

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 165980 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4144/84

(51) Int.Cl.5

C 07 D 249/18

(22) Indleveringsdag: 30 aug 1984

C 10 M 159/12

(41) Alm. tilgængelig: 01 mar 1985

// C 01 B 25/26

(44) Fremlagt: 22 feb 1993

C 10 N 30:06

(86) International ansøgning nr.: -

C 10 N 30:10

(30) Prioritet: 31 aug 1983 US 528028

C 10 N 30:12

C 10 N 40:04

(71) Ansøger: *MOBIL OIL CORPORATION; 150 East 42nd Street; New York; New York, US

(72) Opfinder: Joosup *Shim; US

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) **Addukt-forbindelser, smøremidler indeholdende disse samt anvendelse af disse som additiver af smøremidler**

(56) Fremdragne publikationer

DE pat. nr. 2429512, 2530562

(57) Sammendrag:

4144-84

Syntetiserede og mineralbaserede industrielle smøremidler stabiliseres med et triazol-addukt af aminphosphater, hvorved der tilvejebringes udmærket oxidationsstabilitet og udmærkede antislidende og rustbeskyttende egenskaber af disse industrielle smøremidler.

DK 165980 B

Opfindelsen angår hidtil ukendte addukt-forbindelser bestående af reaktionsprodukter af triazoler og aminphosphater, smøremidler indeholdende disse, samt anvendelse af disse som antioxiderende, slid- og rustinhiberende additiver i smøremidler.

Det er kendt, at triazoler har været anvendt i smøremiddelblandinger som metal-deaktivatorer, som angivet i US patent nr. 3 597 353, som beskriver anvendelse af 4,5,6,7-tetrahydrobenzotriazol som metal-deaktivator for naturlige og syntetiske smøremidler.

US patent nr. 4 060 491 beskriver anvendelsen af 5-alkylbenzotriazoler, hvori alkylgruppen indeholder 4-16 carbonatomer, i forbindelse med en fremgangsmåde til reduktion af slid mellem bevægende stål på ståloverflader.

US patent nr. 3 788 993 beskriver, at benzotriazoler reagerer med alkyl- eller alkenyl-ravsyreanhydrider til dannelsen af reaktionsprodukter, som meddeler smøreolier korrosionsinhiberende egenskaber.

Det er endvidere kendt, at selvom triazoler, såsom benzotriazol, methyl- og tetrahydrobenzotriazol, kan inhibere korrosion forårsaget af smøreolie, er denne inhiberende virkning vanskelig at udnytte i praksis, fordi triazolerne kun vanskeligt lader sig indblende og opløse i smøremidler, f.eks. smøreolie.

Ifølge DE patent nr. 24 29 512 og 25 30 562 foreslås anvendelse af en koncentreret opløsning af benzotriazol, tetrahydrobenzotriazol samt methylbenzotriazol i et aminosalt af en carboxylsyre, et aminosalt af phosphorsyre, en phosphorsyrettrialkyl-ester, et aminosalt af en alkylbensulfonsyre eller blandinger af disse som korrosionsbeskyttende additiv til smøreolier. Disse opløsninger er langt lettere at indarbejde i smøreolie end de rene

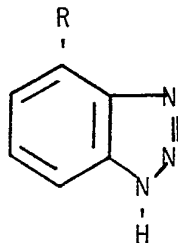
ublandede triazoler. Det er imidlertid ønskeligt at til-
vejebringe additiver til smøremidler, som ikke blot be-
skytter metal mod smøremidlernes korroderende virkning,
men som tillige har slidinhiberende virkning og ydermere
5 beskytter smøremidlet mod oxidation.

Det har nu vist sig, at hidtil ukendte addukter af tri-
azol-forbindelser og aminphosfater frembringer en udmær-
ket oxidationsstabilitet samt slidinhiberende og rustfo-
rebyggende egenskaber i smøremidler. Disse addukter er
10 særligt effektive både i syntetiske og mineraloliebasere-
de industrielle smøremidler.

