



Patentdirektoratet
TAASTRUP

- (21) Patentansøgning nr.: 4546/86 (51) Int.Cl.5 C 10 M 163/00
- (22) Indleveringsdag: 24 sep 1986 // C 07 B 37/12
- (24) Løbedag: 29 jan 1986 C 10 M 135/02
- (41) Alm. tilgængelig: 24 sep 1986 (C 10 M 163/00,
- (44) Fremlagt: 22 mar 1993 C 10 M 135:18)
- (86) International ansøgning nr.: PCT/US86/00190 (C 10 M 163/00,
- (86) International indleveringsdag: 29 jan 1986 C 10 M 159:12)
- (85) Videreførelsesdag: 24 sep 1986 C 10 N 30:06
- (30) Prioritet: 31 jan 1985 US 696840 C 10 N 30:10
- (71) Ansøger: THE *LUBRIZOL CORPORATION; 29400 Lakeland Blvd.; Wickliffe; Ohio 44092, US
- (72) Opfinder: Kirk E. *Davis; US, Stephen A. *DiBiase; US

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Smøreliesammensætning indeholdende en større mængde af en olie med smørende viskositet og en mindre mængde af en olieopløselig bestanddel samt fremgangsmåde til fremstilling af en sådan smøreliesammensætning

(56) Fremdragne publikationer

US pat.nr. 2836561, 3632566

(57) Sammendrag:

4546-86

De svovtholdige, olieopløselige blandinger er anvendelige som smørelieadditiver, især i smøremidler, der indeholder lidt eller intet phosphor. Ved en udførelsesform indeholder blandingerne (A) mindst et metalsalt af mindst en dithiocarbaminsyre med formlen



hvor R_1 og R_2 hver for sig uafhængigt er hydrocarbylgrupper, hvorved det totale antal carbonatomer i R_1 og R_2 er tilstrækkeligt til at gøre metalsaltet olieopløseligt og (B) mindst et olieopløseligt sulfureret Diels-Alder-addukt. Smørelierne udviser forbedrede egenskaber hvad angår oxidations- og korrosionsinhibering og forbedrede antislid egenskaber og egenskaber under ekstreme tryk. De smørende blandinger med under ca. 0,1 vægt-% phosphor udviser også god forlidelighed med nitridpakninger.

Den foreliggende opfindelse angår en smøreoliesammensætning indeholdende en større mængde af en olie med smørende viskositet og en mindre mængde af en olieopløselig bestanddel. Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af en sådan smøreoliesammensætning.

Man kender forskellige sammensætninger, der fremstilles ved sulfurisering af olefiner og olefin-holdige forbindelser, og ligeledes kendes smøremidler, der indeholder disse produkter. Typiske sulfuriserede sammensætninger fremstillet ved at omsætte olefiner, såsom isobuten, diisobuten og triisobuten, med svovl under forskellige betingelser er f.eks. beskrevet i Chemical Reviews, 65, 237 (1965). Andre referencer beskriver reaktionen mellem sådanne olefiner og hydrogensulfid til overvejende dannelse af mercaptaner, hvorved også sulfider, disulfider og højere polysulfider dannes som biprodukter. Der kan henvises til J. Am. Chem. Soc., 60, 2452 (1938) og U.S. patentskrift nr. 3 419 614. Dette patentskrift beskriver en fremgangsmåde til at forøge udbyttet af mercaptan ved at gennemføre reaktionen mellem olefin og hydrogensulfid og svovl ved en høj temperatur i nærværelse af forskellige basiske materialer.

Det er også kendt, at Diels-Alder-addukter kan sulfuriseres til dannelse af svovlholdige sammensætninger, der er særligt anvendelige som midler til brug under ekstreme tryk og som antislid-additiver i forskellige smøreolier. US patentskrifterne nr. 3 632 566 og Reissue nr. 27 331 beskriver sådanne sulfuriserede Diels-Alder-addukter og smøremidler, der indeholder sådanne addukter. I disse patenter er forholdet mellem svovl og Diels-Alder-addukt beskrevet som værende et molært forhold på mellem ca. 0,5:1,0 og 10,0:1,0. Patenterne angiver, at det normalt er ønskeligt at inkorporere så meget stabilt svovl i forbindelsen som muligt, og man anvender derfor normalt et molært overskud af svovl. De beskrevne smøremiddelsammen-

- sætninger kan indeholde andre additiver, der normalt anvendes til at forbedre smøremidlers egenskaber, såsom dispergeringsmidler, detergenter, midler til brug under ekstreme tryk og yderligere oxidationsmidler og korrosionsinhiberende midler. Til nogle smøremiddelanvendelser har de før beskrevne svovlholdige blandinger imidlertid ikke været helt tilfredsstillende som additiver, der skal kunne opfylde mange formål.
- 10 Organophosphor- og metalorganophosphorforbindelser anvendes i stor udstrækning i smøreolier som midler til brug under ekstreme tryk og som antislidmidler. Eksempler på sådanne forbindelser omfatter: phosphosulfurerede carbonhydrider, såsom reaktionsproduktet af et phosphorsulfid og terpentin; phosphorestere, herunder dihydrocarbyl- og trihydrocarbyl-phosphitter; og metalphosphordithioater, såsom zinkdialkylphosphordithioater. På grund af de
- 15 toksikologiske problemer, der er forbundet med anvendelsen af organophosphorforbindelser, og især af metaldialkylphosphordithioaterne, er der et behov for at udvikle smøremiddelsammensætninger, der indeholder lave koncentrationer af phosphor, men som dog er karakteriseret ved, at de har en acceptabel oxidationsinhibering og acceptable antislid egenskaber. Smøremidler med lave indhold af phosphor er også ønskelige under hensyn til tendensen hos phosphor til at forgifte katalytiske konvertere anvendt til at kontrollere emissioner fra benzinmotorer.
- 20
- 25
- 30 Polyvalente metalsalte af dithiocarbaminsyrer er velkendte og har været beskrevet som værende anvendelige olieadditiver, fordi de tjener den dobbelte funktion dels at kunne eliminere uønskede metalkomponenter af olien og dels at udøve en antioxiderende virkning. Der er beskrevet smøreoliesammensætninger omfattende kombinationer af
- 35 forskellige polyvalente metaldithiocarbamater med andre kemiske additiver, der udviser ønskværdige egenskabsforbedrende funktioner, når de sættes til smøreolien i kom-

bination med dithiocarbamaterne. F.eks. beskriver U.S.
 patentskrift nr. 2 999 813 en smørende sammensætning om-
 fattende en sulfuriseret mineralolie og et polyvalent me-
 5 taldithiocarbamat. Fortrinsvis omfatter blandingen også
 en blysåbe af en naphthenisk fedtsyre. Fremstillingen af
 smørende blandinger omfattende mineralolie, metalsalte af
 dithiocarbaminsyrer og koblingsmidler, såsom alkoholer,
 estere, ketoner og andre stabile oxygenholdige materia-
 10 ler, er beskrevet i U.S. patentskrift nr. 2 265 851. U.S.
 patentskrift nr. 2 394 536 beskriver smøreoliesammensæt-
 ninger, som indeholder kombinationen af organiske sulfi-
 der og salte af dithiocarbaminsyrer. Organiske sulfider
 er generelt repræsenteret ved formlen $R_1(S)_nR_2$, hvor R_1
 og R_2 er alifatiske grupper, og n er 1, 2 eller 3.

15 U.S. patentskrift nr. 2 805 996 beskriver anvendelsen af
 amin-dithiocarbamat-komplekser i smøreoliesammensætning-
 ger, og US patenskrift nr. 2 947 695 beskriver fordelene
 ved at anvende blandinger af polyvalente metaldithiocar-
 20 bamater ved fremstilling af olieopløselige additivsammen-
 sætninger, der er nyttige ved fremstilling af smøreolier.

