

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 163131 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3381/84

(51) Int.Cl.5

C 10 M 159/24
// C 10 N 30:04

(22) Indleveringsdag: 10 jul 1984

(41) Alm. tilgængelig: 12 jan 1985

(44) Fremlagt: 20 jan 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 11 jul 1983 FR 8311494

(71) Ansøger: *OROGIL; 47, Rue De Villiers; 92527 Neuilly Sur Seine, FR

(72) Opfinder: Jean-Louis Le *Coent; FR

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af calciumbaserede additiver med detergent-/dispersions-virkning og med høj alkalinitet samt smøremidler indeholdende sådanne additiver

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammen drag

3381-84

Calciumbaserede smørelieadditiver med detergent-/dispersions-virkning og med høj alkalinitet fremstilles ved, at man i rækkefølge sammenfører en alkylbenzen-sulfonsyre, en alkylphenyl, en fortyndingsolie, halogenidioner, især chloridioner og kalk. Derpå fjernes det dannede vand, og man sulfurerer med svovl i nærvær af glycol og en tung alkohol med kp. $> 155^{\circ}\text{C}$. Derpå carbonatiseres det sulfurerede produkt med CO_2 i op til 30% overskud, og glycol samt tung alkohol fjernes før en filtrering, der fører til det færdige additiv. Additivet er anvendeligt i en mængde op til 20% til mange forskellige smøremidler, idet det udviser god ferligelighed samtidig med en høj alkalinitet (TBN op til 300).

DK 163131 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af calciumbaserede additiver med detergent-/dispersions-virkning og med meget høj alkalinitet. Opfindelsen angår yderligere smøremidler med indhold af sådanne additiver.

Det er omtalt i europæiske patentskrifter nr. 3694, 6796, 7260 og 7257, som er udstedt til ansøgeren, at man kan fremstille additiver af typen alkylphenolater-alkylbenzensulfonater af jordalkalimetaller med TBN (Total Basic Number efter normen ASTM D 2896), som er højere end 200 eller 250 mg KOH/g additiv.

Erfaringen har vist, at de fremgangsmåder, som er beskrevet i de ovennævnte skrifter, ikke gør det muligt at opnå additiver, som kan opnå et TBN på 300.

Man har nu fundet en fremgangsmåde, som gør det muligt at fremstille alkylphenolater-alkylbenzensulfonater af calcium med TBN mindst lig med 300.

Fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse er ejendommelig derved, at man:

- 25 a) ved en temperatur, der er højere end 70°C, men lavere end 130°C, sammenfører:
en alkylbenzensulfonsyre,
en alkylphenol,
fortyndingsolie,
30 halogenidioner,
kalk, og
eventuelt en C₁-C₄ carboxylsyre, som kan være hydroxyleret
- 35 b) fjerner det dannede vand,

c) sulfurerer det således dannede produkt med svovl i nærvær af glycol og en tung alkohol med kogepunkt højere end 155 °C,

5 d) carbonatiserer det således dannede sulfurerede produkt,

e) fjerner glycolen og den tunge alkohol med højt kogepunkt, og

10

f) filtrerer til indvinding af det således dannede additiv, idet den anvendte mængde reaktanter i trin a) og c) svarer til følgende molforhold:

15

alkylphenol/alkylbenzensulfonsyre	0,4-10
kalk/((alkylphenol+alkylbenzensulfonsyre)	2,6-8
halogenidioner/kalk	0,005-0,15
syre/kalk	0-0,2
20 svovl/alkylphenol	0,6-2
glycol/kalk	0,03-0,6
tung alkohol/glycol	0,1-20.

25 Den eventuelt hydroxylerede C₁-C₄ carboxylsyre er fortrinsvis udvalgt blandt myresyre, eddikesyre, glycolsyre eller oxalsyre.

I denne sammenhæng forstår man ved udtrykket "alkylbenzen-sulfonsyrer" sådanne syrer, som opnås ved sulfonering af alkylbenzener, i hvilke den eller de tilstedeværende alkylgrupper indeholder 15-30 carbonatomer og er afledt af lineære olefiner eller oligomere af olefiner, således som man kan opnå dem ved sulfonering af jordoliefraktioner. Forbindelsernes molekylvægt udtrykt som natriumsaltet svarer i almindelighed til en værdi på 430-560 Dalton.

