



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8204031**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het verminderen van het remgeluid bij in olie ondergedompelde schijfremmen.**
- ⑤1 Int.Cl³: C10M 1/54// C07F 5/04.
- ⑦1 Aanvrager: Chevron Research Company te San Francisco, Californië, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 8204031.
- ②2 Ingediend 19 oktober 1982.
- ③2 Voorrang vanaf 26 oktober 1981.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 314632 .
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 16 mei 1983.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor het verminderen van het remgeluid bij in olie
ondergedompelde schijfremmen

De uitvinding heeft betrekking op smeeroliesamenstellingen, in het bijzonder smeeroliesamenstellingen, die bruikbaar zijn als functionele vloeistoffen in koppeling, hydraulische vloeistoffen en/of smering van ten opzichte van elkaar bewegende onderdelen vereisende systemen. Meer
5 in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op functionele vloeistoffen ten gebruike bij het smeren van zware machinerie, in het bijzonder tractors met een hoog uitgangsvermogen, en op het verminderen van het remlawaai daarin.

Het gebruik van zware machinerie, zoals een tractor heeft, de
10 vraag naar smeermiddelsamenstellingen met zeer goede gebruikseigenschappen doen toenemen. Moderne tractors bezitten vele bekrachtigde onderdelen, zoals stuurbekrachtiging en rembekrachtiging. Bekrachtigde remmen zijn bij voorkeur van het schijf-type, omdat zij een grotere remcapaciteit bezitten. De schijfremmen, die de voorkeur verdienen,
15 zijn de remmen van het natte type, die ondergedompeld zijn in een smeermiddel en daarom van slik en vuil zijn afgesloten.

Dergelijke remmen lijden echter aan ten minste één probleem, namelijk het snerpen of gillen van de remmen. Dit verschijnsel is een zeer onaangenaam geluid, dat optreedt bij het afremmen. Vroeger heeft men
20 voor het verminderen van het snerpen aan de remsmeermiddelsamenstelling wrijvingsmodificeermiddelen, zoals dioleylwaterstoffosfiet, toegevoegd. Smeermiddelsamenstellingen, die dit toevoegsel bevatten, lijden aan de neiging zeer snel te worden verbruikt, in het bijzonder bij hoge temperatuur.

25 Een verdere complicatie bij het elimineren van het snerpen van de remmen is de wens dezelfde functionele vloeistof niet alleen voor het smeren van de remmen te gebruiken, maar eveneens voor het smeren van andere tractoronderdelen, zoals de hydraulische en mechanische krachtafnemers, de versnellingsbak, tussendrijfwerken en legers van de tractor en dergelijke. De functionele vloeistof moet als een smeermiddel,
30 een krachtoverbrengend middel en als een warmtetransportmedium fungeren. Het is moeilijk een samengestelde vloeistof te verkrijgen, die zonder snerpen van de remmen aan al deze behoeften voldoet.

Het Amerikaanse octrooischrift no. 3.151.077 leert het gebruik van
35 geborateerde enkelvoudig geacyleerde trimethylolalkanen als motorbrandstof- en smeerolie-additieven. Deze additieven verminderen, naar wordt gesteld, het optreden van oppervlakte-ontsteking in een inwendige ver-

8204031

brandingsmotor en voorkomen ophoping van carburatorafzettingen.

Het Amerikaanse octrooischrift no. 2.795.548 beschrijft het gebruik van smeeroliesamenstellingen, die geborateerde 1,2-alkaandiolen bevatten. De oliesamenstellingen worden gebruikt in het carter van een inwendige verbrandingsmotor om de oxydatie van de olie en corrosie van de metalen onderdelen van de motor te verminderen.

Volgens de uitvinding werd nu gevonden, dat in olie oplosbare geborateerde 1,2-alkaandiolen met de formule 1, waarin R een alkylgroep met 8 tot 28 koolstofatomen is, als geschikte wrijvingsmodificeermiddelen fungeren, die, indien toegevoegd aan een smeerolie, goede snerpen tegengaande eigenschappen vertonen.

Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het verminderen van het snerpen bij het remmen tussen in olie ondergedompelde schijfremmen door de met elkaar in contact komende oppervlakken van de remmen te smeren met een samenstelling, die uit een overwegende hoeveelheid van een smeerolie bestaat, welke een effectieve hoeveelheid voor het verminderen van het snerpen van een geborateerd 1,2-alkaandiol met de formule 1 bevat.

De bij de uitvinding te gebruiken geborateerde alkaan-1,2-diolen met de formule 1 zijn verbindingen, die 10 tot 30, bij voorkeur 10 tot 20 koolstofatomen bevatten. Eén enkele, door het aantal koolstofatomen gedefinieerde verbinding kan worden gebruikt, zoals geborateerd decaan-1,2-diol, geborateerd octadecaan-1,2-diol, geborateerd eicsaan-1,2-diol, geborateerd tricontaan-1,2-diol en dergelijke, maar een mengsel van verscheidene verbindingen met een verschillend aantal koolstofatomen verdient de voorkeur. Typische mengsels omvatten de geborateerde 1,2-diolen van alkanen met 10 tot en met 30 koolstofatomen, de geborateerde 1,2-diolen van alkanen met 12, 14, 16, 18 en 20 koolstofatomen, de geborateerde 1,2-diolen van alkanen met 15 tot en met 20 koolstofatomen, de geborateerde 1,2-diolen van alkanen met 15 tot en met 18 koolstofatomen, de geborateerde 1,2-diolen van alkanen met 20 tot en met 24 koolstofatomen, de geborateerde 1,2-diolen van alkanen met 24, 26 en 28 koolstofatomen en dergelijke.

