
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8003283**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Molybdeenverbindingen, werkwijzen ter bereiding ervan alsmede smeeroliepreparaten, die deze verbindingen bevatten.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C07F11/00, C10M1/54, C08F8/42.
- ⑦1 Aanvrager: Chevron Research Company te San Francisco, Californië, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.
-

- ②1 Aanvraag Nr. 8003283.
- ②2 Ingediend 5 juni 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 28 juni 1979, 28 juni 1979.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 52698 , 53014 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --
-

- ④3 Ter inzage gelegd 30 december 1980.

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

N.O. 29.100

Molybdeenverbindingen, werkwijzen ter bereiding ervan als-
mede smeeroliepreparaten, die deze verbindingen bevatten.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op nieuwe smeeroliepreparaten. Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op nieuwe smeeroliepreparaten, die anti-oxyderende molybdeenverbindingen bevatten.

5 Molybdeendisulfide is reeds lang bekend als wenselijk toevoegsel aan smeeroliepreparaten. Eén van de belangrijkste nadelen echter is het gebrek aan oplosbaarheid in olie ervan. Molybdeendisulfide wordt gewoonlijk fijn gemalen en
 10 daarna gedispergeerd in het smeeroliepreparaat om wrijvingsmodificerende en anti-slijteigenschappen te verlenen. Fijn gemalen molybdeendisulfide is geen doelmatige oxydatieremmer in smeeroliën.

Als alternatief voor het fijn malen van het molybdeendisulfide zijn een aantal verschillende benaderingen, die
 15 de bereiding van zouten van molybdeenverbindingen inhouden, geprobeerd. Eén type verbinding, dat bereid is zijn molybdeendithiocarbamaten. Representatieve preparaten zijn beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.412.589, waarin molybdeen(VI)dioxidedialkyldithiocarbamaten zijn be-
 20 schreven, het Amerikaanse octrooischrift 3.509.051, waarin gezwavelde oxymolybdeendithiocarbamaten zijn beschreven en het Amerikaanse octrooischrift 4.098.705, waarin zwavel bevattende molybdeendikoolwaterstofdithiocarbamaatpreparaten zijn beschreven.

25 Een andere benadering is de vorming van dithiofosfaten in plaats van dithiocarbamaten. Representatief voor dit type molybdeenverbinding zijn de preparaten beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.494.866, zoals oxymolybdeendiisopropylfosforodithioaat.

30 In het Amerikaanse octrooischrift 3.184.410 worden bepaalde dithiomolybdenylacetylacetonaten beschreven voor toepassing in smeeroliën.

Braithwaite en Greene in Wear, 46 (1978), 405-432 beschrijven verschillende molybdeen bevattende preparaten
 35 voor toepassing in motoroliën.

In het Amerikaanse octrooischrift 3.349.108 wordt een molybdeentrioxide-complex met diethyleentriamine beschre-

800 32 83

ven voor gebruik als toevoegsel aan gesmolten staal.

In het Russische octrooischrift 533.625 worden smeero-lietoevoegsels beschreven bereid uit ammoniummolybdaat en gealkenyleerde polyaminen.

5 Een andere weg om molybdeenverbindingen in olie op te nemen is de bereiding van een colloidaal complex van molybdeendisulfide of -oxysulfiden gedispergeerd onder toepassing van bekende disperseermiddelen. In het Amerikaanse octrooischrift 3.223.625 wordt een werkwijze beschreven, waar-
10 bij een zure water bevattende oplossing van bepaalde molybdeenverbindingen bereid wordt en vervolgens geëxtraheerd met een koolwaterstofether gedispergeerd met een in olie oplosbaar disperseermiddel en vervolgens van de ether bevrijd. In het Amerikaanse octrooischrift 3.281.355 wordt de
15 bereiding beschreven van een dispersie van molybdeendisulfide door bereiding van een mengsel van smeerolie, disperseermiddel en een molybdeenverbinding in water of in een alifatische alcohol met 1 tot 4 koolstofatomen, dit in aanraking te brengen met een sulfide-ion ontwikkelende verbinding en vervolgens het oplosmiddel te verwijderen. Disperseermiddelen, die bij deze werkwijze doelmatig zijn, zijn
20 petroleumsulfonaten, fenaten, alkylfenaatsulfiden, gefosfozwavelde alkenen en combinaties daarvan.

