
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8203590**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Smeeroliesamenstelling alsmede een werkwijze voor het verminderen van het remgeluid van in olie gedompelde schijfremmen.**
- ⑤1 Int.Cl³: C10M 1/54.
- 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. 8203590.
- ②2 Ingediend 16 september 1982.
- ③2 Voorrang vanaf 22 september 1981.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 304534 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 18 april 1983.

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

Smeeroliesamenstelling alsmede een werkwijze voor het verminderen van het remgeluid van in olie gedompelde schijfremmen.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op smeeroliesamenstellingen, in het bijzonder op smeeroliesamenstellingen die geschikt zijn als functionele vloeistoffen in systemen, die een koppeling vereisen, hydraulische vloeistoffen en/of smering van relatief
5 bewegende onderdelen. Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op functionele vloeistoffen voor toepassing bij de smering van zware machinerieën, in het bijzonder tractoren met een groot uitvoervermogen en op het verminderen van de remtrilling daarin.

Het gebruik van zware machinerieën, zoals een tractor, heeft
10 de vraag verhoogd naar smeersamenstellingen met grote prestatie. Moderne tractoren bevatten vele machinaal bekrachtigde componenten, zoals stuurbekrachtiging en rembekrachtiging. Rembekrachtigingen zijn bij voorkeur van het schijftype, aangezien deze een grotere remcapaciteit hebben. De schijfremmen, die de voorkeur verdienen, zijn rem-
15 men van het natte type, die zijn ondergedompeld in een smeermiddel en daarvoor van vuil en roet zijn vrijgemaakt.

Dergelijke remmen hebben van tenminste één probleem te lijden, namelijk remtrilling of remgeknars. Dit verschijnsel is een zeer onaangenaam geluid, dat voor komt bij gebruik van de rem. In het
20 verleden zijn wrijvingsmodificerende middelen, zoals dioleylwaterstof fosfiet aan de smeeroliesamenstelling voor de rem toegevoegd om de trilling te verminderen. Smeeroliesamenstellingen, die dit toevoegsel bevatten, dragen bij tot het lijden aan een zeer grote mate van slijtage, in het bijzonder bij een hoge temperatuur.

25 Een verdere combinatie bij het elimineren van de remtrilling is de wens dezelfde functionele vloeistof niet alleen voor de smering van de rem te gebruiken, maar ook voor de smering van andere tractor onderdelen, zoals de hydraulische en mechanische krachtafnemers, de tractortransmissie, overbrengingsinrichtingen en legers en dergelijke.
30 De functionele vloeistof moet dienst doen als smeermiddel, een kracht overdrachtsmiddel en als een warmte overdrachtsmilieu. Het verkrijgen van een samengestelde vloeistof om aan al deze eisen te voldoen zonder remtrilling is moeilijk.

In het Amerikaanse octrooischrift 3.151.077 wordt het gebruik
35 geleerd van geborateerde, gemonoacyleerde trimetholalkanen als motorbrandstof en smeerolietoevoegsels. Van de toevoegsels wordt vermeld dat deze het voor komen van oppervlakte ontsteking in een inwendige

verbrandingsmotor verminderen en de opbouw van carburatorafzettingen remmen.

In het Amerikaanse octrooischrift 2.795.548 wordt het gebruik beschreven van smeeroliesamenstellingen, die geborateerd glycerol-
5 monooleaat bevatten. De oliesamenstellingen worden gebruikt in het carter van een inwendige verbrandingsmotor om de oxydatie van de olie en de corrosie van de metalen onderdelen van de motor te verminderen.

Gevonden werd nu dat in olie oplosbare, geborateerde vetzuur-
esters van glycerol als geschikte wrijvingsmodificeermiddelen werken,
10 die, indien toegevoegd aan een smeerolie, goede anti-trileigenschappen vertonen.

Meer in het bijzonder heeft de onderhavige uitvinding betrekking op een werkwijze voor het verminderen van de trilling van remmen tussen in olie gedompelde schijfremmen door de contactmakende opper-
15 vlakken van de remmen te smeren met een samenstelling, die een overwegende hoeveelheid bevat van een smeerolie, die een werkzame hoeveelheid van een geborateerde vetzuurester van glycerol bevat om de trilling te verminderen.

De geborateerde vetzuuresters van glycerol worden bereid door
20 een vetzuurester van glycerol met boorzuur te borateren onder verwijdering van het reactiewater. Bij voorkeur is voldoende boor aanwezig, zodat elk booratoom zal reageren met 1,5 tot 2,5 hydroxylgroepen, die in het reactiemengsel aanwezig zijn.

De reactie kan worden uitgevoerd bij een temperatuur in het
25 traject van 60°C tot 135°C, bij afwezigheid of aanwezigheid van elk geschikt organisch oplosmiddel, zoals methanol, benzeen, xylene, toluen, neutrale olie en dergelijke.