De geborateerde 1,2-alkaandiolen met een lange keten worden bereid door boratering van een 1,2-alkaandiol met een lange keten met de formule 2, waarin R de bovenstaand gedefinieerde betekenis bezit, met een stoichiometrische hoeveelheid boorzuur onder verwijdering van het reactiewater door azeotrope destillatie. De reactie verloopt, naar wordt aangenomen, volgens het schema van de figuur, waarin R een alkylgroep met 8 tot 28 koolstofatomen is.

8204031

De omzetting kan worden uitgevoerd bij een temperatuur in het traject van 60°C tot 135°C bij aanwezigheid van elk geschikt organisch oplosmiddel, zoals methanol, benzeen, xylenen, toluen, neutrale olie en dergelijke. Indien het oplosmiddel niet een azeotroop met water vormt, 5 wordt een voldoende hoeveelheid van een azeotroop vormend middel opgenomen om het water als azeotroop te verwijderen.

De voor de uitvinding gebruikte diolen zijn in de handel verkrijgbaar of worden op eenvoudige wijze volgens op dit gebied algemeen bekende methoden bereid uit het overeenkomstige α -alkeen. Zo wordt het 10 alkeen bijvoorbeeld eerst met een perzuur, zoals perazijnzuur, of waterstofperoxide plus mierzuur tot omzetting gebracht onder vorming van een 1,2-epoxyalkaan, dat gemakkelijk onder katalyse met zuur of base gehydrolyseerd wordt tot het alkaan-1,2-diol. Volgens een andere methode wordt het alkeen eerst gehalogeneerd tot een 1,2-dihalogeenalkaan, 15 dat vervolgens gehydrolyseerd wordt tot een alkaan-1,2-diol door eerst met natriumacetaat en vervolgens met natriumhydroxide om te zetten.

α -Alkenen worden verkregen door thermisch kraken van wassen. Dit proces levert alkenen met alle aantallen koolstofatomen. α -Alkenen met een even aantal koolstofatomen worden bereid volgens de algemeen bekende 20 de etheen-"aangroeiings"-reactie. Alkenen, die volgens één van deze methoden worden verkregen, bezitten in hoofdzaak een lineaire structuur met weinig of geen vertakking. Lineaire alkenen zijn de alkenen, die de voorkeur verdienen voor de omzetting in alkaan-1,2-diolen.

De smeermiddelsamenstellingen, die bij de werkwijze volgens de 25 uitvinding worden gebruikt, bevatten een overwegende hoeveelheid van een smeerolie en ongeveer 0,1 tot 5,0 gew.% van het geborateerde 1,2-alkaandiol met de formule 1, bij voorkeur 0,5 tot 2 gew.%, betrokken op het gewicht van de totale samenstelling. De optimale hoeveelheid van een geborateerd 1,2-alkaandiol binnen deze grenzen zal enigszins wisselen afhankelijk van de basisolie en andere in de olie aanwezige additieven. 30

Additiefconcentraten vallen eveneens binnen het kader van de uitvinding. In de additieconcentraatvorm is het geborateerde 1,2-alkaandiol aanwezig in een concentratie van 5 tot 50 gew.%.

35 De smeermiddelsamenstellingen worden bereid door de geschikte hoeveelheid van het gewenste geborateerde 1,2-alkaandiol onder toepassing van gebruikelijke technieken met de smeerolie te mengen. Indien concentraten worden bereid, wordt de hoeveelheid smeerolie beperkt, maar evenwel tot een voldoende hoeveelheid om de vereiste hoeveelheid geborateerd 1,2-alkaandiol op te lossen. In het algemeen zal het concen- 40

traat een voldoende hoeveelheid geborateerd 1,2-alkaandiol bevatten om een latere verdunning met verdere smeeroilie in een 1- tot 10-voudige hoeveelheid mogelijk te maken.

De smeeroilie, die bij de uitvoering van de uitvinding kan worden gebruikt, omvat zeer verschillende koolwaterstofoliën van synthetische of natuurlijke herkomst, zoals naftenische, paraffinische en gemengde basisoliën, zoals verkregen worden bij het raffineren van ruwe olie. Andere smeeroiliën, die verkregen worden uit leiolie, teerzanden of steenkool, zijn eveneens bruikbaar. De smeeroiliën kunnen afzonderlijk of gemengd, voorzover mengbaar, worden gebruikt. De smeeroiliën bezitten in het algemeen een viscositeit van 50 tot 5000 SUS (Saybolt Universal Seconds) en gewoonlijk van 100 tot 1500 SUS bij 37,8°C. De oliën, die de voorkeur verdienen, hebben een SAE getal binnen het traject van 10 tot 40 en bezitten een paraffinische structuur.