Med den foreliggende opfindelse tilvejebringes en smøre-
 oliesammensætning indeholdende en større mængde af en
 25 olie med smørende viskositet og en mindre mængde af en
 olieopløselig bestanddel, hvilken smøreoliesammensætning
 er ejendommelig ved, at den olieopløselige bestanddel om-
 fatter:

30 (A) mindst et metalsalt af mindst en dithiocarbaminsyre
 med formlen



35 hvori R_1 og R_2 hver for sig er hydrocarbylgrupper el-
 ler sammen danner polymethylen- eller alkyl-substi-
 tuerede polymethylengrupper, hvori det totale antal

carbonatomer i R_1 og R_2 er tilstrækkeligt til at gøre metallsaltet olieopløseligt, og

5 (B) mindst ét olieopløseligt sulfuriseret Diels-Alder-addukt af mindst én dienophil med mindst én alifatisk konjugeret dien, hvilket sulfuriserede addukt er produktet af en reaktion mellem svovl og Diels-Alder-adduktet i et molforhold på under 1:1;

10 idet vægtforholdet mellem (A) og (B) ligger mellem 1:10 og 50:1, og idet smøreoliesammensætningen indeholder under 0,1 vægt-% phosphor.

15 Smøreoliesammensætningen ifølge opfindelsen indeholder således kun ganske lidt, eventuelt slet intet phosphor. Det har overraskende vist sig, at egenskaberne af smøremidler med lave phosphorindhold forbedres væsentligt, når de indeholder en mindre mængde af en olieopløselig bestanddel som defineret ovenfor. I sådanne smøremidler fo-

20 retrækkes det at anvende et sulfuriseret Diels-Alder-addukt (komponent (B)) fremstillet ved at omsætte svovl med et addukt i et molforhold på under 1:1.

Andre foretrukne udførelsesformer er beskrevet nedenfor.

25 Komponent (A) i den olieopløselige bestanddel, der indgår i smøremiddelsammensætningen ifølge opfindelsen, er mindst et metallsalt af mindst en dithiocarbaminsyre med formlen

30
$$R_1(R_2)N-CSSH \quad (I)$$

35 hvori R_1 og R_2 hver for sig og uafhængigt af hinanden er hydrocarbylgrupper, eller hvori R_1 og R_2 tilsammen danner en eventuelt med alkyl substitueret polymethylengruppe, idet det totale antal carbonatomer i R_1 og R_2 er tilstrækkeligt til at gøre metallsaltet olieopløseligt. Hy-

drocarbylgrupperne R_1 og R_2 kan være alkylgrupper, cyclo-alkylgrupper, arylgrupper, alkarylgrupper eller aralkylgrupper. Hvis R_1 og R_2 sammen betegner polymethylen eller alkyl-substitueret polymethylen, dannes der en cyclisk forbindelse med nitrogenet. Generelt vil alkylgruppen indeholde mindst to carbonatomer. Metallet i metalsaltet kan være et monovalent metal eller et polyvalent metal, idet polyvalente metaller foretrækkes, fordi det generelt er vanskeligt at fremstille olieopløsninger, der indeholder de ønskede mængder af alkalimetalsaltene. Egnede polyvalente metaller er f.eks. jordalkalimetallerne, zink, cadmium, magnesium, tin, molybden, jern, kobber, nikkel, cobalt, chrom og bly. Gruppe II metallerne foretrækkes.

Ved udvælgelse af et metalsalt af en dithiocarbaminsyre, der skal anvendes i den olieopløselige bestanddel, som indgår i smøreoliesammensætningen ifølge opfindelsen, kan man variere R_1 , R_2 og metallet, når blot metalsaltet er olieopløseligt i passende omfang. Naturen og typen af det mineralske basismateriale og den anvendelse, som tilsigtes for den behandlede smøreolie, er vigtige overvejelser ved valget af metalsalt.

Blandinger af metalsalte af dithiocarbaminsyrer betragtes også som værende anvendelige ifølge opfindelsen. Sådanne blandinger kan fremstilles ved først at fremstille blandinger af dithiocarbaminsyrer og derpå at omdanne disse sure blandinger til metalsalte. Alternativt kan man fremstille metalsalte af forskellige dithiocarbaminsyrer og derpå blande disse salte til dannelse af det ønskede produkt. Den blanding, der kan inkorporeres i sammensætningen ifølge opfindelsen, kan således blot være den fysiske blanding af de forskellige metalliske dithiocarbaminforbindelser eller forskellige dithiocarbamatgrupper knyttet til det samme polyvalente metalatom.

Eksempler på alkylgrupper er ethyl-, propyl-, butyl-,

amyl-, hexyl-, heptyl-, octyl-, decyl-, dodecyl-, tridecyl-, pentadecyl- og hexadecyl-grupper, herunder isomere deraf. Eksempler på cycloalkylgrupper omfatter cyclohexyl- og cycloheptylgrupper og eksempler på aralkylgrupper omfatter benzyl og phenylethyl. Eksempler på polymethylengrupper omfatter penta- og hexamethylengrupper og eksempler på alkyl-substituerede polymethylengrupper omfatter methylpentamethylen, dimethylpentamethylen og lignende.

10

Specifikke eksempler på de metaldithiocarbamater, der kan bruges som komponent (A) i sammensætningen ifølge opfindelsen, omfatter zink-dibutyldithiocarbamat, zinkdiamyldithiocarbamat, zink-di(2-ethylhexyl)dithiocarbamat, cadmium-dibutyldithiocarbamat, cadmium-dioctyldithiocarbamat, cadmium-octyl-butyldithiocarbamat, magnesium-dibutyldithiocarbamat, magnesium-dioctyldithiocarbamat, cadmium-dicetyldithiocarbamat, natrium-diamyldithiocarbamat, natrium-diisopropyldithiocarbamat og lignende.

20

De forskellige metalsalte af dithiocarbaminsyre, som anvendes i sammensætningen ifølge opfindelsen, er kendte på området og kan fremstilles under anvendelse af kendte teknikker.

25

Komponent (B) i den olieopløselige bestanddel af smøreoliesammensætningen ifølge opfindelsen omfatter mindst et olieopløseligt sulfuriseret Diels-Alder-addukt af mindst en dienophil med mindst en alifatisk konjugeret dien. De sulfuriserede Diels-Alder-addukter fremstilles ved at omsætte svovl med Diels-Alder-addukterne som beskrevet mere detaljeret i det følgende.

30

Diels-Alder-addukterne er en velkendt og anerkendt klasse af forbindelser, der fremstilles ved dien-syntese eller Diels-Alder-reaktion. En oversigt over kendt teknik i relation til denne klasse af forbindelser findes i den rus-

35

siske monografi, "Dienovyi Sintesi", Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR, 1963, af A. S. Onischenko (oversat til engelsk af L. Mandel som A.S. Onischenko, "Diene Synthesis", N.Y., Daniel Davey and Co., Inc., 1964).

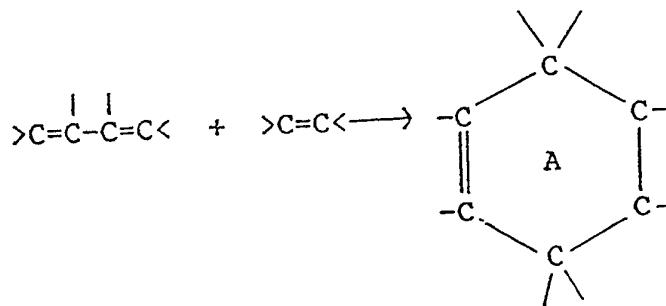
5

Principielt involverer dien-syntesen (Diels-Alder-reaktionen) en reaktion mellem mindst en konjugeret dien, $>C=C-C=C<$, og mindst en ethylenisk eller acetylenisk umættet forbindelse, $>C=C<$ eller $-C\equiv C-$, hvorved disse sidste forbindelser er kendt som dienophiler. Reaktionen kan angives som følger:

10

Reaktion 1

15

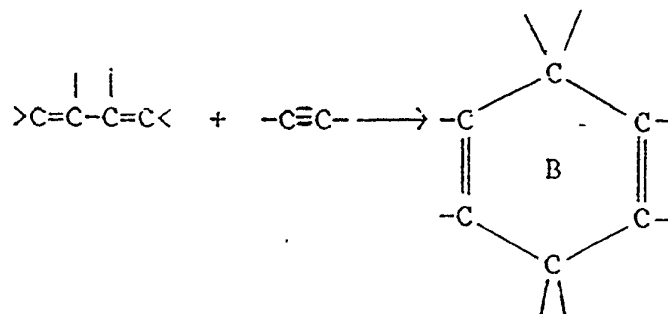


20

25

Reaktion 2

30



35

trukne klasse er de diener, i hvilke R, R¹, R⁴ og R⁵ er hydrogen, chlor eller lavere alkyl, særligt anvendelige. Specifikke eksempler på de R variable omfatter følgende grupper: methyl, ethyl, phenyl, HOOC-, N=C-, CH₃O-,
 5 CH₃COO-, CH₃CH₂O-, CH₃C(O)-, HC(O)-, Cl, Br, tert.-butyl, CF₃, tolyl og lignende. Piperylen, isopren, methylisopren, chloropren og 1,3-butadien er blandt de foretrukne diener til anvendelse ved fremstilling af Diels-Alder-addukterne.