Opfindelsen angår addukter fremkommet ved omsætning af en
15 triazol med et aromatisk aminphosphat i et molforhold fra
1:3 til 3:1 ved en temperatur fra 80 °C til 125 °C.

De triazolforbindelser, der anvendes til dannelse af ad-
dukterne ifølge opfindelsen, har den almene formel

20

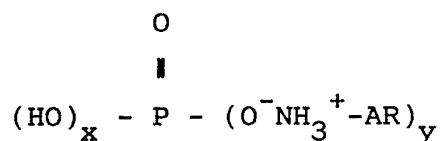


25

hvor R er H eller lavere alkyl, såsom C₁ til C₆. R er
fortrinsvis methyl. Man ville dog også forvente, at andre
triazoler ville være anvendelige til tilvejebringelse af
30 addukter af en lignende type.

De aromatiske aminphosfater, der kan anvendes ved frem-
stilling af addukter ifølge opfindelsen, har den almene
formel

35



5 hvor $x + y = 3$ og AR er en carbonhydridgruppe, herunder aromatiske grupper, såsom aryl og alkaryl.

10 Addukterne ifølge opfindelsen fremstilles som nævnt ved at omsætte en triazolforbindelse med en aromatisk amin i et molforhold triazol til amin på mellem 1:3 og 3:1. Re-
 15 aktionstemperaturer ligger mellem 80 °C og 125 °C, idet man foretrækker 95 °C til 100 °C. Sædvanligvis bringes reaktanterne i kontakt med hinanden i 1 til 8 timer, idet et tidsrum mellem 2 og 4 timer foretrækkes. Reaktionen
 20 gennemføres sædvanligvis ved omgivelsernes tryk, idet højere tryk om nødvendigt kan anvendes. Som sagkyndige på området vil vide, afhænger de særlige reaktionsparametre, som anvendes, af den valgte temperatur og det valgte tryk
 og af de anvendte, specifikke reaktanter. Ved højere tem-
 peraturer og tryk kan reaktionstiden således være kortere
 end reaktionstiden ved lavere temperaturer og tryk for et givet reaktantpar.

25 Reaktionen kan skride frem med eller uden tilstedeværelsen af en katalysator. Imidlertid kan man på effektiv måde anvende en katalysator af sur natur, såsom eddikesyre, propionsyre, toluensulfonsyre, phosphor- eller polyphosphor- eller methansulfonsyre. Man kan også anvende basiske katalysatorer. Typiske eksempler omfatter natrium- eller kalium eller -hydroxider.
 30

Af særlig betydning ved opfindelsen er addukternes evne til at forbedre resistens overfor oxidation og til at tilvejebringe forbedrede antikorrosionsegenskaber i olieagtige materialer, såsom smørende medier, der kan omfatte
 35 flydende olier i form af enten en mineralsk eller syntetisk olie af smørende viskositet eller i form af et kon-

sistensfedt, i hvilke de før angivne olier kan anvendes som et medium.

5 Den foreliggende opfindelse angår endvidere et smøremiddel omfattende en større mængde af en olie med smørende viskositet eller konsistensfedt fremstillet på basis deraf og en mindre mængde af et triazol-addukt af et aminphosphat ifølge opfindelsen samt anvendelse af disse addukter som additiver til oxidationsstabilisering, slid- og rustinhibering i smøremidler.
10

Mineralolier både omfattende paraffiniske, naphtheniske typer og blandinger deraf kan foreligge med en viskositet, der ligger i ethvert passende smørende viskositets-
15 interval, når de anvendes som smøremiddel- eller konsistensfedt-medium. Som eksempel kan anføres ca. 6 cSt ved 37,8 °C til ca. 1100 cSt ved 37,8 °C, og fortrinsvis mellem 8 og ca. 55 cSt ved 93,4 °C. Disse olier kan have viskositetsindices, der strækker sig op til ca. 100 eller
20 derover. Man foretrækker viskositetsindices fra 70 til 95. De gennemsnitlige molekylvægte af disse olier kan ligge mellem 250 og 800.