Bij sommige tractorsystemen, waarbij de remvloeistof in een afzonderlijke oliebak wordt gehouden, is de samenstelling van koolwaterstofolie en geborateerd 1,2-alkaandiol volgens de uitvinding een voldoende smeermiddel en kan deze als zodanig worden gebruikt. Bij de meer gebruikelijke tractorsystemen, die een gemeenschappelijke oliebak voor alle functionele vloeistoffen, bijvoorbeeld het smeermiddel voor de versnellingsbak, de hydraulische vloeistof en dergelijke, bezitten, wordt de smeeroilie met een reeks additieven gemengd. Deze additieven omvatten anti-oxydantia, detergentia, dispergentia, roestwerende middelen, schuiminhibitors, corrosie-inhibitors, slijtage-werende middelen, middelen voor het verbeteren van de viscositeitsindex (VI), wrijving-regelende middelen, elastomeer zwelmiddelen, extreme druk (EP) additieven, gietpunt verlagende middelen en metaaldesactiveermiddelen. Al deze additieven zijn op het smeeroiliegebied algemeen bekend.

De additieven, die bij voorkeur kunnen worden toegevoegd aan de smeeroiliën, waaraan de geborateerde 1,2-alkaandiolen met de formule 1 worden toegevoegd, zijn de in olie oplosbare detergentia, zoals de alkalimetaal- of aardalkalimetaal-koolwaterstofsulfonaten, of de alkalimetaal- of aardalkalimetaalfenolaten of mengsels daarvan, extremen drukadditieven, zoals de dikoolwaterstofdithiofosfaat-zouten van metaal van groep II, en dispergentia, zoals de alkenylsuccinimiden of -succinaten of mengsels daarvan.

De alkalimetaal- of aardalkalimetaal-koolwaterstofsulfonaten kunnen hetzij petroleumsulfonaten, synthetisch gealkyleerde aromatische sulfonaten of alifatische sulfonaten zijn, zoals die, welke uit polyisobuteen worden verkregen. Een van de belangrijkste functies van de

sulfonaten is het fungeren als een detergens en dispergens. Deze sulfonaten zijn volgens de stand der techniek algemeen bekend. De koolwaterstofrest moet een voldoende aantal koolstofatomen bezitten om het sulfonaatmolecuul in olie oplosbaar te maken. Bij voorkeur bezit het koolwaterstofgedeelte ten minste 20 koolstofatomen en kan het aromatisch of alifatisch zijn, hoewel het gewoonlijk een alkylaromaatstructuur bezit. Voor het gebruik verdienen in het bijzonder calcium-, magnesium- of bariumsulfonaten, die een aromatisch karakter bezitten, de voorkeur.

Bepaalde sulfonaten worden meestal bereid door sulfonering van een aardoliefractie met aromatische groepen, gewoonlijk mono- of dialkylbenzeengroepen, gevolgd door het vormen van het metaalzout van het sulfonzuurmateriaal. Andere uitgangsmaterialen, die voor het bereiden van deze sulfonaten worden gebruikt, zijn synthetisch gealkyleerde benzenen en alifatische koolwaterstoffen, die bereid worden door polymerisatie van een alkeen of alkadiëen, bijvoorbeeld een polyisobutenylgroep, die bereid wordt door polymerisatie van isobuteen. De metaalzouten worden direkt of door dubbele omzetting volgens algemeen bekende methoden gevormd.

De sulfonaten kunnen neutraal of overbasisch met basegetallen tot ongeveer 400 of meer zijn. Kooldioxide is het meestal toegepaste materiaal voor het bereiden van de basische of overbasische sulfonaten. Mengsels van neutrale en overbasische sulfonaten kunnen worden toegepast. De neutrale sulfonaten worden gewoonlijk in zodanige hoeveelheid gebruikt, dat 5 tot 25 mmol sulfonaat per kilogram van de totale samenstelling wordt verschaft. Bij voorkeur zijn de neutrale sulfonaten aanwezig in een hoeveelheid van 10 tot 20 mmol per kilogram van de totale samenstelling en zijn de overbasische sulfonaten aanwezig in een hoeveelheid van 50 tot 200 mmol per kilogram van de totale samenstelling.

De fenolaten voor het gebruik bij de uitvinding zijn de gebruikelijke produkten, die de alkalimetaal- of aardalkalimetaalzouten van gealkyleerde fenolen zijn. Eén van de functies van de fenolaten is te fungeren als een detergens en dispergens. De fenolen kunnen enkelvoudig of meervoudig gealkyleerd zijn.

Het alkylgedeelte van het alkylfenolaat is aanwezig om aan het fenolaat oplosbaarheid in olie te verlenen. Het alkylgedeelte kan uit in de natuur voorkomende of synthetische bronnen worden verkregen. In de natuur voorkomende bronnen omvatten aardoliekoolwaterstoffen, zoals witte olie en was. Het koolwaterstofgedeelte is, doordat het van aardolie is afgeleid, een mengsel van verschillende koolwaterstofresten, waarvan de specifieke samenstelling afhankelijk is van het bepaalde

oliemateriaal, dat als uitgangsmateriaal werd gebruikt. Geschikte synthetische bronnen omvatten diverse in de handel verkrijgbare alkenen en alkaanderivaten, die bij omzetting met het fenol een alkylfenol leveren. Geschikte verkregen resten zijn butyl-, hexyl-, octyl-, decyl-,
 5 dodecyl-, hexadecyl-, eicosyl-, tricontylgroepen en dergelijke. Andere geschikte synthetische bronnen van de alkylgroepen zijn alkeenpolymeren, zoals polypropreen, polybuteen, polyisobuteen en dergelijke.

