolje.

25

Eksempel B-21

Den generelle fremgangsmåten i eksempel B-19 blir gjentatt med unntagelse av at polyaminene anvendt i dette eksempelet er en ekvivalent mengde av en alkylenpolyaminblanding
30 omfattende 80% etylenpolyaminrester fra Union Carbide og 20% av en kommersiell blanding av etylenpolyaminer med korresponderende empirisk formel som dietylentriamin. Denne polyaminblandingens er kjennetegnet ved en ekvivalent på omtrent 43,3.

35

Eksempel B-22

Den generelle fremgangsmåten i eksempel B-20 blir gjentatt med unntagelse av at polyaminene anvendt i dette eksempelet
5 omfatter en blanding av 80 vektdeler etylenpolyaminrester tilgjengelig fra Dow og 20 vektdeler dietylentriamin. Denne blandingen av aminer har en ekvivalentvekt på omtrent 41,3.

Eksempel B-23

10 En blanding av 444 deler (0,7 ekvivalent) av et substituert succinisk acyleringsmiddel fremstilt som i eksempel 1 og 563 deler mineralolje blir fremstilt og oppvarmet til 140°C mens 22,2 deler av en etylenpolyaminblanding med korresponderende empirisk formel som trietylentetramin (0,58 ekvivalent) blir
15 tilsatt over en periode på en time mens temperaturen blir opprettholdt ved 140°C. Blandingen blir blåst med nitrogen mens den blir oppvarmet til 150°C og opprettholdt ved denne temperaturen i 4 timer mens vannet ble fjernet. Blandingen blir deretter filtrert gjennom et filtreringshjelpemiddel ved
20 omtrent 135°C og filtratet er en oljeoppløsning av det ønskede produktet omfattende omtrent 55% mineralolje.

Eksempel B-24

En blanding av 422 deler (0,7 ekvivalent) av det substituerte
25 succiniske acyleringsmiddelet fremstilt som i eksempel 1 og 188 deler mineralolje blir fremstilt og oppvarmet til 210°C hvorpå 22,1 deler (0,53 ekvivalent) av en kommersiell blanding av etylenpolyaminrester fra Dow blir tilsatt i løpet av en periode på en time med blåsing med nitrogen. Tempera-
30 turen blir deretter øket til 210-216°C og opprettholdt ved denne temperaturen i 3 timer. Mineralolje (625 deler) blir tilsatt og blandingen blir opprettholdt ved 135°C i omtrent 17 timer hvorpå blandingen blir filtrert og filtratet er en oljeoppløsning av det ønskede produktet (65% olje).

Eksempel B-25

Den generelle fremgangsmåten i eksempel B-24 blir gjentatt med unntagelse av at polyaminet anvendt i dette eksempelet er en kommersiell blanding av etylenpolyaminer med fra 3 til 10 nitrogenatomer per molekyl (ekvivalentvekt 42).

Eksempel B-26

En blanding blir fremstilt av 414 deler (0,71 ekvivalent av et substituert succinisk acyleringsmiddel fremstilt som i eksempel 1 og 183 deler mineralolje. Denne blandingen blir oppvarmet til 210°C mens 20,5 deler (0,49 ekvivalent) av en kommersiell blanding av etylenpolyaminer med fra 3 til 10 nitrogenatomer per molekyl blir tilsatt i løpet av en periode på omtrent 1 time mens temperaturen blir øket til 210-217°C. Reaksjonsblandingen blir opprettholdt ved denne temperaturen i 3 timer under blåsing med nitrogen og 612 deler mineralolje blir tilsatt. Blandingen blir opprettholdt ved 145-175°C i omtrent 1 time, og ved 135°C i 17 timer. Blandingen blir filtrert mens den er varm og filtratet er en oljeoppløsning av det ønskede produktet (65% olje).

Eksempel B-27

En blanding av 414 deler (0,71 ekvivalent) av et substituert succinisk acyleringsmiddel fremstilt som i eksempel 1 og 184 deler mineralolje blir fremstilt og oppvarmet til omtrent 80°C mens 22,4 deler (0,534 ekvivalent) melamin blir tilsatt. Blandingen blir oppvarmet til 160°C i løpet av en periode på omtrent 2 timer og opprettholdt ved denne temperaturen i 5 timer. Etter avkjøling over natt blir blandingen oppvarmet til 170°C i løpet av 2,5 timer og til 215°C i løpet av en periode på 1,5 timer. Blandingen blir opprettholdt ved omtrent 215°C i omtrent 4 timer og ved omtrent 220°C i seks timer. Etter avkjøling over natt blir reaksjonsblandingen filtrert ved 150°C gjennom et filtreringshjelpemiddel. Filtratet er en oljeoppløsning av det ønskede produktet (30% mineralolje).

Eksempel B-28

En blanding av 414 deler (0,71 ekvivalent) av det substituerte succiniske acyleringsmiddelet fremstilt som i eksempel 1 og 184 deler mineralolje blir oppvarmet til 210°C hvorpå 21 deler (0,53 ekvivalent) av en kommersiell blanding av etylenpolyamin som korresponderer i empirisk formel med tetraetylenpentamin blir tilsatt i løpet av en periode på 0,5 timer mens temperaturen blir opprettholdt ved omtrent 210-217°C. Etter fullført tilsetning av polyaminet blir blandingen opprettholdt ved 217°C i tre timer med blåsing med nitrogen. Mineralolje blir tilsatt (613 deler) og blandingen blir opprettholdt ved omtrent 135°C i 17 timer og filtrert. Filtratet er en oljeoppløsning av det ønskede produktet (65% mineralolje).

Eksempel B-29

En blanding av 414 deler (0,71 ekvivalent) av det substituerte succiniske acyleringsmiddelet fremstilt som i eksempel 1 og 183 deler mineralolje blir fremstilt og oppvarmet til 210°C hvorpå 18,3 deler (0,44 ekvivalent) etylenaminrester (Dow) blir tilsatt i løpet av en periode på 1 time under blåsing med nitrogen. Blandingens blir oppvarmet til 210-217°C i omtrent 15 minutter og opprettholdt ved denne temperaturen i 3 timer. Ytterligere 608 deler mineralolje blir tilsatt og blandingen blir opprettholdt ved omtrent 175°C i 17 timer. Blandingens blir filtrert ved 135°C gjennom et filtreringshjelpemiddel og filtratet er en oljeoppløsning av det ønskede produktet (65% olje).

Eksempel B-30

Den generelle fremgangsmåten i eksempel B-29 blir gjentatt med unntagelse av at etylenaminrestene blir erstattet med en ekvivalent mengde av en kommersiell blanding av etylenpolyaminer med fra 3 til 10 nitrogenatomer per molekyl.

Eksempel B-31

En blanding av 422 deler (0,70 ekvivalent) av det substituerte succiniske acyleringsmiddelet i eksempel 1 og 190 deler mineralolje blir oppvarmet til 210°C mens 26,75 deler (0,636 ekvivalent) etylenaminrester (Dow) blir tilsatt i løpet av en time under blåsing med nitrogen. Etter at alt etylenamin er tilsatt blir blandingen opprettholdt ved 210-215°C i omtrent 4 timer og 632 deler mineralolje blir tilsatt med omrøring. Denne blandingen blir opprettholdt i 17 timer ved 135°C og filtrert gjennom et filtreringshjelpemiddel. Filtratet er en oljeoppløsning av det ønskede produktet (65% olje).

Eksempel B-32

En blanding av 468 deler (0,8 ekvivalent) av det substituerte succiniske acyleringsmiddelet fremstilt som i eksempel 1 og 908,1 deler mineralolje blir oppvarmet til 142°C hvorpå 28,63 deler (0,7 ekvivalent) av etylenaminrestene (Dow) blir tilsatt over en periode på 1,5-2 timer. Blandingens ble omrørt i ytterligere 4 timer ved omtrent 142°C og filtrert. Filtratet er en oljeoppløsning av det ønskede produktet (65% olej).

Eksempel B-33

En blanding av 2653 deler av det substituerte succiniske acyleringsmiddelet i eksempel 1 og 1186 deler mineralolje blir oppvarmet til 210°C mens 154 deler etylenaminrester (Dow) blir tilsatt over en periode på 1,5 timer mens temperaturen blir opprettholdt mellom 210-215°C. Blandingens blir opprettholdt ved 215-220°C i løpet av en periode på omtrent 6 timer. Mineralolje (3953 deler) blir tilsatt ved 210°C og blandingen blir omrørt i 17 timer med nitrogenstrøm ved 135-128°C. Blandingens blir filtrert varmt gjennom et filtreringshjelpemiddel og filtratet er en oljeoppløsning av det ønskede produktet (65% olje).

(C) Metalldihydrokarbylditiofosfat:

Oljen ifølge foreliggende oppfinnelse inneholder også (C) minst et metallsalt av en dihydrokarbylditiofosforsyre hvori ditiofosforsyren blir fremstilt ved omsetting av fosforpentasulfid med en alkoholblanding omfattende minst 10 mol-% isopropylalkohol inneholdende fra 3 til 13 karbonatomer og metallet i et gruppeII-metall, aluminium, tinn, jern, kobolt, bly, molybden, mangan, nikkel eller kobber.

Generelt vil oljen ifølge foreliggende oppfinnelse inneholde varierende mengder av en eller flere av de ovenfor angitte metallditiofosfatene såsom fra 0,01 til 2 vekt-% og generelt fra 0,01 til 1 vekt-% basert på vekten til den totale oljen. Metallditiofosfater blir satt til smøreoljen ifølge oppfinnelsen for å forbedre anti-slitasje og anti-oksyderingsmiddelegenskaper til oljen. Anvendelse av metallsaltene til fosforditiosyrene i oljen i denne oppfinnelsen resulterer i smøreoljer som utviser forbedrete egenskaper, spesielt i dieselmotorer sammenlignet med oljer som ikke inneholder slike metallsalter eller som inneholder forskjellige metallsalter av ditiofosforsyrer.

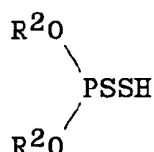
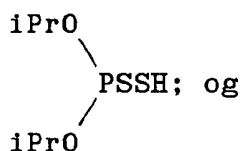
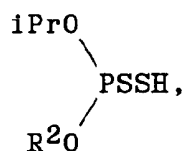
Fosforditiosyrene som metallsaltene i denne oppfinnelsen er fremstilt fra blir tilveiebragt ved omsetting av omtrent 4 mol av en alkoholblanding per mol fosforpentasulfid, og reaksjonen kan bli utført innenfor et temperaturområde på fra 50 til 200°C. Reaksjonen er vanligvis fullført i løpet av 1 til 10 timer og hydrogensulfid blir frigjort i løpet av reaksjonen.

Alkoholblandingen som blir anvendt til fremstilling av ditiofosforsyrene som er nyttige i denne oppfinnelsen omfatter en blanding av isopropylalkohol og minst et primært alifatisk alkohol inneholdende fra 3 til 13 karbonatomer. Alkoholblandingen vil spesielt inneholde minst 10 mol-% isopropylalkohol og omfatter generelt fra 20 mol-% til 90 mol-% isopropylalkohol. I en foretrukket utførelsesform

vil alkoholblandingen omfatte fra 40 til 60 mol-% isopropylalkohol og det gjenværende utgjør en eller flere primære alifatiske alkoholer.

De primære alkoholene som kan bli satt til alkoholblandingen omfatter n-butylalkohol, isobutylalkohol, n-amylalkohol, isoamylalkohol, n-heksylalkohol, 2-etyl-1-heksylalkohol, isooktylalkohol, nonylalkohol, decylalkohol, dodecylalkohol, tridecylalkohol osv. De primære alkoholene kan også inneholde forskjellige substituentgrupper såsom halogener. Spesielle eksempler på nyttige blandinger av alkoholer omfatter for eksempel isopropyl/n-butyl; isopropyl/sekundær butyl; isopropyl/2-etyl-1-heksyl; isopropyl/isooktyl; isopropyl/decyl; isopropyl/dodecyl; og isopropyl/tridecyl.

Sammensetningen av fosforditiosyren tilveiebragt ved omsetting av en blanding av alkoholer (f.eks. iPrOH og R²OH) med fosforpentasulfid er en statistisk blanding av tre eller flere fosforditiosyrer som illustrert med følgende formler:



I foreliggende oppfinnelse er det foretrukket å velge mengden av to eller flere alkoholer omsatt med P₂S₅ som resulterer i en blanding hvori den dominerende ditiofosforsyren er syren (eller syrer) inneholdende en isopropylgruppe og en primær alkylgruppe. Relative mengder av de tre fosforditiosyrene i den statistiske blandingen er delvis avhengig av de relative mengdene av alkoholene i blandingen, steriske effekter osv.

Fremstilling av metallsaltet av ditiofosforsyrene kan bli tilveiebragt med omsetting med metall eller metalloksyd. Enkel blanding og oppvarming av disse to reaktantene er tilstrekkelig for å forårsake at reaksjonen foregår og det resulterende produktet er tilstrekkelig rent for hensiktene i denne oppfinnelsen. Dannelsen av saltet blir vanligvis utført i nærvær av et fortynningsmiddel såsom en alkohol, vann eller fortynningsolje. Nøytrale salter blir fremstilt ved omsetting av en ekvivalent metalloksyd eller hydroksyd med en ekvivalent syre. Basiske metallsalter blir fremstilt ved tilsetning av et overskudd av (mere enn en ekvivalent) metalloksyd eller hydroksyd med en ekvivalent fosforditiosyre.

Metallsaltene til dihydrokarbylditiofosforsyrer (C) som er nyttige i denne oppfinnelsen omfatter saltene inneholdende Gruppe II-metaller, aluminium, bly, tinn, molybden, mangan, kobolt og nikkel. Sink og kobber er spesielt nyttige metaller. Eksempler på metallforbindelser som kan bli omsatt med syren omfatter sølvoksyd, sølvkarbonat, magnesiumoksyd, magnesiumhydroksyd, magnesiumkarbonat, magnesiumetylal, kalsiumoksyd, kalsiumhydroksyd, sinkoksyd, sinkhydroksyd, strontiumoksyd, strontiumhydroksyd, kadmiumoksyd, kadmiumkarbonat, bariumoksyd, bariumhydrat, aluminiumoksyd, aluminiumpropylal, jernkarbonat, kobberhydroksyd, blyoksyd, tinnbutylal, koboltoksyd, nikkelhydroksyd osv.

I noen tilfeller vil inkorporering av visse ingredienser såsom små mengder metallacetat eller eddiksyre sammen med metallreaktanten lette reaksjonen og resultere i et forbedret produkt. For eksempel vil anvendelse opp til 5% sinkacetat i kombinasjon med den nødvendige mengden sinkoksyd lette dannelsen av sinkfosforditioat.

Følgende eksempler illustrerer fremstilling av metallsaltene av difosforsyre fremstilt fra blandinger av alkoholer inneholdende isopropylalkohol og minst en primær alkohol.

Eksempel C-1

En fosforditiosyre blir fremstilt ved omsetting av fosforpentasulfid i fint pulver med en alkoholblanding inneholdende 11,53 mol (692 vektdeler) isopropylalkohol og 7,69 mol (1000 vektdeler) isooktanol. Fosforditiosyren tilveiebragt på denne måten har et syretall på 178-186 og inneholder 10,0% fosfor og 21,0% svovel. Denne fosforditiosyren blir deretter omsatt med en oljeoppslemming av sinkkoksyd. Mengden av sinkkoksyd i oljeoppslemmingen er 1,10 ganger teoretisk ekvivalent av syretallet til fosforditiosyren. Oljeoppløsningen av sinksaltet fremstilt på denne måten inneholder 12% olje, 8,6% fosfor, 18,5% svovel og 9,5% sink.

Eksempel C-2

(a) En fosforditiosyre blir fremstilt ved omsetting av en blanding av 1560 deler (12 mol) isooktylalkohol og 180 deler (3 mol) isopropylalkohol med 756 deler (3,4 mol) fosforpentasulfid. Reaksjonen blir utført ved oppvarming av alkoholblanding til omtrent 55°C og deretter tilsetning av fosforpentasulfid over en periode på 1,5 timer mens reaksjonstemperaturen opprettholdes ved 60-75°C. Etter at alt fosforpentasulfid er tilsatt blir blandingen oppvarmet og omrørt i ytterligere en time ved 70-75°C og deretter filtrert gjennom et filtreringshjelpemiddel.

(b) Sinkkoksyd (282 deler, 6,87 mol) blir ladet i en reaktor med 278 deler mineralolje. Den ovenfor fremstilte fosforditiosyren (2305 deler, 6,28 mol) blir satt til sinkkoksydoppslemmingen over en periode på 30 minutter med en eksoterm til 60°C. Blanding blir deretter oppvarmet til 80°C og opprettholdt ved denne temperaturen i 3 timer. Etter splitting til 100°C og 6 mm Hg, blir blandingen filtrert to ganger gjennom et filtreringshjelpemiddel og filtratet er den ønskede oljeoppløsningen av sinksaltet inneholdende 10% olje, 7,97% sink (teoretisk 7,40), 7,21% fosfor (teoretisk 7,06); og 15,64% svovel (teoretisk 14,57).

Eksempel C-3

(A) Isopropylalkohol (396 deler, 6,6 mol) og 1287 deler (9,9 mol) isooktylalkohol blir ladet i en reaktor og oppvarmet med omrøring til 59°C. Fosforpentasulfid (833 deler, 3,75 mol) blir deretter tilsatt under en nitrogenstrøm. Tilsetting av fosforpentasulfid blir fullført i løpet av omtrent 2 timer ved en reaksjonstemperatur mellom 59-63°C. Blandingen blir deretter omrørt ved 45-63°C i omtrent 1,45 timer og filtrert. Filtratet er den ønskede fosforditiosyren.

(B) En reaktor blir ladet med 312 deler (7,7 ekvivalenter) sinkoksyd og 580 deler mineralolje. Ved omrøring ved romtemperatur blir den ovenfor fremstilte fosforditiosyren (2287 deler, 6,97 ekvivalenter) tilsatt over en periode på omtrent 1,26 timer med en eksoterm til 54°C. Blandingen blir oppvarmet til 78°C og opprettholdt ved 78-85°C i 3 timer. Reaksjonsblandingen blir vakuumsplittet til 100°C ved 19 mm.Hg. Resten blir filtrert gjennom et filtreringshjelpemiddel og filtratet er en oljeoppløsning (19,2% olje) av ønsket sinksalt inneholdende 10,86% sink, 7,76% fosfor og 14,8% svovel.

