

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

208 035 B

(21) A bejelentés száma: 2701/89
(22) A bejelentés napja: 1989. 05. 26.
(30) Elsőbbségi adatok:
206 113 1988. 06. 13. US

(51) Int. Cl.⁵

C 10 M 129/04

C 10 M 129/26

C 10 M 137/14

(40) A közzététel napja: 1990. 08. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1993. 07. 28. SZKV 93/07

(72) Feltalálók:

Ripple, David Eugene, Kirtland, Ohio (US)
Schroeck, Calvin William, Eastlake, Ohio (US)

(73) Szabadalmaz:

The Lubrizol Corp., Wickliffe, Ohio (US)

(74) Képviselő:

Danubia Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54) Belső égésű motorokhoz alkalmazható kenőolaj-készítmények és koncentrátumok

(57) KIVONAT

A találmány belső égésű motorokhoz alkalmazható, kenőolaj készítményekre vonatkozik, amelyek a kenésre alkalmas olajon kívül tartalmaznak

(A) egy helyettesített borostyánkősavból képzett szubsztitens csoportokból és szukcincsoportokból álló acilezőszer és egy amin reakcióterméket,

(B) egy dialkil-ditio-foszforsav fémsót.

A készítményekre jellemző, hogy az (A) komponensből 0,5–10 tömeg%-ot, a (B) komponensből 0,01–2,0 tömeg%-ot tartalmaznak, az (A) komponenst 1 ekvivalens acilezőszer és 0,7–0,95 ekvivalens amin

reagáltatásával állítjuk elő, az acilezőszer 1 ekvivalens tömegű helyettesítő csoportra átlagosan 1,3–4 borostyánkősavból képzett csoportot tartalmaz, helyettesítő csoportjai átlagos molekulatömege 1300–5000, és Mw/Mn értéke 1,5–4,5, a (B) komponens olyan savból készült só, amelyet egy 10–90 mól% izopropil-alkohol és egy 3–13 szénatomos primer alifás alkoholt tartalmazó alkohol elegyből állítják elő, a fém pedig kalcium, magnézium, cink, alumínium, ón, kobalt, nikkal, vas, ólom, molibdén vagy réz.

A találmány tárgya belső égésű motorokhoz alkalmazható kenőolaj készítmények és koncentrátumok.

Találmányunk olyan kenőolaj készítményekre vonatkozik, amelyek egy kenéshez megfelelő viszkozitású olajat, egy viszkozitás-javító (VI: viscosity-improvers) és diszpergáló hatású karbonsav-származékot; és legalább egy szénhidrogén-ditio-foszforsav-fémsót tartalmaznak.

A belső égésű motorokhoz, elsősorban a szikragyújtású és dízelmotorokhoz alkalmazott kenőolajakat a teljesítmény növelése érdekében állandóan módosítják és javítják. A különböző szervezetek, így a SAE (Society of Automotive Engineers), az ASTM (korábban: American Society for Testing and Materials) és az API (American Petroleum Institute), valamint az autógyártók folyamatosan kutatják a kenőolajok teljesítőképesség növelésének lehetőségét. A motorok kimenő teljesítményének és komplexitásának növekedésével megnőtt az olyan kenőolajok iránti igény, amelyek használat közben kevésbé bomlanak, és ezáltal csökken a motor különböző részeire kirakódó, és ezáltal a motor hatásfokát rontó, különböző, nemkívánatos lerakódások, például olajkocsz, olajiszap, szenesedő anyagok, gyantás anyagok képződése.

Az olajok és a velük szemben támasztott teljesítményigények különböző osztályozását általában a szikragyújtású és dízelmotorokhoz alkalmazott forgattyúház kenőolajokra alakították ki, felismerve az ezeken a területeken használt kenőolajokkal szemben támasztott igények különbözőségét.

A szikragyújtású motorokhoz alkalmazható, kereskedelemben beszerezhető, minőségi olajok azonosítása és címkézése, abban az esetben, ha az olaj teljesítménye kielégíti az API Service Classification SF követelményeit, „SF” olaj jelzésű. Mostanában kialakítottak egy API Service Classification SG osztályozást is, ebben az esetben az olajok címkézése „SG” jelzésű. Ezeket a követelményeket az SF olajok teljesítményét és egyéb jellemzőit meghaladó tulajdonságú, új olajok minősítésére alakították ki. Az SG olajokat a motor kopás, a motorban lévő lerakódás és a lerakódás vastagságának minimalizálására fejlesztették ki. Az SG olajok a szikragyújtású motorokhoz az összes, eddigiekben forgalomba hozott motorolajoknál jobb motor-teljesítményt és kopásállóságot tesznek lehetővé.

Az SG olajok további előnye, hogy a CC kategóriájú dízelolajokkal szemben támasztott követelményeket is tartalmazzák az SG előírások.

Az SG olajok teljesítménye akkor kielégítő, ha az olajok megfelelnek a benzin- és dízelmotorokhoz kialakított, következő ipari szabványok előírásainak: The Ford Sequence VE Test; The Buick Sequence IIIIE Test; The Oldsmobile Sequence IID Test; The CRC L-38 Test; és a The Caterpillar Single Cylinder Test Engine 1H2. A Caterpillar Test teljesítmény előírások a könnyű dízelmotorokhoz alkalmazható olajok („CC” teljesítmény kategóriájú olajok) minősítésére szolgálnak. A nehéz dízelmotorokhoz alkalmazható, SG minősítésű olajok jellemzői meg kell feleljenek a Caterpillar Single Cylinder Test Engine 1G2 sokkal szigorúbb elő-

írásainak (azaz a „CD” teljesítmény kategóriájú olajok jellemzőinek). Mindezek az ipar által támasztott követelmények, és a teljesítésük kielégítését mérő vizsgálatokat a következőkben részletesen ismertetjük.