De alkylgroep kan een rechte of een vertakte keten bezitten en verzadigd of onverzadigd zijn (indien onverzadigd bevat deze bij voor-
 10 keur niet meer dan 2 en in het algemeen niet meer dan 1 plaats van alkenische onverzadiging). De alkylgroepen zullen in het algemeen 4 tot 30 koolstofatomen bevatten. Indien het fenol door één alkylgroep is gesubstitueerd, dient de alkylgroep in het algemeen ten minste 8 koolstofatomen te bevatten. Het fenolaat kan desgewenst worden gesulfureerd.
 15 reerd. Het kan hetzij neutraal hetzij overbasisch zijn en, indien overbasisch, zal het een basegetal tot 200 tot 300 of meer bezitten. Mengsels van neutrale en overbasische fenolaten kunnen worden toegepast.

De fenolaten zijn gewoonlijk in zodanige hoeveelheid in de olie aanwezig, dat zij 10 tot 60 mmol fenolaat per kilogram van de totale
 20 samenstelling verschaffen. Bij voorkeur zijn de neutrale fenolaten aanwezig in 20 tot 50 mmol per kilogram van de totale samenstelling en zijn de overbasische fenolaten aanwezig in 50 tot 200 mmol per kilogram van de totale samenstelling. Als metalen verdienen calcium, magnesium, strontium of barium de voorkeur.

25 De gesulfureerde aardalkalimetaalalkylfenolaten kunnen eveneens worden gebruikt. Deze zouten worden volgens diverse methoden verkregen, zoals behandeling van het neutraliseringsprodukt van een aardalkalimetaalbase en een alkylfenol met zwavel. Op geschikte wijze wordt de zwavel in elementaire vorm aan het neutraliseringsprodukt toegevoegd en
 30 bij verhoogde temperaturen tot omzetting gebracht onder vorming van het gesulfureerde aardalkalimetaalalkylfenolaat.

Indien tijdens de neutraliseringsreactie meer aardalkalimetaalbase wordt toegevoegd dan noodzakelijk is voor het neutraliseren van het fenol wordt een basisch gesulfureerd aardalkalimetaalalkylfenolaat ver-
 35 kregen. Zie bijvoorbeeld het in Amerikaans octrooischrift no. 2.680.096 beschreven proces. Extra basiciteit kan worden verkregen door toevoeging van kooldioxide aan het basische gesulfureerde aardalkalimetaalalkylfenolaat. De overmaat aardalkalimetaalbase kan na de sulfurerings-
 40 trap worden toegevoegd, maar wordt op geschikte wijze tegelijkertijd met de aardalkalimetaalbase voor het neutraliseren van het fenol toege-

voegd.

Kooldioxide is het meestal gebruikte materiaal voor het bereiden van de basische of "overbasische" fenolaten. Een methode, waarbij basische gesulfureerde aardalkalimetaalalkylfenolaten worden bereid door
5 toevoeging van kooldioxide, is beschreven in het Amerikaanse octrooi-schrift no. 3.178.368.

De zouten van dikoolwaterstofdithiofosforzuur en metaal van groep II vertonen afbraak en oxydatie tegengaande en thermisch stabiliserende eigenschappen. De zouten van dithiofosforzuren en metalen van groep II
10 zijn vroeger reeds beschreven. Zie bijvoorbeeld Amerikaans octrooi-schrift no. 3.390.080, kolommen 6 en 7, waarin deze verbindingen en de bereiding ervan in het algemeen zijn beschreven. Op geschikte wijze bevatten de zouten van de dikoolwaterstofdithiofosforzuren en metaal van groep II, die bruikbaar zijn in de smeeroliesamenstelling volgens de
15 uitvinding, ongeveer 4 tot ongeveer 12 koolstofatomen in elk van de koolwaterstofresten, die gelijk of verschillend kunnen zijn en die aromatische, alkyl- of cycloalkylgroepen kunnen zijn. Koolwaterstofresten, die de voorkeur verdienen, zijn alkylgroepen met 4 tot 8 koolstofatomen, zoals bijvoorbeeld butyl-, isobutyl-, sec.butyl-, hexyl-, isohe-
20 xyl-, octyl-, 2-ethylhexylgroepen en dergelijke. De voor het vormen van deze zouten geschikte metalen zijn barium, calcium, strontium, zink en cadmium, waarvan zink de voorkeur verdient.

Bij voorkeur beantwoordt het zout van een dikoolwaterstofdithiofosforzuur en een metaal van groep II aan de formule 3, waarin R_2 en
25 R_3 elk onafhankelijk van elkaar koolwaterstofresten voorstellen, zoals bovenstaand beschreven, en M_1 een metaalkation van groep II voorstelt, zoals bovenstaand beschreven.

De dithiofosforzuurzouten zijn in de smeeroliesamenstelling aanwezig in een effectieve hoeveelheid om afbraak en oxydatie van de smeer-
30 olie te voorkomen. De hoeveelheid bedraagt bij voorkeur ongeveer 3 tot 30 mmol dithiofosforzuurzout per kilogram van de totale samenstelling. In het bijzonder verdient het de voorkeur, dat het zout aanwezig is in een hoeveelheid van ongeveer 15 tot 20 mmol per kilogram van de totale smeeroliesamenstelling.

