
Octrooiraad



⑩ A Terinzagelegging ⑪ 7906947

Nederland

⑲ NL

⑤4 Smeeroliecompositie.

⑤1 Int.Cl³: C10M1/48.

⑦1 Aanvrager: Exxon Research and Engineering Company te Florham Park, New Jersey, Ver. St. v. Am.

**⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.**

②1 Aanvraag Nr. 7906947.

②2 Ingediend 18 september 1979.

③2 Voorrang vanaf 18 september 1978.

③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 943208 .

②3 -- .

⑥1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 20 maart 1980.

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

Exxon Research and Engineering Company,
Florham Park, New Jersey, Verenigde Staten van Amerika.

Smeeroliecompositie.

De uitvinding heeft betrekking op in olie oplosbare molybdeen-complexen van asvrije stikstofhoudende dispergeermiddelen, hun bereiding en hun toepassing als toevoegsels voor smeeroliën, waardoor de slibdispersie en de wrijving verminderende eigenschappen van smeeroliën, die voor de smering van carters van motoren met inwendige verbranding worden gebruikt, aanmerkelijk worden verbeterd.

Er zijn in principe twee omgevingen, waaraan smeermiddelen voor autocarters bloot kunnen staan, nl. afwisselend hoge en lage temperaturen bij veelvuldige korte ritten, en voortdurend hoge temperaturen bij ritten over lange afstanden. Elk van deze omgevingen veroorzaakt de aanwezigheid in het smeermiddel van variërende hoeveelheden vreemde deeltjes, zoals vuil, roet, water en ontledingsprodukten, afkomstig van afbraak van de olie. Dit vreemde materiaal blijkt de oorzaak te zijn van de afzetting van een mayonnaiseachtig slib, dat met de olie circuleert.

Tijdens het laatste decennium hebben asvrije slibdispergeermiddelen een toenemend belang gekregen, primair door verbetering van de mogelijkheden van smeermiddelen om de motor vrij van afzettingen te houden en langere perioden tussen olieverseringen mogelijk te maken onder vermindering van de ongewenste belasting van de atmosfeer van de vroeger gebruikte metaalhoudende toevoegsels. Een in de handel verkrijgbaar type asvrij dispergeermiddel bevat stikstof, afkomstig van de hechting van een amine of polyamine aan een koolwaterstofpolymeer met lange keten (het in olie oplosbaar makende gedeelte van het molecuul), gewoonlijk polyisobuteen, via een zure groep, b.v. polyisobutenylbarnsteenzuuranhydride, door vorming van amide- of imidebindingen.

Tijdens de werking van een motor met inwendige verbranding doen

7906947

zich vele situaties voor, waarin twee over elkaar wrijvende oppervlakken moeten worden gesmeerd of anderszins beschermd, teneinde slijtage te voorkomen en voortgezette beweging te waarborgen. Indien, zoals in de meeste gevallen, de wrijving tussen de twee oppervlakken het voor het verkrijgen van beweging vereiste vermogen vergroot, en indien de beweging een integraal deel van een energieconversiesysteem is, is het zeer gewenst de smering zodanig te doen plaatsvinden, dat deze wrijving tot een minimum wordt beperkt en/of slijtage wordt verminderd. Zoals bekend kan zowel slijtage als wrijving met verschillende mate van succes worden verminderd door toevoeging van een of meer geschikte toevoegsels aan een smeermiddel van natuurlijke of synthetische oorsprong. Evenzo kan voortgezette beweging met verschillende mate van succes worden gewaarborgd door de toevoeging van een of meer geschikte toevoegsels.

Hoewel er vele smeermiddeltoevoegsels bekend zijn, die kunnen worden geklassificeerd als antisluitage-, antiwrijvings- en hogedrukmiddelen, waarvan sommige meer dan een van deze functies en zelfs andere nuttige functies kunnen vervullen, is tevens bekend, dat vele van deze toevoegsels op verschillende fysische of chemische wijze werken en dikwijls met elkaar concurreren, b.v. om het oppervlak van de bewegende metaaldelen, die aan smering worden onderworpen. Daarom dient aan de keuze van deze toevoegsels de uiterste zorg te worden besteed teneinde compatibiliteit en doelmatigheid te waarborgen.

Van de metaaldihydrocarbyldithiofosfaten, b.v. de zinkdialkyldithiofosfaten, is bekend dat zij oxydatie en slijtage tegengaan. Hoewel zij een uitstekende weerstand tegen oxydatie geven en bijzonder goede antisluitage-eigenschappen vertonen, werd tot nu toe aangenomen, dat daardoor tevens de wrijving tussen bewegende oppervlakken wordt vergroot of in ieder geval hun vermogen om deze wrijving te verminderen aanmerkelijk wordt beperkt. Als gevolg daarvan werden composities, die zinkdialkyldithiofosfaten bevatten, niet geacht de meest gewenste smering op te leveren, en verder werd gemeend dat de toepassing van zulke composities zou leiden tot aanmerkelijke energieverliezen door het overwinnen van wrijving, zelfs bij aanwezigheid van antiwrijvingsmiddelen in de compositie.

7906947

Bekende manieren om het probleem van energieverliezen door sterke wrijving in cartersmering op te lossen zijn b.v. het gebruik van smeeroliën op basis van synthetische esters, die kostbaar zijn, en het gebruik van dispersies van onoplosbaar molybdeensulfide en grafiet, die het nadeel hebben dat zij de oliecompositie een zwart of wazig uiterlijk verlenen. Het zou dan ook gewenst zijn dit nadeel op te heffen door het gebruik van in olie oplosbare molybdeenverbindingen. In olie oplosbare molybdeentoevoegsels, waarvan bekend is dat zij in smeeroliën kunnen worden gebruikt, zijn b.v. de molybdaten van organische stikstofbasen, verkregen door verhitting van een waterige oplossing van molybdeenzuur en een alifatisch amine of heterocyclische stikstofbase (zie het Amerikaanse octrooischrift 3.144.712).

De praktische toepassing van verschillende typen van molybdeenverbindingen en complexen als smeerolietoevoegsels werd echter belemmerd, niet alleen door hun onoplosbaarheid en/of corrosieve eigenschappen, maar ook door hun geringe thermische stabiliteit.

Er werd nu gevonden dat asvrije stikstofhoudende dispergeermiddelen tot reactie kunnen worden gebracht met een bron van molybdeen onder vorming van een molybdeenhoudend asvrij dispergeermiddel met een verbeterde thermische stabiliteit in smeeroliën en met de eigenschap, dat het aan de smeerolie een verbeterd smeervermogen verleent. Dit werd tot stand gebracht door gebruik van een waterig-niet-waterig-reactie-medium. Een belichaming van de uitvinding is derhalve een smeeroliecompositie, bevattende een overwegende hoeveelheid smeerolie en een ondergeschikte, doch wrijving verminderende hoeveelheid van een in olie oplosbaar asvrij stikstofhoudend dispergeermiddel voor smeerolie, welk dispergeermiddel 0,5 - 20 gew.% molybdeen bevat, berekend op het gewicht van het dispergeermiddel.

