

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 892557 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **892557**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C10M141/06
C10M141/10

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **25.05.1989**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **25.05.1989**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **14.12.1989**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

13.06.1988 US 206113 08.09.1988 US 242038

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • The Lubrizol Corporation, 29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, OH 44092-2298, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Ripple, David Eugene, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Schroeck, Calvin William, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Voiteluöljykoostumuksia

Smörjoljekompositioner

Voiteluöljykoostumuksia

Tämä keksintö koskee voiteluöljykoostumuksia. Eri-
tyisesti tämä keksintö koskee voiteluöljykoostumuksia,
5 jotka sisältävät voiteluviskositeetin omaavaa öljyä, kar-
boksyylihappojohdannaiskoostumusta, jolla on sekä VI-
että dispergointiominaisuuksia, vähintään yhtä ditiofos-
forihapon metallisuolaa.

Voiteluöljyjä, joita käytetään polttomoottoreis-
10 sa ja erityisesti kipinäsytytys- ja dieselmoottoreissa,
modifioidaan ja parannetaan kaiken aikaa paremman suori-
tuskyvyn saamiseksi. Erilaiset organisaatiot mukaan lu-
kien SAE (Society of Automotive Engineers), ASTM (ennen
the American Society for Testing and Materials) ja API
15 (American Petroleum Institute) samoin kuin autonvalmis-
tajat yrittävät jatkuvasti parantaa voiteluöljyjen suori-
tuskykyä. Vuosien kuluessa on kehitetty ja muunneltu eri-
laisia standardeja näiden organisaatioiden toimesta. Kun
moottoreiden teho on kasvanut, ja ne ovat tulleet moni-
20 mutkaisemmiksi, voiteluöljyltä vaaditaan lisää suori-
tuskykyä niin, että saataisiin voiteluöljyjä, jotka ovat
vähemmän taipuvaisia hajoamaan käyttöolosuhteissa, ja si-
ten voitaisiin vähentää kulumista ja sellaisten ei-toi-
vottujen kerrostumien muodostuminen kuten lakka, liete,
25 hiilipitoiset aineet ja hartsimaiset aineet, joilla on
taipumus kiinnittyä erilaisiin koneen osiin ja alentaa
moottoreiden hyötysuhdetta.

Yleensä kipinäsytytysmoottoreissa ja dieselmoot-
toreissa käytettäville kampikammiovoiteluaineille on ke-
30 hitetty erilaiset öljyjen luokitukset ja suoritusvaati-
mukset johtuen voiteluöljyjen eroista ja niille asete-
tuista vaatimuksista näissä käyttökohteissa. Kipinäsyty-
tysmoottoreita varten suunnitellut, kaupallisesti saata-
vat laatuöljyt on viime vuosina identifioitu ja merkitty
35 "SF"-öljyinä, kun öljyt kykenevät täyttämään API SF-luo-

kituksen suoritusvaatimukset. Äskettäin on kehitetty uusi API-luokitus SG, ja tätä öljyä merkitään tunnuksella "SG". SG:llä merkittyjen öljyjen on täytettävä API SG-luokituksen suoritusvaatimukset, jotka on kehitetty ta-
5 kaamaan, että näillä uusilla öljyillä on lisää haluttuja ominaisuuksia ja suorituskykyä SF-öljylle vaadittujen lisäksi. SG-öljyt tulee suunnitella siten, että minimoidaan moottorin kulumisen ja sakkautumat, ja niin, että minimoidaan myös öljyn sakeutuminen käytössä. SG-öljyt on
10 tarkoitettu parantamaan moottorin suorituskykyä ja kestävyyttä kaikkiin aikaisempiin kipinäsytytysmoottoreita varten myytyihin moottoriöljyihin verrattuna. SG-öljyjen lisäpiirre on CC-kategorian (diesel) vaatimusten sisällyttäminen SG-spesifikaatioon.

15 Näiden SG-öljyjen suoritusvaatimusten täyttämiseksi öljyjen täytyy läpäistä menestyksekkäästi seuraavat bensini- ja dieselmoottoritestit, jotka on vakiinnutettu standardeiksi teollisuudessa: Ford Sequence VE testi, Buick Sequence IIIE testi, Oldsmobile Sequence IID testi,
20 CRC L-38 testi ja Caterpillar yksisylinterinen testimoottori 1H2. Caterpillar-testi on sisällytetty suoritusvaatimukseen öljyn kelpuuttamiseksi myös kohtalaiseen dieselkäyttöön (dieselsuorituskategoria "CC"). Jos SG-luokituksen öljy halutaan kelpuuttaa myös raskaaseen dieselkäyttöön (dieselsuorituskategoria "CD"), öljyvalmisteen on täy-
25 tettävä tiukemmat Caterpillar yksisylinterinen testimoottori 1G2:n suoritusvaatimukset. Kaikkien näiden testien vaatimukset ovat teollisuuden kehittämiä, ja näitä testejä selitetään yksityiskohtaisemmin alla.

30 Kun halutaan, että SG-luokituksen voiteluöljyjen avulla saadaan myös parantunut polttoainetalous, öljyn on täytettävä Sequence VI Fuel Efficient Engine Oil Dynamometer-testin vaatimukset.

35 Myös SAE, ASTM ja API ovat yhdessä kehittäneet uuden dieselmoottoriöljyluokituksen, ja näitä uusia die-

selöljyjä merkitään tunnuksella "CE". Uuden CE-dieselluokituksen täyttävien öljyjen on kyettävä täyttämään lisäsuoritusvaatimuksia, joita ei ole CD-kategoriassa, mukaan lukien testit Mack T-6, Mack T-7 ja Cummins NTC-400.

- 5 Useimmissa käyttötarkoituksissa ihanteellisella voiteluaineella tulisi olla sama viskositeetti kaikissa lämpötiloissa. Saatavissa olevat voiteluaineet kuitenkin poikkeavat tästä ihanteesta. Aineita, joita on lisätty voiteluaineisiin viskositeettimuutoksen minimoimiseksi
- 10 lämpötilan muuttuessa, kutsutaan viskositeetin modifioijiksi, viskositeetin parantajiksi, viskositeetti-indeksin parantajiksi tai VI-parantajiksi. Yleensä aineet, jotka parantavat voiteluöljyjen VI-ominaisuuksia, ovat öljyliu-koisia orgaanisia polymeerejä, ja näihin polymeereihin
- 15 kuuluvat polyisobuteenit, polymetakrylaatit (eli eripituisten alkyylimetakrylaattiketjujen sekapolymeerit), eteenin ja propeenin sekapolymeerit, hydratut styreenin ja isopreenin lohkosekapolymeerit ja polyakrylaatit (eli eripituisten alkyyliakrylaattiketjujen sekapolymeerit).
- 20 Voiteluöljykoostumuksiin on sisällytetty myös muita aineita, jotta öljykoostumukset täyttäisivät erilaiset suoritusvaatimukset, ja näitä lisäaineita ovat dispergointiaineet, detergentit, kitkan modifioijat, syöpymisenestoaineet jne. Dispergointiaineita käytetään voiteluaineissa epäpuhtauksien, erityisesti polttomoottorin
- 25 käytön aikana muodostuvien epäpuhtauksien pitämiseksi suspensiona mielummin kuin antaa niiden saostua lietteenä. Viitejulkaisuissa on selitetty aineita, joilla on sekä viskositeettia parantavia että dispergoivia ominai-
- 30 suuksia. Yksi molempia ominaisuuksia omaava yhdistetyyppi koostuu polymeerirungosta, johon on kiinnittynyt yksi tai useampi polaarisia ryhmiä sisältävä monomeeri. Tällaisia yhdisteitä valmistetaan usein oksastusmenettelyllä, jossa rungon muodostavan polymeerin annetaan reagoida suoraan
- 35 sopivan monomeerin kanssa.

Viitejulkaisuissa on selitetty myös voiteluaineita varten olevia dispergointilisäaineita, jotka sisältävät hydroksiyhdisteiden tai amiinien ja substituotujen meripihkahappojen tai niiden johdannaisten reaktiotuotteita, ja tyypillisiä tämän tyyppisiä dispergointiaineita on esitetty esimerkiksi US-patenttijulkaisuissa 3,272,746, 3,522,179, 3,219,666 ja 4,234,435. Voiteluöljyihin lisätynä patenttijulkaisussa 4,234,435 selitetyt koostumukset toimivat pääasiassa dispergointiaineina/detergentteinä ja viskositeetti-indeksin parantajina.

Selitetään voiteluöljyvalmiste, joka on käyttökel-poinen polttomoottoreissa. Yksityiskohtaisemmin, selite-tään polttomoottoreita varten olevia voiteluöljykoostu-muksia, jotka sisältävät (A) pääosan voiteluviskositeetin omaavaa öljyä ja (B) vähintään 2,0 paino-% vähintään yhtä karboksyylihappojohdannaiskoostumusta, joka on valmistet-tu antamalla vähintään yhden substituoidun meripihkahap-poasyloimisaineen (B-1) reagoida vähintään yhden amiini-yhdisteen (B-2) kanssa, jolle on tunnusomaista, että sen rakenteessa on vähintään yksi >NH-ryhmä, ja jolloin mai-nittu substituoitu meripihkahappoasyloimisaine koostuu substituenttiryhmistä ja meripihkahapporyhmistä ja sub-stituenttiryhmät on saatu polyalkeenista, jolloin maini-tulle polyalkeenille on tunnusomaista, että sen $\bar{M}_n$ -arvo on noin 1300 - noin 5000 ja $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -arvo on noin 1,5 - noin 4,5, ja mainituille asyloimisaineille on tunnusomaista, että niiden rakenteessa on keskimäärin vähintään 1,3 me-ripihkahapporyhmää kutakin substituenttiryhmien ekviva-lenttipainoa kohti, ja (C) noin 0,05 - noin 5 paino-% di-hydrokarbyyliditiofosforihappojen metallisuolojen seosta, jossa vähintään yhdessä dihydrokarbyyliditiofosforihapos-sa toinen hiilivetyradikaali (C-1) on isopropyyli- tai sek-butyyli-ryhmä, toinen hiilivetyradikaali (C-2) sisäl-tää vähintään viisi hiiliatomia ja vähintään noin 20 moo-liprosenttia kaikista komponentissa (C) olevista hiilive-

tyradikaaleista on isopropyyyliryhmiä, sekundaarisia butyyliiryhmiä tai niiden seoksia edellyttäen, että vähintään 25 mooliprosenttia hiilivetyradikaaleista komponentissa (C) ovat isopropyyyliryhmiä, sekundaarisia butyyli-

5 rymhiä tai niiden seoksia silloin, kun voiteluöljykoostumukset sisältävät vähemmän kuin noin 2,5 paino-% komponenttia (B). Yhdessä suoritusmuodossa öljykoostumukset sisältävät vähintään noin 0,05 paino-% isopropyyli-

10 ryhmiä, sekundaarisia butyyliiryhmiä tai niiden seoksia, jotka ovat peräisin ditiofosforihappojen metallisuolojen seoksesta (C). Öljykoostumukset voivat sisältää myös muita toivottavia lisäaineita kuten (D) ainakin yhtä vähintään yhden happaman orgaanisen yhdisteen neutraalia tai emäk-

15 sistä maa-alkalimetallisuolaa ja/tai (E) vähintään yhtä karboksyylihapoesterijohdannaiskoostumusta. Yhdessä suoritusmuodossa tämän keksinnön mukaiset öljykoostumukset sisältävät yllä mainittuja lisäaineita ja muita lisäai-

20 neita määrät, jotka riittävät saamaan öljyn täyttämään kaikki tunnuksella "SG" identifioidun API-luokituksen suoritusvaatimukset, ja toisessa suoritusmuodossa keksinnön mukaiset öljykoostumukset sisältävät yllä mainittuja lisäaineita ja muita selitysosassa selitettyjä lisäainei-

25 ta määrät, jotka riittävät saamaan öljyn täyttämään tunnuksella "CE" identifioidun API-luokituksen vaatimukset.

Kautta tämän selitysosan ja patenttivaatimusten viittaukset eri komponenttien painoprosentteihin on esitetty kemialliselta pohjalta, ellei toisin ilmoiteta, paitsi komponentille (A), joka on öljy. Esimerkiksi sil-

30 loin, kun tämän keksinnön mukaisten öljykoostumusten selitetään sisältävän vähintään 2 paino-% komponenttia (B), öljykoostumus sisältää vähintään 2 paino-% komponenttia (B) kemialliselta pohjalta. Siten jos komponentti (B) on saatavissa 50-painoprosenttisena öljyliuksena, öljykoostumukseen sisällytettäisiin vähintään 4 paino-% öljyliu-

35 osta.

Asyloimisaineen ekvivalenttien lukumäärä riippuu mukana olevien karboksyyli-ryhmien kokonaismäärästä. Määritettäessä asyloimisaineille ekvivalenttien lukumäärää, niitä karboksyyli-ryhmiä, jotka eivät kykene reagoimaan karboksyylihapoasyloimisaineena, ei oteta huomioon. Yleensä kuitenkin näissä asyloimisaineissa on yksi ekvivalentti asyloimisainetta kutakin karboksyyli-ryhmää kohti. Esimerkiksi anhydridissä, joka on saatu yhden moolin olefiinista polymeeria ja yhden moolin maleiinihapoanhydridiä reagoidessa keskenään, on kaksi ekvivalenttia. Karboksyyli-ryhmien lukumäärän määrittämiseksi on helposti saatavissa tavanomaisia menetelmiä (esim. happoluku, saippuoitumisluku), ja siten alan asiantuntija voi helposti määrittää asyloimisaineen ekvivalenttien määrän.

Amiinin tai polyamiinin ekvivalenttipaino on amiinin tai polyamiinin molekyylipaino jaettuna molekyylissä läsnä olevien tyyppien kokonaismäärällä. Siten etyleenidiamiinin ekvivalenttipaino on yhtä suuri kuin puolet sen molekyylipainosta; dietyleenitriamiinin ekvivalenttipaino on yhtä suuri kuin kolmasosa sen molekyylipainosta. Kaupallisesti saatavien polyalkyleenipolyamiinien ekvivalenttipaino voidaan määrittää jakamalla tyyppien atomipaino (14) polyamiinin sisältämällä tyyppien prosenttimäärällä ja kertomalla sadalla; näin 34 % tyyppä sisältävän polyaminiseoksen ekvivalenttipaino olisi 41,2. Ammoniakin tai monoamiinin ekvivalenttipaino on sen molekyylipaino.

Hydroksyyllillä substituoidun amiinin, jonka on tarkoitus reagoida asyloimisaineiden kanssa karboksyylihapojohdannaisen (B) muodostamiseksi, ekvivalenttipaino on sen molekyylipaino jaettuna molekyylissä olevien tyyppiryhmien kokonaismäärällä. Tätä keksintöä varten komponentin (B) valmistuksessa hydroksyyli-ryhmiä ei oteta huomioon ekvivalenttipainoa laskettaessa. Siten etanoliamiinin ekvivalenttipaino olisi yhtä suuri kuin sen molekyylipaino ja dietanoliamiinin ekvivalenttipaino (tyypeen

perustuva) olisi yhtä suuri kuin sen molekyylipaino.

Hydroksyyllillä substituoidun amiinin, jota käytetään tässä keksinnössä hyödyllisten karboksyylihapoes-
 terijohdannaisten (E) muodostamiseksi, ekvivalenttipaino
 5 on sen molekyylipaino jaettuna läsnä olevien hydroksyyli-
 ryhmien lukumäärällä, ja läsnä olevat typpiatomit jätetään huomiotta. Siten kun estereitä valmistetaan esimerkiksi dietanoliamiinista, ekvivalenttipaino on puolet dietanoliamiinin molekyylipainosta.

10 Termejä "substituentti", "asyloimisaine" tai "substituoitu meripihkahappoasyloimisaine" käytetään niiden normaaleissa merkityksissä. Esimerkiksi substituentti on atomi tai atomiryhmä, joka on korvannut toisen atomin tai ryhmän molekyyliässä reaktion tuloksena. Termi asyloi-
 15 misaine tai substituoitu meripihkahappoasyloimisaine tarkoittaa yhdistettä sinänsä, eikä siihen kuulu reagoimattomat lähtöaineet, joita on käytetty asyloimisaineen tai substituoidun meripihkahappoasyloimisaineen valmistamiseen.

20 (A) Voiteluviskositeetin omaava öljy

Öljy, jota käytetään keksinnön mukaisten voitelu-
 aineiden valmistamisessa, voi perustua luonnonöljyihin, synteettisiin öljyihin tai niiden seoksiin.

Luonnonöljyihin kuuluvat eläinöljyt ja kasviöljyt
 25 (esim. risiiniöljy, lardiöljy) samoin kuin mineraaliset voiteluöljyt kuten nestemäiset maaöljyt ja liuotin- tai happokäsitellyt mineraaliset voiteluöljyt, jotka ovat parafiini-, nafteeni- tai sekaparafiini-nafteenityyppejä. Hiilestä tai liuskeesta saadut voiteluviskositeetin
 30 omaavat öljyt ovat myös käyttökelpoisia. Synteettisiin voiteluöljyihin kuuluvat hiilivetyöljyt ja halogeenilla substituoidut hiilivetyöljyt kuten polymeroidut ja inter-
 polymeroidut olefiinit (esim. polybuteenit, polypropeenit, propeenit-isobuteenisekapolymeerit, klooratut polybuteenit jne.), poly(1-hekseenit), poly(1-okteenit),
 35

poly(1-dekeenit) jne. ja niiden seokset, alkyylibentseenit (esim. dodekyylibentseenit, tetradekyylibentseenit, dinonyylibentseenit, di-(2-etyyliheksyyli)bentseenit jne.), polyfenyylit (esim. bifenyylit, terfenyylit, alky-

5 loidut polyfenyylit jne.), alkyloidut difenyylieetterit ja alkyloidut difenyylisulfidit ja niiden johdannaiset, analogit ja homologit ja muut sellaiset.

Alkyleenioksidipolymeerit ja interpolymeerit ja niiden johdannaiset, joissa hydroksyylipääteryhmät on

10 modifioitu esteröimällä, eetteröimällä jne., muodostavat yhden luokan tunnettuja synteettisiä voiteluöljyjä, joita voidaan käyttää. Niistä on esimerkkinä öljyt, jotka on valmistettu polymeroimalla etyleenioksidia tai propyleenioksidia, näiden polyoksialkyleenipolymeerien alkyyli-

15 ja aryylieetterit (esim. metyylipolyisopropyleeniglykolieetteri, jonka keskimääräinen moolimassa on noin 1000, polyetyleeniglykolin difenyylieetteri, jonka moolimassa on noin 500 - 1000, polypropyleeniglykolin dietylieetteri, jonka moolimassa on noin 1000 - 1500, jne.) tai

20 niiden mono- ja polykarboksyylihappoesterit, esimerkiksi etikkahappoesterit, C_3 - C_8 -rasvahapposekaesterit tai tetraetyleeniglykolin C_{13} -oksohappodiesteri.

Toinen sopiva synteettisten voiteluöljyjen luokka, jota voidaan käyttää, käsittää dikarboksyylihappojen

25 (esim. ftaalihappo, meripihkahappo, alkyylimeripihkahapot, alkenyyylimeripihkahapot, maleiinihappo, atselaiinihappo, korkkihappo, sebasiinihappo, fumaarihappo, adipiinihappo, linoli happodimeeri, malonihappo, alkyylimalonihapot, alkenyylimalonihapot jne.) esterit erilaisten al-

30 koholien kanssa (esim. butyylialkoholi, heksyylialkoholi, dodekyylialkoholi, 2-etyyliheksyylialkoholi, etyleeniglykoli, dietyleeniglykolimonoeetteri, propyleeniglykoli jne.). Erityisiä esimerkkejä näistä estereistä ovat di-

35 butyyliadipaatti, di(2-etyyliheksyyli)sebasaatti, di-n-heksyylifumaraatti, dioktyylisebasaatti, di-iso-oktyyli-

atselaatti, di-isodekyyliatselaatti, dioktyylyftalaatti, didekyylyftalaatti, dieikosyylisebasaatti, linolihappodimeerin 2-etyyliheksyyliidiesteri, sekaesteri, joka muodostuu yhden moolin sebasiinihappoa reagoidessa kahden moolin kanssa tetraetyleeniglykolia ja kahden moolin kanssa 2-etyyliheksaanihappoa, ja muut sellaiset.

Synteettisinä öljyinä käyttökelpoisiin estereihin kuuluvat myös ne, jotka on valmistettu (C_5 - C_{12})-monokarboksyylihapoista ja polyoleista ja polyolieettereistä kuten neopentyyliglykoli, trimetylolipropaani, pentaerytritoli, dipentaerytritoli, tripentaerytritoli jne.

Piipohjaiset öljyt kuten polyalkyyli-, polyaryyli-, polyalkoksi- tai polyaryylioksisiloksaaniöljyt ja -silikaattiöljyt muodostavat vielä yhden käyttökelpoisen luokan synteettisiä voiteluaineita (esim. tetraetyylisilikaatti, tetraisopropyylisilikaatti, tetra(2-etyyliheksyyli)silikaatti, tetra(4-metyyliheksyyli)silikaatti, tetra(p-tert-butyylifenyyli)silikaatti, heksyyli(4-metyyli-2-pentoksi)disiloksaani, poly(metyyli)siloksaanit, poly(metyylifenyyli)siloksaanit jne.). Muita synteettisiä voiteluöljyjä ovat fosforia sisältävien happojen neste-mäiset esterit (esim. trikresyylifosfaatti, trioktyyli-fosfaatti, dekaanifosfonihapon dietyyliesteri jne.), polymeeriset tetrahydrofuraanit ja muut sellaiset.

Jalostamattomia, jalostettuja ja uudelleenjalostettuja öljyjä, joko luonnon tai synteettisiä (samoin kuin minkä tahansa niiden kahden tai useamman seoksia), jotka ovat yllä esitetyn tyyppisiä, voidaan käyttää tämän keksinnön mukaisissa konsentraateissa. Jalostamattomat öljyt ovat sellaisia, jotka saadaan suoraan luonnollisesta tai synteettisestä alkuperästä ilman lisäpuhdistuskäsittelyä. Esimerkiksi liuskeöljy, joka on saatu suoraan retortointioperaatioista, maaöljy, joka on saatu suoraan primaaritislauksesta, tai esteriöljy, joka on saatu suoraan esteröintiprosessista ja käytetään ilman lisäkäsit-

telyä, olisi jalostamaton öljy. Jalostetut öljyt ovat samanlaisia kuin jalostamattomat öljyt paitsi, että niitä on käsitelty yhdessä tai useammassa puhdistusvaiheessa yhden tai useamman ominaisuuden parantamiseksi. Monet
 5 tällaiset puhdistusmenetelmät ovat ammattimiesten tunte-
 mia kuten liuotinuutto, vetykäsittely, sekundaaritislaus, happo- tai emäsuutto, suodatus, perkolointi jne. Uudelle-
 leenjalostettuja öljyjä saadaan samanlaisilla menetelmil-
 lä, joita käytettiin jalostettujen öljyjen saamiseksi,
 10 käyttämällä niitä jalostetuille öljyille, jotka ovat jo
 olleet käytössä. Tällaiset uudelleenjalostetut öljyt tun-
 netaan myös regeneroituina, kierrätettyinä tai uudelleen-
 käsiteltyinä öljyinä, ja usein niitä käsitellään lisäksi
 menetelmillä, jotka on tarkoitettu käytettyjen lisäainei-
 15 den ja öljyn hajoamistuotteiden poistamiseksi.

(B) Karboksyylihappojohdannaiset.

Komponentti (B), jota käytetään tämän keksinnön mukaisissa voiteluöljykoostumuksissa on vähintään yksi karboksyylihappojohdannaiskoostumus, joka on valmistettu
 20 antamalla vähintään yhden substituoidun meripihkahappo-
 asyloimisaineen (B-1) reagoida vähintään yhden amiiniyh-
 disteen (B-2) kanssa, jolle on tunnusomaista, että sen rakenteessa on vähintään yksi >NH-ryhmä, ja jolloin mai-
 nittu asyloimisaine koostuu substituenttiryhmistä ja me-
 25 ripihkahapporyhmistä, ja substituenttiryhmät on saatu
 polyalkeenista, jolle on tunnusomaista, että sen $\bar{M}_n$ -arvo
 on noin 1300 - noin 5000 ja $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -suhde on noin 1,5 -
 noin 4,5, ja mainituille asyloimisaineille on tunnus-
 omaista, että niiden rakenteessa on keskimäärin vähintään
 30 noin 1,3 meripihkahapporyhmää kutakin substituenttiryh-
 mien ekvivalenttia kohti. Yleensä reaktioon kuuluu noin
 0,5 ekvivalenttista noin kahteen mooliin amiiniyhdistettä
 asyloimisaine-ekvivalenttia kohti.

Karboksyylihappojohdannaiset (B) on sisällytetty
 35 öljykoostumuksiin parantamaan niiden dispergoimis- ja VI-

ominaisuuksia. Yleensä komponenttia (B) voi sisältyä öljykoostumuksiin noin 2,0 - noin 10 tai 15 paino-%, vaikka edullisesti öljykoostumukset sisältävät vähintään 2,5 paino-% ja usein vähintään 3 paino-% komponenttia (B).

5 Substituoitu meripihkahappoasyloimisaine (B-1), jota käytetään karboksyylihappojohdannaisen (B) valmistuksessa, voidaan luonnehtia kahden ryhmän tai osan läsnäololla sen rakenteessa. Ensimmäisestä ryhmästä tai osasta käytetään käytännöllisyyssyistä tämän jälkeen nimitystä "substituenttiryhmä(t)", ja se on saatu polyalkeenista. Polyalkeenille, josta substituenttiryhmät on saatu, on tunnusomaista, että sen $\bar{M}_n$ -arvo (lukukeskimääräinen moolimassa) on noin 1300 - noin 5000 ja $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -arvo on vähintään noin 1,5 ja yleisemmin noin 1,5 - noin 4,5 tai noin 1,5 - noin 4,0. Lyhenne $\bar{M}_w$ on tavanomainen symboli, joka tarkoittaa painokeskimääräistä moolimassaa. Geelipermeaatiokromatografia (GPC) on menetelmä, jolla saadaan polymeerien painokeskimääräiset että lukukeskimääräiset moolimassat samoin kuin koko moolimassajakauma. 20 Tätä keksintöä varten käytetään GPC:n kalibrointistandardina sarjaa fraktioituja isobuteenipolymeerejä, polyisobuteeneja.

Menetelmät $\bar{M}_n$ - ja $\bar{M}_w$ -arvojen määrittämiseksi ovat sinänsä tunnettuja, ja niitä on selitetty lukuisissa kirjoissa ja artikkeleissa. Esimerkiksi teoksessa W.W. Yan, J.J. Kirkland ja D.D. Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatographs", J. Wiley & Sons, Inc., 1979 on selitetty menetelmiä polymeerien $\bar{M}_n$ -arvon ja moolimassajakauman määrittämiseksi.

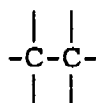
30 Toista ryhmää tai osaa asyloimisaineessa kutsutaan tässä "meripihkahapporyhmäksi (-ryhmiksi)". Meripihkahapporyhmät ovat ryhmiä, joilla on rakenne



jossa X ja X' ovat samoja tai erilaisia edellyttäen, että vähintään toinen ryhmistä X ja X' on sellainen, että substituoitu meripihkahappoasyloimisaine voi toimia karboksyylihappoasyloimisaineena. Siten vähintään toisen ryhmistä X ja X' täytyy olla sellainen, että substituoitu asyloimisaine voi muodostaa amideja tai amiinisuoloja aminoyhdisteiden kanssa ja muuten toimia kuten tavanomaiset karboksyylihappoasyloimisaineet. Vaihtoesteröinti- ja vaihtoamidointireaktioita pidetään tässä keksinnössä tavanomaisina asyloimisreaktioina.

Siten X ja/tai X' on tavallisesti -OH, -O-hiilivetyradikaali, -O-M', jossa M' tarkoittaa yhtä ekvivalenttia metalli-, ammonium- tai amiinikationia, -NH₂, -Cl, -Br, ja yhdessä X ja X' voivat olla -O- niin, että muodostuu anhydridi. Ryhmän X tai X' spesifinen merkitys silloin, kun se ei ole mikään yllä mainituista, ei ole kriittinen, kunhan sen läsnäolo ei estä estä toista ryhmää osallistumasta asyloimisreaktioihin. Kuitenkin X ja X' ovat edullisesti sellaisia, että meripihkahapporyhmän molemmat karboksyylifunktiot (eli sekä -C(O)X että -C(O)X') voivat osallistua asyloimisreaktioihin.

Yksi tyydyttymättömistä valensseista kaavan I ryhmässä



muodostaa hiili-hiilisiidoksen substituenttiryhmän hiili-atomin kanssa. Vaikka muut tällaiset tyydyttymättömät valenssit voidaan tyydyttää samanlaisella sidoksella saman tai erilaisen substituenttiryhmän kanssa, yleensä kaikki tätä yhtä valenssia lukuunottamatta on tyydytetty vedyllä eli -H.

Substituoiduille meripihkahappoasyloimisaineille on tunnusomaista, että niiden rakenteessa on keskimäärin

vähintään 1,3 merkipihkahapporyhmää (eli kaavan I mukais-
ta ryhmää) kutakin substituenttiryhmien ekvivalenttipai-
noa kohti. Tämän keksinnön tarkoituksia varten substi-
tuenttiryhmien ekvivalenttipainojen lukumäärän arvioidaan
5 olevan luku, joka saadaan jakamalla substituoituissa me-
ripihkahappoasyloimisaineissa läsnä olevien substituent-
tiryhmien kokonaispaino sen polyalkeenin $\bar{M}_n$ -arvolla, jos-
ta substituentti on saatu. Siten jos substituoitun meri-
pihkahappoasyloimisaineen substituenttiryhmien kokonais-
10 paino on 40000 ja sen polyalkeenin $\bar{M}_n$ -arvo, josta substi-
tuenttiryhmät on saatu, on 2000, niin sille substituoit-
dulle meripihkahappoasyloimisaineelle on ominaista yh-
teensä 20 ($40000/2000 = 20$) substituenttiryhmien ekviva-
lентtipainoa. Siten tuolle kyseiselle meripihkahappoasy-
15 loimisaineelle on myös oltava tunnusomaista, että sen
rakenteessa on vähintään 26 meripihkahapporyhmää, jotta
täytettäisiin yksi tässä keksinnössä käytettyjen meripih-
kahappoasyloimisaineiden vaatimuksista.

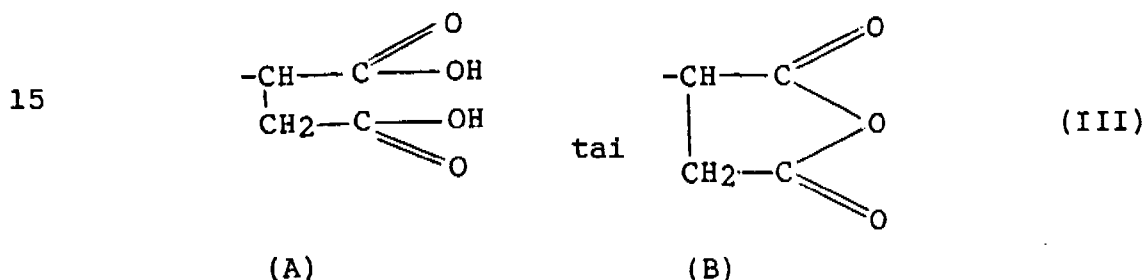
Toinen vaatimus substituoituille meripihkahappo-
20 asyloimisaineille on, että substituenttiryhmien täytyy
olla saatu polyalkeenista, jolle on tunnusomaista, että
sen $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -arvo on vähintään noin 1,5. $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -arvon yläraja
on yleensä noin 4,5. Erityisen käyttökelpoisia ovat arvot
1,5 - noin 4,5.

25 Alalla tunnetaan polyalkeeneja, joiden $\bar{M}_n$ - ja $\bar{M}_w$ -
arvot ovat yllä esitettyjä, ja niitä voidaan valmistaa
tavanomaisten menetelmien mukaan. Esimerkiksi joitakin
näistä polyalkeeneista selitetään ja valaistaan esimer-
kein US-patenttijulkaisussa 4,234,435, ja siten tämä täl-
30 laisiin polyamiineihin liittyvä patenttijulkaisu liite-
tään tähän viitejulkaisuksi. Useita tällaisia polyalkee-
neja, erityisesti polybuteeneja, on kaupallisesti saata-
vissa.

Yhdessä edullisessa suoritusmuodossa meripihkahap-
35 poryhmät normaalisti vastaavat kaavaa



- 5 jossa R ja R' kumpikin erikseen on valittu joukosta, joka käsittää ryhmät -OH, -Cl, -O-(alempi alkyyli), ja yhdessä R ja R' voivat muodostaa ryhmän -O-. Jälkimmäisessä tapauksessa meripihkahapporyhmä on meripihkahappoanhydridi-
- 10 kaikkien meripihkahapporyhmien ei tarvitse olla samoja, mutta ne voivat olla samoja. Edullisesti meripihkahapporyhmät vastaavat kaavoja



- 20 ja ryhmien (III(A)) ja (III(B)) seoksia. Sellaisten substituoitujen meripihkahappoasyloimisaineiden valmistaminen, joissa meripihkahapporyhmät ovat keskenään samanlaisia tai erilaisia, kuuluu alan tavalliseen tietämykseen, ja se voidaan suorittaa tavanomaisten menetelmien avulla,
- 25 kuten käsittelemällä substituoituja meripihkahappoasyloimisaineita itseään (esimerkiksi anhydridin hydrolysointi vapaaksi hapoksi tai vapaan hapon muuttaminen happokloridiksi tionyylikloridilla) ja/tai valitsemalla sopivat maleiinihappo- tai fumaarihappolähtöaineet.

- 30 Kuten aikaisemmin mainittiin, minimimäärä meripihkahapporyhmiä kutakin substituenttiryhmän ekvivalenttipainoa kohti on 1,3. Maksimilukumäärä ei yleensä ylitä arvoa 4,5. Yleensä minimi on noin 1,4 meripihkahapporyhmää kutakin substituenttiryhmän ekvivalenttipainoa kohti.
- 35 Tähän minimiin perustuva alue on vähintään 1,4 - noin 3,5 ja tarkemmin noin 1,4 - noin 2,5 meripihkahapporyhmää ku-

takin substituenttiryhmien ekvivalenttipainoa kohti.

Sellaisten edullisten substituoitujen meripihkahapporyhmien lisäksi, joissa edullisuus riippuu meripihkahapporyhmien laadusta ja lukumäärästä ja kutakin substituenttiryhmien ekvivalenttipainoa kohti, edullisuus perustuu vielä niiden polyalkeenien laatuun ja karakterisointiin, joista substituenttiryhmät on saatu.

$\bar{M}_n$ -arvolle esimerkiksi minimiarvo noin 1300 ja maksimi noin 5000 ovat edullisia, jolloin $\bar{M}_n$ -arvo, joka on välillä noin 1500 - noin 5000, on myöskin edullinen. Edullisempi $\bar{M}_n$ -arvo on sellainen, joka on välillä noin 1500 - noin 2800. Edullisin alue $\bar{M}_n$ -arvoille on noin 1500 - noin 2400.