35 Het alkenylsuccinimide of -succinaat of mengsel daarvan is onder andere aanwezig om als dispergens te fungeren en de vorming van afzettingen te voorkomen. De alkenylsuccinimiden en -succinaten zijn op dit gebied algemeen bekend. De alkenylsuccinimiden zijn het omzettingsproduct van een door een polyalkeenpolymeer gesubstitueerd barnsteenzuuranhydride met een amine, bij voorkeur een polyalkyleenpolyamine, en de al-

kenylsuccinaten zijn het omzettingsprodukt van een door een polyalkeen-
 polymeer gesubstitueerd barnsteenzuuranhydride met eenwaardige of meer-
 waardige alcoholen, fenolen en naftolen, bij voorkeur een meerwaardige
 alcohol, die ten minste drie hydroxylgroepen bevat. De door polyalkeen-
 5 polymeer gesubstitueerde barnsteenzuuranhydriden worden verkregen door
 omzetting van een polyalkeenpolymeer of derivaat daarvan met maleïne-
 zuuranhydride. Het zo verkregen barnsteenzuuranhydride wordt met de
 amine- of hydroxyverbinding omgezet. De bereiding van de alkenylsuccin-
 imiden is op vele plaatsen in de literatuur beschreven. Zie bijvoor-
 10 beeld Amerikaanse octrooischriften no's 3.390.082, 3.219.666 en
 3.172.892, waarvan de beschrijving door de vermelding ervan als hier
 ingelast wordt beschouwd. De bereiding van de alkenylsuccinaten is
 eveneens in de literatuur beschreven. Zie bijvoorbeeld Amerikaanse oc-
 trooischriften no's 3.381.022 en 3.522.179, waarvan de beschrijving
 15 door de vermelding ervan als hier ingelast wordt beschouwd.

Bijzonder goede resultaten kunnen worden verkregen met de smeer-
 oliesamenstellingen volgens de uitvinding, indien het alkenylsuccinimi-
 de of -succinaat een door polyisobuteen gesubstitueerd barnsteenzuuran-
 hydride van een polyalkyleenpolyamine respectievelijk meerwaardige al-
 20 cohol is.

Het polyisobuteen, dat voor het bereiden van het door polyisobu-
 teen gesubstitueerde barnsteenzuuranhydride wordt gebruikt, wordt ver-
 kregen door polymerisatie van isobuteen en kan wat betreft de samen-
 stellingen ervan binnen ruime grenzen wisselen. Het gemiddelde aantal
 25 koolstofatomen kan wisselen van 30 of minder tot 250 of meer, met dien
 met dien tengevolge een gemiddeld molecuulgewicht naar het getal van
 ongeveer 400 of minder tot 3000 of meer. Bij voorkeur zal het gemiddel-
 de aantal koolstofatomen per polyisobuteenmolecuul wisselen van onge-
 veer 50 tot ongeveer 100, waarbij de polyisobutenen een gemiddeld mole-
 30 cuulgewicht naar het getal van ongeveer 600 tot ongeveer 1500 bezitten.
 Het gemiddelde aantal koolstofatomen per polyisobuteenmolecuul bedraagt
 in het bijzonder ongeveer 60 tot ongeveer 90 bij een gemiddeld mole-
 cuulgewicht naar het getal van ongeveer 800 tot 1300. Het polyisobuteen
 wordt volgens algemeen bekende methoden met maleïnezuuranhydride omge-
 35 zet onder vorming van het door polyisobuteen gesubstitueerde barnsteen-
 zuuranhydride.

Bij de bereiding van het alkenylsuccinimide wordt het gesubsti-
 tueerde barnsteenzuuranhydride met een polyalkyleenpolyamine omgezet
 onder vorming van het overeenkomstige succinimide. Elke alkyleengroep
 40 van het polyalkyleenpolyamine bezit gewoonlijk tot ongeveer 8 koolstof-

atomen. Het aantal alkyleengroepen kan variëren tot ten hoogste ongeveer 8. De alkyleengroep is bij wijze van voorbeeld een ethyleen-, propyleen-, butyleen-, trimethyleen-, tetramethyleen-, pentamethyleen-, hexamethyleen-, octamethyleengroep enz.. Het aantal aminogroepen is in
 5 het algemeen, hoewel niet noodzakelijkerwijs, één meer dan het aantal in het amine aanwezige alkyleengroepen, dat wil zeggen, indien het polyalkyleenpolyamine 3 alkyleengroepen bevat, zal het gewoonlijk 4 aminogroepen bevatten. Het aantal aminogroepen kan variëren tot ten hoogste ongeveer 9. Bij voorkeur bevat de alkyleengroep ongeveer 2 tot on-
 10 geveer 4 koolstofatomen en zijn alle aminogroepen primair of secundair. In dit geval zal het aantal aminogroepen één meer bedragen dan het aantal alkyleengroepen. Bij voorkeur bevat het polyalkyleenpolyamine 3 tot 5 aminogroepen. Specifieke voorbeelden van de polyalkyleenpolyaminen zijn ethyleendiamine, diëthyleentriamine, triëthyleentetramine, propy-
 15 leendiamine, tripropyleentetramine, tetraethyleenpentamine, trimethyleendiamine, pentaethyleenhexamine, di-(trimethyleen)triamine, tri-(hexamethyleen)-tetramine, enz..

Andere geschikte aminen voor de bereiding van het bij de uitvinding te gebruiken alkenylsuccinimide zijn de cyclische aminen, zoals
 20 piperazine, morfoline en dipiperazinen.