Gevonden werd, dat een smeerolie-toevoegsel bereid kan
25 worden door combinatie van een zure molybdeenverbinding en bepaalde basische stikstof bevattende preparaten, bij voorkeur bij aanwezigheid van een polaire promotor.

Smeeroliepreparaten, die het toevoegsel bevatten, bereid zoals hier beschreven, zijn doelmatig als vloeistof-
30 en smeerpreparaten (afhankelijk van het specifieke toevoegsel of toegepaste toevoegsels) voor het remmen van de oxydatie, het verlenen van anti-slijt- en EP eigenschappen en het modificeren van de wrijvingseigenschappen van de olie, die, indien toegepast als een carter smeermiddel, tot een
35 verbeterde kilometrage leiden voor het voertuig, dat met een smeerolie volgens de uitvinding gesmeerd wordt.

De nauwkeurige moleculaire formule van de molybdeenpreparaten van de onderhavige uitvinding is niet met zekerheid bekend; echter worden zij verondersteld verbindingen
40 te zijn, waarin molybdeen, waarvan de valenties bezet zijn

met zuurstof- of zwavelatomen, in complexvorm is gebracht door of het zout van een of meer stikstofatomen van het basische stikstof bevattende preparaat, dat gebruikt wordt voor de bereiding van deze toevoegsels.

5 De molybdeenverbindingen, die gebruikt worden voor de bereiding van de preparaten van de onderhavige uitvinding zijn zure molybdeenverbindingen.

Onder zuur wordt verstaan, dat de molybdeenverbindingen zullen reageren met een basische stikstofverbinding, zoals gemeten volgens de titratiemethode van ASTM proef 10 D-664 of D-2896. Gewoonlijk zijn deze molybdeenverbindingen hexavalent en worden voorgesteld door de volgende samenstellingen: molybdeenzuur, ammoniummolybdaat, natriummolybdaat, kaliummolybdaat en andere alkalimetaalmolybdaten en andere 15 molybdeenzouten zoals waterstofzouten, bijvoorbeeld natriumwaterstofmolybdaat, MoOCl_4 , MoO_2Br_2 , $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$, molybdeentrioxide of soortgelijke zure molybdeenverbindingen. Zure molybdeenverbindingen, die de voorkeur verdienen, zijn molybdeenzuur, ammoniummolybdaat en de alkalimetaalmolybdaten. In het bijzonder de voorkeur verdienen molybdeenzuur 20 en ammoniummolybdaat.

De polaire promotor, die bij voorkeur wordt gebruikt bij de werkwijze van de onderhavige uitvinding, is een verbinding die de wisselwerking tussen de zure molybdeenverbinding en de basische stikstofverbinding vergemakkelijkt. 25 Een grote verscheidenheid van dergelijke promotoren is voor de deskundige bekend. Gebruikelijke promotoren zijn 1.3-propaandiol, 1.4-butaandiol, diethyleenglycol, butylcellosolve, propyleenglycol, 1.4-butyleenglycol, methylcarbitol, ethanolamine, diethanolamine, N-methyleendiethanolamine, dimethylformamide, N-methylacetamide, dimethylacetamide, methanol, ethyleenglycol, dimethylsulfoxide, hexamethylfosforamide, tetrahydrofuran en water. De voorkeur verdienen water en ethyleenglycol. In het bijzonder 35 de voorkeur verdient water.

Terwijl gewoonlijk de polaire promotor gescheiden wordt toegevoegd aan het reactiemengsel, kan deze ook aanwezig zijn, in het bijzonder in het geval van water, als een component van niet watervrije uitgangsprодукten of als 40 hydraatwater in de zure molybdeenverbinding, zoals

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Water kan ook als ammoniumhydroxide worden toegevoegd.

De basische stikstofverbindingen worden gekozen uit de verbindingen met een basisch stikstofgehalte, zoals gemeten volgens ASTM D-664 of D-2896. De verbinding is bij voorkeur in olie oplosbaar. Gebruikelijke preparaten zijn succinimiden, carbonzuoramiden, Mannich-basen, fosfonamiden, thiofosforamiden, de viscositeitsindex van een dispergeermiddel verbeterende middelen en mengsels daarvan. Deze basische stikstof bevattende verbindingen worden hierna beschreven (met in gedachten te houden het voorbehoud, dat elk ten minste een basisch stikstofatoom dient te bevatten). Elk van de stikstof bevattende preparaten kan nabehandeld worden met bijvoorbeeld boor, onder toepassing van in de techniek bekende methoden, zolang de preparaten basische stikstof blijven bevatten. Deze nabehandelingen zijn in het bijzonder toepasbaar op succinimiden en Mannich base preparaten.