35

De anvendes i almindelighed i opløsning indeholdende ca. 70 % i en fortyndingsolie.

5 Ved udtrykket "alkylphenoler" forstås alkylphenoler, som er bærere af en eller flere C_9-C_{15} alkylsubstituerter, fortrinsvis nonyl-, decyl-, dodecyl- eller tetradecylphenoler.

10 Man kan blandt de fortyndingsolier, som kan anvendes, nævne paraffiniske olier, såsom olien 100 Neutral, såvel som naphtheniske olier eller blandinger deraf. Den mængde olie, som man anvender, er så stor, at mængden af olie indeholdt i slutproduktet (heri indbefattet olien stammende fra alkylbenzensulfonsyren
15 anvendt som udgangsmateriale) udgør 20-60 vægt pct. af slutproduktet, fortrinsvis 30-40 vægt pct. af slutproduktet.

20 Man kan blandt halogenidionerne fortrinsvis nævne Cl^- . De tages i brug i form af ammoniumsalte eller metal-salte, såsom ammoniumchlorid, calciumchlorid, zinkchlorid etc.

25 Det første trin gennemføres fortrinsvis i nærvær af sådanne mængder af reaktionskomponenterne, som svarer til følgende molforhold:

alkylphenol/alkylbenzensulfonsyre på fra 0,8-5;
kalk/(alkylphenol + alkylbenzensulfonsyre) på fra 2,8-6;
30 halogenidion/kalk på fra 0,015-0,9;
syre/kalk på fra 0,01-0,2.

Dette første trin kan vare fra nogle minutter til 1 time, og det varer i almindelighed af størrelsesordenen
35 1/2 time.

Trinnet til fjernelse af det dannede vand gennemføres i almindelighed ved en temperatur på 110-150 °C, fortrinsvis 130-140 °C.

5 Blandt de alkoholer med kogepunkt højere end 155 °C (som i det følgende vil blive betegnet som "tunge alkoholer"), som anvendes i det tredje trin, kan man
10 nævne: C₆-C₁₄ alkanoler, C₆-C₁₄ cycloalkanoler, såsom ethylhexanol, oxo-alkoholerne, decylalkohol, tridecylalkohol, trimethylcyclohexanol etc. Endvidere ethere af alkylenglycoler, såsom 2-butoxy-ethanol, 2-butoxypropanol, 2-ethyloxyethanol, methylethere af dipropylenglycol, alkylenglycoler, såsom propylenglycol, hexylen-
15 glycol og butandiolerne.

Glycolen og den tunge alkohol kan indføres i deres helhed ved påbegyndelsen af det tredje trin, eller for-
20 trinsvis i fraktioner under forløbet af det tredje trin.

Det svovl, som er nødvendigt til gennemførelse af sulfuriseringen, kan indføres ved påbegyndelsen af det tredje trin, eller det kan allerede foreligge i det
25 første trin.

Sulfuriserings-behandlingen gennemføres ved en temperatur fra 160 °C og op til en temperatur, som er lavere end kogepunktet for den tunge alkohol ved normalt tryk
30 eller ved et svagt undertryk. Behandlingen varer i almindelighed 1-2 timer.

Den mængde reaktionskomponenter, som kan anvendes til gennemførelse af sulfuriserings-behandling, svarer til
35 følgende molforhold:

svovl/alkylphenol på fra 0,8-1,5 (hvilket svarer til et molforhold svovl/kalk på fra 0,06-0,5);

glycol/kalk på fra 0,05-0,4;

5

tung alkohol/glycol på fra 0,5-25.

Carbonatiseringsbehandlingen gennemføres med fordel ved
10 en temperatur på fra 160 °C og op til en temperatur
mindre end kogepunktet for den tunge alkohol, igennem
et tidsrum, som kan strække sig fra 1-4 timer og som i
almindelighed er på fra 1-4 timer. Den mængde CO₂, der
indføres, befinder sig mellem den mængde, som fuldstæn-
15 dig ville kunne absorberes af reaktionsmediet, og et
overskud på 30 % af denne mængde.

Eftersom denne carbonatiseringsbehandling er exotermisk,
kan den gennemføres i nærvær af en supplerende mængde
20 frisk glycol for at kompensere for den glycol, som even-
tuelt fordamper.

Den femte behandlingstrin gennemføres fortrinsvis under
et vakuum og ved en temperatur på 180-220 °C i løbet
25 af ca. 1 time.