5 Ha az SG osztályú kenőolajnak a motorhajtó anyag gazdaságos felhasználását is javítania kell, az olaj jellemzőinek ki kell elégítenie a Sequence VI Fuel Efficient Engine Oil Dynamometer Test előírásait is.

A SAE, az ASTM és az API közös erőfeszítéssel 10 kifejlesztettek egy „CE” címkézésű, új olajat is. A CE osztályú, új dízelolajok olyan, további teljesítmény jellemzőkkel is rendelkeznek, amelyek nem szerepelnek a jelenlegi CD kategóriájú olajok Mack T-6, Mack T-7 és Cummins NTC-400 vizsgálatokkal meghatározható jellemzői között.

A legtöbb felhasználási célra az ideális kenőolaj viszkozitása bármilyen hőmérsékleten azonos. A jelenleg kapható kenőolajok viszkozitása azonban ettől távol van. A kenőolajok hőmérséklettel való viszkozitás 20 változásának minimalizálásához alkalmazott adalékanyagokat viszkozitás módosító, viszkozitás javító, viszkozitásiindex javító vagy VI javító anyagoknak nevezzük. A kenőolajok VI jellemzőinek javítására általában olajban oldható, szerves polimereket, mint például poliizobutiléneket, polimetakrilátokat (azaz különböző 25 lánc hosszúságú alkil-metakrilát polimereket); etilén és propilén kopolimereket; hidrogénezett sztirol és izoprén tömb kopolimereket; és poliakrilátokat (azaz különböző lánc hosszúságú alkil-akrilát kopolimereket) 30 alkalmazunk.

A kenőolajokkal szemben támasztott, különböző teljesítmény igények kielégítésére a kenőolaj készítmények különböző, egyéb anyagokat, például diszpergálószereket, felületaktív anyagokat, sűrűlődszerek és korróziógátló anyagokat tartalmaznak. A 35 diszpergálószereket azért alkalmazzák a kenőolajokban, hogy szuszpenzióban tartsák, ne engedjék kiüledni elsősorban a belső égésű motorok üzemelése közben keletkező szennyező anyagokat. A szakterületen ismertetnek olyan anyagokat, amelyek viszkozitás 40 javító és ugyanakkor diszpergáló tulajdonságúak. Ilyen, mindkét jellemzővel rendelkező anyag például az olyan polimer, amelynek polimervázához egy vagy két poláris csoportot tartalmazó monomer kapcsolódik. 45 Ezeket a vegyületeket gyakran úgy állítjuk elő, hogy a polimervázba közvetlen monomerral való reagáltatással megfelelő monomert ültetünk be.

A kenőolajokhoz olyan diszpergálószereket alkalmazunk, amelyek hidroxivegyületek vagy aminok 50 szukcinsavakkal vagy származékaikkal alkotott reakciótermékei. Ezek a vegyületek a szakterületen ismertek, például a 3 272 746, 3 522 179, 3 219 666 és a 4 234 435 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokból. A 4 234 435 számú amerikai egyesült államokbeli leírásban ismertetett anyagok elsősorban 55 diszpergáló, detergens és viszkozitás index-javító szerként használatosak a kenőolaj készítményekben.

Találmányunk belső égésű motorokhoz alkalmazható kenőolaj készítményekre vonatkozik. A találmány szerinti belső égésű motorokhoz alkalmazható kenő-

olaj készítmények a következő komponenseket tartalmaznak, a kenésre alkalmas olaj mellett.

(A) egy helyettesített borostyánkősavból képzett szubsztitens csoportokból és szukcincsoportokból álló acilezőszer és egy amin reakcióterméke,

(B) egy dialkil-ditio-foszforsav fémsó.

A készítményre jellemző, hogy

az (A) komponensből 0,5–10 tömeg%-ot, a (B) komponensből 0,01–2,0 tömeg%-ot tartalmaz, az (A) komponens 1 ekvivalens acilezőszer és 0,7–0,95 ekvivalens amin reagáltatásával állítjuk elő, az acilezőszer 1 ekvivalens tömegű helyettesítő csoportra átlagosan 1,3–4 borostyánkősavból képzett csoportot tartalmaz, helyettesítő csoportjai átlagos molekulatömege 1300–5000, és Mw/Mn értéke 1,5–4,5, a (B) komponens olyan savból készült só, amelyet egy 10–90 mól% izopropil-alkoholt és egy 3–13 szénatomos primer alifás alkoholt tartalmazó alkohol elegyből állítunk elő, a fém pedig kalcium, magnézium, cink, alumínium, ón, kobalt, nikkel, vas, ólom, molibdén vagy réz.

A találmányunk szerinti olaj készítmények tartalmazhatnak még

(C) egy vagy több karbonsavészterszármazékot; és/vagy

(D) egy vagy több savas szerves vegyületből előállított egy vagy több semleges vagy bázikus alkáliföldfém só, és/vagy

(F) egy vagy több polihidroxi-alkohol részleges zsírsavésztert.

Találmányunk egyik célkitűzése olyan olaj készítmények előállítása, amelyek a fentiekben és a leírásunkban egyéb helyen ismertetett adalékanyagokat olyan mennyiségben tartalmazza, amely lehetővé teszi, hogy az olaj teljesítmény jellemzői megfeleljenek az API Service Classification „SG” vagy „CE” vagy mindkét besorolásának.

Az 1. ábrán bemutatjuk az összefüggést két különböző diszpergálószer koncentrációja és egy polimer viszkozitásjavító anyag koncentrációja között egy adott viszkozitás fenntartása esetén.