Ennen kuin jatketaan pohdintaa polyalkeeneista, joista substituenttiryhmät saadaan, on syytä huomauttaa, että nämä meripihkahappoasyloimisaineiden edulliset ominaispiirteet on tarkoitettu ymmärrettäväksi sekä riippumattomina että toisistaan riippuvina. Niiden on tarkoitettu olevan riippumattomia siinä mielessä, että minimiarvon 1,4 tai 1,5 meripihkahapporyhmää substituenttiryhmien ekvivalenttipainoa kohti edullisuus ei ole sidottu $\bar{M}_n$:n tai $\bar{M}_w/\bar{M}_n$:n edullisempaan arvoon. Ne on tarkoitettu toisistaan riippuviksi siinä mielessä, että esimerkiksi silloin, kun meripihkahapporyhmien minimi 1,4 tai 1,5 yhdistetään edullisempien $\bar{M}_n$ - ja $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -arvojen kanssa, yhdistelmä edullisista tapauksista itse asiassa kuvaa vielä edullisempia keksinnön suoritusmuotoja. Siten erilaiset parametrit on tarkoitettu olemaan ainutkertaisia kyseisen käsiteltävän parametrin suhteen, mutta ne voidaan myös yhdistää muiden parametrien kanssa uusien edullisten tapausten identifioimiseksi. Tämän saman käsityksen on tarkoitettu pätevän kautta koko selitysosan edullisten arvojen, alueiden, suhteiden, lähtöaineiden ja muiden sellaisten selitysten suhteen, ellei vastakkaista tarkoitusta selvästi esitetä tai ellei se selvästi ilme-

ne.

Yhdessä suoritussuodossa, kun polyalkeenin $\bar{M}_n$ on alueen alapäässä, eli noin 1300, meripihkahapporyhmien suhde mainituista polyalkeeneista saatuihin substituent-

5 tiryhmiin asyloimisaineessa on edullisesti suurempi kuin suhde silloin, kun $\bar{M}_n$ on esimerkiksi 1500. Kääntäen, jos polyalkeenin $\bar{M}_n$ on suurempi, esim. 2000, suhde voi olla pienempi kuin silloin, kun polyalkeenin $\bar{M}_n$ on esim. 1500.

Polyalkeenit, joista substituenttiryhmät saadaan,

10 ovat 2 - noin 16, tavallisesti 2 - noin 6 hiiliatomia sisältävien polymeroituvien olefiinimonomeerien homopoly-meerejä ja interpolymeerejä. Interpolymeerit ovat sellai-sia, joissa kaksi tai useampia olefiinimonomeereja ovat interpolymeroituneet sinänsä tunnettujen tavanomaisten

15 menetelmien mukaan muodostaen polyalkeeneja, joiden ra-kenteessa on kustakin mainituista kahdesta tai useammasta olefiinimonomeerista peräisin olevat yksiköt. Siten "in-terpolymeeri(t)" tässä käytettynä käsittää kopolymeerit, terpolymeerit, tetrapolymeerit ja muut sellaiset. Kuten

20 tavalliselle ammattimiehelle on ilmeistä, polyalkeeneja, joista substituenttiryhmät ovat peräisin, nimitetään usein tavanmukaisesti "polyolefiineiksi".

Olefiinimonomeerit, joista polyalkeenit saadaan, ovat polymeroituvia olefiinimonomeereja, joille on tun-

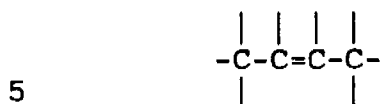
25 nusomaista yhden tai useamman etyleenisesti tyydyttymät-tömän ryhmän (eli $>C=C<$) läsnäolo, eli ne ovat mono-ole-fiinisia monomeereja kuten, eteeni, propeni, 1-buteeni, isobuteeni ja 1-okteeni, tai polyolefiinisia monomeere-ja (tavallisesti diolefiinisia monomeereja), kuten 1,3-

30 butadieeni ja isopreeni.

Nämä olefiinit ovat tavallisesti polymeroituvia terminaaliololefiineja, eli olefiineja, joiden rakenteessa ryhmä $>C=CH_2$ on tunnusomainen. Kuitenkin polyalkeenien muodostamiseksi voidaan käyttää myös olefiinimonomeereja,

35 joissa kaksoisidos on ketjun sisällä (kutsutaan joskus

mediaalisiksi olefiineiksi) ja joiden rakenteessa ryhmä



on tunnusomainen. Kun käytetään olefiinimolekyylejä, joissa kaksoissidos on ketjun sisällä, niitä käytetään yleensä terminaaliolefiinien kanssa sellaisten polyalkeenien valmistamiseksi, jotka ovat interpolymeerejä. Tässä keksinnössä silloin, kun tietty polymeroitu olefiinimonomeeri voidaan luokitella sekä terminaaliolefiiniksi että olefiiniksi, jossa kaksoissidos on ketjun sisällä, sen ajatellaan olevan terminaaliolefiini. Siten 1,3-pentadieenia (piperyleeni) pidetään tässä keksinnössä terminaaliolefiinina.

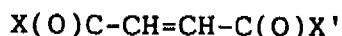
Alalla tunnetaan joitakin karboksyylihappestereiden (B) valmistuksessa käyttökelpoisia substituoituja meripihkahappoasyloimisaineita (B-1), ja niitä on selitetty esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 4,234,435, joka julkaisu liitetään tähän viitejulkaisuksi. Patenttijulkaisussa 4,234,435 selitetyt asyloimisaineet on tunnettu siitä, että ne sisältävät substituenttiryhmiä, jotka on saatu polyalkeeneista, joiden $\bar{M}_n$ -arvo on noin 1300 - noin 5000 ja $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -arvo noin 1,5 - noin 4.

Yleensä etusijalla pidetään alifaattisia hiiliveitypolyalkeeneja, jotka eivät sisällä aromaattisia tai alisyklisiä ryhmiä. Tässä etusijalla pidettyjen yleisessä joukossa pidetään edelleen edullisempana polyalkeeneja, jotka ovat peräisin ryhmästä, joka käsittää 2 - noin 16 hiiliatomia sisältävien terminaalihiilivetyolefiinien homopolymeerit ja interpolymeerit. Tämä lisäedullisuus pätee edellyttäen, että samalla, kun terminaaliolefiinien interpolymeerit ovat yleensä edullisia, niin interpolymeerit, jotka sisältävät mahdollisesti korkeintaan 40 % polymeeriyksiköitä, jotka ovat peräisin korkeintaan noin

16 hiiliatomia sisältävistä olefiineista, joissa kaksois-
sidos on ketjun sisällä, kuuluvat myös edulliseen ryh-
mään. Edullisempi luokka polyalkeeneja ovat ne, jotka
kuuluvat ryhmään, joka käsittää 2 - noin 6 hiiliatomia,
5 edullisemmin 2 - 4 hiiliatomia sisältävien terminaali-
fiinien homopolymeerit ja interpolymeerit. Kuitenkin toi-
nen edullinen luokka polyalkeeneja ovat jälkimmäiset
edullisemmat polyalkeenit, jotka sisältävät mahdollisesti
korkeintaan 25 % polymeeriyksiköitä, jotka on saatu kor-
10 keintaan noin 6 hiiliatomia sisältävistä olefiineista,
joissa kaksoisidos on ketjun sisällä.

Ilmeisesti sellaista yllä selitettyjen polyalkeen-
nien valmistaminen, jotka täyttävät erilaiset $\bar{M}_n$:lle ja
 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$:lle asetetut kriteerit, kuuluu alan tietämyksen
15 piiriin eikä muodosta osaa tästä keksinnöstä. Ammattimie-
hille ilmeisiin tekniikoihin kuuluvat polymerointilämpö-
tilojen säätö, polymerointi-initiaattorin ja/tai kataly-
saattorin määrän ja tyyppin säätely, ketjun päättävien
ryhmien käyttö polymerointimenettelyssä ja muut sellai-
20 set. Voidaan käyttää myös muita tavanomaisia tekniikoita,
kuten kevyemmän osan strippaus (mukaan lukien vakuumi-
strippaus) ja/tai suurimoolimassaisen polyalkeenin hapet-
tava tai mekaaninen hajotus pienemmän moolimassan omaa-
vien polyalkeenien valmistamiseksi.

25 Tämän keksinnön mukaisten substituoitujen meripih-
kahappoasyloimisaineiden valmistuksessa yhden tai useam-
man yllä selitetyn polyalkeenin annetaan reagoida yhden
tai useamman happaman lähtöaineen kanssa, joka on valittu
ryhmästä, joka käsittää maleiinihappo- tai fumaarihappo-
30 lähtöaineet, joilla on yleinen kaava



(IV)

jossa X ja X' ovat, kuten aikaisemmin on määriteltä kaa-
35 vassa I. Edullisesti maleiinihappo- ja fumaarihappolähtö-

aineet ovat yksi tai useampi yhdiste, joka vastaa kaavaa



- 5 jossa R ja R' ovat, kuten aikaisemmin on määriteltä kaa-
valle II. Tavallisesti maleiinihappo- tai fumaarihappo-
lähtöaine on maleiinihappo, fumaarihappo, maleiinihappo-
anhydridi tai näistä kahden tai useamman muodostama seos.
Maleiinihappolähtöaineet ovat tavallisesti edullisempia
10 kuin fumaarihappolähtöaineet, koska edelliset ovat hel-
pommin saatavia ja ne yleensä reagoivat helpommin poly-
alkeenien (tai niiden johdannaisten) kanssa tämän keksin-
nön mukaisten substituoitujen meripihkahappoasyloimisai-
neiden valmistamiseksi. Erityisen edullisia lähtöaineita
15 ovat maleiinihappo, maleiinihappoanhydridi ja niiden
seokset. Saatavuudesta ja reaktion helppoudesta johtuen
yleensä käytetään maleiinihappoanhydridiä.

- Esimerkkejä patenttijulkaisuista, jotka selittävät
erilaisia menetelmiä käyttökelpoisten asyloimisaineiden
20 valmistamiseksi, ovat US-patenttijulkaisut 3,215,707
(Rense), 3,219,666 (Norman et al.), 3,231,587 (Rense),
3,912,764 (Palmer), 4,110,349 (Cohen) ja 4,234,435 (Mein-
hardt et al.) ja UK-patenttijulkaisu 1,440,219. Nämä pa-
tenttijulkaisut on siten liitetty tähän viitejulkaisuik-
25 si.

- Käytännöllisyyden ja lyhyiden vuoksi tämän jälkeen
käytetään usein termiä "maleiinihappolähtöaine". Kun sitä
käytetään, tulisi huomata, että termi tarkoittaa yleises-
ti happamia lähtöaineita, jotka on valittu yllä esitet-
30 tyjen kaavojen (IV) ja (V) mukaisia maleiinihappo- ja
fumaarihappolähtöaineista mukaan lukien tällaisten lähtö-
aineiden seokset.

- Yllä selitetyt asyloimisreagenssit ovat välituot-
teita karboksyylihappojohdannaiskoostumusten (B) valmis-
35 tusmenetelmissä, jotka käsittävät yhden tai useamman asy-

loimisreagenssin (B-1) reaktion yhden tai useamman sellaisen aminoyhdisteen (B-2) kanssa, jonka rakenteelle on tunnusomaista vähintään yhden >NH-ryhmän läsnäolo.

Aminoyhdiste (B-2), jolle on tunnusomaista, että
 5 sen rakenteessa on läsnä vähintään yksi >NH-ryhmä, voi olla monoamiini- tai polyamiiniyhdiste. Reaktiossa voidaan käyttää kahden tai useamman aminoyhdisteen seoksia yhden tai useamman tämän keksinnön mukaisen asyloimisreagenssin kanssa. Edullisesti aminoyhdiste sisältää vähintään
 10 yhtä yksittäistä primaarisen aminoryhmän (eli -NH_2), ja edullisemmin amiini on polyamiini, erityisesti polyamiini, joka sisältää vähintään kaksi (-NH-)-ryhmää, joista toinen tai molemmat ovat primaarisia tai sekundaarisia amiineja. Amiinit voivat olla alifaattisia, alisyklisiä, aromaattisia tai heterosyklisiä amiineja. Polyamiinit eivät
 15 johda ainoastaan karboksyylihapojohdannaiskoostumuksiin, jotka ovat tavallisesti tehokkaampia dispergointilisäaineita/detergenttejä verrattuna monoamiineista saatuihin johdannaiskoostumuksiin, vaan nämä edulliset polyamiinit johtavat karboksyylihapojohdannaiskoostumuksiin,
 20 joilla on selvemmat viskositeetti-indeksiä parantavat ominaisuudet.

Edullisten amiinien joukossa ovat alkyleenipolyamiinit mukaan lukien polyalkyleenipolyamiinit. Alkyleenipolyamiineihin kuuluvat ne, jotka vastaavat kaavaa



30

jossa n on 1 - noin 10, kukin R^3 erikseen on vetyatomi, hiilivetyradikaali tai hydroksyyllillä substituoitu tai amiinilla substituoitu hiilivetyradikaali, jossa on korkeintaan noin 30 atomia, tai kaksi eri tyypiatomeissa
 35 olevaa R^3 -ryhmää voivat liittyä yhteen muodostaen ryhmän U edellyttäen, että vähintään yksi R^3 -ryhmä on vetyatomi

ja U on alkyleeniryhmä, jossa on noin 2 - noin 10 hiili-
 atomia. Edullisesti U on etyleeni tai propyleeni. Erityi-
 sen edullisia ovat alkyleenipolyamiinit, joissa kukin R³
 on vety tai aminoryhmällä substituoitu hiilivetyradikaa-
 5 li, jolloin etyleenipolyamiinit ja etyleenipolyamiini-
 seokset ovat edullisimpia. Tavallisesti n:n keskimääräi-
 nen arvo on noin 2 - noin 7. Tällaisia alkyleenipolyamii-
 neja ovat metyleenipolyamiini, etyleenipolyamiinit, buty-
 leenipolyamiinit, propyleenipolyamiinit, pentyleenipoly-
 10 amiinit, heksyleenipolyamiinit, heptyleenipolyamiinit
 jne. Mukaan kuuluvat myös tällaisten amiinien korkeammat
 homologit ja niiden kaltaiset aminoalkyyllillä substituoi-
 dut piperatsiinit.

Karboksyylihappojohdannaiskoostumusten (B) valmis-
 15 tuksessa käyttökelpoisia alkyleenipolyamiineja ovat ety-
 leenidiamiini, trietyleenitetramiini, propyleenidi-
 amiini, trimetyleenidiamiini, heksametyleenidiamiini,
 dekametyleenidiamiini, oktametyleenidiamiini, di(hepta-
 metyleeni)triamiini, tripropyleenitetramiini, tetraety-
 20 leenipentamiini, trimetyleenidiamiini, pentaetylenihek-
 samiini, di(trimetyleni)triamiini, N-(2-aminoettyyli)pi-
 peratsiini, 1,4-bis(2-aminoettyyli)piperatsiini ja muut
 sellaiset. Korkeammat homologit, jotka saadaan kondensoi-
 malla kaksi tai useampi yllä esitetyistä alkyleeniamiini-
 25 neista, ovat käyttökelpoisia samoin kuin ovat minkä ta-
 hansa kahden tai useamman aikaisemmin selitetyn polyamii-
 nin seokset.

Etyleenipolyamiinit, kuten yllä mainitut, ovat
 erityisen hyödyllisiä kustannus- ja tehokkuussyistä. Täl-
 30 laisia polyamiineja selitetään yksityiskohtaisesti otsi-
 kon "Diamines and Higher Amines" alla teoksessa The En-
 cyclopedia of Chemical Technology, toinen painos, Kirk
 and Othmer, Vol. 7, sivut 27 - 39, Interscience Publish-
 ers, Division of John Wiley and Sons, 1965, joka siten
 35 liitetään viitejulkaisuksi esittämiensä käyttökelpoisten

polyamiinien vuoksi. Tällaiset yhdisteet valmistetaan käytännöllisimmin alkyleenikloridin reaktiolla ammoniakin kanssa tai etyleeni-imiinin reaktiolla renkaan avaavan reagenssin kuten ammoniakin kanssa jne. Nämä reaktiot johtavat hieman monimutkaisten alkyleenipolyamiiniseosten muodostumiseen, jotka sisältävät syklisiä kondensaatio- tuotteita kuten piperatsiineja. Seokset ovat erityisen hyödyllisiä valmistettaessa tämän keksinnön mukaisia kar- boksyylihapojohdannaiskoostumuksia (B). Toisaalta melko tyydyttäviä tuotteita voidaan saada myös käyttämällä puh- taita alkyleenipolyamiineja.

Muita hyödyllisiä polyamiiniseostyypppejä ovat ne, jotka on saatu yllä selitettyjen polyamiiniseosten strip- pauksesta. Tässä tapauksessa pienimoolimassaiset poly- amiinit ja haihtuvat epäpuhtaudet poistetaan alkyleeni- polyamiiniseoksesta, jolloin jäljelle jää jäännös, jota usein kutsutaan nimellä "polyamiinipohjatuote". Yleensä alkyleenipolyamiinipohjatuotteita voidaan luonnehtia sel- laisiksi, joissa on alle kaksi, tavallisesti alle 1 pai- no-% noin 200 °C:n alapuolella kiehuvaa ainetta. Kun ky- seessä ovat etyleenipolyamiinipohjatuotteet, jotka ovat helposti saatavia ja jotka on todettu melko hyödyllisik- si, pohjatuotteet sisältävät kaikkiaan vähemmän kuin noin 2 paino-% dietyleenitriamiinia (DETA) tai trietyleenitet- ramiinia (TETA). Tyypillisellä näytteellä tällaisista etyleenipolyamiinipohjatuotteista, joka oli saatu Dow Chemical Companylta Freeportista, Teksasista ja jota on merkitty nimellä "E-100", oli lämpötilassa 15,6 °C omi- naispaino 1,0168, tyypipitoisuus 33,15 painoprosenttia ja viskositeetti 40 °C:ssa 121 senttistokia. Tällaisen näytteen kaasukromatografianalyysi osoitti sen sisältä- vän noin 0,93 paino-% "kevyitä jakeita" (todennäköisimmin DETA:a), 0,72 paino-% TETA:a, 21,74 paino-% tetraetylee- nipentamiinia ja 76,61 paino-% pentaetyleeniheksamiinia ja sitä korkeampia. Nämä alkyleenipolyamiinipohjatuotteet

sisältävät syklisiä kondensaatiotuotteita kuten piperat-
siinia ja dietyleenitriamiinin, trietyleenitetramiinin
ja muiden sellaisten korkeampia analogeja.

Näiden alkyleenipolyamiinipohjatuotteiden voidaan
5 antaa pelkästään reagoida asyloimisaineen kanssa, jolloin
aminolähtöaine koostuu pääasiassa alkyleenipolyamiinipoh-
jatuotteista, tai niitä voidaan käyttää muiden amiinien
ja polyamiinien tai alkoholien tai niiden seosten kanssa.
Näissä jälkimmäisissä tapauksissa vähintään yksi amino-
10 lähtöaine sisältää alkyleenipolyamiinipohjatuotetta.

Muita polyamiineja, joiden voidaan antaa reagoida
asyloimisaineiden (B-1) kanssa tämän keksinnön mukaises-
ti, selitetään esimerkiksi US-patenttijulkaisuissa
3,219,666 ja 4,234,435, ja nämä patenttijulkaisut on si-
15 ten liitetty viitejulkaisuksi esittämiensä amiinien vuok-
si, joiden voidaan antaa reagoida edellä selitettyjen
asyloimisaineiden kanssa tämän keksinnön mukaisten kar-
boksyylihappojohdannaisten (B) muodostamiseksi.

Aikaisemmin selitetyistä asyloimisreagensseista
20 (B-1) ja aminoyhdisteistä (B-2) valmistetut karboksyyli-
happojohdannaiskoostumukset (B) käsittävät asyloituja
amiineja, joihin kuuluvat amiinisuolat, amidit, imidit ja
imidatsoliinit samoin kuin niiden seokset. Karboksyyli-
happojohdannaiskoostumusten valmistamiseksi asyloimisrea-
25 gensseista ja aminoyhdisteistä yhtä tai useampaa asyloi-
misreagenssia ja yhtä tai useampaa aminoyhdistettä kuu-
mennetaan, mahdollisesti yleensä nestemäisen, oleellises-
ti inertin orgaanisen liuottimen/laimentimen läsnä olles-
sa, lämpötilassa, joka on noin 80 °C:n ja hajoamispisteen
30 välillä (jolloin hajoamispiste on kuten aikaisemmin on
määritetty), mutta yleensä lämpötilassa, joka on välillä
noin 100 °C - noin 300 °C edellyttäen, että 300 °C ei ole
korkeampi kuin hajoamispiste. Yleensä käytetään lämpöti-
loja noin 125 °C - noin 250 °C. Asyloimisreagenssin ja
35 aminoyhdisteen annetaan reagoida sellaisina määrinä, että

saadaan noin puolesta ekvivalentista noin 2:een mooliin aminoyhdistettä asyloimisreagenssiekvivalenttia kohti.

Koska asyloimisreagenssien (B-1) voidaan antaa reagoida amiiniyhdisteiden (B-2) kanssa samalla tavalla
5 kuin viitejulkaisujen suurimoolimassaisten asyloimisaineiden annetaan reagoida amiinien kanssa, US-patenttijulkaisut 3,172,892, 3,219,666, 3,272,746 ja 4,234,435 erityisesti liitetään tähän viitejulkaisuiksi johtuen niiden esittämistä menetelmistä, jotka ovat käyttökelpoisia yllä
10 selitetyssä asyloimisaineiden reaktiossa aminoyhdisteiden kanssa.

Sellaisten karboksyylihapojohdannaiskoostumusten valmistamiseksi, joilla on viskositeetti-indeksiä parantavia ominaisuuksia, on yleensä havaittu tarpeelliseksi
15 antaa asyloimisreagenssien reagoida polyfunktionaalisten amiinilähtöaineiden kanssa. Esimerkiksi polyamiinit, joissa on kaksi tai useampi primaarinen ja/tai sekundaarinen aminoryhmä, ovat edullisia. Ilmeisesti kuitenkin ei ole välttämätöntä, että kaikki aminoyhdiste, jonka
20 annetaan reagoida asyloimisreagenssien kanssa, on polyfunktionaalista. Siten voidaan käyttää mono- ja polyfunktionaalisten aminoyhdisteiden yhdistelmiä.

Yhdessä suoritusmuodossa asyloimisaineen annetaan reagoida noin 0,70 ekvivalentista alle yhteen ekvivalenttiin (eli noin 0,95 ekvivalenttia) kanssa aminoyhdistettä
25 asyloimisaine-ekvivalenttia kohti. Aminoyhdisteen ekvivalenttien alimmat rajat voivat olla 0,75 tai jopa 0,80 - noin 0,90 tai 0,95 ekvivalenttia asyloimisaine-ekvivalenttia kohti. Siten kapeimmat rajat asyloimisaineiden
30 (B-1) ekvivalenteille suhteessa aminoyhdisteisiin (B-2) voivat olla noin 0,70 - noin 0,90 tai noin 0,75 - noin 0,90 tai noin 0,75 - noin 0,85. On ilmeistä, ainakin joissakin tilanteissa, että kun aminoyhdisteen ekvivalenttimäärä on noin 0,75 tai vähemmän asyloimisaine-ekvivalenttia kohti, karboksyylihapojohdannaisen tehokkuus
35

dispergointiaineena alenee. Yhdessä suoritusmuodossa asyloimisaineen ja amiinin määrät ovat sellaiset, että karboksyylihapojohdannainen ei edullisesti sisällä vapaita karboksyyliiryhmiä.

5 Yhdessä suoritusmuodossa asyloimisaineen annetaan reagoida aminoyhdisteen kanssa siten, että aminoyhdistettä on noin 1,0 - noin 1,1 tai korkeintaan noin 1,5 ekvivalenttia asyloimisaine-ekvivalenttia kohti. Voidaan käyttää myös kasvavia määriä aminoyhdistettä.

10 Näiden alueiden sisällä amiiniyhdisteen (B-2) määrä, jonka annetaan reagoida asyloimisaineen (B-1) kanssa, riippuu myös osaksi läsnä olevien typpiatomien määrästä ja tyypistä. Esimerkiksi annetun asyloimisaineen kanssa reagoimiseen vaaditaan pienempi määrä polyamiinia, jossa
15 on yksi tai useampi NH_2 -ryhmä, kuin polyamiinia, jossa on sama määrä typpiatomeja ja vähemmän tai ei lainkaan NH_2 -ryhmiä. Yksi NH_2 -ryhmä voi reagoida kahden COOH -ryhmän kanssa niin, että muodostuu imidi. Jos amiiniyhdisteessä on vain sekundaarisia typpiatomeja, kukin $>\text{NH}$ -ryhmä voi reagoida vain yhden COOH -ryhmän kanssa. Niin ollen
20 tämän keksinnön mukaisten karboksyylihapojohdannaisten muodostamiseksi asyloimisaineen kanssa reagoiva, yllä esitetyillä väleillä oleva polyamiinimäärä voidaan helposti määrätä ottamalla huomioon polyamiinin typpiatomien
25 lukumäärä ja tyypit (eli $-\text{NH}_2$, $>\text{NH}$ ja $>\text{N}-$).

Karboksyylihapojohdannaiskoostumusten (B) valmistamiseen käytettyjen asyloimisaineen ja aminoyhdisteen määrien lisäksi muita tässä keksinnössä käytettyjen karboksyylihapojohdannaiskoostumusten kriittisiä piirteitä
30 ovat polyalkeenin $\bar{M}_n$ - ja $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -arvot samoin kuin se, että asyloimisaineissa on keskimäärin vähintään 1,3 meripihkahapporyhmää kutakin substituenttiryhmien ekvivalenttipainoa kohti. Kun kaikki nämä piirteet ovat läsnä karboksyylihapojohdannaiskoostumuksissa (B), tämän keksinnön
35 mukaisilla voiteluöljykoostumuksilla on uusia ja parempia

ominaisuuksia, ja voiteluainekoostumuksille on ominaista, että niillä on parantunut suorituskky polttomoottoreissa.

Asyloimisaineen meripihkahapporyhmien suhde substituenttiryhmien ekvivalenttipainoon voidaan määrittää reagoineen seoksen saippuoitumisluvusta korjattuna reaktioseoksessa olevalla reagoimattoman polyalkeenin määrällä reaktion lopussa (nimitetään seuraavissa esimerkeissä yleensä suodokseksi tai jäännökseksi). Saippuoitumisluku määritetään käyttämällä menetelmää ASTM D-94. Kaava, jolla lasketaan suhde saippuoitumisluvusta on seuraava:

$$\text{Suhde} = \frac{(\bar{M}_n)(\text{saippuoitumisluku, korjattu})}{112,200 - 98(\text{saippuoitumisluku, korjattu})}$$

Korjattu saippuoitumisluku saadaan jakamalla saippuoitumisluku reagoineen polyalkeenin prosenttimäärällä. Esimerkiksi, jos 10 % polyalkeenista ei reagoinut ja suodoksen tai jäännöksen saippuoitumisluku on 95, niin korjattu saippuoitumisluku on 95 jaettuna 0,90:llä tai 105,5.

Asyloimisaineiden valmistaminen on selitetty seuraavissa esimerkeissä 1 - 3 ja karboksyylihapojohdannaiskoostumusten (B) valmistaminen on selitetty seuraavien esimerkkien B-1 - B-26 avulla. Seuraavissa esimerkeissä ja muualla selitysosassa ja patenttivaatimuksissa kaikki prosenttiosuudet ja osat on laskettu painosta, lämpötilat ovat Celsius-asteita ja paineet ovat normaali-paineita, ellei toisin selvästi ilmaista.

Asyloimisaineet:

Esimerkki 1

Seos, jossa on 510 osaa (0,28 moolia) polyisobutteenia ($M_n = 1845$, $M_w = 5325$) ja 59 osaa (0,59 moolia) maleiinihappoanhydridiä, kuumennetaan 110 °C:seen. Tämä seos kuumennetaan 190 °C:seen 7 tunnissa, jona aikana lisätään 43 osaa (0,6 moolia) kaasumaista klooria pinnan alle. Lämpötilassa 190 - 192 °C lisätään vielä 11 osaa

*Samea
53:~*

(0,16 moolia) klooria 3,5 tunnin aikana. Reaktioseos stripataan kuumentamalla lämpötilassa 190 - 193 °C, tyyppiä puhaltuen 10 tuntia. Jäännös on haluttu polyisobuteenilla substituoitu meripihkahappoasyloimisaine, jonka saippuoitumisekvivalenttiluku on 87 määritettynä ASTM:n menetelmällä D-94.

Esimerkki 2

Seos, jossa on 1000 osaa (0,495 moolia) polyisobuteenia ($\bar{M}_n = 2020$, $\bar{M}_w = 6049$) ja 115 osaa (1,17 moolia) maleiinihappoanhydridiä, kuumennetaan 110 °C:seen. Tämä seos kuumennetaan 184 °C:seen 6 tunnissa, jona aikana lisätään 85 osaa (1,2 moolia) kaasumaista klooria pinnan alle. Lämpötilassa 184 - 189 °C lisätään vielä 59 osaa (0,83 moolia) klooria neljän tunnin aikana. Reaktioseos stripataan kuumentamalla lämpötilassa 186 - 190 °C, tyyppiä puhaltuen 26 tuntia. Jäännös on haluttu polyisobuteenilla substituoitu meripihkahappoasyloimisaine, jonka saippuoitumisekvivalenttiluku on 87 määritettynä ASTM:n menetelmällä D-94.

Esimerkki 3

Seos, jossa on polyisobuteenikloridia, joka on valmistettu lisäämällä 251 osaa kaasumaista klooria 3000 osaan polyisobuteenia ($\bar{M}_n = 1696$, $\bar{M}_w = 6594$) lämpötilassa 80 °C 4,66 tunnin aikana, ja 345 osaa maleiinihappoanhydridiä, kuumennetaan 200 °C:seen 0,5 tunnissa. Reaktioseosta pidetään lämpötilassa 200 - 224 °C 6,33 tuntia, se stripataan 210 °C:ssa vakuumissa ja suodatetaan. Suodos on haluttu polyisobuteenilla substituoitu meripihkahappoasyloimisaine, jonka saippuoitumisekvivalenttiluku on 94 määritettynä ASTM:n menetelmällä D-94.

Karboksyylilihappojohdannaiskoostumukset (B):

Esimerkki B-1

Valmistetaan seos lisäämällä 138 °C:ssa 10,2 osaa (0,25 ekvivalenttia) kaupallista etyleenipolyamiinien seosta, jossa on noin 3 - noin 10 typpiä atomia molekyyliä

kohti, 113 osaan mineraaliöljyä ja 161 osaan (0,25 ekvivalenttia) substituotua meripihkahappoasyloimisainetta, joka on valmistettu esimerkissä 1. Reaktioseos kuumennetaan 150 °C:seen kahdessa tunnissa, ja se stripataan typpeä puhaltaen. Reaktioseos suodatetaan, jolloin suodos saadaan halutun tuotteen öljyliuoksena.

Esimerkki B-2

Valmistetaan seos lisäämällä lämpötilassa 140 - 145 °C 57 osaa (1,38 ekvivalenttia) kaupallista etyleenipolyamiinien seosta, joissa on noin 3 - 10 typpiatomia molekyyliä kohti, 1067 osaan mineraaliöljyä ja 893 osaan (1,38 ekvivalenttia) substituotua meripihkahappoasyloimisainetta, joka on valmistettu esimerkissä 2. Reaktioseos kuumennetaan 155 °C:seen kolmessa tunnissa, ja sitä stripataan typpeä puhaltaen. Reaktioseos suodatetaan, jolloin suodos saadaan halutun tuotteen öljyliuoksena.

Esimerkki B-3

Valmistetaan seos, jossa on 1132 osaa mineraaliöljyä ja 709 osaa (1,2 ekvivalenttia) substituotua meripihkahappoasyloimisainetta, joka on valmistettu kuten esimerkissä 1, ja yllä esitettyyn seokseen lisätään hitaasti tiputussuppilosta liuos, jossa on 56,8 osaa piperatsiinia (1,32 ekvivalenttia) 200 osassa vettä, lämpötilassa 130 - 140 °C noin neljän tunnin aikana. Kuumennusta jatketaan 160 °C:seen, kun vesi poistetaan. Seosta pidetään lämpötilassa 160 - 165 °C yhden tunnin ajan, ja se jäähdytetään yön aikana. Sen jälkeen, kun seos on uudelleen kuumennettu 160 °C:seen, sitä pidetään tässä lämpötilassa 4 tuntia. Lisätään mineraaliöljyä (270 osaa), ja seos suodatetaan 150 °C:ssa suodatusapuaaineen läpi. Suodos on halutun, 0,65 % typpeä (teoreettinen 0,86 %) sisältävän tuotteen öljyliuos (65 % öljyä).

Esimerkki B-4

Seos, jossa on 1968 osaa mineraaliöljyä ja 1508 osaa (2,5 ekvivalenttia) substituotua meripihkahappoasy-

loimisainetta, joka on valmistettu kuten esimerkissä 1, kuumennetaan 145 °C:seen, minkä jälkeen lisätään kahden tunnin aikana 125,6 osaa (3,0 ekvivalenttia) kaupallista etyleenipolyamiinien seosta, jota käytettiin esimerkissä

5 B-1, pitäen reaktiolämpötila 145 - 150 °C:ssa. Reaktioseosta sekoitetaan 5,5 tuntia 150 - 152 °C:ssa puhaltaen samalla tyypeä. Seos suodatetaan 150 °C:ssa suodatusapua-

aineen avulla. Suodos on halutun, 1,20 % tyypeä (teoreettinen 1,17) sisältävän tuotteen öljyliuos (55 % öljyä).

10 Esimerkki B-5

Seos, jossa on 4082 osaa mineraaliöljyä ja 250,8 osaa (6,24 ekvivalenttia) saman tyyppistä kaupallista etyleenipolyamiiniseosta, jota käytettiin esimerkissä B-1, kuumennetaan 110 °C:seen, minkä jälkeen lisätään

15 kahden tunnin aikana 3136 osaa (5,2 ekvivalenttia) substituoitua meripihkahappoasyloimisainetta, joka on valmistettu kuten esimerkissä 1. Lisäyksen aikana lämpötila pidetään 110 - 120 °C:ssa puhaltaen samalla tyypeä. Kun kaikki amiini on lisätty, seos kuumennetaan 160 °C:seen

20 ja pidetään tässä lämpötilassa noin 6,5 tuntia poistaen samalla vettä. Seos suodatetaan 140 °C:ssa suodatusapua-

ineen avulla, ja suodos on halutun, 1,17 % tyypeä (teoreettinen 1,18) sisältävän tuotteen öljyliuos (55 % öljyä).

25 Esimerkki B-6

Seos, jossa on 4158 osaa mineraaliöljyä ja 3136 osaa (5,2 ekvivalenttia) substituoitua meripihkahappoasyloimisainetta, joka on valmistettu kuten esimerkissä 1, kuumennetaan 140 °C:seen, minkä jälkeen lisätään yhden

30 tunnin aikana 312 osaa (7,26 ekvivalenttia) kaupallista etyleenipolyamiinien seosta, jota käytettiin esimerkissä B-1, lämpötilan noustessa 140 - 150 °C:seen. Reaktioseosta pidetään 150 °C:ssa 2 tuntia puhaltaen samalla tyypeä ja 160 °C:ssa 3 tuntia. Seos suodatetaan 140 °C:ssa suodatusapua-

35 aineen avulla. Suodos on halutun, 1,44 % tyypeä

(teoreettinen 1,34) sisältävän tuotteen öljyliuos (55 % öljyä).

Esimerkki B-7

Seos, jossa on 4053 osaa mineraaliöljyä ja 287
 5 osaa (7,14 ekvivalenttia) kaupallista etyleenipolyamiini-
 nien seosta, jota käytettiin esimerkissä B-1, kuumennetaan
 110 °C:seen, minkä jälkeen lisätään yhden tunnin
 aikana 3075 osaa (5,1 ekvivalenttia) substituoitua meri-
 pihkahappoasyloimisainetta, joka on valmistettu kuten
 10 esimerkissä 1, pitäen lämpötila noin 110 °C:ssa. Seos
 kuumennetaan 160 °C:seen kahden tunnin aikana ja pidetään
 tässä lämpötilassa vielä 4 tuntia. Sitten reaktioseos
 suodatetaan 150 °C:ssa suodatusapuaineen avulla, ja suodos
 on halutun, 1,33 % typpeä (teoreettinen 1,36) sisältävän
 15 tuotteen öljyliuos (55 % öljyä).