Eksempel C-4

Den generelle fremgangsmåten i eksempel C-3 blir gjentatt med unntagelse av molforholdet mellom isopropylalkohol og isooktylalkohol er 1:1. Produktet tilveiebragt på denne måten er en oljeoppløsning (10% olje) av sinkfosforditioat inneholdende 8,96% sink, 8,49% fosfor og 18,05% svovel.

Eksempel C-5

En fosforditiosyre blir fremstilt i henhold til den generelle fremgangsmåten i eksempel C-3 ved anvendelse av en alkoholblanding inneholdende 520 deler (4 mol) isooktylalkohol og 360 deler (6 mol) isopropylalkohol med 504 deler (2,27 mol) fosforpentasulfid. Sinksaltet blir fremstilt ved omsetting av en oljeoppslemming inneholdende 116,3 deler mineralolje og 141,5 deler (3,44 mol) sinkoksyd med 950,8 deler (3,20 mol)

av ovenfor fremstilt fosforditiosyre. Produktet fremstilt på denne måten er en oljeoppløsning (10% mineralolje) av det ønskede sinksaltet og oljeoppløsningen inneholder 9,36% sink, 8,81% fosfor og 18,65% svovel.

5

Eksempel C-6

(a) En blanding av 520 deler (4 mol) isooktylalkohol og 559,8 deler (9,33 mol) isopropylalkohol blir fremstilt og oppvarmet til 60°C hvorpå 672,5 deler (3,03 mol) fosforpentasulfid blir tilsatt i porsjoner med omrøring. Reaksjonen blir deretter opprettholdt ved 60-65°C i omtrent en time og filtrert. Filtratet er den ønskede fosforditiosyren.

10

(b) En oljeoppslemming av 188,6 deler (4 mol) sinkkoksyl og 144,2 deler mineralolje blir fremstilt og 1145 deler av ovenfor fremstilt fosforditiosyren blir tilsatt i porsjoner mens blandingen blir opprettholdt ved omtrent 70°C. Etter at all syre er tilsatt blir blandingen oppvarmet ved 80°C i 3 timer. Reaksjonsblandingens blir deretter splittet for vann til 110°C. Resten blir filtrert gjennom et filtreringshjelpemiddel og filtratet er en oljeoppløsning (10% mineralolje) av det ønskede produktet inneholdende 9,99% sink, 19,55% svovel og 9,33% fosfor.

20

25

Eksempel C-7

En fosforditiosyre blir fremstilt ved den generelle fremgangsmåten i eksempel C-3 ved anvendelse av 260 deler (2 mol) isooktylalkohol, 480 deler (8 mol) isopropylalkohol og 504 deler (2,27 mol) fosforpentasulfid. Fosforditiosyren (1094 deler, 3,84 mol) blir tilsatt til en oljeoppslemming inneholdende 181 deler (4,41 mol) sinkkoksyl og 175 deler mineralolje i løpet av en periode på 30 minutter. Blandingens blir oppvarmet til 80°C og opprettholdt ved denne temperaturen i 3 timer. Etter splitting til 100°C og 19 mm.Hg blir blandingen filtrert to ganger gjennom et filtreringshjelpemiddel og filtratet er en oljeoppløsning (10% mineralolje) av sink-

35

saltet inneholdende 10,06% sink, 9,04% fosfor og 19,2% svovel.

Eksempel C-8

5 (a) En blanding av 259 deler (3,5 mol) normal butylalkohol og 90 deler (1,5 mol) isopropylalkohol blir oppvarmet til 40°C under en nitrogenatmosfære hvorpå 244,2 deler (1,1 mol) fosforpentasulfid blir tilsatt i porsjoner over en periode på 1 time mens temperaturen på blandingen blir opprettholdt på
10 mellom 55-75°C. Blandingen blir opprettholdt ved denne temperaturen i ytterligere 1,5 timer etter endt tilsetning av fosforpentasulfid og deretter avkjøling til romtemperatur. Reaksjonsblandingen blir filtrert gjennom et filtreringshjelpemiddel og filtratet er den ønskede fosfoditiosyren.

15

(b) Sinkoksyd (67,7 deler, 1,65 ekvivalenter) og 51 deler mineralolje blir satt til en 1-liters flaske og 410,1 deler (1,5 ekvivalenter) fosforditiosyre fremstilt i (a) blir tilsatt over en periode på 1 time mens temperaturen gradvis
20 blir øket til 67°C. Etter endt tilsetning av syren blir reaksjonsblandingen oppvarmet til 74°C og opprettholdt ved denne temperaturen i omtrent 2,75 timer. Blandingen blir avkjølt til 50°C og et vakuum blir påført mens temperaturen blir øket til 82°C. Resten blir filtrert og filtratet er det
25 ønskede produktet. Produktet er en klar, gul væske inneholdende 21,0% svovel (teori 19,81), 10,71% sink (teori 10,05) og 0,17% fosfor (teori 9,59).

Eksempel C-9

30 (a) En blanding av 240 (4 mol) deler isopropylalkohol og 444 deler n-butylalkohol (6 mol) blir fremstilt under nitrogenatmosfære og oppvarmet til 50°C mens 504 deler fosforpentasulfid (2,27 mol) blir tilsatt over en periode på 1,5 timer. Reaksjonen er eksoterm til 68°C og blandingen blir opprett-
35 holdt ved denne temperaturen i ytterligere en time etter at alt fosforpentasulfid er blitt tilsatt. Blandingen blir

filtrert gjennom et filtreringshjelpemiddel og filtratet er den ønskede fosforditiosyren.

(b) En blanding av 162 deler (4 ekvivalenter) sinkoksyd og 113 deler mineralolje blir fremstilt, og 917 deler (3,3 ekvivalenter) fosforditiosyre fremstilt i (a) blir tilsatt i løpet av en periode på 1,25 timer. Reaksjonen er eksoterm til 70°C. Etter endt tilsetning av syren blir blandingen oppvarmet i 3 timer ved 80°C og splittet til 100°C ved 35 mm Hg. Blandingen blir deretter filtrert to ganger gjennom et filtreingshjelpemiddel og filtratet er det ønskede produktet. Produktet er en klar, gul væske inneholdende 10,71% sink (teori 9,77), 10,4% fosfor og 21,35% svovel.

Eksempel C-10

(a) En blanding av 420 deler (7 mol) isopropylalkohol og 518 deler (7 mol) n-butylalkohol blir fremstilt og oppvarmet til 60°C under nitrogenatmosfære. Fosforpentasulfid (647 deler, 2,91 mol) blir tilsatt over en periode på en time mens temperaturen blir opprettholdt ved 65-77°C. Blandingen blir omrørt i ytterligere en time med avkjøling. Materialet blir filtrert gjennom et filtreringshjelpemiddel og filtratet er den ønskede fosforditiosyren.

(b) En blanding av 113 deler (2,76 ekvivalenter) sinkoksyd og 82 deler mineralolje blir fremstilt og 662 deler fosforditiosyre fremstilt i (a) blir tilsatt over en periode på 20 minutter. Reaksjonen er eksoterm og temperaturen på blandingen når 70°C. Blandingen blir deretter oppvarmet til 90°C og opprettholdt ved denne temperaturen i 3 timer. Reaksjonsblandingen blir splittet til 105°C og 20 mm Hg. Resten blir filtrert gjennom et filtreringshjelpemiddel og filtratet er det ønskede produktet inneholdende 10,17% fosfor, 21,0% svovel og 10,98% sink.

Eksempel C-11

En blanding av 69 deler (0,97 ekvivalent) kuprooksyd og 38 deler mineralolje ble fremstilt og 239 deler (0,88 ekviva-

lent) av fosforditiosyre fremstilt i eksempel C-10 (a) ble tilsatt over en periode på omtrent 2 timer. Reaksjonen er noe eksoterm i løpet av tilsettingen og blandingen blir deretter omrørt i ytterligere tre timer mens temperaturen blir opprettholdt ved omtrent 70°C. Blandingen blir splittet til 105°C/10 mm.Hg og filtrert. Filtratet er en mørkegrønn væske inneholdende 17,3% kobber.

Eksempel C-12

En blanding av 29,3 deler (1,1 ekvivalenter) ferrooksyd og 33 deler mineralolje blir fremstilt, og 273 deler (1,0 ekvivalent fosforditiosyre fremstilt i eksempel C-10(a) blir tilsatt over en periode på 2 timer. Reaksjonen er eksoterm i løpet av tilsettingen og blandingen blir deretter omrørt i ytterligere 3,5 timer mens blandingen blir opprettholdt ved 70°C. Produktet blir splittet til 105°C/10 mm.Hg. og filtrert gjennom et filtreringshjelpemiddel. Filtratet er en svartgrønn væske inneholdende 4,9% jern og 10,0% fosfor.

Eksempel C-13

En blanding av 239 deler (0,41 mol) av produktet i eksempel C-10(a), 11 deler (0,15 mol) kalsiumhydroksyd og 10 deler vann blir oppvarmet til omtrent 80°C og opprettholdt ved denne temperaturen i 6 timer. Produktet blir splittet til 105°C/10 mm.Hg. og filtrert gjennom et filtreringshjelpemiddel. Filtratet er en molasse-farvet væske inneholdende 2,19% kalsium.

Eksempel C-14

(a) En blanding av 296 deler (4 mol) n-butylalkohol, 240 deler (4 mol) isopropylalkohol og 92 deler (2 mol) etanol blir oppvarmet til 40°C under en nitrogenatmosfære og fosforpentasulfid (504 deler, 2,7 mol) blir sakte tilsatt over en periode på omtrent 1,5 timer mens reaksjonstemperaturen blir opprettholdt ved 65-70°C. Etter endt tilsetting av fosforpentasulfid blir reaksjonsblanding opprettholdt ved denne temperaturen i ytterligere 1,5 timer. Etter avkjøling

til 40°C blir blandingen filtrert gjennom et filtreringshjelpemiddel. Filtratet er den ønskede fosforditiosyre.

(b) En blanding av 112,7 deler (2,7 ekvivalenter) sinkoksyd og 79,1 deler mineralolje blir fremstilt, og 632,3 deler (2,5 ekvivalenter) fosforditiosyre fremstilt i (a) blir tilsatt over en periode på 2 timer mens reaksjonstemperaturen blir opprettholdt ved omtrent 65°C eller mindre. Blandingen blir deretter oppvarmet til 75°C og opprettholdt ved denne temperaturen i 3 timer. Blandingen blir deretter splittet til 100°C/15 mm.Hg, og resten blir filtrert gjennom et filtreringshjelpemiddel. Filtratet er det ønskede produktet og det er en klar, gul væske inneholdende 11,04% sink.

Ytterligere spesifikke eksempler på metallfosforditioater som er nyttige som komponent (C) i smøreoljer i foreliggende oppfinnelse er ført opp i følgende tabell.

TABELL I

Komponent C: Metallfosforditioater

<u>Eksempel</u>	<u>Alkoholblanding</u>	<u>Metall</u>
C-15	(isopropyl + dodecyl) (1:1)m	Zn
C-16	(isopropyl + isooktyl) (1:1)m	Ba
C-17	(isopropyl + isooktyl) (40:60)m	Cu
C-18	(isopropyl + isoamyl) (65:35)m	Zn

I tillegg til metallsaltene av ditiofosforsyrene avledet fra blandinger av alkoholene omfattende isopropylalkohol og en eller flere primære alkoholer som beskrevet ovenfor kan smøreoljer ifølge foreliggende oppfinnelse også inneholde metallsalter av andre ditiofosforsyrer. Disse ytterligere fosforditiosyrene blir fremstilt fra (a) en enkelt alkohol som enten kan være en primær eller sekundær alkohol eller (b) blandinger av primære alkoholer eller (c) blandinger av isopropylalkohol og sekundære alkoholer eller (d) blandinger av primære alkoholer og sekundære alkoholer forskjellige fra

isopropylalkohol, eller (e) blandinger av sekundære alkoholer.

Ytterligere metallfosforoditioater som kan bli anvendt i kombinasjon med komponent (C) i smøreoljen ifølge foreliggende oppfinnelse kan generelt bli representert ved formelen



hvor R^1 og R^2 er hydrokarbylgrupper inneholdende fra 3 til 10 karbonatomer, M er et gruppe I-metall, et gruppe II-metall, aluminium, tinn, jern, kobolt, bly, molybden, mangan, nikkel eller kobber, og n er et tall lik valensen til M. Hydrokarbylgruppene R^1 og R^2 i ditiofosfatet med formel IX kan være alkyl, cykloalkyl, arylalkyl eller alkarylgrupper eller en vesentlig hydrokarbongruppe med lignende struktur. Med "vesentlig hydrokarbon" menes hydrokarboner som inneholder konstituentgrupper såsom eter, ester, nitro eller halogen som ikke stofflig påvirker hydrokarbonkarakteren til gruppen.

I en utførelsesform blir en av hydrokarbylgruppene (R^1 eller R^2) festet til oksygenet gjennom et sekundært karbonatom og i en annen utførelsesform blir begge hydrokarbylgruppene (R^1 og R^2) festet til oksygenatomet gjennom sekundære karbonatomer.

Illustrerende alkylgrupper omfatter isopropyl, isobutyl, n-butyl, sec-butyl, forskjellige amylgrupper, n-heksyl, metylisobutyl, heptyl, 2-etylheksyl, diisobutyl, isooktyl, nonyl, behenyl, decyl, dodecyl, tridecyl osv. Illustrerende laverealkylfenylgrupper omfatter butylfenyl, amylfenyl, heptylfenyl osv. Cykloalkylgrupper er også nyttige, og disse omfatter hovedsakelig cykloheksyl og de laverealkyl-substituerte cykloheksylgruppene.

Metallet M til metalleditiofosfatet med formel IX omfatter gruppe I-metaller, gruppe II-metaller, aluminium, bly, tinn, molybden, mangan, kobolt og nikkel. I noen utførelsesformer er sink og kobber spesielt nyttige metaller.

Metallsaltene representert i formel IX kan bli fremstilt ved samme fremgangsmåte som beskrevet ovenfor med hensyn på fremstilling av metallsaltene til komponent (C). Når blandinger av alkoholer blir anvendt er de tilveiebragte syrene selvfølgelig statistiske blandinger av alkoholer.

Følgende eksempler illustrerer fremstilling av metallsaltene representert ved formel IX som er forskjellig fra saltene inkludert i komponent (C).

Eksempel P-1

En fosforditiosyre blir fremstilt ved omsetting av en blanding av alkoholer omfattende 6 mol 4-metyl-2-pentanol og 4 mol isopropylalkohol med fosforpentasulfid. Fosforditiosyren blir deretter omsatt med en oljeoppslemming av sinkoksyd. Mengden av sinkoksyd i oppslemmingen er omtrent 1,08 ganger den teoretiske mengden som er nødvendig for å fullstendig nøytralisere fosforditiosyren. Oljeoppløsningen av sinkfosforditioatet tilveiebragt på denne måten (10% olje) inneholder 9,5% fosfor, 20,0% svovel og 10,5% sink.

Eksempel P-2

(a) En blanding av 185 deler (2,5 mol) n-butylalkohol, 74 deler (1,0 mol) isobutylalkohol og 90 deler (1,5 mol) isopropylalkohol blir fremstilt med omrøring under nitrogenatmosfære. Blandingen blir oppvarmet til 60°C og 231 deler (1,04 mol) fosforpentasulfid blir tilsatt over en periode på omtrent en time mens temperaturen blir opprettholdt ved 58-65°C. Blandingen blir omrørt i ytterligere 1,75 timer og dette medfører at temperaturen faller til romtemperatur. Etter henstand over natt blir reaksjonsblandingen filtrert gjennom papir og filtratet er den ønskede fosforditiosyren.

(b) En blanding av 64 deler mineralolje og 84 deler (2,05 ekvivalenter) sinkoksyd blir fremstilt med omrøring, og 525 deler (1,85 ekvivalenter) fosforditiosyre fremstilt i (a) blir tilsatt over en periode på 0,5 time med en eksoterm til 65°C. Blandingen blir oppvarmet til 80°C og opprettholdt ved denne temperaturen i 3 timer. Blandingen blir splittet til 106°C/8 mm.Hg. Resten blir filtrert gjennom et filtreringshjälpemiddel og filtratet er det ønskede produktet, en klar ravgul væske.

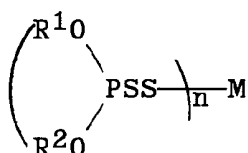
Eksempel P-3

(a) En blanding av 111 deler (1,5 mol) n-butylalkohol, 148 deler (2,0 mol) sekundær butylalkohol og 90 deler (1,5 mol) isopropylalkohol blir fremstilt i en nitrogenatmosfære og oppvarmet til 63°C. Fosforpentasulfid (231 deler, 1,04 mol) blir tilsatt i løpet av omtrent 1,3 timer med en eksoterm til 55-65°C. Blandingen blir omrørt i ytterligere 1,75 timer mens temperaturen faller til romtemperatur. Etter henstand av blandingen over natt blir blandingen filtrert gjennom papir og filtratet er den ønskede fosforoditiosyren, en klar, grønn-grå væske.

(b) En blanding av 80 deler (1,95 ekvivalenter) sinkoksyd og 62 deler (1,77 ekvivalenter) mineralolje blir fremstilt og 520 deler fosforditiosyre fremstilt i (a) blir tilsatt over en periode på 25 minutter med en eksoterm til 66°C. Blandingen blir oppvarmet til en temperatur på 80°C og opprettholdt mellom 80-88°C i 5 timer. Blandingen blir deretter splittet til 105°C/9 mm.Hg. Resten blir filtrert gjennom et filtreringshjälpemiddel og filtratet er det ønskede produktet, en klar, grønn-gul væske.

Ytterligere eksempler på metallfosforditioater representert ved formel IX er ført opp i følgende tabell II.