De mono- en polysuccinimiden, die gebruikt kunnen worden voor de bereiding van de smeerolietoevoegsels, zoals hier beschreven, zijn op talrijke plaatsen beschreven en in de techniek bekend. Bepaalde fundamentele typen van succinimiden en de verwante produkten, die omvat worden door de uitdrukking "succinimide" zijn beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.219.666, 3.172.892 en 3.272.746. De uitdrukking "succinimide" wordt opgevat als veel van de amide-, imide- en amidine-soorten, die eveneens door deze reactie worden gevormd, te omvatten. Het overwegende produkt is echter een succinimide en deze uitdrukking is algemeen aangevaard als betekenis van het reactieprodukt van een met alkenyl gesubstitueerd barnsteen- of anhydride met een stikstof bevattende verbinding. Succinimiden, die vanwege hun verkrijgbaarheid in de handel, de voorkeur verdienen zijn die succinimiden bereid uit een koolwaterstofbarnsteen- of anhydride, waarin de koolwaterstofgroep ongeveer 24 tot ongeveer 350 koolstofatomen bevat, en een ethyleenamine, welke ethyleenaminen in het bijzonder gekenmerkt worden door ethyleendiamine, diethyleentriamine, triethyleentetramine en tetraethyleenpentamine. In het bijzonder de voorkeur verdienen die succinimiden bereid uit polyisobutenylbarn-

800 3285

steenzuuranhydride met 70 tot 128 koolstofatomen en tetraethyleenpentamine of triethyleentetramine of mengsels daarvan.

Eveneens omvat door de uitdrukking succinimide zijn
5 de co-oligomeren van een koolwaterstofbarnsteen-
-anhydride en een poly-secundair amine, dat ten minste een
tertiair aminostikstof bevat naast twee of meer secundaire
aminogroepen. Gewoonlijk heeft dit preparaat een gemiddeld
molecuulgewicht tussen 1500 en 50.000. Een gebruikelijke
10 verbinding zal de verbinding zijn bereid door omzetting
van polyisobutenylbarnsteen-
-anhydride en ethyleendipiperazine. Preparaten van dit type zijn beschreven in de
Amerikaanse octrooiaanvraag 816.063 van 15 juli 1977.

Carbonzuuramidepreparaten zijn eveneens geschikte
15 uitgangsprодукten voor de bereiding van de produkten van
de onderhavige uitvinding. Verbindingen van dit type zijn
beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.405.064.
Deze preparaten worden gewoonlijk bereid door omzetting
van een carbonzuur of -anhydride of -ester met ten minste
20 12 tot ongeveer 350 alifatische koolstofatomen in de ali-
fatische hoofdketen en desgewenst met voldoende aanhangende
alifatische groepen om het molecuul in olie oplosbaar te
maken, met een amine of een koolwaterstofpolyamine, zoals
een ethyleenamine, om een mono- of polycarbonzuuramide te
25 geven. De voorkeur verdienen de amiden bereid uit (1) een
carbonzuur met de formule R^2COOH , waarin R^2 een alkylgroep
met 12 tot 20 koolstofatomen voorstelt of een mengsel van
dit zuur met een polyisobutenylcarbonzuur, waarin de poly-
isobutenylgroep 72 tot 128 koolstofatomen bevat en (2) een
30 ethyleenamine, in het bijzonder triethyleentetramine of
tetraethyleenpentamine of mengsels daarvan.