Vetzuuresters van glycerol kunnen volgens verschillende werkwijzen, die in de techniek bekend zijn, bereid worden. Veel van deze
30 esters, zoals glycerol-monooleaat en glycerol-tallowaat worden op technische schaal bereid. De esters, die voor de onderhavige uitvinding geschikt zijn, zijn in olie oplosbaar en worden bij voorkeur bereid uit vetzuren met 8 tot 22 koolstofatomen of mengsel daarvan, zoals deze in natuurlijke produkten worden aangetroffen. Het vetzuur
35 kan al of niet verzadigd zijn. Bepaalde verbindingen, die worden aangetroffen in zuren van natuurlijke oorsprong, kunnen licaanzuur bevatten, dat een ketogroep bevat. De vetzuren met 8 tot 22 koolstof atomen, die het meest de voorkeur verdienen, zijn die met de
40 formule $R-COOH$, waarin R alkyl of alkenyl is.

De vetzuurmonoester van glycerol verdient de voorkeur, echter kunnen mengsels van mono- en diesters worden gebruikt. Bij voorkeur bevat een of ander mengsel van mono- en diester tenminste 40% van de monoester. Het meest bij voorkeur bevatten mengsels van mono- en diesters van glycerol 40 tot 60 gewichtsprocent van de monoester. Bijvoorbeeld bevat technisch glycerolmonooleaat een mengsel van 45 tot 55 gewichtsprocent monoester en 55 tot 45 gewichtsprocent diester.

Vetzuren die de voorkeur verdienen, zijn oliezuur, stearinezuur, palmitinezuur, myristinezuur, palmietoliezuur, linoleenzuur, laurine-10 zuur, linolzuur en eleostearinezuur en de zuren van de natuurlijke produkten tallolie, palmolie, olijfolie, aardnotenolie, maisolie, klauwenolie en dergelijke.

Een zuur, dat in het bijzonder de voorkeur verdient is oliezuur.

De voor de werkwijze van de onderhavige uitvinding gebruikte 15 smeeroliesamenstellingen bevatten een overwegende hoeveelheid van een smeerolie en ongeveer 0,1 tot 5,0 gewichtsprocent van de geborateerde vetzuuresters van glycerol, bij voorkeur 0,5 tot 2 gewichtsprocent betrokken op het gewicht van de totale samenstelling. De optimale hoeveelheid van een geborateerde vetzuurester van glycerol 20 binnen deze trajecten zal enigszins variëren afhankelijk van de basisolie en andere toevoegsels die in de olie aanwezig zijn.

Toevoegsel concentraten vallen eveneens onder de onderhavige uitvinding. In de concentraatvorm van het toevoegsel is de geborateerde vetzuurester van glycerol aanwezig in een concentratie, die 25 ligt tussen 5 en 50 gewichtsprocent.

De smeeroliesamenstellingen worden bereid door onder toepassing van de gebruikelijke technieken de geschikte hoeveelheid van de gewenste geborateerde vetzuurester van glycerol met de smeerolie te mengen. Wanneer concentraten bereid moeten worden is de hoeveelheid 30 smeerolie beperkt, maar is voldoende om de vereiste hoeveelheid van de geborateerde vetzuurester van glycerol op te lossen. In het algemeen zal het concentraat voldoende geborateerde vetzuurester van glycerol bevatten om een daaropvolgende verdunning met de 1 tot 10-voudige hoeveelheid smeerolie toe te laten.

35 De smeerolie, die bij de uitvoering van de onderhavige uitvinding kan worden toegepast, omvat een grote verscheidenheid koolwaterstofoliën afkomstig van synthetische of natuurlijke bronnen, zoals naftenbasis, paraffinebasis en gemengde basisoliën zoals verkregen worden bij de raffinage van ruwe olie. Andere smeeroliën afgeleid van 40 leiolie, teerzanden of kool zijn eveneens geschikt. De smeeroliën

kunnen afzonderlijk of in combinaties, indien mengbaar, gebruikt worden. De smeeroliën hebben in het algemeen een viscositeit, die varieert van 50 tot 5.000 SUS (Saybolt Universal Seconds) en gewoonlijk 100 tot 1500 SUS bij 37,8°C. De oliën, die de voorkeur verdienen, hebben een SAE waardering in het traject van 10 tot 40 en zijn alkaanachtig van structuur.

Bij sommige tractorsystemen, waarbij de remvloeistof in een afzonderlijke oliebak wordt gehouden, is de koolwaterstofolie/geboreteerde vetzuurester van glycerolsamenstelling van de onderhavige uitvinding een voldoende smeermiddel en kan als zodanig worden gebruikt. Bij de meer gebruikelijke tractorsystemen echter, waarin een gemeenschappelijke oliebak aanwezig is voor alle functionele vloeistoffen, bijvoorbeeld transmissiesmeermiddel, hydraulische vloeistof en dergelijke, wordt de smeerolie samengesteld met een verscheidenheid aan toevoegsels. Tot deze toevoegsels behoren anti-oxydatiemiddelen, detergentia, disperseermiddelen, roestremmers, schuimremmers, corrosieremmers, anti-slijtmiddelen, de viscositeitsindex (VI) verbeteringsmiddelen, wrijvingsregelingsmiddelen, elastomere opzwelmiddelen, EP-middelen, gietpuntverlagende middelen en metaal-desaktiveringsmiddelen. Al deze toevoegsels zijn in de techniek van de smeerolie goed bekend.