TABELL II
Metallfosforditioater



Eksempel	R ¹	R ²	M	n
P-4	n-nonyl	n-nonyl	Ba	2
P-5	cykloheksyl	cykloheksyl	Zn	2
P-6	isobutyl	isobutyl	Zn	2
P-7	heksyl	heksyl	Ca	2
P-8	n-decyl	n-decyl	Zn	2
P-9	4-metyl-2-pentyl	4-metyl-2-pentyl	Cu	2
P-10	(n-butyl + dodecyl) (1:1) _m		Zn	2
P-11	(4-metyl-2-pentyl + sec butyl) (1:1) _m		Zn	2
P-12	(isobutyl + isoamyl) (65:35) _m		Zn	2

En annen klasse fosforditioattilsetningsstoffer betraktet for anvendelse i smøreoljen ifølge denne oppfinnelsen omfatter tilsetningsstoffene av metallfosforditioatene av komponent (C) og de med formel IX beskrevet ovenfor med et epoksyd. Metallfosforditioatene som er nyttige til fremstilling av slike tilsetningsstoffer omfatter for det meste sinkfosforditioatene. Epoksyder kan være alkylenoksyder eller arylalkylenoksider. Arylalkylenoksydene er eksemplifisert ved styrenoksyd, p-etylstyrenoksyd, alfa-metylsyrenoksyd, 3-beta-naftyl-1,1,3-butylenoksyd, m-dodecylstyrenoksyd, og p-klorstyrenoksyd. Alkylenoksydene omfatter hovedsakelig laverealkylenoksyder hvori alkylenresten inneholder 8 eller mindre karbonatomer. Eksempler på slike lavere alkylenoksyder er etylenoksyd, propylenoksyd, 1,2-butenoksyd, trimetylenoksyd, tetrametylenoksyd, butadienmonoepoksyd, 1,2-heksenoksyd og epiklorhydrin. Andre epoksyder nyttige heri omfatter for eksempel butyl 9,10-epoksystearat, epoksydert soyabønneolje, epoksydert tungolje og epoksydert kopolymer av styren med butadien. Fremgangsmåtene for fremstilling av epoksyd-

tilsetningsstoffene er kjent innenfor fagområdet såsom i US-patent 3,390,082 og beskrivelsen i dette patentet er herved inkorporert som referanse for beskrivelsen av de generelle fremgangsmåtene for fremstilling av epoksydtilsetningsstoffer
5 av metallsaltet til fosforditiosyrene.

Tilsetningsstoffet kan bli tilveiebragt ganske enkelt ved blanding av metallfosforditioatet og epoksydet. Reaksjonen er vanligvis eksoterm og kan bli utført innenfor temperatur-
10 grensene fra 0°C til 300°C. På grunn av at reaksjonen er eksoterm utføres den best ved tilsetning av en reaktant, vanligvis epoksydet, i små porsjoner til den andre reaktanten for å tilveiebringe hensiktsmessig kontroll av temperaturen på reaksjonen. Reaksjonen kan bli utført i et oppløsnings-
15 middel såsom benzen, mineralolje, nafta eller n-heksen.

Den kjemiske strukturen til tilsetningsstoffet er ikke kjent. I denne oppfinnelsen er tilsetningsstoffer tilveiebragt ved omsetting av et mol fosforditioat med fra 0,25 mol til 5 mol,
20 vanligvis opp til 0,75 mol eller 0,5 mol av et laverealkylenoksyd, spesielt etylenoksyd og propylenoksyd, blitt vist å være spesielt nyttig og derfor er de foretrukket.

Fremstilling av slike tilsetningsstoffer er spesifikt
25 illustrert i følgende eksempler.

Eksempel C-19

En reaktor blir ladet med 2365 deler (3,33 mol) sinkfosforditioat fremstilt i eksempel C-2 og med omrøring ved romtemperatur blir 38,6 deler (0,67 mol) propylenoksyd tilsatt med en
30 eksoterm på fra 24-31°C. Blandingen blir opprettholdt ved 80-90°C i 3 timer og blir deretter vakuumsplittet til 101°C ved 7 mm. Hg. Resten blir filtrert ved anvendelse av et filtreringshjelpemiddel og filtratet er en oljeoppløsning (11,7%
35 olje) av det ønskede saltet inneholdende 17,1% svovel, 8,17% sink og 7,44% fosfor.

Eksempel P-13

Til 394 deler (vektdele) sinkdioktylfosforditioat med et fosforinnhold på 7% blir det tilsatt ved 75-85°C 13 deler propylenoksyd (0,5 mol per mol sinkfosforditioat) i løpet av en periode på 20 minutter. Blandingen blir oppvarmet ved 82-85°C i en time og filtrert. Filtratet (399 deler) inneholder 6,7% fosfor, 7,4% sink og 4,1% svovel.

En annen klasse fosforditioattilsetningsstoffer (C) betraktet som nyttige i smøreoljene ifølge oppfinnelsen omfatter blandede metallsalter av (a) minst en fosforditiosyre med formel XI om definert og eksemplifisert ovenfor og (b) minst en alifatisk eller alicyklisk karboksylsyre. Karboksylsyren kan være en monokarboksyl- eller polykarboksylsyre, vanligvis inneholdende fra 1 til 3 karboksygrupper og fortrinnsvis bare 1. Den kan inneholde fra 2 til 40, fortrinnsvis fra 2 til 20 karbonatomer og fortrinnsvis 5 til 20 karbonatomer. De foretrukne karboksylsyrene er de med formel R^3COOH , hvori R^3 er en alifatisk eller alicyklisk hydrokarbon-basert rest fortrinnsvis fri for acetylenisk umetting. Egnede syrer omfatter smørsyre, pentansyre, heksansyre, oktansyre, nonansyre, dekansyre, dodekansyre, oktadekansyre og eikosan-syre samt olefiniske syrer såsom oljesyre, linolsyre og linolensyre og linolsyredimer. Som oftest er R^3 en mettet alifatisk gruppe og spesielt en forgrenet alkylgruppe såsom isopropyl eller 3-heptylgruppe.

Illustrerende polykarboksylsyrer er ravsyre, alkyl- og alkenylravsyre, adipinsyre, sebacinsyre og sitronsyre.

De blandede metallsaltene kan bli fremstilt ved bare blanding av et metallsalt av en fosforditiosyre med et metallsalt av en karboksylsyre i ønsket forhold. Forholdet av ekvivalentene mellom fosforditiosyresaltene og karboksylsyresaltene er mellom 0,5:1 til 400:1. Forholdet er fortrinnsvis mellom 0,5:1 og 200:1. Forholdet kan fortrinnsvis være fra 0,5:1 til 100:1, fortrinnsvis fra 0,5:1 til 50:1, og mere foretrukket

er fra 0,5:1 til 20:1. Forholdet kan videre være fra 0,5:1 til 4,5:1, fortrinnsvis 2,5:1 til 4,25:1. På grunn av dette er ekvivalentvekten til en fosforditiosyre molekyelvekten til denne delt på antallet -PSSH-grupper deri og ekvivalentvekten
5 til en karboksylsyre er molekyelvekten til denne delt på antallet karboksygrupper deri.

En annen og foretrukket fremgangsmåte for fremstilling av de blandede metallsaltene som er nyttige i denne oppfinnelsen er
10 å fremstille en blanding av syrene i det ønskede forholdet og å reagere syreblandingen med en egnet metallbase. Når denne fremgangsmåten for fremstilling blir anvendt er det ofte mulig å fremstille et salt inneholdende et overskuddmetall med hensyn på antall ekvivalenter av syren som er tilstede;
15 dermed kan blandede metallsalter inneholdende så mange som 2 ekvivalenter og spesielt opp til 1,5 ekvivalenter metall per ekvivalent syre bli fremstilt. Ekvivalentet til et metall for denne hensikten er dets atomvekt delt på dets valens.

20 Varianter av de ovenfor beskrevne fremgangsmåtene kan også bli anvendt for å fremstille de blandede metallsaltene som er nyttige i denne oppfinnelsen. Et metallsalt av en av syrene kan for eksempel bli blandet med en syre av en andre og den resulterende blandingen kan bli omsatt med ytterligere
25 metallbase.

Egnede metallbaser for fremstilling av blandede metallsalter omfatter de frie metallene tidligere nummerert og deres oksyder, hydroksyder, alkoksyder og basiske salter. Eksempler
30 er natriumhydroksyd, kaliumhydroksyd, magnesiumoksyd, kalsiumhydroksyd, sinkoksyd, blyoksyd, nikkeloksyd og lignende.

Temperaturen ved fremstilling av de blandede metallsaltene er vanligvis mellom 30°C og 150°C, fortrinnsvis opp til 125°C.
35 Hvis de blandede saltene blir fremstilt ved nøytralisasjon av en blanding av syrer med en metallbase, er det foretrukket å

anvende temperaturer over 50°C og spesielt over 75°C. Det er ofte fordelaktig å utføre reaksjonen i nærvær av et vesentlig inert, vanligvis flytende organisk fortynningsmiddel såsom nafta, benzen, xylen, mineralolje eller lignende. Hvis fortynningsmiddelet er mineralolje eller det er fysisk og kjemisk lik mineralolje behøver det ofte ikke bli fjernet før anvendelse av det blandede metallsaltet som et tilsetningsstoff for smøremidler eller funksjonelle fluider.

US-patentene 4,308,154 og 4,417,970 beskriver fremgangsmåter for fremstilling av disse blandede metallsaltene og beskriver et antall eksempler på slike blandede salter. Slike beskrivelser av disse patentene er herved inkorporert som referanse.

Fremstilling av de blandede saltene er illustrert i følgende eksempler. Alle deler og prosenter er i vekt.

Eksempel P-14

En blanding av 67 deler (1,63 ekvivalenter) sinkoksyd og 48 deler mineralolje blir omrørt ved romtemperatur og en blanding av 401 deler (1 ekvivalent) di-(2-etylheksyl)fosforditiosyre og 36 deler (0,25 ekvivalent) 2-etylheksansyre blir tilsatt i løpet av 10 minutter. Temperaturen øker til 40°C i løpet av tilsetningen. Når tilsetningen er fullført økes temperaturen til 80°C i 3 timer. Blandingen blir deretter vakuumsplittet ved 100°C for å gi det ønskede blandede metallsaltet som en 91% oppløsning i mineralolje.

Eksempel P-15

Ifølge fremgangsmåten i eksempel P-14 blir et produkt fremstilt fra 383 deler (1,2 ekvivalenter) av en dialkylfosforditiosyre inneholdende 65% isobutyl og 35% amylgrupper, 43 deler (0,3 ekvivalent) 2-etylheksansyre, 71 deler (1,73 ekvivalenter) sinkoksyd og 47 deler mineralolje. Det resulterende blandede metallsaltet, tilveiebragt som en 90% oppløsning i mineralolje inneholder 11,07% sink.

(D) Karboksylysk esterderivat

Smøreoljen ifølge foreliggende oppfinnelse inneholder også (D) minst en karboksylysk esterderivatsammensetning fremstilt ved omsetting av minst et substituert succinisk acyleringsmiddel med minst en alkohol eller fenol med generell formel



hvor R^3 er en monovalent eller polyvalent organisk gruppe koblet til $-OH$ -gruppen gjennom en karbonbinding, og en m er et tall på fra 1 til 10. De karboksylyske esterderivatene (D) er innbefattet i oljen for å tilveiebringe ytterligere dispergerbarhet, og i noen anvendelser påvirker forholdet mellom karboksylysk derivat (B) og karboksylysk ester (D) som er tilstede i oljen egenskapene til oljen såsom anti-slitasjeegenskapene.

I en utførelsesform resulterer anvendelse av et karboksylysk derivat (B) i kombinasjon med en mindre mengde karboksylysk ester (D) (f.eks. et vektforhold på 2:1 til 4:1) i nærvar av spesifikt metallдитiofosfat (C) til olje med spesielt ønskelige egenskaper (f.eks. anti-slitasje og minimumferniss og slamdannelse). Slik olje er spesielt nyttige i dieselmotorer.

De substituerte succiniske acyleringsmidlene som blir omsatt med alkoholene eller fenolene for å danne de karboksylyske esterderivatene (D) er identiske med acyleringsmidlene anvendt til fremstilling av de karboksylyske derivatene (B) beskrevet ovenfor med en unntagelse. Polyalkenet som substituenten er avledet fra er kjennetegnet ved en antallsmidlere molekylvekt på minst 700.

Antallsmidlere molekylvekter på fra 700 til 5000 er foretrukket. I en foretrukket utførelsesform er substituentgruppene til acyleringsmiddelet avledet fra polyalkener som er kjennetegnet ved en $\bar{M}_n$ -verdi på 1300 til 5000 og en $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -

verdi på 1,5 til 4,5. Acyleringsmidlene ifølge denne utførelsesformen er identiske med acyleringsmidlene beskrevet tidligere med hensyn på fremstilling av karboksyliske derivater nyttige som komponent (B) beskrevet ovenfor. Dermed kan hvilke som helst av acyleringsmidlene beskrevet med hensyn til fremstilling av komponent (B) ovenfor bli anvendt til fremstilling av de karboksyliske esterderivatsammensetningene som er nyttige som komponent (D). Når acyleringsmidlene anvendt for å fremstille karboksylisk ester (D) er de samme som acyleringsmidlene anvendt for å fremstille komponent (B), vil karboksylisk esterkomponent (D) også være kjennetegnet som et dispergeringsmiddel med VI-egenskaper. Også kombinasjoner av komponent (B) og disse foretrukne typene av komponent (D) anvendt i oljer ifølge oppfinnelsen tilveiebringer fremragende anti-slitasjekaraktertrekk til oljen ifølge oppfinnelsen. Derimot kan andre substituerte succiniske acyleringsmidler også bli anvendt til fremstilling av karboksyliske esterderivatsammensetninger som er nyttige som komponent (D) i foreliggende oppfinnelse. For eksempel substituerte succiniske acyleringsmidler hvori substituenten er avledet fra et polyalken med en molekylvekt ($\bar{M}_n$) på 800-1200 er nyttige.

Karboksyliske esterderivatsammensetningene (D) er de ovenfor beskrevne succiniske acyleringsmidlene med hydroksyforbindelser som kan være alifatiske forbindelser såsom monohydriske og polyhydriske alkoholer eller aromatiske forbindelser såsom fenoler og naftoler. De aromatiske hydroksyforbindelsene som estrene kan være avledet fra er illustrert ved følgende spesifikke eksempler: fenol, beta-naftol, alfa-naftol, kresol, resorkinol, katekol, p,p'-dihydroksybifenyl, 2-klorfenol, 2,4-dibutylfenol, osv.

Alkoholene (D-2) som estrene kan være avledet fra inneholder fortrinnsvis opp til 40 alifatiske karbonatomer. De kan være monohydriske alkoholer såsom metanol, etanol, isooktanol, dodekanol, cykloheksanol, cyklopentanol, behenylalkohol,

heksatriakontanol, neopentylalkohol, isobutylalkohol, benzylalkohol, beta-fenyl-etylalkohol, 2-metylcykloheksanol, beta-kloretanol, monometyleter av etylenglykol, monobutyleter av etylenglykol, monopropyleter av dietylenglykol, mono-
5 dodecyleter av trietylenglykol, mono-oleat av etylenglykol, monostearat av dietylenglykol, sec-pentylalkohol, tert-butylalkohol, 5-brom-dodekanol, nitrooktandekanol og dioleat av glycerol. De polyhydriske alkoholene inneholder fortrinnsvis fra 2 til 10 hydroksygrupper. De er for eksempel
10 illustrert ved etylenglykol, dietylenglykol, trietylenglykol, tetraetylenglykol, dipropylenglykol, tripropylenglykol, dibutylenglykol, tributylenglykol, og andre alkylenglykoler hvori alkylengruppen inneholder fra 2 til 8 karbonatomer. Andre nyttige polyhydriske alkoholer omfatter glycerol,
15 monometyleter av glycerol, pentaerytritol, 9,10-dihydroksystearinsyre, 1,2-butandiol, 2,3-heksandiol, 2,4-heksandiol, pinakol, erytritol, arabitol, sorbitol, mannitol, 1,2-cykloheksandiol og xylylenglykol.

20 En spesielt foretrukket klasse polyhydriske alkoholer er de med minst tre hydroksygrupper hvori noen er blitt forestret med en monokarboksylsyre med fra 8 til 30 karbonatomer såsom oktansyre, oljesyre, stearinsyre, linolsyre, dodekansyre eller talloljesyre. Eksempler på slike delvis forestrede
25 polyhydriske alkoholer er monooleat av sorbitol, distearat av sorbitol, monooleat av glycerol, monostearat av glycerol, didodekanoat av erytritol.

Estrene (D) kan være også avledet fra umettede alkoholer
30 såsom allylalkohol, cinnamylalkohol, propargylalkohol, 1-cykloheksan-3-ol, og oleylalkohol. Ytterligere klasser av alkoholer som kan gi estere ifølge denne oppfinnelsen omfatter eter-alkoholer og amino-alkoholer omfattende for eksempel oksy-alkylen-, oksy-arylen-, amino-arylen- og amino-arylen-substituerte alkoholer med en eller flere oksy-
35 alkylen, amino-alkylen eller amino-arylenoksy-arylengrupper. Disse er eksemplifisert ved Cellosolve, Carbitol, fenoksy-

etanol, mono(heptylfenyl-oksypropylen)-substituert glycerol, poly(styrenoksyd) aminoetanol, 3-aminoethylpentanol, di(hydroksyetyl) amin, p-aminofenol, tri(hydroksypropyl)amin, N-hydroksyetyletylendiamin, N,N,N',N'-tetrahydroksytrimetylendiamin og lignende. De fleste tilfeller er eteralkoholer med opp til 150 oksy-alkylengrupper hvori alkylengruppen inneholder fra 1 til 8 karbonatomer foretrukket.

Estrene kan være diestere av ravsyrer eller sure estere, dvs. delvis forestrede ravsyrer, samt delvis forestrede polyhydriske alkoholer eller fenoler, dvs. estere med frie alkoholiske eller fenoliske hydroksylgrupper. Blandinger av de ovenfor illustrerte estrene er også betraktet innenfor rammen av denne oppfinnelsen.

En egnet klasse estere for anvendelse av smøresammensetningen ifølge denne oppfinnelsen er diestere av ravsyre og en alkohol med opp til 9 alifatiske karbonatomer og med minst en substituent valgt fra klassen bestående av amino og karboksylgrupper hvori hydrokarbonsubstituenten til ravsyre er en polymerisert butensubstituent med en antallsmidlere molekylvekt på fra 700 til 5000.