Bij voorkeur beantwoorden de alkylsuccinimiden, die in de samenstellingen volgens de uitvinding kunnen worden toegepast, aan de formule 4, waarin

- a. R_1 een alkenylgroep voorstelt, bij voorkeur een in hoofdzaak
 25 verzadigde koolwaterstofrest, die bereid is door polymerisatie van alifatische monoalkenen. Bij voorkeur wordt R_1 bereid uit isobuteen en heeft R_1 een gemiddeld aantal koolstofatomen en een gemiddeld moleculgewicht naar het getal, zoals bovenstaand beschreven;
- b. de "alkyleen"-rest stelt in hoofdzaak een koolwaterstofrest met
 30 ten hoogste 8 koolstofatomen en bij voorkeur ongeveer 2-4 koolstofatomen voor, zoals bovenstaand beschreven;
- c. A stelt een koolwaterstofrest, een door amine gesubstitueerde koolwaterstofrest of waterstof voor. De koolwaterstofrest en de door amine gesubstitueerde koolwaterstofresten zijn de alkyl- en door amino
 35 gesubstitueerde alkyl-analogen van de bovenbeschreven alkyleengroepen. Bij voorkeur stelt A waterstof voor;
- d. n geeft een geheel getal van ongeveer 1 tot 10 en bij voorkeur van ongeveer 3 tot 5 aan.

Het alkenylsuccinimide kan met boorzuur of een soortgelijke boor
 40 bevattende verbinding worden omgezet onder vorming van de geborateerde

dispergentia, die bij de uitvinding kunnen worden gebruikt. Het is de bedoeling, dat binnen het kader van de term "alkenylsuccinimide" de geborateerde succinimiden worden omvat.

De alkenylsuccinaten zijn de omzettingsprodukten van het bovenbe-
 5 schreven barnsteenzuuranhydride met hydroxyverbindingen, die alifat-
 sche verbindingen, zoals eenwaardige of meerwaardige alcoholen, of aro-
 matische verbindingen, zoals fenolen en naftolen, kunnen zijn. De aro-
 matische hydroxyverbindingen, waarvan de esters kunnen zijn afgeleid,
 worden bij wijze van voorbeeld toegelicht aan de hand van de volgende
 10 specifieke voorbeelden: fenol, β -naftol, α -naftol, cresol, resorcinol,
 catechol, p,p'-dihydroxybifeny, 2-chloorfenol, 2,4-dibutylfenol, door
 propeentetrameer gesubstitueerd fenol, didodecylfenol, 4,4'-methyleen-
 bis-fenol, α -decyl- β -naftol, door polyisobuteen (molecuulgewicht van
 1000) gesubstitueerd fenol, het condensatieprodukt van heptylfenol met
 15 0,5 mol formaldehyde, het condensatieprodukt van octylfenol met aceton,
 di-(hydroxyfenyl)-oxide, di-(hydroxyfenyl)-sulfide, di-(hydroxyfenyl)-
 disulfide en 4-cyclohexylfenol. Fenol en gealkyleerde fenolen met ten
 hoogste drie alkylsubstituenten verdienen de voorkeur. Elk van de al-
 kylsubstituenten kan 100 koolstofatomen of meer bevatten.

20 De alcoholen, waarvan de esters kunnen zijn afgeleid, bevatten bij
 voorkeur ten hoogste ongeveer 40 alifatische koolstofatomen. Zij kunnen
 eenwaardige alcoholen zijn, zoals methanol, ethanol, isooctanol, dode-
 canol, cyclohexanol, cyclopentanol, behenylalcohol, hexatriacontanol,
 neopentylalcohol, isobutylalcohol, benzylalcohol, β -fenylethylalcohol,
 25 2-methylcyclohexanol, β -chloorethanol, monomethylether van ethyleengly-
 col, monobutylether van ethyleenglycol, monopropylether van diëthyleen-
 glycol, monododecylether van triëthyleenglycol, monooleaat van ethy-
 leenglycol, monostearaat van diëthyleenglycol, sec.pentylalcohol,
 tert.butylalcohol, 5-broom-dodecanol, nitro-octadecanol en dioleaat van
 30 glycerol. De meerwaardige alcoholen bevatten bij voorkeur 2 tot onge-
 veer 10 hydroxylgroepen. Zij worden bij wijze van voorbeeld toegelicht
 door ethyleenglycol, diëthyleenglycol, triëthyleenglycol, tetraethy-
 leenglycol, dipropyleenglycol, tripropyleenglycol, dibutyleenglycol,
 tributyleenglycol en andere alkyleenglycolen, waarin de alkyleengroep 2
 35 tot ongeveer 8 koolstofatomen bevat. Andere bruikbare meerwaardige al-
 coholen zijn onder andere glycerol, monooleaat van glycerol, monome-
 thylether van glycerol, pentaerytritol, 9,10-dihydroxystearinezuur, me-
 thylester van 9,10-dihydroxystearinezuur, 1,2-butaandiol, 2,3-hexaan-
 diol, 2,4-hexaandiol, pinacol, erytritol, arabitol, sorbitol, mannitol,
 40 1,2-cyclohexaandiol en xyleenglycol, Koolhydraten, zoals suikers, zet-

melen, celluloses, enz. kunnen op soortgelijke wijze esters leveren. Als koolhydraten kunnen bij wijze van voorbeeld glucose, fructose, sucrose, rhamnose, mannose, glyceraldehyd en gallactose worden genoemd.

Een groep meerwaardige alcoholen, die speciaal de voorkeur verdient, zijn de alcoholen met ten minste drie hydroxylgroepen, waarvan enkele veresterd zijn met een monocarbonzuur met ongeveer 8 tot ongeveer 30 koolstofatomen, zoals octaanzuur, oliezuur, stearinezuur, linolzuur, dodecaanzuur of talloliezuur. Voorbeelden van dergelijke partieel veresterde meerwaardige alcoholen zijn het monooleaat van sorbitol, distearaat van sorbitol, monooleaat van glycerol, monostearaat van glycerol, di-dodecanoaat van erytritrol.