De voorkeurstoevoegsels, die aan de smeeroliën kunnen worden toegevoegd, waaraan de geboreteerde vetzuuresters van glycerol zijn toegevoegd, zijn de in olie oplosbare detergentia, zoals de alkali-metaal- of aardalkalimetaalkoolwaterstofsulfonaten, alkalimetaal- of aardalkalimetaalfenolaten of mengsels daarvan, EP toevoegsel, zoals de metaal (groep II van het periodiek systeem) dikoolwaterstof dithiofosfaten en disperseermiddelen zoals de alkenylsuccinimiden of -succinaten of mengsels ervan.

De alkalimetaal- of aardalkalimetaalkoolwaterstofsulfonaten kunnen hetzij aardoliesulfonaten, synthetisch gealkyleerde aromatische sulfonaten hetzij alifatische sulfonaten zijn, zoals die afgeleid van polyisobuteen. Een van de meer belangrijke functies van de sulfonaten is de functie ervan als detergeermiddel en als disperseermiddel. Deze sulfonaten zijn in de techniek goed bekend. De koolwaterstofgroep moet een voldoende aantal koolstofatomen bevatten om het sulfonaatmolecuul in olie oplosbaar te maken. Bij voorkeur bevat het koolwaterstofdeel tenminste 20 koolstofatomen en kan aromatisch of alifatisch zijn, maar is gewoonlijk alkylaromatisch. Voor toepassing het meest de voorkeur verdienen calcium-, magnesium- of

barium-sulfonaten, die aromatisch van aard zijn.

Bepaalde sulfonaten worden gewoonlijk bereid door sulfonering van een aardoliefractie met aromatische groepen, gewoonlijk mono- of dialkylbenzeengroepen en daarna het metaalzout te vormen van het sulfonzuurprodukt. Andere gebruikte toevoeren voor de bereiding van deze sulfonaten omvatten synthetisch gealkyleerde benzenen en alifatische koolwaterstoffen bereid door polymerisatie van mono- of dialkeen, bijvoorbeeld een polyisobutenylgroep bereid door polymerisatie van isobuteen. De metaalzouten worden direct of door omzetting onder toepassing van bekende methoden gevormd.

De sulfonaten kunnen neutraal of overbasisch zijn met base getallen tot ongeveer 400 of meer. Kooldioxide is het meest gewoonlijk toegepaste materiaal om de basische of overbasische sulfonaten te bereiden. Mengsels van neutrale en overbasische sulfonaten kunnen gebruikt worden. De neutrale sulfonaten worden gewoonlijk gebruikt voor het verschaffen van 5 tot 25 millimol sulfonaat per kilogram totale samenstelling. Bij voorkeur zijn de neutrale sulfonaten aanwezig van 10 tot 20 millimol per kilogram van de totale samenstelling en zijn de overbasische sulfonaten aanwezig van 50 tot 200 millimol per kilogram van de totale samenstelling.

De fenolaten voor toepassing bij onderhavige uitvinding zijn de gebruikelijke produkten, die de alkalimetaal- of aardalkalimetaalzouten van gealkyleerde fenolen zijn. Een van de functies van de fenolaten is de werking als detergeermiddel en als dispergeermiddel. De fenolen kunnen gemono- of gepolyalkyleerd zijn.

Het alkyldeel van het alkylfenolaat is aanwezig om olie oplosbaarheid aan het fenolaat te geven. Het alkyldeel kan verkregen zijn van in de natuur voorkomende of synthetische bronnen. Tot in de natuur voorkomende bronnen behoren aardoliekoolwaterstoffen, zoals witte olie en was. Indien afkomstig van aardolie is het koolwaterstofdeel een mengsel van verschillende koolwaterstofgroepen, waarvan de specifieke samenstelling afhangt van de bijzondere olievoorraad, die als uitgangsprодукt werd gebruikt. Tot geschikte synthetische bronnen behoren verschillende in de handel verkrijgbare alkenen en alkaandeli-vaten die, indien omgezet met het fenol, een alkylfenol geven. Tot verkregen geschikte groepen behoren butyl, hexyl, octyl, decyl, dodecyl, hexadecyl, eicosyl, tricontyl en dergelijke. Tot andere geschikte synthetische bronnen van de alkylgroep behoren alkeenpolymeren zoals polypropreen, polybuteen, polyisobuteen en dergelijke.

De alkylgroep kan rechtop vertakt, verzadigd of onverzadigd

(indien onverzadigd bij voorkeur niet meer dan 2 en in het algemeen niet meer dan 1 plaats van ethenische onverzadigheid bevatten) zijn. De alkylgroepen zullen in het algemeen 4 tot 30 koolstofatomen bevatten. In het algemeen dient, wanneer het fenol monoalkyl gesubstitu-

5 eerd is, de alkylgroep tenminste 8 koolstofatomen te bevatten. Het fenolaat kan desgewenst gezwaveld zijn. Het kan hetzij neutraal hetzij overbasisch zijn en zal indien overbasisch een base getal hebben van 200 tot 300 of meer. Mengsels van neutrale en overbasische fenolaten kunnen gebruikt worden.