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede
additiver er calciumbaserede additiver med detergent-/-
dispersions-virkning og med høj alkalinitet. Den mængde
30 af sådanne calciumbaserede additiver med TBN 350, som
kan sættes til smøreolier, er i almindelighed på mellem
1,5 og 2 % for en olie beregnet til en benzinmotor, mel-
lem 3 og 4 % for en olie beregnet til en dieselmotor og
mellem 7 og 20 % for en olie beregnet til en skibsmotor.

De smøreolier, som man på denne måde kan forbedre, kan være valgt blandt smøreolier af meget forskellig art, såsom naphtheniske smøreolier, paraffiniske smøreolier og smøreolier på blandet basis, andre carbonhydrid-
 5 smøremidler, såsom f.eks. smøremidler afledt af kultjære-produkter og syntetiske olier, f.eks. alkylenpolymere, polymere af typen alkylenoxid og derivater deraf, herunder alkylenoxidpolymere, som er fremstillet ved polymerisation af alkylenoxid i nærvær af vand eller alkohol,
 10 f.eks. ethylalkohol, dicarboxylsyreestere, flydende estere af flydende syre og af phosphorsyre, alkylbenzener og dialkylbenzener, polyphenyler, alkylbiphenylethere og siliciumpolymere.

15 Disse smøremidler kan ligeledes indeholde supplerende additiver sammen med additiverne, som er opnået ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, og man kan som eksempel nævne antioxidant-additiver, antikorrosions-additiver, askefri dispergerings-additiver etc.

20

De efterfølgende eksempler belyser fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

EKSEMPEL 1-16

25

A) Trin A

Man blander under omrøring:

30 alkylbenzensulfonsyre (sulfonsyre), hvis molekylvægt for natriumsaltet er 480 i en 70 % opløsning i olien 100 Neutral;

dodecylphenol (DDP);

olie 100 Neutral;

35 eddikesyre;

ammoniumchlorid eller calciumchlorid; og kalk.

7

Man opvarmer blandingen til 90°C i 30 minutter.

Derpå tilsætter man svovl og opvarmer til 155°C under et let undertryk ($930 \times 10^2 \text{ Pa}$).

- 5 Derpå tilsætter man glycolen og en del af butylglycolen i løbet af 10 minutter, og derpå resten af butylglycolen i løbet af 50 minutter. Der opvarmes til 160°C under et let undertryk i 1 time.

10 B) Carbonatisering

Man opvarmer til 165°C og carbonatiserer igennem 2 timer ved atmosfæretryk.

15 C) Fjernelse af glycol og af butylglycol

Vakuummet forøges progressivt indtil $66,5 \times 10^2 \text{ Pa}$, hvorpå man opvarmer til 200°C i 1 time.

20 D) Filtrering

- De mængder reaktionskomponenter, der tages i anvendelse ved de forskellige trin, er anført på tabellerne I til IV. De derved opnåede produkters karakteristika er lige-
- 25 ledes anført i tabellerne I til IV.

Produktets karakteristika

Måling af sedimentationsgraden

30

Procentindholdet af sedimenter måles i overensstemmelse med normen ASTM D 2273-67, idet man dog gør brug af følgende modifikationer:

8

rotationshastigheden for centrifugen 6000 omdr./min.;
relativ centrifugeringskraft 10 000;
det produkt, der skal analyseres, fortyndes til 1/4 med
benzin E (25 cm³ af produktet, der skal analyseres +
5 75 cm³ benzin E) (benzin E er et ordinært benzindestillat,
der koger inden for benzinkogepunktsområdet);
centrifugeringens varighed: 10 minutter.

Afprøvning for forligelighed

10

Man sætter det færdige produkt til en olie SAE 50 af
paraffinisk type, således at man opnår en opløsning in-
deholdende 25 % additiv.

15 Opløsningen opbevares 24 timer, hvorpå den centrifugeres
under følgende betingelser:

rotationshastighed: 6000 omdr./min.;
relativ centrifugeringskraft: 10 000;
20 centrifugeringens varighed: 1 time.

Derpå måler man indholdet af sedimentter.

EKSEMPEL 17

25

De anvendte mængder reaktionskomponenter er de samme,
som blev anvendt ved eksempel 1.

A) Trin A

30

Man tilsætter under omrøring:

sulfonsyre,
DDP,
35 olie 100 Neutral,
eddikesyre,
kalk.