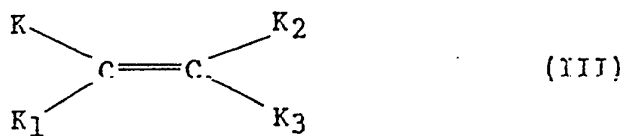
10

Udover disse lineære 1,3-konjugerede diener er også cycliske diener anvendelige som reaktanter ved fremstillingen af Diels-Alder-addukterne. Eksempler på disse cycliske diener er cyclopentadienerne, fulvenerne, 1,3-cyclohexadienerne, 1,3-cycloheptadienerne, 1,3,5-cycloheptatrienerne, cyclooctatetraen og 1,3,5-cyclononatrienerne. Forskellige substituerede derivater af disse forbindelser indgår i dien-syntesen.

15

20 De dienophiler, der er velegnede til omsætning med de før angivne diener til dannelselse af de addukter, der anvendes som reaktanter, kan repræsenteres ved formlen

25



30

35 hvori de K variable er de samme som de R variable i den før anførte formel II, med det forbehold, at et par K-radikaler kan danne en yderligere carbon-til-carbon-bin-

ding, nemlig $K-C=C-K_2$, men ikke nødvendigvis gør dette.

En foretrukken klasse af dienophiler omfatter de forbindelser, hvori mindst en af de K variable er valgt fra klassen omfattende elektron-accepterende grupper, såsom
5 formyl, cyano, nitro, carboxy, carbohydrocarbyloxy, hydrocarbylcarbonyl, hydrocarbylsulfonyl, carbamyl, acylcarbamyl, N-acyl-N-hydrocarbylcarbamyl, N-hydrocarbylcarbamyl og N,N-dihydrocarbylcarbamyl. Disse K variable, som
10 ikke er elektron-accepterende grupper, er hydrogen, hydrocarbyl eller substituerede hydrocarbylgrupper. Sædvanligvis vil hydrocarbylgrupperne og de substituerede hydrocarbylgrupper ikke indeholde mere end 10 carbonatomer hver.

15 De hydrocarbylgrupper, der er tilstede som N-hydrocarbylsubstituenter, er fortrinsvis alkyl med 1-30 carbonatomer, især 1-10 carbonatomer. Repræsentative for denne klasse af dienophiler er følgende: nitroalkener, f.eks.
20 1-nitrobuten-1, 1-nitropenten-1, 3-methyl-1-nitrobuten-1, 1-nitrohepten-1, 1-nitroocten-1, 4-ethoxy-1-nitrobuten-1; α, β -ethylenisk umættede alifatiske carboxylsyreestere, f.eks. alkylacrylater og α -methyl-alkylacrylater (dvs. alkyl-methacrylater), såsom butylacrylat og butylmethacrylat, decylacrylat og decylmethacrylat, di-(n-butyl)-maleat, di-(t-butyl-maleat); acrylonitril, methacrylonitril, β -nitrostyren, methylvinylsulfon, acrolein, acrylsyre; α, β -ethylenisk umættede alifatiske carboxylsyreamider, f.eks. acrylamid, N,N-dibutylacrylamid, methacrylamid, N-dodecylmethacrylamid, N-pentyl-crotonamid; crotonaldehyd, crotonsyre, β, β -dimethyldivinylketon, methylvinylketon, N-vinyl-pyrrolidon, alkenylhalogenider og lignende.

35 En foretrukken klasse af dienophiler omfatter de forbindelser, hvori mindst en, men ikke mere end to K variable er $-C(O)O-R_0$, hvor R_0 er resten af en mættet alifatisk

alkohol med op til ca. 40 carbonatomer; f.eks. er mindst en af de K variable carbohydrocarbyloxy, såsom carboethoxy, carbobutoxy eller lignende. Den alifatiske alkohol, hvoraf $-R_O$ er afledt, kan være en mono- eller polyvalent alkohol, f.eks. valgt blandt alkylenglycoler, alkanoler, aminoalkanoler, alkoxy-substituerede alkanoler, ethanol, ethoxyethanol, propanol, beta-diethylaminoethanol, dodecylalkohol, diethylenglycol, tripropylenglycol, tetrabutylenglycol, hexanol, octanol, isooctylalkohol og lignende. I denne særligt foretrukne klasse af dienophiler vil ikke mere end to K variable være $-C(O)-O-R_O$ grupper, og de resterende K variable vil være hydrogen eller lavere alkyl, f.eks. methyl, ethyl, propyl, isopropyl eller lignende.

Specifikke eksempler på dienophiler af den før diskuterede type er sådanne forbindelser, hvori mindst en af de K variable er en af følgende grupper: hydrogen, methyl, ethyl, phenyl, $HOOC-$, $HC(O)-$, $CH_2=CH-$, $HC\equiv C-$, $CH_3C(O)O-$, $ClCH_2-$, $HOCH_2-$, α -pyridyl, $-NO_2$, Cl, Br, propyl, isobutyl eller lignende.

Udover de ethylenisk umættede dienophiler findes der mange anvendelige acetylenisk umættede dienophiler, såsom propiolaldehyd, methylethynylketon, propylethynylketon, propenylethynylketon, propiolsyre, propiolsyrenitril, ethylpropiolat, tetrolsyre, propargylaldehyd, acetylendicarboxylsyre, dimethylesteren af acetylendicarboxylsyre, dibenzoylacetylen og lignende.

Cycliske dienophiler omfatter cyclopentendion, coumarin, 3-cyanocoumarin, dimethylmaleinsyreanhydrid, 3,6-endomethylen-cyclohexendicarboxylsyre og lignende. Med undtagelse af de umættede dicarboxylsyreanhydrider afledt af lineære dicarboxylsyrer (f.eks. maleinsyreanhydrid, methylmaleinsyreanhydrid, chlormaleinsyreanhydrid) er denne klasse af cycliske dienophiler begrænset hvad angår kom-

merciel anvendelighed på grund af deres begrænsede tilgængelighed og andre økonomiske forhold.

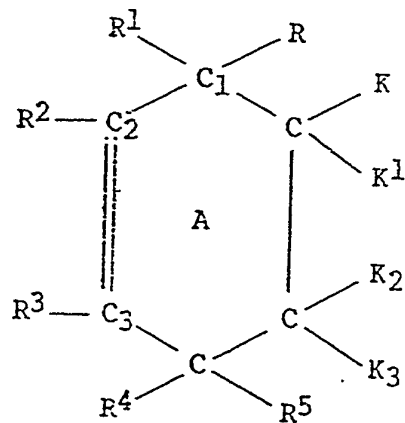
Reaktionsprodukterne af disse diener og dienophiler svarer generelt til den almene formel

5

10

15

og



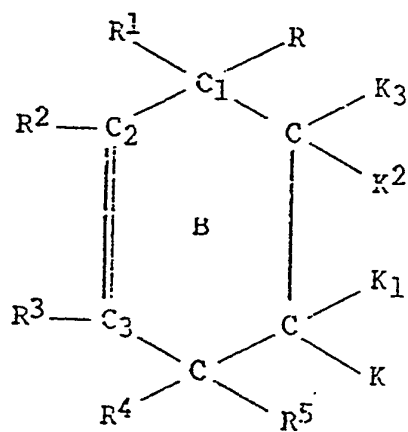
(IV)