Deze materialen worden bereid uit conventionele asvrije stikstofhoudende dispergeermiddelen door reactie van het dispergeermiddel met een anorganische molybdeenverbinding in een binair oplosmiddelstelsel, bevattende een waterige component, gekozen uit water en ammonia, en een niet-waterige component, gekozen uit tetrahydrofuran (THF) en een tussen 70 en 250°C kokende koolwaterstof. De volumeverhouding van de waterige tot de niet-waterige component is gelegen tussen 1 :

7906947

1000 en 1 : 1, bij voorkeur tussen 1 : 100 en 1 : 4 en bedraagt opti-
maal 1 : 10. In het kader van de uitvinding kan de waterige component
worden beschouwd als een promotor voor de molybdering van het stikstof-
houdende disperseermiddel. Voor de doeleinden van deze beschrijving
5 kan derhalve zowel het water als de ammonia worden gedefinieerd als
een essentiële molybderingspromotor in een niet-waterig reactiemedium.

Verder werd gevonden dat een stabiel molybdeencomplex met wei-
nig of geen destructie van het asvrije disperseermiddel kan worden
verkregen, wanneer de complexvorming wordt uitgevoerd bij een tempera-
10 tuur van 40 - 250°C, bij voorkeur van 50 - 200°C, in het binaire oplos-
middelsysteem.

Volgens de uitvinding verdient het de voorkeur dat het de sme-
ring verbeterende en met name de wrijving verminderende toevoegsel in
de minerale olie aanwezig is in een hoeveelheid, die 0,01 - 2,0 gew.%,
15 bij voorkeur 0,02 - 1,0 gew.% en optimaal 0,05 - 0,5 gew.% molybdeen
in de olie verschaft, waarbij de gewichtspercentages zijn berekend op
het totale gewicht van de smeeroliecompositie.

In een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding is het molyb-
deencomplex een complex van een stikstofverbinding, verkregen door re-
20 actie van 1 - 3 mol, bij voorkeur 1,3 mol, van een hydrocarbonyl-gesub-
stitueerd dicarbonzuurmateriaal, zoals poly(isobutenyl)barnsteen-
anhydride, waarin de hydrocarbonylsubstituent, b.v. de poly(isobutenyl)-
groep een getalsgemiddeld molecuulgewicht heeft van 700 - 5.000, opti-
maal van 900 - 1600, met ongeveer 1 mol tetraethyleenpentamine (omvat-
25 tende een in de handel verkrijgbaar equivalent), welke verbinding is
gecomplexed met 1 - 2 mol-equivalenten molybdeenzuur, met name MoO_3 ,
en 0,5 - 20 gew.%, bij voorkeur 0,2 - 10 gew.% en optimaal 5 gew.%
molybdeen bevat.

In het algemeen kan volgens de uitvinding elk stikstofhoudend
30 disperseermiddeltoevoegsel, waaronder minerale in olie oplosbare zou-
ten, amiden, imiden en esters van mono- en dicarbonzuren (en zo zij
bestaan de overeenkomstige zuuranhydriden) en verschillende aminen van
stikstofhoudende materialen met aminostikstof of heterocyclische stik-
stof en tenminste één amidogroep, die in staat is tot zout-, amide-
35 of imidevorming, met molybdeen worden gecomplexed. Andere stikstof-

7906947

houdende disperseermiddelen, die volgens de uitvinding kunnen worden gebruikt, zijn zulke waarin een stikstofhoudend polyamine direct is gebonden aan een lange alifatische koolwaterstofketen, zoals beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.275.554 en 3.565.804, waarin de halogeengroep van een gehalogeneerde koolwaterstof wordt vervangen door verschillende alkyleenpolyaminen.

De hierna te beschrijven stikstofhoudende disperseermiddelen worden gekarakteriseerd door een of meer koolwaterstofgroepen met lange keten, die b.v. aan het zuur kunnen zijn gehecht zodanig, dat het zuur in totaal 50 - 400 koolstofatomen bevat, welk zuur via zout-, imide-, amide- of estergroepen aan het amine is gehecht. Deze disperseermiddelen worden gewoonlijk bereid door condensatie van een dicarbonsuur, bij voorkeur een barnsteenzuur vormend materiaal, zoals alkenylbarnsteenzuuranhydride, met een amine of polyamine.

De hydrocarbylsubstituent kan ook een copolymeer van 30 - 80 gew.% etheen en 20 - 70 gew.% van een of meer C_3-C_{18} α -alkenen, bij voorkeur propeen, zijn met een getalsgemiddeld molecuulgewicht van 700 - 250.000, bij voorkeur van 10.000 - 200.000, bepaald door dampdrukosmetrie.

Ook kunnen terpolymeren van etheen, een C_3-C_{18} α -alkeen en 0,5 - 20 mol-%, berekend op het totale polymeer, van een niet-geconjugeerd alkadien, zoals hexadien, worden gebruikt. De hydrocarbylsubstituent kan verder een gehydrogeneerd copolymeer van butadien en styreen of een terpolymeer van butadien, styreen en isopreen zijn. Indien de hydrocarbylgroep een molecuulgewicht heeft van meer dan 10.000, bezit het molybdeenhoudende disperseermiddel tevens viscositeitsindexverbeterende eigenschappen. Het molybdeenhoudende disperseermiddel bevat 0,001 - 25 gew.%, bij voorkeur 0,01 - 10 gew.%, en in het bijzonder 0,05 - 5 gew.% zuurstof en stikstof.

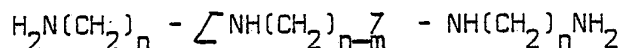
Het gewoonlijk gebruikte dicarbonsuur is alkenylbarnsteenzuuranhydride, waarin de alkenylgroep 50 - 400 koolstofatomen bevat.

Primair wegens de gemakkelijke verkrijgbaarheid en lage prijs is het koolwaterstofgedeelte van het mono- of dicarbonsuur of andere gesubstitueerde groep bij voorkeur afgeleid van een polymeer van een C_2-C_5 alkeen, welk polymeer in het algemeen een molecuulgewicht heeft

7906947

van 700 - 5.000. Bijzondere voorkeur verdient polyisobuteen.

De aminen, die voor de bereiding van het dispergeermiddel worden gebruikt, zijn gewoonlijk polyalkyleenaminen, waaronder verbindingen met de formule:



waarin n een waarde van 2 of 3 en m een waarde van 0 - 10 heeft. Voorbeelden van dergelijke polyalkyleenaminen zijn diëthyleentriamine, tetraethyleenpentamine, octaethyleennonamine, tetrapropyleenpentamine, alsmede verschillende cyclische polyalkyleenaminen.

Dispergeermiddelen, die gevormd zijn door reactie van ongeveer gelijke moleculaire hoeveelheden van polyisobutenylbarnsteenzuuranhydride en een tetraethyleenpentamine zijn bekend uit het Amerikaanse octrooischrift 3.202.678. Soortgelijke dispergeermiddelen, doch bereid door reactie van een moleculaire hoeveelheid alkenylbarnsteenzuuranhydride met ongeveer 2 moleculaire hoeveelheden polyalkyleenaminen, zijn bekend uit het Amerikaanse octrooischrift 3.154.560. Andere dispergeermiddelen, bereid uit alkenylbarnsteenzuuranhydride en polyalkyleenaminen in andere mol-verhoudingen, zijn bekend uit het Amerikaanse octrooischrift 3.172.892. Dispergeermiddelen, bereid uit alkenylbarnsteenzuuranhydride met andere aminen, zijn bekend uit de Amerikaanse octrooischriften 3.024.195, 3.024.237 (piperazineaminen) en 3.219.666. Een esterderivaat is bekend uit het Belgische octrooischrift 662.875, waarin N-alkylmorfolinonesters, b.v. N-(2-hydroxyethyl)-2-morfolinon, worden gevormd door reactie met polyisobutenylbarnsteenzuuranhydride. Verder is bekend dat dispergeermiddelen van het alkenylbarnsteenzuurpolyaminetype verder kunnen worden gemodificeerd door reactie met een vetzuur met ten hoogste 22 koolstofatomen, b.v. azijnzuur, met het reactieprodukt van het alkenylbarnsteenzuuranhydride en polyamine (zie het Amerikaanse octrooischrift 3.216.936).