A találmány szerinti kenőolaj készítmények közül előnyösek azok, amelyek a következő komponenseket tartalmazzák:

(A) egy vagy több olyan karbonsavszármazékot, amelyet úgy állítunk elő, hogy

egy vagy több

(A-1) helyettesített borostyánkősavból képezett acilezőszert

(A-2) az acilezőszer 1 móljára számolva 0,7–0,95 mól egy vagy több olyan aminvegyülettel reagáltatunk, amely szerkezetében legalább egy HN< csoportot tartalmaz; a helyettesített borostyánkősavból képezett acilezőszer helyettesítő csoportjai olyan polialkénből származnak, amelynek $\overline{M}_n$ értéke 1300–5000, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ értéke 1,5–4,5; és az acilezőszer szerkezetében minden ekvivalens tömegű helyettesítő csoportra számolva átlagban leg-

alább 1,3 ekvivalens tömegű borostyánkősavból képezett csoportot tartalmaz;

(B) egy vagy több olyan szénhidrogén-ditio-foszforsav fémsót, amelyhez a

5 (B-1) ditio-foszforsav-származékot úgy állítjuk elő, hogy foszfor-pentaszulfidot legalább 10 mól% izopropil-alkoholt vagy szekunder-butil-alkoholt vagy ezek elegyét és legalább egy, 3–13 szénatomos, primer, alifás alkoholt tartalmazó alkohol eleggyel reagáltatunk; a

10 (B-2) fém pedig a periódusos rendszer II. csoportjából fém, alumínium, ón, vas, kobalt, ólom, molibdén, mangán, nikkel vagy réz.

15 A leírásunkban a különböző komponensek mennyiségi jelölésére alkalmazott tömeg% értékeket a tiszta kémiai komponensre értjük.

Ennek megfelelően, ha például olyan olaj készítményt ismertetünk, amely 2 tömeg% (A) komponenset tartalmaz, és a (A) komponens 50 tömeg%-os oldat formájában szerezhető be, akkor ebből 4 tömeg% mennyiséget kell alkalmazni.

Az acilezőszer ekvivalens száma a molekulában lévő funkciók karboxicsoporthoz tartozó függ. Az acilezőszer ekvivalens számának meghatározásánál a karbonsavként reakcióképtelen karboxicsoporthoz figyelmen kívül kell hagyni. Általában azonban karboxicsoporthoz egy ekvivalens acilezőszerrel számolhatunk. Például egy mól olefin polimer és egy mól maleinsavanhidrid reakciójából származó anhidrid ekvivalens száma kettő. A karboxicsoporthoz száma hagyományos eljárásokkal (például savszám, elszáppanosítási szám) könnyen meghatározható, és így az acilezőszer ekvivalens száma egyszerűen kiszámolható.

35 Egy amin vagy egy poliamin ekvivalens tömegét úgy határozzuk meg, hogy molekulatömegét a molekulában lévő összes nitrogénatom számával osztjuk. Ennek megfelelően az etilén-diamin ekvivalens tömege molekulatömegének felével egyenlő; a dietilén-triamin ekvivalens tömege molekulatömegének egy harmada. Valamely, kereskedelemben beszerezhető polialkén-poliamin ekvivalens tömegét úgy határozzuk meg, hogy a nitrogén atomtömegét (14) a poliamin nitrogénatomtartalmának (%) -os értékével osztjuk, és szorozzuk 100-zal; így egy 34% nitrogéntartalmú poliaminelegy ekvivalens tömege 41,2. Az ammónia vagy egy monoamin ekvivalens tömege a molekulatömegével azonos.

Egy hidroxilcsoporttal helyettesített amin [amelyet acilezőszerrel reagáltatva állítjuk elő a (A) karbonsavszármazékot] ekvivalens tömegét úgy kapjuk, hogy molekulatömegét osztjuk a molekulában jelen lévő összes nitrogénatom számával. A találmányunk szerinti készítmény (A) komponense előállításához kiszámolt ekvivalens tömegnél a jelen lévő hidroxilcsoportokat figyelmen kívül hagyjuk. Ennek megfelelően az etanol-amin ekvivalens tömege azonos molekulatömegével, és a dietanol-amin nitrogénatomra számolt ekvivalens tömege is azonos molekulatömegével.

A találmányunk szerinti készítményben alkalmazható (C) karbonsavészter-származék előállításához használt hidroxilhelyettesített amin ekvivalens tömegét úgy határozzuk meg, hogy molekulatömegét osztjuk a molekulában lévő hidroxilcsoportok számával, és a jelen lévő nitrogénatomokat figyelmen kívül hagyjuk. Így például, ha az észtereket dietanol-aminból állítjuk elő, ennek ekvivalens tömege molekulatömegének fele.

A leírásunkban található „helyettesítő csoport”, „acilezőszer” vagy „helyettesített borostyánkősavból képezett acilezőszer” kifejezéseket a szokásos értelemben alkalmazzuk. Így például a helyettesítő csoport olyan atom vagy atomcsoport, amely valamely reakcióban egy másik atom vagy atomcsoport helyébe lép.

Az „acilezőszer” vagy helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszer” kifejezés magát a vegyületet jelenti, és nem vonatkozik az acilezőszer vagy a helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszer előállításához alkalmazott, nem reagált vegyületekre.

A következőkben részletesen ismertetjük a találmányunk szerinti kenőolaj készítmények komponenseit:

A találmányunk szerinti kenőolaj készítmények hígításához alkalmazott kenésre alkalmas viszkozitású olaj lehet valamilyen természetes olaj, szintetikus olaj vagy ezek elegye.