Når smøremidlet skal anvendes i form af et konsistensfedt, anvender man sædvanligvis smøreolien i en mængde, der er tilstrækkelig til at udfylde den totale konsistensfedt-blanding, efter at der er gjort regnskab for den
25 ønskede mængde af fortykkelsesmidlet og andre additiver, der skal inkorporeres i konsistensfedtformuleringen. Man kan anvende mange forskellige materialer som fortykkel-
30 ses- eller geleringsmidler. Disse kan omfatte ethvert af de konventionelle metalsalte eller -sæber, som dispergeres i det smørende medium i konsistensfedt-dannende mængder i et sådant omfang, at den resulterende konsistens-
35 fedt-blanding opnår den ønskede konsistens. Andre fortykkelsesmidler, der kan anvendes i konsistensfedtformuleringen, kan omfatte fortykkelsesmidler, der ikke er af

sæbekarakter, såsom overflademodificerede lerarter og silicaarter, aryl-urinstoffer, calcium-komplekser og lignende materialer. I almindelighed anvender man konsistensfedt-fortykkelsesmidler, som ikke smelter eller opløses, 5 når de anvendes ved den krævede temperatur indenfor et specifikt miljø; i alle andre henseender kan man imidlertid til fremstilling af de forbedrede konsistensfedtmaterialer ifølge opfindelsen anvende ethvert materiale, som normalt anvendes til fortykkelse eller gelering af carbonhydrid-fluida til dannelse af konsistensfedt. 10

I de tilfælde, hvor man foretrækker syntetiske olier eller syntetiske olier anvendt som medium for konsistensfedt, fremfor mineralolier eller i kombination dermed, 15 kan man med godt resultat anvende forskellige forbindelser af den type. Typiske syntetiske medier omfatter polyisobutylene, polybutener, hydrogenerede polydecener, polypropylenglycol, polyethylenglycol, trimethylol-propanestere, neopentyl- og pentaerythritol-estere (di(2-ethylhexyl)-sebacat, di(2-ethylhexyl)adipat, dibutyl-phthalat, 20 fluorcarbonhydrid, silicatestere, silaner, estere af phosphorholdige syrer, flydende urinstoffer, ferrocenderivater, hydrogenerede mineralolier, polyphenyler af kædetypen, siloxaner og siliconer (polysiloxaner), alkylsubstituerede diphenyl-ethere, f.eks. butyl-substitueret bis-(p-phenoxyphenyl)-ether, og phenoxy-phenylestere. 25

Det må dog forstås, at de her nævnte blandinger også kan indeholde andre materialer. F.eks. kan korrosionsinhibitorer, midler, der virker overfor extreme tryk, viskositetsindex-forbedrende midler, co-antioxidanter og anti-slidmidler anvendes. Disse materialer forringer ikke værdien af blandingerne ifølge opfindelsen, og i stedet tjener de til at meddele de særlige blandinger, hvori de er 30 inkorporeret, deres særlige egenskaber. 35

De varmevekslingsfluida på mineraloliebasis, der især kommer i betragtning ifølge opfindelsen, har følgende egenskaber: høj termisk stabilitet, højt initialt kogepunkt, lav viskositet, høj varmebærende evne og lav korrosionstendens.

5

Hertil kommer, at oxidations- og korrosionsresistensen af funktionelle fluida, såsom hydrauliske fluida og cirkulerende gearolier på væsentlig måde kan forbedres ved hjælp af addukterne ifølge opfindelsen.

10

Addukterne ifølge opfindelsen kan anvendes i enhver mængde, der på effektiv måde kan frembringe den ønskede grad af forbedret oxidationsstabilitet, eller en forbedring hvad angår antislid egenskaber eller korrosionsforhindring ifølge opfindelsen. Ved mange anvendelser anvendes addukterne på effektiv måde i mængder mellem 0,01 og 10 vægt-%, fortrinsvis mellem 0,1 og 1,0% af den totale vægt af blandingen.