Esimerkki B-8

Seos, jossa on 1503 osaa mineraaliöljyä ja 1220
 osaa (2 ekvivalenttia) substituoitua meripihkahappoasy-
 loimisainetta, joka on valmistettu kuten esimerkissä 1,
 20 kuumennetaan 110 °C:seen, minkä jälkeen lisätään 50 mi-
 nuutin aikana 120 osaa (3 ekvivalenttia) saman tyyppistä
 kaupallista etyleenipolyamiinien seosta, jota käytettiin
 esimerkissä B-1. Reaktioseosta sekoitetaan vielä 30 mi-
 nuuttia 110 °C:ssa, ja sitten lämpötila nostetaan noin
 25 151 °C:seen ja pidetään siinä 4 tuntia. Lisätään suoda-
 tusapuainetta ja seos suodatetaan. Suodos on halutun,
 1,44 % typpeä (teoreettinen 1,49) sisältävän tuotteen
 öljyliuos (53,2 % öljyä).

Esimerkki B-9

30 Seos, jossa on 3111 osaa mineraaliöljyä ja 844
 osaa (21 ekvivalenttia) kaupallista etyleenipolyamiini-
 seosta, jota käytettiin esimerkissä B-1, kuumennetaan 140
 °C:seen, minkä jälkeen lisätään 1,75 tunnin aikana 3885
 osaa (7,0 ekvivalenttia) substituoitua meripihkahappoasy-
 35 loimisainetta, joka on valmistettu kuten esimerkissä 1,

lämpötilan noustessa noin 150 °C:seen. Seosta pidetään 150 - 155 °C:ssa, samalla typpeä puhaltamalla noin 6 tunnin ajan, ja sen jälkeen se suodatetaan 130 °C:ssa suodatus-apuaineen avulla. Suodos on halutun, 3,5 % typpeä
 5 (teoreettinen 3,78) sisältävän tuotteen öljyliuos (40 % öljyä).

Esimerkki B-10

Valmistetaan seos lisäämällä 140 °C:ssa 18,2 osaa (0,433 ekvivalenttia) kaupallista etyleenipolyamiinien
 10 seosta, jossa on noin 3 - 10 typpiä atomia molekyyliä koh-
 ti, 392 osaan mineraaliöljyä ja 348 osaan (0,52 ekviva-
 lenttia) substituoitua meripihkahappoasyloimisainetta,
 joka on valmistettu esimerkissä 2. Reaktioseos kuumenne-
 taan 150 °C:seen 1,8 tunnissa ja stripataan typpeä puhaltamalla.
 15 Reaktioseos suodatetaan, jolloin suodos saadaan halutun tuotteen öljyliuoksena (55 % öljyä).

Esimerkki B-11

Sopivan kokoiseen kolviin, joka on varustettu sekoittimella, typensyöttöputkella, lisäyssuppilolla ja
 20 Dean-Starkin loukulla/lauhduttimella, ladataan seos, jossa on 2483 osaa (4,2 ekvivalenttia) esimerkissä 3 selitettyä asyloimisainetta ja 1104 osaa öljyä. Tämä seos kuumennetaan 210 °C:seen kuplittaen samalla hitaasti typpeä seoksen läpi. Lisätään tässä lämpötilassa etyleenipolyamiinipohjatuotetta (134 osaa, 3,14 ekvivalenttia) hitaasti noin yhden tunnin aikana. Lämpötila pidetään noin 210 °C:ssa 3 tuntia, ja sitten lisätään 3688 osaa öljyä lämpötilan laskemiseksi 125 °C:seen. 17,5 tunnin varastoinnin jälkeen lämpötilassa 138 °C seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan halutun asyloidun amiinipohjatuotteen 65-% öljyliuos.

Esimerkki B-12

Valmistetaan seos, jossa on 3660 osaa (6 ekvivalenttia) substituoitua meripihkahappoasyloimisainetta,
 35 joka on valmistettu kuten esimerkissä 1, 4664 osassa lai-

mennusöljyä, ja se kuumennetaan noin 110 °C:seen, minkä jälkeen puhalletaan typpeä seoksen läpi. Tähän seokseen lisätään sitten 210 osaa (5,25 ekvivalenttia) kaupallista etyleenipolyamiinien seosta, jossa on noin 3 - noin 10
5 typpiatomia molekyyliä kohti, noin tunnin aikana, ja seosta pidetään lämpötilassa 110 °C vielä 0,5 tuntia. Sen jälkeen, kun on kuumennettu 6 tuntia 155 °C:ssa poistaen samalla vettä, lisätään suodatusapuainetta, ja reaktio-
seos suodatetaan noin 150 °C:ssa. Suodos on halutun
10 tuotteen öljyliuos.

Esimerkki B-13

Toistetaan esimerkin B-12 yleinen menetelmä paitsi, että 0,8 ekvivalenttia esimerkissä 1 valmistettua substituoitua meripihkahappoasyyloimisainetta reagoi 0,67
15 ekvivalentin kanssa kaupallista etyleenipolyamiinien seosta. Tällä tavalla saatu tuote on tuotteen öljyliuos, joka sisältää 55 % laimennusöljyä.

Esimerkki B-14

Toistetaan esimerkin B-12 yleinen menetelmä paitsi, että tässä esimerkissä käytetty polyamiini on ekvi-
20 valentti määrä alkyleenipolyamiiniseosta, joka sisältää 80 % etyleenipolyamiinipohjatuotetta Union Carbidilta ja 20 % kaupallista etyleenipolyamiinien seosta, joka vastaa dietyleenitriamiinin empiiristä kaavaa. Tälle polyamiini-
25 seokselle on tunnusomaista, että sen ekvivalenttipaino on noin 43,3.

Esimerkki B-15

Toistetaan esimerkin B-12 yleinen menetelmä paitsi, että tässä esimerkissä käytetty polyamiini koostuu
30 seoksesta, jossa on 80 paino-osaa etyleenipolyamiinipohjatuotetta, jota on saatavissa Dowltta, ja 20 paino-osaa dietyleenitriamiinia. Tämän amiiniseoksen ekvivalenttipaino on noin 41,3.

Esimerkki B-16

35 Valmistetaan seos, jossa on 444 osaa (0,7 ekviva-

53:12
B-25

lenttia) substituoitua meripihkahappoasyloimisainetta, joka on valmistettu kuten esimerkissä 1, ja 563 osaa mineraaliöljyä, ja se kuumennetaan noin 140 °C:seen, minkä jälkeen lisätään 22,2 osaa (0,58 ekvivalenttia) etyleeni-
 5 polyamiiniseosta, joka vastaa trietyleenitetramiinin empiiristä kaavaa, yhden tunnin aikana pitäen lämpötila 140 °C:ssa. Seokseen puhalletaan typpeä, kun se kuumennetaan 150 °C:seen, ja sitä pidetään tässä lämpötilassa 4 tuntia poistaen samalla vettä. Sitten seos suodatetaan suodatus-
 10 apuaineen läpi noin 135 °C:ssa, ja suodos on halutun tuotteen öljyliuos, joka sisältää noin 55 % mineraaliöljyä.

B-24

Esimerkki B-17

Valmistetaan seos, jossa on 422 osaa (0,7 ekvivalenttia) substituoitua meripihkahappoasyloimisainetta, joka on valmistettu kuten esimerkissä 1, ja 188 osaa mineraaliöljyä, ja se kuumennetaan noin 210 °C:seen, minkä jälkeen lisätään 22,1 osaa (0,53 ekvivalenttia) Dowlta saatua etyleenipolyamiinipohjatuoteseosta yhden tunnin
 20 aikana, typpeä puhaltaen. Sitten lämpötila nostetaan noin 210 - 216 °C:seen, ja pidetään tässä lämpötilassa 3 tuntia. Lisätään mineraaliöljyä (625 osaa), ja seosta pidetään lämpötilassa 135 °C noin 17 tuntia, minkä jälkeen seos suodatetaan, ja suodos on halutun tuotteen öljyliuos (65 % öljyä).
 25 os (65 % öljyä).

Esimerkki B-18

Toistetaan esimerkin B-17 yleinen menetelmä paitsi, että tässä esimerkissä käytetty polyamiini on kaupallinen etyleenipolyamiinien seos, jossa on noin 3 - 10
 30 typpiatomia molekyyliä kohti (ekvivalenttipaino 42).

Esimerkki B-19

Valmistetaan seos, jossa on 414 osaa (0,71 ekvivalenttia) substituoitua meripihkahappoasyloimisainetta, joka on valmistettu kuten esimerkissä 1, ja 183 osaa mineraaliöljyä. Tämä seos kuumennetaan 210 °C:seen, minkä
 35 neraaliöljyä. Tämä seos kuumennetaan 210 °C:seen, minkä

jälkeen lisätään yhden tunnin aikana 20,5 osaa (0,49 ekvivalenttia) kaupallista etyleenipolyamiinien seosta, jossa on noin 3 - 10 typpiatomia molekyyliä kohti, kun lämpötila nostetaan 210 - 217 °C:seen. Reaktioseos pidetään tässä lämpötilassa 3 tuntia puhaltaen samalla tyy-
 5 peä, ja lisätään 612 osaa mineraaliöljyä. Seosta pidetään lämpötilassa 145 - 135 °C noin yksi tunti ja lämpötilassa 135 °C 17 tuntia. Seos suodatetaan kuumana, ja suodos on halutun tuotteen öljyliuos (65 % öljyä).

10 Esimerkki B-20

Valmistetaan seos, jossa on 414 osaa (0,71 ekvivalenttia) substituoitua meripihkahappoasyloimisainetta, joka on valmistettu kuten esimerkissä 1, ja 184 osaa mineraaliöljyä, ja se kuumennetaan noin 80 °C:seen, minkä
 15 jälkeen lisätään 22,4 osaa (0,534 ekvivalenttia) melamiinia. Seos kuumennetaan 160 °C:seen noin 2 tunnin aikana ja pidetään tässä lämpötilassa 5 tuntia. Kun seos on jäähtynyt yön yli, se kuumennetaan 170 °C:seen 2,5 tunnin aikana ja 215 °C:seen 1,5 tunnin aikana. Seosta pidetään
 20 noin 215 °C:ssa noin 4 tuntia ja noin 220 °C:ssa 6 tuntia. Sen jälkeen kun reaktioseos on jäähtynyt yön yli, se suodatetaan lämpötilassa 150 °C suodatusapuaineen läpi. Suodos on halutun tuotteen öljyliuos (30 % mineraaliöljyä).

25 Esimerkki B-21

Seos, jossa on 414 osaa (0,71 ekvivalenttia) substituoitua meripihkahappoasyloimisainetta, joka on valmistettu kuten esimerkissä 1, ja 184 osaa mineraaliöljyä, kuumennetaan 210 °C:seen, minkä jälkeen lisätään 0,5 tun-
 30 nin aikana 21 osaa (0,53 ekvivalenttia) kaupallista etyleenipolyamiiniseosta, joka vastaa tetraetyleenipentaamiinin empiristä kaavaa, pitäen lämpötila noin 210 - 217 °C:ssa. Kun polyamiinin lisäys on suoritettu, seosta pidetään 217 °C:ssa 3 tuntia puhaltaen samalla tyy-
 35 peä. Lisätään mineraaliöljyä (613 osaa), ja seosta pidetään

lämpötilassa noin 135 °C 17 tuntia, ja se suodatetaan. Suodos on halutun tuotteen öljyliuos (65 % mineraaliöljyä).

Esimerkki B-22

- 5 Valmistetaan seos, jossa on 414 osaa (0,71 ekvivalenttia) substituoitua meripihkahappoasyloimisainetta, joka on valmistettu kuten esimerkissä 1, ja 183 osaa mineraaliöljyä, ja se kuumennetaan 210 °C:seen, minkä jälkeen lisätään yhden tunnin aikana 18,3 osaa (0,44 ekvivalenttia)
- 10 etyleeniamiinipohjatuotetta (Dow) puhaltaen samalla tyyppä. Seos kuumennetaan noin 210 - 217 °C:seen noin 15 minuutissa ja pidetään tässä lämpötilassa 3 tuntia. Lisätään vielä 608 osaa mineraaliöljyä, ja seosta pidetään noin 135 °C:ssa 17 tuntia. Seos suodatetaan 135
- 15 °C:ssa suodatusapuaineen läpi, ja suodos on halutun tuotteen öljyliuos (65 % öljyä).

Esimerkki B-23

- Toistetaan esimerkin B-22 yleinen menetelmä paitsi, että etyleeniamiinipohjatuote korvataan ekvivalenttilla määrällä kaupallista etyleenipolyamiinien seosta, jossa on noin 3 - 10 typpiatomia molekyyliä kohti.
- 20

Esimerkki B-24

- Seos, jossa on 422 osaa (0,70 ekvivalenttia) substituoitua meripihkahappoasyloimisainetta, joka on valmistettu kuten esimerkissä 1, ja 190 osaa mineraaliöljyä, kuumennetaan 210 °C:seen, minkä jälkeen lisätään yhden tunnin aikana 26,75 osaa (0,636 ekvivalenttia) etyleeniamiinipohjatuotetta (Dow) puhaltaen samalla tyyppä. Kun kaikki etyleeniamiini on lisätty, reaktioseosta pidetään
- 25 lämpötilassa 210 - 215 °C noin 4 tuntia, ja lisätään sekoittaen 632 osaa mineraaliöljyä. Tätä seosta pidetään lämpötilassa 135 °C 17 tuntia, ja se suodatetaan suodatusapuaineen läpi. Suodos on halutun tuotteen öljyliuos (65 % öljyä).
- 30

Esimerkki B-25

Seos, jossa on 468 osaa (0,8 ekvivalenttia) substituoitua meripihkahappoasyloimisainetta, joka on valmistettu kuten esimerkissä 1, ja 908,1 osaa mineraaliöljyä, kuumennetaan 142 °C:seen, minkä jälkeen lisätään 1,5 - 2 tunnin aikana 28,63 osaa (0,7 ekvivalenttia) etyleeni-amiinipohjatuotetta (Dow). Seosta sekoitettiin vielä 4 tuntia lämpötilassa noin 142 °C, ja se suodatettiin. Suodos on halutun tuotteen öljyliuos (65 % öljyä).

Esimerkki B-26

Seos, jossa on 2653 osaa substituoitua meripihkahappoasyloimisainetta, joka on valmistettu kuten esimerkissä 1, ja 1186 osaa mineraaliöljyä, kuumennetaan 210 °C:seen, minkä jälkeen lisätään 1,5 tunnin aikana 154 osaa etyleeni-amiinipohjatuotetta (Dow) pitäen lämpötila välillä 210 - 215 °C. Seosta pidetään lämpötilassa 215 - 220 °C noin 6 tunnin ajan. Lisätään mineraaliöljyä (3953 osaa) 210 °C:ssa, ja seosta sekoitetaan 17 tuntia typpeä puhaltaen lämpötilassa 135 - 128 °C. Seos suodatetaan kuumana suodatusapuaineen läpi, ja suodos on halutun tuotteen öljyliuos (65 % öljyä).

(C) Dihydrokarbyyliditiofosforihappojen metallisuolat

Tämän keksinnön mukaiset voiteluöljykoostumukset sisältävät noin 0,05 - noin 5 paino-% dihydrokarbyyliditiofosforihappojen metallisuolojen seosta, jossa vähintään yhdessä dihydrokarbyyliditiofosforihapoista toinen hiilivetyradikaaleista (C-1) on isopropyyli- tai sek-butyyliryhmä ja toinen hiilivetyradikaali (C-2) sisältää vähintään viisi hiiliatomia ja vähintään noin 20 mooliprosenttia kaikista komponentissa (C) läsnä olevista hiilivetyradikaaleista on isopropyyliryhmiä, sekundaarisia butyyliryhmiä tai niiden seoksia edellyttäen, että vähintään noin 25 mooliprosenttia hiilivetyradikaaleista komponentissa (C) on isopropyyliryhmiä, sekundaarisia butyyliryhmiä tai niiden seoksia silloin, kun voiteluöljykoos-

tumukset sisältävät vähemmän kuin noin 2,5 paino-% komponenttia (B).

Toisessa suoritustavassa voiteluöljykoostumukset sisältävät dihydrokarbyliditiofosforihappojen metallisuolojen seosta, jossa vähintään yhdessä dihydrokarbyliditiofosforihapoista toinen hiilivetyradikaaleista (C-1) on isopropyyl- tai sek-butyyliryhmä ja toinen hiilivetyradikaali (C-2) sisältää vähintään viisi hiiliatomia, ja voiteluöljykoostumus sisältää vähintään noin 0,05 paino-% komponentista (C) peräisin olevia isopropyyliryhmiä, sekundaarisia butyyliryhmiä tai niiden seoksia edellyttäen, että voiteluöljykoostumus sisältää vähintään noin 0,06 paino-% komponentista (C) peräisin olevia isopropyyliryhmiä ja/tai sekundaarisia butyyliryhmiä silloin, kun voiteluöljykoostumukset sisältävät vähemmän kuin noin 2,5 paino-% komponenttia (B). Lisäsuoritustavassa keksinnön mukaiset voiteluöljykoostumukset voivat sisältää vähintään noin 0,08 paino-% komponentista (C) peräisin olevia isopropyyliryhmiä ja/tai sekundaarisia butyyliryhmiä.

Komponentista (C) peräisin olevien isopropyyliryhmien tai sekundaaristen butyyliryhmien määrä öljyssä tai öljyyn lisättävä määrä voidaan laskea käyttämällä seuraavaa kaavaa:

$$i\text{-Pr- tai s-butyyliryhmien p-}\% = \frac{P:n \text{ p-}\% \text{ öljyssä} \times 2(43* \text{ tai } 57*)}{31*} \times \frac{i\text{Pr- tai s-butyyliryhmien mooli-}\%^a}{100}$$

^a komponentin (C) hiilivetyseoksessa

*43 on isopropyyliryhmän kaavapaino.

*57 on sekundaarisen butyyliryhmän kaavapaino.

*31 on fosforin atomipaino.

Seoksen (C) sisältämiä dihydrokarbyliditiofosforihappojen metallisuoloja voidaan yleensä esittää kaavalla



5

jossa R^1 ja R^2 erikseen ovat hiilivetyradikaaleja, jotka sisältävät vähintään kolme hiiliatomia, M on metalli ja n on kokonaisluku, joka on sama kuin M:n valenssi.

Vähintään yhdessä seoksessa (C) mukana olevista suoloista R^1 on isopropyyli- tai sek-butyyliryhmä ja R^2 on hiilivetyradikaali, joka sisältää vähintään viisi hiiliatomia. Kaikista seoksessa (C) läsnä olevista hiilivetyradikaaleista vähintään 20 mooliprosenttia on isopropyyliryhmiä, sekundaarisia butyyliryhmiä tai niiden seoksia.

Ne hiilivetyradikaalit R^1 ja R^2 kaavan VII mukaisessa ditiofosfaatissa, jotka eivät ole isopropyylejä tai sekundaarisia butyylejä, voivat olla alkyyli-, sykloalkyyli-, aralkyyli- tai alkaryyliryhmiä tai oleellisesti hiilivetyryhmiä, joilla on samanlainen rakenne. Termillä "oleellisesti hiilivety" tarkoitetaan hiilivetyjä, jotka sisältävät substituenttiryhmiä kuten eetteri, esteri, nitro tai halogeeni, jotka eivät olennaisesti vaikuta ryhmän hiilivetyluonteeseen.

Kuvaavia alkyyliiryhmiä ovat isobutyyli, n-butyyli, sek-butyyli, erilaiset amyliiryhmät, n-heksyyli, metyyli-isobutyyli, karbinyyli, heptyyli, 2-etyyliheksyyli, diisobutyyli, iso-oktyyli, nonyyli, behenyli, dekyyli, dodekyyli, tridekyyli jne. Kuvaavia alkyylifenyyliryhmiä ovat butyylifenyli, amyliifenyli, heptylifenyli, dodekyliifenyli jne. Sykloalkyyliiryhmät ovat samoin hyödyllisiä ja näitä ovat pääasiassa sykloheksyyli ja alempi alkyyli-sykloheksyyliiradikaalit. Voidaan käyttää myös monia substituoituja hiilivetyryhmiä, esim. klooripentyyliä, dikloorifenyliä ja diklooridekyyliä.

Ditiofosforihapot, joista tässä keksinnössä hyödylliset metallisuolat voidaan valmistaa, ovat sinänsä tunnettuja. Esimerkkejä dihydrokarbyyliditiofosforihapoista ja metallisuoloista ja menetelmiä tällaisten hapojen ja suolojen valmistamiseksi löytyy esimerkiksi US-patenttijulkaisuksista 4,263,150, 4,289,635, 4,308,154 ja 4,417,990. Nämä patenttijulkaisut liitetään siten viitejulkaisuiksi.

Ditiofosforihapot valmistetaan fosforipentasulfidin reaktiolla alkoholin, fenolin, alkoholiseosten tai alkoholin ja fenolin seosten kanssa. Reaktio käsittää neljä moolia alkoholia tai fenolia fosforipentasulfidimoolia kohti, ja se voidaan suorittaa lämpötila-alueella noin 50 °C - 200 °C. Siten O,O-di-n-heksyyliditiofosforihapon valmistaminen käsittää fosforipentasulfidin reaktion neljän moolin kanssa n-heksyylialkoholia lämpötilassa noin 100 °C noin kahden tunnin ajan. Vetysulfidia vapautuu, ja jäännös on määriteltä hapon. Tämän hapon metallisuolan valmistaminen voidaan suorittaa reaktiolla metallioksidin kanssa. Yksinkertaisesti näiden kahden lähtöaineen sekoittaminen ja kuumentaminen riittää saamaan aikaan reaktion, ja saatu tuote on riittävän puhdasta tämän keksinnön tarkoituksia varten.

Dihydrokarbyyliditiofosfaattimetallisuoloihin, jotka ovat hyödyllisiä tässä keksinnössä, kuuluvat ne suolat, jotka sisältävät ryhmän I metalleja, ryhmän II metalleja, alumiinia, lyijyä, tinaa, molybdeeniä, mangaania, kobolttia ja nikkeliä. Ryhmän II metallit, alumiini, tina, rauta, koboltti, lyijy, molybdeeni, mangaani, nikkeli ja kupari ovat edullisia metalleja. Sinkki ja kupari ovat erityisen käyttökelpoisia metalleja. Esimerkkejä metalliyhdisteistä, joiden voidaan antaa reagoida hapon kanssa metallisuolojen muodostamiseksi ovat litiumoksidi, litiumhydroksidi, natriumhydroksidi, natriumkarbonaatti, kaliumhydroksidi, kaliumkarbonaatti, hopeaoksidi, magne-

siumoksidi, magnesiumhydroksidi, kalsiumoksidi, sinkkihydroksidi, strontiumhydroksidi, kadmiumoksidi, kadmiumhydroksidi, bariumoksidi, alumiinioksidi, rautakarbonaatti, kuparihydroksidi, lyijyhydroksidi, tinabutylaatti,
 5 kobolttihydroksidi, nikkelihydroksidi, nikkelikarbonaatti jne.

Joissakin tapauksissa tiettyjen aineosien lisääminen kuten pienten metalliasetaatti- tai etikkahappomäärien lisääminen yhdessä metallilähtöaineen kanssa auttaa
 10 reaktiota ja johtaa parempaan tuotteeseen. Esimerkiksi korkeintaan noin 5 prosentin sinkkiasetaattimäärän käyttö yhdessä vaaditun määrän kanssa sinkkioksidia auttaa sinkkiditiofosfaatin muodostumista.

Erityisen käyttökelpoisia metalliditiofosfaatteja
 15 voidaan valmistaa ditiofosforihapoista, jotka puolestaan on valmistettu fosforipentasulfidin reaktiolla alkoholi-seosten kanssa. Lisäksi tällaisten seosten käyttö tekee mahdolliseksi halvempien alkoholien käytön, joista itses-
 tään ei saada öljyliukoisia ditiofosforihappoja. Siten
 20 isopropyyli- ja heksyylialkoholien seosta voidaan käyttää erittäin tehokkaan, öljyliukoisen metalliditiofosfaatin valmistamiseksi. Samasta syystä ditiofosforihappojen seosten voidaan antaa reagoida metalliyhdisteiden kanssa halvempien öljyliukoisten suolojen valmistamiseksi.

Alkoholiseokset voivat olla erilaisten primaaris-
 25 ten alkoholien seoksia, erilaisten sekundaaristen alkoholien seoksia tai primaaristen ja sekundaaristen alkoholien seoksia. Esimerkkejä käyttökelpoisista seoksista ovat isopropyylialkoholi ja isoamyylialkoholi; isopropyyli-
 30 lialkoholi ja iso-oktyylialkoholi; sekundaarinen butyylialkoholi ja iso-oktyylialkoholi; n-butanoli ja n-oktanoli; n-pentanolli ja 2-etyyli-1-heksanolli; isobutyylialkoholi ja n-heksanolli, isobutyylialkoholi ja isoamyylialkoholi; isopropanoli ja 2-metyyli-4-pentanolli; isopropyyli-
 35 lialkoholi ja sek-butyylialkoholi; isopropanoli ja iso-

oktyylialkoholi; isopropyylialkoholi, n-heksyylialkoholi ja iso-oktyylialkoholi.

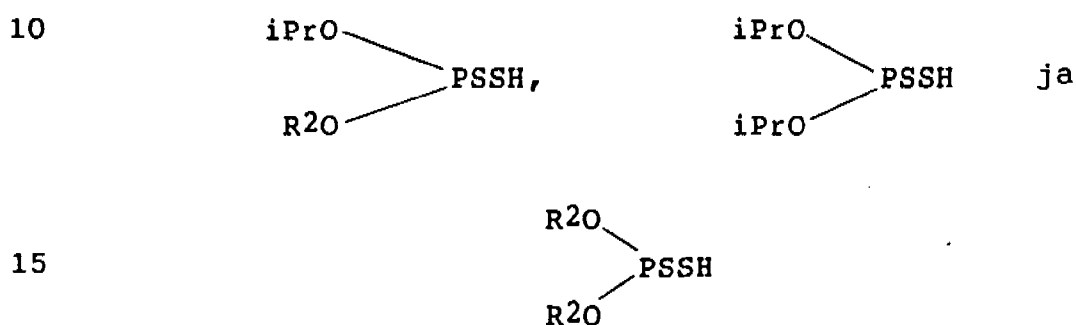
Kuten yllä ja liitetyissä patenttivaatimuksissa selitetään, vähintään yhdelle seoksen (C) sisältämistä
5 ditiofosforihapposuoloista on tunnusomaista, että se sisältää yhden hiilivetyradikaalin (C-1), joka on isopropyyli- tai sek-butyyliryhmä, ja toinen hiilivetyradikaali (C-2) sisältää vähintään viisi hiiliatomia. Nämä hapot valmistetaan vastaavien alkoholien seoksista.

10 Alkoholiseoksiin, joita käytetään tässä keksinnössä vaadittujen ditiofosforihappojen valmistuksessa, kuuluvat seokset, joissa on isopropyylialkoholia, sekundaarista butyylialkoholia tai isopropyylialkoholin ja sekundaarisen butyylialkoholin seosta ja vähintään yhtä pri-
15 maarista alifaattista alkoholia, joka sisältää noin 5 - 13 hiiliatomia. Erityisesti alkoholiseos sisältää vähintään 20, 25 tai 30 mooliprosenttia isopropyylialkoholia ja/tai sekundaarista butyylialkoholia, ja yleensä se sisältää noin 20 - noin 90 mooliprosenttia isopropyylialkoholia tai sekundaarista butyylialkoholia. Yhdessä edul-
20 lisessa suoritusmuodossa alkoholiseos sisältää noin 30 - noin 60 mooliprosenttia isopropyylialkoholia loppuosan ollessa yhtä tai useampaa primaarista alifaattista alkoholia.

25 Primaarisiin alkoholeihin, joita alkoholiseokset voivat sisältää, kuuluvat n-amyylialkoholi, isoamyylialkoholi, n-heksyylialkoholi, 2-etyyli-1-heksyylialkoholi, iso-oktyylialkoholi, nonyylialkoholi, dekyylialkoholi, dodekyylialkoholi, tridekyylialkoholi jne. Primaariset
30 alkoholit voivat sisältää myös erilaisia substituenttiryhmiä kuten halogeeneja. Yksittäisiä esimerkkejä käyttökelpoisista alkoholiseoksista ovat esimerkiksi isopropyyli/2-etyyli-1-heksyyli, isopropyyli/iso-oktyyli, isopropyyli/dekyyli, isopropyyli/dodekyyli ja isopropyyli/tridekyyli. Yhdessä edullisessa suoritusmuodossa pri-
35

maariset alkoholit sisältävät 6 - 13 hiiliatomia ja vaaditussa ditiofosforihapposuolassa hiiliatomien kokonaismäärä fosforiatomia kohti on vähintään 9.

Ditiofosforihappokoostumus, joka on saatu alkoholiseoksen (esim. $iPrOH$ ja R^2OH) reaktiolla fosforipentasulfidin kanssa, on itse asiassa kolmen tai useamman seuraavilla kaavoilla esitetyn ditiofosforihapon tilastollinen seos:



Tässä keksinnössä on edullista valita kahden tai useamman P_2S_5 :n kanssa reagoivan alkoholin määrä siten, että saadaan seos, jossa vallitseva ditiofosforihappo on happo (tai hapot), joka sisältää yhden isopropyyli-ryhmän tai yhden sekundaarisen isobutyyliryhmän ja yhden primaarisen tai sekundaarisen alkyyli-ryhmän, jossa on vähintään 5 hiiliatomia. Kolmen ditiofosforihapon suhteelliset määrät tilastollisessa seoksessa riippuvat osaksi alkoholien suhteellisista määristä seoksessa, steerisistä vaikutuksista jne.

Seuraavat esimerkit kuvaavat metalliditiofosfaattien valmistamista, jotka saadaan alkoholiseoksista, jotka sisältävät yhtenä alkoholina isopropyylialkoholia.

Esimerkki C-1

Ditiofosforihapposeos valmistetaan antamalla fosforipentasulfidin reagoida alkoholiseoksen kanssa, joka sisältää 6 moolia 4-metyyli-2-pentanolia ja 4 moolia isopropyylialkoholia. Ditiofosforihapon annetaan sitten rea-

0-1

goida sinkkioksidia sisältävän öljylietteen kanssa. Sinkkioksidin määrä lietteessä on noin 1,08 kertaa teoreettinen määrä, joka vaaditaan neutraloimaan täysin ditiofosforihappo. Tällä tavalla saatu sinkkiditiofosfaattiseoksen öljyliuos (10 % öljyä) sisältää 9,5 % fosforia, 20,0 % rikkiä ja 10,5 % sinkkiä.

Esimerkki C-2

Ditiofosforihapposeos valmistetaan antamalla hienojakoisen fosforipentasulfidin reagoida alkoholiseoksen kanssa, joka sisältää 11,53 moolia (692 paino-osaa) isopropyylialkoholia ja 7,69 moolia (1000 paino-osaa) isooktanolia. Tällä tavalla saadun ditiofosforihapposeoksen happoluku on noin 178 - 186, ja se sisältää 10,0 % fosforia ja 21,0 % rikkiä. Tämän ditiofosforihapposeoksen annetaan sitten reagoida sinkkioksidia sisältävän öljylietteen kanssa. Öljylietteen sisältämä sinkkioksidimäärä on 1,10 kertaa ditiofosforihapon happoluvun osoittama teoreettinen ekvivalenttimäärä. Tällä tavalla valmistettu sinkkisuolan öljyliuos sisältää 12 % öljyä, 8,6 % fosforia, 18,5 % rikkiä ja 9,5 % sinkkiä.

Esimerkki C-3

Ditiofosforihappo valmistetaan antamalla seoksen, jossa on 1560 osaa (12 moolia) iso-oktyylialkoholia ja 180 osaa (3 moolia) isopropyylialkoholia, reagoida 756 osan (3,4 moolia) kanssa fosforipentasulfidia. Reaktio suoritetaan kuumentamalla alkoholiseos noin 55 °C:seen ja sen jälkeen lisäämällä fosforipentasulfidi 1,5 tunnin aikana pitäen reaktiolämpötila noin 60 - 75 °C:ssa. Kun kaikkien fosforipentasulfidi on lisätty, seosta kuumentetaan ja sekoitetaan vielä tunti 70 - 75 °C:ssa, ja sen jälkeen se suodatetaan suodatusapuaaineen läpi.

Sinkkioksidi (282 osaa, 6,87 moolia) ladataan reaktoriin 278 osan kanssa mineraaliöljyä. Yllä valmistettu ditiofosforihapposeos (2305 osaa, 6,28 moolia) ladataan sinkkioksidilietteeseen 30 minuutin aikana, jolloin

vapautuva lämpö nostaa lämpötilan 60 °C:seen. Sitten seos kuumennetaan 80 °C:seen, ja pidetään tässä lämpötilassa 3 tuntia. Sen jälkeen, kun on stripattu 100 °C:seen paineessa 800 Pa, seos suodatetaan kahdesti suodatusapua-

5 neen läpi, ja suodos on haluttu sinkkisuolan öljyliuos, joka sisältää 10 % öljyä, 7,97 % sinkkiä (teoreettinen 7,40), 7,21 % fosforia (teoreettinen 7,06) ja 15,64 % rikkiä (teoreettinen 14,57).

Esimerkki C-4

10 Isopropyylialkoholia (396 osaa, 6,6 moolia) ja 1287 osaa (9,9 moolia) iso-oktyylialkoholia ladataan reaktoriin ja kuumennetaan sekoittaen 59 °C:seen. Sitten lisätään fosforipentasulfidia (833 osaa, 3,75 moolia) typpivirtauksessa. Fosforipentasulfidin lisäys suori-

15 taan noin kahdessa tunnissa, reaktiolämpötilassa 59 - 63 °C. Sitten seosta sekoitetaan lämpötilassa 45 - 63 °C noin 1,45 tuntia, ja se suodatetaan. Suodos on haluttu ditiofosforihapposeos.

Reaktoriin ladataan 312 osaa sinkkioksidia (7,7 ekvivalenttia) ja 580 osaa mineraaliöljyä. Lisätään yllä valmistettu ditiofosforihapposeos (2287 osaa, 6,97 ek-

20 vivalenttia) sekoittaen huoneen lämpötilassa noin 1,26 tunnin aikana, jolloin vapautuva lämpö nostaa lämpötilan 54 °C:seen. Seos kuumennetaan 78 °C:seen ja pidetään 78

25 - 85 °C:ssa 3 tuntia. Reaktioseos vakuumistripataan 100 °C:seen paineessa 2,53 kPa. Jäännös suodatetaan suodatusapua-

ineen läpi, ja suodos on haluttujen sinkkisuolojen öljyliuos (19,2 % öljyä), joka sisältää 7,86 % sinkkiä, 7,76 % fosforia ja 14,8 % rikkiä.

Esimerkki C-5

30 Toistetaan esimerkin C-4 yleinen menetelmä paitsi, että isopropyylialkoholien ja iso-oktyylialkoholien moolisuhde on 1:1. Tällä tavalla saatu tuote on sinkkiditiofosfaatin öljyliuos (10 % öljyä), joka sisältää 8,96 %

35 sinkkiä, 8,49 % fosforia ja 18,05 % rikkiä.

Esimerkki C-6

Ditiofosforihapposeos valmistetaan esimerkin C-4 yleisen menetelmän mukaan käyttämällä alkoholiseosta, joka sisältää 520 osaa (4 moolia) iso-oktyylialkoholia ja 360 osaa (6 moolia) isopropylialkoholia, 504 osan (2,27 moolia) kanssa fosforipentasulfidia. Sinkkisuola valmistetaan antamalla öljylietteen, jossa on 116,3 osaa mineraaliöljyä ja 141,5 osaa (3,44 moolia) sinkkioksidia, reagoita 950,8 osan (3,20 moolia) kanssa yllä valmistettua ditiofosforihapposeosta. Tällä tavalla valmistettu tuote on haluttujen sinkkisuolojen öljyliuos (10 % mineraaliöljyä), ja öljyliuos sisältää 9,36 % sinkkiä, 8,81 % fosforia ja 18,65 % rikkiä.