Természetes olajként alkalmazhatunk állati eredetű vagy növényolajokat (például ricinusolajat, zsírolajat) valamint ásványi kenőolajokat, mint például folyékony petróleum olajokat és oldószerrel vagy savval kezelt paraffin, naftén vagy paraffin-naftén típusú ásványi kenőolajokat. Alkalmazhatunk kenésre alkalmas viszkozitású szén- vagy palaeredetű olajokat is. Szintetikus kenőolajként alkalmazhatunk szénhidrogén olajokat és halogénnal helyettesített szénhidrogén olajokat, mint például polimerizált és interpolimerizált olefineket (például polibutilénket, polipropilénket, propilén-izobutilén kopolimereket, klórozott polibutilénket); poli(1-hexén)-eket, poli(1-oktén)-eket, poli(1-decén)-eket, és ezek elegyét; alkil-benzol-vegyületeket [például dodecil-benzol-vegyületeket, tetradecil-benzol-vegyületeket, di-nonil-benzol-vegyületeket, di-(2-etil-hexil)-benzol-vegyületeket]; polifenileket (például bifenileket, terfenileket, alkilezett polifenileket); alkilezett difenil étereket és alkilezett difenil-szulfidokat, valamint ezek származékait, analógjait és homológjait.

Az alkalmazható, szintetikus kenőolajok másik csoportját az alkilén-oxid polimerek és interpolimerek valamint az olyan származékaik képezik, amelyekben a láncvégi hidroxilcsoportok észterezve vagy éterezve vannak. Ilyen olajok például az etilén-oxid vagy propilén-oxid polimerizációjával előállított olajok vagy ezeknek a poli(oxi-alkilén) polimereknek az alkil- és aril-éter-származékai.

Szintetikus kenőolajként megfelelően alkalmazhatók a dikarbonsavészterek (például a ftálsav-, borostyánkősav-, alkil-borostyánkősav-, alkenil-borostyánkősav-, maleinsav-, azelainsav-, szuberinsav-, szebacinsav-, fumársav-, adipinsav-, dimer linolsav észterek,

malonsav-, alkil-malonsav- vagy alkenil-malonsav észterek). Az észterképzéshez különböző alkoholok (például butil-alkohol, hexil-alkohol, dodecil-alkohol, 2-etil-hexil-alkohol, etilén-glikol, dietilén-glikol-mono-éter vagy propilén-glikol) alkalmazhatók. Ilyen észterek például a dibutil-adipát, di(2-etil-hexil)-szebacát, di-n-hexil-fumarát, dioktil-szebacát, diizooktil-azelát, diizodecil-azelát, dioktil-ftalát, didecil-ftalát, diejkozil-szebacát, dimer linolsav-2-etil-hexil-diészter, egy mól szebacinsav és két mól tetraetilén-glikol és 2 mól 2-etil-hexánsav komplex észtere.

Szintetikus olajként alkalmazhatók még az 5–12 szénatomos monokarbonsavak és poliolkok, valamint poliolt-éterek, mint például a neopentil-glikol, trimetilol-propán, pentaeritritol, dipentaeritritol és tripentaeritritol észterei.

A szintetikus kenőolajok további, jól alkalmazható csoportját képezik a szilikon alapú olajok, mint például a polialkil-, poliaril-, polialkoxi- vagy poli(aril-oxi)-sziloxán olajok [például a tetraetil-szilikát, tetraizopropil-szilikát, tetra-(2-etil-hexil)-szilikát, tetra-(4-metil-hexil)-szilikát, tetra-(p-terc-butil-fenil)-szilikát, hexil-(4-metil-2-fenoxi)-disziloxán, poli(metil)-sziloxán-vegyületek vagy poli(metil-fenil)-sziloxán vegyületek].

Egyéb szintetikus kenőolajok is alkalmazhatók, ilyenek például a foszfortartalmú savak folyékony észterei (például trikrezil-foszfát, trioktil-foszfát vagy dekan-foszfonsav-dietil észter) vagy a tetrahidrofuran polimerek.

A fentiekben ismertetett típusú, finomítatlan, finomított vagy újra finomított, természetes vagy szintetikus olajok, valamint ezek elegyei a találmányunk szerinti koncentrált készítményekben alkalmazhatók. A finomítatlan olajok a közvetlenül a természetes vagy szintetikus forrásból további finomító kezelés nélkül nyert olajok. A palaolajat például közvetlenül a lepárló művelettel, a petróleumolajat közvetlenül az elsődleges desztillációval vagy az észterolajat közvetlenül az észterezéssel, további tisztítás nélkül nyerik. A finomított olajokat a finomítatlan olajokhoz hasonlóan nyerik, azzal a különbséggel, hogy az olajokat egy vagy több tulajdonságuk javítására egy vagy több tisztító műveletnek vetik alá. Számos tisztító eljárás ismeretes, ilyen például az oldószeres extrahálás, hidrokezelés, második desztillálás, savas vagy bázisos extrahálás, szűrés vagy perkolálás. Az olajok újra finomítását a szokásos olajfinomító eljárások valamelyikével végzik. Ezeket az újra finomított olajokat visszanyert, visszakeringezett vagy újra feldolgozott olajoknak is nevezzük, és a kimerült adalék anyagok és olaj bomlástermékek eltávolítására gyakran további műveleteknek is alávetjük.

A következőkben ismertetjük a találmány szerinti készítmények komponenseit.

(A) Karbonsavszármazékok

A találmányunk szerinti kenőolaj (A) komponensként egy vagy több olyan karbonsavszármazékot tartalmaznak, amelyet úgy állítunk elő, hogy egy vagy több (A-1) helyettesített borostyánkősavból képezett acilezőszert, 1 mól acilezőszerre számolva 0,7–0,95 mól

egy vagy több (A-2) aminvegyülettel reagáltatunk, amely szerkezetében legalább egy HN csoportot tartalmaz;

és a szubsztituált borostyánkősavból képzett acilezőszer olyan polialkénből származik, amelynek M_n értéke 1300–5000, M_w/M_n értéke 1,5–4,5; és az acilezőszer szerkezetében minden ekvivalens tömegű helyettesítő csoportra számolva átlagban legalább 1,3 szukcinilcsoportot tartalmaz.