Estrene (D) kan bli fremstilt ved hjelp av en av flere kjente fremgangsmåter. Fremgangsmåten som er foretrukket på grunn av hensiktsmessighet og fremragende egenskaper til estrene som den fremstiller, omfatter omsetting av en egnet alkohol eller fenol med et vesentlig hydrokarbon-substituert succinisk anhydrid. Forestringen blir vanligvis utført ved en temperatur over omtrent 100°C, fortrinnsvis mellom 150°C og 300°C. Vann som blir dannet som biprodukt blir fjernet ved destillasjon i løpet av forestringen.

I de fleste tilfellene er de karboksyliske esterderivatene en blanding av estere og den nøyaktige kjemiske sammensetningen og de relative proporsjonene i produktet er vanskelig å bestemme. Dermed blir produktet ifølge en slik reaksjon best

beskrevet med hensyn på fremgangsmåten som det blir dannet ved.

En modifikasjon av ovenfor nevnte fremgangsmåte omfatter
5 erstatning av det substituerte succiniske anhydridet med den korresponderende ravsyren. Ravsyrer blir lett dehydrerte ved temperaturer over 100°C og blir dermed omdannet til deres anhydrider som deretter blir forestret ved omsetting med alkoholreaktanten. I dette henseendet ser ravsyre ut til å
10 være vesentlig ekvivalent til deres anhydrider i fremgangsmåten.

De relative proporsjonene til den succiniske reaktanten og hydroksyreaktanten som skal bli anvendt avhenger i stor grad
15 av produkttypen som er ønsket og antallet hydroksylgrupper tilstede i molekylet til hydroksyreaktanten. Dannelsen av en halvester av en ravsyre, dvs. hvor bare en av de to syregruppene er forestrede, omfatter anvendelse av et mol av en monohydrisk alkohol for hvert mol av den substituerte ravsyrereaktanten, mens dannelsen av en diester av en ravsyre
20 omfatter anvendelse av to mol alkohol for hvert mol syre. Derimot kan et mol av en heksahydrisk alkohol bli kombinert med så mange som seks mol av en ravsyre for å danne en ester hvori hver av de seks hydroksylgruppene til alkoholen er
25 forestret med en av de to sure gruppene til ravsyren. Dermed blir den maksimale proporsjonen av ravsyre som skal bli anvendt med en polyhydrisk alkohol bestemt av antallet hydroksylgrupper tilstede i molekylet til hydroksyreaktanten. I en utførelsesform er estere tilveiebragt ved omsetting av
30 ekvimolare mengder av ravsyrereaktanten og hydroksyreaktanten foretrukket.

I noen tilfeller er det fordelaktig å utføre forestringen i nærvær av en katalysator såsom svovelsyre, pyridinhydro-
35 klorid, saltsyre, benzensulfonsyre, p-toluensulfonsyre, fosforsyre eller andre kjente forestringskatalysatorer. Mengden av katalysator i reaksjonen kan være så liten som

0,01 vekt-% av reaksjonsblandingen og som oftest 0,1% til 5%.

Estrene (D) kan bli tilveiebragt ved reaksjonen mellom en
5 substituert ravsyre eller anhydrid med et epoksyd eller en
blanding av et epoksyd og vann. En slik reaksjon er lik en
som omfatter syren eller anhydridet med en glykol. Esteren
kan blant annet bli fremstilt ved omsetting av en substituert
ravsyre med et mol etylenoksyd. På lignende måte kan esteren
10 bli tilveiebragt ved omsetting av en substituert ravsyre med
to mol etylenoksyd. Andre epoksyder som generelt er tilgjengelige i slike reaksjoner omfatter for eksempel propylenoksyd, styrenoksyd, 1,2-butylenoksyd, 2,3-butylenoksyd, epiklorhydrin, cykloheksenoksyd, 1,2-oktylenoksyd, epoksydert
15 soyabønneolje, metylester av 9,10-epoksystearinsyre og butadienmonoepoksyd. I de fleste tilfellene er epoksydene alkylenoksyder hvori alkylengruppen har fra 2 til 8 karbonatomer; eller epoksyderte fettsyreestere hvori fettsyregruppen har opp til 30 karbonatomer og estergruppen er
20 avledet fra en lavere alkohol med opp til 8 karbonatomer.

Istedenfor ravsyren eller anhydridet kan et substituert ravsyrehalid bli anvendt i fremgangsmåten illustrert ovenfor for fremstilling av estrene. Slike syrehalider kan være
25 dibromidsyrer, dikloridsyrer, monokloridsyrer og monobromidsyrer. De substituerte ravsyreanhydrider av syrene kan bli fremstilt ved for eksempel omsetting av et maleinsyreanhydrid med en høymolekylvektolefin eller et halogenert hydrokarbon, slik som blir tilveiebragt ved klorering av en olefinpolymer
30 beskrevet ovenfor. Reaksjonen omfatter oppvarming av reaktantene ved en temperatur fortrinnsvis fra 100°C til 250°C. Produktet fra en slik reaksjon er et alkenylsuccinisk anhydrid. Alkenylgruppen kan være hydrert til en alkylgruppe. Anhydridet kan bli hydrolysert ved behandling med vann eller
35 damp til den korresponderende syren. En annen fremgangsmåte som er nyttig for fremstilling av ravsyrene eller anhydridene omfatter omsetting av itakonsyre eller anhydrider med en

olefin eller et klorert hydrokarbon ved en temperatur vanligvis innenfor området fra 100°C til 250°C. Ravsyrehalider kan bli fremstilt ved omsetting av syrene eller deres anhydrider med et halogeneringsmiddel såsom fosfortribromid, fosforpentaklorid eller tionylklorid. Disse og andre fremgangsmåter for fremstilling av de karboksyliske estrene (D) er velkjente innenfor fagområdet og trenger ikke å bli ytterligere illustrert i detalj heri. Se for eksempel US-patent 3,522,179 som er inkorporert heri som referanse på grunn av beskrivelsen av fremstilling av karboksylisk estersammensetninger nyttige som komponent (D). Fremstilling av karboksyliske esterderivatsammensetninger fra acyleringsmidler hvori substituentgruppen er avledet fra polyalkener karakterisert ved en $\bar{M}_n$ på minst 1300 og opptil 5000 og et $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -forhold på fra 1,5 til 4 er beskrevet i US-patent 4,235,435 som er inkorporert heri som referanse. Acyleringsmidlene beskrevet i '435-patentet er også kjennetegnet ved et gjennomsnitt på minst 1,3 succiniske grupper for hver ekvivalentvekt substituentgrupper i strukturen.

Følgende eksempler illustrerer estrene (D) og fremgangsmåtene for fremstilling av slike estere.

Eksempel D-1

Et vesentlig hydrokarbonsubstituert ravsyreanhydrid blir fremstilt ved klorering av en polyisobuten med en antallsmidlere molekylvekt på 1000 til et klorinnhold på 4,5% og deretter oppvarming av en klorinert polyisobuten med 1,2 molar proporsjoner maleinsyreanhydrid ved en temperatur på 150-220°C. En blanding av 874 gram (1 mol) ravsyreanhydrid og 104 gram (1 mol) neopentylglykol blir opprettholdt ved 240-250°C/30 mm i 12 timer. Resten er en blanding av estrene som resulterer fra forestringen av en eller begge hydroksygruppene til glykol.

Eksempel D-2

Dimetylesteren av det vesentlig hydrokarbonsubstituerte ravsyreanhydridet i eksempel E-1 blir fremstilt ved oppvarming av en blanding av 2185 gram av anhydridet, 480 gram metanol og 1000 cm³ toluen ved 50-65°C mens hydrogenklorid blir boblet gjennom reaksjonsblandingen i 3 timer. Blandingen blir deretter oppvarmet ved 60-65°C i 2 timer, løst opp i benzen, vasket med vann, tørket og filtrert. Filtratet blir oppvarmet ved 150°C/60 mm for å fjerne flyktige komponenter. Resten er ønsket dimetylester.

Eksempel D-3

Vesentlig hydrokarbon-substituert ravsyreanhydrid ifølge eksempel D-1 blir delvis forestret med en eteralkohol som følger. En blanding av 550 gram (0,63 mol) av anhydridet og 190 gram (0,32 mol) av et kommersielt polyetylenglykol med en molekylvekt på 600 blir oppvarmet ved 240-250°C i 8 timer ved atmosfærisk trykk og 12 timer ved et trykk på 30 mm. Hg helt til syretallet til reaksjonsblandingen er redusert til omtrent 28. Resten er ønsket sur ester.

Eksempel D-4

En blanding av 926 gram polyisobuten-substituert ravsyreanhydrid med et syretall på 121, 1023 gram mineralolje og 124 gram (2 mol per mol anhydrid) etylenglykol blir oppvarmet ved 50-170°C mens hydrogenklorid blir boblet gjennom reaksjonsblandingen i 1,5 timer. Blandingen blir deretter oppvarmet til 250°C/30 mm og resten blir rensset ved vasking med vandig natriumhydroksyd etterfulgt av vasking med vann, deretter tørket og filtrert. Filtratet er en 50% oljeoppløsning av den ønskede esteren.

Eksempel D-5

En blanding av 438 gram polyisobuten-substituert ravsyreanhydrid fremstilt som beskrevet i eksempel D-1 og 333 gram av en kommersiell polybutylenglykol med en molekylvekt på

1000 blir oppvarmet i 10 timer ved 150-160°C. Resten er den ønskede esteren.

Eksempel D-6

5 En blanding av 645 gram av et vesentlig hydrokarbon-substituert ravsyreanhydrid fremstilt som beskrevet i eksempel D-1 og 44 gram tetrametylenglykol blir oppvarmet ved 100-130°C i 2 timer. Til denne blandingen blir 51 gram eddikanhydrid (forestringskatalysator) tilsatt og den resulterende blandingen blir oppvarmet under tilbakeløp ved 130-160°C i 2,5 timer. Deretter blir de flyktige komponentene til blandingen destillert ved oppvarming av blandingen til 196-270°C/30 mm og deretter ved 240°C/0,15 mm i 10 timer. Resten er den ønskede sure esteren.

15

Eksempel D-7

En blanding av 456 gram polyisobutensubstituert ravsyreanhydrid fremstilt som beskrevet i eksempel D-1 og 350 gram (0,35 mol) monofenyleter av en polyetylenglykol med en molekylvekt på 1000 blir oppvarmet ved 150-155°C i 2 timer. Produktet er den ønskede esteren.

20

Eksempel E-8

En dioleylester blir fremstilt som følger: En blanding av 1 mol av en polyisobuten-substituert ravsyreanhydrid fremstilt som i eksempel D-1, 2 mol av en kommersiell oleylalkohol, 305 gram xylen og 5 gram p-toluensulfonsyre (forestringskatalysator) blir oppvarmet ved 150-173°C i 4 timer idet 18 gram vann blir samlet som destillat. Resten blir vasket med vann og det organiske laget tørket og filtrert. Filtratet blir oppvarmet til 175°C/20 mm og resten er den ønskede esteren.

30

Eksempel D-9

En eteralkohol blir fremstilt ved omsetting av 9 mol etylenoksyd med 0,9 mol polyisobutensubstituert fenol hvori polyisobutensubstituenten har en antallsmidlere molekylvekt på 1000. En vesentlig hydrokarbon-substituert ravsyreester av

35

denne eteralkoholen blir fremstilt ved oppvarming av xylen-oppløsning av en ekvimolar blanding av de to reaktantene i nærvær av en katalytisk mengde p-toluensulfonsyre ved 157°C.

Eksempel D-10

Et vesentlig hydrokarbon-substituert ravsyreanhydrid blir fremstilt som beskrevet i eksempel D-1 med unntagelse av en polymer av 90 vekt-% isobuten og 10 vekt-% piperylen med en antallsmidlere molekylvekt på 66000 blir anvendt istedenfor polyisobuten. Anhydridet har et syretall på omtrent 22. En ester blir fremstilt ved oppvarming av en toluenoppløsning av en ekvimolar blanding av ovenfor nevnte anhydrid og en kommersiell alkanol bestående vesentlig av C₁₂₋₁₄ alkoholer ved tilbakeløpstemperatur i 7 timer mens vann blir fjernet ved azeotropisk destillasjon. Resten blir oppvarmet ved 150°C/3 mm for å fjerne flyktige komponenter og fortynnet med mineralolje. En 50% oljeoppløsning av esteren blir tilveiebragt.

Eksempel D-11

En blanding av 3225 deler (5,0 ekvivalenter) polyisobuten-substituert ravsyreacyleringsmiddel fremstilt i eksempel 2, 289 deler (8,5 ekvivalenter pentaerytritol og 5204 deler mineralolje blir oppvarmet ved 224-235°C i 5,5 timer. Reaksjonsblandingen blir filtrert ved 130°C for å gi en oljeoppløsning av det ønskede produktet.

De karboksyliske esterderivatene som er beskrevet ovenfor og som er et resultat fra omsetting av et acyleringsmiddel med minst en hydroksoy-inneholdende forbindelse såsom en alkohol eller en fenol med formel X kan bli ytterligere omsatt med minst et amin, og spesielt minst et polyamin på en måte tidligere beskrevet for omsetting av acyleringsmiddelet med aminet for fremstilling av komponent (B). Hvilke som helst av aminoforbindelsene beskrevet ovenfor som kan bli anvendt som amin. I en utførelsesform er en mengde av amin som blir omsatt med esteren en mengde slik at det minst er 0,01

ekvivalent av aminet for hver ekvivalent acyleringsmiddel som opprinnelig blir anvendt i reaksjonen med alkoholen. Når acyleringsmiddelet er blitt omsatt med alkoholen i en mengde slik at det er minst en ekvivalent av alkohol for hver
5 ekvivalent acyleringsmiddel er denne lille mengden amin tilstrekkelig for å reagere med mindre mengder ikke-forestrede karboksylgrupper som kan være tilstede. I en foretrukket utførelsesform blir aminmodifiserte karboksylsyreestere anvendt som komponent (D) fremstilt ved omsetting av 1,0 til
10 2,0 ekvivalenter, fortrinnsvis 1,0 til 1,8 ekvivalenter hydroksyforbindelser og opp til 0,3 ekvivalent, fortrinnsvis 0,002 til 0,25 ekvivalent polyamin per ekvivalent acyleringsmiddel.

15 I en annen utførelsesform kan karboksylsyreacyleringsmiddel bli samtidig omsatt med både alkoholen og aminet. Det er generelt minst 0,01 ekvivalent av alkoholen og minst 0,01 ekvivalent av aminet til tross for at den totale mengden ekvivalenter av kombinasjonen bør minst være 0,5 ekvivalent
20 per ekvivalent acyleringsmiddel. Disse karboksyliske esterderivatsammensetningene som er nyttige som komponent (D) er kjent innenfor fagområdet og fremstilling av et antall av disse derivatene er for eksempel beskrevet i US-patentene 3,957,854 og 4,234,435 som er inkorporert heri som referanse.
25 De følgende spesifikke eksemplene illustrerer fremstilling av estrene hvori både alkoholer og aminer blir omsatt med acyleringsmiddelet.

Eksempel D-12

30 En blanding av 334 deler (0,52 ekvivalent) av polyisobuten-substituert succinisk acyleringsmiddel fremstilt i eksempel D-2, 548 deler mineralolje, 30 deler (0,88 ekvivalent) pentaerytritol og 8,6 deler (0,0057 ekvivalent) Polyglykol 112-2 demuleringsmiddel fra Dow Chemical Company blir
35 oppvarmet ved 150°C i 2,5 timer. Reaksjonsblandingen blir oppvarmet til 210°C i 5 timer og holdt ved 210°C i 3,2 timer. Reaksjonsblandingen blir avkjølt til 190°C og 8,5 deler (0,2

ekvivalent) av en kommersiell blanding etylenpolyaminer med et gjennomsnitt på 3 til 10 nitrogenatomer per molekyl blir tilsatt. Reaksjonsblandingen blir splittet ved oppvarming ved 205°C med nitrogenstrøm i 3 timer og deretter filtrert for å gi filtratet som en oljeoppløsning av det ønskede produktet.

Eksempel D-13

En blanding blir fremstilt ved tilsetting av 14 deler aminopropyldietanolamin til 867 deler av oljeoppløsningen av produktet i eksempel D-11 ved 190-200°C. Reaksjonsblandingen blir holdt ved 195°C i 2,25 timer og deretter avkjølt til 120°C og filtrert. Filtratet er en oljeoppløsning av det ønskede produktet.

Eksempel D-14

En blanding blir fremstilt ved tilsetting av 7,5 deler piperazin til 867 deler oljeoppløsning av produktet fremstilt i eksempel D-11 ved 190°C. Reaksjonsblandingen blir oppvarmet ved 190-205°C i 2 timer og deretter avkjølt til 130°C og filtrert. Filtratet er en oljeoppløsning av det ønskede produktet.

Eksempel D-15

En blanding av 322 deler (0,5 ekvivalent) av polyisobuten-substituert succinisk acyleringsmiddel fremstilt i eksempel D-2, 68 deler (2,0 ekvivalenter) pentaerytritol og 508 deler mineralolje blir oppvarmet ved 204-227°C i 5 timer. Reaksjonsblandingen blir avkjølt til 162°C og 5,3 deler (0,13 ekvivalent) av en kommersiell etylenpolyaminblanding med et gjennomsnitt på 3 til 10 nitrogenatomer per molekyl blir tilsatt. Reaksjonsblandingen blir oppvarmet ved 162-163°C i 1 time og deretter avkjølt til 130°C og filtrert. Filtratet er en oljeoppløsning av det ønskede produktet.

Eksempel D-16

Fremgangsmåten i eksempel D-15 blir gjentatt med unntagelse av 5,3 deler (0,13 ekvivalent) etylenpolyamin blir erstattet

med 21 deler (0,175 ekvivalent) tris(hydroksymetyl)amino-
metan.

Eksempel D-17

5 En blanding av 1480 deler polyisobutensubstituert succinisk
acyleringsmiddel fremstilt i eksempel D-6, 115 deler (0,53
ekvivalent) av en kommersiell blanding C₁₂₋₁₈ rettkjedete
primæralkoholer, 87 deler (0,593 ekvivalent) av en kommer-
siell blanding C₈₋₁₀ rettkjedete primæralkoholer, 1098 deler
10 mineralolje og 400 deler toluen blir oppvarmet til 120°C. Ved
120°C blir 1,5 deler svovelsyre tilsatt og reaksjonsbland-
ingen blir oppvarmet til 160°C og holdt i 3 timer. Til
reaksjonsblandingen blir deretter 158 deler (2,0 ekvivalent)
n-butanol og 1,5 deler svovelsyre tilsatt. Reaksjonsbland-
15 ingen blir oppvarmet ved 160°C i 15 timer og 12,6 deler
(0,088 ekvivalent) aminopropylmorfolin blir tilsatt. Reak-
sjonsblandingen blir holdt ved 160°C i ytterligere 6 timer og
splittet ved 150°C under vakuum og filtrert til en oljeopp-
løsning av det ønskede produktet.