10 De fenolaten zijn gewoonlijk in de olie aanwezig om 10 tot 60 millimol fenolaat per kilogram totale samenstelling te verschaffen. Bij voorkeur zijn de neutrale fenolaten aanwezig in een hoeveelheid van 20 tot 50 millimol per kilogram van de totale samenstelling en zijn de overbasische fenolaten aanwezig in een hoeveelheid van 50 tot

15 200 millimol per kilogram van de totale samenstelling. Metalen die de voorkeur verdienen zijn calcium, magnesium, strontium en barium.

De gezwavelde aardalkalimetaalalkylfenolaten kunnen eveneens gebruikt worden. Deze zouten worden verkregen volgens verschillende werkwijzen, zoals behandeling van het neutralisatie product van een

20 aardalkalimetaalbase en een alkylfenol met zwavel. Doelmatig wordt de zwavel in elementaire vorm aan het neutralisatie product toegevoegd en bij verhoogde temperaturen omgezet voor het verkrijgen van het gezwavelde aardalkalimetaalalkylfenolaat.

Wanneer meer aardalkalimetaalbase tijdens de neutralisatie

25 reactie werd toegevoegd dan noodzakelijk was om het fenol te neutraliseren, wordt een basisch gezwavelde aardalkalimetaalalkylfenolaat verkregen. Zie bijvoorbeeld de werkwijze volgens het Amerikaanse octrooischrift 2.680.096. Extra basiciteit kan verkregen worden door kooldioxide toe te voegen aan het basische gezwavelde aardalkali-

30 metaalalkylfenolaat. De overmatige aardalkalimetaalbase kan na de zwavelingstrap worden toegevoegd, maar wordt doelmatig tegelijkertijd toegevoegd wanneer de aardalkalimetaalbase wordt toegevoegd om het fenol te neutraliseren.

Kooldioxide is het meest gebruikelijke toegepaste product om de

35 basische of "overbasische" fenolaten voort te brengen. Een werkwijze, waarbij basische gezwavelde alkalimetaalalkylfenolaten worden bereid door toevoeging van kooldioxide is vermeld in het Amerikaanse octrooischrift 3.178.368.

De metaal(groep II van het periodiek systeem)zouten van dikool-

40 waterstofdithiofosforzuren vertonen slijt-, anti-oxydatie- en

thermische stabiliteits eigenschappen. Metaal(groep II van het periodiek systeem)zouten van fosfordithiozuren zijn eerder beschreven. Zie bijvoorbeeld het Amerikaanse octrooischrift 3.390.080, kolommen 6 en 7, waarin deze verbindingen en hun bereiding in het algemeen zijn beschreven. Op geschikte wijze bevatten de metaal(groep II) zouten van de dikoolwaterstofdithiofosforzuren, die in de smeeroliesamenstelling van de onderhavige uitvinding geschikt zijn, ongeveer 4 tot ongeveer 12 koolstofatomen in elk van de koolwaterstofgroepen en deze kunnen gelijk of verschillend zijn en kunnen een aromatische, een alkyl- of cycloalkylgroep zijn. Koolwaterstofgroepen, die de voorkeur verdienen zijn alkylgroepen die 4 tot 8 koolstofatomen bevatten, zoals butyl, isobutyl, sec.butyl, hexyl, isohexyl, octyl, 2-ethylhexyl en dergelijke. Tot de metalen, die voor de vorming van deze zouten geschikt zijn behoren barium, calcium, strontium, zink en cadmium, waarvan zink de voorkeur verdient.

Bij voorkeur heeft het metaal (groep II van het periodiek systeem) zout van een dikoolwaterstofdithiofosforzuur de formule 2, waarin R_2 en R_3 elk onafhankelijk van elkaar koolwaterstofgroepen voorstellen zoals hiervoor beschreven en M_1 een kation van een metaal van groep II van het periodiek systeem zoals hiervoor beschreven voorstelt.

De dithiofosforzuurzouten zijn in de smeeroliesamenstelling aanwezig in een werkzame hoeveelheid om slijtage en oxidatie van de smeerolie te remmen. De voorkeurshoeveelheid varieert van ongeveer 3 tot 30 millimol dithiofosforzuurzout per kilogram van de totale samenstelling. Het meest bij voorkeur is het zout aanwezig in een hoeveelheid die varieert van ongeveer 15 tot 20 millimol per kilogram van de totale smeeroliesamenstelling.