Az (A) karbonsavszármazékok előállításához alkalmazott (A-1) helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszer szerkezetében két jellemző csoportot tartalmaz. Az első csoport, az egyszerűség kedvéért a továbbiakban a „helyettesítő csoport” valamilyen polialkénből származik. A helyettesítő csoportot szolgáltató polialkén 1300–5000 $\bar{M}_n$ (átlagos molekulatömeg) értékkel és legalább 1,5, méginkább 1,5–4,5 vagy 1,5–4,0 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ értékkel jellemezhetők. Az $\bar{M}_w$ rövidítést általában a tömeg szerinti átlagos molekulatömeg jelölésére alkalmazzák. A tömeg, valamint a szám szerinti molekulatömeg és a polimerek teljes molekulatömeg eloszlás meghatározása gél áteresztő kromatográfias eljárással (GPC) történik. A GPC elemzések kalibrációs standardjaként izobutén vagy poliizobutén polimerfrakció sorozatot alkalmazunk.

A polimerek $\bar{M}_n$ és $\bar{M}_w$ értékeinek meghatározását számos könyvben és cikkben ismertetik. A polimerek $\bar{M}_n$ és molekulatömeg eloszlásának meghatározására ismertetnek eljárásokat például a W. W. Yan, J. J. Kirkland and D. D. Bly, „Modern Size Exclusion Liquid Chromatographs”, J. Wiley et Sons, Inc., 1979. kiadványban.

Az acilezőszer szerkezetében lévő második elemet, amely borostyánkősavszármazék, a továbbiakban „szukcincsoport(ok)”-nak nevezzük. A szukcincsoportok az (I) általános képlettel jellemezhetők, ahol X és X' jelentése azonos vagy eltérő csoport, azzal a kikötéssel, hogy az X vagy X' legalább egyikének jelentése olyan csoport, hogy a borostyánkősavból képzett acilezőszer karbonsavas acilezőszerként viselkedjen. Ez azt jelenti, hogy az X vagy X' legalább egyikének jelentése olyan csoport, hogy a hagyományos karbonsav acilezőszerekhez hasonlóan a helyettesített acilezőszer aminovegyületekkel amidokat vagy aminsókat képezzen.

Találmányunk szempontjából hagyományos acilező reakcióknak tekintjük az átészterező és átamidáló reakciókat.

Ennek megfelelően az X és X' jelentése általában hidroxil- vagy –O-szénhidrogén-csoport vagy egy –O-M* általános képletű csoport, amelyben M* jelentése egy ekvivalens fém-, ammónium- vagy aminokation, aminocsoport, klór- vagy brómatom; vagy az X és X' együttesen –O-csoportot jelenthet, ekkor anhidridről van szó.

Az X vagy X' csoportok jelentése mindaddig nem kritikus, amíg közülük az egyik a másik csoport acilező reakcióban való részvételét nem akadályozza. Azonban az X és X' jelentése előnyösen olyan csoport, hogy a szukcincsoport mindkét karboxil funkciós csoportja, például mind a –C(O)X, mind a –C(O)X' csoport képes legyen acilezésre.

A (I) általános képletű vegyületben lévő (a) képletű csoport egyik le nem kötött vegyértéke a helyettesítő csoport szénatomjával szén-szén kötést képez, a másik le nem kötött vegyérték az előzőhöz hasonló vagy másik helyettesítő csoporttal szintén szén-szén kötést képezhet, de ezt a vegyértéket általában hidrogénatom köti le.

A helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszer minden helyettesítő csoportra számolva szerkezetében átlagban legalább 1,3 szukcin-csoportot [azaz a (I) általános képletű csoportnak megfelelő csoportot] tartalmaz. A találmányunk célkitűzését tekintve a helyettesítő csoportok ekvivalens tömegét úgy kapjuk, hogy a helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszerben jelen lévő, helyettesítő csoport összes tömegét osztjuk annak a polialkénnek az $\bar{M}_n$ értékével, amelyből a helyettesítő csoport származik. Ennek megfelelően, ha a helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszerben lévő helyettesítő csoportok összes tömege 40 000, és helyettesítő csoport forrásul szolgáló polialkén $\bar{M}_n$ értéke 2000, a helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszer helyettesítő csoportjainak ekvivalens tömege összesen 20 (40 000:2000=20). Ennek megfelelően a találmányunk szerinti készítmény előállításához alkalmazható borostyánkősavból képzett acilezőszer vagy acilezőszer keverék szerkezetében legalább 26 szukcincsoportot kell tartalmaznia.

A helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszerrel szemben támasztott másik követelmény, hogy a helyettesítő csoportok olyan polialkénből származzanak, amelyek $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ értéke legalább 1,5. Az $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ felső határértéke általában körülbelül 4,5. Különösen előnyösek az 1,5 és 4,0 közötti $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ értékek.

A fenti $\bar{M}_n$ és $\bar{M}_w$ értékű polialkének a szakterületen ismertek, és előállításuk valamilyen, hagyományos eljárással történhet. Ilyen polialkéneket ismertetnek például a 4 234 435 számú, amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban. Számos ilyen polialkén, elsősorban polibutén kereskedelmi forgalomban van.

Az egyik előnyös szukcincsoport a (II) általános képletű csoport, amelyben R és R' jelentése egymástól függetlenül hidroxilcsoport, klóratom –O-rövidszénláncú alkilcsoport vagy R és R' együttesen –O-csoportot képeznek. Valamely borostyánkősavból képzett acilezőszerben nem szükséges, hogy minden szukcincsoport azonos legyen, de lehetnek azonosak is.

A szukcincsoportok előnyösen a (IIIA) vagy (IIIB) általános képletű csoportnak vagy ezek elegyeinek felelnek meg. Az azonos vagy különböző szukcincsoportokat tartalmazó borostyánkősavból képzett acilezőszerek előállítása hagyományos eljárásokkal történhet. Ilyen eljárás például magának a helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszernak a megfelelő kezelése (például az anhidrid szabad savvá történő átalakítása vagy a szabad sav tionil-kloriddal savkloriddá történő átalakítása) és/vagy a megfelelő malein- vagy fumársav reagensek kiválasztása.