Esimerkki C-7

Valmistetaan seos, jossa on 520 osaa (4 moolia) iso-oktyylialkoholia ja 559,8 osaa (9,33 moolia) isopropylialkoholia, ja se kuumennetaan 60 °C:seen, jolloin lisätään annoksittain 672,5 osaa (3,03 moolia) fosforipentasulfidia samalla sekoittaen. Sitten reaktioseosta pidetään 60 - 65 °C:ssa noin yksi tunti, ja se suodataan. Suodos on haluttu ditiofosforihappo.

Valmistetaan öljyliete, jossa on 188,6 osaa (4 moolia) sinkkioksidia ja 144,2 osaa mineraaliöljyä, ja lisätään annoksittain 1145 osaa yllä valmistettua ditiofosforihapposeosta pitäen seos lämpötilassa noin 70 °C. Sen jälkeen, kun kaikki happo on ladattu, seos kuumennetaan 80 °C:seen kolmeksi tunniksi. Sitten reaktioseoksesta stripataan vesi 110 °C:ssa. Jäännös suodatetaan suodatusapuaaineen läpi, ja suodos on halutun tuotteen öljyliuos (10 % mineraaliöljyä), joka sisältää 9,99 % sinkkiä, 19,55 % rikkiä ja 9,33 % fosforia.

Esimerkki C-8

Ditiofosforihapposeos valmistetaan esimerkin D-4 yleisen menetelmän mukaan käyttämällä 260 osaa (2 moolia) iso-oktyylialkoholia ja 480 osaa (8 moolia) isopropyli-

alkoholia ja 504 osaa (2,27 moolia) fosforipentasulfidia. Ditiofosforihappo (1094 osaa, 3,84 moolia) lisätään 30 minuutin aikana öljylietteeseen, joka sisältää 181 osaa (4,41 moolia) sinkkioksidia ja 135 osaa mineraaliöljyä.

5 Seos kuumennetaan 80 °C:seen ja pidetään tässä lämpötilassa 3 tuntia. Sen jälkeen kun on stripattu 100 °C:seen paineessa 2,53 kPa, seos suodatetaan kahdesti suodatus-apuaineen läpi, ja suodos on sinkkisuolojen öljyliuos (10 % mineraaliöljyä), joka sisältää 10,06 % sinkkiä, 9,04 %

10 fosforia ja 19,2 % rikkiä.

Lisää yksityiskohtaisia esimerkkejä metalliditiofosfaateista, joita voi sisältyä seokseen (C) tämän keksinnön mukaisissa voiteluöljyissä, on lueteltu seuraavassa taulukossa. Esimerkit C-9 - C-13 valmistetaan sen

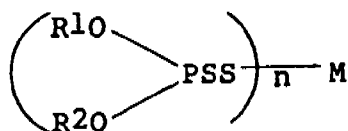
15 tyyppisistä alkoholiseoksista, joita käytettiin vaadittujen suolojen valmistamiseen, ja esimerkit C-14 - C-20 valmistetaan yksittäisistä alkoholeista tai muista alkoholiseoksista. Kaikki esimerkit voidaan valmistaa noudattamalla esimerkin C-1 yleistä menetelmää.

20

Taulukko

Komponentti D: metalliditiofosfaatit

25



<u>Esimerkki</u>	<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>M</u>	<u>n</u>
C-9	(isopropyyli + iso-oktyyli) (1:1)p		Ba	2
C-10	(isopropyyli+4-metyyli-2-pentyyli) (40:60)m		Cu	1
C-11	(sek-butyyli + isoamyyli) (65:35)m		Zn	2
5 C-12	(isopropyyli+2-etyyliheksyyli) (40:60)m		Zn	2
C-13	(isopropyyli+dodekyylifenyyli) (40:60)m		Zn	2
C-14	n-nonyyli	n-nonyyli	Ba	2
C-15	sykloheksyyli	sykloheksyyli	Zn	2
C-16	isobutyyli	isobutyyli	Zn	2
10 C-17	heksyyli	heksyyli	Ca	2
C-18	n-dekyyli	n-dekyyli	Zn	2
C-19	4-metyyli-2-pentyyli	4-metyyli-2-pentyyli	Cu	1
C-20	(n-butyyli + dodekyyli) (1:1)p		Zn	2

- 15 Yksi ditiofosfaattilisäaineiden luokka, joka on tarkoitettu käytettäväksi tämän keksinnön mukaisissa voitelukoostumuksissa, käsittää yllä selitettyjen metalliditiofosfaattien adduktit epoksidin kanssa. Tällaisten adduktien valmistuksessa käyttökelpoiset metalliditiofosfaatit ovat pääasiassa sinkkiditiofosfaatteja. Epoksidi-
- 20 voivat olla alkyleenioksideja tai aryylialkyleenioksideja. Esimerkkejä aryylialkyleenioksideista ovat styreenioksidi, p-etyylistyreenioksidi, α-metyylistyreenioksidi, 3-β-naftyyli-1,1,3-butyleenioksidi, m-dodekyylistyreeni-
- 25 oksidi ja p-klooristyreenioksidi. Alkyleenioksidit käsittävät pääasiassa alemmat alkyleenioksidit, joissa alkyleeniradikaali sisältää 8 hiiliatomia tai vähemmän. Esimerkkejä tällaisista alemmista alkyleenioksideista ovat etyleenioksidi, propyleenioksidi, 1,2-buteenioksidi, trimetylenioksidi, tetrametylenioksidi, butadieenimono-
- 30 epoksidi, 1,2-hekseenioksidi ja epikloorihydriini. Muita tässä käyttökelpoisia epoksideja ovat esimerkiksi butyyli-9,10-epoksistearaatti, epoksoitu soijaöljy, epoksoitu tung-öljy ja epoksoitu styreenin ja butadieenin
- 35 sekapolymeeri.

Addukti voidaan saada yksinkertaisesti sekoittamalla metalliditiofosfaatti ja epoksidi. Reaktio on yleensä eksoterminen, ja se voidaan suorittaa laajalla lämpötila-alueella noin 0 °C - noin 300 °C. Koska reaktio on eksoterminen, se suoritetaan parhaiten lisäämällä toista lähtöainetta, tavallisesti epoksidia, pienin lisäyksin toiseen lähtöaineeseen, jotta reaktiolämpötilaa voitaisiin helposti säätää. Reaktio voidaan suorittaa liuottimessa kuten bentseeni, mineraaliöljy, nafta tai n-hekseeni.

Adduktin kemiallista rakennetta ei tunneta. Tämän keksinnön tarkoitusta varten adduktien, jotka on saatu yhden moolin ditiofosfaattia reagoiessa noin 0,25 - 5 moolin kanssa, tavallisesti korkeintaan noin 0,75 moolin tai noin 0,5 moolin kanssa alempaa alkyleenioksidia, varsinkin etyleenioksidia ja propyleenioksidia, on havaittu olevan erityisen käyttökelpoisia, ja siitä syystä ne ovat edullisia.

Tällaisten adduktien valmistamista kuvataan tarkemmin seuraavien esimerkkien avulla.

Esimerkki C-21

Reaktoriin ladataan 2365 osaa (3,33 moolia) esimerkissä C-2 valmistettua sinkkiditiofosfaattia, ja lisätään sekoittaen, huoneen lämpötilassa noin 38,6 osaa (0,67 moolia) propyleenioksidia, jolloin vapautuva lämpö nostaa lämpötilaa 24 - 31 °C. Seosta pidetään 80 - 90 °C:ssa 3 tuntia, ja sitten se vakuumistripataan 101 °C:seen paineessa 933 Pa. Jäännös suodatetaan suodatus-apuainetta käyttäen, ja suodos halutun suolan öljyliuos (11,8 % öljyä), joka sisältää 17,1 % rikkiä, 8,17 % sinkkiä ja 7,44 % fosforia.

Esimerkki C-22

394 osaan (paino-osia) sinkkidioktyyliditiofosfaattia, jonka fosforipitoisuus on 7 %, lisätään lämpötilassa 75 - 85 °C 13 osaa propyleenioksidia (0,5 moolia

sinkkiditiofosfaattimoolia kohti) 20 minuutin aikana. Seosta kuumennetaan 82 - 85 °C:ssa yksi tunti, ja se suodatetaan. Suodoksen (399 osaa) todetaan sisältävän 6,7 % fosforia, 7,4 % sinkkiä ja 4,1 % rikkiä.

5 Yhdessä suoritusmuodossa metallidihydrokarbyliditiofosfaattiseokset, joita käytetään komponenttina (C) tämän keksinnön mukaisissa voiteluöljykoostumuksissa, sisältävät vähintään yhtä dihydrokarbyliditiofosfaattia, jossa R^1 on isopropyyliryhmä tai sekundaarinen butyyli-
 10 ryhmä ja toinen hiilivetyradikaali R^2 sisältää vähintään 5 hiiliatomia ja on peräisin primaarisesta alkoholista. Toisessa suoritusmuodossa R^1 on isopropyyli- tai sek-butyyliryhmä ja R^2 on saatu sekundaarisesta alkoholista, joka sisältää vähintään 5 hiiliatomia. Vielä yhdessä suoritusmuodossa metallisuolojen valmistuksessa käytetyt dihydrokarbyliditiofosforihapot saadaan antamalla fosforipentasulfidin reagoida alifaattisten alkoholien seoksen kanssa, jossa vähintään 20 mooliprosenttia seoksesta on isopropyylialkoholia. Yleisemmin tällaiset seokset
 20 sisältävät vähintään 25 tai 30 mooliprosenttia isopropyylialkoholia. Seosten muut alkoholit voivat olla joko primaarisia tai sekundaarisia alkoholeja, jotka sisältävät vähintään viisi hiiliatomia. Joissakin sovellutuksissa, kuten henkilöauton kampikammioöljyissä, metalliditiofosfaatit, jotka on saatu isopropyylialkoholien ja toisen sekundaarisen alkoholien (esim. 4-metyyli-2-pentanolin) seoksesta, näyttävät antavan parantuneita tuloksia. Dieselsovellutuksissa parantuneita tuloksia (esim. kuluminen) saadaan, kun ditiofosforihappo valmistetaan isopropyylialkoholien ja primaarisen alkoholien kuten iso-oktyylialkoholien seoksesta.
 30

Yksi luokka ditiofosfaattilisäaineita, joiden ajatellaan olevan hyödyllisiä keksinnön mukaisissa voiteluöljykoostumuksissa, sisältää (a) vähintään yhden yllä
 35 määritellyn ja esimerkein valaistun, kaavan VII mukaisen

- ditiofosforihapon ja (b) vähintään yhden alifaattisen tai alisyklisen karboksyylihapon metallisekasuoloja. Karboksyylihappo voi olla monokarboksyylihappo tai polykarboksyylihappo, jossa tavallisesti on 1 - noin 3 karboksyyli-
- 5 ryhmää ja edullisesti vain 1. Se voi sisältää noin 2 - noin 40, edullisesti noin 2 - noin 20 hiiliatomia ja suotuisasti noin 5 - noin 20 hiiliatomia. Edullisia karboksyylihappoja ovat ne, joilla on kaava R^3COOH , jossa R^3 on alifaattinen tai alisyklinen hiilivetypohjainen radi-
- 10 kaali, jossa edullisesti ei ole asetyleenistä tyydyttymättömyyttä. Sopivia happoja ovat butaani-, pentaani-, heksaani-, oktaani-, nonaani-, dekaani-, dodekaani-, okta-dekaani- ja eikosaanihappo samoin kuin olefiiniset hapot kuten öljy-, linoli- ja linoleenihappo ja linolihap-
- 15 podimeeri. Pääasiassa R^3 on tyydyttynyt alifaattinen ryhmä ja erityisesti haarautunut alkyyli-ryhmä kuten isopropyli- tai 3-heptyyli-ryhmä. Kuvaavia polykarboksyylihappoja ovat meripihka-, alkyyli-meripihka-, alkenyyli-meripihka-, adipiini-, sebaasiini- ja sitruunahapot.
- 20 Metallisekasuolat voidaan valmistaa pelkästään sekoittamalla ditiofosforihapon metallisuola karboksyylihapon metallisuolan kanssa halutussa suhteessa. Ditiofosforihapposuolaekvivalenttien suhde karboksyylihapposuola-
- 25 edullisesti suhde on välillä noin 0,5:1 - noin 400:1. Suotuisasti suhde voi olla noin 0,5:1 - noin 100:1, edullisesti noin 0,5:1 - noin 50:1 ja edullisemmin noin 0,5:1 - noin 20:1. Edelleen suhde voi olla noin 0,5:1 - noin 4,5:1, edullisesti noin 2,5:1 - noin 4,25:1. Tätä tarkoi-
- 30 tusta varten ditiofosforihapon ekvivalenttipaino on sen molekyyli-paino jaettuna siinä olevien PSSH-ryhmien lukumäärällä, ja karboksyylihapon ekvivalenttipaino on sen molekyyli-paino jaettuna siinä olevien karboksyyli-ryhmien lukumäärällä.
- 35 Toinen ja edullinen menetelmä tässä keksinnössä

hyödyllisten metallisekasuolojen valmistamiseksi on valmistaa happojen seos halutussa suhteessa ja antaa happoseoksen reagoida sopivan metallia sisältävän emäksen kanssa. Tätä valmistusmenetelmää käytettäessä on usein
5 mahdollista valmistaa suola, joka sisältää ylimäärin metallia läsnä olevien happoekvivalenttien määrään nähden; siten voidaan valmistaa metallisekasuoloja, jotka sisältävät aina 2 ekvivalenttiin asti ja erityisesti korkeintaan noin 1,5 ekvivalenttia metallia happoekvivalenttia
10 kohti. Tätä tarkoitusta varten metalliekvivalentti on sen atomipaino jaettuna sen valenssilla.

Tässä keksinnössä hyödyllisten metallisekasuolojen valmistamiseksi voidaan käyttää myös muunnelmia yllä selitetyistä menetelmistä. Esimerkiksi jomman kumman hapon metallisuola voidaan sekoittaa toisen hapon kanssa
15 ja saadun seoksen voidaan antaa reagoida vielä metallia sisältävän emäksen kanssa.

Sopivia metallia sisältäviä emäksiä metallisekasuolojen valmistamiseksi ovat aikaisemmin luetellut vapaat metallit ja niiden oksidit, hydroksidit, alkoksidit
20 ja emäksiset suolat. Esimerkkejä ovat natriumhydroksidi, kaliumhydroksidi, magnesiumoksidi, kalsiumhydroksidi, sinkkioksidi, lyijyoksidi, nikkelioksidi ja muut sellaiset.

Lämpötila, jossa metallisekasuolat valmistetaan, on yleensä noin 30 °C - noin 150 °C, edullisesti korkeintaan noin 125 °C. Jos sekasuolat valmistetaan neutraloimalla happojen seos metallia sisältävällä emäksellä, on edullista käyttää lämpötiloja, jotka ovat yli noin 50 °C
30 ja erikoisesti yli noin 75 °C. Usein reaktio on edullista suorittaa oleellisesti inertissä, tavallisesti nestemäisessä orgaanisessa laimentimessa kuten naftassa, bentseenissä, ksyleenissä, mineraaliöljyssä tai muissa sellaisissa. Jos laimennin on mineraaliöljy tai se on fysikaalisesti ja kemiallisesti samanlainen mineraaliöljyn kans-
35

sa, sitä ei usein tarvitse poistaa ennen metallisekasuolan käyttöä lisäaineena voiteluaineissa tai funktionaalisissa nesteissä.

5 US-patenttijulkaisut 4,308,154 ja 4,417,970 selittävät menetelmiä näiden metallisekasuolojen valmistamiseksi ja esittävät joukon esimerkkejä tällaisista sekasuoloista. Nämä patenttijulkaisut liitetään siten viitejulkaisuiksi.

10 Sekasuolojen valmistamista selitetään seuraavien esimerkkien avulla. Kaikki osat ja prosenttiluvut on laskettu painosta.

Esimerkki C-23

Seosta, jossa on 67 osaa (1,63 ekvivalenttia) sinkkioksidia ja 48 osaa mineraaliöljyä, sekoitetaan huoneen lämpötilassa, ja lisätään 10 minuutin aikana seos, jossa on 401 osaa (1 ekvivalentti) di(2-etyyliheksyyli)-
15 ditiofosforihappoa ja 36 osaa (0,25 ekvivalenttia) 2-etyyliheksaanihappoa. Lämpötila nousee 40 °C:seen lisäyksen aikana. Kun lisäys on suoritettu, lämpötila nostetaan
20 80 °C:seen kolmeksi tunniksi. Sitten seos vakuumistripataan 100 °C:ssa, jolloin saadaan haluttu metallisekasuola 91-% liuoksena mineraaliöljyssä.

Esimerkki C-24

Tuote valmistetaan esimerkin C-23 menetelmää noudattamalla 383 osasta (1,2 ekvivalenttia) dialkyyli-
25 ditiofosforihappoa, joka sisältää 65 % isobutyyl- ja 35 % amyyliryhmiä, 43 osasta (0,3 ekvivalenttia) 2-etyyliheksaanihappoa, 71 osasta (1,73 ekvivalenttia) sinkkioksidia ja 47 osasta mineraaliöljyä. Tuotteena saatu metallisekasuola, joka saadaan 90-% liuoksena mineraaliöljyssä, sisältää 11,07 % sinkkiä.
30

(D) Neutraalit ja emäksiset maa-alkalimetallisuolat:

Tämän keksinnön mukaiset voiteluöljykoostumukset
35 voivat sisältää myös vähintään yhtä neutraalia tai emäk-
sistä vähintään yhden happaman orgaanisen yhdisteen maa-

G

alkalimetallisuolaa. Tällaisia suolayhdisteitä kutsutaan yleensä tuhkaa sisältäviksi detergenteiksi. Hapan orgaaninen yhdiste voi olla vähintään yksi rikkipitoinen happo, karboksyylihappo, fosforipitoinen happo tai fenoli tai niiden seos.

Kalsium, magnesium, barium ja strontium ovat edullisia maa-alkalimetalleja. Voidaan käyttää suoloja, jotka sisältävät näiden maa-alkalimetallien kahden tai useamman ionin seosta.

Suolat, jotka ovat käyttökelpoisia komponenttina (D), voivat olla neutraaleja tai emäksisiä. Neutraalit suolat sisältävät maa-alkalimetallia sellaisen määrän, joka on juuri riittävä neutraloimaan suola-anionissa olevat happamat ryhmät, ja emäksiset suolat sisältävät ylimäärin maa-alkalimetallikationia. Yleensä emäksiset tai ylialkaliset suolat ovat edullisia. Termi metallisuhde on metalliekvivalenttien suhde happoryhmien ekvivalenteihin. Emäksisillä ja ylialkalisilla suoloilla metallisuhde (MR) on korkeintaan noin 40 ja tarkemmin noin 2 - noin 30 tai 40.

Yleisesti käytetty menetelmä emäksisten (tai ylialkalisten) suolojen valmistamiseksi käsittää hapon mineraaliöljyliuoksen kuumentamisen stoikiometrisen ylimäärän kanssa metallia sisältävää neutralointiainetta, esim. metallioksidia, -hydroksidia, -karbonaattia, -vetykarbonaattia, -sulfidia jne., yli noin 50 °C:n lämpötilassa. Lisäksi neutralointiprosessissa voidaan käyttää erilaisia apuaineita auttamaan suuren metalliylimäärän liittämisesä. Näihin apuaineisiin kuuluvat sellaiset yhdisteet kuten fenolit, esim. fenoli ja naftoli, alkoholit kuten metanoli, 2-propanoli, oktyylialkoholi ja sellosolvikarbitoli, amiinit kuten aniliini, fenyleenidiamiini ja dodekyyliamiini, jne. Erikoisen edullinen menetelmä emäksisten bariumsuolojen valmistamiseksi käsittää hapon sekoittamisen bariumylimäärän kanssa siten, että läsnä on

fenoliapuaainetta ja pieni määrä vettä, ja seoksen karbo-
noimisen korotetussa lämpötilassa, esim. 60 °C - noin 200
°C.

Kuten yllä mainittiin, hapan orgaaninen yhdiste,
5 josta komponentin (D) mukainen suola saadaan, voi olla
vähintään yksi rikkipitoinen happo, karboksyylihappo,
fosforipitoinen happo tai fenoli tai niiden seos. Rikki-
pitoisiin happoihin kuuluvat sulfonihapot, tiosulfoniha-
pot, sulfiini- ja sulfeenihapot ja osittain esteröity
10 rikkihappo, rikkihapoke ja tiorikkihappo.

Sulfonihappoihin, jotka ovat käyttökelpoisia kom-
ponentin (D) valmistuksessa, kuuluvat ne, joita esitetään
kaavoilla



ja



Näissä kaavoissa R' on alifaattinen tai alifaattisella
ryhmällä substituoitu alisyklinen hiilivetyryhmä tai
oleellisesti hiilivetyryhmä, jossa ei ole asetyleenistä
tyydyttymättömyyttä ja joka sisältää korkeintaan noin 60
25 hiiliatomia. Kun R' on alifaattinen, se sisältää yleensä
vähintään noin 15 hiiliatomia; kun se on alifaattisella
ryhmällä substituoitu alisyklinen ryhmä, alifaattiset
substituentit sisältävät tavallisesti kaikkiaan vähintään
noin 12 hiiliatomia. Esimerkkejä ryhmästä R' ovat alkyy-
30 li-, alkenyyli- ja alkoksialkyyli- ja alifaat-
tisella ryhmällä substituoitujen alisykliset ryhmät, joissa
alifaattiset substituentit ovat alkyyli-, alkenyyli-,
alkoksi-, alkoksialkyyli- ja karboksialkyyli- ja
muuta sellaisia. Yleensä alisyklinen ryhmä saadaan syk-
35 loalkaanista tai sykloalkeenista kuten syklopentaanista,

sykloheksaanista, syklohekseenistä tai syklopenteenistä. Spesifisiä esimerkkejä ryhmästä R' ovat setyyllisykloheksyyli, lauryyllisykloheksyyli, setyylioksietyyli, oktadekenyyli ja ryhmät, jotka on saatu maaöljystä, tyydyttyneestä ja tyydyttymättömästä parafiinivahasta ja olefiinisista polymeereista mukaan lukien polymeroidut monoolefiinit, jotka sisältävät noin 2 - 8 hiiliatomia olefiinista monomeeriyksikköä kohti, ja polymeroidut diolefiinit, jotka sisältävät 4 - 8 hiiliatomia monomeeriyksikössä. R' voi sisältää myös muita substituentteja kuten fenyyli, sykloalkyyli, hydroksi, merkapto, halogeeni, nitro, amino, nitroso, alempi alkoksi, alempi alkyylimerkapto, karboksi, karbalkoksi, okso tai tio, tai katkaisuvia ryhmiä kuten -NH-, -O- tai -S-, kunhan niiden oleellisesti hiilivetyluonne ei häviä.

R kaavassa VIII on yleensä hiilivetyryhmä tai oleellisesti hiilivetyryhmä, jossa ei ole asetyleenistä tyydyttymättömyyttä ja joka sisältää noin 4 - noin 60 alifaattista hiiliatomia, edullisesti se on alifaattinen hiilivetyryhmä kuten alkyyli tai alkenyyli. Kuitenkin se voi sisältää myös substituentteja tai katkaisevia ryhmiä, kuten yllä luetellut, edellyttäen että sen oleellisesti hiilivetyluonne säilyy. Yleensä ryhmissä R' tai R läsnä olevien minkä tahansa muiden kuin hiiliatomien määrä ei ole yli 10 % ryhmän kokonaispainosta.

T on syklinen keskus, joka on mahdollisesti saatu aromaattisesta hiilivedystä, kuten bentseenistä, naftaleenista, antraseenista tai bifenyylistä, tai heterosyklisestä yhdisteestä, kuten pyridiinistä, indolista tai isoindolista. Tavallisesti T on aromaattinen hiilivetykeskus, erityisesti bentseeni- tai naftaleenikeskus.

Alaindeksi x on vähintään 1, ja yleensä se on 1 - 3. Alaindeksien r ja y arvo on keskimäärin noin 1 - 2 molekyyliä kohti, ja yleensä myös ne ovat 1.

Sulfonihapot ovat yleensä maaöljysulfonihappoja

tai synteettisesti valmistettuja alkaryylisulfonihappoja. Maaöljysulfonihappojen joukosta käyttökelpoisimpia tuotteita ovat ne, jotka valmistetaan sulfonoimalla sopivia maaöljyjakeita poistamalla sen jälkeen hapan liete ja

 5 puhdistamalla. Synteettiset alkaryylisulfonihapot valmistetaan tavallisesti alkyloiduista bentseeneistä kuten bentseenin ja polymeerien kuten tetrapropeenin Friedel-Crafts-reaktiotuotteista. Seuraavat ovat yksityiskohtaisia esimerkkejä suolojen (D) valmistuksessa käyttökelpoisista sulfonihapoista. On syytä ymmärtää, että tällaiset

 10 esimerkit kuvaavat myös tällaisten sulfonihappojen suoloja, jotka ovat käyttökelpoisia komponenttina (D). Toisin sanoen on tarkoitettu, että jokaiselle luetellulle sulfonihapolle ymmärretään kuvatuksi myös vastaavat emäkset

 15 alkalimetallisuolat. (Sama pätee alla esitettyihin muiden happojen luetteluihin). Tällaisia sulfonihappoja ovat mahoganylsulfonihapot, sylinteriöljysulfonihapot, vaseliinisulfonihapot, mono- ja polyvaha- substituoidut naftaleenisulfonihapot, setyyliklooribentseenisulfonihapot,

 20 setyyllifenolisulfonihapot, setyyllifenolidisulfidisulfonihapot, setoksikapryylibentseenisulfonihapot, disetyyllitriantraseenisulfonihapot, dilauryyllibeetanaftolisulfonihapot, dikapryyllinitronaftaleenisulfonihapot, tyydyttyneet parafiinivahasulfonihapot, tyydyttymättömät

 25 parafiinivahasulfonihapot, hydroksyyllillä substituoidut parafiinivahasulfonihapot, tetraisobuteenisulfonihapot, tetra-amyleenisulfonihapot, kloorilla substituoidut parafiinivahasulfonihapot, nitrosolla substituoidut parafiinivahasulfonihapot, maaöljynafteenisulfonihapot, setyyli-

 30 syklopentyyllisulfonihapot, lauryylisykloheksyyllisulfonihapot, mono- ja polyvaha -substituoidut sykloheksyyllisulfonihapot, dodekyyllibentseenisulfonihapot, "dimeerialkylaatti"-sulfonihapot ja muut sellaiset.

Alkyyllillä substituoidut bentseenisulfonihapot,

 35 joissa alkyyli-ryhmä sisältää vähintään 8 hiiliatomia,

mukaan lukien dodekyylibentseeni "pohjatuote" sulfonihapot, ovat erikoisesti käyttökelpoisia. Viimeiset ovat happoja, jotka on saatu bentseenistä, jota on alkyloitu propeenitetrameereilla tai isobuteenitrimeereilla yhden, kahden, 5 kolmen tai useamman haarautuneen C_{12} -substituentin liittämiseksi bentseenirenkaaseen. Dodekyylibentseenipohjatuotteita, pääasiassa mono- ja didodekyylibentseenin seoksia, on saatavissa sivutuotteina kotitalouspesuaineiden valmistuksesta. Samanlaiset tuotteet, joita saadaan lineaaristen alkyylisulfonaattien (LAS) valmistuksen aikana 10 muodostuvista alkylointipohjatuotteista, ovat myös käyttökelpoisia tässä keksinnössä käytettyjen sulfonaattien valmistuksessa.

Sulfonaattien valmistaminen pesuaineenvalmistuksen sivutuotteista reaktiolla esim. SO_3 :n kanssa on ammattimiesten hyvin tuntema. Katso esimerkiksi artikkeli "Sulfonates" teoksessa Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", toinen painos, Vol. 19, alkaen s. 291, kustantanut John Wiley & Sons, N.Y. (1969). 15

Muita kuvauksia emäksistä sulfonaattisuoloista, joita voidaan lisätä tämän keksinnön mukaisiin voiteluöljykoostumuksiin komponenttina (D), ja menetelmiä niiden valmistamiseksi voidaan löytää seuraavista US-patenttijulkaisuista: 2,174,110, 2,202,781, 2,239,974, 2,319,121, 20 2,337,552, 3,488,284, 3,595,790 ja 3,798,012. Siten ne julkaisemiensa tähän liittyvien asioiden vuoksi liitetään viitejulkaisuiksi. 25

Sopivia karboksyylihappoja, joista voidaan valmistaa käyttökelpoisia maa-alkalimetallisuoloja (D), ovat 30 alifaattiset, alisykliset ja aromaattiset yksi- ja moniemäksiset karboksyylihapot, mukaan lukien nafteeniset hapot, alkyylillä tai alkenyyllillä substituoidut syklopentaanihapot, alkyylillä tai alkenyyllillä substituoidut sykloheksaanihapot ja alkyylillä tai alkenyyllillä substituoidut aromaattiset karboksyylihapot. Alifaattiset hapot 35

sisältävät tavallisesti noin 8 - noin 50 ja edullisesti noin 12 - noin 25 hiiliatomia. Alisykliset ja alifaattiset karboksyylihapot ovat edullisia, ja ne voivat olla tyydyttyneitä tai tyydyttymättömiä. Erityisiä esimerkkejä ovat 2-etyyliheksaanihappo, linoleenihappo, propeenitetrameerillä substituoitu maleiinihappo, dokosaanihappo, isosteariinihappo, pelargonihappo, kapriinihappo, palmitolihappo, linolihappo, lauriinihappo, öljyhappo, risiiniöljyhappo, undekaanihappo, dioktyylisyklopentaanikarboksyylihappo, myristiinihappo, dilauryylidekahydronaftaleenikarboksyylihappo, stearyylioktahydroindeenikarboksyylihappo, palmitiinihappo, alkyyl- ja alkenyyliimeripihkahapot, vaseliinia tai hiilivetyvahoja hapettamalla muodostetut hapot ja kaupallisesti saatavat kahden tai useamman karboksyylihapon seokset kuten mäntyrasvahappojen, hartsihappojen ja muiden sellaisten seokset.

Happaman orgaanisen yhdisteen ekvivalenttipaino on sen molekyylipaino jaettuna molekyylissä olevien happamien ryhmien (eli sulfonihappo- tai karboksyyli-ryhmien) lukumäärällä.

Komponentin (D) valmistuksessa käyttökelpoiset viisiarvoisen fosforin hapot voivat olla organofosfori-, fosfoni- tai fosfiinihappoja tai minkä tahansa niiden tioanalogeja.

Komponentti (D) voidaan valmistaa myös fenoleista eli yhdisteistä, jotka sisältävät suoraan aromaattiseen renkaaseen sitoutuneen hydroksyyli-ryhmän. Tässä käytettynä termi "fenoli" sisältää yhdisteet, joissa on enemmän kuin yksi aromaattiseen renkaaseen sitoutunut hydroksyyli-ryhmä, kuten katekolin, resorsinolin ja hydrokinonin. Se sisältää myös alkyylifenolit, kuten kresolit ja etyyli-phenolit, ja alkenyyli-phenolit. Edullisia ovat fenolit, jotka sisältävät vähintään yhden alkyylisubstituentin, jossa on noin 3 - 100 ja erityisesti noin 6 - 50 hiiliatomia, kuten heptyylifenoli, oktyylifenoli, dodekyylife-

noli, tetrapropeenilla alkyloitu fenoli, oktadekyyylifenoli ja polybutenyylifenolit. Voidaan käyttää myös fenoleita, jotka sisältävät enemmän kuin yhden alkyylisubstituentin, mutta monoalkyyylifenolit ovat edullisia joi-

5 tuen niiden saatavuudesta ja valmistuksen helppoudesta.

Hyödyllisiä ovat myös yllä selitettyjen fenolien kondensaatiotuotteet vähintään yhden alemman aldehydin tai ketonin kanssa, jolloin termi "alempi" tarkoittaa aldehydejä ja ketoneja, jotka sisältävät korkeintaan 7

10 hiiliatomia. Käyttökelpoisia aldehydejä ovat formaldehydi, asetaldehydi, propionaldehydi jne.

Happaman orgaanisen yhdisteen ekvivalenttipaino on sen molekyylipaino jaettuna molekyylissä olevien happamien ryhmien (eli sulfonihappo- tai karboksyyli-ryhmien)

15 lukumäärällä.

Yhdessä suoritusmuodossa happamien orgaanisten yhdisteiden yliaalkaliset maa-alkalimetallisuolat ovat edullisia. Suolat, joiden metallisuhde on vähintään 2 tai enemmän, yleensä noin 2 - noin 40, edullisemmin korkein-

20 taan noin 20, ovat käyttökelpoisia.

Tämän keksinnön mukaisten voiteluöljykoostumusten sisältämä komponentin (D) määrä voi myös vaihdella laajalla alueella, ja ammattimies voi helposti määrittää hyödylliset määrät missä tahansa tietyssä voiteluöljy-

25 koostumuksessa. Komponentti (D) toimii apu- tai lisädetergenttinä. Keksinnön mukaisen voiteluaineen sisältämä komponentin (D) määrä voi vaihdella noin 0 %:sta tai 0,01 %:sta noin 5 %:iin tai yli.

Seuraavat esimerkit kuvaavat komponenttina (D)

30 käyttökelpoisten neutraalien ja emäksisten maa-alkalimetallisuolojen valmistamista.

Esimerkki D-1

Seokseen, jossa on 906 osaa alkyylifenyyylisulfonihapon (keskimääräinen moolimassa 450, höyrönpaineosmomet-

35 ria) öljyliuosta, 564 osaa mineraaliöljyä, 600 osaa tolu-

535-

E-1

eenia, 98,7 osaa magnesiumoksidia ja 120 osaa vettä, puhalletaan 7 tuntia hiilidioksidia lämpötilassa 78 - 85 °C, nopeudella noin 85,0 kuutiodesimetriä hiilidioksidia tunnissa. Reaktioseosta sekoitetaan koko karbonointiajan.

- 5 Karbonoinnin jälkeen reaktioseos stripataan 165 °C:seen paineessa 2,67 kPa, ja jäännös suodatetaan. Suodos on öljyliuos (34 % öljyä), joka sisältää haluttua yliaalista magnesiumsulfonaattia, jonka metallisuhde on noin 3.

10 Esimerkki D-2

- Valmistetaan polyisobutenyyylimერიpihkahappoanhydridi antamalla klooratun polyisobuteenin (jonka keskimääräinen klooripitoisuus on 4,3 % ja jossa on keskimäärin 82 hiiliatomia) reagoida maleiinihappoanhydridin
 15 kanssa noin 200 °C:ssa. Saadun polyisobutenyyylimერიpihkahappoanhydridin saippuoitumisluku on 90. Seokseen, jossa on 1246 osaa tätä meripihkahappoanhydridiä ja 1000 osaa tolueenia, lisätään 25 °C:ssa 76,6 osaa bariumoksidia. Seos kuumennetaan 115 °C:seen, ja lisätään 125 osaa
 20 vettä pisaroittain yhden tunnin kuluessa. Sitten seoksen annetaan refluksoitua 150 °C:ssa, kunnes kaikki bariumoksidi on reagoinut. Strippaus ja suodatus antaa haluttua tuotetta sisältävän suodoksen.