15

20

Det følgende eksempel og de følgende sammenligningsdata vil tjene til at illustrere de nye addukter ifølge opfindelsen samt den udprægede forbedring hvad angår antioxi- derende, antirustende og antislidende egenskaber af olieagtige materialer, der indeholder de her omhandlede addukter. Det må dog forstås, at det ikke er tilstræbt, at opfindelsen skal begrænses til de særlige blandinger, der indeholder addukter, der er beskrevet her. Man kan anvende forskellige modifikationer af disse addukter og blandinger, hvilket vil stå klart for enhver sagkyndig.

25

30

EKSEMPEL

Addukt af tolyl-triazol og aromatisk amin-phosphat

35

En blanding af 100 g tolyl-triazol og 300 g aromatisk aminphosphatsalt, rekvireret kommercielt (Ciba-Geigy

Irgalube 349), blev gradvis opvarmet til en temperatur på 95 °C under omrøring. Efter at blandingen var blevet omrørt ved denne temperatur i to timer, blev det resulterende produkt helt klart, og reaktionen blev øjeblikkeligt afbrudt. Reaktionsproduktet blev afkølet til stuetemperatur under kontinuerlig omrøring. Slutproduktet var klart og meget viskøst ved stuetemperatur.

Den samme metode blev anvendt med blandinger af tolyltriazol eller benzotriazol og andre aminphosphatsalte. Disse blandinger gav anledning til dannelse af lignende produkter. Når vægtforholdet mellem tolyl-triazol og aminphosphatsalte blev ændret, varierede viskositeten af slutproduktet under ellers identiske fremgangsmåder til fremstillingen.

Man anvendte tre forskellige blandinger eller referenceolier, A, B og C, til evaluering af addukterne ifølge opfindelsen. Deres respektive sammensætninger er beskrevet i tabel 1.

Oxidationsstabiliteten og de slidinhiberende og rustforebyggende egenskaber af syntetiske cirkulerende gearolier blev bestemt, og de tilsvarende data er angivet i tabel 2. Man sammenlignede derpå følgende blandinger af syntetisk basisolie A: en blanding indeholdende (alkyl)-dionyl-phenylphosphonat (prøve a); en blanding indeholdende de aromatiske aminphosphonater (prøve b) og en blanding (prøve c) indeholdende det aromatiske aminphosphat - tolyltriazol addukt ifølge opfindelsen (eksempel). Hver af blandingerne indeholdt lige store mængder af det angivne additiv. Basisolien indeholdt ingen yderligere additiver udover hvad der er angivet i tabel 1.

Oxidationsprøve med roterende bombe (RBOT) - ASTM D-2272

Prøveolien, vand og spiral med kobberkatalysator, indeholdt i en dækket glasbeholder, indføres i en bombe, der er forsynet med en trykmåler. Til bomben tilføres oxygen
5 til et tryk af 721,9 kPa, bomben indføres i et oliebad med konstant temperatur indstillet på 150 °C, og den bringes i axial rotation ved 100 o/m med en vinkel på 30° i forhold til vandret plan. Man måler den tid, der tager for prøveolien at reagere med et givet volumen oxygen,
10 idet afslutningen af tidsintervallet svarer til et specifikt tryktab.

Rustprøve - ASTM D-665

Ved denne metode omrører man ved en temperatur på 60 °C
15 en blanding af 300 ml af den olie, der skal undersøges, med 30 ml destilleret eller syntetisk havvand, efter behov, hvori en cylindrisk stålprøve er helt neddykket. Prøven gennemføres sædvanligvis i 24 timer. Prøveperioden kan imidlertid være længere eller kortere, i afhængighed
20 af de involverede parter. I dette tilfælde varede prøveperioden 24 timer under anvendelse af syntetisk havvand, der var 60 °C varmt.

Katalytisk oxidationsprøve

25 Addukterne blev blandet i de respektive basisolier. Olierne blev derpå udsat for en luftstrøm med en hastighed af 5 liter pr. time ved en temperatur på 163 °C i 40 timer i nærværelse af metaller med pro-oxiderende egenskaber: jern, kobber, bly og aluminium. Blyprøven blev
30 vejjet før og efter prøven, fordi bly er et af de metaller, der er mere følsomme for korrosion ved oxidation. Prøvemålingerne er: ændring af aciditet eller neutralisationstal, målt ved ASTM D-974, ændring af kinematisk viskositet ved 98,9 °C, blytab i mg og slam.