20

25

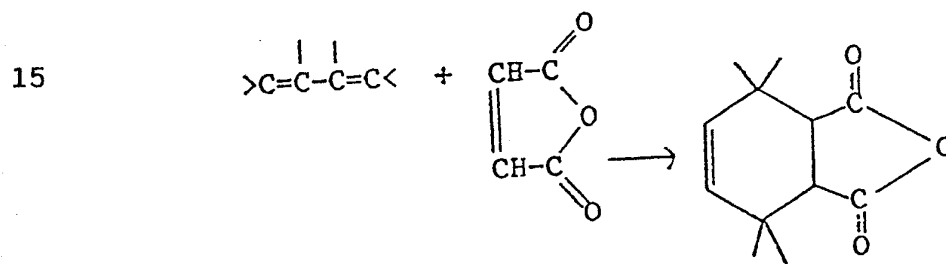
30

35



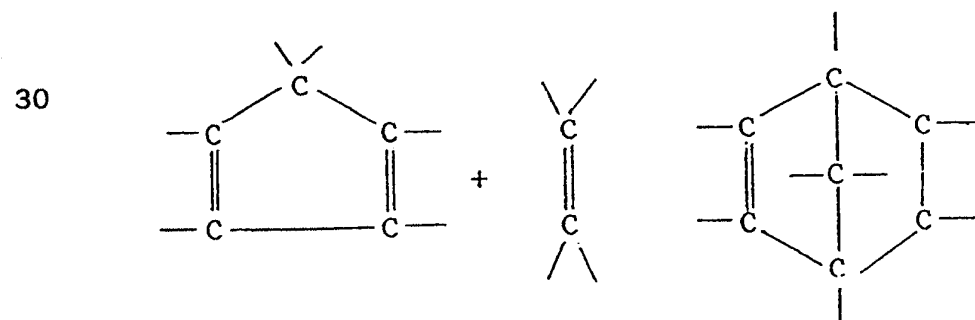
hvor R til R^5 og K til K_3 er som før defineret. Hvis den dienophile molekyl del, der træder ind i reaktionen, er acetylenisk og ikke ethylenisk, danner to af de K variable, en fra hvert carbonatom, en anden carbon-til-carbon-dobbeltbinding. I tilfælde af, at dienen og/eller dienophilen i sig selv er cyclisk, vil adduktet naturligvis blive bicyclisk, tricyclisk eller fusioneret som eksemplificeret i det følgende:

10 Reaktion 3:



20

25 Reaktion 4



Normalt involverer addukterne en reaktion mellem ækvimolære mængder af dien og dienophil. Hvis imidlertid den dienophile har mere end en ethylenisk binding, er det muligt, at en yderligere mængde dien kan reagere, hvis den er tilstede i reaktionsblandingen.

Addukterne og fremgangsmåder til fremstilling af disse vil blive illustreret yderligere i de følgende eksempler. Med mindre andet er angivet, er alle dele og procentangivelser på vægtbasis.

EKSEMPEL A

En blanding bestående af 400 dele toluen og 66,7 dele aluminiumchlorid tilføres til en 2 liter beholder forsynet med en omrører, et indgangsrør for nitrogen og en tilbagesvalingskondenser, der er kølet med fast carbondioxid. En anden blanding, der består af 640 dele (5 mol) butylacrylat og 240,8 dele toluen, tilføres til opslæmningen af AlCl_3 , mens man holder temperaturen i området 37-58 °C over en 0,25 timers periode. Derefter tilsættes 313 dele (5,8 mol) butadien til opslæmningen over en 2,75 timers periode, mens man holder temperaturen af reaktionsmassen ved 50-61 °C ved hjælp af ekstern afkøling. Reaktionsmassen gennemblæses med nitrogen i ca. 0,33 timer og overføres derpå til en 4 liter skilletragt, hvor den vaskes med en opløsning af 150 dele koncentreret saltsyre i 1100 dele vand. Derpå udsættes produktet for to yderligere vaske med vand under anvendelse af 1000 dele vand for hver vask. Det vaskede reaktionsprodukt bliver derpå destilleret for at fjerne ikke omsat butylacrylat og toluen. Remanensen fra det første destillationstrin udsættes for yderligere destillation under et tryk på 9-10 mm Hg, hvorpå man opsamler 785 dele af det ønskede produkt over temperaturområdet 105-115 °C.

EKSEMPEL B

5 Adduktet af isopren og acrylonitril fremstilles ved at blande 136 dele isopren, 106 dele acrylonitril og 0,5 dele hydroquinon (polymerisationsinhibitor) i en vippende autoklav og derefter opvarme i 16 timer ved en temperatur i intervallet 130-140 °C. Autoklaven udluftes og indholdet dekanteres, hvorved der fremkommer 240 dele af en lysegul væske. Denne væske stripkes ved en temperatur på 90 °C og et tryk på 10 mm Hg, hvorved det ønskede flydende produkt fremkommer som remanens.

EKSEMPEL C

15 Under anvendelse af metoden fra eksempel B omdannes 136 dele isopren, 172 dele methylacrylat og 0,9 dele hydroquinon til isopren-methylacrylat-addduktet.

EKSEMPEL D

20 Idet man følger metoden fra eksempel B, tilføjer man 104 dele fortættet butadien, 166 dele methylacrylat og 1 del hydroquinon til den vippende autoklav og opvarmer blandingen til 130-135 °C i 14 timer. Produktet bliver derpå dekanteret og stripet, hvorved der fremkommer 237 dele af adduktet.

EKSEMPEL E

30 Adduktet af isopren og methylnmethacrylat fremstilles ved at omsætte 745 dele isopren med 1095 dele methylnmethacrylat i nærværelse af 5,4 dele hydroquinon i den vippende autoklav, idet man følger metoden fra det foregående eksempel B. Der udvindes 1490 dele af adduktet.

EKSEMPEL F

5 Adduktet af butadien og dibutylmaleat (810 dele) fremstilles ved at omsætte 915 dele dibutylmaleat, 216 dele fortættet butadien og 3,4 dele hydroquinon i den vippende autoklav i henhold til den teknik, der er beskrevet i eksempel B.

EKSEMPEL G

10 En reaktionsblanding bestående af 378 dele butadien, 778 dele N-vinylpyrrolidon og 3,5 dele hydroquinon anbringes i en vippende autoklav, der forinden er afkølet til -35 °C. Autoklaven opvarmes derpå til en temperatur på 15 130-140 °C i ca. 15 timer. Efter udluftning, dekantering og stripning af reaktionsmassen opnår man 75 dele af det ønskede addukt.

EKSEMPEL H

20 Idet man følger teknikken fra eksempel B, bliver 270 dele fortættet butadien, 1060 dele isodecylacrylat og 4 dele hydroquinon omsat i den vippende autoklav ved en temperatur på 130-140 °C i ca. 11 timer. Efter dekantering og 25 stripning udvindes 1136 dele af adduktet.

EKSEMPEL I

30 Idet man følger den samme generelle metode som i eksempel A, omsættes 132 dele (2 mol) cyclopentadien, 256 dele (2 mol) butylacrylat og 12,8 dele aluminiumchlorid til fremstilling af det ønskede addukt. Butylacrylatet og aluminiumchloridet bliver først anbragt i en beholder med volumen 2 liter, der er forsynet med omrører og tilbagesvaler. Mens man opvarmer reaktionsmassen til en temperatur 35 indenfor intervallet 59-52 °C, sætter man cyclopentadienen til beholderen over en periode på 0,5 timer. Derefter

ter opvarmes reaktionsmassen i ca. 7,5 timer til en temperatur på 95-100 °C. Produktet vaskes med en opløsning indeholdende 400 dele vand og 100 dele koncentreret saltsyre, og den vandige fase borthældes. Derpå føres 1500 dele benzen til reaktionsmassen, og benzenopløsningen vaskes med 300 dele vand, hvorefter den vandige fase fjernes. Benzenen fjernes ved destillation, og remanensen stripes ved 0,2 mm Hg for at fjerne adduktet som destillat.

EKSEMPEL J

Idet man følger teknikken fra eksempel B, fremstiller man adduktet af butadien og allylchlorid under anvendelse af 2 mol af hver reaktant.

EKSEMPEL K

139 dele (1 mol) af adduktet af butadien og methylacrylat transesterificeres med 158 dele (1 mol) decylalkohol. Reaktanterne tilføres til en reaktionsbeholder, og der tilsættes 3 dele natriummethoxid. Derefter opvarmes reaktionsblandingen til en temperatur på 190-200 °C i en periode på 7 timer. Reaktionsmassen vaskes med en 10% natriumhydroxidopløsning, og derpå tilsættes 250 dele naphtha. Naphthaopløsningen vaskes med vand. Ved afslutningen af vasken tilsættes 150 dele toluen, og reaktionsmassen stripes ved 150 °C under et tryk på 28 mm Hg. Der udvindes et mørkebrunt, flydende produkt (225 dele). Dette produkt fraktioneres under reduceret tryk, hvilket resulterer i udvinding af 178 dele af det produkt, der koger i intervallet fra 130 til 133 °C under et tryk på 0,45 til 0,6 mm Hg.