20

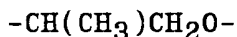
Eksempel D-18

En blanding av 1869 deler av et polyisobutenyl-substituert
succinisk anhydrid med en ekvivalentvekt på omtrent 540
25 (fremstilt ved omsetting av klorert polyisobuten kjennetegnet
ved en antallsmidlere molekylvekt på 1000 og et klorinnhold
på 4,3%), en ekvimolar mengde maleinsyreanhydrid og 67 deler
fortynningsolje blir oppvarmet til 90°C med blåsing av
nitrogengass gjennom massen. Deretter blir en blanding av 132
30 deler av en polyetylenpolyaminblanding med en gjennomsnittlig
sammensetning korresponderende med tetraetylenpentaminet og
kjennetegnet ved et nitrogeninnhold på omtrent 36,9% og en
ekvivalentvekt på omtrent 38 og 33 deler av et triol-
demulgeringsmiddel blir tilsatt til den på forhånd opp-
35 varmede oljen og acyleringsmiddelet over en periode på
omtrent 0,5 timer. Triol-avemulgeringsmiddelet har en
antallsmidlere molekylvekt på omtrent 4800 og blir fremstilt

ved omsetting av propylenoksyd med glycerol og deretter omsetting av det produktet med etylenoksyd for å danne et produkt hvor $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ gruppene utgjør omtrent 18 vekt-% av avemulgeringsmiddelets gjennomsnittlige molekylvekt. En eksoterm reaksjon foregår og dette forårsaker at temperaturen blir øket til omtrent 120°C . Deretter blir blandingen oppvarmet til 170°C og opprettholdt ved den temperaturen i omtrent 4,5 timer. Ytterligere olje (666 deler) blir tilsatt og produktet filtrert. Filtratet er en oljeoppløsning av den ønskede ester-inneholdende sammensetningen.

Eksempel D-19

(a) En blanding omfattende 1885 deler (3,64 ekvivalenter) acyleringsmiddel beskrevet i eksempel D-18, 248 deler (7,28 ekvivalenter) pentaerytritol og 64 deler (0,03 ekvivalent) av et polyoksyalkylendiol-demulgeringsmiddel med en antallsmidlere molekylvekt på omtrent 3800 og bestående hovedsakelig av en hydrofob base av



enheter med hydrofile terminale deler av $-\text{CH}_2\text{C}-\text{H}_2\text{O}-$ enheter, idet sistnevnte omfatter omtrent 10 vekt-% av emuleringsmiddelet blir oppvarmet fra romtemperatur til 200°C over en periode på en time med blåsing av nitrogengass gjennom massen. Massen blir deretter opprettholdt ved en temperatur på $200-210^\circ\text{C}$ i en ytterligere periode på omtrent 8 timer med fortsatt nitrogenblåsing.

(b) Til den esterinneholdende sammensetningen fremstilt ifølge (a) ovenfor blir det i løpet av en periode på 0,3 time (ved opprettholdelse av en temperatur på $200-210^\circ\text{C}$ og nitrogenblåsing) 39 deler (0,95 ekvivalent) av en polyetylen-polyaminblanding med en ekvivalentvekt på omtrent 41,2. Den resulterende massen blir deretter opprettholdt ved en temperatur på $206-210^\circ\text{C}$ i 2 timer idet nitrogenblåsing fortsettes. Deretter blir 1800 deler lav viskositet-mineral-

olje tilsatt som et fortynningsmiddel og den resulterende massen blir filtrert ved en temperatur på omtrent 110-130°C. Filtratet er en 45% oljeoppløsning av den ønskede ester-inneholdende sammensetningen.

5

Eksempel D-20

(a) En esterinneholdende sammensetning blir fremstilt ved oppvarming av en blanding av 3215 deler (6,2 ekvivalenter) av et polyisobutenyl-substituert ravsyreanhydrid som beskrevet i eksempel D-18, 422 deler (12,4 ekvivalenter) pentaerytritol, 55 deler (0,029 ekvivalent) av polyoksyalkylendiolet beskrevet i eksempel D-19 og 55 deler (.034 ekvivalent) av et triol- demulgeringsmiddel med en antallsmidlere molekyllvekt på omtrent 4800 fremstilt ved først omsetting av propylenoksyd med glycerol og deretter omsetting av det produktet med etylenoksyd for å fremstille et produkt hvor $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ gruppene utgjør 18 vekt-% av demulgeringsmiddelets gjennomsnittlige molekyllvekt til en temperatur på omtrent 200-210°C med nitrogenblåsing i omtrent 6 timer. Den resulterende reaksjonsblanding er en ester-inneholdende sammensetning.

10
15
20

(b) Deretter blir 67 deler (1,63 ekvivalenter) av en polyetylenpolyaminblanding med en ekvivalentvekt på omtrent 41,2 tilsatt til sammensetningen fremstilt ifølge (a) i løpet av en periode på 0,6 time mens en temperatur på 200-210°C opprettholdes med nitrogenblåsing. Den resulterende massen blir deretter oppvarmet i ytterligere to timer ved en temperatur på 207-215°C, med fortsatt nitrogenblåsing og deretter blir 2950 deler lavviskositetmineralfortynningsmiddelolje tilsatt til reaksjonsmassen. Ved filtrering blir det tilveiebragt en 45% oljeoppløsning av en ester- og amin-inneholdende sammensetning.

25
30

Eksempel D-21

(a) En blanding omfattende 3204 deler (6,18 ekvivalenter) av acyleringsmiddelet i eksempel D-18 ovenfor, 422 deler (12,41

ekvivalenter) pentaerytritol, 109 deler (0,068 ekvivalent) av triolforbindelsen i eksempel D-20 (a) blir oppvarmet til 200°C i løpet av en periode på 1,5 timer med nitrogenblåsing og deretter opprettholdt mellom 200-212°C i 2,75 timer med
5 fortsatt nitrogenblåsing.

(b) Deretter blir 67 deler (1,61 ekvivalenter) av en polyetylenpolaminblanding med en ekvivalentvekt på omtrent 41,2 satt til den esterinneholdende sammensetningen fremstilt
10 ifølge (a) ovenfor. Denne massen blir opprettholdt ved en temperatur på 210-215°C i omtrent en time. En lav viskositet mineralfortynningsolje (3070 deler) blir satt til massen og dette materialet blir filtrert ved en temperatur på omtrent 120°C. Filtratet er en 45% oljeoppløsning av en amin-
15 modifisert karboksylisk ester.

Eksempel D-22

En blanding av 1000 deler polyisobuten med et antallsmidlere molekylvekt på omtrent 1000 og 108 deler (1,1 mol) maleinsyreanhydrid blir oppvarmet til omtrent 190°C og 100 deler
20 (1,43 mol) klor blir tilsatt under overflaten i løpet av en periode på omtrent 4 timer mens temperaturen blir opprettholdt ved 185-190°C. Blandingen blir deretter blåst med nitrogen ved denne temperaturen i flere timer, og resten
25 er det ønskede polyisobuten-substituerte succiniske acyleringsmiddelet.

En oppløsning av 1000 deler av det ovenfor-fremstilte acyleringsmiddelet i 857 deler mineralolje blir oppvarmet til
30 omtrent 150°C med omrøring, og 109 deler (3,2 ekvivalenter) pentaerytritol blir tilsatt med omrøring. Blandingen blir blåst med nitrogen og oppvarmet til omtrent 200°C i løpet av en periode på omtrent 14 timer for å danne en oljeoppløsning av det ønskede karboksyliske estermellomproduktet. 19,25
35 deler (.46 ekvivalent) av en kommersiell blanding av etylenpolyaminer med et gjennomsnitt på 3 til 10 nitrogenatomer per molekyl blir satt til mellomproduktet.

Reaksjonsblandingen blir splittet ved oppvarming ved 205°C med nitrogenblåsing i 3 timer og filtrert. Filtratet er en oljeoppløsning (45% olje) av den ønskede aminmodifiserte karboksyliske esteren som inneholder 0,35% nitrogen.

5

Eksempel D-23

En blanding av 1000 deler (0,495 mol) polyisobuten med en antallsmidlere molekylvekt på 2020 og en vektmidlere molekylvekt på 6049 og 115 deler (1,17 mol) maleinsyreanhydrid blir oppvarmet til 184°C i løpet av 6 timer hvorpå 85 deler (1,2 mol klor) blir satt til under overflaten. Ytterligere 59 deler (0,83 mol) klor blir tilsatt i løpet av 4 timer ved 184-189°C. Blandingen blir blåst med nitrogen ved 186-190°C i 26 timer. Resten er et polyisobuten-substituert ravsyreanhydrid med et totalt syretall på 95,3.

15

En oppløsning av 409 deler (0,66 ekvivalent) substituert ravsyreanhydrid i 191 deler mineralolje blir oppvarmet til 150°C og 42,5 deler (1,19 ekvivalent) pentaerytritol blir tilsatt i løpet av 10 minutter med omrøring ved 145-150°C. Blandingen blir blåst med nitrogen og oppvarmet til 205-210°C i løpet av omtrent 14 timer og dette fører til en oljeoppløsning av det ønskede polyestermellomproduktet.

20

4,74 deler (0,138 ekvivalent) dietylentriamin blir tilsatt i løpet av en halv time ved 160°C med omrøring til 988 deler polyestermellomprodukt (inneholdende 0,69 ekvivalent substituert succinisk acyleringsmiddel og 1,24 ekvivalenter pentaerytritol). Omrøring blir fortsatt ved 160°C i en time, og 289 deler mineralolje blir tilsatt. Blandingen blir oppvarmet i 16 timer ved 135°C og filtrert ved samme temperatur ved anvendelse av et filtreringshjelpemiddelmateriale. Filtratet er en 35% oppløsning i mineralolje av den ønskede aminmodifiserte polyesteren. Det har et nitrogeninnhold på 0,16% og et residualsytetall på 2,0.

30

35

Eksempel D-24

Ifølge fremgangsmåten i eksempel D-23 blir 988 deler polyester mellomproduktet i dette eksempelet omsatt med 5 deler (0,138 ekvivalent) trietylentetramin. Produktet blir for-
5 tynnet med 290 deler mineralolje for å gi en 35% oppløsning av den ønskede amin-modifiserte polyesteren. Den inneholder 0,15% nitrogen og et residualsytall på 2,7.

Eksempel D-25

10 42,5 deler (1,19 ekvivalenter) pentaerytritol blir tilsatt i løpet av 5 minutter ved 150°C til en oppløsning i 208 deler mineralolje av 448 deler (0,7 ekvivalent) polyisobutensubstituert ravsyreanhydrid som i eksempel D-23, men med et totalt syretall på 92. Blandingen blir oppvarmet til 205°C i løpet
15 av 10 timer og blåst med nitrogen i 6 timer ved 205-210°C. Den blir deretter fortynnet med 384 deler mineralolje og avkjølt til 165°C og 5,89 deler (0,14 ekvivalent) av en kommersiell etylenpolyaminblanding inneholdende gjennomsnittlig 3-7 nitrogenatomer per molekyl blir tilsatt i løpet av 30
20 minutter ved 155-160°C. Nitrogenblåsing blir fortsatt i en time hvorpå blandingen blir fortynnet med ytterligere 304 deler olje. Blandingen blir fortsatt ved 130-135°C i 15 timer hvorpå blandingen blir avkjølt og filtrert ved anvendelse av et filtreringshjelpemiddelmateriale. Filtratet er en 35%
25 oppløsning i mineralolje av den ønskede amin-modifiserte polyesteren. Den inneholder 0,147% nitrogen og har et residualsytall på 2,07.

Eksempel D-26

30 En oppløsning av 417 deler (0,7 ekvivalent) av polyisobutensubstituert ravsyreanhydrid i eksempel D-23 i 194 deler mineralolje blir oppvarmet til 153°C og 42,8 deler (1,26 ekvivalenter) pentaerytritol blir tilsatt. Blandingen blir oppvarmet ved 153-288°C i omtrent 6 timer. Den blir deretter
35 avkjølt til 170°C og fortynnet med 375 deler mineralolje. Den blir videre avkjølt til 156-158°C og 5,9 deler (0,14 ekvivalent) av etylenpolyaminblandingen i eksempel D-25 blir tilsatt

i løpet av en halv time. Blandingen blir omrørt ved 158-160°C i en time og fortynnet med ytterligere 295 deler mineralolje. Den blir blåst med nitrogen ved 135°C i 16 timer og filtrert ved 135°C ved anvendelse av et filtreringshjelpemiddelmateriale. Filtratet er den ønskede 35% oppløsningen i mineralolje av aminmodifisert polyester. Den inneholder 0,16% nitrogen og har et totalt syretall på 2,0.

Eksempel D-27

Ifølge vesentlig den samme fremgangsmåten som i eksempel D-26 blir et produkt fremstilt fra 421 deler (0,7 ekvivalent) av et polyisobutensubstituert ravsyreanhydrid med totalt syretall på 93,2, 43 deler (1,26 ekvivalenter) pentaerytritol og 7,6 deler (0,18 ekvivalent) av en kommersiell etylenpolyaminblanding. Den opprinnelige oljetilsetningen utgjør 196 deler og påfølgende tilsetninger er på 372 og 296 deler. Produktet (en 35% oppløsning i mineralolje) inneholder 0,2% nitrogen og har et residualsytetall på 2,0.

Mengden av ovenfor nevnte karboksyliske estere og aminmodifiserte i omfattet i smøreoljer ifølge denne oppfinnelsen kan variere fra 0 til 10 vekt-%, spesielt fra 0,1 til 5 vekt-% basert på vekten til den totale oljen.

(E) Nøytrale og basiske jordalkalimetallsalter:

Smøreoljen ifølge foreliggende oppfinnelse inneholder også minst et nøytralt eller basisk jordalkalimetallsalt av minst en sur organisk forbindelse. Slike saltforbindelser blir generelt referert til som aske-inneholdende detergenter. Den sure organiske forbindelsen kan være minst en svovelsyre, karboksylsyre, fosforsyre eller fenol eller blandinger derav.

Kalsium, magnesium, barium og strontium er foretrukne jordalkalimetaller. Salter inneholdende en blanding av ioner av to eller flere av disse jordalkalimetallene kan bli anvendt.

Saltene som er nyttige som komponent (E) kan være nøytrale eller basiske. De nøytrale saltene inneholder en mengde jordalkalimetall som er akkurat nødvendig for å nøytralisere de sure gruppene tilstede i saltanionet og de basiske saltene inneholder et overskudd av det jordalkalimetallkationet. Generelt er de basiske eller overbasede saltene foretrukket. De basiske eller overbasede saltene vil ha metallforhold på opp til 40 og spesielt fra 2 til 30 eller 40.

En vanlig anvendt fremgangsmåte for fremstilling av de basiske (eller overbasede) saltene omfatter oppvarming av en mineraloljeoppløsning av syren med et støkiometrisk overskudd av et metallnøytraliserende middel, f.eks. et metalloksyd, hydroksyd, karbonat, bikarbonatsulfid osv., ved temperaturer over 50°C. I tillegg kan forskjellige fremmere bli anvendt i nøytraliseringsfremgangsmåten for å være behjelpelig med inkorporering av det store overskuddet av metall. Disse fremmerene omfatter slike forbindelser som de fenoliske forbindelsene, f.eks. fenol, naftol, alkylfenol, tiofenol, svovelforbundet alkylfenol og forskjellige kondensasjonsprodukter av formaldehyd med en fenolisk forbindelses; alkoholer såsom metanol, 2-propanol, oktylalkohol, cellosolve karbitol, etylen, glykol, stearylalkohol og cykloheksylalkohol; aminer såsom anilin, fenylendiamin, fenotiazin, fenyl-beta-naftylamin, og dodecylamin osv. En spesielt effektiv fremgangsmåte for fremstilling av basiske salter omfatter blanding av syren med et overskudd av basisk alkalisk jordmetall i nærvær av den fenoliske fremmeren og en liten mengde vann og karbonering av blandingen ved en forhøyet temperaturer, f.eks. 60°C til 200°C.

Som nevnt ovenfor kan den sure organiske forbindelsen som saltet av komponent (E) er avledet fra være minst en svovelsyre, karboksylsyre, fosforsyre eller fenol eller blandinger derav. Svovelsyrene kan være sulfonsyrer, tiosulfonsyrer,

sulfin syrer, sulfen syrer, partiell estersvovelsyrer, svovelholdige syrer og tiosvovelsyrer.

Sulfonsyrene som er nyttige for fremstilling av komponent (E) omfatter de som er representert ved formlene



og



I disse formlene er R' et alifatisk eller alifatisk-substituert cykloalifatisk hydrokarbon eller essensielt hydrokarbongruppe fri for acetylenisk umetting og inneholdende opp til 60 karbonatomer. Når R' er alifatisk inneholder det vanligvis minst 15 karbonatomer; når det er en alifatisk-substituert cykloalifatisk gruppe inneholder de alifatiske substituentene vanligvis totalt minst 12 karbonatomer. Eksempler på R' er alkyl, alkenyl og alkoksyalkylrester, og alifatisk-substituerte cykloalifatiske grupper hvori de alifatiske substituentene er alkyl, alkenyl, alkoksy, alkoksyalkyl, karboksyalkyl og lignende. Generelt er den cykloalifatiske kjernen er vanligvis avledet fra et cykloalkan eller et cykloalken såsom cyklopentan, cykloheksan, cykloheksen eller cyklopenten. Spesifikke eksempler på R' er cetylcykloheksyl, laurylcykloheksyl, cetyloksyetyl, okta-

decenyl og grupper avledet fra petroleum, mettet og umettet parafinvoks og olefinpolymerer omfattende polymeriserte monoolefiner og diolefiner inneholdende 2-8 karbonatomer per olefinisk monomerenhet. R' kan også inneholde andre substituenten såsom fenyl, cykloalkyl, hydroksy, merkpto, halogen, nitro, amino, nitroso, laverealkoksy, laverealkylmerkpto, karboksy, karbalkoksy, okso eller tio eller avbrytende grupper såsom -NH-, -O- eller -S-, såfremt den essensielle hydrokarbonkarakteren derav ikke blir ødelagt.

