



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **NR. 155003**

(51) Int. Cl.⁴ C 07 C 43/10, 41/16,
C 10 M 129/16

(83)

(21) Patentsøknad nr. **803076**

(22) Inngivelsesdag 14.10.80

(24) Løpedag 14.10.80

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **ELF FRANCE,**
137 Rue de l'Universite,
F-75007 Paris,
Frankrike.

(86) Internasjonal søknad nr -

(86) Internasjonal inngivelsesdag -

(85) Videreforingsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 21.04.81

(44) Utlegningsdag 20.10.86

(72) Oppfinner **PAUL MALDONADO,**
St Symphorien D'Ozon,
ROBERT NOUGUIER, Plan De Cuques,
JEAN-CLAUDE FAYARD, Lyon,
ROBERT LEGER, Grigny,
Frankrike.

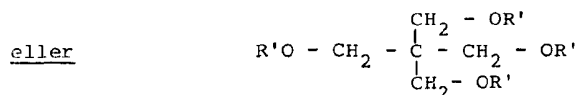
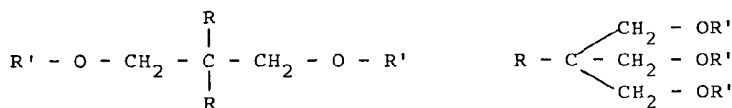
(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor
Dr.ing. K. O. Berg, Oslo.

(30) Prioritet beggært 15.10.79, Frankrike,
nr. 7925559.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMGANGSMÅTE VED FREMSTILLING
AV ETERE AV POLYOLER.**

(57) Sammendrag

Alkyletere av polyoler med de generelle formler



hvor R og R' er alkylrester med 1-22 karbonatomer.

Produktene kan anvendes som syntetiske smøremidler, som syntetiske basisprodukter for halvsyntetiske smøremidler og som tilsetninger for smøremidler og brennbare væsker.

Fremstillingen av produktene er beskrevet.

(56) Anførte publikasjoner BRD (DE) off.skrift nr. 2633710,
USA (US) patent nr. 2973388.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte ved fremstilling av etere av polyoler slik som angitt i krav 1's ingress.

- 5 I stadig tiltagende mengder er det ønskelig med smøreoljer som har god flyteevne ved lave temperaturer og har en tilstrekkelig viskositet ved høye temperaturer samtidig med lavest mulig flyktighet.
- 10 Innenfor feltet smøring av termiske motorer anvender man "multigrad" oljer som er basert på mineralsmøreoljer, hvor viskositeten som funksjon av temperaturen påvirkes ved tilsetning av polymerer eller hjelpemidler som påvirker viskositeten sådann at de får de nødvendige karakteristika
- 15 for å tjene som en olje som virker tilfredsstillende både sommer og vinter med klasse "SAE" multigradsolje.

Av forskjellige grunner har utvalget av multigradsoljer med lav viskositet på basis av mineraloljer ikke vært tilfredsstillende.

20

Nødvendigheten av å bruke hjelpemidler som påvirker viskositeten, for eksempel estere av polyakrylsyrer eller metakrylpolymerisater, nødvendiggjør bruken av enda mer flytende mineralprodukter som er betydelig flyktige og er utilstrekkelig termisk stabile.

25

Videre er disse oljer med hjelpemidler som påvirker viskositeten ikke stabile overfor skjærkrefter som oppstår under bruk.

30

Til slutt påvirker tilsetningen av hjelpemidlene for viskositeten den termiske stabiliteten til oljen som bør kompenseres ved en sterk tilsetning av forbindelser som har en sterkt hemmende og dispergerende virkning inne i motoren.

35

Smøremidler på basis av dikarboksylsyreestere, for eksempel en ester av adipin eller sebasinsyre eller alkylsubstituerte sådanne er tidligere kjente, likeledes anvendelsen av polyol-

155003

2

5 estere såsom koprafettsyreestere eller estere av C_8/C_{10} fett-
syrer og pentaerytritol, trimetylolpropan eller neopentyl-
glykol med mineraloljer har lenge vært kjente på området
smøring, men generelt gir disse problemer ved bruk og for-
deling.