Esimerkki D-3

- 25 Valmistetaan seos, jossa on 323 osaa mineraaliöljyä, 4,8 osaa vettä, 0,74 osaa kalsiumkloridia, 79 osaa poltettua kalkkia ja 128 osaa metyylialkoholia, ja se kuumennetaan noin 50 °C:n lämpötilaan. Tähän seokseen lisätään sekoittaen 1000 osaa alkyylifenyylisulfonihap-
 30 poa, jonka keskimääräinen moolimassa (höyrynpaineosmometria) on 500. Sitten seokseen puhalletaan hiilidioksidia lämpötilassa noin 50 °C nopeudella noin 2,45 kilogrammaa tunnissa noin 2,5 tunnin ajan. Karbonoinnin jälkeen lisätään vielä 102 osaa öljyä, ja seoksesta stripataan haihtuvat aineet lämpötilassa noin 150 - 155 °C, paineessa
 35

G-2

7,33 kPa. Jäännös suodatetaan, ja suodos on öljyliuos, jossa on haluttua yliaalkalista kalsiumsulfonaattia, jonka kalsiumpitoisuus on noin 3,7 % ja metallisuhde noin 1,7.

Esimerkki D-4

5 Seosta, jossa on 490 osaa (paino-osaa) mineraaliöljyä, 110 osaa vettä, 61 osaa heptyylifenolia, 340 osaa bariummahogany sulfonaattia ja 227 osaa bariumoksidia, kuumennetaan 100 °C:ssa 0,5 tuntia, ja sen jälkeen se kuumennetaan 150 °C:seen. Sitten seokseen kuplitetaan
10 hiilidioksidia, kunnes seos on jokseenkin neutraali. Seos suodatetaan, ja suodoksen sulfaattituhkapitoisuuden todetaan olevan 25 %.

(E) Karboksyylihappoesterijohdannaiskoostumukset:

Tämän keksinnön mukaiset voiteluöljykoostumukset
15 voivat myös sisältää, ja usein ne sisältävät, vähintään yhtä karboksyylihappoesterijohdannaiskoostumusta (E), joka on valmistettu antamalla vähintään yhden substituoidun meripihkahappoasyloimisaineen (E-1) reagoida vähintään yhden alkoholin tai fenolin (E-2) kanssa, jolla on
20 yleinen kaava



jossa R^3 on yksiarvoinen tai moniarvoinen orgaaninen ryhmä, joka on liittynyt OH-ryhmiin hiilisidoksen kautta, ja m on kokonaisluku 1 - noin 10. Karboksyylihappoesterijohdannaiset (E) sisällytetään öljykoostumuksiin lisäämään dispergointikykyä, ja joissakin käyttökohteissa öljyn karboksyylihappojohdannaisen (B) suhde karboksyylihappoesteriin (E) vaikuttaa öljykoostumuksen ominaisuuksiin kuten kulumisenesto-ominaisuuksiin.
30

Yhdessä suoritusmuodossa karboksyylihappojohdannaisen (B) käyttö yhdessä pienemmän määrän kanssa karboksyylihappoestereitä (E) (esim. painosuhde 2:1 - 4:1) tietyn keksinnön mukaisen metalliditiofosfaatin (C) läsnä
35

ollessa johtaa öljyihin, joilla on erityisen toivottuja ominaisuuksia (esim. kulumisenesto ja minimaalinen lakan ja lietteen muodostus). Tällaisia öljykoostumuksia käytetään erityisesti dieselmootoreissa.

5 Substituoidut meripihkahappoasyloimisaineet (E-1), joiden annetaan reagoida alkoholien tai fenolien kanssa karboksyylihappoesterijohdannaisten valmistamiseksi, ovat identtisiä asyloimisaineiden (B-1) kanssa, jotka ovat käyttökelpoisia karboksyylihappojohdannaisten (B) valmistuksessa, kuten yllä selitettiin, yhdellä poikkeuksella. 10 Polyalkeenille, josta substituentti on saatu, on tunnusomaista, että sen lukukeskimääräinen moolimassa on vähintään noin 700.

 Moolimassat (M_n) noin 700 - noin 5000 ovat edullisia. Yhdessä edullisessa suoritusmuodossa asyloimisaineen substituenttiryhmät ovat peräisin polyalkeeneista, joille on tunnusomaista $\bar{M}_n$ -arvo noin 1300 - 5000 ja $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -arvo noin 1,5 - noin 4,5. Tämän suoritusmuodon asyloimisaineet ovat samanlaisia kuin yllä selitettynä komponenttina (B) käyttökelpoisten karboksyylihappojohdannaiskoostumusten valmistuksen yhteydessä aikaisemmin selitetyt asyloimisaineet. Siten mitä tahansa yllä, komponentin (B) valmistuksen yhteydessä selitetyistä asyloimisaineista voidaan käyttää sellaisten karboksyylihappoesterijohdannaiskoostumusten valmistuksessa, jotka ovat 25 käyttökelpoisia komponenttina (E). Kun karboksyylihappoesterin (E) valmistuksessa käytetyt asyloimisaineet ovat samoja kuin komponentin (B) valmistuksessa käytetyt asyloimisaineet, karboksyylihappoesterikomponentti (E) on 30 myös tunnettu dispergointiaineena, jolla on VI-ominaisuuksia. Myöskin komponentin (B) ja näiden keksinnön mukaisissa öljyissä käytettyjen edullisten (E) komponenttityyppien yhdistelmät antavat keksinnön mukaisille öljyille erinomaiset kulumisenesto-ominaisuudet. Kuitenkin 35 voidaan käyttää myös muita substituoituja meripihkahap-

poasyloimisaineita valmistettaessa karboksyylihapoesterijohdannaiskoostumuksia, jotka ovat hyödyllisiä komponenttina (E) tässä keksinnössä. Käyttökelpoisia ovat esimerkiksi substituoidut meripihkahappoasyloimisaineet, joissa substituentti on saatu polyalkeenista, jonka lukus-
5 keskimääräinen moolimassa on noin 800 - noin 1200.

Karboksyylihapoesterijohdannaiskoostumukset (E) ovat niitä, jotka muodostuvat yllä selitettyjen meripihkahappoasyloimisaineiden ja sellaisten hydroksiyhdisteiden kesken, jotka voivat olla alifaattisia yhdisteitä
10 kuten yksiarvoisia ja moniarvoisia alkoholeja tai aromaattisia yhdisteitä kuten fenoleita ja naftoleita. Aromaattisia hydroksiyhdisteitä, joista näitä estereitä voidaan saada, kuvaavat seuraavat spesifiset esimerkit:
15 fenoli, β -naftoli, α -naftoli, kresoli, resorsinoli, katekoli, p,p'-dihydroksibifenyyli, 2-kloorifenoli, 2,4-dibutyylifenoli jne.

Alkoholit (E-2), joista estereitä voidaan saada, sisältävät edullisesti korkeintaan noin 40 alifaattista
20 hiiliatomia. Ne voivat olla yksiarvoisia alkoholeja kuten metanoli, etanoli, iso-oktanoli, dodekanoli, sykloheksanoli jne. Moniarvoiset alkoholit sisältävät edullisesti 2 - noin 10 hydroksyyli ryhmää. Niitä kuvaa esimerkiksi etyleeniglykoli, dietyleeniglykoli, trietyleeniglykoli,
25 tetraetyleeniglykoli, dipropyleeniglykoli, tripropyleeniglykoli, dibutyleeniglykoli, tributyleeniglykoli ja muut alkyleeniglykolit, joissa alkyleeniryhmä sisältää 2 - noin 8 hiiliatomia.

Erityisen edullinen luokka moniarvoisia alkoholeja ovat ne, joissa on vähintään kolme hydroksyyli ryhmää,
30 joista jokin on esteröity monokarboksyylihapolla, jossa on noin 8 - noin 30 hiiliatomia, kuten oktaanihapolla, öljyhapolla, steariinihapolla, linolihapolla, dodekaanihapolla tai mäntyrasvahapolla. Esimerkkejä tällaisista
35 osittain esteröidyistä moniarvoisista alkoholeista ovat

sorbitolin mono-oleaatti, sorbitolin distearaatti, glyserolin mono-oleaatti, glyserolin monostearaatti, erytritolin didodekanoaatti.

Esterit (E) voidaan valmistaa jollakin monista tunnetuista menetelmistä. Menetelmä, jota pidetään käytännöllisyyden ja sen tuottamien esterien erinomaisten ominaisuuksien vuoksi edullisena, käsittää sopivan alkoholin tai fenolin reaktion oleellisesti hiilivedyllä substituoitua meripihkahappoanhydridin kanssa. Esteröinti suoritetaan tavallisesti lämpötilassa, joka on yli noin 100 °C, edullisesti välillä 150 - 300 °C. Sivutuotteena muodostuva vesi poistetaan tislamalla esteröinnin edetessä.

Käytettyjen meripihkahappolähtöaineen ja hydroksilähtöaineen suhteelliset määrät riippuvat suuresta määrin halutun tuotteen tyypistä ja hydroksilähtöainemolekyylissä olevien hydroksyyli ryhmien lukumäärästä. Esimerkiksi meripihkahapon puoliesterin, eli sellaisen, jossa vain toinen kahdesta happoryhmästä on esteröitynyt, muodostaminen vaatii, että käytetään yksi mooli yksiarvoista alkoholia kutakin substituoitua meripihkahappolähtöainemoolia kohti, kun taas meripihkahapon diesterin muodostaminen vaatii, että käytetään kaksi moolia alkoholia kutakin happomoolia kohti. Toisaalta yksi mooli kuusiarvoista alkoholia voi yhdistyä kuuden meripihkahappomoolin kanssa niin, että muodostuu esteri, jossa kaikki alkoholin kuusi hydroksyyli ryhmää on esteröity toisella meripihkahapon kahdesta happoryhmästä. Siten moniarvoisen alkoholin kanssa käytettävä meripihkahapon maksimiosuus määräytyy hydroksilähtöainemolekyylissä olevien hydroksyyli ryhmien lukumäärän perusteella. Yhdessä suoritussuodossa esterit, jotka on saatu meripihkahappolähtöaineen ja hydroksilähtöaineen ekvimolaaristen määrien reaktiolla, ovat edullisia.

Alalla tunnetaan menetelmiä karboksyylihapoeste-

reiden (E) valmistamiseksi, eikä niitä tarvitse tässä selittää yksityiskohtaisemmin. Katso esimerkiksi US-patenttijulkaisu 3,522,179, joka on liitetty tähän viitejulkaisuksi, koska se esittää komponenttina (E) hyödyllisten karboksyylihappoesterikoostumusten valmistamisen. Karboksyylihappoesterijohdannaiskoostumusten valmistaminen asyloimisaineista, joissa substituenttiryhmät on saatu polyalkeeneista, joille on tunnusomaista, että Mn on vähintään noin 1300 - noin 5000 ja $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -suhde on 1,5 - noin 4, on selitetty US-patenttijulkaisussa 4,234,435, joka liitettiin viitejulkaisuksi aikaisemmin. Kuten edellä esitettiin, patenttijulkaisussa 4,234,435 selitetyt asyloimisaineet on myös tunnettu siitä, että niiden rakenteessa on keskimäärin vähintään 1,3 meripihkahapporyhmää kutakin substituenttiryhmien ekvivalenttipainoa kohden.

Seuraavat esimerkit kuvaavat estereitä (E) ja menetelmiä tällaisten estereiden valmistamiseksi.

Esimerkki E-1

Oleellisesti hiilivedyllä substituoitu meripihkahappoanhydridi valmistetaan klooraamalla polyisobuteenia, jonka moolimassa on 1000, niin että sen klooripitoisuudeksi tulee 4,5 %, ja sen jälkeen kuumentamalla kloorattua polyisobuteenia 1,2 kertaisen moolimäärän kanssa maleiinihappoanhydridiä lämpötilassa 150 - 220 °C. Näin saadun meripihkahappoanhydridin happoluku on 130. Seosta, jossa on 874 grammaa (1 mooli) meripihkahappoanhydridiä ja 104 grammaa (1 mooli) neopentyyliglykolia, pidetään lämpötilassa 240 - 250 °C ja paineessa 4 kPa 12 tuntia. Jäännös on estereiden seos, joka muodostuu glykolin toisen tai molempien hydroksyyliyhymien esteröitymisen seurauksena. Sen saippuoitumisluku on 101 ja alkoholihiydroksyyllisisältö 0,2 %.

Esimerkki E-2

Esimerkin E-1 oleellisesti hiilivedyllä substitu-

oidun meripihkahappoanhydridin dimetyyliesteri valmistetaan kuumentamalla seosta, jossa on 2185 grammaa anhydridiä, 480 grammaa metanolia ja 1000 cm³ tolueenia, lämpötilassa 50 - 65 °C kolme tuntia, kuplittaen samalla vetykloridia reaktioseoksen läpi. Sitten seosta kuumennetaan 60 - 65 °C:ssa 2 tuntia, se liuotetaan bentseeniin, sitä pestään vedellä ja se kuivataan ja suodatetaan. Suodosta kuumennetaan lämpötilassa 150 °C ja paineessa 8 kPa haihtuvien komponenttien poistamiseksi. Jäännös on haluttu dimetyyliesteri.

Yllä selitettyjen karboksyylihappoesterijohdannaisten, jotka on saatu asyloimisaineen reaktiosta hydroksyylin sisältävän yhdisteen kuten alkoholin tai fenolin kanssa, voidaan edelleen antaa reagoida amiinin (E-3) kanssa ja erikoisesti polyamiinien kanssa tavalla, joka on selitetty aikaisemmin asyloimisaineen (B-1) reaktiolle amiinien (B-2) kanssa komponentin (B) valmistuksessa. Yhdessä suoritusmuodossa amiinimäärä, jonka annetaan reagoida esterin kanssa, on sellainen, että amiinia on vähintään noin 0,01 ekvivalenttia kutakin alkuaan reaktiossa alkoholin kanssa käytettyä asyloimisaine-ekvivalenttia kohti. Kun asyloimisaineen on annettu reagoida sellaisen määrän kanssa alkoholia, että alkoholia on vähintään yksi ekvivalentti kutakin asyloimisaine-ekvivalenttia kohti, niin tämä pieni amiinimäärä on riittävä reagoimaan pienten määrien kanssa esteröitymättömiä karboksyyli ryhmiä, joita voi olla läsnä. Yhdessä edullisessa suoritusmuodossa komponenttina (E) käytetyt amiinilla modifioidut karboksyylihappoesterit valmistetaan antamalla noin 1,0 - 2,0 ekvivalentin, edullisesti noin 1,0 - 1,8 ekvivalentin hydroksiyhdistettä ja korkeintaan noin 0,3 ekvivalentin, edullisesti noin 0,02 - 0,25 ekvivalentin polyamiinia reagoida yhtä asyloimisaine-ekvivalenttia kohti.

Toisessa suoritusmuodossa karboksyylihappoasyloi-

misaineen voidaan antaa reagoida samanaikaisesti sekä alkoholien että amiinin kanssa. Yleensä alkoholia on vähintään 0,01 ekvivalenttia ja amiinia vähintään 0,01 ekvivalenttia, vaikka niiden yhteen lasketun ekvivalenttimäärän tulisi olla vähintään noin 0,5 ekvivalenttia asyloimisaine-ekvivalenttia kohti. Nämä karboksyylihappesterijohdannaiskoostukset, jotka ovat hyödyllisiä komponenttina (E), ovat alalla tunnettuja, ja lukuisten näiden johdannaisten valmistaminen selitetään esimerkiksi US-patenttijulkaisuissa 3,957,854 ja 4,234,435, jotka on aikaisemmin liitetty viitejulkaisuiksi. Seuraavat yksityiskohtaiset esimerkit kuvaavat tällaisten estereiden valmistusta silloin, kun sekä alkoholien että amiinien annetaan reagoida asyloimisaineen kanssa.

15 Esimerkki E-3

Seosta, jossa on 334 osaa (0,52 ekvivalenttia) esimerkissä E-2 valmistettua polyisobuteenilla substituoitua meripihkahappoasyloimisainetta, 548 osaa mineraaliöljyä, 30 osaa (0,88 ekvivalenttia) pentaerytritolia ja 8,6 osaa (0,0057 ekvivalenttia) demulgaattoria Polyglycol 112-2 Dow Chemical Companylta, kuumennetaan 150 °C:ssa 2,5 tuntia. Reaktioseos kuumennetaan 210 °C:seen viidessä tunnissa, ja sitä pidetään 210 °C:ssa 3,2 tuntia. Reaktioseos jäädytetään 190 °C:seen, ja lisätään 25 8,5 osaa (0,2 ekvivalenttia) kaupallista etyleenipolyamiiniseosta, jossa on keskimäärin noin 3 - noin 10 typiatomia molekyyliä kohti. Reaktioseosta stripataan 3 tuntia kumentamalla 205 °C:ssa typpeä puhaltaen, sitten se suodatetaan, jolloin suodos saadaan halutun tuotteen 30 öljyliuoksena.

Esimerkki E-4

Seosta, jossa on 322 osaa (0,5 ekvivalenttia) esimerkissä E-2 valmistettua polyisobuteenilla substituoitua meripihkahappoasyloimisainetta, 68 osaa (2,0 ekvivalenttia) pentaerytritolia ja 508 osaa mineraaliöljyä, kuumen-

netaan 204 - 227 °C:ssa 5 tuntia. Reaktioseos jäähdytetään 162 °C:seen, ja lisätään 5,3 osaa (0,13 ekvivalenttia) kaupallista etyleenipolyamiiniseosta, jossa on keskimäärin noin 3 - noin 10 typpiatomia molekyyliä kohti.

5 Reaktioseosta kuumennetaan lämpötilassa 162 - 163 °C yksi tunti, sitten se jäähdytetään 130 °C:seen ja suodatetaan. Suodos on halutun tuotteen öljyliuos.

Esimerkki E-5

Seos, jossa on 1000 osaa polyisobuteenia, jonka

10 lukukeskimääräinen moolimassa on noin 1000, ja 108 osaa (1,1 moolia) maleiinihappoanhydridiä, kuumennetaan noin 190 °C:seen, ja pinnan alle lisätään 100 osaa (1,43 moolia) klooria noin 4 tunnin aikana pitäen lämpötila noin 185 - 190 °C:ssa. Sitten seokseen puhalletaan typpeä tässä lämpötilassa useita tunteja, ja jäännös on haluttu polyisobuteenilla substituoitu meripihkahappoasyloimisaine.

15

Liuos, jossa on 1000 osaa yllä valmistettua asyloimisainetta 857 osassa mineraaliöljyä, kuumennetaan

20 sekoittaen noin 150 °C:seen, ja lisätään sekoittaen 109 osaa (3,2 ekvivalenttia) pentaerytritolia. Seokseen puhalletaan typpeä, ja se kuumennetaan noin 200 °C:seen noin 14 tunnin aikana niin, että muodostuu haluttua karboksyylihappoesterivälituotetta sisältävä liuos. Väli-

25 tuotteeseen lisätään 19,25 osaa (0,46 ekvivalenttia) kaupallista etyleenipolyamiiniseosta, jossa on keskimäärin noin 3 - noin 10 typpiatomia molekyyliä kohti. Reaktioseosta stripataan 3 tuntia kuumentamalla 205 °C:ssa typpeä puhaltaen, ja se suodatetaan. Suodos on öljyliuos (45

30 % öljyä), jossa on haluttua amiinilla modifioitua karboksyylihappoesteriä, joka sisältää 0,35 % typpeä.

Esimerkki E-6

Seos, jossa on 1000 osaa (0,495 moolia) polyisobuteenia, jonka lukukeskimääräinen moolimassa on 2020 ja

35 painokeskimääräinen moolimassa on 6049, ja 115 osaa (1,17

moolia) maleiinihappoanhydridiä, kuumennetaan 184 °C:seen 6 tunnin kuluessa, jona aikana pinnan alle lisätään 85 osaa (1,2 moolia) klooria. Klooria lisätään vielä 59 osaa (0,83 moolia) 4 tunnin aikana lämpötilassa 184 - 189 °C.

5 Seokseen puhalletaan typpeä 26 tuntia lämpötilassa 186 - 190 °C. Jäännös on polyisobuteenilla substituotua meripihkahappoanhydridiä, jonka kokonaishappoluku on 95,3.

Liuos, jossa on 409 osaa (0,66 ekvivalenttia) substituotua meripihkahappoanhydridiä 191 osassa mineraaliöljyä, kuumennetaan 150 °C:seen, ja lisätään sekoittaen 42,5 osaa (1,19 ekvivalenttia) pentaerytritolia 10 minuutin aikana, lämpötilassa 145 - 150 °C. Seokseen puhalletaan typpeä, ja se kuumennetaan 205 - 210 °C:seen noin 14 tunnin aikana, jolloin saadaan haluttua polyest-

15 rivälituotetta sisältävä öljyliuos.

988 osaan polyesterivälituotetta (sisältää 0,69 ekvivalenttia substituotua meripihkahappoasyloimisainetta ja 1,24 ekvivalenttia pentaerytritolia) lisätään sekoittaen 4,74 osaa (0,138 ekvivalenttia) dietyleenitriamiinia puolen tunnin aikana lämpötilassa 160 °C. Sekoitusta jatketaan 160 °C:ssa yhden tunnin ajan, minkä jälkeen lisätään 289 osaa mineraaliöljyä. Seosta kuumennetaan 16 tuntia 135 °C:ssa, ja se suodatetaan samassa lämpötilassa suodatusapuainetta käyttäen. Suodos on halutun

20 amiinilla modifioidun polyesterin 35-% liuos mineraaliöljyssä. Sen typpipitoisuus on 0,16 % ja jäännöshappoluku 2,0.

Esimerkki E-7

(a) Seos, jossa on 1000 osaa polyisobuteenia, jonka lukukeskimääräinen moolimassa on noin 1000, ja 108 osaa (1,1 moolia) maleiinihappoanhydridiä, kuumennetaan noin 190 °C:seen, ja pinnan alle lisätään 100 osaa (1,43 moolia) klooria noin 4 tunnin aikana pitäen lämpötila noin 185 - 190 °C:ssa. Sitten seokseen puhalletaan typpeä

35 tässä lämpötilassa useita tunteja, ja jäännös on haluttu

polyisobuteenilla substituoitu meripihkahappoasyloimisaine.

(b) Liuos, jossa on 1000 osaa asyloimisainevalmistetta (a) 857 osassa mineraaliöljyä, kuumennetaan sekoittaen noin 150 °C:seen, ja lisätään sekoittaen 109 osaa (3,2 ekvivalenttia) pentaerytritolia. Seokseen puhalletaan typpeä, ja se kuumennetaan noin 200 °C:seen noin 14 tunnin aikana, jolloin muodostuu haluttua karboksyylihap-poesterivälituotetta sisältävä öljyliuos. Välituotteeseen lisätään 19,25 osaa (0,46 ekvivalenttia) kaupallista etyleenipolyamiiniseosta, jossa on keskimäärin noin 3 - noin 10 typpiatomia molekyyliä kohti. Reaktioseosta stripataan 3 tuntia kuumentamalla 205 °C:ssa typpeä puhaltaen, ja se suodatetaan. Suodos on öljyliuos (45 % öljyä), jossa on haluttua amiinilla modifioitua karboksyylihappoesteriä, joka sisältää 0,35 % typpeä.

Esimerkki E-8

(a) Seos, jossa on 1000 osaa (0,495 moolia) polyisobuteenia, jonka lukukeskimääräinen moolimassa on 2020 ja painokeskimääräinen moolimassa on 6049, ja 115 osaa (1,17 moolia) maleiinihappoanhydridiä, kuumennetaan 184 °C:seen 6 tunnin kuluessa, jona aikana pinnan alle lisätään 85 osaa (1,2 moolia) klooria. Klooria lisätään vielä 59 osaa (0,83 moolia) 4 tunnin aikana lämpötilassa 184 - 189 °C. Seokseen puhalletaan typpeä 26 tuntia lämpötilassa 186 - 190 °C. Jäännös on polyisobuteenilla substituoitua meripihkahappoanhydridiä, jonka kokonaishappoluku on 95,3.

(b) Liuos, jossa on 409 osaa (0,66 ekvivalenttia) substituoitua meripihkahappoanhydridiä 191 osassa mineraaliöljyä, kuumennetaan 150 °C:seen, ja lisätään sekoittaen 42,5 osaa (1,19 ekvivalenttia) pentaerytritolia 10 minuutin aikana, 145 - 150 °C:ssa. Seokseen puhalletaan typpeä, ja se kuumennetaan 205 - 210 °C:seen noin 14 tunnin aikana, jolloin saadaan haluttua polyesterivälituo-

tetta sisältävä öljyliuos.

988 osaan polyesterivälituotetta (sisältää 0,69 ekvivalenttia substituoitua meripihkahappoasyloimisainetta ja 1,24 ekvivalenttia pentaerytritolia) lisätään 4,74 osaa (0,138 ekvivalenttia) dietyleenitriamiinia puolen tunnin aikana lämpötilassa 160 °C. Sekoitusta jatketaan 160 °C:ssa yhden tunnin ajan, minkä jälkeen lisätään 289 osaa mineraaliöljyä. Seosta kuumennetaan 16 tuntia 135 °C:ssa, ja se suodatetaan samassa lämpötilassa suodatus-
 10 apuainetta käyttäen. Suodos on halutun amiinilla modifioidun polyesterin 35-% liuos mineraaliöljyssä. Sen typipitoisuus on 0,16 % ja jäännöshappoluku 2,0.

(F) Emäksinen alkalimetallisuola:

Tämän keksinnön mukaiset voiteluöljykoostumukset
 15 voivat sisältää myös ainakin yhtä vähintään yhden sulfo- tai karboksyylihapon emäksistä alkalimetallisuolaa. Tämä komponentti kuuluu niihin alalla tunnettuihin metalleja sisältäviin koostumuksiin, joista vaihdellen käytetään sellaisia nimiä kuin "emäksiset", "yliemäksiset" tai
 20 "ylialkaliset" suolat tai kompleksit. Niiden valmistusmenetelmää kutsutaan yleisesti nimellä "ylialkalisointi". Termiä "metallisuhte" käytetään usein määrittelemään metallin määrä näissä suoloissa tai komplekseissa suhteessa orgaanisen anionin määrään, ja se määrittää metallin
 25 ekvivalenttimäärän suhteena siihen metalliekvivalenttien määrään, joka olisi läsnä normaalissa suolassa, joka perustuu kyseessä olevien yhdisteiden tavalliseen stoikiometriaan.

US-patenttijulkaisu 4,326,972 (Chamberlin) sisältää yleisen selityksen joistakin komponenttina (F) käytökelpoisista alkalimetallisuoloista. Tämä patentti liitetään siten viitejulkaisuksi esittämiensä hyödyllisten alkalimetallisuolojen ja niiden valmistusmenetelmien vuoksi.

35 Emäksisten alkalimetallisuolojen sisältämiin me-

talleihin kuuluvat pääasiassa litium, natrium ja kalium, joista natrium ja kalium ovat edullisia.

Komponentin (F) valmistuksessa käyttökelpoisiin sulfonihappoihin ja karboksyylihappoihin kuuluvat ne, 5 jotka on selitetty aikaisemmin käyttökelpoisina neutraalien ja emäksisten maa-alkalimetallisuusolojen (D) valmistuksessa.

Happaman orgaanisen yhdisteen ekvivalenttipaino on sen molekyyliaino jaettuna molekyyliaino olevien happamien ryhmien (eli sulfonihappo- tai karboksyyli-ryhmien) 10 lukumäärällä.

Yhdessä edullisessa suoritusmuodossa alkalimetallisuolat (F) ovat emäksisiä alkalimetallisuusoloja, joiden metallisuusolot ovat vähintään noin 2 ja yleensä noin 4 - 15 noin 40, edullisesti noin 6 - noin 30 ja erityisesti noin 8 - noin 25.

Toisessa edullisessa suoritusmuodossa emäksiset sulfonaattisuolat (F) ovat öljyliukoisia dispersioita, jotka on valmistettu pitämällä kosketuksissa:

20 (F-1) vähintään yhtä hapanta kaasumaista ainetta, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluu hiilidioksidi, vetysulfidi ja rikkidioksidi,

(F-2) reaktioseoksen kanssa, joka sisältää

(F-2-a) vähintään yhtä öljyliukoista sulfonihappoa 25 tai sen johdannaista, joka on altis yliaalkalisoinnille,

(F-2-b) vähintään yhtä alkalimetallia tai emäksistä alkalimetalliyhdistettä,

(F-2-c) vähintään yhtä alempaa alifaattista alkoholia, alkyyliifenolia tai rikitettyä alkyyliifenolia ja

30 (F-2-d) vähintään yhtä öljyliukoista karboksyylihappoa tai sen funktionaalista johdannaista, aika, joka riittää stabiilin dispersion muodostamiseen, lämpötilassa, joka on reaktioseoksen jähmettymispisteen ja sen hajoamislämpötilan välillä.

35 Kun komponentti (F-2-c) on alkyyliifenoli tai riki-

tetty alkyyylifenoli, komponentti (F-2-d) on valinnainen. Tyydyttävä emäksinen sulfonihapposuola voidaan valmistaa siten, että seos (F-2) sisältää karboksyylihappoa tai sitten ei.

- 5 Reagenssi (F-1) on vähintään yksi hapan kaasumainen aine, joka voi olla hiilidioksidi, vetysulfidi tai rikkidioksidi; näiden kaasujen seokset ovat myös käyttökelpoisia. Hiilidioksidi on edullinen.

- 10 Kuten yllä mainittiin, komponentti (F-2) on yleensä seos, joka sisältää vähintään neljää komponenttia, joista komponentti (F-2-a) on vähintään yksi öljyliukoinen sulfonihappo, kuten aikaisemmin määriteltiin, tai sen johdannainen, joka on altis yliaalkalisoinnille. Voidaan käyttää myös sulfonihappojen ja/tai niiden johdannaisten
15 seoksia. Yliaalkalisoinnille alttiisiin sulfonihappojohdannaisiin kuuluvat niiden metallisuolat, erityisesti maa-alkalimetalli-, sinkki- ja lyijysuolat, ammoniumsuolat ja amiinisuo-
lat ja amiinisuo-
lat (esim. etyyliamiini-, butyyliamiini- ja etyleenipolyamiinisuo-
lat) ja esterit kuten etyyli-,
20 butyyli- ja glyserolierit.

- Komponentti (F-2-b) on edullisesti ja yleensä vähintään yksi emäksinen alkalimetalliyhdiste. Emäksisistä alkalimetalliyhdisteistä kuvaavia ovat hydroksidit, alkoksidit (tyypillisesti ne, joissa alkoksiryhmä sisältää
25 korkeintaan 10 ja edullisesti korkeintaan 7 hiiliatomia), hydridit ja amidit. Siten käyttökelpoisia emäksisiä alkalimetalliyhdisteitä ovat natriumhydroksidi, kaliumhydroksidi, litiumhydroksidi, natriumpropoksidi, litiummetoksidi, kaliummetoksidi, natriumbutoksidi, litiumhydridi, natriumhydridi, kaliumhydridi, litiumamidi, natriumamidi ja kaliumamidi. Erityisen edullisia ovat natriumhydroksidi ja alemmat natriumalkoksidit (eli ne, jotka sisältävät korkeintaan 7 hiiliatomia). Tämän keksinnön tarkoitusta varten komponentin (F-2-b) ekvivalenttipaino on yhtä suu-
30 ri kuin sen molekyyliaino, koska alkalimetallit ovat

yhdenarvoisia.

Komponentti (F-2-c) voi olla vähintään yksi alempi alifaattinen alkoholi, edullisesti yksiarvoinen tai kaksiarvoinen alkoholi. Kuvaavia alkoholeja ovat metanoli, etanoli, 1-propanoli, 1-heksanoli, isopropanoli, isobutanoli, 2-pentanoli, 2,2-dimetyyli-1-propanoli, etyleeniglykoli, 1,3-propaanidioli ja 1,5-pentaanidioli. Alkoholi voi olla myös glykolieetteri kuten metyyliisellosoolvi. Näistä edullisia alkoholeja ovat metanoli, etanoli ja propanoli, joista metanoli on erityisen edullinen.

Komponentti (F-2-c) voi myös olla vähintään yksi alkyylifenoli tai rikitetty alkyylifenoli. Rikitetyt alkyylifenolit ovat edullisia, erityisesti silloin, kun (F-2-b) on kalium tai jokin sen emäksisistä yhdisteistä kuten kaliumhydroksidi. Tässä käytettynä termi "fenoli" sisältää yhdisteet, joissa on enemmän kuin yksi aromaattiseen renkaaseen sitoutunut hydroksyyli-ryhmä ja aromaattinen rengas voi olla bentsyyli- tai naftyylirengas. Termi "alkyylifenoli" käsittää mono- ja dialkyloidut fenolit, joissa kukin alkyylisubstituentti sisältää noin 6 - noin 100 hiiliatomia, edullisesti noin 6 - noin 50 hiiliatomia.

Kuvaavia alkyylifenoleita ovat heptyylifenolit, oktyylifenolit, dekyylifenolit, dodekyylifenolit, polypropeenilla (Mn noin 150) substituoituneet fenolit, polyisobuteenilla (Mn noin 1200) substituoituneet fenolit, sykloheksyyli-alkyylifenolit.

Käyttökelpoisia ovat myös yllä selitettyjen fenolien kondensaatiotuotteet vähintään yhden alemman aldehydin tai ketonin kanssa, jolloin termi "alempi" tarkoittaa aldehydejä ja ketoneja, jotka sisältävät korkeintaan 7 hiiliatomia. Käyttökelpoisia aldehydejä ovat formaldehydi, asetaldehydi, propionaldehydi, butyraldehydi, valeraldehydi ja bentsaldehydi. Käyttökelpoisia ovat myös aldehydejä muodostavat reagenssit kuten paraformal-

dehydi, trioksaani, metyloli, Methyl Formcel ja paraldehydi. Formaldehydi ja formaldehydiä muodostavat reagenssit ovat erityisen edullisia.

Rikitettyihin alkyylifenoleihin kuuluvat fenolisuльфидit, -disulfidit tai -polysulfidit. Rikitetty alkyylifenolit voidaan saada mistä tahansa sopivasta alkyylifenolista ammattimiesten tuntemalla tekniikalla, ja monia rikitettyjä fenoleita on kaupallisesti saatavissa. Rikitetty alkyylifenolit voidaan valmistaa antamalla alkyylifenolin reagoida alkuainerikin ja/tai rikkimonohalogenidin (esim. rikkimonokloridi) kanssa. Tämä reaktio voidaan suorittaa emäsylimäärän läsnä ollessa, jolloin päädytään sulfidien, disulfidien tai polysulfidien seosten suoloihin, joita voi muodostua reaktio-olosuhteista riippuen. Tästä reaktiosta saatua tuotetta käytetään komponentin (F-2) valmistuksessa tässä keksinnössä. US-patenttijulkaisut 2,971,940 ja 4,309,293 esittävät erilaisia rikitettyjä fenoleita, jotka ovat tyypillisiä komponentille (F-2-c), ja siten nämä patenttijulkaisut liitetään viitejulkaisuihin.

Komponentin (F-2-c) ekvivalenttipaino on sen molekyyliainepaino jaettuna molekyyliainepainon olevien hydroksyyli-ryhmien lukumäärällä.

Komponentti (F-2-d) on vähintään yksi öljyliukoinen karboksyylihappo, kuten aikaisemmin selitettiin, tai sen funktionaalinen johdannainen. Erityisen sopivia karboksyylihappoja ovat ne, joilla on kaava $R^5(COOH)_n$, jossa n on kokonaisluku 1 - 6 ja edullisesti se on 1 tai 2 ja R^5 on tyydyttynyt tai oleellisesti tyydyttynyt alifaattinen ryhmä (edullisesti hiilivetyryhmä), jossa on vähintään 8 alifaattista hiiliatomia. Riippuen n :n arvosta R^5 on radikaali, jonka valenssi on yhdestä kuuteen.