R i formel IX er vanligvis et hydrokarbon eller essensielt hydrokarbongruppe fri for acetylenisk umetting og innehold-

ende fra 4 til 60 alifatiske karbonatomer, fortrinnsvis en alifatisk hydrokarbongruppe såsom alkyl eller alkenyl. Den kan derimot også inneholde substituenten eller avbrytende grupper såsom de som er beskrevet ovenfor forutsatt at den
5 essensielle hydrokarbonkarakteren derav blir opprettholdt. Generelt utgjør ingen av de ikke-karbonatomene tilstede i R' eller R for mer enn 10% av totalvekten derav.

T er en cyklisk kjerne som kan være avledet fra et aromatisk
10 hydrokarbon såsom benzen, naftalen, antracen eller bifenyl, eller fra en heterocyklisk forbindelse såsom pyridin, indol eller isoindol. T er opprinnelig en aromatisk hydrokarbonkjerne, spesielt en benzen eller naftalenkjerne.

15 Indeks x er minst 1 og er vanligvis 1-3. Indeksene r og y har en gjennomsnittlig verdi på 1-2 per molekyl og er generelt også 1.

Sulfonsyrene er vanligvis petroleumsulfonsyrer eller syntetisk fremstilte alkarylsulfonsyrer. Blant petroleumsulfonsyrene utgjør de mest nyttige produktene de som blir fremstilt ved sulfonering av egnede petroleumsfraksjoner med påfølgende fjerning av sur slam og rensing. Syntetiske alkarylsulfonsyrer blir vanligvis fremstilt fra alkylerte
20 benzener såsom Friedel-Craft-reaksjonsproduktene til benzen og polymerer såsom tetrapropylen. Følgende angir spesifikke eksempler på sulfonsyrer nyttige til fremstilling av saltene (E) er angitt nedenfor. Det er å bemerke at slike eksempler også skal illustrere saltene til slike sulfonsyrer som er
25 nyttige som komponent (E). Med andre ord, for hver angitte sulfonsyre skal de korresponderende basiske alkalimetallsaltene derav også være illustrerte. (Det samme gjelder for listene til karboksylsyrematerialene angitt nedenfor.) Slike sulfonsyrer omfatter mahognisulfonsyre, lys smøreoljesulfonsyrer, vaselinsulfonsyrer, mono- og polyvoks-substituerte
30 naftalensulfonsyrer, cetylklorbenzensulfonsyrer, cetylphenol-sulfonsyrer, cetylphenoldisulfidsulfonsyrer, cetoksykapryl-

benzensulfonsyrer, dicetyltiantrensulfonsyrer, dilaurylbeta-naftolsulfonsyrer, dikaprylnitronaftalensulfonsyrer, mettede parafinvokssulfonsyrer, umettede parafinvokssulfonsyrer, hydroksey-substituerte parafinvokssulfonsyrer, tetraiso-
5 butylensulfonsyrer, tetra-amylensulfonsyrer, klor-substituerte parafinvokssulfonsyrer, nitroso-substituerte parafinvokssulfonsyrer, petroleumnaftensulfonsyrer, cetylcyklopentylsulfonsyrer, laurylcykloheksylsulfonsyrer, mono- og polyvoks-substituerte cykloheksylsulfonsyrer, dodecylbenzen-
10 sulfonsyrer, "dimeralkylat"-sulfonsyre og lignende.

Alkyl-substituerte benzensulfonsyrer hvori alkylgruppen inneholder minst 8 karbonatomer omfatter dodecylbenzen "rester" sulfonsyrer er spesielt nyttige. De sistnevnte er
15 syrer avledet fra benzen som er blitt alkylert med propylen-tetramerer eller isobutentrimerer for å innføre 1, 2, 3 eller flere forgrenet-kjede C₁₂-substituenter på benzenringen. Dodecylbenzenrester, hovedsakelig blandinger av mono- og didodecylbenzer er tilgjengelige som biprodukter fra fremstilling
20 av rengjøringsmidler for husholdning. Lignende produkt tilveiebragt fra alkyleringsrestene dannet i løpet av fremstillingen av lineære alkylsulfonater (LAS) er også nyttige for fremstilling av sulfonatene anvendt i denne oppfinnelsen.

25 Fremstilling av sulfonater fra biproduktene til husholdnings-rengjøringsmidlene ved omsetting med f.eks. SO₃, er velkjent innenfor fagområdet. Se for eksempel artikkelen "sulfonater" i Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", Second
30 Editon, Vol. 19, s. 291 et seq. published by John Wiley & Sons, N.Y. (1969).

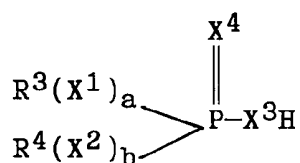
Andre beskrivelser av basiske sulfonatsalter som kan bli inkorporert i smøreoljesammensetningen ifølge denne oppfinn-
35 elsen er komponent (E) og teknikker for fremstilling av disse finnes i følgende US patenter: 2,174,110; 2,202,781; 2,239,974; 2,319,121; 2,337,552; 3,488,284; 3,595,790; og

3,798,012. Disse er herved inkorporert som referanse på grunn av beskrivelsene.

Egnede karboksylsyrer som kan bli anvendt for å fremstille nyttige alkalimetallsalter (E) omfatter alifatiske, cykloalifatiske og aromatiske mono- og polybasiske karboksylsyrer fri for acetylenisk umetting, omfatter nafteniske syrer, alkyl- eller alkenyl-substituerte cyklopentanoiske syrer, alkyl- eller alkenyl-substituerte cykloheksanoiske syrer og alkyl- eller alkenyl-substituerte aromatiske karboksylsyrer. De alifatiske syrene inneholder generelt fra 8 til 50 og fortrinnsvis fra 12 til 25 karbonatomer. De cykloalifatiske og alifatiske karboksylsyrene er foretrukket og de kan være mettede eller umettede. Spesifikke eksempler omfatter 2-etylheksansyre, linolensyre, propylentetramer-substituert maleinsyre, behensyre, isostearinsyre, pelargonsyre, kapronsyre, palimitoliensyre, linolinsyre, laurinsyre, oleinsyre, ricinoleinsyre, undecyklinsyre, dioktylcyklopentantkarboksylsyre, myristinsyre, dilauryldekahydro-naftalen-karboksylsyre, stearyl-oktahydroindenkarboksylsyre, palmitinsyre, alkyl- og alkenylravsyre, syrer dannet ved oksydering av vaselin eller av hydrokarbonvoks og kommersielt tilgjengelige blandinger av to eller flere karboksylsyrer såsom lange oljesyrer, kollofoniumsyrer og lignende.

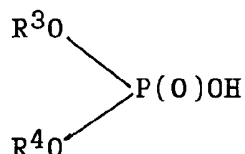
Ekvivalentvekten til den sure organiske forbindelsen er molekylvekten til denne delt på antallet sure grupper (dvs. sulfonsyre eller karboksygrupper) tilstede per molekyl.

De pentavalente fosforsyrene nyttige for fremstilling av komponent (E) kan bli representert ved formelen



hvor i hver av R^3 og R^4 er hydrogen eller et hydrokarbon eller
essensielt hydrokarbongruppe med fortrinnsvis fra 4 til 25
karbonatomer, minst en av R^3 og R^4 er hydrokarbon eller
essensielt hydrokarbon; hver av X^1 , X^2 , X^3 og X^4 er oksygen
5 eller svovel; og hver av a og b er 0 eller 1. Fosforsyren kan
være en organofosfor-, fosfon- eller fosfinsyre, eller en
tioanalog av hvilke som helst av disse.

Fosforsyrene kan være slike med formel



15 hvor i R^3 er en fenylgruppe eller (fortrinnsvis) en alkyl-
gruppe med opp til 18 karbonatomer, og R^4 er hydrogen eller
en lignende fenyl eller alkylgruppe. Blandinger av slike
fosforsyrer er ofte foretrukket på grunn av lett fremstil-
ling.

20 Komponent (E) kan også bli fremstilt fra fenoler; dvs.
forbindelser inneholdende en hydroksygruppe bundet direkte
til en aromatisk ring. Betegnelsen "fenol" som anvendt heri
omfatter forbindelser med mer enn en hydroksygruppe bundet
25 til en aromatisk ring, såsom katekol, resorcinol og hydro-
quinon. den omfatter også alkylfenoler såsom kresoler og
etylefenoler og alkenylfenoler. Fenoler inneholdende minst en
alkylsubstituent inneholdende 3-100 og spesielt 6-50
karbonatomer, såsom heptylphenol, oktylphenol, dodecylphenol,
30 tetrapropen-alkylert fenol, oktadecylphenol og polybytenyl-
fenoler er foretrukket. Fenoler inneholdende mere enn en
alkylsubstituent kan også bli anvendt, men monoalkylfenoler
er foretrukket på grunn av tilgjengeligheten av disse og lett
produksjon.

35 Kondensasjonsprodukter av ovenfor beskrevne fenoler med minst
et lavere aldehyd eller keton er også nyttig idet betegnelsen

"lavere" angir aldehyder og ketoner inneholdende ikke mer enn 7 karbonatomer. Egnede aldehyder omfatter formaldehyd, acetaldehyd, propionaldehyd, butyraldehyder, valeraldehyder og benzaldehyder. Også egnede er aldehyd-tilveiebringende reagenser såsom paraformaldehyd, trioksan, metylol, Methyl Formcel og paraldehyd. Formaldehyd og formaldehydtilveiebringende reagenser er spesielt foretrukket.

Ekvivalentvekten til den sure organiske forbindelsen er molekylvekten til denne delt på antallet sure grupper (dvs. sulfonsyre eller karboksygrupper) tilstede per molekyl.

I en utførelsesform er overbasete alkaliske jordsalter av organisk sure forbindelser foretrukket. Salter med metallforhold på minst 2 og generelt fra 2 til 40, fortrinnsvis opp til 20 er nyttige.

Mengde av komponent (E) i smøremidlene ifølge foreliggende oppfinnelse kan også varieres mye og nyttige mengder i en hvilken som helst smøreolje kan lett bestemmes av en fagmann. Komponent (E) virker som en hjelpe- eller tilleggsdetergent. Mengden av komponent (E) i et smøremiddel ifølge oppfinnelsen kan variere fra 0% til 5% eller mere.

Følgende eksempler illustrerer fremstilling av nøytrale og basiske alkaliske jordmetallsalter nyttige som komponent (E).

Eksempel E-1

En blanding av 906 deler av en oljeoppløsning av en alkylfenylsulfonsyre (med en antallsmidlere molekylvekt på 450, 564 deler mineralolje, 600 deler toluen, 98,7 deler magnesiumoksyd og 120 deler vann blir blåst med karbondioksyd ved en temperatur på 78-85°C i 7 timer i en hastighet på omtrent 0,08 m³ karbondioksyd per time. Reaksjonsblandingen blir konstant ristet i løpet av karboneringen. Etter karboneringen blir reaksjonsblandingen splittet til 165°C/20 tor og resten blir filtrert. Filtratet er en oljeoppløsning (34%

olje) av det ønskede overbasede magnesiumsulfonatet med et metallforhold på omtrent 3).

Eksempel E-2

5 Et polyisobutenylravsyreanhydrid blir fremstilt ved omsetting av en klorert poly(isobuten) (med et gjennomsnittlig klorinnhold på 4,3% og avledet fra en polyisobuten med en antallsmidlere molekylvekt på omtrent 1150) med maleinsyreanhydrid ved omtrent 200°C. Til en blanding av 1246 deler av
10 dette ravsyreanhydridet og 1000 deler toluen blir det ved 25°C tilsatt 76,6 deler bariumoksyd. Blandingen blir oppvarmet til 115°C og 125 deler vann blir dråpevis tilsatt i løpet av en periode på 1 time. Blandingen blir deretter tilbakestrømmet ved 150°C helt til alt bariumoksyd har
15 reagert. Splitting og filtrering tilveiebringer det ønskede produktet.

Eksempel E-3

Et basisk kalsiumsulfonat med et metallforhold på omtrent 15
20 blir fremstilt ved karbonering av en blanding av kalsiumhydroksyd, et nøytralt natriumpetroleumsulfonat, kalsiumklorid, metanol og en alkylfenol.

Eksempel E-4

25 En blanding av 323 deler mineralolje, 4,8 deler vann, 0,74 deler kalsiumklorid, 79 deler kalk og 128 deler metylalkohol blir fremstilt og varmet til en temperatur på omtrent 50°C. Til denne blandingen tilsettes 1000 deler av en alkylfenylsulfonsyre med en antallsmidlere molekylvekt på 500 med
30 blanding. Blandingen blir deretter blåst med karbondioksyd ved en temperatur på omtrent 50°C i en hastighet på omtrent 2,45 kg per time i omtrent 2,5 timer. Etter karbonering blir 102 ytterligere deler olje tilsatt og blandingen blir splittet for flyktige materialer ved en temperatur på
35 150-155°C ved 55 mm trykk. Resten blir filtrert og filtratet er den ønskede oljeoppløsningen av det overbasede kalsium-

sulfonatet med et kalsiuminnhold på omtrent 3,7% og et metallforhold på omtrent 1,7.

Eksempel E-5

5 En blanding av 490 deler (vektdele) av en mineralolje, 110 deler vann, 61 deler heptylphenol, 340 deler bariummahognysulfonat, og 227 deler bariumoksyd blir oppvramet ved 100°C i 0,5 time og deretter til 150°C. Karbondioksyd blir deretter boblet inn i blandingen helt til blandingen er vesentlig
10 nøytral. Blandingens blir filtrert og filtratet blir vist å ha et sulfataskeinnhold på 25%.

Eksempel E-6

Polyisobuten med en antallsmidlere molekylvekt på 50.000 blir
15 blandet med 10 vekt-% fosforpentasulfid ved 200°C i 6 timer. Det resulterende produktet blir hydrolysert ved behandling med damp ved 160°C for å fremstille et surt mellomprodukt. Det sure mellomproduktet blir deretter omdannet til et basisk salt ved blanding med to ganger dets volum mineralolje, 2 mol
20 bariumhydroksyd og 0,7 mol fenol og karbonering av blandingen ved 150°C for å danne et fluidprodukt.

Smøreoljen ifølge foreliggende oppfinnelse kan også inneholde og inneholder også fortrinnsvis minst et friksjonsmodifiserende middel for å tilveiebringe smøreoljen med riktige
25 friksjonstrekk. Forskjellige aminer, spesielt tertiære aminer er effektive friksjonsmodifiserende midler. Eksempler på tertiære aminfriksjonsmodifiserende midler omfatter N-fettalkyl-N,N-dietanolaminer, N-fettalkyl-N,N-dietoksyetanolaminer osv. Slike tertiære aminer kan bli fremstilt ved
30 omsetting av et fettalkylamin med et hensiktsmessig antall mol etylenoksyd. Tertiære aminer avledet fra naturlig forekommende forbindelser såsom kokosnøttolje og oleoamin er tilgjengelig fra Armour Chemical Company under varemerkebetegnelsen "Ethomeen". Spesielle eksempler er Ethomeen-C og
35 Ethomeen-O-seriene.

Svovelinneholdende forbindelser såsom svovelforbundete C₁₂₋₂₄ fettforbindelser, alkylsulfider og polysulfider hvori alkylgruppene inneholder fra 1 til 8 karbonatomer og svovelforbundede polyolefiner kan også virke som friksjonsmodifiserende i smøreoljen ifølge oppfinnelsen.

(F) Partiell fettsyreester av polyhydriske alkoholer:

I en utførelsesform er et foretrukket friksjonsmodifiserende middel som blir tilsatt til smøreoljen ifølge foreliggende oppfinnelse minst en partiell fettsyreester av en polyhydrisk alkohol og generelt opp til 1 vekt-% av partielle fettsyreestrene ser ut til å tilveiebringe de ønskede friksjonsmodifiserende trekkene. Hydroksyfettsyreestrene blir valgt fra hydroksyfettsyreestere av dihydriske eller polyhydriske alkoholer eller oljeoppløselige oksyalkylenerte derivater derav.

Betegnelsen "fettsyre" som anvendt i beskrivelsen og kravene vedrører syrer som kan bli tilveiebragt ved hydrolyse av et naturlig forekommende vegetabilsk eller animalsk fett eller olje. Disse syrene inneholder vanligvis fra 8 til 22 karbonatomer og omfatter for eksempel kaprylsyre, kaprotsyre, palmitinsyre, stearinsyre, oleinsyre, linolsyre osv. Syrer inneholdende fra 10 til 22 karbonatomer er generelt foretrukket og i noen utførelsesformer er de syrene som inneholder fra 16 til 18 karbonatomer spesielt foretrukket.

Polyhydriske alkoholer kan bli anvendt for fremstilling av de partielle fettsyrene inneholdende fra 2 til 8 eller 10 hydroksylgrupper, generelt fra 2 til 4 hydroksylgrupper. Eksempler på egnede polyhydriske alkoholer omfatter etylen-glykol, propylenglykol, neopentylenglykol, glycerol, pentaerytritol osv. Etylenglykol og glycerol er foretrukket. Polyhydriske alkoholer inneholdende lavere alkoksygrupper såsom metoksy og/eller etoksygrupper kan bli anvendt for fremstilling av partielle fettsyreestere.

Egnede partielle fettsyreestere av polyhydriske alkoholer omfatter for eksempel monoestere, glycerol mono- og diestere og pentaerytritol di- og/eller triestere. Partiell fettsyre-
5 estere av glycerol er foretrukket og av glycerolestere, monoestere eller blandinger av monoestere og diestere blir ofte anvendt. Partiell fettsyreestere av polyhydriske alkoholer kan bli fremstilt ved hjelp av kjente fremgangsmåter innen fagområdet, såsom direkte forestring av en syre med en polyol, omsetting av en fettsyre med et epoksyd osv.

10 Det er generelt foretrukket at den partielle fettsyreesteren inneholder olefinisk umetting og at denne olefiniske umettingen vanligvis finnes i syreandelen av esteren. I tillegg til naturlige fettsyrer inneholdende olefinisk umetting såsom
15 oljesyre, oktensyrer, tetradecensyrer osv. kan bli anvendt for dannelsen av estrene.