10 Man kjenner også bruk av flytende polymerer av buten, iso-
buten eller olefiner som polydecen for spesiell bruk hvori
smøremidler uten mineralbaser er nødvendig. Imidlertid er
disse polymere oljer utilfredsstillende, enten på grunn av
dårlig termisk stabilitet eller på grunn av utilfredsstil-
lende smøreegenskaper.

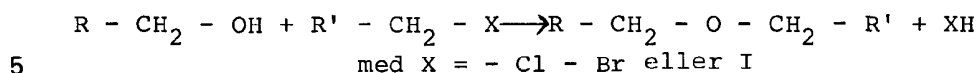
15 Man har imidlertid funnet at man får bemerkelsesverdig ter-
misk stabile halvsyntetiske smøremidler såvel med liten
flyktighet hvis man blander mineraloljer med etere av poly-
oler fremkommet ved kondensasjon med alkoholer såsom for
eksempel pentaerytritol, trimetylolalkaner, neopentylglykol
20 med alkylhalogenider med rett eller svakt forgrenede kjeder
(med 1 til 22 karbonatomer og fortrinnsvis 6 til 16 karbon-
atomer). Alkyleterene av polyolene kan også brukes som til-
setningsprodukter til brennbare væsker på basis av hydro-
karboner såsom for eksempel: essenser, bensin, jetmotorbrenn-
stoff, lette og tunge forbrenningsoljer, jordoljer eller
25 dieseloljer eller høytkokende destillater..

De bedrer brennbarhetsegenskapene til disse brennstoffene,
og dette er interessant for forbrenningsmotorer i seg selv
eller for forsyningsinnretninger for brennstoffer: pumper, in-
30 jektorer eller fordelere for eksempel.

Fordi de anvendes som tilsetningsmidler, tilsettes alkyl-
eterene av polyolene fortrinnsvis i konsentrasjoner på 0,1 %
til 100 vekt-% i smøreoljer og 0,001 % til 5 % (vekt) i
35 brennbare væsker. De kan også anvendes som syntetiske smøremid-
ler og brukes alene uten mineralbaser eller andre produkter.

Syntesen av organiske alkyletere erholdt ved kondensasjon
av en monoalkohol med et alkylhalogenid er kjent fra litte-

raturen og kondensasjonen kan angis ved det følgende reaksjonsskjema:



Williamson-reaksjonen for dannelselse av etere ifølge dette skjema er et eksempel. Denne reaksjonen krever under dannelsen forut for alkoholatet RO^- ved påvirkning i alkoholen av metallisk natrium, natriumhydrid, natriumamid og deretter omsetning av dette alkoholatet med alkylhalogenidet i aprotiske polare løsningsmidler såsom heksametapol eller dimetylformamid.

15 De anvendte reaktanter og løsningsmidler er derfor dyre og lite egnet for industrielle formål.

Videre fører denne reaksjonen anvendt på etersyntese av polyoler ved omsetning av alkylhalogenider med organiske polyhydroksylforbindelser såsom pentaerytritol, trimetylolpropan eller neopentylglykol til en blanding av delvis foretrede produkter og har derfor en meget utilfredsstillende selektivitet av fullstendig foretrede produkter. Dette fenomenet er ennå mer utpreget når det anvendes alkylhalogenider med lange kjeder.

Man har imidlertid funnet at den fullstendige forettring av polyoler kan utføres med en betraktelig forbedret selektivitet og utbytte når man anvender en nylig anvendt teknikk under omsetning ved faseoverføringskatalyse som hittil bare er anvendt for monoalkoholene (ref: Phase transfer catalysis in organic synthesis W.P. WEBER og G.W GORKEL - Springer verlag Berlin Heidelberg New-York 1977).

35 Under katalytiske faseoverføringsbetingelser overføres polyolene i polyalkoholat i en vandig løsning av 50 % natriumhydroksyd i den første fasen.