R^5 voi sisältää ei-hiilivetysubstituentteja edellyttäen, että ne eivät muuta oleellisesti sen hiilivetyluonnetta. Tällaisia substituentteja on edullisesti läsnä

määrä, joka on korkeintaan noin 20 paino-%. Esimerkki-
 substituentteja ovat aikaisemmin komponentin (F-2-a) yh-
 teydessä luetellut ei-hiilivetysubstituentit. R^5 voi si-
 sältää myös olefiinista tyydyttymättömyyttä, korkeintaan
 5 5 % ja edullisesti enintään 2 % olefiinisia sidoksia las-
 kettuna läsnä olevien kovalenttisten hiili-hiilisidosten
 kokonaismäärästä. Hiiliatomien lukumäärä ryhmässä R^5 on
 tavallisesti noin 8 - 700 riippuen siitä, mistä R^5 on
 saatu. Kuten alla selitetään, edullinen sarja karboksyy-
 10 lihappoja ja johdannaisia valmistetaan antamalla olefiini-
 polymeerin tai halogenoidun olefiinipolymeerin reagoida
 α, β -tyydyttymättömän hapon tai sen anhydridin kanssa,
 kuten akryyli-, metakryyli-, maleiini- tai fumaarihapon
 tai maleiinihappoanhydridin kanssa, vastaavan substituoii-
 15 dun karboksyylihapon tai sen johdannaisen valmistamiseksi.
 Näissä tuotteissa ryhmällä R^5 lukukeskimääräinen mo-
 limassa on noin 150 - 10000 ja tavallisesti noin 700 -
 noin 5000 esimerkiksi geelipermeaatiokromatografialla
 määritettynä.

20 Komponenttina (F-2-d) käyttökelpoisilla monokar-
 boksyylihapoilla on kaava $R^5\text{COOH}$. Esimerkkejä tällaisista
 hapoista ovat kapryyli-, kapriini-, palmitiini-, steariini-,
 isosteariini, linoli- ja dokosaanihappo. Erikoisen
 edullinen ryhmä monokarboksyylihappoja valmistetaan halo-
 25 genoidun olefiinipolymeerin kuten klooratun polybuteenin
 reaktiolla akryylihapon tai metakryylihapon kanssa.

Sopiviin dikarboksyylihappoihin kuuluvat substitu-
 oidut meripihkahapot, joilla on kaava



jossa R^6 on sama kuin edellä määritetty R^5 . R^6 voi olla
 sellaisesta olefiinipolymeerista saatu ryhmä, joka on
 muodostunut polymeroimalla sellaisia monomeereja kuin
 35 eteeni, propeeni, 1-buteeni, isobuteeni, 1-penteeni, 2-

5 penteeni, 1-hekseeni ja 3-hekseeni. R^6 voi olla saatu myös suurimoolimassaisesta, oleellisesti tyydyttyneestä maaöljyjakeesta. Hiilivedyllä substituoidut meripihkahapot ja niiden johdannaiset muodostavat edullisimman luokan karboksyylihappoja käytettäväksi komponenttina (F-2-d).

10 Yllä selitetyt luokat karboksyylihappoja, jotka on saatu olefiinipolymeereista ja niiden johdannaisista, ovat alalla hyvin tunnettuja, ja menetelmiä niiden valmistamiseksi samoin kuin edustavia esimerkkejä tässä keksinnössä käyttökelpoisista tyypeistä selitetään yksityiskohtaisesti lukuisissa US-patenttijulkaisuissa.

15 Yllä selitettyjen happojen funktionaalisia johdannaisia, jotka ovat käyttökelpoisia komponenttina (F-2-d), ovat anhydridit, esterit, amidit, imidit, amidiinit ja metalli- tai ammoniumsuolat. Erityisen sopivia ovat olefiinipolymeerillä substituoitujen meripihkahappojen reaktiotuotteet mono- tai polyamiinien kanssa, erityisesti selllaisten polyalkyleenipolyamiinien kanssa, joissa on 20 korkeintaan noin 10 aminotyyppiä. Nämä reaktiotuotteet sisältävät yleensä yhden tai useamman amidin, imidin ja amidiinin seosta. Korkeintaan noin 10 typpiatomia sisältävien polyetyleeniamiinien ja sellaisen polybuteenilla substituoidun meripihkahappoanhydridin reaktiotuotteet, 25 jossa polybuteeniradikaali koostuu pääasiassa isobuteeniyksiköistä, ovat erikoisen käyttökelpoisia. Tähän funktionaalisten johdannaisten ryhmään kuuluvat koostumukset, jotka on valmistettu jälkikäsittelemällä amiini-anhydridireaktiotuotetta rikkihiilellä, booriyhdisteillä, nitriileillä, urealla, tiourealla, guanidiinilla, alkyleenioxideilla tai muilla sellaisilla. Tällaisten substituoitujen meripihkahappojen puoliamidi, puoli-metallisuola, puoliesteri ja puoli-metallisuolajohdannaiset ovat myös 30 käyttökelpoisia.

35 Hyödyllisiä ovat myös esterit, jotka on valmistet-

tu substituoitujen happojen tai anhydridien reaktiolla mono- tai polyhydroksiyhdisteen kuten alifaattisen alkolon tai fenolin kanssa. Edullisia ovat olefiinipolymeerillä substituoitujen meripihkahappojen tai -anhydridien ja 2 - 10 hydroksiryhmää ja korkeintaan noin 40 alifaattista hiiliatomia sisältävien moniarvoisten alkoholien esterit. Tähän alkoholiluokkaan kuuluvat etyleeniglykoli, glyseroli, sorbitoli, pentaerytritoli, polyetyleeniglykoli, dietanoliamiini, trietanoliamiini, N,N'-di(hydroksietyyli)etyleenidiamiini ja muut sellaiset. Silloin kun alkoholi sisältää reaktiivisia aminoryhmiä, reaktiotuote voi sisältää tuotteita, jotka syntyvät happoryhmän reaktiosta sekä hydroksi- että aminoryhmien kanssa. Siten tämä reaktioseos voi sisältää puoliestereitä, puoliamideja, estereitä, amideja ja imidejä.

Reagenssin (F-2) komponenttien ekvivalenttien suhteet voivat vaihdella laajalti. Yleensä komponentin (F-2-b) suhde komponenttiin (F-2-a) on vähintään noin 4:1 ja yleensä korkeintaan noin 40:1, edullisesti välillä 6:1 - 30:1 ja edullisimmin välillä 8:1 - 25:1. Vaikka tämä suhde voi joskus ylittää arvon 40:1, tällaisesta ylimäärästä ei normaalisti ole mitään hyötyä.

Komponentin (F-2-c) ekvivalenttien suhde komponenttiin (F-2-a) on välillä noin 1:20 - 80:1, ja edullisesti se on välillä noin 2:1 - 50:1. Kuten yllä mainittiin, niin silloin, kun komponentti (F-2-c) on alkyyli-fenoli tai rikitetty alkyylifenoli, karboksyylihapon (F-2-d) lisääminen on valinnainen. Kun komponenttia (F-2-d) on mukana seoksessa, sen ekvivalenttien suhde komponenttiin (F-2-a) on yleensä noin 1:1 - noin 1:20 ja edullisesti noin 1:2 - noin 1:10.

Korkeintaan stoikiometrisen määrän hapanta ainetta (F-1) annetaan reagoida komponentin (F-2) kanssa. Yhdessä suoritussuodossa hapanta aine mitataan seokseen (F-2) ja reaktio on nopea. Komponentin (F-1) lisäysnopeus ei ole

kriittinen, mutta sitä on mahdollisesti pienennettävä, jos seoksen lämpötila nousee liian nopeasti reaktion eksotermisyydestä johtuen.

Kun (F-2-c) on alkoholi, reaktiolämpötila ei ole kriittinen. Yleensä se on reaktioseoksen jähmettymispisteen ja sen hajoamislämpötilan (eli sen kaikkien komponenttien alin hajoamislämpötila) välillä. Tavallisesti lämpötila on noin 25 °C - noin 200 °C ja edullisesti noin 50 °C - noin 150 °C. Käytännöllisesti reagenssit (F-1) ja (F-2) saatetaan kosketuksiin seoksen refluksoitumislämpötilassa. Tämä lämpötila itsestään selvästi riippuu erilaisten komponenttien kiehumispisteistä; siten kun komponenttina (F-2-c) käytetään metanolia, kontaktilämpötila on metanolin refluksoitumislämpötila tai alle sen.

Kun reagenssi (F-2-c) alkyyylifenoli tai rikitetty alkyyylifenoli, reaktiolämpötilan on oltava yhtä suuri tai korkeampi kuin veden atseotrooppilämpötila niin, että reaktiossa muodostuva vesi voidaan poistaa. Reaktio suoritetaan tavallisesti normaalissa ilmanpaineessa, vaikka ylipaine usein nopeuttaa reaktiota ja edistää reagenssin (F-1) optimikäyttöä. Reaktio voidaan suorittaa myös alipaineessa, mutta ilmeisistä käytännön syistä näin tehdään harvoin.

Reaktio suoritetaan yleensä oleellisesti inertin, normaalisti nestemäisen orgaanisen laimentimen läsnä ollessa, joka toimii sekä dispergointi- että reaktioväliaineena. Tämä laimennin muodostaa vähintään noin 10 % reaktioseoksen kokonaispainosta.

Kun reaktio on valmis, mahdolliset kiinteät aineet poistetaan reaktioseoksesta suodattamalla tai muilla tavanomaisilla keinoilla. Mahdollisesti helposti poistettavat laimentimet, alkoholiapuaaineet ja reaktion aikana muodostunut vesi voidaan poistaa tavanomaisilla menetelmillä kuten tislaamalla. Yleensä on toivottavaa poistaa käytännöllisesti katsoen kaikki vesi reaktioseoksesta,

koska veden läsnäolo voi johtaa vaikeuksiin suodatuksessa ja ei-toivottujen emulsioiden muodostumiseen polttoaineissa ja voiteluaineissa. Tällainen mahdollinen läsnä oleva vesi poistetaan helposti kuumentamalla normaalissa ilmanpaineessa tai alipaineessa tai atseotrooppitislauksella. Yhdessä edullisessa suoritusmuodossa, kun komponentiksi (F) halutaan emäksisiä kaliumsulfonaatteja, kaliumsuola valmistetaan käyttämällä hiilidioksidia ja rikitettyjä alkyylifenoleita komponenttina (F-2-c). Rikitettyjen fenoleiden käyttö johtaa emäksisiin suoloihin, joilla on suuremmat metallisuhteet, ja tasalaatuisempien ja stabiilimpien suolojen muodostumiseen.

Komponentin (F) emäksiset suolat tai kompleksit voivat olla liuoksia tai, todennäköisemmin, stabiileja dispersioita. Vaihtoehtoisesti niitä voidaan pitää "polymeerisinä suoloina", jotka ovat muodostuneet happaman aineen, öljyliukoisen hapon, joka tarkoitus ylialkalisoida, ja metalliyhdisteen reaktiolla. Yllä esitetyn valossa nämä koostumukset on käytännöllisintä määritellä viittamalla menetelmään, jolla ne on muodostettu.

Yllä selitetty menetelmä sulfonihappojen sellaisten alkalimetallisuolojen valmistamiseksi, joiden metallisuhte on välillä noin 4 - 40, käyttämällä alkoholeja komponenttina (F-2-c) on selitetty yksityiskohtaisemmin kanadalaisessa patenttijulkaisussa 1,055,700, joka vastaa GB-patenttijulkaisua 1,481,553. Nämä patenttijulkaisut liitetään viitejulkaisuiksi johtuen niiden esittämistä tällaisista menetelmistä. Tämän keksinnön mukaisissa voiteluöljykoostumuksissa komponenttina (F) käyttökelpoisten alkalimetallisulfonaattien öljyliukoisten dispersioiden valmistamista on selitetty lisää seuraavissa esimerkeissä.

Esimerkki F-1

Liuokseen, jossa on 790 osaa (1 ekvivalentti) alkyloitua bentseenisulfonihappoa ja 71 osaa polybutenyylili-

- meripihkahappoanhydridiä (ekvivalenttipaino noin 560), joka sisältää pääasiassa isobuteeniyksiköitä, 176 osassa mineraaliöljyä, lisätään 320 osaa (8 ekvivalenttia) natriumhydroksidia ja 640 osaa (20 ekvivalenttia) metanolia.
- 5 Reaktioseoksen lämpötila nousee 89 °C:seen (refluksoitumislämpötila) 10 minuutin aikana eksotermisyydestä johtuen. Tämän ajanjakson aikana seokseen puhalletaan hiilidioksidia nopeudella 113,3 dm³/h (kuutiodesimetriä tunnissa). Karbonointia jatketaan noin 30 minuuttia lämpötilan laskiessa asteittain 74 °C:seen. Metanoli ja muut haihtuvat aineet stripataan karbonoidusta seoksesta puhaltamalla sen läpi typpeä nopeudella 56,7 dm³/h, nostaten lämpötila hitaasti noin 150 °C:seen 90 minuutin aikana. Kun strippaus on suoritettu, jäljelle jäävää seosta pidetään 155 - 165 °C:ssa noin 30 minuuttia, ja se suodatetaan, jolloin saadaan öljyliuos, joka sisältää haluttua emäksistä natriumsulfonaattia, jonka metallisuhde on noin 7,75. Tämä liuos sisältää 12,4 % öljyä.

Esimerkki F-2

- 20 Noudattaen esimerkin F-1 menetelmää liuos, jossa on 780 osaa (1 ekvivalentti) alkyloitua bentseenisulfonihappoa ja 119 osaa polybutenyyli-meripihkahappoanhydridiä 442 osassa mineraaliöljyä, sekoitetaan 800 osan (20 ekvivalenttia) kanssa natriumhydroksidia ja 704 osan (22 ekvivalenttia) kanssa metanolia. Seokseen puhalletaan 25 hiilidioksidia nopeudella 198,2 dm³/h 11 minuutin ajan lämpötilan noustessa hitaasti 97 °C:seen. Hiilidioksidivirta pienennetään arvoon 170 dm³/h, ja lämpötila laskee hitaasti 88 °C:seen noin 40 minuutin aikana. Hiilidioksidivirta pienennetään arvoon 141,6 dm³/h noin 35 minuutiksi, ja lämpötila laskee hitaasti 73 °C:seen. Haihtuvat 30 aineet stripataan puhaltamalla karbonoidun seoksen läpi typpeä nopeudella 56,7 dm³/h 105 minuuttia, kun lämpötila nostetaan hitaasti noin 160 °C:seen. Kun strippaus on 35 suoritettu, seosta pidetään 160 °C:ssa vielä noin 45 mi-

nuuttia, ja sitten se suodatetaan, jolloin saadaan öljyliuos, joka sisältää haluttua emäksistä natriumsulfonaattia, jonka metallisuhde on noin 19,75. Tämä liuos sisältää 18,7 % öljyä.

5 Tämän keksinnön mukaiset voiteluöljykoostumukset voivat myös komponentin (C) lisäksi sisältää kitkan modifioijia, jotta voiteluöljylle saataisiin muita haluttuja kitkaominaisuuksia. Yleensä noin 0,01 - noin 2 tai 3 paino-% kitkan modifioijia on riittävä määrä antamaan paremman suorituskyvyn. Erilaiset amiinit, varsinkin tertiaariset amiinit, ovat tehokkaita kitkan modifioijia. Esimerkkejä tertiaarisista amiineista kitkan modifioijina ovat N-rasva-alkyyli-N,N-dietanoliamiinit, N-rasva-alkyyli-N,N-dietoksietanoliamiinit jne. Tällaiset tertiaariset amiinit voidaan valmistaa antamalla rasva-alkyyliamiinin reagoidea sopivan moolimäärän kanssa etyleenioksidia. Luonnossa esiintyvistä aineista, kuten kookosöljystä ja oleoamiinista, saatuja tertiaarisia amiineja on saatavissa Armour Chemical Companylta kauppanimellä "Ethomeen". Erityisiä esimerkkejä ovat Ethomeen-C- ja Ethomeen-O-sarjat.

Moniarvoisten alkoholien osittaiset rasvahappoesterit ovat myös hyödyllisiä kitkan modifioijina. Rasvahapot sisältävät yleensä noin 8 - noin 22 hiiliatomia, ja esterit voidaan saada reaktiolla sellaisten kaksiarvoisten tai moniarvoisten alkoholien kanssa, jotka sisältävät 2 - noin 8 tai 10 hydroksyyli ryhmää. Sopivia rasvahappoestereitä ovat sorbitolimonooleaatti, sorbitolidioleaatti, glyserolimonooleaatti, glyserolidioleaatti ja niiden seokset mukaan lukien kaupalliset seokset kuten Emerest 2421 (Emery Industries Inc.) jne. Muita esimerkkejä moniarvoisten alkoholien osittaisista rasvahappoestereistä voi löytää teoksesta K.S. Markley, toim., "Fatty Acids", toinen painos, osat I ja V, Interscience Publishers (1968).

Rikkipitoiset yhdisteet kuten rikitetyt C_{12-24} -rasvat, alkyylisulfidit ja polysulfidit, joissa alkyyliryhmät sisältävät 1 - 8 hiiliatomia, ja rikitetyt polyolefiinit voivat myös toimia kitkan modifioijina keksinnön mukaisissa voiteluöljykoostumuksissa.

(G) Fenolisulfidien neutraalit ja emäksiset suolat: H

Yhdessä suoritusmuodossa keksinnön mukaiset öljyt voivat sisältää vähintään yhtä neutraalia tai emäksistä alkyylifenolisulfidin maa-alkalimetallisuolaa. Öljyt voivat sisältää noin 0 - noin 2 tai 3 % mainittuja fenolisulfideja. Useimmiten öljy voi sisältää noin 0,01 - noin 2 paino-% fenolisulfidien emäksisiä suoloja. Termiä "emäksinen" käytetään tässä samalla tavalla, kuin sitä käytettiin määriteltäessä muita komponentteja edellä, eli se tarkoittaa suoloja, joiden metallisuhde on yli 1 keksinnön mukaisiin voiteluöljykoostumuksiin lisättäessä. Fenolisulfidien neutraalit ja emäksiset suolat antavat tämän keksinnön mukaisille öljykoostumuksille hapettumisenesto- ja detergenttiominaisuuksia ja parantavat öljyn suorituskykyä Caterpillar-testissä.

Alkyylifenoleita, joista sulfidisuolat valmistetaan, ovat tavallisesti fenolit, jotka sisältävät vähintään noin 6 hiiliatomista koostuvia hiilivetysubstituentteja; substituentit voivat sisältää korkeintaan noin 7000 alifaattista hiiliatomia. Mukaan kuuluvat myös oleellisesti hiilivetysubstituentit, kuten yllä määriteltiin. Edulliset hiilivetysubstituentit saadaan olefiinien kuten eteenin, propeenin jne. polymeroinnista.

Termi "alkyylifenolisulfidit" on tarkoitettu käsittämään di(alkyylifenoli)monosulfidit, disulfidit, polysulfidit ja muut tuotteet, jotka on saatu alkyylifenolin reaktiolla rikkimonokloridin, rikkidikloridin tai alkuainerikin kanssa. Fenolin ja rikkiyhdisteen moolisuhde voi olla noin 1:0,5 - noin 1:1,5 tai suurempi. Esimerkiksi, fenolisulfidit saadaan helposti sekoittamalla yksi

mooli alkyyylifenolia ja noin 0,5 - 1 moolia rikkidikloridia lämpötilassa, joka on yli noin 60 °C. Reaktioseosta pidetään tavallisesti noin 100 °C:ssa noin 2 - 5 tuntia, jonka ajan jälkeen saatu sulfidi kuivataan ja suodataan. Kun käytetään alkuainerikkiä, lämpötilat noin 200 °C tai korkeammat ovat joskus toivottavia. Myöskin on toivottavaa, että kuivausoperaatio suoritetaan typpikehässä tai samanlaisessa inertissä kaasukehässä.

Sopivia emäksisiä alkyyylifenolisulfideja on esitetty esimerkiksi US-patenttijulkaisuissa 3,372,116, 3,410,798 ja 3,562,159, jotka siten liitetään viitejulkaisuiksi.

Seuraava esimerkki kuvaa näiden emäksisten aineiden valmistusta.

15 Esimerkki G-1

Fenolisulfidi valmistetaan antamalla rikkidikloridin reagoida sellaisen polyisobutenyyylifenolin kanssa, jossa polyisobutenyyylisubstituentissa on keskimäärin 23,8 hiiliatomia, natriumasetatin läsnä ollessa (hapon vastaanottaja tai käytetään estämään tuotteen värin muuttuminen). Seos, jossa on 1755 osaa tätä fenolisulfidia, 500 osaa mineraaliöljyä, 335 osaa kalsiumhydroksidia ja 407 osaa metanolia, kuumennetaan noin 43 - 50 °C:seen, ja hiilidioksidia kuplitetaan seoksen läpi noin 7,5 tuntia. Sitten seosta kuumennetaan haihtuvien aineiden poistamiseksi, ja öljyä lisätään vielä 422,5 osaa niin, että saadaan 60-% liuos öljyssä. Tämä liuos sisältää 5,6 % kalsiumia ja 1,59 % rikkiä.

(H) Rikitettyt olefiinit:

30 Tämän keksinnön mukaiset öljykoostumukset voivat sisältää myös yhtä tai useampaa rikkipitoista koostumusta (H), jotka ovat hyödyllisiä voiteluöljykoostumusten kulumisenesto-, paineenkesto- ja hapettumisenesto-ominaisuuksien parantamisessa. Rikkipitoiset koostumukset, jotka
35 on valmistettu rikittämällä erilaisia orgaanisia aineita

534

41-1

I

olefiinit mukaan lukien, ovat käyttökelpoisia. Olefiini voi olla mikä tahansa alifaattinen, aryyli-alifaattinen tai alisyklinen olefiininen hiilivety, joka sisältää noin 3 - noin 30 hiiliatomia.

5 Olefiiniset hiilivedyt sisältävät vähintään yhden olefiinisen kaksoissidoksen, joka määritellään ei-aromaattisena kaksoissidoksena, eli se on sellainen, joka yhdistää kaksi alifaattista hiiliatomia. Propeeni, isobuteeni ja niiden dimeerit, trimeerit ja tetrameerit ja
10 niiden seokset ovat erityisen edullisia olefiinisiä yhdisteitä. Näistä yhdisteistä isobuteeni ja di-isobuteeni ovat erityisen toivottuja, mikä johtuu niiden saatavuudesta ja erityisesti paljon rikkiä sisältävistä koostumuksista, joita niistä voidaan valmistaa.

15 US-patenttijulkaisut 4,119,549 ja 4,505,830 liitetään tähän viitejulkaisuksi, koska ne esittävät sopivia rikitettyjä olefiineja, jotka ovat käyttökelpoisia tämän keksinnön mukaisissa voiteluöljykoostumuksissa. Useita yksittäisiä rikitettyjä koostumuksia on selitetty niiden
20 esimerkeissä.

Rikkipitoiset yhdisteet, jotka on tunnettu siitä, että niissä on vähintään yksi alisyklinen ryhmä, jossa vähintään kaksi sydänhiiliatomia yhdestä alisyklisestä ryhmästä tai kaksi sydänhiiliatomia kahdesta eri alisyklisestä ryhmästä on liittynyt yhteen kaksiarvoisen rikki-
25 ketjun kautta, ovat myös käyttökelpoisia komponentissa (H) tämän keksinnön mukaisissa voiteluöljykoostumuksissa. Näitä rikkiyhdistetyyppejä on selitetty esimerkiksi uudelleenjulkaistussa patenttijulkaisussa Re 27,331, joka
30 siten liitetään viitejulkaisuksi. Tämä rikkiketju sisältää vähintään kaksi rikkiatomia, ja rikitetyt Diels-Alder-adduktit ovat esimerkkejä tällaisista koostumuksista.

Seuraava esimerkki kuvaa yhden tällaisen koostumuksen valmistusta.

Esimerkki H-1

(a) Seos, joka sisältää 400 grammaa tolueenia ja 66,7 grammaa alumiinikloridia, ladataan kahden litran kolviin, joka on varustettu sekoittimella, typensyöttöputkella ja hiilihappojäällä jäähdytetyllä palautusjäähdyttimellä. AlCl_3 -lietteeseen lisätään 0,25 tunnin aikana toinen seos, joka sisältää 640 grammaa (5 moolia) butyyliakrylaattia ja 240,8 grammaa tolueenia, pitäen lämpötila välillä 37 - 58 °C. Sen jälkeen lietteeseen lisätään 313 grammaa (5,8 moolia) butadieeniä 2,75 tunnin aikana pitäen reaktiomassan lämpötila 60 - 61 °C:ssa ulkoisen jäähdytyksen avulla. Reaktiomassaan puhalletaan typpeä noin 0,33 tuntia, ja sitten se siirretään neljän litran erotussuppiloon, ja sitä pestään liuoksella, jossa on 150 grammaa väkevää vetykloridihappoa 1100 grammassa vettä. Sen jälkeen tuotetta pestään vielä kaksi kertaa vedellä käyttäen 1000 ml vettä kummassakin pesussa. Sen jälkeen pesty reaktiotuote tislataan reagoimattoman butyyliakrylaatin ja tolueenin poistamiseksi. Tämän ensimmäisen tislausvaiheen jäännökselle suoritetaan uusi tislauksen paineessa 1,20 - 1,33 kilopaskalia, jolloin 785 grammaa haluttua adduktia kerätään lämpötila-alueella 105 - 115 °C.

(b) Yllä valmistettu butadieeni-butyyliakrylaattiaddukti (4550 grammaa, 25 moolia) ja 1600 grammaa (50 moolia) rikkijauhetta ladataan 12 litran kolviin, joka on varustettu sekoittimella, palautusjäähdyttimellä ja typensyöttöputkella. Reaktioseosta kuumennetaan lämpötilassa, joka on välillä 150 - 155 °C, 7 tuntia puhaltamalla sen läpi typpeä nopeudella noin 14 kuutiodesimetriä tunnissa. Kuumennuksen jälkeen massan annetaan jäähtyä huoneen lämpötilaan, ja se suodatetaan, jolloin suodos on rikkipitoinen tuote.

Muita paineenkestoaineita ja syöpymisenesto- ja hapettumisenestoaineita voi myös olla mukana, ja niistä esimerkkeinä ovat klooratut alifaattiset hiilivedyt kuten

kloorattu vaha; orgaaniset sulfidit ja polysulfidit kuten bentsyylidisulfidi, bis(klooribentsyyli)disulfidi, dibutyylitetrasulfidi, rikitetty öljyhapon metyyliesteri, rikitetty alkyyylifenoli, rikitetty dipenteeni ja rikitetty terpeni; fosforikitettyt hiilivedyt kuten reaktiotuote fosforisulfidin ja tärpätin tai metyylioleaatin välisestä reaktiosta; fosforipitoiset esterit, joita ovat pääasias-
 5 sa dihiilivety- ja trihiilivetyfosfiitit kuten dibutyylifosfiitti, diheptyylifosfiitti, disykloheksyylifosfiitti, pentyyylifenyylifosfiitti, dipentyyylifenyylifosfiitti,
 10 tridekyylifosfiitti, distearyylifosfiitti, dimetyylinaf-tyylifosfiitti, oleyyli-4-pentyyylifenyylifosfiitti, polypropeenilla (moolimassa 500) substituoitu fenyylifosfiitti, di-isobutyylillä substituoitu fenyylifosfiitti;
 15 metallitiokarbamaatit kuten sinkkidioktyyliditiokarbamaatti ja bariumheptyylifenyyliditiokarbamaatti.

Erityisen hyödyllinen lisäainetyyppi ovat jähmepisteen alentajat, joita tässä selitetyt voiteluöljyt usein sisältävät. Tällaisten jähmepisteen alentajien
 20 käyttö öljypohjaisissa koostumuksissa ominaisuuksien parantamiseksi matalissa lämpötiloissa on alalla hyvin tunnettua. Katso esimerkiksi sivu 8 C.V. Smalheerin ja R. Kennedyn teoksessa "Lubricant Additives", Lezius-Hiles Co. Publishers, Cleveland, Ohio, 1967.

25 Esimerkkejä hyödyllisistä jähmepisteen alentajista ovat polymetakrylaatit, polyakrylaatit, polyakryyliamidit, halogeeniparafiinivahojen ja aromaattisten yhdisteiden kondensaatiotuotteet, vinylikarboksylaattipolymeerit ja dialkyylifumaraattien terpolymeerit, rasvahappojen
 30 vinyyliesterit ja alkyylivinyylieetterit. Tämän keksinnön tarkoituksia varten hyödyllisiä jähmepisteen alentajia, menetelmiä niiden valmistamiseksi ja niiden käyttöä on selitetty US-patenttijulkaisuissa 2,387,501, 2,015,748, 2,655,479, 1,815,022, 2,191,498, 2,666,746, 2,721,877,
 35 2,721,878 ja 3,250,715, jotka johtuen niiden asiaan kuu-

luvista esityksistä liitetään viitejulkaisuuksi.

Vaahdonestoaineita käytetään vähentämään tai estämään stabiilin vaahdon muodostumista. Tyypillisiä vaahdonestoaineita ovat silikonit tai orgaaniset polymeerit. Lisää vaahdonestokoostumuksia on selitetty Henry T. Kernerin teoksessa "Foam Control Agents" (Noyes Data Corporation, 1976) sivuilla 125 - 162.

Tämän keksinnön mukaiset voiteluöljykoostumukset voivat sisältää myös, erityisesti silloin, kun voiteluöljykoostumukset on formuloitu moniasteöljyiksi, yhtä tai useampaa kaupallista viskositeetin modifioijaa. Viskositeetin modifioijat ovat yleensä polymeerisiä aineita, joille on tunnusomaista, että ne ovat hiilivetypohjaisia polymeerejä, joiden lukukeskimääräiset moolimassat ovat yleensä välillä noin 25000 - 50000 ja useimmiten välillä noin 50000 - 200000.

Polyisobuteenia on käytetty viskositeetin modifioijana voiteluöljyissä. Polymetakrylaatit (PMA) valmistetaan sellaisten metakrylaattimonomeerien seoksesta, joissa on erilaisia alkyyli-ryhmiä. Useimmat PMA:t ovat sekä viskositeetin modifioijia että jähmepisteen alentajia. Alkyyli-ryhmät voivat olla joko suoraketjuisia tai haarautuneita ryhmiä, jotka sisältävät 1 - noin 18 hiiliatomia.

Kun alkyyli-metakrylaattien kanssa sekapolymeroidaan pieni määrä tyypipitoista monomeeria, tuotteelle saadaan myös dispergointiominaisuuksia. Siten tällaiset tuotteet ovat monitoimisia viskositeetinmodifioijina, jähmepisteen alentajina ja dispergointiaineina. Tällaisia tuotteita on kutsuttu alalla dispersanttityyppisiksi viskositeetin modifioijiksi tai yksinkertaisesti dispersantti-viskositeetin modifioijiksi. Vinyylipyridiini, N-vinyylipyrrolidoni ja N,N'-dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti ovat esimerkkejä tyypipitoisista monomeereista. Yhden tai useamman alkyyliakrylaatin polymeroinnista tai sekapolymeroinnista saadut polyakrylaatit ovat myös käyttö-

kelpoisia viskositeetin modifioijina.

Eteeni-propeenisekapolymeerit, joista käytetään usein merkintää OCP, voidaan valmistaa sekapolymeroimalla eteeniä ja propeneä, yleensä liuottimessa, käyttäen tun-
 5 nettuja katalysaattoreita kuten Ziegler-Natta-initiaat-
 toria. Eteeni-propeneisuhde polymeerissa vaikuttaa tuot-
 teen öljyliukoisuuteen, öljynsakeuttamiskykyyn, viskosi-
 teettiin matalissa lämpötiloissa, jähmepisteen alentamis-
 10 kykyyn ja suorituskyykyyn moottorissa. Tavallinen alue
 eteenipitoisuudelle on 45 - 60 paino-%, ja tyypillisesti
 se on 50 - noin 55 paino-%. Jotkut kaupalliset OCP:t ovat
 terpolymeerejä, jotka koostuvat eteenistä, propenista
 ja pienestä määrästä ei-konjugoitua dieeniä kuten 1,4-
 heksadieeni. Kumiteollisuudessa tällaisista terpolymee-
 15 reistä käytetään merkintää EDPM (eteeni-propenei-dieeni-
 monomeeri). OCP:en käyttö viskositeetin modifioijina voi-
 teluaineissa on lisääntynyt nopeasti vuodesta noin 1970,
 ja OCP:t ovat nykyisin yksi laajimmin käytetyistä visko-
 siteetinmodifioijista moottoriöljyissä.

20 Esterit, jotka on saatu sekapolymeroimalla styree-
 niä ja maleiinihappoanhydridiä vapaa radikaali -initiaat-
 torin läsnä ollessa ja sen jälkeen esteröimällä sekapoly-
 meeri (C_{4-18})-alkoholien seoksella, ovat myös käyttökel-
 poisia viskositeetinmodifiointilisäaineina moottoriöl-
 25 jyissä. Styreeniestereitä pidetään yleensä monitoimisinä
 korkealaatuksina viskositeetin modifioijina. Styreenies-
 terit ovat viskositeetinmodifiointiominaisuuksiensa li-
 säksi myös jähmepisteen alentajia ja niillä on disper-
 gointiominaisuuksia, kun esteröinti lopetetaan ennen,
 30 kuin se on valmis, jättäen joitakin reagoimattomia anhyd-
 ridi- tai karboksyyliyhmiä. Nämä happoryhmät voidaan
 sitten muuttaa imideiksi reaktiolla primaarisen amiinin
 kanssa.

Hydratut styreeni-konjugoitu dieeni-sekapolymee-
 35 rit ovat toinen luokka kaupallisesti saatavia viskositee-

tin modifioijia moottoriöljyjä varten. Esimerkkejä styreneistä ovat styreeni, α -metyylistyreeni, ortometyylistyreeni, metametyylistyreeni, parametyylistyreeni, para-t-butyylistyreeni jne. Konjugoitu dieeni sisältää edullisesti neljästä kuuteen hiiliatomia. Esimerkkejä konjugoituista dieeneistä ovat piperyleeni, 2,3-dimetyyli-1,3-butadieeni, kloropreeni, isopreeni ja 1,3-butadieeni, joista isopreeni ja butadieeni ovat erityisen edullisia. Tällaisten konjugoitujen dieenien seokset ovat käyttökelpoisia.

Näiden sekapolymeerien styreenipitoisuus on välillä noin 20 - noin 70 paino-%, edullisesti noin 40 - noin 60 paino-%. Alifaattisten konjugoitujen dieenien pitoisuus näissä sekapolymeereissa on välillä noin 30 - noin 80 paino-%, edullisesti noin 40 - noin 60 paino-%.

Näiden sekapolymeerien lukukeskimääräiset moolimassat ovat tyypillisesti alueella noin 30000 - noin 500000, edullisesti noin 50000 - noin 200000. Näiden sekapolymeerien painokeskimääräinen moolimassa on yleensä alueella noin 50000 - noin 500000, edullisesti noin 50000 - noin 300000.

Yllä selitetyt hydratat sekapolymeerit on selitetty viitejulkaisuissa kuten US-patenttijulkaisuissa 3,551,336, 3,598,738, 3,554,911, 3,607,749, 3,687,849 ja 4,181,618, jotka siten liitetään viitejulkaisuksi johdettujen niiden esittämistä polymeereistä ja sekapolymeereistä, jotka ovat käyttökelpoisia viskositeetin modifioijina tämän keksinnön mukaisissa öljykoostumuksissa. Esimerkiksi US-patenttijulkaisu 3,554,911 selittää hydratun butadieeni-styreenisatunnaissekapolymeerin, sen valmistuksen ja hydrauksen. Siten tämä patenttijulkaisu liitetään viitejulkaisuksi. Hydrattuja styreeni-butadieenisekapolymeerejä, jotka ovat käyttökelpoisia viskositeetin modifioijina tämän keksinnön mukaisissa voiteluöljykoostumuksissa, on kaupallisesti saatavissa esimerkiksi BASF:lta

yleisellä kauppanimikkeellä "Glissoviscal". Tarkempi esimerkki on hydrattu styreeni-butadieenisekapolymeeri, jota on saatavissa nimikkeellä Glissoviscal 5260, jonka moolimassa geelipermeaatiokromatografialla määritettynä on
5 noin 120000. Hydrattuja styreeni-isopreenisekapolymeerejä, jotka ovat käyttökelpoisia viskositeetin modifioijina, on saatavissa esimerkiksi Shell Chemical Companylta yleisellä kauppanimikkeellä "Shellvis". Shellvis 40 Shell Chemical Companylta on identifioitu styreenin ja isopreenin
10 dilohkosekapolymeeriksi, jonka lukukeskimääräinen moolimassa on noin 155000, styreenipitoisuus noin 19 mooliprosenttia ja isopreenipitoisuus noin 81 mooliprosenttia. Shellvis 50 on saatavissa Shell Chemical Companylta, ja se on identifioitu styreenin ja isopreenin dilohkosekapolymeeriksi, jonka lukukeskimääräinen moolimassa on
15 noin 100000, styreenipitoisuus noin 28 mooliprosenttia ja isopreenipitoisuus noin 72 mooliprosenttia.