35

Forsøgsresultaterne er angivet i tabel 2 og 3.

TABEL 2

Sammenligning under anvendelse af
syntetisk cirkulerende gearolier

	Basis- olie	Prøve a	Prøve b	Prøve c
5				
10	Syntetisk olie A (SHF)	100	99,80	99,80 - 99,80
	Alkylphenylphosphonat		0,20	-
	Aromatisk aminphosphat		0,20	-
15	Addukt af aromatisk aminphosphat og tolyl- triazol* (eksempel)		-	- 0,20
20	ASTM rustprøve Dest. vand, 24 h ved 60 °C	dumper	dumper	består består
	Oxidationsprøve med roterende bombe, minutter	250	255	220 480
25	Katalytisk oxidations- prøve (163 °C, 72 h)			
	Viskositetsforøgelse, %	59,2	68,4	94,0 16,2
	NN forøgelse	10,4	9,7	11,9 0,7

30

* Ifølge opfindelsen

35

TABEL 3

**Sammenligning under anvendelse af
mineral-baserede cirkulerende gearolier**

5		Prøve d	Prøve e	Prøve f
10	Mineral-baseret olie	99,80	99,80	99,80
	Kommercielt additiv (oliesyre) plus langkædet pentamin)	0,20	-	
15	Aromatisk aminphosphat		0,20	
	Addukt af aromatisk amin- phosphat og tolyltriazol* (eksempel)			0,20
20	Demulsibilitet, min. til 0 ml	25	11	9
	ASTM rustprøve, Dest. vand 24 h ved 60 °C	består	består	består
25	Oxidationsprøve med roterende bombe, min.	320	300	640
	Mobil katalytisk oxida- tionsprøve, (163 °C, 72 h)			
	Viskositetsforøgelse, %	51,1	19,3	12,6
	NN forøgelse, %	3,8	3,0	0,7
30	Visuelt slam	kraftigt	let	spor

Solventraffineret mineraloliebasismateriale

35 * Ifølge opfindelsen.

- Effektiviteten af addukterne ifølge opfindelsen blev også evalueret som additiver med slidinhiberende egenskaber og til ekstremt tryk under anvendelse af den standardiserede slidprøve med fire kugler og Timken belastningsprøven.
- 5 Den syntetiske referenceolie B blev anvendt til denne evaluering. Et eksempel, prøve g, indeholdt kun en standard-additivpakning, der bestod af sulfuriseret isobutylene, silicone-skumdæmpningsmiddel og polyoler af typen Pluronic fra BASF Wyandotte. Det andet eksempel, prøve h,
- 10 indeholdt standard-additivpakningen plus adduktet ifølge eksempel. Effektiviteten af adduktet ifølge opfindelsen som et antislidende additiv og et EP-additiv vises ved de data, der er angivet i tabel 4.
- 15 Den standardiserede slidprøve med fire kugler er beskrevet i US patent nr. 3 423 316. Sædvanligvis holder man ved denne prøve tre stålkugler af 52-100 stål i en kugleskål. En fjerde kugle, der er anordnet på en roterbar, vertikal aksel, bringes i kontakt med de tre kugler og
- 20 bringes i rotation imod dem. Den kraft, med hvilken den fjerde kugle holdes mod de tre stationære kugler, kan varieres i overensstemmelse med en ønsket belastning. Prøvesmøremidlet tilføres til kugleskålen og fungerer som smøremiddel for rotationen. Ved slutningen af prøven
- 25 undersøger man stålkuglerne for ar hidrørende fra slidet; udstrækningen af ardannelse repræsenterer effektiviteten af smøremidlet som et antislidende middel (tabel 2).
- 30 Timken belastningsprøven ASTM D-2782 kan sammenfattes på følgende måde: den bestemmer den belastningsbærende kapacitet af smørende fluida ved hjælp af Timken-prøveapparatet for ekstremt tryk. Prøveapparatet drives med en prøvekop af stål, som roterer mod en prøveblok af stål. Rota-
- 35 tionshastigheden er 800 ± 5 omdrejninger/minut. Man forvarmer fluidumprøver til $37,8 \pm 2,8$ °C før man initierer prøven. Korrekt Timken-belastning er den maximale belast-