Een andere groep verbindingen, die geschikt is voor
het leveren van basische stikstof zijn de Mannich-base-
preparaten. Deze preparaten worden bereid uit een fenol of
35 een alkylfenol met 9 tot 200 koolstofatomen, een aldehyde,
zoals formaldehyde of formaldehyde voorprodukt, zoals pa-
raformaldehyde, en een amineverbinding. Het amine kan een
mono- of polyamine zijn en gebruikelijke preparaten worden
bereid uit een alkylamine, zoals methylamine of een ethy-
40 leenamine, zoals diethyleentriamine of tetraethyleenpenta-

mine en dergelijke. Het fenolische produkt kan gezwaveld zijn en is bij voorkeur dodecylfenol of een alkylfenol met 80 tot 100 koolstofatomen. Gebruikelijke Mannich-basen, die bij de onderhavige uitvinding kunnen worden gebruikt, zijn beschreven in de Amerikaanse octrooiaanvraag 838.197 van 30 september 1977 en de Amerikaanse octrooischriften 3.649.229, 3.368.972 en 3.539.663. De laatste aanvraag beschrijft Mannich-basen bereid door omzetting van een alkylfenol met ten minste 50 koolstofatomen, bij voorkeur 50 tot 200 koolstofatomen, met formaldehyde en een alkyleenpolyamine $\text{HN}(\text{ANH})_n\text{H}$, waarin A een verzadigde tweewaardige alkylkoolwaterstofgroep met 2 tot 6 koolstofatomen voorstelt en n 1 tot 10 is en waarbij het condensatieprodukt van het alkyleenpolyamine verder kan worden omgezet met ureum of thioureum. Het gebruik van deze Mannich-base als uitgangsubstantie voor de bereiding van smeerolietoevoegsels kan vaak aanzienlijk verbeterd worden door de Mannich-base te behandelen onder toepassing van gebruikelijke technieken om boor in het preparaat op te nemen.

De fosforamiden en fosfonamiden zoals beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.909.430 en 3.968.157 kunnen bereid worden door vorming van een in olie oplosbare fosforverbinding met ten minste één P-N binding. Zij kunnen bijvoorbeeld bereid worden door omzetting van fosforoxychloride met een koolwaterstofdiol bij aanwezigheid van een monoamine of door omzetting van fosforoxychloride met een difunctioneel secundair amine en een monofunctioneel amine. Thiofosforamiden kunnen bereid worden door omzetting van een onverzadigde koolwaterstofverbinding, die 2 tot 450 of meer koolstofatomen bevat, zoals polyetheen, polyisobuteen, polypropeen, etheen, 1-hexeen, 1,3-hexadien, isobuteen, 4-methylpenteen-1 en dergelijke, met fosforpentasulfide en een stikstof bevattende verbinding, zoals hiervoor gedefinieerd, in het bijzonder een alkylamine, alkylamine, alkylpolyamine of een alkyleenamine, zoals ethyleendiamine, diethyleentriamine, triethyleentetramine, tetraethyleenpentine en dergelijke.

Een andere groep stikstof bevattende preparaten, die geschikt zijn voor de bereiding van de molybdeenpreparaten van de onderhavige uitvinding, omvat de zogenaamde viscosi-

teitsindex verbeteringsmiddelen met dispergerende werking (VI verbeteringsmiddelen). Deze VI verbeteringsmiddelen worden gewoonlijk bereid door functionalisering van een koolwaterstofpolymeer, in het bijzonder een polymeer afgeleid van etheen en/of propheen, dat eventueel additionele eenheden bevat afkomstig van een of meer co-monomeren, zoals alicyclische of alifatische alkenen of dialkenen, De functionalisering kan worden uitgevoerd volgens verschillende methoden, die een reactieve plaats of reactieve plaatsen invoeren, die gewoonlijk ten minste een zuurstofatoom aan het polymeer hebben. Het polymeer wordt vervolgens in aanraking gebracht met een stikstof bevattende bron voor het invoeren van stikstof bevattende functionele groepen op de polymeerhoofdketen. Tot gewoonlijk gebruikte stikstofbronnen behoren basische stikstofverbindingen in het bijzonder de hierin beschreven stikstof bevattende verbindingen en preparaten. Stikstofbronnen, die de voorkeur verdienen, zijn alkyleenaminen, zoals ethyleenaminen, alkylaminen en Mannich-basen.

20 Basische stikstofverbindingen, die voor toepassing bij de onderhavige uitvinding de voorkeur verdienen, zijn succinimiden, carbonzuuramiden en Mannich-basen.