Het alkenylsuccinimide of -succinaat of mengsels daarvan is of zijn o.a. aanwezig om als dispergeermiddel te fungeren en de vorming van afzettingen te voorkomen. De alkenylsuccinimiden en succinaten zijn bekend. De alkenylsuccinimiden zijn het reactieproduct van een met polyalkeenpolymeer gesubstitueerd barnsteenzuuranhydride met een amine, bij voorkeur polyalkyleenpolyamine en de alkenylsuccinaten zijn het reactieproduct van een met polyalkeenpolymeer gesubstitueerd barnsteenzuuranhydride met éénwaardige en veelwaardige alcoholen, fenolen en naftolen, bij voorkeur een veelwaardig alcohol, die tenminste drie hydroxylgroepen bevat. De met polyalkeenpolymeer gesubstitueerde barnsteenzuuranhydriden worden verkregen door een reactie van polyalkeenpolymeer of een derivaat daarvan met maleïne

anhydride. Het aldus verkregen barnsteenzuuranhydride wordt met het amine of de hydroxylverbinding omgezet. De bereiding van de alkenylsuccinimiden is vele malen in de literatuur beschreven. Zie bijvoorbeeld de Amerikaanse octrooischriften 3.390.082, 3.219.666 en 3.172.5 892. De bereiding van de alkenylsuccinaten is eveneens in de literatuur beschreven. Zie bijvoorbeeld de Amerikaanse octrooischriften 3.381.022 en 3.522.179.

Bijzonder goede resultaten kunnen verkregen worden met de smeeriesamenstellingen van de onderhavige uitvinding, wanneer het alkenylsuccinimide of -succinaat een met polyisobuteen gesubstitueerd barnsteenzuuranhydride van een polyalkyleenpolyamine respectievelijk veelwaardige alcohol is.

Het polyisobuteen, waaruit het met polyisobuteen gesubstitueerde barnsteenzuuranhydride wordt verkregen wordt bereid door polymerisatie van isobuteen en kan in zijn samenstellingen sterk variëren. Het gemiddelde aantal koolstofatomen kan variëren van 30 of minder tot 250 of meer met een daaruitvolgend aantal gemiddelde molecuulgewicht van ongeveer 400 of minder tot 3.000 of meer. Bij voorkeur zal het gemiddelde aantal koolstofatomen per polyisobuteenmolecuul variëren van ongeveer 50 tot ongeveer 100 met de polyisobutenen met een aantal gemiddelde molecuulgewicht van ongeveer 600 tot ongeveer 1500. Meer bij voorkeur varieert het gemiddelde aantal koolstofatomen per polyisobuteenmolecuul van ongeveer 60 tot ongeveer 90 en het aantal gemiddelde molecuulgewicht varieert van ongeveer 800 tot 1300. Het polyisobuteen wordt met maleinezuuranhydride omgezet volgens bekende methoden, waarbij het met polyisobuteen gesubstitueerde barnsteenzuuranhydride wordt verkregen.

Bij de bereiding van het alkenylsuccinimide wordt het gesubstitueerde barnsteenzuuranhydride omgezet met een polyalkyleenpolyamine tot het overeenkomstige succinimide. Elke alkyleengroep van het polyalkyleenpolyamine bevat gewoonlijk ten hoogste ongeveer 8 koolstofatomen. Het aantal alkyleengroepen kan variëren tot ongeveer 8. Voorbeelden van de alkyleengroepen zijn ethyleen, propyleen, butyleen, trimethyleen, tetramethyleen, pentamethyleen, hexamethyleen, octamethyleen, enz. Het aantal aminogroepen is in het algemeen, evenwel niet noodzakelijk, één groter dan het aantal alkyleengroepen, dat in het amine aanwezig is, d.w.z. wanneer een polyalkyleenpolyamine 3 alkyleengroepen bevat zal het gewoonlijk 4 aminogroepen bevatten. Het aantal aminogroepen kan variëren tot ongeveer 9. Bij voorkeur bevat de alkyleengroep ongeveer 2 tot ongeveer 4 koolstofatomen en

zijn alle aminogroepen primair of secundair. In dit geval overschrijdt het aantal aminogroepen het aantal alkyleengroepen met 1. Bij voorkeur bevat het polyalkyleenpolyamine 3 tot 5 aminogroepen. Tot specifieke voorbeelden van de polyalkyleenpolyaminen behoren 5 ethyleendiamine, diethyleentriamine, triethyleentetramine, propyleendiamine, tripropyleentetramine, tetraethyleenpentamine, trimethyleendiamine, pentaethyleenhexamine, di-(trimethyleen)triamine, tri(hexamethyleen)tetramine, enz.

Tot andere aminen, die voor de bereiding van de bij de onderhavige uitvinding bruikbare alkenylsuccinimiden geschikt zijn, behoren de cyclische aminen zoals piperazine, morfoline en dipiperazinen.

Bij voorkeur hebben de alkenylsuccinimiden, die in de samenstellingen van de onderhavige uitvinding gebruikt kunnen worden, de algemene formule 1, waarin:

- 15 a. R_1 een alkenylgroep voorstelt, bij voorkeur in hoofdzaak verzadigde koolwaterstof bereid door polymerisatie van alifatische monoalkenen. Bij voorkeur wordt R_1 bereid uit isobuteen en heeft een gemiddeld aantal koolstofatomen en een aantal gemiddelde molecuulgewicht zoals hiervoor beschreven;
- 20 b. de "alkyleengroep" is in hoofdzaak een koolwaterstofgroep die ten hoogste 8 koolstofatomen bevat en bij voorkeur ongeveer 2 tot 4 koolstofatomen bevat, zoals hiervoor beschreven;
- c. A stelt een koolwaterstofgroep, een met amine gesubstitueerde koolwaterstofgroep of waterstof voor. De koolwaterstofgroep en de 25 met amine gesubstitueerde koolwaterstofgroepen zijn in het algemeen de alkyl en met amino gesubstitueerde alkylanalogen van de hiervoor beschreven alkyleengroepen. Bij voorkeur stelt A waterstof voor;
- d. n stelt een geheel getal van ongeveer 1 tot 10 en bij voorkeur 30 van ongeveer 3 tot 5 voor.