155003

4

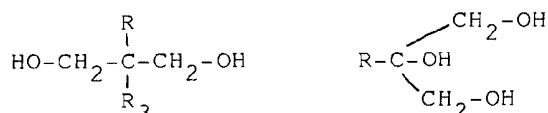
Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse ved fremstilling av etere av polyoler er særpreget ved at man omsetter et alkylhalid med formelen

5

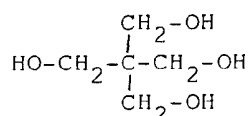


hvor R_5 kan være R_1 , R_2 eller R_3 , og X er klorid eller bromid, i et med vann ikke blandbart organisk løsningsmiddel med en alkalisk vandig oppløsning av et polyol med formelen

10



15



20

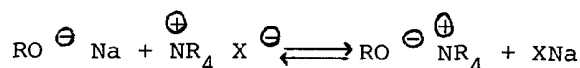
i nærvær av en effektiv mengde av et fase-overføringsmiddel, fortrinnsvis et ammonium- og/eller fosfoniumsalt.

Alkylhalogenidet befinner seg i løsning i et organisk løsningsmiddel som normalt er aromatisk såsom benzen, klorbenzen, toluen eller xylen, hvilket utgjør den andre fasen.

25

Faseoverføringsmiddelet har den spesielle egenskap at det ekstraherer alkoholen fra den vandige fasen ifølge likevekten

30



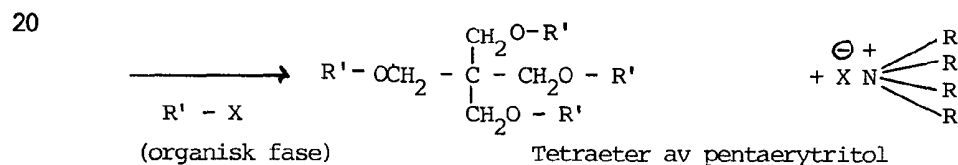
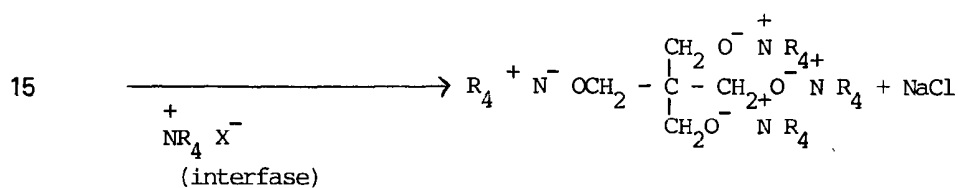
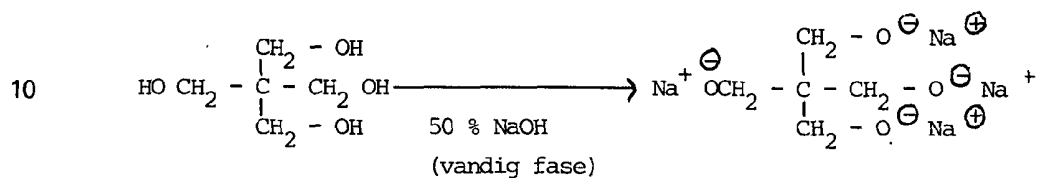
Faseoverføringsmidlene er virksomme i katalytisk mengde, det vil si 0,5 til 10 mol-%, hvilket utgjør en fordel ved oppfinnelsen.

35

Gjennom faseoverføringsmiddelet kan man anvende salter av ammonium eller fosfonium såsom beskrevet i J. DOCKS (ref: Synthesis, 8, 441 (1973))

eller E.V. DEMMLow (ref: Angew. Chem. Intern. Ed. 13 (3)
170 (1974)).

- 5 Den sannsynlige mekanisme for reaksjonen kan angis når man
som eksempel på polyol tar pentaerytritol ved følgende
skjema:



- 25 Man legger merke til at i løpet av kondensasjonstrinnet re-
genereres faseoverføringsmiddelet og kan igjen spille sin
rolle som katalysator på reaksjonsmediets grenseflate.