EKSEMPEL L

Man gentager den almene metode fra eksempel A med undta-

gelse af, at man inkorporerer 270 dele (5 mol) butadien i reaktionsblandingen.

5 De svovlholdige forbindelser til anvendelse i forbindelse med opfindelsen fremstilles let ved at opvarme en blanding af svovl som sulfuriseringsmiddel og mindst et af Diels-Alder-addukterne af de her diskuterede typer ved en temperatur indenfor intervallet fra ca. 110 °C til netop under dekompositionstemperaturen af Diels-Alder-addukterne. 10 Temperaturer mellem ca. 110 °C og ca. 200 °C vil normalt blive anvendt. Denne reaktion resulterer i en blanding af produkter, hvoraf nogle er blevet identificeret. I forbindelserne med kendt struktur reagerer svovlet med de substituerede umættede cycloalifatiske reaktanter ved 15 en dobbeltbinding i kernen af den umættede reaktant.

Det molære forhold mellem svovl og Diels-Alder-adduktet anvendt til fremstilling af den svovlholdige blanding ligger under ca. 1:1.

20 Sulfuriseringsreaktionen kan gennemføres i nærværelse af passende inerte organiske opløsningsmidler, såsom mineralolier, alkaner med 7-18 carbonatomer osv., skønt opløsningsmidler generelt ikke er nødvendige. Efter afslutning af reaktionen kan reaktionsmassen filtreres og/eller 25 udsættes for andre konventionelle rensningsteknikker. Det er ikke nødvendigt at separere de forskellige svovlholdige produkter, idet de kan anvendes i form af en reaktionsblanding, der omfatter forbindelser med både kendt 30 og ukendt struktur.

Da hydrogensulfid er en uønsket forurenende bestanddel, er det fordelagtigt at anvende standardmetoder til at understøtte fjernelsen af H_2S fra produkterne. Blæsning med 35 vanddamp, alkoholer, luft eller nitrogengas understøtter fjernelsen af H_2S , ligesom det er tilfældet med opvarmning under reduceret tryk med eller uden blæsning.

Det er undertiden fordelagtigt at inkorporere materialer, der er anvendelige som sulfureringskatalysatorer i reaktionsblandingen. Disse materialer kan være sure, basiske eller neutrale. Anvendelige neutrale og sure materialer omfatter acidificerede lerarter, såsom "Super Filtrol", p-toluensulfonsyre, dialkylphosphordithiosyrer, phosphorsulfider, såsom phosphorpentasulfid, og phosphitter, såsom triarylphosphitter (f.eks. triphenylphosphit).

De basiske materialer kan være uorganiske oxider og salte, såsom natriumhydroxid, calciumoxid og natriumsulfid. De mest ønskværdige basiske katalysatorer er dog nitrogenbaser, herunder ammoniak og aminer. Aminerne omfatter primære, sekundære og tertiære hydrocarbylaminer, hvori hydrocarbylradikalerne er alkyl, aryl, aralkyl, alkaryl eller lignende og indeholder ca. 1-20 carbonatomer. Passende aminer omfatter anilin, benzylamin, dibenzylamin, dodecylamin, naphthylamin, talgaminer, N-ethylpropylamin, N-phenylbenzylamin, N,N-diethylbutylamin, m-toluidin og 2,3-xylidin. Også heterocycliske aminer som pyrrolidin, N-methylpyrrolidin, piperidin, pyridin og quinolin er anvendelige.

De foretrukne basiske katalysatorer omfatter ammoniak og primære, sekundære eller tertiære alkylaminer med ca. 1-8 carbonatomer i alkylradikalerne. Repræsentative aminer af denne type er methylamin, dimethylamin, trimethylamin, ethylamin, diethylamin, triethylamin, di-n-butylamin, tri-n-butylamin, tri-sek.-hexylamin og tri-n-octylamin. Blandinger af disse aminer kan anvendes, ligesom blandinger af ammoniak og aminer kan anvendes.

Når man anvender en katalysator, er mængden deraf generelt ca. 0,05-2,0 % af vægten af adduktet.

De følgende eksempler illustrerer fremstillingen af de

svovlholdige forbindelser, der er anvendelige ved den foreliggende opfindelse.

EKSEMPEL I

5

Til 255 dele (1,65 mol) af isoprenmethacrylat-adduktet fra eksempel C, opvarmet til en temperatur på 110-120 °C, sættes 53 dele (1,65 mol) svovlblomme over en 45 minutters periode. Opvarmningen fortsættes i 4,5 timer ved en
10 temperatur i området 130-160 °C. Efter afkøling til stuetemperatur bliver reaktionsblandingen filtreret gennem en sintret glastragt af medium-typen. Filtratet består af 301 dele af de ønskede svovlholdige produkter.

15

EKSEMPEL II

En reaktionsblanding omfattende 1175 dele (6 mol) af Diels-Alder-adduktet af butylacrylat og isopren og 192 dele (6 mol) svovlblomme opvarmes i 0,5 time til 108-
20 110 °C og derpå til 155-165 °C i 6 timer, mens man bobler nitrogengas gennem reaktionsblandingen med en hastighed på 0,7-14,2 liter pr. time. Ved slutningen af opvarmningsperioden lader man reaktionsblandingen afkøle, og der filtreres ved stuetemperatur. Derpå lader man produktet
25 henstå i 24 timer, og der refiltreres. Filtratet er det ønskede produkt.

EKSEMPEL III

30

Svovl (4,5 mol) og adduktet af isopren-methylmethacrylat (4,5 mol) blandes ved stuetemperatur og opvarmes i 1 time til 110 °C, mens man blæser nitrogen gennem reaktionsmassen med en hastighed på 7,1-14,2 liter pr. time. Derpå hæves temperaturen i reaktionsblandingen til en værdi på
35 150-155 °C i 6 timer, mens man bibeholder nitrogenblæsningen. Efter opvarmning lader man reaktionsmassen henstå i adskillige timer, mens man afkøler til stuetemperatur,

hvorpå man filtrerer. Filtratet består af 842 dele af det ønskede svovlholdige produkt.

EKSEMPEL IV

5 En blanding af 1703 dele (9,4 mol) af et butylacrylat-butadien-addukt fremstillet som i eksempel L, 280 dele (8,8 mol) svovl og 17 dele triphenylphosphit fremstilles i en reaktionsbeholder, og der opvarmes gradvist over 2 timer
10 til en temperatur på ca. 185 °C, mens man omrører og gennemblæser med nitrogen. Reaktionen er exotherm i nærheden af 160-170 °C, og blandingen holdes på ca. 185 °C i 3 timer. Blandingen afkøles til 90 °C over en periode på 2 timer og filtreres under anvendelse af et filterhjelpe-
15 middel. Filtratet er det ønskede produkt, der indeholder 14,0% svovl.

EKSEMPEL V

20 Metoden fra eksempel IV gentages med undtagelse af, at man udelukker triphenylphosphit fra reaktionsblandingen.

EKSEMPEL VI

25 Man gentager metoden fra eksempel IV med undtagelse af, at triphenylphosphit erstattes med 2,0 dele triamylamin som sulfuriseringskatalysator.

EKSEMPEL VII

30 En blanding af 547 dele af et butylacrylat-butadien-addukt fremstillet som i eksempel L og 5,5 dele triphenylphosphit fremstilles i en reaktionsbeholder og opvarmes under omrøring til en temperatur på ca. 50 °C, hvorpå der
35 tilsættes 94 dele svovl over en periode på 30 minutter. Blandingen opvarmes til 150 °C i 3 timer, mens man gennemblæser med nitrogen. Blandingen bliver derpå opvarmet

til ca. 185 °C i ca. 1 time. Reaktionen er exotherm, og temperaturen holdes på ca. 185 °C ved at anvende en køle-
kappe med koldt vand i en periode på ca. 5 timer. På det-
te tidspunkt afkøles indholdet af reaktionsbeholderen
5 til 85 °C, og der tilsættes 33 dele mineralolie. Blandin-
gen filtreres ved denne temperatur, og filtratet er det
ønskede produkt, hvori forholdet mellem svovl og addukt
er 0,98/1.

10 EKSEMPEL VIII

Man udfører den generelle metode fra eksempel VII med
undtagelse af, at triphenylphosphit ikke inkorporeres i
reaktionsblandingen.