De esters kunnen eveneens afgeleid zijn van onverzadigde alcoholen, zoals allylalcohol, kaneelalcohol, propargylalcohol, 1-cyclohexeen-3-ol en oleylalcohol. Weer andere groepen van de alcoholen, die in staat zijn de esters van de uitvinding te leveren, omvatten de etheralcoholen en aminoalcoholen, zoals bijvoorbeeld de door oxy-alkyleen-, oxy-aryleen-, amino-alkyleen- en amino-aryleengroepen gesubstitueerde alcoholen met één of meer oxy-alkyleen-, amino-alkyleen-, amino-aryleen- of oxy-aryleengroepen. Voorbeelden hiervan zijn Cellosolve, carbitol, fenoxylethanol, heptylphenyl-(oxypropyleen)₆-H, octyl-(oxyethyleen)₃₀-H, fenyl-(oxyoctyleen)₂-H, enkelvoudig door (heptylphenyl-oxypropyleen) gesubstitueerd glycerol, polyepoxystyreen, aminoethanol, 3-aminoethyl-pentanol, di-(hydroxyethyl)-amine, p-aminofenol, tri-(hydroxypropyl)-amine, N-hydroxyethylethyleendiamine, N,N,N',N'-tetrahydroxytrimethyleendiamine en dergelijke. Voor het grootste gedeelte verdienen de etheralcoholen met ten hoogste ongeveer 150 oxy-alkyleengroepen de voorkeur, waarbij de alkyleengroep 1 tot ongeveer 8 koolstofatomen bevat.

De esters kunnen di-esters van barnsteenzuren of zure esters zijn, dat wil zeggen partieel veresterde barnsteenzuren, alsmede partieel veresterde meerwaardige alcoholen of fenolen, namelijk esters met vrije alcoholische of fenolische hydroxylgroepen. Mengsels van de bovenvermelde esters worden eveneens geacht binnen het kader van de uitvinding te vallen.

De alkenylsuccinaten kunnen met boorzuur of een soortgelijk boor bevattende verbinding worden omgezet onder vorming van geborateerde dispergentia, die bij deze uitvinding kunnen worden gebruikt. Dergelijke geborateerde succinaten zijn beschreven in het Amerikaanse octrooi-schrift no. 3.533.945, waarvan de beschrijving door de vermelding geacht wordt hier te zijn opgenomen. De geborateerde succinaten worden

geacht binnen het kader van de term "alkenylsuccinaat" te vallen.

De alkenylsuccinimiden en -succinaten zijn in de smeerolesamenstellingen aanwezig in een effectieve hoeveelheid om als dispergeermiddel te fungeren en de afzetting van in de olie gevormde verontreinigingen te voorkomen. De hoeveelheid alkenylsuccinimiden en -succinaten kan wisselen van ongeveer 0,5 % tot ongeveer 20 gew.% van de totale smeerolesamenstelling. De hoeveelheid alkenylsuccinimide of -succinaat, die in de smeerolesamenstelling aanwezig kan zijn, wisselt bij voorkeur van ongeveer 2 tot ongeveer 5 gew.% van het totale preparaat.

De gerede smeerolie kan "single" of "multigrade" zijn. Multigrade smeeroliën worden bereid door toevoeging van viscositeitsindex (VI) verbeterende middelen. Typische voorbeelden van viscositeitsindex verbeterende middelen zijn polyalkylmethacrylaten, ethyleenpropyleencopolymeren, styreen-dieen-copolymeren en dergelijke. Zogenaamde gedeco-reerde VI verbeterende middelen met zowel viscositeitsindex verbeteren-
de als dispergerende eigenschappen zijn eveneens geschikt voor het gebruik in de preparaten volgens de uitvinding.

De volgende voorbeelden worden gegeven om de uitvinding op specifieke wijze toe te lichten. Deze voorbeelden en toelichtingen dienen niet te worden uitgelegd als enigerlei beperking van het kader van de uitvinding.

Voorbeeld I

In een reactiekolf van vijf liter werden 1050 g (4 mol) C₁₅₋₁₈-alkaan-1,2-diol, 272 g (4,4 mol) boorzuur en 1550 g xyleen gebracht. Het reactiemengsel werd 90 uren geroerd en onder terugvloei-koeling gekookt. Na afloop van deze periode waren 191 ml water opgevangen. Het reactiemengsel werd afgekoeld en gefiltreerd, waarna het oplosmiddel in vacuo werd verwijderd, waarbij 1158 g produkt werd verkregen, dat 6,3 % boor bevatte.