Tämän keksinnön mukaisten voiteluöljykoostumusten sisältämä polymeerisen viskositeetin modifioijan määrä
20 voi vaihdella laajalla alueella, vaikka käytetään pienempiä määriä kuin normaalisti johtuen karboksyylihapojohdannaiskomponentin (B) (ja tiettyjen karboksyylihapoes-
terijohdannaisten (E)) kyvystä toimia viskositeetin modifioijina sen lisäksi, että ne toimivat dispergointiaineina.
25 Yleensä tämän keksinnön mukaisten voiteluöljykoostumusten sisältämä polymeerisen viskositeetin parantajan määrä voi olla niinkin korkea kuin 10 paino-% lopullisesta voiteluöljystä laskettuna. Useimmiten polymeerisiä viskositeetin parantajia käytetään pitoisuuksina noin 0,2
30 - noin 8 % ja varsinkin määrinä noin 0,5 - noin 6 paino-% lopullisesta voiteluöljystä.

Tämän keksinnön mukaiset voiteluöljyt voidaan valmistaa liuottamalla tai suspendoimalla erilaiset perusöljyyn kuuluvat komponentit kaikkien muiden lisäaineiden
35 kanssa, joita mahdollisesti käytetään. Useimmiten tämän

keksinnön mukaiset kemialliset komponentit laimennetaan oleellisesti inertillä, normaalisti nestemäisellä orgaanisella laimentimella kuten mineraaliöljyllä, naftalla, bentseenillä, tolueenilla tai ksyleenillä lisäainekonsentraatin muodostamiseksi. Nämä konsentraatit sisältävät yleensä noin 0,01 - 80 paino-% yhtä tai useampaa yllä selitetyistä lisäainekomponenteista (A) - (C), ja lisäksi ne voivat sisältää yhtä tai useampaa yllä selitetyistä muista lisäaineista. Voidaan käyttää kemikaalipitoisuuksia kuten 15 %, 20 %, 30 % tai 50 % tai korkeampia pitoisuuksia.

Esimerkiksi konsentraatit voivat sisältää kemikaalien määrään perustuen noin 10 - noin 50 paino-% karboksyylihapojohdannaiskoostumusta ja noin 0,01 - noin 15 paino-% metalliditiofosfaattiseosta (C). Konsentraatit voivat myös sisältää noin 1 - noin 30 paino-% karboksyylihapoesteriä (E) ja/tai noin 1 - noin 20 paino-% vähintään yhtä neutraalia tai emäksistä maa-alkalimetallisuola (D).

Tyypillisiä tämän keksinnön mukaisia voiteluöljykoostumuksia on valaistu esimerkkien avulla seuraavissa voiteluöljyesimerkeissä.

Seuraavissa voiteluöljyesimerkeissä I - XVIII prosenttiluvut on laskettu tilavuusprosentteina ja prosenttiluvut osoittavat tavallisesti öljyllä laimennettujen, merkittyjä lisäaineita sisältävien liuosten määrän, joita käytetään voiteluöljykoostumuksen muodostamiseksi. Esimerkiksi voiteluaine I sisältää 6,5 tilavuus-% esimerkin B-13 tuotetta, joka on merkityn karboksyylihapojohdannaisen (B) öljyliuos, joka sisältää 55 % laimennusöljyä.

Voiteluaineet - Taulukko I

<u>Komponentit/esimerkki (tilav.-%)</u>	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>
Perusöljy	(a)	(b)	(a)	(b)	(c)	(c)
Laatu	10W-30	5W-30	10W-30	10W-40	10W-30	30
VI-tyyppi*	(1)	(1)	(1)	(m)	(1)	--
Esimerkin B-13 tuote	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Esimerkin F-2 tuote	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Esimerkin C-1 tuote	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Esimerkin C-10 tuote						
(10 % öljyä)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Emäksinen magnesium(alkyloitu bentseeni)sulfonaatti						
(32 % öljyä, MR = 14,7)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Esimerkin D-1 tuote	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Emäksinen kalsium(alkyloitu bentseeni)sulfonaatti						
(48 % öljyä, MR = 12)	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40

Voiteluaineet - Taulukko I (jatkuu)

Komponentit/esimerkki (tilav.-%)	I	II	III	IV	V	VI
Emäksinen kalsiumfenolisulfidi						
(38 % öljyä, MR = 2,3)	0,6	0,6	--	0,6	--	--
Glyserolimono- ja di-oleaattiseos**	--	0,2	--	--	--	--
Silikonivaahdonestoaine	100ppm	100ppm	100ppm	100ppm	100ppm	100ppm

(a) Lähi-idän raakaöljy.

(b) Pohjanmeren raakaöljy.

(c) USA:n mantereelta, vetykäsittely.

(l) Styreenin ja isopreenin dilohkosekapolymeeri, lukukeskimääräinen moolimassa noin 155000.

(m) Polyisopreeni, tähtipolymeeri.

* Kunkin voiteluaineen sisältämä polymeerisen VI-modifioijan määrä on sellainen, joka vaaditaan, että lopullinen voiteluaine täyttää ilmoitetut moniastevaatimukset.

** Emerest 2421.

Voiteluaineet - Taulukko II

<u>Komponentit/esimerkki (tilav.-%)</u>	<u>VII</u>	<u>VIII</u>	<u>IX</u>	<u>X</u>	<u>XI</u>	<u>XII</u>
	(b)	(a)	(a)	(d)	(d)	(d)
Perusöljy	10W-30	5W-30	10W-40	10W-30	5W-30	10W-30
Laatu	(1)	(1)	(1)	(1)	(m)	(1)
VI-tyyppi*	6,5	7,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Esimerkin B-13 tuote	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Esimerkin F-2 tuote	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Esimerkin C-1 tuote						
Esimerkin C-10 tuote	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
(10 % öljyä)						
Emäksinen magnesium(alkyloi-						
tu bentseeni)sulfonaatti						
(32 % öljyä, MR = 14,7)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Esimerkin D-1 tuote	0,45	0,77	0,45	1,76	0,45	0,45
Emäksinen kalsium(alkyloi-						
tu bentseeni)sulfonaatti						
(48 % öljyä, MR = 12)	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40

Voiteluaineet - Taulukko II (jatkuu)

<u>Komponentit/esimerkki (tilav.-%)</u>	<u>VII</u>	<u>VIII</u>	<u>IX</u>	<u>X</u>	<u>XI</u>	<u>XII</u>
Emäksinen kalsiumfenolisulfidi						
(38 % öljyä, MR = 2,3)	--	0,6	0,6	0,6	0,6	--
Kalsiumfenolisulfidi						
(55 % öljyä, MR = 1,1)	--	--	--	--	1,0	--
Glyserolimono- ja di-						
oleaattiseos**	--	0,2	--	--	0,2	--
Alkyyliifenolin ja rikki-						
dikloridin reaktiotuote	0,6	0,15	0,61	--	--	--
Esimerkin H-1 tuote	0,45	--	--	--	--	--
Dinonyylidifenyyliamiini	0,15	--	--	--	--	--
Silikonivaahdonestoaine	100ppm	100ppm	100ppm	100ppm	100ppm	100ppm

96

- (a) Lähi-idän raakaöljy.
- (b) Pohjanmeren raakaöljy.
- (c) USA:n mantereelta, vetykäsitelty.
- (d) USA:n mantereelta, liuotinkäsitelty.
- (l) Styreenin ja isopreenin dilohkosekapolymeeri, lukuskeskimääräinen moolimassa noin 155000.
- (m) Polyisopreeni, tähtipolymeeri.
- * Kunkin voiteluaineen sisältämä polymeerisen VI-modifioijan määrä on sellainen, joka vaaditaan, että lopullinen voiteluaine täyttää ilmoitetut moniastevaatimukset.
- ** Emerest 2421.

Voiteluaineet - Taulukko III

<u>Komponentit/esimerkki (tilav.-%)</u>	<u>XIII</u>
Perusöljy	(d)
Laatu	10W-30
VI-tyyppi*	(n)
Esimerkin B-13 tuote	6,5
Esimerkin F-2 tuote	0,25
Esimerkin C-1 tuote	0,75
Esimerkin C-10 tuote	
(10 % öljyä)	0,06
Emäksinen magnesium(alkyloi- tu bentseeni)sulfonaatti (32 % öljyä, MR = 14,7)	0,20
Esimerkin D-1 tuote	0,45
Emäksinen kalsium(alkyloi- tu bentseeni)sulfonaatti (48 % öljyä, MR = 12)	0,40



Missing

page/

pages

Voiteluaineet - Taulukko IV

<u>Komponentit/esimerkki (tilav.-%)</u>	<u>XIV</u>	<u>XV</u>	<u>XVI***</u>	<u>XVII***</u>	<u>XVIII***</u>
<u>Perusöljy</u>	65% 150N**	(c)**	(c)	(c)	(c)
	35% 600N**				
<u>Laatu</u>	15W-40	30	15W-40	15W-40	15W-40
<u>VI-tyyppi*</u>	(1)	--	(1)	(1)	(1)
Esimerkin B-13 tuote	4,47	4,47	5,0	4,6	5,2
Esimerkin C-2 tuote	1,20	1,20	1,5	1,54	1,5
Esimerkin E-7 tuote	1,39	1,39	--	1,41	--
Emäksinen magnesium(alkyloitu bentseeni)sulfonaatti (32 % öljyä, MR = 15)	0,44	0,44	0,6	0,56	0,4
Emäksinen kalsium(alkyloitu bentseeni)sulfonaatti (52 % öljyä, MR = 12)	0,97	0,97	1,2	1,24	--
Emäksinen magnesium(alkyloitu bentseeni)sulfonaatti (34 % öljyä, MR = 3)	--	--	--	--	0,75
Emäksinen kalsiumfenolisulfidi (38 % öljyä, MR = 2,3)	--	--	--	--	1,8

Voiteluaineet - Taulukko IV (jatkuu)

<u>Komponentit/esimerkki (tilav.-%)</u>	<u>XIV</u>	<u>XV</u>	<u>XVI</u>	<u>XVII</u>	<u>XVIII</u>
Alkyyliifenolin reaktiotuote					
rikkidikloridin kanssa					
(42 % öljyä)	2,34	2,34	2,5	2,48	--
Nonyylifenoksipoly-					
(etyleenioksi)etanoli	--	--	--	0,1	--
mono- ja di-C ₉ -alkyloitu					
difenyyliamiini (16 % öljyä)	--	--	--	--	0,1
Jähmepisteen alentaja	0,2	0,2	0,2	0,2	--
Silikonivaahdonestoaine	100ppm	100ppm	100ppm	100ppm	100ppm

(1) Styreeni-isopreenin ~~di~~lohkosekapolymeeri, lukukeskimääräinen moolimassa noin 155000.

* Kunkin voiteluaineen sisältämä polymeerisen VI-modifioijan määrä on sellainen, joka vaaditaan, että lopullinen voiteluaine täyttää ilmoitetut moniastevaatimukset.

** (Runsaasti rikkiä sisältävä raakaöljy).

*** Näissä esimerkeissä määrät on ilmoitettu painoprosentteina.

(c) USA:n mantereelta, vetykäsitelty.

Tämän keksinnön mukaisilla voiteluöljykoostumuksilla on alentunut taipumus hajota käyttöolosuhteissa, ja siten ne vähentävät kulumista ja sellaisten ei-toivottujen kerrostumien muodostumista kuten lakka, liete, hiilipitoiset aineet ja hartsimaiset aineet, joilla on taipumus kiinnittyä erilaisiin moottorin osiin ja alentaa moottoreiden hyötysuhdetta. Voiteluöljyjä voidaan formuloida myös tämän keksinnön mukaisesti, mikä johtaa parantuneeseen polttoainetalouteen käytettäessä henkilöauton kampikammiossa. Yhdessä suoritusmuodossa voidaan formuloida tämän keksinnön mukaisesti voiteluöljyjä, jotka kykenevät läpäisemään kaikki testit, jotka vaaditaan SG-öljyluokitukseen.

Tämän keksinnön mukaiset voiteluöljyt ovat hyödyllisiä myös dieselmoottoreissa, ja tämän keksinnön mukaan voidaan valmistaa voiteluöljyvalmisteita, jotka täyttävät uuden CE-dieselluokituksen vaatimukset.

Tämän keksinnön mukaisten voiteluöljykoostumusten suoritusominaisuuksia arvoidaan suorittamalla voiteluöljykoostumuksille lukuisia moottoritestejä, jotka on suunniteltu moottoriöljyjen erilaisten suoritusominaisuuksien arvioimiseksi. Kuten yllä mainittiin, niin täyttääkseen API SG-luokituksen laatuvaatimukset voiteluöljyjen on läpäistävä tiettyjä spesifioituja moottoriöljytestejä. Kuitenkin myös sellaiset voiteluöljykoostumukset, jotka läpäisevät yhden tai useamman yksittäisen testin, ovat hyödyllisiä tietyissä käyttötarkoituksissa.

ASTM Sequence IIIE moottoriöljytesti on äskettäin suunniteltu keinoksi määrittää SG-moottoriöljyjen kykyä suojata kulumiselta korkeassa lämpötilassa, öljyn sakeutumiselta ja kerrostumien muodostumiselta. Sequence IIID-testin korvaavan IIIE-testin avulla saadaan parempi erotelu nokka-akselin ja nostimen kulumisen estämisen ja öljyn sakenemisen säätelyn suhteen korkeissa lämpötiloissa. IIIE-testi käyttää Buick 3.8L V-6-mallista moottoria,

- jota käytetään lyijypitoisella polttoaineella jarrutehol-
la 50,6 kW (67,8 bhp) ja nopeudella 3000 kierrosta minuut-
tissa, enintään 64 tunnin testausajan. Käytetään 104 kg:n
jousikuormaa. Moottorin korkeista käyttölämpötiloista
5 johtuen jäähdytysnesteenä käytetään 100 % glykolia. Jääh-
dytysnesteen ulostulolämpötila pidetään 118 °C:ssa, ja
öljyn lämpötila pidetään 149 °C:ssa öljynpaineen ollessa
207 kPa. ilma-polttoainesuhde on 16,5 ja ohipuhallusno-
peus on 45,3 dm³/min. Öljymäärä alussa on 4,32 dm³.
- 10 Testi lopetetaan, kun öljytaso laskee arvoon 0,83
dm³ millä tahansa 8 tunnin tarkastusvälillä. Silloin kun
testit lopetetaan matalan öljytason vuoksi ennen 64 tun-
tia, matala öljytaso on yleensä johtunut runsaasti hapet-
tuneen öljyn jäämisestä ympäri moottoria ja sen kyvyttö-
15 myydestä valua takaisin öljypohjaan 49 °C:n tarkastusläm-
pötilassa. Viskositeetit saadaan 8 tunnin öljynäytteistä,
ja näistä tuloksista piirretään käyrät prosentuaalinen
viskositeetin kasvu moottorituntien funktiona. API SG-
luokitukseen vaaditaan, että viskositeetin kasvu on enin-
20 tään 375 % mitattuna 40 °C:ssa ajanhetkellä 64 tuntia.
Moottorin lietevaatimus on minimilukema 9,2, männän lakka
minimi 8,9 ja männänrengasalueen kerrostuma minimi 3,5
perustuen CRC-arvostelujärjestelmään. Julkaisu "Sequence
IIID Surveillance Panel Report on Sequence III Test to
25 the ASTM Oil Classification Panel" päivätty 30. marras-
kuuta 1987, tarkastettu 11. tammikuuta 1988, sisältää
yksityiskohtia kyseisestä IIIE-testistä.
- Voiteluaineille XII ja XIV suoritettun Sequence
IIIE-testin tulokset on esitetty pääkohdittain seuraavas-
30 sa taulukossa V.

Taulukko V

ASTM Sequence IIIE-testi

Testitulokset

5	<u>Voiteluaine</u>	<u>Viskositeetin kasvu (%)</u>	<u>Moottorin liete</u>	<u>Männän lakka</u>	<u>Rengasalueen Kerrostuma</u>	<u>VTW^a Maks/kesk.</u>
	XII	152	9,6	8,9	6,7	203/101,6
	XIV	135	9,5	9,3	6,8	76,2/50,1

^a venttiilin nostimen kulumisen tuhannesosamillimetreinä.

10 Ford Sequence VE-testi on selitetty julkaisussa "Report of the ASTM Sludge and Wear Task Force and the Sequence VD Surveillance Panel--Proposed PV2 Test", joka on päivätty 13 lokakuuta 1987.

15 Testi käyttää 2,3 litran (140 CID) 4-sylinteristä yläpuolisen nokka-akselin sisältävää moottoria, joka on varustettu elektronisella monipistepolttoaineenruiskutusjärjestelmällä, ja puristussuhde on 9,5:1. Testimenettely käyttää samaa kaavaa kuin Sequence VD-testi neljän tunnin syklillä, joka koostuu kolmesta erilaisesta vaiheesta.

20 öljyn lämpötilat (°C) vaiheissa I, II ja III ovat 68,3/-98,9/46,1, ja veden lämpötilat (°C) eri vaiheissa ovat 51,7/85,0/46,1 vastaavasti. Öljyn lataustilavuus testissä on 3,134 dm³, venttiilikopan kansi on varustettu vaipalla moottorin ylälämpötilan säätämiseksi. Kolmen vaiheen nopeuksia ja kuormia ei ole muutettu VD-testistä. Ohipuhallusnopeus vaiheessa I nostetaan arvoon 56,63 dm³/min arvosta 50,93 dm³/min, ja testin pituus on 12 päivää. PCV-venttiilit vaihdetaan 48 tunnin välein tässä kokeessa.

25 Testin lopussa moottorin liete, venttiilikopan kannen liete, männän lakka, keskimääräinen lakka ja venttiilin nostimen kulumisen arvioidaan.

30

Tämän keksinnön voiteluaineille IV, XIV, XV ja XVI suoritettun Ford Sequence VE-testin tulokset on esitetty pääkohdittain seuraavassa taulukossa VI. SG-luokituksen suoritusvaatimukset ovat seuraavat: moottorin liete 9,0

35

min., venttiilikopan kannen liete 7,0 min., keskimääräinen lakka 5,0 min., männän lakka 6,5 min. ja VTW 381/127 maks. (15/5 tuuman tuhannesosina).

Taulukko VI

5 Ford Sequence VE-testi

Testitulokset

	<u>Voiteluaine</u>	<u>Moottorin liete</u>	venttiili- <u>kopankan- nen liete</u>	<u>Kesikim. Lakka</u>	<u>Männän Lakka</u>	<u>VTW^a Maks/kesk.</u>
10	IV	9,2	8,3	5,5	7,2	160/55,9
	XIV	9,4	9,2	5,0	6,9	40,6/33,0
	XV	9,4	9,2	5,8	6,7	22,9/18,8
	XVI	9,2	8,5	5,3	6,9	33,0/22,9

15 ^a venttiilin nostimen kuluminen tuhannesosamillimetreinä.

CRC L-38-testi on Coordination Research Councilin kehittämä testi. Tätä testausmenetelmää käytetään seuraavien kampikammiovoiteluöljyjen ominaisuuksien määrittämiseksi: hapettumiskestävyys, syövytystaipumus, lietteen ja lakanmuodostamistaipumus ja viskositeetin stabiili-

20 suus. CLR-moottori on konstruktioltaan kiinteä moottori, ja se on yksisylinterinen, nestejäähdytteinen, kipinäsytytysmoottori, joka toimii kiinteällä nopeudella ja polttoainevirtauksella. Moottorilla kampikammion tilavuus on

25 $1,1011 \text{ dm}^3$. Menetelmä edellyttää, että yksisylinterinen CLR-moottori toimii 40 tuntia pyörimisnopeudella 3150 rpm, jarruteholla noin 3,73 kW (5 bhp), öljykanavan lämpötilan ollessa 143 °C ja jäähdytysnesteen ulostulolämpötilan 93,3 °C. Testi pysäytetään joka kymmenes tunti öljynäytteen ottamista ja säiliön täyttämistä varten. Näiden öljynäytteiden viskositeetit määritetään, ja nämä

30 luvut ilmoitetaan osana testituloksia.

Erityinen kupari-lyijytestilaakeri punnitaan ennen testiä ja sen jälkeen syöpymisestä aiheutuvan painonmenetyksen määrittämiseksi. Testin jälkeen määritetään myös

35 moottorin liete ja lakkakerrostumat, joista tärkein on

männän vaipan lakka. Tärkeimmät suorituskriteerit API SG-luokitukselle ovat laakerin painohäviö (mg), maksimi 40, ja männän vaipan lakkalukema (minimi) 9,0.

- 5 Seuraava taulukko VII esittää pääkohdittain L-38-testin tulokset kolmea keksinnön mukaista voiteluainetta käyttäen.

Taulukko VII

L-38-testi

10	<u>Voiteluaine</u>	<u>Laakerin painohäviö (mg)</u>	<u>Männän vaipan lakkalukema</u>
	I	9,6	9,4
	V	10,4	9,7
	XIV	21,1	9,5

15

- Oldsmobile Sequence IID-testiä käytetään arvioimaan moottoriöljyjen ruostutus- ja syövytysominaisuuksia. Testi ja testiolosuhteet on selitetty julkaisussa ASTM Special Technical Publication 315H (osa 1). Testi koskee
- 20 lyhyenmatkankäyttöä Yhdysvalloissa esiintyvissä talviajo-olosuhteissa. Sequence IID käyttää Oldsmobilin 5,7 litran (350 CID) V-8 moottoria, jota ajetaan pienellä nopeudella (1500 rpm), pienellä kuormalla (jarruteho 18,6 kW (25 bhp)) 28 tuntia moottorin jäähdytysnesteen sisäänmenolämpötilan ollessa 41 °C ja ulostulolämpötilan 43 °C. Tämän
- 25 jälkeen testi toimii kaksi tuntia pyörimisnopeudella 1500 rpm jäähdytysnesteen sisäänmenolämpötilan ollessa 47 °C ja ulostulolämpötilan 49 °C. Kaasuttimen ja sytytystulp-pien vaihdon jälkeen moottori toimii viimeiset kaksi tun-
- 30 tia suurella nopeudella (3600 rpm), kohtuullisella kuormalla (jarruteho 74,6 kW (100 bhp)) jäähdytysnesteen sisäänmenolämpötilan ollessa 88 °C ja ulostulolämpötilan 93 °C. Testin suorittamisen jälkeen (32 tuntia) moottorin ruoste tarkastetaan käyttämällä CRC-arvostelumenetelmiä.
- 35 Merkitään muistiin myös juuttuneiden venttiilin nostimien lukumäärä, joka antaa viittauksen ruosteen määrästä. IID-

testin läpäisyä varten pienin keskimääräinen ruostelukema on 8,5. Kun yllä voiteluaineina XIII ja XIV merkittyjä voiteluöljykoostumuksia käytetään Sequence IID-testissä, keskimääräinen CRC-ruostelukema on 8,5 ja 8,7 vastaavasti.

Caterpillar 1H2-testiä, joka on selitetty julkaisussa ASTM Special Technical Publication 509A, osa II, käytetään määrittämään voiteluöljyjen vaikutus männänrenkaan juuttumiseen, renkaan ja sylinterin kulumiseen ja männän kerrostuman kertymiseen Caterpillar-moottorissa. Testi käsittää erityisen ahdetun yksisylinterisen diesel-testimoottorin käytön kaikkiaan 480 tuntia kiinteällä nopeudella 1800 rpm ja kiinteällä lämmönsyötöllä. Lämmönsyöttö/korkealämpöventtiili on 5222 kJ/min ja lämmönsyöttö/matalalämpöventtiili on 4903 kJ/min. Testattavaa öljyä käytetään voiteluaineena, ja dieselpolttoaine on tavanomaisesti jalostettua dieselpolttoainetta, joka sisältää luonnon rikkiä 0,37 - 0,43 painoprosenttia.

Kun testi on valmis, dieselmoottori tutkitaan, jotta voidaan määrittää mahdolliset juuttuneet männänrenkaat, sylinterin, vuorauksen ja männänrenkaan kulumisen, männässä olevien kerrostumien määrä ja luonne. Erityisesti ylimmän männänrengasuran karstottuminen (TGF) ja painotettu kokonaistulos (WTD) kerrostumien peittoasteeseen ja sijaintiin perustuen rekisteröidään dieselvoiteluaineiden ensisijaisina kriteereinä tässä testissä. Tavoitearvot 1H2-testissä ovat TGF korkeintaan 45 (tilavuus-%) ja maksimi WTD-lukema 140 480 tunnin jälkeen.

Useilla tämän keksinnön mukaisilla voiteluöljykoostumuksilla suoritettun Caterpillar 1H2-testin tulokset on esitetty pääkohdittain taulukossa VIII.

Caterpillar 1G2-testin tulokset käytettäessä tämän keksinnön voiteluaineita IX ja XIV on esitetty pääkohdit-
tain seuraavassa taulukossa IX.

Taulukko IX

Caterpillar 1G2-testi

	<u>Voiteluaine</u>	<u>Tunnit</u>	<u>Ylimmän uran karstottuminen</u>	<u>Painotettu kokonaistulos</u>
5	IX	120	72	171
		480	79	298
	VIV	480	79	275

- 10 Sequence VI-testiä käytetään kelpuuttamaan henkilöautoöljyt ja kohtalaisen käytön kuorma-autoöljyt API/-SAE/ASTM-polttoaineensäästöluokkaan (Energy Conserving Category). Tässä testissä käytetään General Motors 3.8L V-6-moottoria tarkasti kontrolloiduissa olosuhteissa,
- 15 mikä tekee mahdolliseksi jarrupenkissä mitatun polttoaineen kulutuksen (Brake Specific Fuel Consumption) (BSFC) tarkat mittaukset, moottorissa esiintyvän voiteluöljyyn liittyvän kitkan osoittamiseksi. Maksimitarkkuuden saavuttamiseksi käytetään tekniikan tason mikroprosessorisäätöä ja -tulostenkeruu/prosessoointijärjestelmää.
- 20

- Jokaista testiä edeltää moottorin/järjestelmän kalibrointi käyttämällä seuraavia ASTM erityisöljyjä: SAE 20W-30 polyamiinilla kitkamodifioitu (FM), SAE 50 (LR) ja SAE 20W-30 yläreferenssi (HR). Kun oikea tarkkuus ja
- 25 kalibrointi on varmistettu, öljyehdokas suihkutetaan keskeyttämättä moottoriin käymään läpi 40 tunnin vanhennusaika kohtalaisessa lämpötilassa, kevyellä kuormalla, vakio-olosuhteissa. Vanhennusvaiheen päätyttyä suoritetaan toistuvia BSFC-mittauksia kussakin kahdessa testausvaiheessa lämpötilojen vaihdellessa matalasta (65,5 °C) korkeaan (135 °C), kaikki pyörimisnopeudella 1500 rpm, jarruteholla 5,97 kW (8 bhp). Näitä BSFC-tuloksia verrataan vastaaviin mittauksiin, jotka on saatu tuoreella (vanhentamaton) referenssiöljyllä HR, joka suihkutetaan moottoriin välittömästi sen jälkeen, kun vanhennetun ehdokkaan mittaukset on talletettu.
- 30
- 35

Ehdokasöljyn lisäainekuorman vaikutusten minimoimiseksi moottoriin ajetaan nopeasti ennen HR-öljyä epätavallisen paljon detergenttiä sisältävää huuhteluöljyä (FO). Huuhteluöljyä käytetään myös ennen testimoottorin kalibrointia. Testin kesto on noin 3,5 päivää, 65 toimintatuntia.

Kandidaattiöljyn aikaan saama polttoainekulutuksen aleneminen ilmaistaan yksittäisen vaiheen prosentuaalisen muutoksen (delta) (65,5 °C:ssa ja 135 °C:ssa) painotettuna keskiarvona. Perustuen painotettujen testitulosten kokonaiskorrelaatioon viiden auton testitulosten kanssa käytetään muunnoskaavaa tulosten ilmaisemiseksi ekvivalenttina polttoainetalouden paranemisena (EFEI).

Muunnoskaavaa käytetään seuraavasti:

$$EFEI = \frac{[0,65(\text{vaiheen } 65,5 \text{ delta}) + 0,35(\text{vaiheen } 135 \text{ delta})]}{1,38} - 0,61$$

Esimerkiksi, jos havaitaan vaiheessa 65,5 3 % parannus ja 6 % parannus vaiheessa 135, EFEI käyttämällä yllä esitettyä muunnoskaavaa on 2,49 %.

Sequence VI Fuel Efficient Engine Oil Dynamometer-testin tulokset käytettäessä tämän keksinnön mukaisia voiteluöljykoostumuksia (voiteluaineet V, X ja XI) on esitetty pääkohdittain seuraavassa taulukossa X. Tavoitearvo 1,5 % on vakiintunut minimilukema polttoaineen säästöluokitukselle ja tavoitearvo 2,7 % on minimiparannus polttoainetaloudessa, joka vaaditaan API/SAE/ASTM polttoaineensäästöluokkaa varten.

Taulukko X

Sequence VI-testi		
<u>Voiteluaine</u>	<u>Polttoainetalouden paraneminen (%)</u>	<u>Tavoite</u>
V	2,3	1,5
X	2,1	1,5
XI	3,2	2,7

Tämän keksinnön mukaisten voiteluöljykoostumusten

edut dieselvoiteluaineina osoitetaan edelleen suorittamalla voiteluaine-esimerkkien XVI - XVIII voiteluaineille Mack kuorma-auton teknisen suorituksen standarditestimenettely No. 5GT 57, joka on otsikoitu "Mack T-7: Diesel Engine Oil Viscosity Evaluation", päivätty 31. elokuuta 1984. Tämä koe on suunniteltu vastaamaan kenttäkokemuksia. Tässä testissä moottoria Mack EM6-285 käytetään pienellä nopeudella, suurella vääntömomentilla, vakio-olosuhteissa. Moottori on kuusisylinterinen, 4-tahtinen, turboahdettu sarjasyöttöinen, ilmajäähdytteinen, puristussytytteinen suorasuihkutusrivimoottori, joka sisältää lukitusrenkaat. Mitattu jarruteho on 211 kW (283 bhp) säädetyllä nopeudella 2300 rpm.

Testaus koostuu sisäänajojaksosta (ainoastaan suurien muutosten jälkeen), testattavan öljyn suihkutuksesta ja 150 tunnin käytöstä vakio-olosuhteissa pyörimisnopeudella 1200 rpm ja vääntömomentilla 1464 Nm. Öljynvaihtoja tai lisäyksiä ei tehdä, vaikka analyysiä varten kokeen aikana otetaan jaksottain kahdeksan 118 cm^3 :n öljynäytettä öljypohjan päästöventtiilistä. Päästöputken puhdistamiseksi öljypohjan päästöventtiilistä otetaan 473 kuutiocenttimetriä öljyä ennen kutakin 118 cm^3 :n näytettä. Tämä puhdistusöljy palautetaan moottoriin näytteenoton jälkeen. Moottoriin ei lisätä korvausöljyä 118 cm^3 :n näytteiden korvaamiseksi.

Kinemaattinen viskositeetti lämpötilassa $98,9^\circ\text{C}$ mitataan kokeessa ajanhetkinä 100 ja 150 tuntia, ja lasketaan "viskositeetin kasvunopeus". Viskositeetin kasvunopeus määritellään 100 tunnin viskositeetin ja 150 tunnin viskositeetin erona jaettuna 50:llä. On toivottavaa, että tämä arvo olisi alle 0,04 kuvaten minimaalista viskositeetin kasvua kokeen edetessä.

Kinemaattinen viskositeetti $98,9^\circ\text{C}$:ssa voidaan mitata kahdella menetelmällä. Molemmissa menetelmissä näyte lasketaan seulan No. 200 läpi ennen kuin se lada-

taan Cannon reverse flow-viskometriin. ASTM:n menetelmäsä D-445 viskometri valitaan niin, että saadaan virtausajat, jotka ovat 200 sekuntia tai sitä suurempia. Menetelmässä, joka selitetään Mack T-7 spesifikaatiossa, 5 käytetään kaikissa viskositeettimäärittelyksissä Cannon 300 viskometriä. Jälkimmäisessä menetelmässä virtausajat täysin formuloiduille 15W-40 dieselvoiteluaineille ovat tyyppillisesti 50 - 100 sekuntia.

10 Mack T-7-testin tulokset käytettäessä keksinnön mukaisia voiteaineita on esitetty pääkohdittain seuraavassa taulukossa XI.

Taulukko XI

Mack T-7-tulokset

15	<u>Voiteluaine</u>	<u>Viskositeetin kasvunopeus*</u>
	XVI	0,028
	XVII	0,028
	XVIII	0,036

20

* Senttistokia tunnissa (100 - 150).

25 Samalla kun keksintöä on selitetty sen edullisten suoritusmuotojen osalta, on syytä huomata, että sen erilaiset modifikaatiot tulevat ilmeisiksi alan asiantuntijalle selitysosaa lukiessa. Siitä syystä on syytä ottaa huomioon, että tässä esitetty keksintö on tarkoitettu kattamaan kaikki tällaiset modifikaatiot, jotka kuuluvat liitettyjen patenttivaatimusten suoja-alaan.

Patenttivaatimukset:

1. Voiteluöljykoostumus polttomoottoreita varten,
t u n n e t t u siitä, että se sisältää
- 5 (A) pääosan voiteluviskositeetin omaavaa öljyä,
(B) vähintään 2,0 paino-% vähintään yhtä karbok-
syylihapojohdannaiskoostumusta, joka on valmistettu
(B-1) vähintään yhden substituoidun meripihkahap-
poasyloimisaineen reaktiolla
- 10 (B-2) vähintään yhden amiiniyhdisteen kanssa, jol-
le on tunnusomaista, että sen rakenteessa on vähintään
yksi >NH-ryhmä, jolloin mainitut substituoidut meripih-
kahappoasyloimisaineet koostuvat substituenttiryhmistä
ja meripihkahapporyhmistä, ja substituenttiryhmät on saa-
15 tu polyalkeenista, jolloin mainitulle polyalkeenille on
tunnusomaista, että sen Mn-arvo on 1300 - noin 5000 ja
Mw/Mn-arvo on noin 1,5 - noin 4,5, ja mainituille asyloi-
misaineille on tunnusomaista, että niiden rakenteessa on
keskimäärin vähintään 1,3 meripihkahapporyhmää kutakin
20 substituenttiryhmien ekvivalenttipainoa kohti, ja
(C) noin 0,05 - noin 5 paino-% dihydrokarbyylidi-
tiofosforihappojen metallisuolojen seosta, jossa vähin-
tään yhdessä dihydrokarbyyliditiofosforihapossa toinen
hiilivetyradikaali (C-1) on isopropyyli- tai sek-butyylir-
25 ryhmä, toinen hiilivetyradikaali (C-2) sisältää vähintään
viisi hiiliatomia ja vähintään 20 mooliprosenttia kaikis-
ta komponentissa (C) olevista hiilivetyradikaaleista on
isopropyyli-ryhmiä, sekundaarisia butyyli-ryhmiä tai niiden
seoksia edellyttäen, että vähintään 25 mooliprosenttia
30 hiilivetyradikaaleista komponentissa (C) ovat isopropyy-
li-ryhmiä, sekundaarisia butyyli-ryhmiä tai niiden seoksia
silloin, kun voiteluöljykoostumus sisältää vähemmän kuin
noin 2,5 paino-% komponenttia (B).
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen öljykoostumus,
35 t u n n e t t u siitä, että se sisältää vähintään noin

2,5 paino-% karboksyylihapojohdannaiskoostumusta (B). 28, 41, 44

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että $\bar{M}_n$ -arvo (B):ssä on vähintään noin 1500.