Amint a fentiekben ismertettük, a szubsztituens csoportok ekvivalens tömegére számított szukcincso-

portok száma a borostyánkősavból képzett acilezőszerekben legalább 1,3. A maximális szám általában nem haladja meg a 4-et. A szubsztituens csoportok ekvivalens tömegére számított szukcincsoportok száma általában 1,4. Ez a szám általában legalább 1,4-től 3,5-ig, még inkább 1,4-től 2,5-ig terjedő érték.

A szubsztituens csoportok ekvivalens tömegére számított szukcincsoportok számának előnyösen jellemző értéke mellett fontos a helyettesítő csoportok forrásul szolgáló polialkének fajtája, és fontosak ezek jellemző tulajdonságai is.

Például az $\overline{M}_n$ érték minimuma előnyösen 1300, maximuma előnyösen 5000, és előnyös az 1500–5000 értéktartomány is. Az $\overline{M}_n$ értéktartománya előnyösen 1500–2800, még előnyösebben 1500–2400.

Megjegyzendő, hogy a helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszer fentiekben ismertetett, két fontos tulajdonsága részben egymástól független, részben egymástól függ. Független abban az értelemben, hogy a szukcincsoportok szubsztituens csoportok, ekvivalens értékére számított, minimálisan 1,4–1,5 értéke nem kapcsolódik valamely előnyösebb $\overline{M}_n$ vagy $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ értékhez. A tulajdonságok abban az értelemben pedig egymással összefüggnek, hogyha például 1,4–1,5 minimum értékű szukcincsoportot valamely előnyösebb $\overline{M}_n$ vagy $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ értékkel kombinálunk, előnyösebb találmányunk szerinti készítményt nyerünk.

Ennek megfelelően, ha valamely egyedi paramétert ismertetünk, a különböző paramétereket önmaguk viszonylatában tárgyaljuk, azonban a további előnyös tulajdonságokat együttesen eredményező paramétereket egymással összefüggésben is tárgyaljuk. A leírásunkban ismertetett, előnyös értékek, értéktartományok, arányok, reagensek is a fenti gondolatmenetnek megfelelőek.

Abban az esetben például, ha a polialkén $\overline{M}_n$ értéke az alsó határnál van, például körülbelül 1300, az acilezőszerben lévő, polialkénből származó helyettesítő csoportokhoz viszonyított szukcincsoportok aránya előnyösen nagyobb legyen, mint abban az esetben, ha az $\overline{M}_n$ értéke 1500. Ennek megfelelően, ha a polialkén $\overline{M}_n$ értéke nagyobb, például 2000, az arány kisebb lehet, mint ha a polialkén $\overline{M}_n$ értéke például 1500.

A helyettesítő csoport forrásul szolgáló polialkének 2–16 szénatomos, polimerizálható olefin monomerek polimerjeiből vagy interpolimerjeiből származnak. Az interpolimerek olyan polimerek, amelyeket két vagy több olefin monomer valamilyen ismert eljárással megvalósított interpolimerizálásával állítunk elő. Az interpolimerizálás során olyan polialkének keletkeznek, amelyek szerkezetükben a fenti, két vagy több olefin monomerből származó egységeket tartalmaznak. Ennek megfelelően a leírásunkban alkalmazott „interpolimer(ek)” kifejezés kopolimerekre, terpolimerekre és tetrapolimerekre vonatkozik. A szakemberek számára nyilvánvaló, hogy ezeket a helyettesítő csoportok forrásul szolgáló polialkéneket gyakran hagyományosan „poliolefin”-nek nevezzük.

A polialkének előállítására egy vagy több, etilén-szerű telítetlen kötést (azaz $C=C$) tartalmazó, polimeri-

zálható monomerek alkalmazhatók; ilyenek a mono-olefin monomerek, mint például etilén, propilén, 1-bután, izobután vagy 1-oktén vagy a poliolefin (általában diolefin) monomerek, mint például 1,3-butadién vagy izoprén.

Ezek az olefin monomerek általában polimerizálható láncvégződésű olefinek; ami azt jelenti, hogy szerkezetükben $C=CH_2$ csoportot tartalmaznak. A polialkének azonban olyan, polimerizálható, belső olefin kötést tartalmazó (a szakirodalomban gyakran közép olefineknek nevezik) monomerekből is előállíthatók, amelyek szerkezetükben (b) képletű csoportot tartalmaznak. A belső olefin kötést tartalmazó monomereket általában láncvégi olefin kötést tartalmazó olefinekkel polimerizálják interpolimer polialkénékké. Ha valamely olefin monomer mind a láncvégi, mind a belső olefin kötést tartalmazó monomerek közé besorolható, az ilyen monomert a találmányunk szerinti kenőolaj készítmény előállításánál láncvégi olefin-kötést tartalmazó monomerekhez soroljuk. Ennek megfelelően találmányunk szempontjából az 1,3-pentadiént (azaz piperilént) a láncvégi olefin kötést tartalmazó monomerek közé soroljuk.

Az (A) karbonsavszármazékok előállításához használatos (A-1) helyettesített borostyánkősavból képzett acilező szerek egy része ismert eljárásokkal állítható elő. Ilyen eljárásokat ismertetnek például a 4234435 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban. Az említett szabadalmi leírásban olyan acilezőszert ismertetnek, amelyek helyettesítő csoportjai 1300–1500 $\overline{M}_n$ értékű és 1,5–4,0 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ értékű polialkénékből származnak. A fenti 4234435 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett acilezőszereken kívül, a találmányunk szerinti kenőolaj készítmény előállításához 4,5-ig terjedő $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ értékű polialkénékből származó szubsztituens csoportokat tartalmazó (A-1) acilezőszereket is alkalmazhatunk.