De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding kan worden uitgevoerd door combinatie van het zure molybdeen-voorprodukt zoals hiervoor beschreven met een basische stikstof bevattende verbinding zoals hiervoor beschreven bij voorkeur bij aanwezigheid van een polaire promotor. De reactie wordt gewoonlijk uitgevoerd bij atmosferische druk; echter kunnen hogere of lagere drukken desgewenst worden toegepast onder toepassing van methoden, die voor de deskundige bekend zijn. Een verdunningsmiddel kan worden gebruikt om het mogelijk te maken, dat het reactiemengsel doelmatig geroerd wordt. Gebruikelijke verdunningsmiddelen zijn smeerolie en vloeibare verbindingen, die slechts koolstof en waterstof bevatten. Wanneer het mengsel voldoende stroombaar is om de roerbehandeling toe te laten is geen verdunningsmiddel noodzakelijk. Een verdunningsmiddel, dat niet reageert met de molybdeen bevattende verbinding, is gewenst.

40 In het reactiemengsel is de verhouding molybdeenver-

binding tot basische stikstofverbinding niet kritisch; wanneer echter de hoeveelheid molybdeen met betrekking tot basische stikstof toeneemt, wordt de filtratie van het produkt moeilijker. Aangezien de molybdeencomponent waarschijnlijk oligomeriseert, is het doelmatig zoveel mogelijk molybdeen als gemakkelijk in het preparaat kan worden gehandhaafd, toe te voegen. Gewoonlijk zal het reactiemengsel 0,01 tot 2,00 molybdeenatomen per basisch stikstofatoom bevatten. Bij voorkeur wordt 0,4 tot 1,0 en het meest bij voorkeur 0,4 tot 0,7 molybdeenatoom per basisch stikstofatoom aan het reactiemengsel toegevoegd.

De polaire promotor, die bij voorkeur wordt gebruikt, is gewoonlijk aanwezig in een verhouding van 0,1 tot 50 mol water per mol molybdeen. Bij voorkeur is 0,5 tot 25 en het meest bij voorkeur 1,0 tot 15 mol promotor per mol molybdeen aanwezig.

De smeeroliepreparaten, die de toevoegsels van de onderhavige uitvinding bevatten, kunnen bereid worden door mengen volgens de gebruikelijke technieken van de geschikte hoeveelheid molybdeen bevattend preparaat met een smeerolie. De keuze van de bijzondere basisolie hangt af van de beoogde toepassing van het smeermiddel en de aanwezigheid van andere toevoegsels. In het algemeen zal de hoeveelheid molybdeen bevattend toevoegsel variëren van 0,05 tot 15 gew.% en bij voorkeur van 0,2 tot 10 gew.%.

De smeerolie, die bij de onderhavige uitvinding kan worden gebruikt, omvat een grote verscheidenheid van koolwaterstofoliën, zoals oliën op nafteenbasis, paraffinebasis en gemengde basis, alsmede synthetische oliën, zoals esters en dergelijke. De smeeroliën kunnen afzonderlijk of in combinatie worden gebruikt en hebben in het algemeen een viscositeit, die varieert van 50 tot 5.000 SUS en gewoonlijk van 100 tot 15.000 SUS bij 38°C.

In vele gevallen kan het doelmatig zijn concentraten te vormen van het molybdeen bevattende toevoegsel binnen een dragervloeistof. Deze concentraten geven een doelmatige hanterings- en transportmethode van de toevoegsels vóór hun daaropvolgende verdunning en gebruik. De concentratie van het molybdeen bevattende toevoegsels in het concentraat kan variëren van 0,25 tot 90 gew.%, hoewel het de voorkeur ver-

dient een concentratie te handhaven tussen 1 en 50 gew.%. De uiteindelijke toepassing van de smeeroliepreparaten van de onderhavige uitvinding kan zijn in scheepscilindersmeermiddelen, zoals in kruiskop-dieselmotoren, cartersmeermidde-
 5 len zoals in automobielen en spoorwagens, smeermiddelen voor zware machinerieën, zoals staalverwerkingsinrichtingen en dergelijke of als vetten voor lagers en dergelijke. Of het smeermiddel vloeibaar of vast is zal gewoonlijk afhangen of een verdikkingsmiddel aanwezig is. Tot gebruikelijke
 10 verdikkingsmiddelen behoren polyureumacetaten, lithiumstearaat en dergelijke.