Het alkenylsuccinimide kan met boorzuur of een soortgelijke boor bevattende verbinding worden omgezet voor de vorming van de geborateerde dispergeermiddelen, die bij de onderhavige uitvinding kunnen worden toegepast. De geborateerde succinimiden worden omvat 35 door de uitdrukking "alkenylsuccinimide".

De alkenylsuccinaten zijn die van het hiervoor barnsteenzuuranhydride met hydroxylverbindingen, die alifatische verbindingen kunnen zijn zoals éénwaardige en veelwaardige alcoholen of aromatische verbindingen zoals fenolen en naftolen. De aromatische hydroxylver- 40 bindingen, waarvan de esters kunnen worden afgeleid, worden toegelicht

door de volgende specifieke voorbeelden: fenol, beta-naftol, alpha-naftol, cresol, resorcinol, catechol, p,p'-dihydroxybifeny1, 2-chloorfenol, 2,4-dibutylfenol met propeentetrameer gesubstitueerd fenol, didodecylfenol, 4.4'-methyleen-bis-fenol, alpha-decyl-beta-naftol
 5 met polyisobuteen(molecuulgewicht 1000)gesubstitueerd fenol, het condensatieproduct van heptylfenol met 0,5 mol formaldehyd, het condensatieproduct van octylfenol met aceton, di(hydroxyfenyl)oxide, di(hydroxyfenyl)sulfide, di(hydroxyfenyl)disulfide en 4-cyclohexylfenol. Fenol en gealkyleerde fenolen, die ten hoogste drie alkyl
 10 substituenten bevatten, verdienen de voorkeur. Elk van de alkyl substituenten kan 100 of meer koolstofatomen bevatten.

De alcoholen, waarvan de esters kunnen worden afgeleid bevatten bij voorkeur ten hoogste 40 alifatische koolstofatomen. De alcoholen kunnen éénwaardige alcoholen zijn zoals methanol, ethanol, isooctanol,
 15 dodecanol, cyclohexanol, cyclopentanol, behenylalcohol, hexatriacontanol, neopentylalcohol, isobutylalcohol, benzylalcohol, betafenylethylalcohol, 2-methylcyclohexanol, beta-chloorethanol, monomethylether van ethyleenglycol, monobutylether van ethyleenglycol, monopropylether van diethyleenglycol, monododecylether van triethyleenglycol,
 20 glycol, monooleaat van ethyleenglycol, monostearaat van diethyleenglycol, sec.pentylalcohol, tert.butylalcohol, 5-broomdodecanol, nitro-octadecanol en dioleaat van glycerol. De veelwaardige alcoholen bevatten bij voorkeur 2 tot ongeveer 10 hydroxylgroepen. Deze worden bijvoorbeeld toegelicht door ethyleenglycol, diethyleenglycol, tri-
 25 ethyleenglycol, tetraethyleenglycol, dipropyleenglycol, tripropyleenglycol, dibutyleenglycol, tributyleenglycol en andere alkyleenglycolen, waarin de alkyleengroep 2 tot ongeveer 8 koolstofatomen bevat. Tot andere geschikte veelwaardige alcoholen behoren glycerol, monooleaat van glycerol, monomethylether van glycerol,
 30 pentaerytritol, 9,10-dihydroxy stearinezuur, methylester van 9,10-dihydroxystearinezuur, 1,2-butaandiol, 2,3-hexaandiol, 2,4-hexaandiol, pinacol, erytritol, arabitol, sorbitol, mannitol, 1,2-cyclohexaandiol en xyleenglycol. Koolhydraten zoals suiker, zetmeelproducten, cellulose, enz., kunnen eveneens esters geven. Voorbeelden van koolhy-
 35 draten zijn glucose, fructose, sucrose, rhamnose, mannose, glyceraldehyd en galactose.

Een groep veelwaardige alcoholen, die in het bijzonder de voorkeur verdient, zijn de alcoholen, die tenminste drie hydroxylgroepen bevatten, waarvan sommige veresterd zijn met een monocarbonzuur met
 40 ongeveer 8 tot ongeveer 30 koolstofatomen zoals octaanzuur, oliezuur,

stearinezuur, linolzuur, dodecaanzuur of tallolieuzeur. Voorbeelden van dergelijke partieel veresterde veelwaardige alcoholen zijn het monooleaat van sorbitol, het distearaat van sorbitol, het monooleaat van glycerol, het monostearaat van glycerol en het didodecanoaat van
5 erytritrol.