A polialkének, amelyekből a borostyánkősavból képzett acilezőszerek származnak, általában szénhidrogén-csoportok, azonban tartalmazhatnak nem szénhidrogén-jellegű szubsztituenseket is, például rövidszénláncú alkoxi-, rövidszénláncú alkil-merkaptó, hidroxil-merkaptó, nitro-, ciano-, karbo-alkoxi-csoportot (ahol alkoxicsoporton általában rövidszénláncú alkoxicsoportot értünk), halogénatomot, alkanoil-alkoxi-csoportot és hasonló csoportokat, feltéve, hogy a nem szénhidrogén jellegű szubsztituensek nem befolyásolják lényegesen a találmány szerinti eljárásban alkalmazott szubsztituált borostyánkősavból képzett acilezőszerek keletkezését. Amikor ilyen nem szénhidrogén jellegű csoportok jelen vannak, ezek általában nem több, mint a polialkének összes tömegének 10 tömeg%-át jelentik. Miután a polialkének tartalmazhatnak ilyen nem szénhidrogén jellegű szubsztituenseket, nyilvánvaló, hogy azok az olefin monomerek, amelyekből a polialkének készülnek, szintén tartalmazhatnak ilyen szubsztituenseket. Általában azonban a gyakorlatban a költségekre is tekintettel az olefin monomerek és a polialkének nem tartalmaznak nem

szénhidrogén jellegű csoportokat, kivéve a klóratomot, amely általában elősegíti az említett szubsztituált borostyánkősavból képzett acilezőszerek képződését. Leírásunkban a „rövidszénláncú” kifejezésen kémiai csoportok, például rövidszénláncú alkilcsoport vagy rövidszénláncú alkoxics csoport említésekor 1–7 szénatomos csoportot értünk.

A polialkének általában nem tartalmaznak aromás csoportokat, habár ezt nem is zárjuk ki. Aromás csoporton itt elsősorban fenil- vagy rövidszénláncú alkilcsoporttal és/vagy rövidszénláncú alkoxics csoporttal szubsztituált fenilcsoportot értünk, például para-tercier-butil-fenilcsoportot, valamint cikloalifás csoportokat, amelyeket polimerizálható gyűrűs olefinekből vagy cikloalifás csoportokkal helyettesített polimerizálható aciklusos olefinekből állíthatunk elő. Azonban az 1,3-diénekből és sztirolokból, például 1,3-butadiénből és sztirolból vagy para-tercier-butil-sztirolból előállított polialkének kivételt képeznek ez alól az általánosítás alól. Mivel aromás és cikloalifás csoportok így jelen lehetnek, azok az olefin monomerek, amelyekből a polialkéneket készítjük, szintén tartalmazhatnak aromás és cikloalifás csoportokat.

Általában előnyösek az aromás és cikloalifás csoportokat nem tartalmazó, alifás szénhidrogén eredetű polialkének. Ezen belül a 2–16 szénatomos, láncvégi olefin kötést tartalmazó olefin szénhidrogének homo- és interpolimerjei előnyösek. Azonban a láncvégi olefin kötést tartalmazó interpolimerek mellett azok az interpolimerek is előnyösek, amelyek adott esetben 40 tömeg%-ig terjedő mennyiségű, belső olefin kötést tartalmazó olefinekből származó polimer egységet tartalmaznak. Még előnyösebbek azok a polialkének, amelyek 2–6 szénatomos, előnyösebben 2–4 szénatomos, láncvégi olefin kötést tartalmazó homo- vagy interpolimer eredetűek.

A polialkének további előnyös csoportját azok a vegyületek képezik, amelyek adott esetben legfeljebb 25 tömeg%, legfeljebb 6 szénatomos, belső olefin kötést tartalmazó monomerből származó polimer egységet tartalmaznak.

A terminális és belső olefin monomerek közül, amelyek a találmány szerinti készítményhez használt polialkének előállítására alkalmas, hagyományos, jól ismert polimerizációs eljárások segítségével, példaként a következőket említjük meg: etilén, propilén, butén-1, butén-2, izobutén, pentén-1, hexén-1, heptén-1, oktén-1, nonén-1, decén-1, pentén-2, propilén-tetramer, diizobutilén, trimer izobutilén, butadién-1,2, butadién-1,3, pentadién-1,2, pentadién-1,3, pentadién-1,4, izoprén, hexadién-1,5, 2-klór-butadién-1,3, 2-metil-heptén-1, 3-ciklohexil-butén-1, 2-metilpentén-1, sztirol, 2,4-diklór-sztirol, divinil-benzol, vinil-acetát, allil-alkohol, 1-metil-vinil-acetát, akrilónitril, etil-akrilát, metil-metakrilát, etil-vinil-éter és metil-vinil-ke-ton. Ezek közül előnyösek a polimerizálható szénhidrogén monomerek, és különösen előnyösek a terminális olefin monomerek.

A polialkének közül példaként megemlítjük a következőket: polipropilének, polibutének, etilén-propilén-kopolimerek, sztirol-izobutén-kopolimerek, izobutén-buta-