Partielle fettsyreestere anvendt som friksjonsmodifiserende midler (komponent (F)) i smøreoljen ifølge foreliggende
20 oppfinnelse kan være tilstede som komponenter av en blanding inneholdende forskjellige andre komponenter såsom ureagert fettsyre, fullstendig forestrede polyhydriske alkoholer og andre materialer. Kommersiell tilgjengelige partielle fettsyreestere er ofte blandinger som inneholder en eller
25 flere av disse komponentene samt blandinger av mono- og diestere av glycerol.

En fremgangsmåte for fremstilling av monoglycerider av fettsyrer fra fett og oljer er beskrevet i US-patent
30 2,875,221. Fremgangsmåten beskrevet i dette patentet er en kontinuerlig fremgangsmåte for omsetting av glycerol og fett for å tilveiebringe et produkt med stor mengde monoglycerid. Blandt kommersiell tilgjengelige glycerolestere er ester-
blandinger inneholdende minst 30 vekt-% monoester og generelt
35 fra 35 til 65 vekt-% monoester, 30 til 50 vekt-% diester og likevekt i aggregatet, generelt mindre enn 15%, er en blanding av triester, frie fettsyrer og andre komponenter.

- Spesifikke eksempler på kommersielt tilgjengelige materialer omfatter fettsyrestere av glycerol omfattende Emery 2421 (Emery Industries, Inc.), Cap City GMO (Capital), DUR-EM 114, DUR-EM GMO, osv. (Durkee Industrial Foods, Inc.) og forskjellige materialer identifisert under varemerket MAZOL GMO (Mazer Chemicals, Inc.). Andre eksempler på partielle fettsyrestere av polyhydriske alkoholer finnes i K.S. Markley, Ed., "Fettsyrer", Annen utgave, delene I og V, Interscience Publishers (1968). Mange kommersielt tilgjengelige fettsyrestere av polyhydriske alkoholer er ført opp med varemerket og fremstiller i McCutcheons' Emulsifiers and Detergents, North American and International Combined Editions (1981).
- Følgende eksempel illustrerer fremstilling av en partiell fettsyreester av glycerol

Eksempel F-1

- En blanding av glycerololeater blir fremstilt ved omsetting av 882 deler solsikkeolje med høyt oleininnhold som omfatter omtrent 80% oljesyre, omtrent 10% linolsyre og resten mett triglycerider, og 499 deler glycerol i nærvær av en katalysator fremstilt ved oppløsning av kaliumhydroksyd i glycerol. Reaksjonen blir utført ved oppvarming av blandingen til 155°C under nitrogenstrøm og deretter oppvarming under nitrogen i 13 timer ved 155°C. Blandingen blir deretter avkjølt til mindre enn 100°C og 9,05 deler 85% fosforsyre blir tilsatt for å nøytralisere katalysatoren. Den nøytraliserte reaksjonsblanding blir overført til en 2-liter skilletrakt og det nederste laget blir fjernet og kastet. Det øverste laget er produktet som inneholder ved analyse 56,9 vekt-% glycerolmonooleat, 33,3% glyceroldioleat (hovedsakelig 1,2-) og 9,8% glyceroltrioleat.
- Foreliggende oppfinnelse vedrører også anvendelse av andre tilsetningsstoffer i smøreoljen ifølge foreliggende oppfinnelse. Disse andre tilsetningsstoffene omfatter slike

konvensjonelle tilsetningstyper som antioksydanter, ekstreme trykkmidler, korrosjonshemmende midler, stivnepunkt-
nedsettende midler, fargestabiliserende midler, anti-
skummidler og andre slike tilsetningsstoffmaterialer som
5 generelt er kjent innenfor fagområdet som omfatter formu-
lering av smøreoljer.

Smøreoljen ifølge foreliggende oppfinnelse kan bli fremstilt ved oppløsning eller suspendering av de forskjellige kompo-
10 nentene direkte i en baseolje sammen med hvilke som helst andre tilsetningsstoffer som kan bli anvendt. Som oftest blir de kjemiske komponentene i foreliggende oppfinnelse fortynnet med et vesentlig inert, normalt flytende organisk fortyn-
ningsmiddel såsom mineralolje for å danne et tilsetningskon-
15 sentrat. Disse konsentratene omfatter vanligvis fra 0,01 til 80 vekt-% av tilsetningskomponentene beskrevet ovenfor og kan i tillegg inneholde en eller flere av de andre tilsetnings-
stoffene beskrevet ovenfor. Kjemiske konsentrasjoner såsom 15%, 20%, 30% eller 50% eller høyere kan bli anvendt. For
20 eksempel kan konsentrater inneholde på kjemisk basis fra 10 til 50 vekt-% karboksylisk derivatsammensetning (B) og fra 0,001 til 15 vekt-% metallfosforditioat (C). Konsentratene inneholder også fra 1 til 30 vekt-% karboksylisk ester (D) og/eller fra 1 til 20 vekt-% av minst et nøytralt eller
25 basisk jordalkalimetallsalt (E), og/eller fra 0,001 til 10 vekt-% av minst en partiell fettsyreester av en poly-
hydrisk alkohol (F).

Følgende eksempler illustrerer konsentrater av foreliggende
30 oppfinnelse. I de følgende eksemplene på konsentrater og smøreoljer indikerer prosentandelene mengden av normalt oljefortynnede oppløsninger av de angitte tilsetningsstoffene anvendt for å danne smøreoljen. F.eks. inneholder smøreolje I 4,5 volum-% av produktet i eksempel B-20 som er en olje-
35 oppløsning av det angitte karboksyliske derivatet (B) inneholdende 55% fortynningsolje.

Vekt-deler

Konsentrat I

	Produkt ifølge eksempel B-20	45
--	------------------------------	----

	Produkt ifølge eksempel C-2	12
--	-----------------------------	----

5	Mineralolje	43
---	-------------	----

Konsentrat II

	Produkt ifølge eksempel B-20	60
--	------------------------------	----

	Produkt ifølge eksempel C-2	10
--	-----------------------------	----

	Produkt ifølge eksempel D-22	5
--	------------------------------	---

10	Mineralolje	25
----	-------------	----

Konsentrat III

	Produkt ifølge eksempel B-21	40
--	------------------------------	----

	Produkt ifølge eksempel C-1	5
--	-----------------------------	---

	Produkt ifølge eksempel D-23	5
--	------------------------------	---

15	Produkt ifølge eksempel E-1	5
----	-----------------------------	---

	Mineralolje	45
--	-------------	----

Vanlige smøreoljer ifølge foreliggende oppfinnelse er
eksemplifisert i følgende smøreoljeeksempler.

20

25

30

35

SMØREOLJER - TABELL I

Komponenter/eksempel (vol-%)	I	II	III	IV	V	VI
	(a)	(b)	(a)	(b)	(c)	(c)
Baseolje						
Kvalitet	10W-30	5W-30	10W-30	10W-40	10W-30	30
V.I. Type*	(1)	(1)	(1)	(m)	(1)	—
Produkt ifølge eksempel B-20	4,5	4,5	5,0	6,5	6,5	6,5
Produkt ifølge eksempel C-1	1,25	1,25	0,75	0,75	0,75	0,75
Produkt ifølge eksempel C-18						
(10% olje)	—	—	0,06	0,06	0,06	0,06
Produkt ifølge eksempel D-22	1,50	1,40	—	—	—	—
Basisk magnesiumalkylert						
benzensulfonat (32% olje,						
MR på 14,7)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Produkt ifølge eksempel E-1	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Basisk kalsiumalkylert						
benzensulfonat (48% olje,						
MR på 12)	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40

SMØREOLJER - TABELL I (Forts.)

Komponenter/eksempel (vol-%)	I	II	III	IV	V	VI
Basisk kalsiumfenolsulfid						
(38% olje, MR på 2,3)	0,6	0,6	—	0,6	—	—
Glycerol mono- og dioleat						
blanding**	—	0,2	—	—	0,2	—
Produkt ifølge eksempel H-3	—	—	—	—	—	0,40
Silikon anti-skummiddel	100ppm	100ppm	100ppm	100ppm	100ppm	100ppm

(a) Midt-Øst stock.

(b) Nordsjø stock.

(c) Midt-kontinent-hydrobehandlet.

(d) Midt-kontinent-oppløsningsmiddel raffinert.

(1) En diblokk-kopolymer av styren-isopren; antallsmidlere molekylvekt på omtrent 155.000.

(m) En polyisopren, stjernepolymer.

* Mengden av polymerisk VI innbefattet i hvert smøremiddel i en mengde som er nødvendig for at det ferdige smøremiddelet oppfyller kravene til den angitte multikvaliteten.

** Emerest 2421.

SMØREOLJER - TABELL II

Komponenter/eksempel (vol-%)	VII	VIII	IX***	X***	XI***
Baseolje	65% 150N** 35% 600N**	(c)**	(c)	(c)	(c)
5 Kvalitet	15W-40	30	15W-40	15W-30	15W-40
V.I. Type*	(1)	—	(1)	(1)	(1)
Produkt ifølge eksempel B-20	4,47	4,47	5,0	4,6	5,2
Produkt ifølge eksempel C-2	1,20	1,20	1,5	1,54	1,5
10 Produkt ifølge eksempel D-22	1,39	1,39	—	1,41	—
Basisk magnesiumalkylert benzensulfonat (32% olje, MR på 15)	0,44	0,44	0,6	0,56	0,4
Basisk kalsiumalkylert benzensulfonat (52% olje, MR på 12)	0,97	0,97	1,2	1,24	—
15 Basium magnesiumalkylert benzensulfonat (34% olje, MR på 3)	—	—	—	—	0,75
Basisk kalsiumsvovelskallet fenol (38% olje, MR på 2,3)	—	—	—	—	1,8
20					

SMØREOLJER - TABELL II (Forts.)

Komponenter/eksempel (vol-%)	VII	VIII	IX	X	XI
25 Alkylfenol omsatt med svoveldiklorid (42% olje)	2,34	2,34	2,5	2,48	—
Nonylfenoksy-poly- (etylenoksy)etanol	—	—	—	0,1	—
C ₉ mono- og dialkylert difenylamin (16% olje)	—	—	—	—	0,1
30 Tilsetningsmiddel for å senke stivnepunktet	0,2	0,2	0,2	0,2	—
Silikon anti-skummiddel	100ppm	100ppm	100ppm	110ppm	100ppm

(1) En diblokk-kopolymer av styren-isopren; antallsmidlere molekylvekt på omtrent 155.000.

35 * Mengden av polymerisk VI innbefattet i hvert smøremiddel i en mengde som er nødvendig for at det ferdige smøremiddelet oppfyller kravene til den angitte multikvaliteten.

** (Høy-svovelsstock).

*** Mengdene i disse eksemplene er ikke på en vekt-% basis.

Eksempel XIV	%w
Produkt ifølge eksempel B-1	6,2
Produkt ifølge eksempel C-1	1,5
100 Nøytral parafinisk olje	gjenværende

5

Eksempel XIII	
Produkt ifølge eksempel B-32	6,8
Produkt ifølge eksempel C-2	1,6
100 nøytral parafinisk olje	gjenværende

10

Eksempel XIV	
Produkt ifølge eksempel B-32	4,5
Produkt ifølge eksempel C-1	1,4
Produkt ifølge eksempel D-22	1,4
100 nøytral parafinisk olje	gjenværende

15

Eksempel XV	
Produkt ifølge eksempel B-29	4,8
Produkt ifølge eksempel C-1	0,75
Produkt ifølge eksempel D-22	1,20
Produkt ifølge eksempel E-1	0,45
Produkt ifølge eksempel E-3	0,30
100 nøytral parafinisk olje	gjenværende

20

Eksempel XVI	
Produkt ifølge eksempel B-21	4,7
Produkt ifølge eksempel C-4	1,2
Produkt ifølge eksempel D-20	1,2
Produkt ifølge eksempel E-1	0,5
Produkt ifølge eksempel E-3	0,2
100 nøytral parafinisk olje	gjenværende

25

30

Smøreoljen ifølge foreliggende oppfinnelse utviser en redusert tendens for å bli forringet under betingelsene ved anvendelse og dermed redusere slitasje og dannelse av slike uønskede avleiringer som ferniss, slam, karbonholdige materialer og harpiksholdige materialer som pleier å adherere

35

til de forskjellige motordelene og som reduserer effektiviteten til motorene. Smøreoljen kan også bli formulert i henhold til denne oppfinnelsen som resulterer i forbedret drivstofføkonomi når de blir anvendt i motorene til en passasjerbil. I en utførelsesform kan smøreoljen bli formulert ved denne oppfinnelsen som passerer alle testene som er nødvendig for klassifisering som en SG-olje. Smøreoljen ifølge denne oppfinnelsen er også nyttige i dieselmotorer og smøreoljen kan bli fremstilt i henhold til denne oppfinnelsen som oppfyller kravene til den nye dieselklassifikasjonen CE.

Yteevnen kjennetegnet for smøreoljen ifølge foreliggende oppfinnelse blir betegnet ved å utsette smøreoljen for et antall motoroljetester som er blitt konstruert for å beregnet forskjellige yteevnekjennetegn til motoroljer. Som nevnt ovenfor må smøreoljer for å bli kvalifisert for API Service Classification SG passere visse spesifikke motoroljetester.

ASTM Sequence, IIIE motoroljetesten er nylig blitt etablert som en måte for å definere høytemperaturslitasje, oljefortykning og avsetningsbeskyttelsesevner til SG motoroljer. IIIE-testen, som erstatter Sequence IIID-testen tilveiebringer forbedret diskriminering med hensyn på høy temperatur styreaksel og løfterslitasjebeskytter og olje-fortykkende kontroll. IIIE-testen anvender en Buick 3,8L V-6 modell motor som blir drevet på blydrivstoff ved 67,8 bhk og 3000 rpm ved maksimal testlengde på 64 timer. En ventilfjærbelastning på 104,3 kg blir anvendt. En 100% glykolkjølemiddel blir anvendt på grunn av de høye motordriftstemperaturene. Kjølemiddelutførselstemperaturen blir opprettholdt på 118°C og oljetemperaturen blir opprettholdt på 149°C ved et oljetrykk på 207 kPa. Luft-til-drivstoff-forholdet er 16,5 og strømningshastigheten er 0,045 m³ per min. Den opprinnelige oljeladningen er 4139 g.

Testen blir avsluttet når oljenivået når 793,8 g lavt ved et hvilket som helst av de 8-timers sjekkintervallene. Når testene blir avsluttet før 64 timer på grunn av lavt oljenivå, har det lave oljenivået generelt oppstått fra "opp-
 5 henging" av den meget oksyderte oljen i motoren og den manglende evnen til å renne til oljepannen ved oljesjekk-temperaturen på 49°C. Viskositeter blir tilveiebragt i 8-time oljeprøvene og fra disse resultatene blir kurver plottet av prosent viskositetsøkning mot motortimer. Maksimalt 375%
 10 viskositetsøkning målt ved 40°C etter 64 timer er nødvendig for API-klassifisering SG. Motorslam-nødvendigheten er en minimalgradering på 9,2, stempelferniss et minimum på 8,9, og ringavsetningen et minimum på 3,5 basert på CRC meritgraderingssystem. Detaljer på den løpende Sequence IIIE-testen er tilveiebragt i "Sequence IIID Surveillance Panel
 15 Report on Sequence III Test to the ASTM Oil Classification Panel", datert 30. november, 1987, revidert 11. januar, 1988.

Resultatene av Sequence IIIE-testen utført på smøremiddel XII
 20 er oppsummert ifølge tabell III.

TABELL III
 ASTM Sequence III-E test

Testresultater					
Smøre- olje	% Vis økning	Motor- slam	Stempel- ferniss	Ring- avsetning	VTW ^a Maks/Gj.snitt
VII	135	9,5	9,3	6,8	3/2
a (1 cm)					

Ford Sequence VE-testen er beskrevet i "Report of the ASTM Sludge and Wear Task Force and the Sequence VD Surveillance Panel--Proposed PV2 Test", datert 13. oktober 1987.

Testen anvender en 2,3 liter (140 CID) 4-sylindret motor med overliggende kamaksel utstyrt med flerpunkt elektronisk drivstoffinjeksjonssystem og kompresjonsforholdet er 9,5:1.

Testprosedyrene anvender det samme formatet som Sequence VD-testen med en fire-timers syklus bestående av tre forskjellige trinn. Oljetemperaturene (°C) i trinnene I, II og III er 68/99/46 og vanntemperaturene (°C) i de tre trinnene er 52/85/46, respektivt. Testoljetilsetningsvolumet er 3005 g, og ventildekselet er innkapslet for kontroll av den øvre motortemperaturen. Hastighetene og belastningene i de tre trinnene er ikke blitt forandret fra VD-testen. Blåsningshastigheten i trinn I økes til 2,00 CFM fra 1,8 CFM og testlengden er 12 dager. PCV-ventilene blir erstattet hver 48 timer i denne testen.

Ved slutten av denne testen blir motorslammet, ventildekselslammet, stempelfernisset, gjennomsnittlig ferniss og ventilkjedeslitasjen vurdert.

Resultatene til Ford Sequence VE-test utført på smøreolje IV ifølge foreliggende oppfinnelse er oppført i følgende tabell V. Yteevnekravene for SG-klassifikasjon er som følger: motorslam, 9,0 min.; ventildekselslam, 7,0 min.; gjennomsnittlig ferniss, 5,0 min.; stempelferniss, 6,5 min.; VTW 15/5 maks.

TABELL IV
FORD Sequence VE-test

Smøre- olje	Testresultater				
	Motor- slam	Ventil- dekselslam	Gj.snittl. ferniss	Ventil- ferniss	VTW ^a Maks/Gj.snitt
VII	9,4	9,2	5,0	6,9	4,1/3,3
VIII	9,4	9,2	5,8	6,7	2,3/1,9
IX	9,2	8,5	5,3	6,9	3,3/2,3

a I mil- eller tusendeler av en cm.