De esters kunnen eveneens afkomstig zijn van onverzadigde alcoholen zoals allylalcohol, kaneelalcohol, propargylalcohol, 1-cyclohexeen-3-ol en oleylalcohol. Nog andere groepen van alcoholen, die in staat zijn de esters van de onderhavige uitvinding te geven, hebben betrekking op de etheralcoholen en aminoalcoholen met inbegrip van bijvoorbeeld de oxy-alkyleen-, oxy-aryleen-, amino-alkyleen- en amino-aryleen gesubstitueerde alcoholen met een of meer oxy-alkyleen-, amino-alkyleen- of amino-aryleen, oxy-aryleengroepen. Voorbeelden hiervan zijn Cellosolve, carbitol, fenoxo-ethanol, heptyl-
15 fenyl-(oxypropyleen)₆-H, octyl-(oxyethyleen)₃₀-H, fenyl(oxyoctyleen)₂-H met mono(heptylfenyl-oxypropyleen)gesubstitueerd glycerol, poly(styreenoxide), amino-ethanol, 3-aminoethylpentanol, di(hydroxyethyl)amine, p-aminofenol, tri(hydroxypropyl)amine, N-hydroxyethylethyleendiamine, N,N,N',N'-tetrahydroxytrimethyleendiamine en dergelijke. In
20 het algemeen verdienen de etheralcoholen met tenminste ongeveer 150 oxy-alkyleengroepen, waarin de alkyleengroep 1 tot ongeveer 8 koolstofatomen bevat, de voorkeur.

De esters kunnen diesters van barnsteenzuren of zure esters, d.w.z., partieel veresterde barnsteenzuren, alsmede partieel ver-
25 esterde veelwaardige alcoholen of fenolen, d.w.z. esters met vrije alcoholische of fenolische hydroxylgroepen zijn. Mengsels van de hiervoor toegelichte esters vallen eveneens onder de onderhavige uitvinding.

De alkenylsuccinaten kunnen met boorzuur of een soortgelijke
30 boor bevattende verbinding worden omgezet onder vorming van de geborateerde dispergeermiddelen met toepassings mogelijkheid bij de onderhavige uitvinding. Dergelijke geborateerde succinaten zijn in het Amerikaanse octrooischrift 3.533.945 beschreven. De geborateerde succinaten vallen onder de uitdrukking "alkenylsuccinaat".

35 De alkenylsuccinimiden en -succinaten zijn in de smeerolesamenstellingen aanwezig in een werkzame hoeveelheid om als dispergeermiddel te fungeren en de in de olie gevormde verontreinigingen af te zetten. De hoeveelheid alkenylsuccinimiden en -succinaten kan variëren van ongeveer 0,5 tot ongeveer 20 gewichtsprocent betrokken
40 op de totale smeerolesamenstelling. Bij voorkeur varieert de hoe-

veelheid alkenylsuccinimiden of -succinaat, die in de smeeroliesamenstelling aanwezig is, van ongeveer 2 tot ongeveer 5 procent van de totale samenstelling.

De uiteindelijke smeerolie kan enkelvoudig of multigrade zijn. Multigrade smeeroliën worden bereid door toevoeging van viscositeits (VI)verbeteringsmiddelen. Gebruikelijke viscositeitsindex verbeteringsmiddelen zijn polyalkylmethacrylaten, etheen-propeencopolymeren, styreen-dieencopolymeren en dergelijke. Zogenaamde gedecoreerde VI verbeteringsmiddelen met zowel viscositeitsindex verbeterende en dispergerende eigenschappen, zijn eveneens geschikt voor toepassing in de samenstelling van de onderhavige uitvinding.

Voorbeeld 1

Bereiding van geborateerd glycerolmonooleaat

Aan een mengsel, dat 125,23 gram glycerolmonooleaat (45 tot 55 gewichtsprocent) en glyceroldioleaat (55 tot 45 gewichtsprocent) bevat, werden 30,92 gram boorzuur en 250 ml xyleen toegevoegd. Het reactiemengsel werd gedurende 9,5 uren onder stikstof onder azeotrope omstandigheden op 99 tot 141°C verhit. 17,6 ml water werden in een Dean-Stark val verzameld. Het reactieproduct werd gefiltreerd en op een roterende verdamper onder vacuüm bij 135°C gestript, waarbij 128,35 gram product verkregen werden. Analyse: boor 2,42 % en 2,52 %, hydroxylgetal 32 mg KOH/g. Infrarood spectroscopie-analyse van het product laat geen vrije hydroxylstrekking van het glyceroltype zien, maar heeft een sterke B-O-H binding en nagenoeg geen absorptie van het B-O-B-type.