- 30 Fremgangsmåten ved oppfinnelsen vil bedre forstås ved betra-
ktning av noen eksempler:

155003

6

EKSEMPEL 1

I en reaktor utstyrt med mekanisk røring og et oppvarmings-
system anbringer man et tofasemilj  på den ene side bestå-
ende av en vandig fase inneholdende 180 g natriumhydroksyd
5 pr. 160 cm³ vann hvori man har oppløst 40,8 g (0,3 mol) pen-
taerytritol, og på den annen side en organisk fase av 300
cm³ benzen hvori man har oppløst 92 g (1,2 mol) allylklorid.

Man tilsetter dette tofasesystemet 10 mol-% i forhold til
10 polyolen faseoverføringsmiddel bestående av tetrabutylam-
moniumbromid.

Etter 12 timers røring ved benzenets tilbakel pstemperatur
15 f r man i den organiske fasen 99,7 % tetra-allyleter av
pentaerytritol med en selektivitet på 100 %.

	Viskositet ved 40�C i cst (centistokes):	11,4
	Viskositet ved 100�C i cst:	2,89
20	Viskositetsindeks:	103

EKSEMPEL 2

Man anvender de samme reaksjonsbetingelser som i eksempel 1,
men erstatter allylkloridet med benzylklorid.

25 På slutten av reaksjonen f r man i den organiske fasen tetra-
benzyleteren av pentaerytritol med utbytte på 75,3 % og selek-
tivitet på 100 %.

	Viskositet ved 40�C i cst:	13,1
	Viskositet ved 100�C:	4,2
30	Viskositetsindeks:	118

EKSEMPEL 3

35 Man anvender de samme reaksjonsbetingelser som i eksempel 1,
men anvender som alkylhalogenid n-heksylbromid.

Etter koking med tilbakeløp av benzenet i 48 timer under røring

155003

7

gjenvinner man i den organiske fasen tetraheksyleteren av pentaerytritol med et utbytte på 75 % og en selektivitet på 82,5 %.

- 5 Gasskromatografi av produktet viser at de gjenværende 17,5 % utgjør trieteren av pentaerytritol og man har ikke monoeter eller dieter av pentaerytritol.

10	Viskositet ved 40°C i cst:	12,5
	Viskositet ved 100°C i cst:	3,1
	Viskositetsindeks:	108

EKSEMPEL 4

Man anvender de samme reaksjonsbetingelser som i eksempel 3, men anvender som alkylhalogenid n-heptylbromid.

15

Ved reaksjonens slutt gjenvinner man i den organiske fasen tetraheptyleteren av pentaerytritol i et utbytte på 65 % og en selektivitet på 80 %.

- 20 Dette produktet er karakterisert ved følgende fysikalske egenskaper:

25	Viskositet ved 40°C i cst	12,79
	Viskositet ved 100°C i cst:	3,16
	Viskositetsindeks:	110

EKSEMPEL 5

Man anvender de samme betingelser som i eksempel 3, men bruker som alkylhalogenid n-oktylbromid.

30

Ved reaksjonens slutt isolerer man tetraoktyleteren av pentaerytritol i et utbytte på 70 % og med en selektivitet på 35 %. Det sekundære produktet er utlukkende trieteren av pentaerytritol uten dieter og monoeter av pentaerytritol.

35

Blandingen av de to etere (tri + tetra) har de følgende fysikalske egenskaper:

155003

8

Viskositet ved 40° C i cst: 15,17
Viskositet ved 100° C i cst: 3,65
Viskositetsindeks: 118,5

5

EKSEMPEL 6

Man anvender de samme betingelser som i eksempel 5, men bruker som organisk løsningsmiddel xylen og utfører reaksjonen ved 120°C i 24 timer.