15

EKSEMPEL IX

En blanding af 910 dele (5 mol) af et butylacrylat-buta-
dien-addukt fremstillet som i eksempel L, 128 dele (4
20 mol) svovl og 9 dele triphenylphosphit fremstilles og op-
varmes under omrøring, mens man gennemblæser med nitro-
gen, til en temperatur på 142 °C over en periode på ca. 1
time. Opvarmningen fortsættes for at hæve temperaturen
til 185-186 °C over ca. 2 timer, og blandingen holdes på
25 185-187 °C i 3,2 timer. Efter at reaktionsblandingen har
fået lov at afkøle til 96 °C, filtreres blandingen med et
filterhjælpemiddel, og filtratet er det ønskede produkt,
der indeholder 12,0% svovl.

30 Det har vist sig, at hvis de svovlholdige produkter iføl-
ge opfindelsen behandles med en vandig opløsning af na-
triumsulfid, der indeholder fra ca. 5% til ca. 75% Na₂S
på vægtbasis, kan det behandlede produkt udvise en mindre
tendens til at mørkfarve frisk poleret metallisk kobber.

35

Behandlingen involverer en sammenblanding af det sulfuri-
serede reaktionsprodukt og natriumsulfidopløsningen i et

tidsrum, der er tilstrækkeligt til, at eventuelt foreliggende ikke-omsat svovl kan elimineres ved rensning, sædvanligvis et tidsrum på mellem nogle få minutter og adskillige timer, i afhængighed af mængden af ikke-omsat svovl og mængden og koncentrationen af natriumsulfidopløsningen. Temperaturen er ikke kritisk, men vil normalt ligge i intervallet fra ca. 20 °C til ca. 100 °C. Efter behandlingen bliver den resulterende vandige fase separeret fra den organiske fase ved hjælp af konventionel teknik, dvs. ved dekantering eller lignende. Andre alkalimetalsulfider, M_2S_x , hvor M er et alkalimetal og x er 1, 2 eller 3, kan anvendes til at eliminere ikke-omsat svovl ved rensning, men dialkalimetalsulfider, hvor x er større end 1, er ikke nær så effektive. Man foretrækker natriumsulfidopløsninger ud fra et økonomisk synspunkt eller et effektivitetssynspunkt. Denne metode er beskrevet mere detaljeret i US patentskrift nr. 3 498 915.

Det er også iagttaget, at en behandling af reaktionsprodukterne med faste, uopløselige, sure materialer, såsom acidificerede lerarter eller acidificerede harpikser, og påfølgende filtrering af den sulfuriserede reaktionsmasse forbedrer produktet, hvad angår dets farve og opløselighedsegenskaber. En sådan behandling omfatter grundig blanding af reaktionsblandingen med mellem ca. 0,1 og ca. 10 vægt-% af det faste sure materiale ved en temperatur på ca. 25-150 °C og en påfølgende filtrering af produktet.

Som før anført foreligger der ikke noget behov for at separere de svovlholdige produkter, der er fremstillet ved de ovenfor beskrevne reaktioner. Reaktionsproduktet er en blanding, der omfatter de forbindelser, hvis strukturer er blevet konstateret, men som også omfatter forbindelser, hvis strukturer er ukendte. Da det i økonomisk henseende er uigennemførligt at separere komponenterne i reaktionsblandingen, anvendes de i kombination som en blan-

ding af svovlholdige forbindelser.

- For at fjerne de sidste spor af urenheder fra reaktionsblandingen, især når det anvendte addukt er fremstillet under anvendelse af en Lewis-syre-katalysator (f.eks. AlCl_3), er det undertiden ønskeligt at tilføje et organisk inert opløsningsmiddel til det flydende reaktionsprodukt og efter grundig blanding at refiltrere materialet. Derpå afdestilleres opløsningsmidlet fra produktet.
- Egnede opløsningsmidler omfatter forbindelser af den før angivne type, såsom benzen, toluen, de højere alkaner og lignende. En særligt anvendelig klasse af opløsningsmidler er flygtige væsker, der anvendes i tekstilindustrien.
- Hertil kommer, at man med fordel kan anvende andre konventionelle rensningsteknikker til rensning af sulfuriserede produkter, der er anvendt i forbindelse med opfindelsen. F.eks. kan man tilføje kommercielle filterhjelpe midler til materialerne før filtrering for at forøge filtreringens effektivitet. Filtrering gennem diatoméjord er særligt anvendelig, når den påtænkte anvendelse kræver fjernelse af i det væsentlige alle faste materialer. Imidlertid er sådanne midler kendte af sagkyndige og kræver ikke nogen indgående diskussion på dette sted.
- De relative mængder af metalsaltene af dithiocarbaminsyre (komponent (A)) og det sulfuriserede Diels-Alder-addukt (komponent (B)) kan variere over et bredt område i afhængighed af den tilstræbte anvendelse af blandingen. Vægtforholdet mellem metalsalt (A) og sulfuriseret addukt (B) ligger indenfor intervallet mellem ca. 1:10 og ca. 50:1. De nøjagtige mængder af de to komponenter, der skal inkorporeres i sammensætningen ifølge opfindelsen, kan let bestemmes af en sagkyndig.
- Blandingen af komponenterne (A) og (B) kan sættes direkte til et smøremiddel til opnåelse af smøreoliesammensætning-

gen ifølge opfindelsen. Fortrinsvis fortyndes de dog først med et i det væsentlige inert, normalt flydende organisk fortyndingsmiddel, såsom mineralolie, naphtha, benzen, toluen eller xylen, til dannelse af et additivkoncentrat. Disse koncentrateter indeholder sædvanligvis 5 fra ca. 20 til ca. 90 vægt-% af blandingen af komponenterne (A) og (B) og kan desuden indeholde et eller flere additiver, der er kendt på området og beskrevet i det følgende. Den resterende del af koncentratet er det i det 10 væsentlige indifferente, normalt flydende fortyndingsmiddel.

Smøreoliesammensætningen ifølge opfindelsen omfatter en overvejende mængde af en olie med smørende viskositet, 15 herunder naturlige og syntetiske smøreolier og blandinger deraf.

Naturlige olier omfatter animalske olier og vegetabiliske olier (f.eks. ricinusolie og spækolie) samt mineralske 20 smøreolier, såsom flydende jordoliefraktioner og opløsningsmiddelbehandlede eller syrebehandlede mineralske smøreolier af den paraffiniske, naphtheniske eller blandede paraffinisk-naphtheniske type. Olier med smørende viskositet afledt af kul eller skifer er også anvendelige. Syntetisksmørende olier omfatter carbonhydridolier og halogensubstituerede carbonhydridolier, såsom polymeriserede og interpolymeriserede olefiner (f.eks. polybutylen, polypropylen, propylen-isobutylen-copolymere, chlorerede polybutylen osv); poly(1-hexener), poly(1-octener), poly(1-decener) osv. og blandinger deraf; alkybenzener (f.eks. dodecylbenzener, tetradecylbenzener, 30 dinonylbenzener, di-(2-ethylhexyl)-benzener osv); polyphenyler (f.eks. biphenyler, terphenyler, alkylerede polyphenyler osv); alkylerede diphenylethere og alkylerede 35 diphenylsulfider og derivaterne, de analoge og de homologe deraf.

Alkylenoxid-polymere og -interpolymere og derivater deraf, hvor de terminale hydroxylgrupper er blevet modificeret ved esterificering, etherificering eller lignende, udgør en anden klasse af kendte syntetiske smøreolier, som kan anvendes. Disse er eksemplificeret ved de olier, der er fremstillet ved polymerisation af ethylenoxid eller propylenoxid, alkyl- og arylethere af disse polyoxyalkylen-polymere (f.eks. methylpolyisopropylen-glycol-ether med en gennemsnitlig molekylvægt på ca. 1000, diphenyletheren af polyethylenglycol med en molekylvægt på ca. 500-1000 eller diethyletheren af polypropylenglycol med en molekylvægt på ca. 1000-1500) eller mono- og polycarboxylsyreestere deraf, f.eks. eddikesyreestere, blandede C₃-C₈ fedtsyreestere eller C₁₃-oxosyrediesteren af tetraethylenglycol.