Hoewel elk van de hierboven bedoelde asvrije stikstofhoudende dispergeermiddelen volgens de uitvinding kan worden gecomplexeerd, gaat de voorkeur uit naar dispergeermiddelen, bereid met alkenylbarnsteenzuur/anhydriden, waarin de alkenylgroepen een molecuulgewicht van 700 - 5000, bij voorkeur van tenminste 1200 en in het bijzonder van tenminste 1300 hebben.

7906947

Stikstofhoudende dispergeermiddelen, die bijzondere voorkeur verdienen, zijn afgeleid van (A) alkyleenpolyaminen met formule 1 (zie het formuleblad), waarin x een geheel getal met een waarde van 1 - 10, bij voorkeur van 2 - 4, en R waterstof, een koolwaterstofgroep of nagenoeg een koolwaterstofgroep met 1 - 7 koolstofatomen, bij voorkeur met 1 - 4 koolstofatomen voorstellen en de alkyleengroep een rechte of vertakte alkyleengroep met ten hoogste 7, bij voorkeur met 2 - 4 koolstofatomen is; (B) polyoxyalkyleenpolyaminen met formule 2, waarin m een waarde heeft van 3 - 70, bij voorkeur van 10 - 35, en met formule 3, waarin n een waarde heeft van 1 - 40, met dien verstande, dat de som van alle n's 3 - 70 en bij voorkeur 6 - 35 bedraagt en R een meerwaardige verzadigde koolwaterstofgroep met ten hoogste 10 koolstofatomen en een valentie van 3 - 6 voorstelt, waarbij de alkyleengroepen in de formules 2 en 3 recht of vertakt kunnen zijn en 1 - 7 koolstofatomen en bij voorkeur 1 - 4 koolstofatomen bevatten; en (C) primaire aminen en hydroxysubstituten daarvan met formule 4, waarin R een eenwaardige organische groep met ten hoogste 20 koolstofatomen en bij voorkeur ten hoogste 10 koolstofatomen voorstelt, welk amine een of meer alcoholische hydroxylgroepen, bij voorkeur 1 - 6 alcoholische hydroxylgroepen bevat. De groep R in deze formule kan een alifatische, aromatische, heterocyclische of carbocyclische groep voorstellen. Een alcoholische hydroxylgroep is een hydroxylgroep, die niet gebonden is aan een koolstofatoom, dat deel uitmaakt van een aromatische kern.

Voorbeelden van alkyleenpolyaminen (A) zijn methyleenaminen, ethyleenaminen, butyleenaminen, propyleenaminen, pentyleenaminen, hexyleenaminen, heptyleenaminen, octyleenaminen, andere polymethyleenaminen en de cyclische en hogere homologen van deze aminen, zoals de piperazinen en de aminoalkylgesubstitueerde piperazinen. Specifieke voorbeelden zijn ethyleendiamine, triëthyleentetramine, propyleendiamine, di(heptamethyleen)triamine, tripropyleentetramine, tetraethyleenpentamine, trimethyleendiamine, pentaethyleenhexamine, di(trimethyleen)triamine, 2-heptyl-3-(2-aminopropyl)imidazoline, 4-methylimidazoline, 1.3-bis-(2-aminoëthyl)imidazoline, pyrimidine, 1-(2-aminopropyl)piperazine, 1.4-bis-(2-aminoëthyl)piperazine, N.N-dimethylamino-

7906947

propylamine, N,N-dioctylethylamine, N-octyl-N'-methylethyleendiamine en 2-methyl-1-(2-aminobutyl)piperazine. Andere hogere homologen, die kunnen worden toegepast, kunnen worden verkregen door condensatie van twee of meer van de genoemde alkyleenaminen op bekende wijze.

De ethyleenaminen, die bijzonder geschikt zijn, zijn b.v. beschreven in Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk and Othmer), deel 5, blz.898 - 905 (1950). Deze verbindingen worden bereid door reactie van een alkyleenchloride met ammoniak onder vorming van een complex mengsel van alkyleenaminen, waaronder cyclische condensatieproducten, zoals piperazinen. Hoewel mengsels van deze aminen voor de doeleinden van de uitvinding bruikbaar zijn, zal duidelijk zijn dat zuivere alkyleenaminen tot volkomen tevredenheid kunnen worden gebruikt. Een bijzonder geschikt alkyleenamine is een mengsel van ethyleenaminen dat bereid is door reactie van ethyleenchloride en ammoniak en dat geschikt kan worden een samenstelling te hebben, die overeenkomt met die van tetraethyleenpentamine. Verder kunnen alkyleenaminen met een of meer hydroxyalkylsubstituenten aan de stikstofatomen worden gebruikt. Deze hydroxyalkyl-gesubstitueerde alkyleenaminen zijn bij voorkeur verbindingen, waarin de alkylgroep minder dan 6 koolstofatomen bevat. Voorbeelden zijn N-(2-hydroxyethyl)ethyleendiamine, N,N'-bis(2-hydroxyethyl)ethyleendiamine, 1-(2-hydroxyethyl)piperazine, monohydroxypropyl-gesubstitueerd diëthyleentriamine, 1,4-bis(2-hydroxypropyl)piperazine, dihydroxypropyl-gesubstitueerd tetraethyleenpentamine, N-(3-hydroxypropyl)tetramethyleendiamine, 2-heptadecyl-1-(2-hydroxyethyl)imidazool.

De polyoxyalkyleenpolyaminen (B), b.v. polyoxyalkyleendiaminen en polyoxyalkyleentriaminen, kunnen een gemiddeld molecuulgewicht van 200 - 4000, bij voorkeur van 400 - 2000 hebben. De bij voorkeur volgens de uitvinding te gebruiken polyoxyalkyleenpolyaminen omvatten de polyoxyethyleen- en polyoxypropyleendiaminen en de polyoxypropyleentriaminen met gemiddelde molecuulgewichten van 200 - 2000. De polyoxyalkyleenpolyaminen zijn in de handel verkrijgbaar, b.v. onder de merknaam "Jeffamines D-230, D-400, D-1000, D-2000, T-403", enz. (Jefferson Chemical Company).