Desgewenst kunnen andere toevoegsels zijn opgenomen in de smeeroliepreparaten van de onderhavige uitvinding. Tot deze toevoegsels behoren anti-oxydatiemiddelen of oxydatie-
 15 remmers, disperseermiddelen, roestremmers, anticorrosiemiddelen enz. Ook kunnen antischuimmiddelen, stabilisatoren, anti-verkleuringsmiddelen, kleefmiddelen, anti-trilmiddelen, druppelpunt verbeteringsmiddelen, anti-knarsmiddelen, EP-middelen, geurregelingsmiddelen en dergelijke
 20 aanwezig zijn.

Bepaalde molybdeenprodukten, die bereid kunnen worden volgens de werkwijze van de uitvinding, kunnen eveneens worden toegepast bij de vervaardiging van rembekledingsmaterialen, structuurmaterialen voor hoge temperatuur, in
 25 ijzer- en staallegeringen, in bekledingsmaterialen, in elektrolytische bekledingsoplossingen, als componenten van elektrische ontladingsmachine elektroden, als brandstoftoevoegsels, voor de vervaardiging van zelfsmerende of slijtbestendige structuren als vormlosmiddelen, in prepa-
 30 raten voor het fosfateren van staal, in soldeervloeimiddelen, in voedingsmedia voor microorganismen, voor het vervaardigen van elektro gevoelig registratiemateriaal, in katalysatoren voor het raffineren van kool, olie, kleischalie, teerzanden en dergelijke of als stabilisatoren
 35 of hardingsmiddelen voor natuurrubber of polymeren.

Voorbeeld I

Aan een kolf van 1 liter werden 290 g van een oplossing van een 45 procenten concentraat in olie van het succinimide, bereid uit polyisobutenylbarnsteenzuuranhydride
 40 en tetraethyleenpentamine en met aantal gemiddelde mole-

800 32 83

cuulgewicht voor de polyisobutenylgroep van ongeveer 980, 28,8 g molybdeentrioxide als een droog poeder, 9,6 ml water en 150 ml koolwaterstofverdunner toegevoegd. Het reactiemengsel, dat een donker geelgroene suspensie was, werd
 5 tot 65°C verwarmd en 3,5 uren op deze temperatuur gehouden. Vervolgens werd de temperatuur verhoogd tot 150°C om water te verwijderen en deze temperatuur werd één uur aangehouden. Daarna werden 50 ml warme koolwaterstofverdunner toegevoegd en het reactiemengsel werd door diatomeeënaarde
 10 gefiltreerd. De filterkoek werd gewassen met 100 ml warme koolwaterstofverdunner en een lichtblauw residu bleef op de filterkoek achter. Het reactiemengsel werd vervolgens gestript tot 160°C bij 2,7 kPa, waarbij een produkt verkregen werd, dat 4,16 % molybdeen, 3,48 % zuurstof en 1,97 %
 15 stikstof bevatte.

Voorbeeld II

Aan een kolf van 1 liter werden 290 g van het in voorbeeld I beschreven succinimide en 150 ml koolwaterstofverdunner toegevoegd. Het mengsel werd tot 65°C verwarmd
 20 en vervolgens werden 28,8 g molybdeentrioxide en 50 ml water toegevoegd. De temperatuur van het mengsel werd 30 minuten op 65°C gehouden en daarna verhoogd tot 155°C in een periode van één uur en één uur op 155 tot 160°C gehouden. Aan dit mengsel werden 50 ml koolwaterstofverdunner toegevoegd en het produkt werd door diatomeeënaarde gefiltreerd.
 25 Het filtraat werd gestript tot 160°C bij 2,7 kPa, waarbij 311 g produkt verkregen werden, dat 6,18 % molybdeen, 4,17 % zuurstof en 1,94 % stikstof bevatte.

Voorbeeld III

30 Aan een kolf van 3 liter werden 1160 g van het in voorbeeld I beschreven succinimide en 800 ml koolwaterstofverdunner toegevoegd. De temperatuur van het mengsel werd tot 75°C verhoogd en 200 ml water en 116 g molybdeentrioxide werden toegevoegd en het mengsel werd 3 uren bij 97°C
 35 geroerd. Vervolgens werd het mengsel bij 188°C gestript. Na koelen tot 130°C werden 100 ml koolwaterstofverdunner en 25 g diatomeeënaarde toegevoegd en het mengsel werd door diatomeeënaarde gefiltreerd en vervolgens bij 180°C en 2,7 kPa gestript. Het produkt bevatte 5,84 % molybdeen en
 40 1,92 % stikstof.