Voorbeeld II

De samenstellingen van de uitvinding werden aan de hand van een laboratoriumproef onderzocht. De proef werd uitgevoerd op een SAE No. 2 wrijvingsmachine, die gemodificeerd werd door een met matige snelheid bedreven hydraulische motoraandrijving toe te voegen. Het proefstuk was een gelaagd samenstel van één gesinterde bronzen plaat, verkregen uit General Metals Powder Co. 1500 mengsel, tussen twee stalen platen als afstandhouders, die in de bovenvermelde inrichting waren aangebracht. Vervolgens werd de proefvloeistof, ongeveer een hoeveelheid van 300 g, in de proefoliebak gebracht. De hydraulische aandrijving roteerde de proefstukken met 100 rpm. Een op een zuiger gelijkende rem werd aange-

legt met een aanlegdruk van 0,52 MPa. Met behulp van de SAE No 2 belastingsscel werd het remdraaimoment gemeten en met behulp van een elektrische tachometer werd de omwentelingssnelheid in rpm gemeten. Een X-Y-traceerinrichting werd gebruikt voor het maken van een grafiek van het draaimoment als functie van rpm, terwijl de hydraulische aandrijving langzaam werd bijgesteld om de snelheid te verminderen tot 0 rpm. Het gedrag van een vloeistof met betrekking tot het snerpen van remmen houdt verband met de helling van de wrijving-snelheidskromme. De helling van de kromme wordt gevonden door de helling van een lijn te meten, die door het punt 50 rpm op de kromme en het hoogste punt op de kromme beneden 50 rpm te trekken. Naarmate de helling van deze kromme steeds negatiever wordt, wordt het snerpende geluid van de rem geleidelijk luider. Deze neiging correleert met remgeluidsproeven bij een tractor op volle schaal.

De bovenbeschreven proef wordt uitgevoerd voor drie hydraulische vloeistoffen voor tractoren op basis van minerale olie. De resultaten voor deze drie vloeistoffen zijn in tabel A aangegeven. Samenstelling A was een basisolie zonder een wrijvingsmodificeermiddel en samenstelling B bevatte bovendien 1 % geborateerd alkaandiol van voorbeeld I. Samenstelling C is een in de handel verkrijgbare hydraulische vloeistof voor tractoren. Zoals blijkt uit tabel A, nam door de toevoeging van geborateerd 1,2-alkaandiol (vloeistof B) aan de basisvloeistof (A) de helling toe, hetgeen erop wijst, dat het effectief is bij het verminderen van het snerpen van de remmen. In tabel A is eveneens de helling aangegeven, die verkregen wordt met een in de handel verkrijgbare hydraulische vloeistof voor tractoren.

TABEL A

Effect van geborateerd 1,2-alkaandiol bij een laboratoriumsimulatieproef op het snerpen van de remmen

Samenstelling	Helling van wrijving-snelheidskromme
A - basisolie	0,0131
B - basisolie + 1 gew.% geborateerd	
1,2-alkaandiol van voorbeeld I	0,0086
C - in de handel verkrijgbaar preparaat	0,0143

C o n c l u s i e s

1. Smeeroliesamenstelling bereid voor het gebruik in een tractor en het in contact komen met de oppervlakken van in olie ondergedompelde schijfremmen, met het kenmerk, dat in de bereide olie ongeveer 0,1 tot 5 ongeveer 5 gew.% van een geborateerd 1,2-alkaandiol met de formule 1, waarin R een alkylgroep met 8 tot 28 koolstofatomen is, of mengsel daarvan is opgenomen.

2. Smeeroliesamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat R een alkylgroep met 8 tot 18 koolstofatomen is.

10 3. Smeeroliesamenstelling volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat het geborateerde 1,2-alkaandiol een mengsel van geborateerde 1,2-diolen is, die 15 tot 18 koolstofatomen bevatten.

4. Werkwijze voor het verminderen van het snerpen van in olie ondergedompelde schijfremmen door de met elkaar in contact komende oppervlakken van in olie ondergedompelde schijfremmen te smeren, met het kenmerk, dat men het smeren uitvoert met een samenstelling van een smeerolie, die ongeveer 0,1 tot ongeveer 5 gew.% van een geborateerd 1,2-alkaandiol met de formule 1, waarin R een alkylgroep met 8 tot 28 koolstofatomen is, of mengsels daarvan bevat.

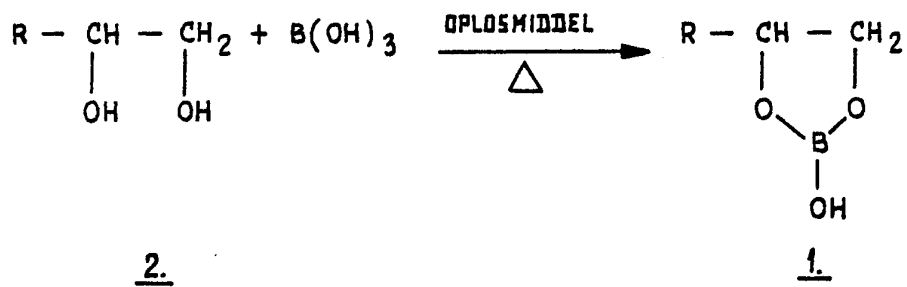
20 5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat R een alkylgroep met 8 tot 18 koolstofatomen is.

6. Werkwijze volgens conclusie 4 of 5, met het kenmerk, dat het geborateerde 1,2-alkaandiol een mengsel van geborateerde 1,2-diolen is, die 15 tot 18 koolstofatomen bevatten.

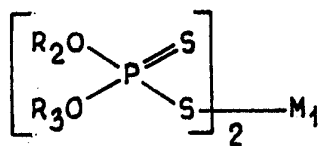
25

+++++++

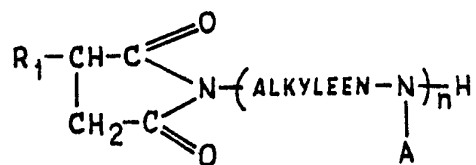
fig.



3.



4.



8204031