De primaire aminen (C) en hydroxysubstituten daarvan omvatten alifatische aminen, aromatische aminen, heterocyclische of carbocycli-

7906947

sche aminen, alsmede de hydroxysubstituten daarvan. Voorbeelden zijn methylamine, cyclohexylamine, aniline, dodecylamine, 2-amino-1-butanol, 2-amino-2-methyl-1-propanol, p-(β -hydroxyethyl)-aniline, 2-amino-1-propanol, 3-amino-1-propanol, N-(β -hydroxypropyl)-N'-(β -aminoethyl)-piperazine, 2-amino-1-butanol, ethanolamine, β -(β -hydroxyethoxy)-ethylamine, glutamine, glucosamine, 4-amino-3-hydroxy-3-methyl-1-butteen (dat op bekende wijze kan worden bereid door reactie van isopreenoxyde met ammoniak), N-(3-aminopropyl)-4-(2-hydroxyethyl)piperidine, 2-amino-6-methyl-6-heptanol, 5-amino-1-pentanol, N-(β -hydroxyethyl)-1.3-diaminopropaan, 1.3-diamino-2-hydroxypropaan, N-(β -hydroxyethyl)-ethyleendiamine en dergelijke. Ook kunnen mengsels van deze en soortgelijke aminen worden gebruikt.

Bijzondere voorkeur verdienen dispergeermiddelen, die zijn afgeleid van alkenylbarnsteen-
zuur/anhydride en amine in een mol-verhouding tussen 0,3 : 1 en 20 : 1, bij voorkeur tussen 1 : 1 en 10 : 1 en in het bijzonder tussen 2 : 1 en 10 : 1. Ook verdient het de voorkeur dat het stikstofgehalte van het van amine afgeleide dispergeermiddel kleiner is dan 2 gew.%, in het bijzonder kleiner dan 1,5 gew.%. Bij voorkeur te gebruiken dispergeermiddelen zijn afgeleid van polyisobutenylbarnsteen-
zuuranhydride en polyethyleenaminen, b.v. tetraethyleenpenta-
mine, en van polyoxyethyleenaminen, b.v. polyoxypropyleendiamine, en combinaties daarvan.

Het acylstikstofdispergeermiddel, zoals het alkenylbarnsteen-
zuurpolyamine, kan gemakkelijk worden geboreerd, zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.254.025, ter vergroting van het dispergerend vermogen. Zulks geschiedt door behandeling van het acylstikstofdispergeermiddel met een boorverbinding, gekozen uit boorox-
yde, boorhalogeniden, boorzuren en esters van boorzuren in een hoeveelheid, die 0,1 atoomhoeveelheid boor per mol geacyleerd stikstofhoudend materiaal tot 10 atoomhoeveelheden boor voor elke atoomhoeveelheid stikstof in het geacyleerde stikstofhoudende materiaal verschaft. De geboreerde dispergeermiddelen, die volgens de uitvinding met de molybdeenbron worden gecompliceerd, bevatten 0,1 - 2,0 gew.%, bij voorkeur 0,2 - 0,8 gew.% boor, berekend op het totale gewicht van de geboreerde acylstikstofverbinding. Het boor, dat in het als reactiecomponent gebruik-

7906947

te dispergeermiddel aanwezig blijkt te zijn als gedehydrateerde boorzuurpolymeren (voornamelijk HBO_2)₃, wordt chemisch gebonden aan de dispergeermiddelimiden en -diïmiden als aminezouten, b.v. het metaboraatzout van het diïmide, en blijkt tijdens de molybdenering niet te worden verdrongen.

De borering wordt uitgevoerd door toevoeging van 1 - 3 gew.%, berekend op het gewicht van de acylstikstofverbinding, van de boorverbinding, bij voorkeur boorzuur dat gewoonlijk als een suspensie aan de acylstikstofverbinding wordt toegevoegd, en verhitting onder roeren op 135 - 165°C gedurende 1 - 5 uren, gevolgd door strippen met stikstof in het genoemde temperatuurtraject, en desgewenst filtratie.

Aminering en/of imidering van het carbonzuurmateriaal wordt gewoonlijk uitgevoerd als een reactie in oplossing met het carbonzuurmateriaal, b.v. polyisobutenylbarnsteenzuuranhydride, opgelost in een oplosmiddel, zoals minerale olie, waaraan de andere reactiecomponent wordt toegevoegd. De imidedispergeermiddelen kunnen in hoge opbrengst worden verkregen door toevoeging van 0,3 - 1 mol-hoeveelheid, bij voorkeur 0,4 - 0,7 mol-hoeveelheid alkyleenpolyamine per mol-hoeveelheid dicarbonzuurmateriaal van de stikstofverbinding aan de oplossing en verhitting van het mengsel op 140 - 165°C, totdat de juiste hoeveelheid reactiewater is ontwikkeld. De als oplosmiddel gebruikte minerale olie wordt meestal in zodanige hoeveelheid gebruikt, dat de olie 50 gew.% van de uiteindelijke oplossing van acylstikstofverbinding uitmaakt.

De bron van molybdeen is een molybdeen en zuurstof of zwavel bevattende verbinding, die in staat is tot complexvorming met het asvrije dispergeermiddel onder vorming van een thermisch stabiel molybdeencomplex, dat 0,5 - 20 gew.%, bij voorkeur 2 - 10 gew.% en optimaal ongeveer 5 gew.% molybdeen bevat, berekend op het totale gewicht van het complex. De bronnen van molybdeen zijn molybdeenzuur, molybdeentrioxide, dat de voorkeur verdient en ook wel wordt aangeduid als molybdeenzuuranhydride of als molybdeenoxide, ammoniumthiomolybdaat, ammoniumbismolybdaat, molybdeenhalogeniden en ammoniumheptamolybdaat-tetrahydraat.

Het organomolybdeencomplex is het produkt van een reactie in een binair oplosmiddel van 1 - 2 mol asvrij dispergeermiddel (al dan

7906947

niet geboreerd) en 1 mol molybdeenmetaal, afkomstig uit de molybdeenbron. De reactie wordt uitgevoerd bij 40 - 250°C, bij voorkeur bij 50 - 200°C en optimaal bij 60 - 180°C onder vorming van een stabiel complex. De reactie wordt uitgevoerd in een binair oplossingssysteem, waarin water aanwezig is (hetzij als water, hetzij als ammoniak) tezamen met een niet-waterige component, zoals tetrahydrofuran of een tussen 70 en 250°C kokende koolwaterstof, en bij voorkeur een tweede niet-waterige component, bestaande uit een hogerkokende koolwaterstof, zoals minerale olie. Een zeer geschikt reactiesysteem bevat 1 - 20 gew.% water en/of ammoniak, 20 - 60 gew.% minerale olie en voor het overige xyleen, tolueen of tetrahydrofuran.

De reactie wordt uitgevoerd in de loop van 4 - 20 uren, bij voorkeur 6 - 12 uren, teneinde het complex in geschikte mate te stabiliseren, waarna de binaire oplosmiddelen in het algemeen worden verwijderd en het complex ten behoeve van een gemakkelijke hanteerbaarheid wordt opgelost in minerale olie.

De uitvoering van de complexvorming in een binair oplosmiddelsysteem, dat 1 gew.dl water of ammoniak per 1 - 1000 gew.dln tetrahydrofuran of tussen 70 en 250°C kokende koolwaterstoffen bevat, biedt een aantal voordelen in vergelijking met een reactie zonder oplosmiddel of in een licht aromatisch oplosmiddel, zoals tolueen, of een lichte koolwaterstofolie, b.v. minerale olie, nl. een snellere reactie, voltooiing van de reactie tot een gestabiliseerd molybdeencomplex bij lagere temperatuur, en een produktoplossing, die bij toevoeging aan smeeroilie zowel een sterkere vermindering van de wrijving als een verbeterde slibdispersie verschaft.