8003283

Voorbeeld IV

Aan een kolf van 1 liter, die 290 g van het in voorbeeld I beschreven succinimide en 200 ml koolwaterstofverdunner bevatte bij 65°C, werden 50 ml water en 58 g molybdeentrioxide toegevoegd. Het mengsel werd 4,5 uren onder terugvloeiakoeling gekookt en vervolgens bij 198 - 209°C gestript. Het produkt werd verdund met koolwaterstofverdunner en vervolgens door diatomeeënaarde gefiltreerd, waarbij 332 g produkt verkregen werd, dat 10,1 % molybdeen (volgens röntgenstraalfluorescentie), 9,71 % molybdeen (volgens neutron activering) en 5,97 % zuurstof (volgens neutron activering) bevatte.

Voorbeeld V

Smeeroliepreparaten, die de toevoegsels bereid volgens de onderhavige uitvinding bevatten, zijn in verschillende proeven onderzocht. Hierna vermeld worden resultaten van bepaalde proeven, die als volgt worden beschreven.

In de oxydator B proef wordt de stabiliteit van de olie gemeten door de tijd, die vereist is voor het verbruik van 1 liter zuurstof door 100 g van de onderzochte olie bij 171°C. Bij de feitelijke proef worden 25 g olie gebruikt en de resultaten worden gecorrigeerd tot monsters van 100 g. De katalysator, die gebruikt wordt in een hoeveelheid van 1,38 cm³ per 100 cm³ olie bevat een mengsel van oplosbare zouten, die 95 dpm koper, 80 dpm ijzer, 4,8 dpm mangaan, 1100 dpm lood en 49 dpm tin verschaffen. De resultaten van deze proef zijn vermeld als uren tot verbruik van 1 liter zuurstof en onze maatstaf voor de oxydatieve stabiliteit van de olie.

De anti-corrosie-eigenschappen van preparaten kan onderzocht worden door hun gedrag in de CRC L-38 lager corrosieproef. Bij deze proef worden gescheiden stroken koper en lood ondergedompeld in het te onderzoeken smeermiddel en het smeermiddel wordt 20 uren verhit tot een temperatuur van 146°C. De koperstrook wordt gewogen en vervolgens met een kaliumcyanide-oplossing gewassen om koperbindingafzettingen te verwijderen. Vervolgens wordt de strook opnieuw gewogen. De gewichtsverliezen van de twee stroken worden vermeld als een maatstaf van de mate van corrosie veroorzaakt door de olie.

8003283

De koperstrookproef is een maatstaf voor de corrosiviteit ten opzichte van non-ferro-metalen en is beschreven als ASTM methode D-130. Anti-slijtage-eigenschappen worden gemeten volgens de 4-kogel-slijt- en de 4-kogel-las-proeven.

5 De 4-kogel-slijtproef is beschreven in ASTM D-2266 en de 4-kogel-lasproef is beschreven in ASTM D-2783. De gegevens voor enkele van de proeven uitgevoerd bij preparaten van de onderhavige uitvinding zijn in de hierna volgende tabel vermeld. De wrijvingscoëfficiënt van smeeroïlen, die toevoeg-

10 sels van de onderhavige uitvinding bevatten werd onderzocht met de Kinetic Oiliness Testing Machine (KOTM) van G.M. Neely of Berkeley, Californië. De bij deze proef gebruikte methode wordt beschreven door G.L. Neely, Proceeding of Mid-Year Meeting, American Petroleum Institute 1932,

15 blz. 60-74 en in ASLE Transactions, 8, (1965), 1-11 en ASLE Transactions, 7, (1964), 24-31. De wrijvingscoëfficiënt werd gemeten onder grensomstandigheden bij 150°C en 204°C onder een belasting van 1 kg en een met molybdeen gevulde ring op een gietijzeren schijf.

20 De onderzochte preparaten bevatten in neutrale olie 3,5 % van een 50-procents oplossing van succinimide in olie, 22 mmol/kg van het te onderzoeken molybdeenprodukt, 20 mmol/kg gezwaveld calciumfenaat, 30 mmol/kg magnesiumsulfonaat, 5,5 % van een viscositeitsindex verbeteringsmid-

25 del en indien noodzakelijk extra succinimide om het totale stikstofgehalte van de uiteindelijke olie op 2,14 % te brengen.