5 4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -arvo (B):ssä on vähintään noin 2,0. 44 42

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että substituenttiryhmät komponentissa (B) on saatu yhdestä tai useammasta polyalkeenista, jotka on valittu ryhmästä, joka käsittää 2 - noin 6 hiiliatomia sisältävien terminaali olefiinien homopolymeerit ja interpolymeerit edellyttäen, että mainitut interpolymeerit voivat mahdollisesti sisältää korkeintaan 15 noin 25 % polymeeriyksiköitä, jotka on saatu korkeintaan noin 6 hiiliatomia sisältävistä olefiineista, joissa kaksoisidos on ketjun sisällä.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että substituenttiryhmät komponentissa (B) on saatu polybuteenista, jossa vähintään 20 noin 50 % kaikista buteeneista saaduista yksiköistä on peräisin isobuteenista.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että (B):ssä noin 0,5 ekvivalentista noin 2 mooliin amiinia (B-2) annetaan reagoida ekvivalenttia kohti asyloimisainetta (B-1). 28, 41

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että (B):ssä noin 0,5 ekvivalentista alle yhteen ekvivalenttiin amiinia (B-2) annetaan 42 44 reagoida ekvivalenttia kohti asyloimisainetta (B-1). 30

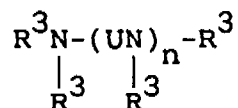
9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että amiini (B-2) on alifaattinen, alisyklinen tai aromaattinen polyamiini.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen öljykoostumus, 35 tunnettu siitä, että amiini (B-2) on hydroksilla

substituoitu monoamiini, polyamiini tai niiden seos.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että amiinilla (B-2) on yleinen kaava

5



10 jossa n on kokonaisluku 1 - noin 10, kukin R^3 erikseen on vetyatomi, hiilivetyradikaali tai hydroksyyllillä substituoitu tai aminolla substituoitu hiilivetyradikaali, jossa on korkeintaan noin 30 atomia, tai kaksi eri typ-
 15 piatomeissa olevaa R^3 -ryhmää voi liittyä yhteen muodostaen ryhmän U edellyttäen, että vähintään yksi R^3 -ryhmä on vetyatomi ja U on alkyleeniryhmä, jossa on noin 2 - noin 10 hiiliatomia.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että asyloimisaineille on tunnus-
 20 omaista, että niiden rakenteessa on vähintään noin 1,5 - noin 2,5 meripihkahapporyhmää kutakin substituenttiryh-
 mien ekvivalenttipainoa kohti.

13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että toinen hiilivetyradikaali
 25 (C-2) sisältää noin 6 - noin 13 hiiliatomia.

14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että toinen hiilivetyradikaali (C-2) on primaarinen alifaattinen ryhmä, joka sisältää noin 6 - noin 13 hiiliatomia.

30 15. Patenttivaatimuksen 1 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että komponentin (C) metalli on ryhmän II metalli, alumiini, tina, rauta, koboltti, lyijy, molybdeeni, mangaani, nikkeli tai kupari.

16. Patenttivaatimuksen 1 mukainen öljykoostumus, 35 tunnettu siitä, että komponentin (C) metalli on sinkki, kupari tai sinkin ja kuparin seos.

17. Patenttivaatimuksen 1 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että komponentin (C) metalli on sinkki.

18. Patenttivaatimuksen 1 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että hiilivetyradikaali (C-1) on isopropyyliryhmä ja vähintään noin 25 mooliprosenttia kaikista hiilivetyradikaaleista komponentissa (C) on isopropyyliryhmiä.

19. Patenttivaatimuksen 1 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että vähintään yksi metallisuola komponentissa (C) on saatu dihydrokarbyliditiofosforihaposta, joka on valmistettu antamalla fosforipentasulfidin reagoida sellaisen alkoholiseoksen kanssa, joka sisältää vähintään 20 mooliprosenttia isopropyylialkoholia ja vähintään yhtä primaarista alifaattista alkoholia, jossa on noin 6 - noin 13 hiiliatomia.

20. Patenttivaatimuksen 1 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että se sisältää myös

(D) ainakin yhtä vähintään yhden happaman orgaanisen yhdisteen neutraalia tai emäksistä maa-alkalimetallisuolaa.

21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että hapan orgaaninen yhdiste on rikkipitoinen happo, karboksyylihappo, fosforipitoinen happo, fenoli tai niiden seos.

22. Patenttivaatimuksen 20 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että hapan yhdiste komponentissa (D) on vähintään yksi orgaaninen sulfonihappo.

23. Patenttivaatimuksen 1 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että se sisältää myös

(E) vähintään yhtä karboksyylihappoesterijohdannaiskoostumusta, joka on valmistettu

(E-1) vähintään yhden substituoidun meripihkahappoasyloimisaineen, joka koostuu substituenttiryhmistä ja meripihkahapporyhmistä, jolloin substituenttiryhmillä on

Mn-arvo vähintään noin 700, reaktiolla

(E-2) vähintään yhden alkoholin kanssa, jolla on yleinen kaava



jossa R^3 on yksiarvoinen tai moniarvoinen orgaaninen ryhmä, joka on liittynyt OH-ryhmiin hiilisiidoksen kautta, ja m on kokonaisluku 1 - noin 10.

10 24. Patenttivaatimuksen 23 mukainen öljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että substituenttiryhmät kohdassa (E-1) on saatu sellaisen ryhmän jäsenestä, joka koostuu polybuteenista, eteeni-propeenisekapolymeerista, polypropeenista ja näistä minkä tahansa kahden tai useamman seoksista.

15 25. Patenttivaatimuksen 23 mukainen öljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että alkoholi (E-2) on neopenttyliglykoli, etyleeniglykoli, glyseroli, pentaerytritoli, sorbitoli, poly(oksialkyleeni)glykolin monoalkyyli- tai
20 monoaryylieetteri tai näistä minkä tahansa kahden tai useamman seos.

26. Patenttivaatimuksen 23 mukainen öljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että karboksyylihapoesterijohdannaiskoostumuksen (E), joka on valmistettu asyloimisai-
25 neen (E-1) reaktiolla alkoholin (E-2) kanssa, annetaan edelleen reagoida

(E-3) vähintään yhden amiinin kanssa, joka sisältää vähintään yhden >NH-ryhmän.

30 (27.) Voiteluöljykoostumus polttomoottoreita varten, t u n n e t t u siitä, että se sisältää

(A) pääosan voiteluviskositeetin omaavaa öljyä,

(B) vähintään 2,0 paino-% vähintään yhtä karboksyylihapojohdannaiskoostumusta, joka on valmistettu

35 (B-1) vähintään yhden substituoidun meripihkahap-poasyloimisaineen reaktiolla

(B-2) vähintään yhden amiiniyhdisteen kanssa, jolle on tunnusomaista, että sen rakenteessa on vähintään yksi >NH-ryhmä, jolloin mainitut substituoidut meripihkahappoasyloimisaineet koostuvat substituenttiryhmistä ja meripihkahapporyhmistä, ja substituenttiryhmät on saatu polyalkeenista, jolloin mainitulle polyalkeenille on tunnusomaista, että sen $\bar{M}_n$ -arvo on 1300 - noin 5000 ja $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -arvo on noin 1,5 - noin 4,5, ja mainituille asyloimisaineille on tunnusomaista, että niiden rakenteessa on keskimäärin vähintään 1,3 meripihkahapporyhmää kutakin substituenttiryhmien ekvivalenttipainoa kohti, ja

(C) dihydrokarbyyliditiofosforihappojen metallisuolojen seosta, jossa vähintään yhdessä dihydrokarbyyliditiofosforihapossa toinen hiilivetyradikaali (C-1) on isopropyyli- tai sek-butyyliryhmä ja toinen hiilivetyradikaali (C-2) sisältää vähintään viisi hiiliatomia, ja voiteluöljykoostumus sisältää vähintään noin 0,05 paino-% komponentista (C) peräisin olevia isopropyyliryhmiä, sekundaarisia butyyliryhmiä tai niiden seoksia edellyttäen, että öljykoostumus sisältää vähintään noin 0,06 paino-% isopropyyliryhmiä, sekundaarisia butyyliryhmiä tai niiden seoksia silloin, kun voiteluöljykoostumukset sisältävät vähemmän kuin noin 2,5 paino-% komponenttia (B).

28. Voiteluöljykoostumus polttomoottoreita varten, tunnettu siitä, että se sisältää

(A) pääosan voiteluviskositeetin omaavaa öljyä,

(B) vähintään 2,5 paino-% vähintään yhtä karboksyylihappojohdannaiskoostumusta, joka on valmistettu

(B-1) vähintään yhden substituoidun meripihkahappoasyloimisaineen reaktiolla

(B-2) vähintään yhden amiiniyhdisteen kanssa, jota on noin 0,5 ekvivalentista noin kahteen mooliin asyloimisaine-ekvivalenttia kohti ja jolle on tunnusomaista, että sen rakenteessa on vähintään yksi >NH-ryhmä, jolloin

mainitut substituoidut meripihkahappoasyloimisaineet koostuvat substituenttiryhmistä ja meripihkahapporyhmistä, ja substituenttiryhmät on saatu polyalkeenista, jolloin mainitulle polyalkeenille on tunnusomaista, että sen $\bar{M}_n$ -arvo on noin 1300 - noin 5000 ja $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -arvo on noin 2 - noin 4,5, ja mainituille asyloimisaineille on tunnusomaista, että niiden rakenteessa on keskimäärin vähintään 1,3 meripihkahapporyhmää kutakin substituenttiryhmien ekvivalenttipainoa kohti, ja

10 (C) noin 0,05 - noin 5 paino-% dihydrokarbyyliditiofosforihappojen metallisuolojen seosta, jossa vähintään yhdessä dihydrokarbyyliditiofosforihapossa toinen hiilivetyradikaali (C-1) on isopropyyyliryhmä ja toinen hiilivetyradikaali (C-2) sisältää vähintään viisi hiili-
15 atomia ja vähintään 20 mooliprosenttia kaikista komponentissa (C) olevista hiilivetyradikaaleista on isopropyyyliryhmiä.

29. Patenttivaatimuksen 28 mukainen öljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että vähintään 25 mooliprosenttia
20 kaikista hiilivetyradikaaleista komponentissa (C) on isopropyyyliryhmiä.

30. Patenttivaatimuksen 28 mukainen öljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että vähintään 30 mooliprosenttia
25 kaikista hiilivetyradikaaleista komponentissa (C) on isopropyyyliryhmiä.

31. Patenttivaatimuksen 28 mukainen öljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että $\bar{M}_n$ -arvo (B):ssä on vähintään noin 1500.

32. Patenttivaatimuksen 28 mukainen öljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että substituenttiryhmät komponentissa (B) on saatu polybuteenista, jossa vähintään noin 50 % kaikista buteeneista saaduista yksiköistä on peräisin isobuteenista.

33. Patenttivaatimuksen 28 mukainen öljykoostumus, 35 t u n n e t t u siitä, että amiini (B-2) on alifaatti-

nen, alisyklinen tai aromaattinen polyamiini.

34. Patenttivaatimuksen 28 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että amiini (B-2) on hydroksilla substituoitu monoamiini, polyamiini tai niiden seos.

5 35. Patenttivaatimuksen 28 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että asyloimisaineille on tunnusomaista, että niiden rakenteessa on vähintään noin 1,5 - noin 2,5 meripihkahapporyhmää kutakin substituenttiryhmien ekvivalenttipainoa kohti.

10 36. Patenttivaatimuksen 28 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että toinen hiilivetyradikaali (C-2) on primaarinen alifaattinen ryhmä, joka sisältää noin 6 - noin 13 hiiliatomia.

37. Patenttivaatimuksen 28 mukainen öljykoostumus, 15 tunnettu siitä, että metalli komponentissa (C) on sinkki, kupari tai sinkin ja kuparin seos.

38. Patenttivaatimuksen 28 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että metalli komponentissa (C) on sinkki.

20 39. Patenttivaatimuksen 28 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että vähintään yksi metallisuola komponentissa (C) on saatu dihydrokarbyliditiofosforihaposta, joka on valmistettu fosforipentasulfidin reaktiolla sellaisen alkoholiseoksen kanssa, joka sisältää 25 vähintään 30 mooliprosenttia isopropyylialkoholia ja vähintään yhtä primaarista alifaattista alkoholia, jossa on noin 6 - noin 13 hiiliatomia.

40. Patenttivaatimuksen 28 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että se sisältää myös

30 (D) ainakin yhtä vähintään yhden happaman orgaanisen yhdisteen neutraalia tai emäksistä maa-alkalimetallisuolaa.

(41.) Voiteluöljykoostumus polttomoottoreita varten, tunnettu siitä, että se sisältää

35 (A) pääosan voiteluviskositeetin omaavaa öljyä,

(B) vähintään 2,5 paino-% vähintään yhtä karbok-²
syylihappojohdannaiskoostumusta, joka on valmistettu

(B-1) vähintään yhden substituoidun meripihkahap-
poasyloimisaineen reaktiolla

5 (B-2) vähintään yhden amiiniyhdisteen kanssa, jota
on noin 0,5 ekvivalentista noin kahteen mooliin asyloi-
misaine-ekvivalenttia kohti jolle on tunnusomaista, että
sen rakenteessa on vähintään yksi >NH-ryhmä, jolloin mai-
nitut substituoidut meripihkahappoasyloimisaineet koos-
10 tuvat substituenttiryhmistä ja meripihkahapporyhmistä,
ja substituenttiryhmät saadaan polyalkeenista, jolloin
mainitulle polyalkeenille on tunnusomaista, että sen $\bar{M}_n$ -
arvo on noin 1300 - noin 5000 ja $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -arvo on noin 2 -
noin 4,5, ja mainituille asyloimisaineille on tunnus-
15 omaista, että niiden rakenteessa on keskimäärin vähintään
1,3 meripihkahapporyhmää kutakin substituenttiryhmien
ekvivalenttipainoa kohti, ja

(C) dihydrokarbyliditiofosforihappojen metalli-
suolojen seosta, jossa vähintään yhdessä dihydrokarbyyli-
20 ditiofosforihapossa toinen hiilivetyradikaali (C-1) on
isopropyyliryhmä ja toinen hiilivetyradikaali (C-2) si-
sältää vähintään viisi hiiliatomia, ja voiteluöljykoos-
tumus sisältää vähintään noin 0,05 paino-% komponentista ²⁷
(C) peräisin olevia isopropyyliryhmiä.

25 42. Voiteluöljykoostumus polttomoottoreita varten,
t u n n e t t u siitä, että se sisältää

(A) pääosan voiteluviskositeetin omaavaa öljyä,

(B) vähintään 2,5 paino-% vähintään yhtä karbok-²
syylihappojohdannaiskoostumusta, joka on valmistettu

30 (B-1) vähintään yhden substituoidun meripihkahap-
poasyloimisaineen reaktiolla

(B-2) vähintään yhden amiiniyhdisteen kanssa, jota
on noin 0,5 ekvivalentista alle yhteen ekvivalenttia asy-
loimisaine-ekvivalenttia kohti ja jolle on tunnusomaista,
35 että sen rakenteessa on vähintään yksi >NH-ryhmä, jolloin ⁸

mainitut substituoidut meripihkahappoasyloimisaineet koostuvat substituenttiryhmistä ja meripihkahapporyhmistä, ja substituenttiryhmät saadaan polyalkeenista, jolloin mainitulle polyalkeenille on tunnusomaista, että sen $\bar{M}_n$ -arvo on 1300 - noin 5000 ja $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -arvo on noin 2,0 - 4,5, ja mainituille asyloimisaineille on tunnusomaista, että niiden rakenteessa on keskimäärin vähintään 1,3 meripihkahapporyhmää kutakin substituenttiryhmien ekvivalenttipainoa kohti, ja

10 (C) noin 0,05 - noin 5 paino-% dihydrokarbyyliditiofosforihappojen metallisuolojen seosta, jossa vähintään yhdessä dihydrokarbyyliditiofosforihapossa toinen hiilivetyradikaali (C-1) on isopropyyli-ryhmä ja toinen hiilivetyradikaali (C-2) on primaarinen alifaattinen ryhmä, jossa on 6 - 13 hiiliatomia, ja vähintään 30 mooliprosenttia kaikista komponentissa (C) olevista hiilivetyradikaaleista on isopropyyli-ryhmiä.

43. Patenttivaatimuksen 42 mukainen öljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää myös (D) ainakin yhtä vähintään yhden orgaanisen sulfonihapon neutraalia tai emäksistä maa-alkalimetallisuolaa.

(44) Voiteluöljykoostumus polttomoottoreita varten, t u n n e t t u siitä, että se sisältää

(A) pääosan voiteluviskositeetin omaavaa öljyä,
25 (B) vähintään 2,5 paino-% vähintään yhtä karboksyylihappojohdannaiskoostumusta, joka on valmistettu antamalla

(B-1) vähintään yhden substituoidun meripihkahappoasyloimisaineen reagoida

30 (B-2) vähintään yhden amiiniyhdisteen kanssa, jota on noin 0,5 ekvivalentista alle yhteen ekvivalenttia asyloimisaine-ekvivalenttia kohti jolle on tunnusomaista, että sen rakenteessa on vähintään yksi $>NH$ -ryhmä, jolloin mainitut substituoidut meripihkahappoasyloimisaineet
35 koostuvat substituenttiryhmistä ja meripihkahapporyhmis-

tä, ja substituenttiryhmät saadaan polyalkeenista, jolloin mainitulle polyalkeenille on tunnusomaista, että sen $\bar{M}_n$ -arvo on 1300 - noin 5000 ja $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -arvo on noin 2,0 - 4,5, ja mainituille asyloimisaineille on tunnusomaista, että niiden rakenteessa on keskimäärin vähintään 1,3 meripihkahapporyhmää kutakin substituenttiryhmien ekvivalenttipainoa kohti, ja

(C) dihydrokarbyliditiofosforihappojen metallisuolojen seosta, jossa vähintään yhdessä dihydrokarbyliditiofosforihapossa toinen hiilivetyradikaali (C-1) on isopropyyliryhmä ja toinen hiilivetyradikaali (C-2) on primaarinen alifaattinen ryhmä, jossa on kuudesta kolmeentoista hiiliatomia, ja voiteluöljykoostumus sisältää vähintään noin 0,06 paino-% komponentista (C) peräisin olevia isopropyyliryhmiä.

45. Patenttivaatimuksen 44 mukainen öljykoostumus, tunnettu siitä, että se sisältää vähintään 0,08 painoprosenttia komponentista (C) peräisin olevia isopropyyliryhmiä.

Patentkrav

1. Smörjmedelskomposition för förbränningsmotorer, k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller

(A) till största delen olja med smörjande viskositet,

(B) åtminstone 2,0 vikt-% av åtminstone en karboxylsyraderivatkomposition, som är framställd

(B-1) genom reaktion av åtminstone ett substituerat bärnstensyraacyleringsmedel

(B-2) med åtminstone en aminförening som kännetecknas av att den i sin struktur har åtminstone en >NH-grupp, varvid nämnda substituerade bärnstensyraacyleringsmedel består av substituentgrupper och bärnstensyragrupper och substituentgrupperna har erhållits från polyalken, varvid nämnda polyalken kännetecknas av att dess $\bar{M}_n$ -värde är 1300 - ca 5000 och $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -värde ca 1,5 - ca 4,5 och nämnda acyleringsmedel kännetecknas av att de i sin struktur har i medeltal åtminstone 1,3 bärnstensyragrupper per varje ekvivalentvikt hos substituentgrupper, och

(C) ca 0,05 - ca 5 vikt-% av en metallsaltblandning av dihydrokarbylditiofosforsyror där åtminstone i den ena dihydrokarbylditiofosforsyran den ena kolväteradikalen (C-1) är en isopropyl- eller sek-butylgrupp, den andra kolväteradikalen (C-2) innehåller åtminstone fem kolatomer och åtminstone 20 molprocent av alla kolväteradikalerna i komponenten (C) är isopropylgrupper, sekundära butylgrupper eller blandningar därav förutsatt att åtminstone 25 molprocent av kolväteradikalerna i komponenten (C) är isopropylgrupper, sekundära butylgrupper eller blandningar därav, då smörjmedelskompositionen innehåller mindre än ca 2,5 vikt-% av komponent (B).

2. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller åtminstone ca 2,5 vikt-% av karboxylsyraderivatkompositionen (B).

3. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att $\bar{M}_n$ -värdet i (B) är åtminstone ca 1500.

4. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -värdet i (B) är åtminstone ca 2,0.

5. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att substituentgrupperna i komponenten (B) har erhållits från en eller flera polyalkener som är valda ur en grupp, som omfattar homopolymerer och interpolymere av terminalolefiner, som innehåller 2 - ca 6 kolatomer förutsatt att nämnda interpolymere kan eventuellt innehålla högst ca 25 % polymerenheter som har erhållits från olefiner som innehåller högst ca 6 kolatomer och där dubbelbindningen är inne i kedjan.

6. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att substituentgrupperna i komponenten (B) har erhållits från polybuten, där åtminstone ca 50 % av alla de från butener erhållna enheterna härstammar från isobuten.

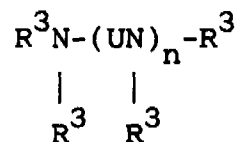
7. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att från ca 0,5 ekvivalenter till ca 2 mol av aminen (B-2) i (B) per ekvivalent acyleringsmedel (B-1) bringas att reagera.

8. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att från ca 0,5 ekvivalenter till under en ekvivalent av aminen (B-2) i (B) per ekvivalent acyleringsmedel (B-1) bringas att reagera.

9. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att aminen (B-2) är en alifatisk, alicyklisk eller aromatisk polyamin.

10. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att aminen (B-2) är en hydroxi-substituerad monoamin, polyamin eller en blandning därav.

11. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att aminen (B-2) har den allmänna formeln



där n är ett heltal 1 - ca 10, varje R^3 är separat en väteatom, kolväteradikal eller en hydroxisubstituerad eller aminosubstituerad kolväteradikal, som innehåller högst ca 30 atomer, eller två R^3 -grupper i olika kväveatomer kan sammanbindas under bildande av en U-grupp, förutsatt att åtminstone en R^3 -grupp är en väteatom och U är en alkylengrupp, som innehåller ca 2 - ca 10 kolatomer.

12. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att acyleringsmedlen kännetecknas av att de i sin struktur har åtminstone ca 1,5 - ca 2,5 bärnstensyragrupper per varje ekvivalentvikt hos substituentgrupper.

13. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att den andra kolväteradikalen (C-2) innehåller ca 6 - ca 13 kolatomer.

14. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att den andra kolväteradikalen (C-2) är en primär alifatisk grupp som innehåller ca 6 - ca 13 kolatomer.

15. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att metallen i komponenten (C) är en grupp II metall, aluminium, tenn, järn, kobolt, bly, molybden, mangan, nickel eller koppar.

16. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att metallen i komponenten (C) är zink, koppar eller en blandning av zink och koppar.

17. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att metallen i komponenten (C) är zink.

18. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att kolväteradikalen (C-1) är en isopropylgrupp och åtminstone ca 25 molprocent av alla kolväteradikaler i komponenten (C) är isopropylgrupper.

19. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att åtminstone ett metallsalt i komponenten (C) har erhållits från en dihydrokarbylditiofosforsyra, som är framställd genom att omsätta fosforpenta-sulfid med en alkoholblandning, som innehåller åtminstone 20 molprocent isopropylalkohol och åtminstone en primär alifatisk alkohol, som innehåller ca 6 - ca 13 kolatomer.

20. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att den ytterligare innehåller (D) åtminstone ett neutralt eller basiskt jordalkalimetallsalt av åtminstone en sur organisk förening.

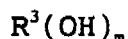
21. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 20, k ä n n e t e c k n a d av att den sura organiska föreningen är en svavelhaltig syra, karboxylsyra, en fosforhaltig syra, fenol eller en blandning därav.

22. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 20, k ä n n e t e c k n a d av att den sura föreningen i komponenten (D) är åtminstone en organisk sulfonsyra.

23. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att den ytterligare innehåller (E) åtminstone en karboxylsyraesterderivatkomposition, som är framställd

(E-1) genom reaktion av åtminstone ett substituerat bärnstensyraacyleringsmedel, som består av substituentgrupper och bärnstensyragrupper, varvid substituentgrupperna har ett $\bar{M}_n$ -värde av åtminstone ca 700

(E-2) med åtminstone en alkohol som har den allmänna formeln



vari R^3 är en mono- eller polyvalent organisk grupp, som är bunden till OH-grupperna via en kolbindning, och m är ett heltal 1 - ca 10.

24. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 23, k ä n n e t e c k n a d av att substituentgrupperna i punkt (E-1) har erhållits från en medlem ur en grupp som består av polybuten, eten-propylensampolymer, polypropen och blandningar av två eller flera av vilken som helst av dessa.

25. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 23, k ä n n e t e c k n a d av att alkoholen (E-2) är neopentylglykol, etylenglykol, glycerol, pentaerytritol, sorbitol, monoalkyl- eller monoaryleter av poly(oxialkylen)glykol eller en blandning av två eller flera av vilken som helst av dessa.

26. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 23, k ä n n e t e c k n a d av att karboxylsyraesterderivatkompositionen (E), som är framställd genom reaktion av acyleringsmedlet (E-1) med alkoholen (E-2), ytterligare omsätts (E-3) med åtminstone en amin, som innehåller åtminstone en >NH-grupp.

27. Smörjmedelskomposition för förbränningsmotorer, k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller

(A) till största delen olja med smörjande viskositet,

(B) åtminstone 2,0 vikt-% av åtminstone en karboxylsyraederivatkomposition, som är framställd

(B-1) genom reaktion av åtminstone ett substituerat bärnstensyraacyleringsmedel

(B-2) med åtminstone en aminförening som kännetecknas av att den i sin struktur har åtminstone en >NH-grupp, varvid nämnda substituerade bärnstensyraacyleringsmedel består av substituentgrupper och bärnstensyragrupper, och substituentgrupperna har erhållits från polyalken, varvid näm-

da polyalken kännetecknas av att dess $\bar{M}_n$ -värde är 1300 - ca 5000 och $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -värde är ca 1,5 - ca 4,5, och nämnda acyleringsmedel kännetecknas av att de i sin struktur har i medeltal åtminstone 1,3 bärnstenssyragrupper per varje ekvivalentvikt hos substituentgrupper, och

(C) en metallsaltblandning av dihydrokarbylditiofosforsyror, där åtminstone i en dihydrokarbylditiofosforsyra den ena kolväteradikalen (C-1) är en isopropyl- eller sek-butylgrupp och den andra kolväteradikalen (C-2) innehåller åtminstone fem kolatomer, och smörjmedelskompositionen innehåller åtminstone ca 0,05 vikt-% av isopropylgrupper, sekundära butylgrupper eller blandningar därav, som härstammar från komponenten (C), förutsatt att smörjmedelskompositionen innehåller åtminstone ca 0,06 vikt-% isopropylgrupper, sekundära butylgrupper eller blandningar därav, då smörjmedelskompositionerna innehåller mindre än ca 2,5 vikt-% av komponent (B).

28. Smörjmedelskomposition för förbränningsmotorer, k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller

(A) till största delen olja med smörjande viskositet,

(B) åtminstone 2,5 vikt-% av åtminstone en karboxylsyra-derivatkomposition, som är framställd

(B-1) genom reaktion av åtminstone ett substituerat bärnstenssyraacyleringsmedel

(B-2) med från ca 0,5 ekvivalent till ca två mol per acyleringsmedel-ekvivalent av åtminstone en aminförening, som kännetecknas av att den i sin struktur har åtminstone en >NH-grupp, varvid nämnda substituerade bärnstenssyraacyleringsmedel består av substituentgrupper och bärnstenssyragrupper och substituentgrupperna har erhållits från polyalken, varvid nämnda polyalken kännetecknas av att dess $\bar{M}_n$ -värde är ca 1300 - ca 5000 och $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -värde är ca 2 - ca 4,5, och nämnda acyleringsmedel kännetecknas av att de i sin struktur har i medeltal åtminstone 1,3 bärnstenssyragrupper per varje ekvivalentvikt hos substituentgrupper, och

(C) ca 0,05 - ca 5 vikt-% av en metallsaltblandning av dihydrokarbylditiofosforsyrer, där åtminstone i en dihydrokarbylditiofosforsyra den ena kolväteradikalen (C-1) är en isopropylgrupp och den andra kolväteradikalen (C-2) innehåller åtminstone fem kolatomer och åtminstone 20 molprocent av alla kolväteradikaler i komponenten (C) är isopropylgrupper.

29. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 28, k ä n n e t e c k n a d av att åtminstone 25 molprocent av alla kolväteradikaler i komponenten (C) är isopropylgrupper.

30. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 28, k ä n n e t e c k n a d av att åtminstone 30 molprocent av alla kolväteradikaler i komponenten (C) är isopropylgrupper.

31. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 28, k ä n n e t e c k n a d av att Mn-värdet i (B) är åtminstone ca 1500.

32. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 28, k ä n n e t e c k n a d av att substituentgrupperna i komponenten (B) har erhållits från polybuten, där åtminstone ca 50 % av alla de från butener erhållna enheterna härstammar från isobuten.

33. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 28, k ä n n e t e c k n a d av att aminen (B-2) är en alifatisk, alicyklisk eller aromatisk polyamin.

34. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 28, k ä n n e t e c k n a d av att aminen (B-2) är en hydroxi-substituerad monoamin, polyamin eller en blandning därav.

35. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 28, k ä n n e t e c k n a d av att acyleringsmedlen kännetecknas av att de i sin struktur har åtminstone ca 1,5 - ca 2,5 bärnstensyragrupper per varje ekvivalentvikt hos substituentgrupper.

36. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 28, k ä n n e t e c k n a d av att den andra kolväteradikalen (C-2) är en primär alifatisk grupp som innehåller ca 6 - ca 13 kolatomer.

37. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 28, k ä n n e t e c k n a d av att metallen i komponenten (C) är zink, koppar eller en blandning av zink och koppar.

38. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 28, k ä n n e t e c k n a d av att metallen i komponenten (C) är zink.

39. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 28, k ä n n e t e c k n a d av att åtminstone ett metallsalt i komponenten (C) erhållits från dihydrokarbylditiofosforsyra, som är framställd genom att omsätta fosforpentasulfid med en alkoholblandning, som innehåller åtminstone 30 molprocent isopropylalkohol och åtminstone en primär alifatisk alkohol, som innehåller ca 6 - ca 13 kolatomer.

40. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 28, k ä n n e t e c k n a d av att den ytterligare innehåller (D) åtminstone ett neutralt eller basiskt jordalkalimetallsalt av åtminstone en sur organisk förening.

41. Smörjmedelskomposition för förbränningsmotorer, k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller

(A) till största delen olja med smörjande viskositet,

(B) åtminstone 2,5 vikt-% av åtminstone en karboxylsyraderivatkomposition, som är framställd

(B-1) genom reaktion av åtminstone ett substituerat bärnstensyraacyleringsmedel

(B-2) med från ca 0,5 ekvivalent till ca två mol per acyleringsmedel-ekvivalent av åtminstone en aminförening som kännetecknas av att den i sin struktur har åtminstone en >NH-grupp, varvid nämnda substituerade bärnstensyraacyleringsmedel består av substituentgrupper och bärnstensyra-grupper och substituentgrupperna har erhållits från polyalken, varvid nämnda polyalken kännetecknas av att dess $\bar{M}_n$ -värde är ca 1300 - ca 5000 och $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -värde är ca 2 - ca 4,5, och nämnda acyleringsmedel kännetecknas av att de i sin struktur har i medeltal åtminstone 1,3 bärnstensyragrupper per varje ekvivalentvikt hos substituentgrupper, och

(C) en metallsaltblandning av dihydrokarbylditiofosforsyror, där åtminstone i en dihydrokarbylditiofosforsyra den ena kolväteradikalen (C-1) är en isopropylgrupp och den andra kolväteradikalen (C-2) innehåller åtminstone fem kolatomer och smörjmedelskompositionen innehåller åtminstone ca 0,05 vikt-% av isopropylgrupper, som härstammar från komponenten (C).

42. Smörjmedelskomposition för förbränningsmotorer, k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller

(A) till största delen olja med smörjande viskositet,

(B) åtminstone 2,5 vikt-% av åtminstone en karboxylsyraaderivatkomposition, som är framställd

(B-1) genom reaktion av åtminstone ett substituerat bärnstensyraacyleringsmedel

(B-2) med från ca 0,5 ekvivalent till under en ekvivalent per acyleringsmedel-ekvivalent av åtminstone en aminförening som kännetecknas av att den i sin struktur har åtminstone en >NH-grupp, varvid nämnda substituerade bärnstensyraacyleringsmedel består av substituentgrupper och bärnstensyragrupper och substituentgrupperna har erhållits från polyalken, varvid nämnda polyalken kännetecknas av att dess $\bar{M}_n$ -värde är 1300 - ca 5000 och $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -värde är ca 2,0 - ca 4,5, och nämnda acyleringsmedel kännetecknas av att de i sin struktur har i medeltal åtminstone 1,3 bärnstensyragrupper per varje ekvivalentvikt hos substituentgrupper, och

(C) ca 0,05 - ca 5 vikt-% av en metallsaltblandning av dihydrokarbylditiofosforsyror, där åtminstone i en dihydrokarbylditiofosforsyra den ena kolväteradikalen (C-1) är en isopropylgrupp och den andra kolväteradikalen (C-2) är en primär alifatisk grupp som innehåller 6 - 13 kolatomer, och åtminstone 30 molprocent av alla kolväteradikaler i komponenten (C) är isopropylgrupper.

43. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 42, k ä n n e t e c k n a d av att den ytterligare innehåller

(D) åtminstone ett neutralt eller basiskt jordalkalimetallsalt av åtminstone en organisk sulfonsyra.

44. Smörjmedelskomposition för förbränningsmotorer, k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller

(A) till största delen olja med smörjande viskositet,

(B) åtminstone 2,5 vikt-% av åtminstone en karboxylsyra-derivatkomposition, som är framställd

(B-1) genom reaktion av åtminstone ett substituerat bärnstenssyraacyleringsmedel

(B-2) med från ca 0,5 ekvivalent till under en ekvivalent per acyleringsmedel-ekvivalent av åtminstone en aminförening som kännetecknas av att den i sin struktur har åtminstone en >NH-grupp, varvid nämnda substituerade bärnstenssyraacyleringsmedel består av substituentgrupper och bärnstenssyragrupper och substituentgrupperna har erhållits från polyalken, varvid nämnda polyalken kännetecknas av att dess $\bar{M}_n$ -värde är 1300 - ca 5000 och $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -värde är ca 2,0 - ca 4,5, och nämnda acyleringsmedel kännetecknas av att de i sin struktur har i medeltal åtminstone 1,3 bärnstenssyragrupper per varje ekvivalentvikt hos substituentgrupper, och

(C) en metallsaltblandning av dihydrokarbylditiofosforsyror där åtminstone i en dihydrokarbylditiofosforsyra den ena kolväteradikalen (C-1) är en isopropylgrupp och den andra kolväteradikalen (C-2) är en primär alifatisk grupp med sex till tretton kolatomer, och smörjmedelskompositionen innehåller åtminstone ca 0,06 vikt-% isopropylgrupper, som härstammar från komponenten (C).

45. Smörjmedelskomposition enligt patentkrav 44, k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller åtminstone 0,08 viktprocent isopropylgrupper, som härstammar från komponenten (C).