Voorbeeld 2

De samenstellingen van de onderhavige uitvinding werden in een laboratoriumproef onderzocht. De proef werd uitgevoerd op een SAE wrijvingsmachine nummer 2 gemodificeerd door toevoeging van een hydraulische motoraandrijving van gemiddelde snelheid. Het proefmonster was een sandwich van één General Metals Powder Co. 1500 mengsel gesinterde bronsplaat tussen twee stalen afstandsplaten, die in het hiervoor vermelde apparaat zijn gemonteerd. De te onderzoeken vloeistof, ongeveer een hoeveelheid van 300 gram, werd vervolgens aan de proefoliebak toegevoegd. De hydraulische aandrijving roteerde de proefmonsters met 100 omwentelingen per minuut. Een plunjerachtige rem werd aangebracht bij een toepassingsdruk van 517 kPa. De SAE belastingscel nummer 2 met de remtorsie en een elektrische tachometer mat het aantal omwentelingen per minuut. Een x-y positie-bepalingsinrichting werd gebruikt om een torsiebeloop voort te brengen

tegen het aantal omwentelingen per minuut naar mate de hydraulische aandrijving langzaam werd geregeld tot vermindering van de snelheid tot 0 omwentelingen per minuut. Het remtrillingsgedrag van een vloeistof houdt verband met de helling van de wrijvings- ten opzichte van de snelheidskromme. De helling van de kromme wordt gevonden door de helling van een lijn getrokken door het punt van 50 omwentelingen per minuut op het beloop en het hoogste punt van het beloop beneden 50 omwentelingen per minuut te trekken. Wanneer de helling van deze kromme in toenemende mate negatief wordt, wordt het geluid van de remtrilling in toenemende mate luider. Deze geneigdheid correleert met remgeluidsproeven bij de tractor in vol bedrijf.

De hiervoor beschreven proef werd uitgevoerd bij drie hydraulische vloeistoffen voor tractoren op minerale oliebasis. De resultaten voor deze drie vloeistoffen zijn in tabel A opgenomen. De samenstelling A was een basis zonder wrijvingsmodificeermiddel en samenstelling B bevat bovendien 1% geborateerd glycerolmonooleaat van voorbeeld 1. Samenstelling C is een hydraulische tractorvloeistof, die in de handel verkrijgbaar is. Zoals blijkt uit tabel A vergrootte de toevoeging van geborateerd glycerolmonooleaat (vloeistof B) aan de basisvloeistof (vloeistof A) de helling, hetgeen er op wijst, dat dit effectief is bij het vermindering van de remtrilling. Eveneens in tabel A is de helling verkregen met een hydraulische tractorvloeistof uit de handel gegeven.

Tabel A

Effect van geborateerde vetzuurester op de remtrilling bij simulering op laboratoriumschaal.

Samenstelling	Wrijvingshelling t.o.v. snelheidskromme
A - basisolie	- 0,0131
B - basisolie + gew.% geborateerde glycerololeaat van voorbeeld 1	- 0,0092
C - handelssamenstelling	- 0,0143

C O N C L U S I E S

1. Smeeroliesamenstelling voor toepassing in een tractor en voor
in olie gedompelde schijfremmen, m e t h e t k e n m e r k, dat aan
de samengestelde olie ongeveer 0,1 tot ongeveer 5 gewichtsprocent van
5 een geborateerde vetzuurester van glycerol is toegevoegd.

2. Smeeroliesamenstelling volgens conclusie 1, m e t h e t k e n-
m e r k, dat de geborateerde vetzuurester van glycerol geborateerd gly-
cerololeaat is.

3. Smeeroliesamenstelling volgens conclusie 1 of 2, m e t h e t
10 k e n m e r k, dat de geborateerde vetzuurester van glycerol een meng-
sel is, dat 45 tot 55 gewichtsprocent geborateerd glycerolmonoöleaat en
55 tot 45 gewichtsprocent geborateerd glyceroldioleaat bevat.

4. Smeeroliesamenstelling volgens conclusie 1 of 2, m e t h e t
k e n m e r k, dat de geborateerde vetzuurester van glycerol gebora-
15 teerd glycerolmonoöleaat is.

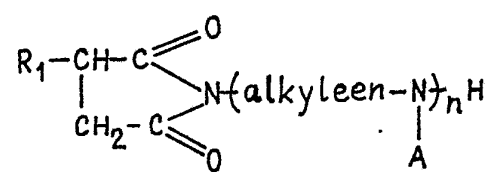
5. Werkwijze voor het verminderen van de trilling van een in olie
gedompelde schijfrem door de contactoppervlakken van de in olie gedom-
pelde schijfremmen te smeren met een samenstelling, die een smeerolie
bevat, die ongeveer 0,1 tot ongeveer 5 gewichtsprocent van een gebora-
20 teerde vetzuurester van glycerol bevat.

6. Werkwijze volgens conclusie 5, m e t h e t k e n m e r k, dat
men als geborateerde vetzuurester van glycerol geborateerd glycerol-
oleaat toepast.

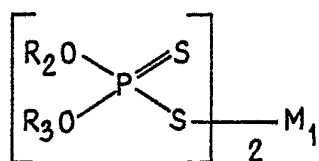
7. Werkwijze volgens conclusie 5 of 6, m e t h e t k e n m e r k
25 dat men als geborateerde vetzuurester van glycerol een mengsel toepast,
dat 45 tot 55 gewichtsprocent geborateerd glycerolmonoöleaat en 55 tot
45 gewichtsprocent geborateerd glyceroldioleaat bevat.

8. Werkwijze volgens conclusie 5 of 6, m e t h e t k e n m e r k,
dat men als geborateerde vetzuurester van glycerol geborateerd glycerol-
30 monoöleaat toepast.

1



2.



8203590