CRC L-38-testen er en test utviklet av "the Coordinating Research Council". Denne testfremgangsmåten blir anvendt for

bestemming av de følgende kjennetegnene til veivhusoljer under driftsbetingelser med høy temperatur: antioksydasjon, korrosjonstendens, slam- og fernissproduserende tendens og viskositetsstabilitet. CLR-motoren har en bestemt konstruksjon og er ensylindret, gnisttenningsmotor drevet med en fastsatt hastighet og drivstoffstrøm. Motoren har en veivhuskapasitet på 0,046 l. Fremgangsmåten krever at CLR-ensylindermotoren blir drevet ved 3150 rpm, omtrent 5 bhk, 143°C oljegalleritemperatur og 93°C avkjølingsmiddel-uttemperatur i 40 timer. Testen blir stoppet hver 10. time for prøvetagning av oljen og etterfylling. Viskositetene til disse oljeprøvene blir bestemt og disse tallene er angitt som en del av testresultatet.

Et spesielt kobber-bly testlager blir veid før og etter testen for å bestemme vekttapet forårsaket av korrosjon. Etter testen blir motoren også vurdert for slam og fernissdeponeringer idet stempelskjørtferniset er det mest viktige. De primære yteevnekriteriene for API Service Classification SG er lagervekttap, mg, maks på 40 og en stempelskjørtfernisvurdering (minium) på 9,0. Målet for 10-timer splittet viskositet er 12,5 til 16,3. Når L-38-testen blir utført ved anvendelse av smøreolje VII beskrevet ovenfor er lagervekttapet på 21,1 mg, stempelskjørtfernisgraderingen er 9,5 og 10-timer splittet viskositet er 12,7.

Oldsmobile Sequence IID-test blir anvendt for å beregne rust og korrosjonskjennetegnet til motoroljer. Testen og testbetingelsene er beskrevet i ASTM Special Technical Publication 315H (del 1). Testen vedrører kort turservice under vinterkjøringsbetingelser som ofte forekommer i USA. Sekvens IID anvender en Oldsmobile 5,7 liter (350 CID) V-8 motor kjørt i lav hastighet (1500 rpm), lave belastningsbetingelser (25 bhk) i 28 timer med motoravkjølingsmiddel-inn ved 41°C og avkjølingsmiddel-ut ved 43°C. Etter dette blir testen drevet i to timer ved 1500 rpm med avkjølingsmiddel-inn ved 47°C og avkjølingsmiddel-ut ved 49°C. Etter at forgasseren og

tennpluggen er blitt forandret blir motoren drevet i de siste to timene ved høy hastighet (3600 rpm), moderate belastningsbetingelser (100 bhk) ved avkjølingsmiddel-inn ved 88°C og avkjølingsmiddel-ut ved 93°C. Ved fullført test (32 timer) 5 blir motoren inspisert for rust ved anvendelse av CRC graderingsteknikker. Antall tette ventilløftere ble også registrert som angir rustmengden. Minimal gjennomsnittlig rustgradering er 8,5 for å oppfylle IID-testen. Når smøreoljesammensetninger identifisert ovenfor som smøreolje XIII 10 blir anvendt i sekvens IID-testen er den gjennomsnittlige CRC-rustgraderingen 8,7.

Caterpillar 1G2-testen beskrevet i ASTM Special Technical Publication 509A, del I, vedrører høy-belastningsdiesel- 15 anvendelser. Caterpillar 1G2-testen blir anvendt for bestemming av effekten av smøreoljer på ring-fastsettingen, ring og sylinderslitasjen og akkumulering av stempelavleiringer i en Caterpillar-motor. Testen omfatter drift av den spesielle super-ladete, enkeltsylinderdieseltestmotoren i 20 totalt 480 timer ved en fastsatt hastighet på 1800 rpm og fastsatt varmetilførsel. Varmetilførsel-høyvarmeventil er $6,2 \times 10^6$ j/min og varmetilførsel-lavvarmeventil er $5,7 \times 10^6$ j/min. Motoren blir kjørt ved 42 bhk. Vannet fra sylindrehodet er på omtrent 88°C og olje-til-lager-temperaturen er 25 omtrent 96°C. Innførselsluft-til-motor blir opprettholdt ved omtrent 124°C og avgasstemperaturen er omtrent 594°C. Testoljen blir anvendt som en smøreolje og dieseldrivstoffet er konvensjonelt raffinert dieseldrivstoff inneholdende 0,37 til 0,43 vekt-% naturlig svovel.

30 Etter fullført test blir dieselmotoren undersøkt for å bestemme om noen fastkjørte ringer er tilstede, grad av sylinder, rør og ventilringslitasje og mengden og beskaffenheten til ventilavleiringene som er tilstede. Det øvrige 35 ringsporet (TGF) og veide totale manglene (WTD) basert på dekning og beliggenheten av avsetningene blir registrert som primær yteevnekriterie for dieselsmøreolje i denne testen.

Målverdiene for 1G2-testen har et TGF-maksimum på 80 (volum-%) og en maksimum WTD-gradering på 300. Resultatene av Caterpillars 1G2-testen utført på smøremiddel VII er oppsummert i følgende tabell V.

TABELL V
Caterpillar 1G2-test

<u>Smøreolje</u>	<u>Timer</u>	<u>Øvre ringspor</u>	<u>Veide totale mangler</u>
VII	480	79	275

Fordelene med smøreoljen ifølge foreliggende oppfinnelse som dieselsmøreoljer er demonstrert ved utsetting av smøreoljene i smøreoljeeksemplene i IX-XI for "Mack Truck Technical Services Standard Test Procedure No. 5GT 57" betegnet "Mack T-7: Diesel Engine Oil Viscosity Evaluation", datert 31. august, 1984. Denne testen er blitt konstruert for å korrelere med felterfaringene. I denne testen blir en Mack EM6-285 motor drevet med lav hastighet, høyt dreiemoment og likevektsbetingelser. Motoren er en direkte injeksjon, inline, seks-sylindret, fire-slag, turbo-ladet serie laste luft-avkjølt kompresjonstenningsmotor inneholdende kileringer. Den angitte kraften er 283 bhk ved 2300 rpm hastighet.

Testdriften består av en opprinnelig break-in-periode (bare etter hovedgjennomoppbygging) en testoljespyling og 150 timers likevektsdrift ved 1200 rpm og 725,7 m/kg dreiemoment. Ingen oljeskift eller tilsetninger blir utført til tross for at 813 g oljeprøver blir periodisk tatt fra oljepannedrenasjeventilen i løpet av analysetesten. 453 g olje blir tatt fra oljepannedrenasjeventilen før hver 113 g prøve blir tatt for å spyle drenasjelinjen. Denne spyleprøven blir deretter returnert til motoren etter prøvetakningen. Ingen ytterligere olje blir satt til motoren for å erstatte 113 g-prøvene.

Kinematisk viskositet ved 99°C blir målt etter 100 og 150 timer i testen og "grad av viskositetsøkning" blir beregnet. Grad av viskositetsøkning er definert som forskjellen mellom 110-timers viskositet og 150-timers viskositet delt på 50. Det er ønskelig at denne verdien er under 0,04 som reflekterer en minimal viskositetsøkning når testen forløper.

Kinematisk viskositet ved 99°C kan bli målt ved hjelp av to fremgangsmåter. I begge fremgangsmåtene blir prøven sendt gjennom en nr. 200 sikt før den blir tilsatt i Cannon revers flyt-viskometer. I ASTM D-445-metoden blir viskometeret valgt slik at det resulterer i strømmingstider som er lik eller større enn 200 sekunder. I fremgangsmåten beskrevet i Mack T-7 spesifikasjonen blir et Cannon 300 viskometer anvendt for alle viskositetsbestemningene. Strømmingstidene for den sistnevnte prosedyren er vanligvis 50-100 sekunder for fullt formulert 15W-40 dieselsmøremidler.

Resultatene til Mack T-7 testen ved anvendelse av tre av smøreoljene ifølge oppfinnelsen er summert i følgende tabell.

TABELL VI

Mack T-7 resultater

<u>Smøreolje ifølge eksempel</u>	<u>Grad av viskositetsøkning*</u>
IX	0,028
X	0,028
XI	0,036

*Centistokes per time (100-150).

P a t e n t k r a v

1.

Smøreolje for indre forbrenningsmotorer, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at den omfatter

(A) en hovedmengde olje med smøreviskositet, og en mindre
mengde av

(B) minst en karboksylderivatsammensetning fremstilt ved
omsetting

av minst et substituert succinisk acyleringsmiddel med fra
0,70 ekvivalent opp til mindre enn en ekvivalent, per
ekvivalent acyleringsmiddel av minst et amin kjennetegnet ved
tilstedeværelse innenfor dens struktur av minst en HN< gruppe
hvor det substituerte succiniske acyleringsmiddelet består
av substituentgrupper og succiniske grupper hvor sub-
stituentgruppene er avledet fra et polyalken, idet polyalke-
net er kjennetegnet ved en $\bar{M}_n$ -verdi på 1300 til 5000 og en
 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -verdi på 1,5 til 4,5, idet acyleringsmidlene er
kjennetegnet ved tilstedeværelse innenfor deres strukturen av
et gjennomsnitt på minst 1,3 succiniske grupper for hver
ekvivalentvekt substituentgrupper, og

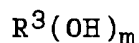
(C) minst et metallsalt av en dihydrokarbylditiofosforsyre
hvor

ditiofosforsyren blir fremstilt ved omsetting av fosforholdig
pentasulfid med en alkoholblanding omfattende minst 10 mol%
isopropylalkohol og minst en primær alifatisk alkohol
inneholdende fra 3 til 13 karbonatomer, og

metallet er et gruppe II-metall, aluminium, tinn, jern,
kobolt, bly, molybden, mangan, nikkel eller kobber, og
omfatter eventuelt

(D) minst en karboksylesterderivatsammensetning fremstilt ved
omsetting av

minst et substituert succinisk acyleringsmiddel med
minst en alkohol med generell formel



(X)

hvor R^3 er en monovalent eller polyvalent organisk gruppe bundet til $-OH$ -gruppen gjennom karbonbindinger og m er et tall på fra 1 til 10, eller

(E) minst et nøytralt eller basisk jordalkalimetallsalt av
5 minst en sur organisk forbindelse, eller

(F) fra 0,01 til 2 vekt-% av minst en partiell fettsyreester av en polyhydrisk alkohol.

2.

10 Olje ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t det substituerte succiniske acyleringsmiddelets substituentgrupper er avledet fra et polyalken, idet polyalkenet er kjennetegnet ved en $\bar{M}_n$ -verdi på 1300 til 5000 og en $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -verdi på fra 1,5 til 4,5.

3.

15 Olje ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den sure organiske forbindelsen i (E) er en svovelsyre, karboksylsyre, fosforsyre, fenol eller blandinger derav.

4.

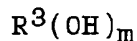
20 Olje ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den omfatter

25 (B) fra 0,5 til 10 vekt-% av minst en karboksylderivats sammensetning fremstilt ved omsetting av minst et substituert succinisk acyleringsmiddel med fra 0,70 ekvivalent til 0,95 ekvivalent, per ekvivalent acyleringsmiddel, hvori substituentgruppene er avledet fra et polyalken, idet polyalkenet er kjennetegnet ved en $\bar{M}_n$ -verdi på 1300 til 5000 og en
30 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -verdi på 2 til 4,5,

(C) fra 0,05 til 5 vekt-% av minst et metallsalt av en dihydrokarbylditiofosforsyre ifølge krav 1,

(D) 0,1 til 10 vekt-% av minst en karboksylesterderivatsammensetning fremstilt ved omsetting av

35 minst et substiuert succinisk acyleringsmiddel med minst en alkohol med generell formel



(X)

hvor R^3 er en monovalent eller polyvalent organisk gruppe bundet til $-OH$ -gruppen gjennom karbonbindinger, og m er et tall på fra 2 til 10, og

(E) fra 0,01 til 5 vekt-% av minst et jordalkalimetallsalt av en organisk sur forbindelse valgt fra gruppen bestående av svovelsyrer, karboksylsyrer, forforsyrer, fenoler eller blandinger av nevnte syrer.

5. :

Olje ifølge kravene 1-4, k a r a k t e r i s e r t v e d at oljeblandingen i (C) omfatter minst 20 mol-% isopropylalkohol.

6.

Olje ifølge krav 1-5, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter

(B) fra 2 til 10 vekt-% av minst en karboksylderivatsammensetning fremstilt ved omsetting av minst et substituert succinisk acyleringsmiddel med fra 0,75 ekvivalent til 0,90 ekvivalent, per ekvivalent acyleringsmiddel, hvori substituentgruppene er avledet fra et polyalken, idet polyalkenet er kjennetegnet ved en $\bar{M}_n$ -verdi på 1300 til 5000 og en $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -verdi på 2 til 4,

(C) fra 0,05 til 5 vekt-% av minst et metallsalt av en dihydrokarbylditiofosforsyre ifølge krav 1, som inneholder minst en primær alifatisk alkohol fra 6 til 13 karbonatomer,

(D) 0,1 til 10 vekt-% av minst en karboksylesterderivatsammensetning fremstilt ved omsetting av

minst et substiuert succinisk acyleringsmiddel med fra 0,1 til 2 mol, per mol acyleringsmiddel av minst en polyhydroksyforbindelse valgt fra gruppen bestående av neopentylglykol,, etylenglykolglycerol, pentaerytritol, sorbitol, mono-alkyl eller mono-aryletere av en poly(oksyalkylen)glykol eller blandinger av hvilke som helst to eller flere av disse og

(E) fra 0,01 til 5 vekt-% av minst et jordaalkalimetallsalt av en organisk sur forbindelse valgt fra gruppen bestående av sulfonsyrer, karboksylsyrer, fenoler eller blandinger av nevnte syrer.

7.

Olje ifølge kravene 4-6, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder

(F) fra 0,01 til 2 vekt-% av minst en partiell fettsyreester av en glycerol.

8.

Olje ifølge kravene 1-7, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder minst 2,5 vekt-% av karboksylderivatsammensetning (B).

9.

Olje ifølge kravene 1-8, k a r a k t e r i s e r t v e d at verdien av $\bar{M}_n$ i (B) er minst 1500.

10.

Olje ifølge kravene 1-9, k a r a k t e r i s e r t v e d at verdien av $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ i (B) er minst 2,0.

11.

Konsentrat for formulering av smøreolje ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det omfatter fra 20 til 90 vekt-% av et vanligvis flytende, vesentlig inert organisk fortynningsmiddel-oppløsningsmiddel, (B) fra 10 til 50 vekt-% av minst en karboksylderivatsammensetning ifølge krav 1, og

(C) fra 0,001 til 15 vekt-% av minst et metallsalt av en dihydrokarbylditiofosforsyre ifølge krav 1 og omfatter eventuelt

(D) minst en karboksylesterderivatsammensetning ifølge krav 1 eller

175866

117

(E) minst et nøytralt eller basisk jordaalkalimetallsalt av
minst en sur organisk forbindelse eller

(F) minst en partiell fettsyreester av en polyhydrisk
alkohol.

5

10

15

20

25

30

35

VISKOSITETSFORBEDRENDE MIDDEL MOT DISPERGERINGSMIDDELNIVA

SAE 5W-30 FORMULERINGER

$\text{---}(\text{COOH}/\text{N} = 1:1)$
 $\text{---}(\text{COOH}/\text{N} = 6:5)$

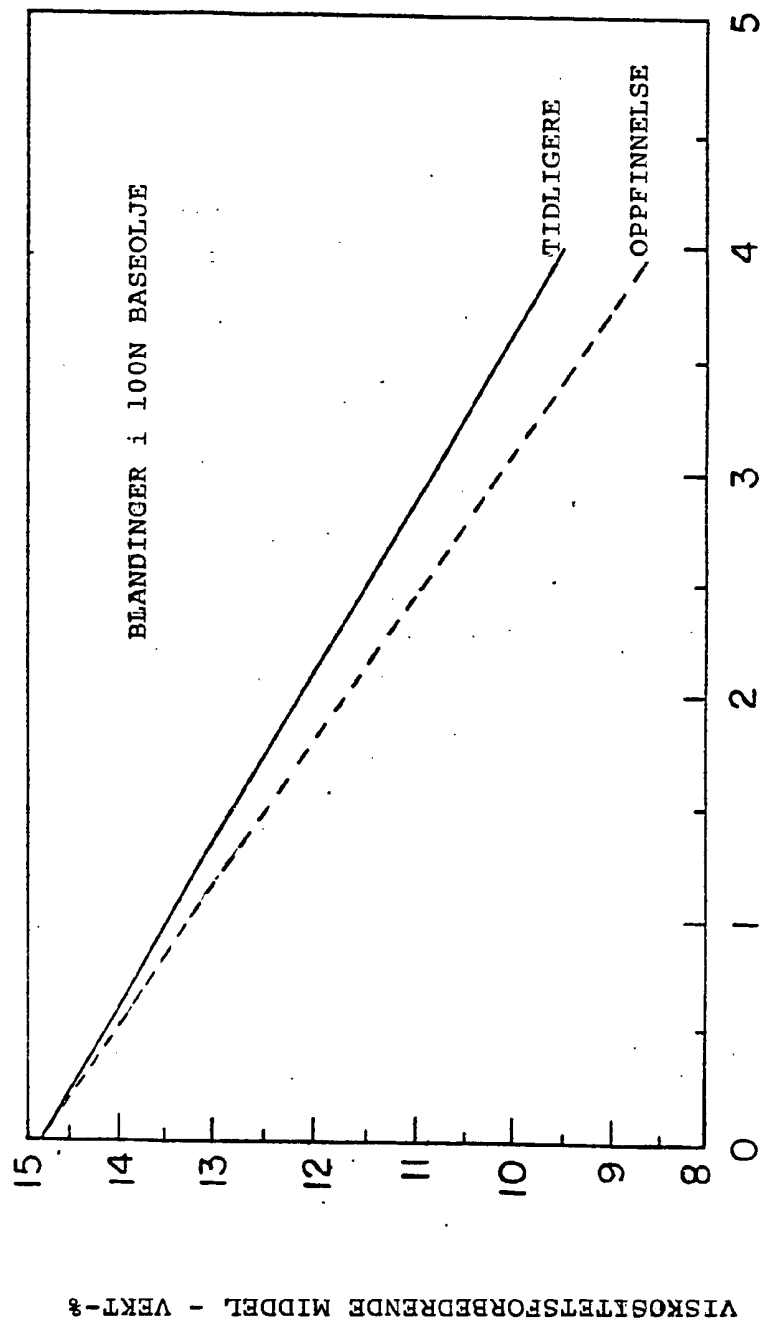


FIG. 1

175866