De in koolwaterstof oplosbare molybdeencomplexen van asvrije disperseermiddelen verschaffen aan smeeroïlen niet alleen een dispergerend vermogen, maar ook een verbeterde smeerwerking wanneer zij worden gebruikt in combinatie met een actieve zwaveldonor, die kan worden gedefinieerd als een verbinding, die gemengd met het disperseermiddel-molybdeencomplex de wrijvingscoëfficiënt met tenminste 10% verlaagt in vergelijking met die, welke door het complex alleen wordt verschaft. De actieve zwaveldonor is aanwezig in een hoeveelheid van 0,1 - 10 gew.dln, bij voorkeur 0,2 - 2 gew.dln, per gew.dl molybdeen-

7906947

complex.

Voorbeelden van actieve zwavel donors zijn metaaldihydrocarbyldithiofosfaten en de overeenkomstige voorloperesters, gefosfosulfuriseerde pinenen, gesulfuriseerde alkenen en koolwaterstoffen, gesulfuriseerde vetzuuresters en gesulfuriseerde alkylfenolen.

De voorkeur verdienen de zinkdihydrocarbyldithiofosfaten, die zouten zijn van dihydrocarbylesters van dithiofosforzuren en kunnen worden voorgesteld door formule 5 (zie formuleblad), waarin R en R' gelijke of verschillende koolwaterstofgroepen met 1 - 18 koolstofatomen, bij voorkeur 2 - 12 koolstofatomen voorstellen, b.v. alkyl-, alkenyl-, aryl-, aralkyl-, alkaryl- en cycloalifatische groepen. Bij voorkeur stellen R en R' alkylgroepen met 2 - 8 koolstofatomen voor. Geschikte groepen zijn b.v. ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, secundair butyl, tertiair butyl, amyl n-hexyl, isohexyl, n-heptyl, n-octyl, decyl, dodecyl, octadecyl, 2-ethylhexyl, fenyl, butylfenyl, cyclohexyl, methylcyclopentyl, propenyl, butenyl, en dergelijke. Ter verkrijging van oplosbaarheid in olie is het totale aantal koolstofatomen in het dithiofosforzuur gemiddeld 5 of groter.

De zinkdihydrocarbyldithiofosfaten, die volgens de uitvinding als zwavel donor kunnen worden gebruikt, kunnen op bekende wijze worden bereid door eerst een dithiofosforzuur te veresteren, gewoonlijk door reactie van een alcohol of fenol met P_2S_5 , en vervolgens de dithiofosforzuurester te neutraliseren met een geschikte zinkverbinding, zoals zinkoxyde.

In het algemeen wordt het zinkdihydrocarbyldithiofosfaat in de smeeroliecompositie toegepast in een concentratie van 0,01 - 5 gew.dln, bij voorkeur 0,5 - 1,5 gew.dln per 100 gew.dln smeerolie. Dit is voldoende voor zwavel donering, waarbij de verbetering van het smeervermogen van de smeeroliecompositie wordt gerealiseerd.

Zoals reeds vermeld zijn ook de dihydrocarbylesters van dithiofosforzuur, voorgesteld door formule 6 (zie formuleblad), waarin R en R' de eerder genoemde betekenis hebben, gelijkelijk geschikte actieve zwavel donors. Bijzonder geschikt is het dibutylfenyldithiofosfaat.

Een andere groep van dithiofosfaatdiësters, die actieve zwavel donors zijn, wordt gevormd door de gefosfosulfuriseerde terpenen, waar-

7906947

van pineen, dipenteen en allo-ocimeen vertegenwoordigers zijn. Van de terpenen verdient het bicyclische pineen de voorkeur. Het gefosfosulfuriseerde terpeen wordt verkregen door reactie van ongeveer 1 mol di-ester van thiofosforzuur met 1 mol pineen bij een temperatuur van tenminste 100°C , b.v. $100 - 200^{\circ}\text{C}$. Een bijzonder actieve zwavel donor is de bornylester van dihydrocarbyl ($\text{C}_2 - \text{C}_{20}$) dithiofosforzuren (zie het Amerikaanse octrooischrift 2.689.258).

De gesulfuriseerde alkenen en koolwaterstoffen zijn verdere esters van thiofosforzuren, die geschikte zwavel donors zijn. Deze esters worden verkregen door reactie met alkenen, zoals etheen, propheen, isobuteen, decen, dodecen, octadecen en dergelijke, alkeenpolymeren met molecuulgewichten van $100 - 50.000$, b.v. van etheen, propheen, isobuteen en dergelijke, aromaten zoals benzeen, naftaleen, toluen, xyleen en dergelijke, petroleumfracties en condensatieprodukten van gehalogeneerde alifatische koolwaterstoffen met aromatische verbindingen, zoals was-naftaleen (zie het Amerikaanse octrooischrift 2.804.431).

De gesulfuriseerde vetzuuresters vormen een andere subklasse van esters, die actieve zwavel donors zijn. Deze produkten worden verkregen door reactie van P_2S_5 en alifatische alcoholen, die gewoonlijk 8 - 22 koolstofatomen bevatten, verkregen uit natuurlijke bronnen, waaronder linolenyl-, behenyl-, stearyl-, palmityl-, lauryl-, en capryl alcohol, of mengsels verkregen uit plantaardige en dierlijke oliën, zoals tallolie.

De gesulfuriseerde alkylfenolen zijn in het algemeen $\text{C}_4 - \text{C}_{20}$ alkylfenolsulfiden. Deze gesulfuriseerde alkylfenolen worden verkregen door sulfurering van een alkylfenol met een zwavelhalogenide of elementaire zwavel.

Behalve het molybdeencomplex van het asvrije disperseermiddel en de actieve zwavel donor kan de smeeroliecompositie andere bekende smeerolietoevoegsels bevatten ter verkrijging van probleemloze werking van de gesmeerde apparatuur. Voorbeelden zijn asvrije disperseermiddelen, metaaldetergenten, supplementaire oxydatie- en corrosie-inhibitoren, hagedrukmiddelen, roestinhbitoren, gietpunt verlagende middelen, viskositeitsindex verbeterende middelen, en dergelijke.

De aanduiding: "asvrij disperseermiddel" voor zowel de reactie-

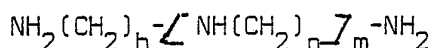
7906947

component als het toevoegsel wordt gebruikt ter beschrijving van de thans zeer bekende klasse van niet-metaal bevattende, in olie oplosbare polymere toevoegsels of de acylderivaten van betrekkelijk hoogmoleculaire carbonzuren, die in staat zijn verontreinigingen en dergelijke in koolwaterstoffen, zoals smeeroliën, te dispergeren. De carbonzuren kunnen mono- of polycarbonzuren zijn en worden in het algemeen gekarakteriseerd door koolwaterstofbestanddelen, die gemiddeld 50 - 250 alifatische koolstofatomen bevatten.