En anden egnet klasse af syntetiske smøreolier, der kan anvendes, omfatter esterene af dicarboxylsyrer (f.eks. phthalsyre, ravsyre, alkylravsyrer, alkenylravsyrer, maleinsyre, azelainsyre, suberinsyre, sebacinsyre, fumarsyre, adipinsyre, linolsyre-dimer, malonsyre, alkylmalonsyrer og alkenylmalonsyrer) med mange forskellige alkoholer (f.eks. butylalkohol, hexylalkohol, dodecylalkohol, 2-ethylhexylalkohol, ethylenglycol, diethylenglycol-mono-ether eller propylenglycol). Specifikke eksempler på disse estere omfatter dibutyladipat, di(2-ethylhexyl)-sebacat, di-n-hexyl-fumarat, dioctylsebacat, diisooctylazelat, diisodecylazelat, dioctylphthalat, didecylphthalat, dieicosylsebacat, 2-ethylhexyl-diesteren af linolsyredimer, den komplekse ester dannet ved at omsætte 1 mol sebacinsyre med 2 mol tetraethylenglycol og 2 mol 2-ethylhexansyre og lignende.

Estere, der er anvendelige som syntetiske olier omfatter også de forbindelser, der er fremstillet ud fra C₅-C₁₂ monocarboxylsyrer og polyoler og polyol-ethere, såsom neopentylglycol, trimethylolpropan, pentaerythritol, di-

pentaerythritol, tripentaerythritol og lignende.

5 Silicium-baserede olier, såsom polyalkyl-, polyaryl-, polyalkoxy- eller polyaryloxy-siloxan-olierne og silicat-olierne, udgør en anden anvendelig klasse af syntetiske smøremidler (f.eks. tetraethylsilicat, tetraisopropylsilicat, tetra-(2-ethylhexyl)silicat, tetra-(4-methylhexyl)silicat, tetra-(p-tert.-butyl-phenyl)silicat, hexyl-(4-methyl-2-pentoxy)disiloxan, poly(methyl)siloxaner, poly(methylphenyl)siloxaner og lignende). Andre syntetiske smøreolier omfatter flydende estere af phosphorholdige syrer (f.eks. tricresylphosphat, trioctylphosphat og diethylestere af decanphosphonsyrer), polymere tetrahydrofuraner og lignende.

15 Uraffinerede, raffinerede og reraffinerede olier, enten naturlige eller syntetiske (samt blandinger af to eller flere af enhver af disse) af den type, der er beskrevet i det foregående, kan anvendes i smøreoliesammensætningen ifølge opfindelsen. Uraffinerede olier er olier, der er fremkommet direkte ud fra en naturlig eller syntetisk kilde uden yderligere rensningsbehandling. F.eks. vil en skiferolie, der er fremkommet direkte fra retortdrift, en jordoliefraktion, der er fremkommet direkte ved primær destillation, eller en esterolie, der er fremkommet direkte ud fra en esterifikationsproces og anvendt uden yderligere behandling, være en uraffineret olie. Raffinerede olier er af lignende art som de uraffinerede olier med undtagelse af, at de er blevet behandlet yderligere i et eller flere rensningstrin for at forbedre en eller flere egenskaber. Mange sådanne rensningsteknikker er velkendte for sagkyndige, såsom opløsningsmiddel-ekstraktion, sekundær destillation, sur eller basisk ekstraktion, filtrering og perkolering. Reraffinerede olier er fremkommet ved processer af lignende art som de processer, der anvendes til opnåelse af raffinerede olier, bragt i anvendelse overfor raffinerede olier, der allere-

de har været anvendt i drift. Sådanne reraffinerede olier er også kendt som regenererede eller genvundne olier og bliver ofte yderligere behandlet under anvendelse af teknikker, der er rettet på fjernelse af brugte additiver og olienedbrydningsprodukter.

Blandingen af komponenterne (A) og (B) vil normalt blive anvendt i smøreoliesammensætningen ifølge opfindelsen i en mængde, der er tilstrækkelig til at tilvejebringe den ønskede forbedring af egenskaberne, såsom forbedret oxidations- og korrosionsinhibering og forbedrede antislid-egenskaber og/eller egenskaber hvad angår ekstreme tryk. Mere generelt vil denne mængde ligge mellem ca. 0,001 og ca. 20 vægt-% af den bestemte olie, hvori blandingen udnyttes. Den optimale mængde, som skal anvendes i et givet smøremiddel, vil naturligvis afhænge af indholdene af de andre bestanddele i den særlige smøremiddelblanding, de driftsbetingelser, som skal anvendes, og de særlige additiver, som anvendes. I smøreoliesammensætninger, der anvendes under ekstremt ugunstige betingelser, såsom sammensætninger til brug i marine dieselmotorer, kan blandingen af komponenterne (A) og (B) foreligge i smøremidlet i mængder på op til ca. 30 vægt-% eller derover, beregnet i forhold til den totale vægt af smøreoliesammensætningen.

Smøreoliesammensætningen ifølge opfindelsen omfatter en olie med smørende viskositet og komponenter (A) og (B) som beskrevet i det foregående. Ifølge opfindelsen kan der også anvendes andre additiver i smøreoliesammensætningen. Sådanne additiver er valgt blandt additiver, der normalt anvendes i smøreolier, såsom detergenter, dispergeringsmidler, oxidationsinhiberende midler, hældepunktsdepressionsmidler, midler til brug under ekstreme tryk, antislidmidler, farvestabiliserende midler og skumdæpningsmidler.

Som hjælpestoffer tjenende midler til brug under ekstreme tryk og korrosions- og oxidationsinhiberende midler, der kan inkorporeres i smøreoliesammensætningen ifølge opfindelsen, er eksemplificeret ved chlorerede alifatiske carbonhydrider, såsom chloreret voks; organiske sulfider og polysulfider, såsom benzyldisulfid, bis(chlorbenzyl)disulfid, dibutyltetrasulfid, sulfuriseret methylester af oliesyre, sulfuriseret alkylphenol, sulfuriseret dipenten og sulfuriseret terpen. Gruppe II metal-phosphordithioater kan også inkorporeres i visse smøremidler. Eksempler på anvendelige metalphosphordithioater omfatter zinkdicyclohexylphosphordithioat, zinkdioctylphosphordithioat, barium-di(heptylphenyl)phosphordithioat, cadmiumdinonylphosphordithioat og zinksaltet af en phosphordithiosyre fremstillet ved reaktion mellem phosphorpentasulfid og en ækvimolær blanding af isopropylalkohol og n-hexylalkohol. Når det ønskes at formulere smøreolier, der udviser et lavt phosphorindhold, bør sådanne phosphordithioater så vidt muligt undgås.

Mange af de før angivne, som hjælpestoffer tjenende midler til brug under ekstreme tryk og inhibitorer mod korrosion og oxidation tjener også som antislidmidler. Zinkdialkylphosphordithioater er velkendte eksempler herpå.

Hældepunktsdepressionsmidler er en særlig anvendelig type af additiver, der ofte inkorporeres i den omhandlede smøreoliesammensætning. Anvendelsen af sådanne hældepunktsdepressionsmidler i oliebaseblandinger for at forbedre egenskaberne ved lave temperaturer er kendt på området. Der kan f.eks. henvises til side 8 i "Lubricant Additives" af C.V. Smalheer og R. Kennedy Smith (Lezius-Hiles Co. publishers, Cleveland, Ohio, 1967).

Eksempler på anvendelige hældepunktsdepressionsmidler er polymethacrylater; polyacrylater; polyacrylamider; kondensationsprodukter af halogenparaffinvoksarter og aroma-

tiske forbindelser; vinylcarboxylat-polymere og terpoly-
 mere af dialkylfumarater, vinylestere af fedtsyrer og al-
 kylvinylethere. Hældepunktsdepressionsmidler, der er an-
 vendelige til opfindelsens formål, teknikker til frem-
 stilling deraf og anvendelser deraf er beskrevet i US pa-
 5 tentskrifterne nr. 2 387 501; 2 015 748; 2 655 479;
 1 815 022; 2 191 498; 2 666 746; 2 721 877; 2 721 878 og
 3 250 715.

10 Man anvender skumdæpningsmidler til at reducere eller
 forhindre dannelsen af stabilt skum. Typiske skumdæpn-
 ningsmidler omfatter siliconer eller organiske polymere.
 Andre skumdæpningsmidler er beskrevet i "Foam Control
 Agents" af Henty T. Kerner (Noyes Data Corporation,
 15 1976), side 125-162.