ningsværdi, ved hvilken den roterende kop ikke vil sønderrive smøremiddelfilmen og frembringe ridsning eller sammenbrænding mellem den roterende kop og den stationære blok.

5

TABEL 4

EP/antislidende egenskaber

10

	Prøve g	Prøve h
Syntetisk olie B	98,60	97,90
Standardadditivpakning*	1,40	1,40
Addukt ifølge eksempel	-	0,70
Slidprøve med fire kugler, mm 40 kg, 1800 o/m, 93,3 °C, 1 h	0,70	0,35
Timlen OK belastning, kg	22,68	29,48+

20

25

Addukt ifølge eksempel blev også undersøgt i en mineralbaseret olie. De pågældende data er vist i tabel 3.

* Se side 12 hvad angår sammensætning.

30

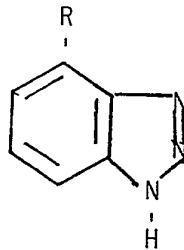
Det fremgår tydeligt af de i tabel 2, 3 og 4 viste data, at addukterne ifølge opfindelsen er udpræget effektive, ikke blot som oxidationsstabiliserende midler, men også som antislidende og rustforebyggende additiver, både i mineralske og syntetiske olier.

35

P a t e n t k r a v :

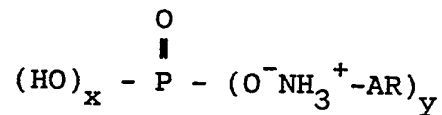
1. Addukt-forbindelse, k e n d e t e g n e t ved, at den
5 er fremkommet ved omsætning af en triazol og et aminphos-
phat i et molforhold fra 1:3 til 3:1 ved en temperatur
fra 80 °C til 125 °C.

2. Addukt ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at
10 triazolen har følgende formel



hvor R er H eller lavere alkyl, og at aminphosphatet har
den almene formel

20



25 hvor $x + y = 3$ og AR er en aromatisk gruppe.

3. Addukt ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t
ved, at triazolen er tolyltriazol.

30 4. Addukt ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t
ved, at triazolen er benzyltriazol.

5. Addukt ifølge ethvert af de foregående krav, k e n -
d e t e g n e t ved, at aminphosphatet er et aromatisk
aminphosphat.
35

- 5 6. Smøremiddel omfattende en større mængde af en olie med smørende viskositet eller konsistensfedt fremstillet på basis deraf, k e n d e t e g n e t ved, at det endvidere omfatter en mindre mængde af et triazol-addukt ifølge ethvert af kravene 1-5.
- 10 7. Smøremiddel ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at triazol-adduktet foreligger i en mængde mellem 0,001 og 10 vægt-%.
- 15 8. Smøremiddel ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at triazol-adduktet foreligger i en mængde mellem 0,1 og 1,0 vægt-%.
- 20 9. Smøremiddel ifølge ethvert af kravene 6-8, k e n d e t e g n e t ved, at olien med smørende viskositet er en mineralolie eller en mineraloliefraktion, en syntetisk olie eller en blanding af mineralolie og syntetiske olie.
- 25 10. Smøremiddel ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t ved, at den smørende olie er en recirkulerende gearolie.
- 30 11. Anvendelse af et addukt ifølge ethvert af kravene 1-5 som oxidationsstabilisator i et smøremiddel.
- 35 12. Anvendelse af et addukt ifølge ethvert af kravene 1-5 som slidinhiberende additiv i et smøremiddel.
13. Anvendelse af et addukt ifølge ethvert af kravene 1-5 som rustinhiberende additiv i et smøremiddel.