Een voorkeursklasse van asvrije disperseermiddelen zijn de stikstofhoudende disperseermiddeltoevoegsels, die algemeen bekend zijn als slibdisperseermiddelen voor motorcarteroliën. Deze disperseermiddelen omvatten in minerale olie oplosbare zouten, amiden, imiden en esters, bereid uit hoogmoleculaire mono- en dicarbonzuren (en voorzover zij bestaan de overeenkomstige zuuranhydriden) en verschillende aminen van stikstofhoudende materialen, die aminostikstof of heterocyclische stikstof bevatten alsmede tenminste één amido- of hydroxylgroep, die in staat is tot zout-, amide-, imide- of estervorming. Gewoonlijk worden deze disperseermiddelen bereid door condensatie van een monocarbonzuur of een dicarbonzuur of anhyride daarvan, bij voorkeur een barnsteenzuur vormend materiaal, zoals alkenylbarnsteenzuuranhyride, met een amine of alkyleenpolyamine. Gewoonlijk is de mol-verhouding van zuur of anhyride tot amine gelegen tussen 1 : 1 en 5 : 1, b.v. 1 mol C₅₀-C₁₀₀ polyisobutenylbarnsteenzuuranhyride op 2 mol tetraethyleenpentamine.

Voornamelijk in verband met de gemakkelijke verkrijgbaarheid en lage prijs is het koolwaterstofgedeelte van het mono- of dicarbonzuur of -anhyride bij voorkeur afgeleid van een polymeer van een C₂-C₅ alkeen, welk polymeer in het algemeen 50 - 250 koolstofatomen bevat. Bijzondere voorkeur verdient polyisobuteen.

Voor de bereiding van het niet-metaalhoudend disperseermiddel worden gewoonlijk polyalkyleenaminen gebruikt, zoals polyalkyleenaminen met de algemene formule:



waarin n een waarde heeft van 2 - 3 en m een waarde heeft van 0 - 10.

Voorbeelden daarvan zijn diëthyleentriamine, tetraethyleenpentamine,

7906947

dipropyleentriamine, octaethyleennonamine en tetrapropyleenpentamine; ook kan N.N-di-(2-aminoëthyl)ethyleendiamine worden gebruikt. Andere geschikte alifatische polyaminoverbindingen zijn b.v. N-aminoalkylpiperazinen, zoals N-(2-aminoëthyl)piperazine. Mengsels van alkyleenpolyaminen, die bij benadering overeenkomen met tetraethyleenpentamine, zijn in de handel verkrijgbaar, b.v. onder de naam Dow E-100 (Dow Chemical Company, Midland, Michigan).

Representatieve dispergeermiddelen worden bereid door reactie van ongeveer 1 mol-hoeveelheid polyisobutenylbarnsteen-zuur-anhydride met 1 - 2 mol-hoeveelheden tetraethyleenpentamine of met 0,5 - 1 mol-hoeveelheid van een polyol, zoals pentaerythritol.

In het algemeen kunnen de asvrije dispergeermiddelen worden gemodificeerd door toevoeging van metalen, zoals boor, teneinde het dispergerend vermogen van het toevoegsel te vergroten. Zulks geschiedt door toevoeging van boorzuur aan het reactiemengsel, nadat de imidering of verestering praktisch voltooid is, en verhitting van het mengsel op temperaturen van 100 - 150°C gedurende enige uren.

Voorbeelden van detergenten, die nuttig zijn in combinatie met dispergeermiddelen, bij voorkeur van het asvrije type, zijn normale, basische of overbasische metaalzouten, b.v. calcium- of magnesiumzouten, van petroleumnafteenzuren, petroleumsulfonylzuren, alkylbenzeensulfonylzuren, in olie oplosbare vetzuren, alkyl-alicyclische zuren, alkyleen-bisfenolen en gehydrolyseerde gefosfosulfuriseerde polyalkenen.

Voorbeelden van oxydatie-inhibitoren zijn gehinderde fenolen, b.v. 2.6-ditertiair butyl-p-kresol, aminen, gesulfuriseerde fenolen en alkylfenothiazinen.

Voorbeelden van gietpunt verlagende middelen zijn gealkyleerde aromatische koolwaterstoffen, alkeenpolymeren en -copolymeren, acrylaat- en methacrylaatpolymeren en -copolymeren.

Voorbeelden van viscositeitsindex verbeterende middelen zijn alkeenpolymeren, zoals polybuteen, etheen-propeencopolymeren, gehydrogeneerde polymeren en copolymeren en terpolymeren van styreen met isopreen en/of butadieen, polymeren van alkylacrylaten of alkylmethacrylaten, copolymeren van alkylmethacrylaten met N-vinylpyrrolidon of dimethylaminoalkylmethacrylaat, entpolymeren van etheen-propeen met

79 0 6 9 4 7

een actief monomeer, zoals maleïnezuuranhydride, welke verder tot reactie kunnen zijn gebracht met een alcohol of een alkyleenpolyamine, styreen/maleïnezuuranhydridepolymeren, welke tot reactie zijn gebracht met alcoholen en aminen, en dergelijke.

5 De koolwaterstoffen, waarin de toevoegselcombinatie volgens de uitvinding het meest effectief is, zijn minerale oliën met een viscositeit van 2 - 40 cSt, bij voorkeur 5 - 20 cSt, bij 99°C, gemeten volgens ASTM D-445.

10 Indien het molybdeen bevattende, geacyleerde stikstofhoudende dispergeermiddel wordt toegepast als een toevoegselconcentraat, kan het concentraat in wezen bestaan uit 5 - 80 gew.% molybdeen bevattend dispergeermiddel, berekend op het totale gewicht van het concentraat, waarbij de rest bestaat uit een geschikt oplosmiddel, zoals kerosine, minerale olie, synthetische olie en een nafta of dergelijke. Bij voor-
15 keur bevat het concentraat 10 - 80 gew.% van de toevoegselcombinatie in het oplosmiddel.

De concentratie van het molybdeen bevattende, geacyleerde stikstofhoudende dispergeermiddel kan aanmerkelijk variëren, afhankelijk van de toepassing, ongeacht of het alleen of in combinatie met andere
20 toevoegsels wordt gebruikt. Wanneer b.v. de molybdeen bevattende dispergeermiddelen op zichzelf worden gebruikt in een brandstof, zoals benzine, kan de toevoegselconcentratie 1 - 1000 dpm, bij voorkeur 5 - 50 dpm bedragen, berekend op het totale gewicht van de benzine. In een smeermiddel wordt het echter toegepast in een concentratie van
25 0,1 - 20%, bij voorkeur 0,5 - 5%, berekend op het totale gewicht van de olie.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden, welke een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding tonen en deze vergelijken met andere, doch soortgelijke composi-
30 ties.

Voorbeeld I

90,4 g polyisobutenylbarnsteen-zuurpolyamine asvrij dispergeermiddel, waarin de polyisobutenylsubstituent een getalsgemiddeld molecuulgewicht van 900 heeft en waarbij het dispergeermiddel 2,1 gew.%
35 stikstof bevat, in 50% S150N minerale olie en 5,5 g molybdeen-zuur

7906947

($\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) werden gedurende 8 uren in 500 cm^3 tetrahydrofuran en 10 cm^3 water onder terugvloei koeling gekookt. De temperatuur bedroeg $60 - 70^\circ\text{C}$. Vervolgens werden het tetrahydrofuran en de overmaat water verwijderd met behulp van een roterende verdamper. Het residu werd opgelost in hexaan en de oplossing werd door Celite gefiltreerd. Vervolgens werd het hexaan door verdamping in de roterende verdamper verwijderd. Het verkregen groenig viskeuze materiaal bevatte 3,49 gew.% molybdeen.