Det følgende er illustrative eksempler på blandinger, der
 kan anvendes ifølge opfindelsen (herunder additivkoncen-
 trater og smøremidler). Alle dele og procentangivelser er
 20 på vægtbasis af den totale sammensætning, med mindre an-
 det er angivet.

Vægtdele

25 Eksempel 1

Magnesiumdibutyldithiocarbamat	5
Produkt fra eksempel I	5

30 Eksempel 2

Zinkdibutyldithiocarbamat	10
Produkt fra eksempel IV	15

35 Eksempel 3

Zinkdiamyldithiocarbamat	10
--------------------------	----

	Produkt fra eksempel V	10
	<u>Eksempel 4</u>	
5	Zinkdiamyldithiocarbamat	10
	Produkt fra eksempel V	1
	<u>Eksempel 5</u>	
10	Zinkdiamyldithiocarbamat	10
	Produkt fra eksempel VII	10
15	<u>Eksempel 6</u>	
	Zink-di(2-ethylhexyl)dithiocarbamat	10
	Produkt fra eksempel IX	10
20	<u>Eksempel 7</u>	
	Mineralolie	50
	Produkt fra eksempel 1	50
25	<u>Eksempel 8</u>	
	Mineralolie	94
	Zinkdinonyldithiocarbamat	3
30	Produkt fra eksempel IV	3
35		

Eksempel 9

	Mineralolie	93,6
5	Zinkdiamyldithiocarbamat	3,90
	Produkt fra eksempel V	2,0
	Reaktionsprodukt af alkylenpolyamin og polybutenyl-(molekylvægt ca. 1700)- ravsyreanhydrid	1,4
10	Silicium-skumdæmningsmiddel	0,01

Eksempel 10

	Mineralolie	90,4
15	Zinkdiamyldithiocarbamat	2,0
	Produkt fra eksempel IV	2,0
	Reaktionsprodukt af ethylenpolyamin og polyisobutenyl-(molekylvægt ca. 1000)- ravsyreanhydrid	4,1
20	Basisk magnesium-jordoliesulfonat	1,5
	Silicium-skumdæmningsmiddel	0,007

Eksempel 11

25	Mineralolie	89,7
	Zinkdiamyldithiocarbamat	2,0
	Produkt fra eksempel IV	2,0
	Reaktionsprodukt af ethylenpolyamin og polyisobutenyl-(molekylvægt ca. 1000)- ravsyreanhydrid	4,1
30	Basisk magnesium-jordoliesulfonat	1,5
	Alkyleret arylamin	0,7
	Silicium-skumdæmningsmiddel	0,007
35	Smøreoliesammensætninger ifølge opfindelsen som illustre- ret i det foregående udviser forbedrede korrosionsinhibe- rende egenskaber, forbedrede antislidegenskaber og for-	

bedrede egenskaber under ekstreme tryk. Efter smøreolie-
sammensætningen ifølge opfindelsen indeholder et sulfuri-
seret Diels-Alder-addukt med et molært forhold mellem
svovl og addukt på under 1:1, fremkommer der en god for-
5 ligelighed med nitrilpakninger.

10

15

20

25

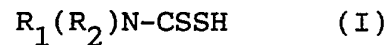
30

35

P a t e n t k r a v :

1. Smøreliesammensætning indeholdende en større mængde
 5 af en olie med smørende viskositet og en mindre mængde af
 en olieopløselig bestanddel, k e n d e t e g n e t ved,
 at denne bestanddel omfatter:

(A) mindst et metalsalt af mindst en dithiocarbaminsyre
 10 med formlen



15 hvori R_1 og R_2 hver for sig er hydrocarbylgrupper el-
 ler sammen danner polymethylen- eller alkyl-substi-
 tuerede polymethylengrupper, hvori det totale antal
 carbonatomer i R_1 og R_2 er tilstrækkeligt til at gøre
 metalsaltet olieopløseligt, og

20 (B) mindst ét olieopløseligt sulfuriseret Diels-Alder-
 addukt af mindst én dienophil med mindst én alifatisk
 konjugeret dien, hvilket sulfuriserede addukt er pro-
 duktet af en reaktion mellem svovl og Diels-Alder-ad-
 duktet i et molforhold på under 1:1;

25 idet vægtforholdet mellem (A) og (B) ligger mellem 1:10
 og 50:1, og idet smøreliesammensætningen indeholder un-
 der 0,1 vægt-% phosphor.

30 2. Smøreliesammensætning ifølge krav 1, k e n d e -
 t e g n e t ved, at R_1 og R_2 hver for sig er alkyl-, cyc-
 loalkyl-, aryl-, alkaryl- eller aralkylgrupper.

35 3. Smøreliesammensætning ifølge krav 2, k e n d e -
 t e g n e t ved, at R_1 og R_2 er alkylgrupper indeholdende
 mindst 2 carbonatomer.

4. Smøreoliesammensætning ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at metalsaltet (A) er et salt af et polyvalent metal.

5 5. Smøreoliesammensætning ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at dienophilen er valgt blandt α, β -ethylenisk umættede alifatiske carboxylsyrees-
tere, carboxylsyreamider, halogenider, nitriler, aldehy-
der, ketoner eller blandinger deraf.

10

6. Smøreoliesammensætning ifølge krav 5, k e n d e-
t e g n e t ved, at dienophilen indeholder mindst én, men
ikke mere end to $-C(O)OR_0$ grupper, hvori R_0 er resten af
en mættet alifatisk alkohol med op til 40 carbonatomer.

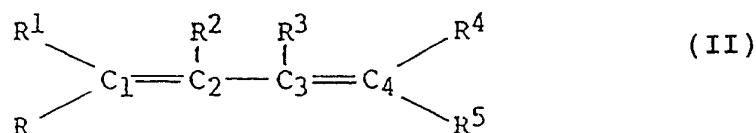
15

7. Smøreoliesammensætning ifølge ethvert af de foregående
krav, k e n d e t e g n e t ved, at dienophilen er en es-
ter af acrylsyre eller methacrylsyre.

20

8. Smøreoliesammensætning ifølge ethvert af de foregående
krav, k e n d e t e g n e t ved, at den alifatiske konju-
gerede dien svarer til formlen

25



30

hvori R, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 og R^5 hver for sig er valgt
blandt hydrogen, alkyl, halogen, alkoxy, alkenyl, alke-
nyloxy, carboxy, cyano, amino, alkylamino, dialkylamino,
phenyl og phenyl substitueret med 1-3 substituenten sva-
rende til $R-R^5$, eller hvori R, R^2 , R^3 og R^5 har de oven-
for anførte betydninger, medens R^1 og R^4 er alkylengrup-

35

per knyttet sammen til dannelse af en cyclisk dien.

9. Smøreliesammensætning ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at R^2 og R^3 er hydrogen, og at R , R^1 , R^4 og R^5 hver især er hydrogen, halogen eller lavere alkyl.

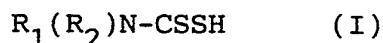
10. Smøreliesammensætning ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at dienen er piperen, isopren, methyloisopren, chloropren, 1,3-butadien eller en blanding heraf.

11. Smøreliesammensætning ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at der er phosphor til stede i form af et phosphordithioat.

12. Smøreliesammensætning ifølge ethvert af kravene 1-10, k e n d e t e g n e t ved, at den i det væsentlige ikke indeholder phosphor.

13. Fremgangsmåde til fremstilling af en smøreliesammensætning ifølge ethvert af kravene 1-12, k e n d e t e g n e t ved, at man kombinerer en større mængde af en olie med smørende viskositet med en mindre mængde af en olieopløselig bestanddel omfattende

(A) mindst et metalsalt af mindst en dithiocarbaminsyre med formlen



hvor R_1 og R_2 hver for sig er hydrocarbylgrupper eller sammen danner polymethylen- eller allyl-substituerede polymethylengrupper, hvori det totale antal carbonatomer i R_1 og R_2 er tilstrækkeligt til at gøre metalsaltet olieopløseligt, og

(B) mindst ét olieopløseligt sulfuriseret Diels-Alder-addukt af mindst én dienophil med mindst én alifatisk konjugeret dien, hvilket sulfuriserede addukt er produktet af en reaktion mellem svovl og Diels-Alder-adduktet i et molforhold på under 1:1;

5

idet vægtforholdet mellem (A) og (B) ligger mellem 1:10 og 50:1, og idet smøreoliesammensætningen indeholder under 0,1 vægt-% phosphor.

10

15

20

25

30

35