8003283

Tabel

Produkt van voorbeeld	Oxidator B, h	ASTM D-2266, mm	ASTM D-2783 kg	L-38 Cu, mg	D-130 Pb, mg	..rijvingscoëfficiënt 150°C	..rijvingscoëfficiënt 204°C
I	7,7	0,39	165	16,3	10,1		
II	8,0						
III	8,5						
IV							1A ¹

1 Het onderzochte preparaat was 4 gew.% molybdeenverbinding in neutrale olie.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze ter bereiding van een molybdeen bevattend preparaat, m e t h e t k e n m e r k, dat men een zure molybdeenverbinding en een basische stikstofverbinding zo-
 5 als succinimide, carbonzuuramide, Mannich-base, fosfonamide, thiofosfonamide, fosforamide en viscositeitsindex verbeteringsmiddelen met dispergerende werking . samenbrengt voor het vormen van een molybdeen bevattend complex.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t
 10 k e n m e r k, dat men als zure molybdeenverbinding molybdeenzuur, ammoniummolybdaat of een alkalimetaalmolybdaat toepast.

3. Werkwijze volgens conclusie 2, m e t h e t
 k e n m e r k, dat men als zure molybdeenverbinding molyb-
 15 deenzuur of ammoniummolybdaat en als basische stikstofverbinding een koolwaterstofsuccinimide met 24 tot 350 koolstofatomen in de koolwaterstofgroep, carbonzuuramide of een Mannich-base bereidt uit een alkylfenol met 9 tot 200 koolstofatomen in de alkylgroep, formaldehyde en een amine toe-
 20 past.

4. Werkwijze volgens conclusie 3, m e t h e t
 k e n m e r k, dat men als basische stikstofverbinding een polyisobutenylsuccinimide bereid uit polyisobutenylbarnsteen-
 25 zuuranhydride en tetraethyleenpentamine of triethyleen tetramine of mengsels daarvan toepast.

5. Werkwijze volgens conclusie 3, m e t h e t
 k e n m e r k, dat men als basische stikstofverbinding een carbonzuuramide bereid uit een of meer carbonzuren met de
 formule R^2-COOH , waarin R^2 een alkylgroep met 12 tot 350
 30 koolstofatomen of een alkenylgroep met 12 tot 350 koolstofatomen voorstelt en een koolwaterstofpolyamine, toepast.

6. Werkwijze volgens conclusie 5, m e t h e t
 k e n m e r k, dat men als carbonzuuramide een amide afgeleid van een carbonzuur met de formule R^2-COOH , waarin R^2
 35 een alkyl- of alkenylgroep met 12 tot 20 koolstofatomen voorstelt en als koolwaterstofpolyamine tetraethyleenpentamine of triethyleentetramine, toepast.

7. Werkwijze volgens conclusie 3, m e t h e t
 k e n m e r k, dat men als basische stikstofverbinding de
 40 Mannich-base bereid uit dodecylfenol, formaldehyde en me-

8003283

thylamine toepast.

8. Werkwijze volgens conclusie 3, met het
k e n m e r k, dat men als Mannich-base een Mannich-base
bereid uit een alkylfenol met 80 tot 100 koolstofatomen in
5 de alkylgroep, formaldehyde en triethyleentetramine of
tetraethyleenpentamine, of mengsels daarvan, toepast.

9. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 8, met
h e t k e n m e r k, dat men de reactie uitvoert bij aan-
wezigheid van een polaire promotor.

10 10. Werkwijze volgens conclusie 9, met h e t
k e n m e r k, dat men als polaire promotor water toepast.

11. Smeeroliepreparaat, g e k e n m e r k t d o o r
de aanwezigheid van een olie met smerende viscositeit en
0,05 tot 15 gew.% van een of meer van de preparaten ver-
15 kregen met toepassing van een of meer van de werkwijzen
van een of meer van de voorafgaande conclusies.

12. Smeerolieconcentraat g e k e n m e r k t
d o o r de aanwezigheid van een olie met smerende visco-
siteit en 15 tot 90 gew.% van een of meer van de preparaten
20 verkregen met
toepassing van een of meer van de werkwijzen van een of
meer van de voorafgaande conclusies.

* * * * *