Voorbeeld II

90,4 g van hetzelfde asvrije disperseermiddel in 50% minerale olie als in voorbeeld I en 13,0 g molybdeen zuur ($\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) werden gedurende 3 uren onder terugvloei koeling gekookt in 500 cm^3 tetrahydrofuran en 10 cm^3 ammoniak. Het tetrahydrofuran werd door inblazen van stikstof verwijderd, waarna het produkt werd verdund met hexaan en gefiltreerd. Het filtraat werd in een roterende verdamper ingedampt, waarbij een helder, donkergroen viskeus materiaal werd verkregen, dat 5,2 gew.% molybdeen bevatte.

Voorbeeld III

Een mengsel van 80 g van een 50%'s oplossing in minerale olie van het disperseermiddel produkt, bereid uit polyisobutenylbarnsteen zuuranhydride (getalsgemiddeld molecuulgewicht ongeveer 1000) en een polyethyleenamine, -dat bij benadering overeenkwam met tetraethyleen pentamine, in een mol-verhouding in de lading van 1,5 : 1, en 3,52 g ammoniumheptamolybdaattetrahydraat werd in 50 cm^3 xyleen en 5 cm^3 water gedurende 5 uren onder roeren en onder terugvloei koeling gekookt. Gedurende deze periode werden het water en xyleen door destillatie verwijderd. Het mengsel werd gefiltreerd, waarna het vluchtige materiaal in een roterende verdamper werd verwijderd. Het produkt was een donkere viskeuze olie, die 2,1 gew.% molybdeen bevatte. Dit komt overeen met een omzetting op basis van molybdeen van 91% van de theorie.

Voorbeeld IV

Een mengsel van de disperseermiddel produkt oplossing van voorbeeld III (80 g), molybdeen oxyde (3,39 g), 50 cm^3 xyleen en 5 cm^3 water werd gedurende 3 uren onder terugvloei koeling gekookt. Het produkt werd geïsoleerd door filtratie en strippen, waarbij een donkerbruine

7906947

olie met een molybdeengehalte van 2,6 gew.% werd verkregen. Dit komt overeen met een omzetting van 95%, op basis van molybdeen.

Voorbeeld V

(a) Een mengsel van de disperseermiddelproduktoplossing van voorbeeld III (80 g), molybdeenoxide (4,24 g), 50 cm³ xyleen en 5 cm³ water werd gedurende 3 uren onder terugvloeiokoeling gekookt. Na filtratie en verwijdering van vluchtige bestanddelen door strippen resteerde een donkerbruine olie met een molybdeengehalte van 3,39 gew.%.

Dit komt overeen met een kwantitatieve omzetting, op basis van het gebruikte molybdeen.

(b) Bij uitvoering van dezelfde reactie gedurende 2 uren in plaats van 3 uren werd een donkerbruine olie verkregen, die 4,98 gew.% molybdeen bevatte.

Voorbeeld VI

Een mengsel van een 50 gew.%'s oplossing in minerale olie van een disperseermiddel, verkregen door reactie van polyisobutenylbarnsteenzuuranhydride met tetraethyleenpentamine (40 g), molybdeenoxide (2,44 g), xyleen (50 cm³) en water (5 cm³) werd onder roeren gedurende 6,5 uren onder terugvloeiokoeling gekookt. Het produkt werd geïsoleerd op de in de voorbeelden III - V beschreven wijze, waarbij een donkerbruine olie werd verkregen, die 3,72 gew.% molybdeen bevatte.

Voorbeeld VII

40 g van dezelfde disperseermiddeloplossing, die in voorbeeld VI werd gebruikt en beschreven, 2,96 g ammoniumheptamolybdaattetrahydraat, 50 cm³ xyleen en 5 cm³ water werden gedurende 7,25 uren onder roeren onder terugvloeiokoeling gekookt. Het op de gebruikelijke wijze geïsoleerde produkt was een donkerbruine olie, die 3,72 gew.% molybdeen bevatte (97% omzetting op basis van molybdeen).

Voorbeeld VIII

Een mengsel van een 50 gew.%'s oplossing in minerale olie van een geboreerd disperseermiddel, verkregen door condensatie van 1,5 mol polyisobutenylbarnsteenzuuranhydride met 1 mol tetraethyleenpentamine en bevattende 0,35 gew.% boor (80 g), molybdeenoxide (4,18 g), xyleen (50 cm³) en water (5 cm³) werd onder roeren gedurende 6,75 uren onder terugvloeiokoeling gekookt. Het op de gebruikelijke wijze geïso-

7906947

leerde produkt was een donkergroene olie, die 3,0 gew.% molybdeen bevatte (90% omzetting op basis van molybdeen).

Voorbeeld IX

80 g van een geboreerd condensatieprodukt van polyisobutenylbarnsteenzuuranhidride en een alkyleenpolyamine, opgelost in 50 gew.% minerale olie

, molybdeenoxide (3 g), xyleen (50 cm³) en water (5 cm³) werden onder roeren gedurende 6 uren onder terugvloeiokoeling gekookt. Het op de gebruikelijke wijze geïsoleerde produkt was een donkergroene olie, die 3,62 gew.% molybdeen bevatte (82% omzetting op basis van molybdeen).

Voorbeeld X

Enige van de volgens de vorige voorbeelden bereide, molybdeen bevattende disperseermiddelen werden in een samengestelde olie beproefd op hun effect op de wrijving met behulp van een Roxana Four-Ball Tester. Ter vergelijking werd steeds ook een olie beproefd, die het disperseermiddel zonder molybdeen bevatte. De concentratie van het molybdeen bevattende disperseermiddel werd zodanig gekozen, dat 0,1 gew.% molybdeen in de olie werd verkregen. Bij alle proeven werd een totale disperseermiddelconcentratie van 2,5 gew.% gehandhaafd.

De smeerolie was als volgt samengesteld:

<u>Component</u>	<u>Gew.% actief bestanddeel</u>
disperseermiddel	2,5
magnesiumsulfaat (overbasisch)	0,4
zinkdialkyldithiofosfaat	1,0
minerale olie	96,1

De proeven werden als volgt uitgevoerd. Het proefapparaat werd opgesteld voor de normale slijtageproef, zoals beschreven in ASTM D2266-67, met 4 stalen kogels met een diameter van 12,5 mm. Men bracht het proefapparaat op 110°C en liet het gedurende tenminste 45 minuten lopen bij 1200 toeren per minuut en 15 kg. Indien de wrijvingskracht, zoals afgelezen op de recorder, gedurende de laatste 10 minuten constant bleef, werd de snelheid verlaagd tot 25 toeren per minuut. Anders werd de proef voortgezet totdat de wrijvingskracht was gestabiliseerd. De proef bij 25 toeren per minuut werd uitgevoerd bij 110°C

7906947

en 15 kg gedurende 15 minuten of totdat de wrijvingskracht was gestabiliseerd.

De resultaten van de proeven zijn vermeld in de volgende tabel. Uit deze resultaten blijkt, dat de molybdeen bevattende dispergeermiddelen volgens de uitvinding het smeervermogen van smeeroïlen sterker verbeteren dan de dispergeermiddelen zonder molybdeen, wanneer een actieve zwavel donor aanwezig is.