10

Man isolerer ved reaksjonens slutt tetraeteren av pentaerytritol i et utbytte på 72 % og en selektivitet på 87,5 %. Blandingen tri + tetraeter av pentaerytritol som isoleres har de følgende karakteristika:

15

Viskositet ved 40° C i cst: 14,96
Viskositet ved 100° C i cst: 3,56
Viskositetsindeks: 120

20 EKSEMPEL 7

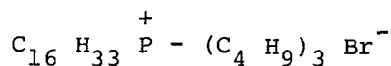
Man anvender de samme betingelser som i eksempel 6, men faseoverføringsmiddelet som her brukes er metyltrikaprylammoniumklorid anvendt i samme forhold.

25 Man isolerer ved reaksjonens slutt tetraoktyleteren av pentaerytritol i et utbytte på 70 % og en selektivitet på 50 %.

Det isolerte produkt har samme viskositetskarakteristika som de som beskrives i eksempel 6.

30 EKSEMPEL 8

Man anvender de samme betingelser som i eksempel 6, men det her brukte faseoverføringsmiddel er tributylheksadecylfosfoniumbromid



35

Man isolerer ved reaksjonens slutt tetraoktyleteren av pentaerytritol i et utbytte på 30 % og en selektivitet på

50 %. Det isolerte utbytte har de samme viskositetskarakteristika som de som er beskrevet i eksempel 6.

EKSEMPEL 9

- 5 Man anvender de samme betingelser som i eksempel 5, men erstatter pentaerytritol med trimetylolpropan.

Ved reaksjonens slutt isolerer man trioktyleren av trimetylolpropan med et utbytte på 80 % og en selektivitet på 70 %.

10

Viskositet ved 40°C i cst:	10,5
Viskositet ved 100°C i cst:	2,62
Viskositetsindeks:	98.

15 EKSEMPEL 10

Man anvender de samme betingelser som i eksempel 9, men erstatter oktylbromid med dodecylbromid.

- 20 Ved reaksjonens slutt isolerer man tridodecyleteren av trimetylolpropan i et utbytte på 70 % og en selektivitet på 50 %. Det sekundære produkt er utelukkende didodecyleteren av trimetylolpropan uten monododecyleter av trimetylolpropan.

- 25 Det isolerte produkt (blanding tri + didodecyleter av trimetylolpropan) har de følgende viskositetskarakteristika:

Viskositet ved 40° C i cst:	19,23
Viskositet ved 100° C i cst:	4,33
Viskositetsindeks:	137

30

EKSEMPEL 11

Man anvender de samme betingelser som i eksempel 10, men erstatter trimetylolpropan med trimetylolheksan.

- 35 Ved reaksjonens slutt isolerer man fra den organiske fasen tridodecyleteren av trimetylolheksan i et utbytte på 65 % og en selektivitet på 50 %.

155003

10

Det isolerte produkt har de følgende viskositetskarakteristika:

5	Viskositet ved 40 ^o C i cst:	19,5
	Viskositet ved 100 ^o C i cst:	4,7
	Viskositetsindeks:	150

EKSEMPEL 12

10 Man anvender de samme betingelser som i eksempel 5, men erstatter pentaerytritol med neopentylglykol.

Ved reaksjonens slutt isolerer man fra den organiske fasen dioktyleteren av neopentylglykol i et utbytte på 82 % og en selektivitet på 95,5 %.

15

Viskositet ved 40 ^o C i cst:	11,6
Viskositet ved 100 ^o C i cst:	3,12
Viskositetsindeks:	105

20 EKSEMPEL 13 til 24 (sammenligningseksempler)

For sammenligning anvender man de samme betingelser som i eksemplene henholdsvis 1 til 13, men utelater tilsetningen av et hvert faseoverføringsmiddel av typen ammonium eller fosfoniumsalt i tofasesystemet.

25

Ved slutten av de angitte reaksjonstider isolerer man fra de organiske faser utelukkende de respektive utgangsalkylhalogenider uten den minste eterdannelse.