9

Man opvarmer til 90 °C, hvorpå man tilsætter svovl og ammoniumchlorid.

5 Man opvarmer til 155 °C under et let undertryk (930×10^2 Pa).

Man opvarmer glycolen og en del af butylglycolen i 20 minutter, og derpå resten af glycolen i 1 time.

10 Man lader henstå i 2 timer ved 160 °C under det samme lette undertryk.

B) Carbonatiseringstrin

15 Man opvarmer til 165 °C, hvorpå man carbonatiserer i 2 timer ved atmosfæretryk.

C) og D) Trinnene er identiske med de tilsvarende i eksempel 1

20

Det opnåede produkts karakteristika svarer til karakteristika for produktet opnået i eksempel 1.

EKSEMPEL 18

25

Man gennemfører de behandlinger, som er beskrevet ved forbindelserne 1-16, idet man erstatter butylglycolen med 1,3-butandiol.

30 De anvendte mængder reaktionskomponenter og det opnåede produkts karakteristika er anført i tabel V.

EKSEMPEL 19

35 Man gennemfører de behandlinger, som er beskrevet i eksemplerne 1-16, idet man dog erstatter butylglycolen med hexylglycol.

10

De anvendte mængder reaktionskomponenter og det opnåede produkts karakteristika er anført i tabel V.

EKSEMPEL 20

5

De behandlinger, der er beskrevet i eksemplerne 1-16, gennemføres, idet man dog erstatter butylglycol med hexylenglycol.

10 De anvendte mængder reaktionskomponenter og det opnåede produkts karakteristika er anført i tabel V.

EKSEMPEL 21-24

15 Man gennemfører de behandlinger, der er beskrevet i eksemplerne 1-16, idet man dog erstatter butylglycol med 2-ethylhexanol. De anvendte mængder reaktionskomponenter og det opnåede produkts karakteristika fremgår af tabel VI.

20

EKSEMPEL 25

Man gennemfører den behandling, som er beskrevet i eksempel 21, idet man dog erstatter de 18 g eddikesyre
25 med 13,8 g myresyre.

De opnåede resultater er identiske.

EKSEMPEL 26

30

Man gennemfører den behandling, som er beskrevet i eksempel 1, idet man dog erstatter de (100 + 560 g) butylglycol med en blanding af (100 + 193 g) 1,4-butan-
35 diol og (100 + 400 g) 2-ethylhexanol, og idet man formindsker mængden af glycol.

De opnåede resultater er anført i tabel VI.

TABEL I

Eksempel		1	2	3	4
Sulfonsyre	g	440	440	440	440
DDP	g	261	261	261	261
Olie	g	432	432	432	432
Eddikesyre	g	10	0	10	10
NH ₄ Cl	g	10	0	10	10
CaCl ₂	g	0	0	0	0
Kalk	g	375	375	375	375
S	g	33	40	40	33
Glycol	g	66	204	204	66
Butylglycol	g	100 + 560	0 + 0	0 + 0	100 + 300
CO ₂	g	154	154	154	154
Rå sediment	%	1	6	5	1,2
<u>Analyse af produktet</u>					
Ca	%	12,63	11,2	11,3	12,49
S	%	2,74	3,1	3,1	2,7
Viskositet (100°C)	cst	330	460	470	302
CO ₂	%	9,6	8,1	8,2	9,8
TBN		321	280	285	316
% Sediment		0,01	0,1	0,1	0,02
Forligelighed		spor	1	1,2	spor

TABEL II -

Eksempel		5	6	7	8
Sulfonsyre	g	440	440	440	440
DDP	g	261	261	261	261
Olie	g	432	432	444	444
Eddikesyre	g	10	10	11,8	15
NH ₄ Cl	g	10	10	0	15
CaCl ₂	g	0	0	25	0
Kalk	g	375	375	442	430
S	g	33	40	33	33
Glycol	g	66	66	78	78
Butylglycol	g	100 + 160	100 + 560	100 + 525	100 + 525
CO ₂	g	154	154	195	187
Rå sediment	%	1,5	1,1	1,3	1,5
<u>Analyse af produktet</u>					
Ca	%	12,2	12,5	13,85	13,4
S	%	2,67	2,94	2,52	2,5
Viskositet (100°C)	cst	246	412	371	363
CO ₂	%	9,8	9,8	10,6	10,5
TBN		309	317	360	346
% Sediment		0,03	0,04	0,06	0,06
Forligelighed		spor	spor	spor	spor