5

7906947

7906947

Proef No.	Molybdaat- produkt van voorbeeld No.	Gew.% ac- tief be- standdeel*	Dispergeer- middel van voorbeeld No.	Gew.% ac- tief be- standdeel*	Wrijvingscoëfficiënt (1)		% Wrijvingsvermin- dering (2)	
					1200 tpm	50 tpm	1200 tpm	50 tpm
1	-	-	III	2,5	0,088	0,101		
2	IV	1,4	III	1,1	0,046	0,058	48	43
3	-	-	VI	2,5	0,082	0,101		
4	VI	1,35	VI	1,15	0,049	0,057	40	44
7	-	-	VIII	2,5	0,085	0,103		
8	VIII	1,35	VIII	1,15	0,050	0,057	41	45
9	-	-	IX	2,5	0,083	0,091		
10	IX	2,1	IX	0,4	0,048	0,068	42	25

(1) 15 kg belasting

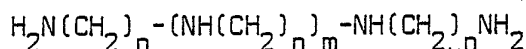
(2) ten opzichte van dispergeermiddel zonder molybdeen

* berekend op basis van het feit, dat het molybdeen bevattende olieprodukt van elk voorbeeld (I-IX) bestond uit 50 gew.% molybdeen bevattend dispergeermiddel en 50 gew.% minerale olie.

C o n c l u s i e s :

=====

1. Smeeroliecompositie, gekenmerkt door een smeerolie en tenminste een wrijving verminderende hoeveelheid van de combinatie van (a) een in olie oplosbaar molybdeencomplex van een molybdeenverbinding en een asvrij stikstofhoudend dispergeermiddel, welk complex 0,5 - 20 gew.% molybdeen bevat, berekend op het gewicht van het dispergeermiddel, en (b) een in olie oplosbare actieve zwaveldonor, welke combinatie 0,01 - 2,0 gew.% molybdeen verschaft, berekend op het totale gewicht van de compositie, en welke zwaveldonor aanwezig is in een hoeveelheid van tenminste 0,25 gew.%, berekend op het totale gewicht van de compositie, waarbij het asvrije stikstofhoudende dispergeermiddel het reactieproduct is van 1 - 3 mol van een hydrocarbyl-gesubstitueerd dicarbonsuurmateriaal, waarin de hydrocarbylsubstituent een getalsgemiddeld molecuulgewicht van 700 - 250.000 bezit, met ongeveer 1 mol polyalkyleenamine met de algemene formule



waarin n een waarde heeft van 2 of 3 en m een waarde heeft van 0 - 10, waarbij het molybdeencomplex het reactieproduct is van een molaire hoeveelheid van het asvrije stikstofhoudende dispergeermiddel met 1 - 2 molaire hoeveelheden molybdeenoxyde, molybdeenzuur, ammoniumthiomolybdaat, ammoniumbismolybdaat, molybdeenhalogenide en/of ammoniumheptamolybdaattetrahydraat, en waarbij de zwaveldonor is gekozen uit metaaldihydrocarbyldithiofosfaten, dihydrocarbylesters van dithiofosforzuur, gefosfosulfuriseerde pinenen, gesulfuriseerde koolwaterstoffen, gesulfuriseerde vetzuuresters en gesulfuriseerde alkylfenolen.

2. Compositie volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de hydrocarbylsubstituent een copolymeer met een getalsgemiddeld molecuulgewicht van 10.000 - 200.000 is van etheen en een C_3-C_{18} α -alkeen.

3. Compositie volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de hydrocarbylsubstituent een getalsgemiddeld molecuulgewicht heeft van 700 - 5000.

4. Compositie volgens conclusies 1 - 3, met het kenmerk, dat het dispergeermiddel het reactieproduct is van polyisobutenylbarnsteen-
zuur

7906947

anhydride en polyethyleenamine.

5. Compositie volgens conclusies 1 - 4, met het kenmerk, dat het dispergeermiddel is geboreerd.

6. Compositie volgens conclusies 1 - 5, met het kenmerk, dat de molybdeenverbinding bestaat uit molybdeenoxyde, molybdeenzuur of ammoniumheptamolybdaattetrahydraat.

7. Compositie volgens conclusies 1 - 6, met het kenmerk, dat de zwaveldonor bestaat uit zinkdihydrocarbyldithiofosfaat.

8. Compositie volgens conclusies 1 - 7, met het kenmerk, dat het molybdeencomplex is verkregen door reactie van de molybdeenverbinding met 0,5 - 1 mol-equivalent van het reactieproduct van polyisobutenylbarnsteenzuuranhydride en het polyamine, in een binair oplosmiddel-systeem, dat als waterige component water of ammoniak en als niet-waterige component tetrahydrofuran of een tusseb 70 en 250°C kokende koolwaterstof bevat.

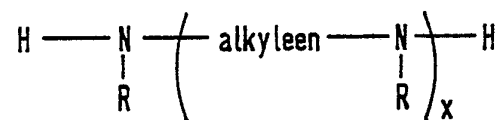
9. Compositie volgens conclusies 1 - 8, waarin smeerolie een minerolie en het polyalkyleenamine tetraethyleenpentamine is.

10. Compositie volgens conclusies 1 - 9, met het kenmerk, dat de smeerolie bestaat uit een minerale olie met een viskositeit van 2 - 40 cSt bij 99°C, gemeten volgens ASTM D-445, het gesubstitueerde dicarbonzuurmateriaal bestaat uit poly(isobutenyl)barnsteenzuuranhydride, waarin de poly(isobutenyl)groep een getalsgemiddeld molecuulgewicht van 900 - 1600 heeft, en aanwezig is in een hoeveelheid van 1,3 mol per mol tetraethyleenpentamine, en de actieve zwaveldonor bestaat uit zinkdihydrocarbyldithiofosfaat in een hoeveelheid van 0,2 - 2 gew.dln per gew.dl van het molybdeencomplex, dat aanwezig is in een hoeveelheid van 0,02 - 1,0 gew.%, berekend op het totale gewicht van de compositie.

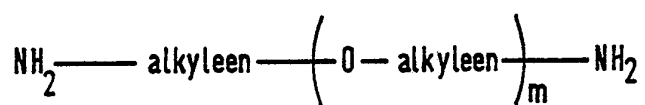
11. Compositie volgens conclusies 1 - 10, gekenmerkt door een concentraat, bevattende 5 - 80 gew.% van de combinatie van een in olie oplosbaar molybdeencomplex van een asvrij stikstofhoudend dispergeermiddel met 0,1 - 10 gew.dln actieve zwaveldonor per gew.dl van het complex en 20 - 95 gew.% minerale olie.

7906947

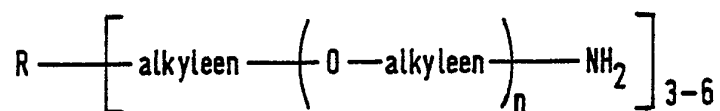
1



2



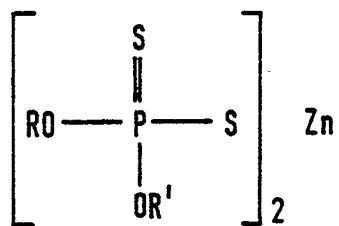
3



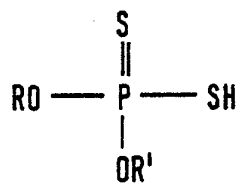
4



5



6



7906947