30 EKSEMPEL 25

Man lager en multigradsolje med karakteristika "SAE" for en olje 10 W 40, hvor viskositeten ved -18^o C ligger mellom 1 300 og 2 800 cst og 98^o C mellom 13,9 cst og 16,8 cst, bestående av vektforholdende:

- 35
- 10 % tetraoktyleter av pentaerytritol,
 - 72 % av en basisolje erholdt ved destillasjon av petroleum kalt 175 NS (Neutral Solvant) med en viskositet på 5,72 cst ved 100^o C, en viskositet på 34 cst ved 40^o C og en viskositetsindeks på 108,

- 10 vekt-% av et viskositetstilsetningsmiddel såsom dispergert polymetakrylat,
- 8 % av en tilsetningsblanding bestående av
 - et antislitasje og antioksydant middel av typen alkyl-ditiofosfat,
 - en detergent såsom kalsiumsulfonat og dispergeringsmidler,

Denne oljen har utmerkede slitasjeegenskaper i simuleringsforsøk for bruksbetingelser i forbrenningsmotorer ved normalfunksjonen. Den har videre utmerket termisk stabilitet og motstår utmerket tilsmussing.

EKSEMPEL 26

Resultater med sammenlignbar kvalitet oppnås på prøvemotorer når man lager en olje 10 W 40 på basis av tridodecyleter av trimetylolpropan.

EKSEMPEL 27

Resultater som viser samme virkning erholdes med en 10 W 40 på basis av didodecyleter av neopentylglykol.

EKSEMPEL 28 (sammenligningseksempel)

Når man til sammenligning i den foregående formulering 10 W 40 erstatter alkyleterene og polyoler med alkylestrener av polyoler tilsvarende slike som estere av trimetylolpropan, finner man en god termisk stabilitet, men dårlige slitasjeegenskaper ved laboratorieforsøk.

EKSEMPEL 29 (Sammenligningseksempel)

De samme slitasjep problemer finnes når man erstatter alkyleterene av polyoler med esterene av alkoholer slik som alkyladipater.

EKSEMPEL 30 (Sammenligningseksempel)

Når man i formel 10 W 40 forut erstatter polyolalkyleterbestanddelen med polyolefiner såsom tetradecen, finner man utmerket motstand mot slitasje i motor, men en dårlig termisk stabilitet hos olje som går over i tilsmussningsvirkning.

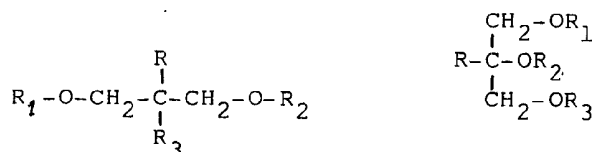
155003

12

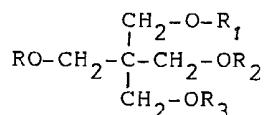
P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av etere av polyoler med formel

5



10



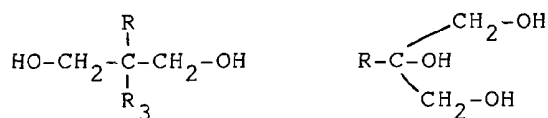
15

hvor R , R_1 , R_2 og R_3 er uavhengig valgt fra alkylradikaler som har fra 1 til 22 karbonatomer karakterisert ved å omsette et alkylhalid med formel

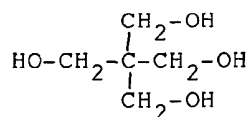
20

R_5X
hvor R_5 kan være R_1 , R_2 eller R_3 og X er klorid eller bromid i et med vann ikke blandbart organisk løsningsmiddel med en alkalisk vandig oppløsning av et polyol med formel

25



30



i nærvær av en effektiv mengde av et fase-overføringsmiddel, fortrinnsvis et ammonium- og/eller fosfoniumsalt.

35

2. Fremgangsmåte i henhold til krav 1, karakterisert ved at det som organisk løsningsmiddel som ikke er blandbart med vann anvendes benzen, klorbenzen, toluen eller xylene.