TABEL III

Eksempel		9	10	11	12
Sulfonsyre	g	440	440	440	440
DDP	g	261	261	261	261
Olie	g	432	432	432	432
Eddikesyre	g	15	20	0	10
NH ₄ Cl	g	15	0	0	0
CaCl ₂	g	0	25	0	0
Kalk	g	570	715	375	375
S	g	33	33	33	33
Glycol	g	90	107	66	66
Butylglycol	g	100 + 680	100 + 560	100 + 560	100 + 560
CO ₂	g	206	225	155	140
Rå sediment	%	2	2,5	7	6,1
<u>Analyse af-produktet</u>					
Ca	%	15,4	16,7	10,1	11,0
S	%	2,35	2,2	3,1	3
Viskositet (100°C)	cst	478	522	132	158
CO ₂	%	12	14,3	7	8,3
TEN		414	451	252	275
% Sédiment.		0,1	0,12	0,12	0,08
Forligelighed		spor	spor	0,1	spor

TABEL IV.

Eksempel		13	14	15	16
Sulsonsyre	g	440	490	525	280
DDP	g	261	211	176	421
Olie	g	432	432	432	444
Eddikesyre	g	0	11,8	11,8	11,8
NH ₄ Cl	g	10	0	0	0
CaCl ₂	g	0	25	25	25
Kalk	g	375	442	442	442
S	g	33	27	72	53
Glycol	g	78	78	78	78
Butylglycol	g	100 + 560	100 + 525	100 + 525	100 + 525
CO ₂	g	140	196	200	194
Rå sediment	%	1,6	1,2	1,2	1,3
<u>Analyse af produktet</u>					
Ca	%	12	13,9	13,8	13,7
S	%	2,9	2,5	0,5	2,5
Viskositet (100°C) cst		340	362	303	380
CO ₂	%	8,9	10,5	10,6	10,5
TBN		303	362	359	356
% Sediment		0,1	0,08	0,1	0,1
Forligelighed		spor	spor	spor	spor

TABEL V

Eksempel		18	19	20
Sulfonsyre	g	440	440	440
DDP	g	261	261	261
Olie	g	444	444	444
Eddikesyre	g	11,8	11,8	11,8
NE ₄ Cl	g	0	0	0
CaCl ₂	g	25	25	25
Kalk	g	442	442	442
S	g	33	33	33
Glycol	g	66	90	66
Tung alkohol	g	100 + 525	100 + 525	100 + 525
CO ₂	g	195	195	195
Rå sediment	%	1,5	2	1,5
<u>Analyse af produktet</u>				
Ca	%	13,8	13,6	13,8
S	%	2,5	2,5	2,5
Viskositet (100°C) cst		410	365	340
CO ₂	%	10,5	10,3	10,6
TBN		359	357	360
% Sediment		0,06	0,05	0,06
Forligelighed		spor	spor	spor

· TABEL VI

:	:	:	:	:	:
: Eksempel	:	21 :	22 :	23 :	24 : 26 :
:	:	:	:	:	:
: Sulfonsyre	g :	492 :	525 :	534 :	513 : 440 :
: DDP	g :	300 :	300 :	300 :	312 : 261 :
: Olie	g :	510 :	477 :	510 :	494 : 432 :
: Eddikesyre	g :	18 :	18 :	22 :	19 : 10 :
: NH ₄ Cl	g :	0 :	0 :	0 :	0 : 10 :
: CaCl ₂	g :	21 :	21 :	26 :	80 : 0 :
: Kalk	g :	480 :	480 :	591 :	500 : 375 :
: S	g :	42 :	42 :	42 :	43 : 33 :
: Glycol	g :	144 :	144 :	177 :	117 : 20,3 :
: Tung alkohol	g :	200+646 :	200+646 :	300+720 :	200+750 : 200+593 :
: CO ₂	g :	204 :	204 :	270 :	210 : 154 :
: Rå sediment	% :	1 :	1 :	1,5 :	2 : 1 :
: <u>Analyse af produktet</u>	:	:	:	:	:
: Ca	% :	13,9 :	13,8 :	15 :	13,4 : 12,6 :
: S	% :	2,8 :	2,7 :	2,5 :	2,7 : 3,1 :
: Viskositet(100°C) cst:	:	480 :	390 :	800 :	800 : 310 :
: CO ₂	% :	10,75 :	10,5 :	12,7 :	9,4 : 9,7 :
: TBN	:	353 :	357 :	386 :	350 : 320 :
: % Sediment	:	0,04 :	0,06 :	0,1 :	0,1 : 0,06 :
: Forligelighed	:	spor :	spor :	spor :	spor : spor :
:	:	:	:	:	:

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til fremstilling af calciumbaserede
5 additiver med detergent-/dispersions-virkning, k e n -
d e t e g n e t ved, at man:

a) ved en temperatur, der er højere end 70°C, men lavere
end 130°C, sammenfører:
10 en alkylbenzensulfonsyre,
en alkylphenol,
fortyndingsolie,
halogenidioner,
kalk, og
15 eventuelt en C₁-C₄ carboxylsyre, som kan være hydroxyleret

b) fjerner det dannede vand,

c) sulfuriserer det således dannede produkt med svovl
20 i nærvær af glycol og en tung alkohol med kogepunkt højere end 155 °C,

d) carbonatiserer det således dannede sulfuriserede produkt,
25

e) fjerner glycolen og den tunge alkohol med højt kogepunkt, og

f) filtrerer til indvinding af det således dannede additiv,
30 idet den anvendte mængde reaktanter i trin a) og c) svarer til følgende molforhold:

	alkylphenol/alkylbenzensulfonsyre	0,4-10
	kalk/(alkylphenol+alkylbenzensulfonsyre)	2,6-8
	halogenidioner/kalk	0,005-0,15
	syre/kalk	0-0,2
5	svovl/alkylphenol	0,6-2
	glycol/kalk	0,03-0,6
	tung alkohol/glycol	0,1-20.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den eventuelt hydroxylerede C_1-C_4 -carboxylsyre er udvalgt blandt myresyre, eddikesyre, glycolsyre og oxalsyre.
- 15 3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at de anvendte halogenidioner er chloridioner, fortrinsvis i form af ammoniumchlorid eller et metalchlorid.
- 20 4. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at den anvendte tunge alkohol er valgt blandt C_6-C_{14} -alkanoler, C_6-C_{14} -cycloalkanoler, alkylenglycolethere, alkylenglycoler og butandioler.
- 25 5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at trin a) gennemføres i nærvær af reaktionskomponentmængder svarende til følgende molforhold:
- 30 alkylphenol/alkylbenzensulfonsyre fra 0,8 - 5,
- kalk/(alkylphenol + alkylbenzensulfonsyre) fra 2,8 - 6,
- halogenidion/kalk fra 0,015 - 0,09,
- 35 syre/kalk fra 0,01 - 0,2.

6. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-5, k e n -
d e t e g n e t ved, at sulfuriseringstrinnet c) gennem-
føres ved en temperatur fra 160 °C til en temperatur lave-
re end kogepunktet for den tunge alkohol.

5

7. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-6, k e n -
d e t e g n e t ved, at svovlet indføres i trin c).

10 8. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-5, k e n -
d e t e g n e t ved, at svovlet er til stede i trin a).

9. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-8, k e n -
d e t e g n e t ved, at den til gennemførelse af sul-
15 furiseringstrinnet c) anvendte mængde reaktionskompo-
nenter svarer til følgende molforhold:

svovl/alkylphenol fra 0,8 - 1,5,

20 glycol/kalk fra 0,05 - 0,4,

tung alkohol/glycol fra 0,5 - 25.

10. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-9, k e n -
25 d e t e g n e t ved, at carbonatiseringstrinnet d)
gennemføres ved en temperatur fra 160 °C til en tempe-
ratur lavere end kogepunktet for den tunge alkohol, og
at den til gennemførelse af carbonatiseringstrinnet d)
anvendte mængde CO₂ er på mellem den mængde, der lader
30 sig fuldstændigt absorbere af reaktionsblandingen, og et
overskud på 30% af denne mængde.

11. Smøremidler, k e n d e t e g n e t ved, at de in-
deholder en overvejende del smøreolie og 1,5 - 20 vægt-
35 procent af et calciumbaseret additiv med detergent-/dis-
persionsvirkning, opnået ved fremgangsmåden ifølge et-
hvert af kravene 1-10.