dién-1,3-kopolimerek, propén-izoprén-kopolimerek, izobutén-klórop-rén kopolimerek, izobutén-(parametil)sztirol kopolimerek, hexén-1-hexadién-1,3-kopolimerek, oktén-1-hexén-1-kopolimerek, heptén-1-pentén-1-kopolimerek, 3-metil-butén-1-oktén-1-kopolimerek, 3,3-dimetil-pentén-1-hexén-1-kopolimerek és izobutén-sztirol-piperilén-terpolimerek. Ilyen interpolimerekre közelebbi példaként a következő összetételű kopolimereket említjük: 95 tömeg% izobutén és 5 tömeg% sztirol kopolimer, 98 tömeg% izobutén, 1 tömeg% piperilén és 1 tömeg% klórop-rén terpolimer, 95 tömeg% izobutén, 2 tömeg% butén-1 és 3 tömeg% hexén-1 terpolimer, 60 tömeg% izobutén, 20 tömeg% pentén-1 és 20 tömeg% oktén-1 terpolimer, 80 tömeg% hexén-1 és 20 tömeg% heptén-1 kopolimer, 90 tömeg% izobutén, 2 tömeg% ciklohexén és 8 tömeg% propilén terpolimer, 80 tömeg% etilén és 20 tömeg% propilén kopolimer. Polialkénként előnyösen olyan poliizobuténeket alkalmazhatunk, amelyeket egy 35–75 tömeg% butént és egy 30–60 tömeg% izobutént tartalmazó 4 szénatomos finomítási frakció polimerizálásával készítünk, Lewis-sav katalizátor, például alumínium-triklorid vagy bór-trifluorid jelenlétében. Az ilyen polibutének nagyrészt (az összes ismétlődő egység több mint 80%-a) izobutént (vagy izobutilént) tartalmaznak, amelyekben a (c) szerkezetű elemek ismétlődnek.

A fenti $\overline{M}_n$ és $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ kritériumoknak megfelelő polialkének előállítása jól ismert, ezért nem képezi találmányunk tárgyát. Ilyen eljárási módszer például a polimerizációs hőmérséklet szabályozása, a polimerizációs iniciátor és/vagy katalizátor mennyiségének és típusának szabályozása, vagy a lánczáró csoport beépítése a polimerizálás során. További ilyen hagyományos módszer például a nagyon könnyű termékek sztrippelése (például vákuum sztrippeléssel) és/vagy a nagy molekulatömegű polialkénekből alacsony molekulatömegű polialkének előállítása oxidatív vagy mechanikus lebontással.

A helyettesített borostyánkősavból képzett (A-1) acilezőszer előállítási eljárása során egy vagy több, fentiekben ismertetett polialként reagáltatunk egy vagy több, (IV) általános képletű – a képletben X és X' jelentése azonos a (I) általános képletű vegyületnél meghatározottakkal – maleinsavból vagy fumársavból képzett reagenssel. A maleinsavból vagy fumársavból képzett reagens előnyösen egy vagy több, olyan, (V) általános képletű vegyület, amelyben az R és R' jelentése azonos a (II) általános képletű vegyületnél meghatározottakkal. Ilyen vegyületek például a maleinsav, fumársav, maleinsavanhidrid, vagy ezek valamilyen elegye.

Általában a maleinsavból képzett reagens az előnyösebb, mert könnyebben beszerezhető, és helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszer előállítása során a polialkénekkel (vagy ezek származékaival) is könnyebben reagál. Különösen előnyös a maleinsav vagy a maleinsavanhidrid vagy ezek elegye. A könnyebb beszerezhetőség és jobb reakcióképesség miatt általában maleinsavanhidridet alkalmazunk.

Az egy vagy több polialként és az egy vagy több reakcióképes maleinsav- vagy fumársav-származékot

ismert eljárással reagáltathatjuk, a reakcióban a találmány szerinti készítményekhez alkalmazott szubsztituált borostyánkősavból képzett acilezőszer keletkezik. Az eljárás analóg ahhoz az eljáráshoz, amelyet a nagyobb molekulatömegű borostyánkősav-anhidridek vagy más ekvivalens borostyánkősavból képzett acilezőszerek előállításához használnak, azzal az eltéréssel, hogy az ismert polialkéneket (vagy poliolefineket) a fent ismertetett speciális polialkénekkel helyettesítjük, és a reakcióképes maleinsav- vagy fumársav-származékból annyit használunk, hogy átlagosan 1,3 szukcincsoport jusson az előállított szubsztituált borostyánkősavból képzett acilezőszer szubsztituens csoportjának egy ekvivalens tömegére.

Hatásos acilezőszer előállítására különféle eljárásokat ismertetnek a 3 215 707, 3 219 666, 3 231 587, 3 912 764, 4 110 349 és a 4 234 435 számú amerikai egyesült államokbeli és az 1 440 219 számú, nagy-britanniai szabadalmi leírásokban.

Az egyszerűség kedvéért a továbbiakban gyakran alkalmazzuk a „maleinreagens” kifejezést. Ez a kifejezés a fenti (IV) és (V) általános képletű maleinsavból és fumársavból képzett reagensekre és ezek elegyeire egyaránt vonatkozik.

Az (A-1) borostyánkősavval képzett acilezőszer előállítására egy lehetséges eljárást ismertet a 3 219 666 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás. Ezt az eljárást nevezhetjük „kétlépéses eljárás”-nak. Az eljárás abból áll, hogy a polialkén először addig klórozzák, amíg átlagosan legalább egy klóratom kerül minden polialkén molekulatömegre (leírásunkban a polialkén molekulatömege az a tömeg, amely megfelel az $\overline{M}_n$ értéknek. A klórozást úgy végzik, hogy a polialkén klórgázzal hozzák érintkezésbe, addig, ameddig a kívánt mennyiségű klóratom beépül a klórozott polialkénbe. A klórozást általában 75 és 125 °C közötti hőmérsékleten végzik. Amennyiben a klórozási eljáráshoz hígítószert is alkalmaznak, akkor ennek olyannak kell lennie, amely maga nem hajlamos a klórozásra. Az alkalmas hígítószerek közül példaként megemlítjük a poli- és perklorozott és/vagy fluorozott alkanokat és benzolokat.

A kétlépéses klórozási eljárásban a második lépés az, hogy a klórozott polialkén a reakcióképes maleinsavszármazékkal reagáltatjuk, általában 100 és 200 °C közötti hőmérséklet-tartományban. A klórozott polialkén és a reakcióképes maleinsav-származék mólaránya általában legalább 1 : 1,3. Leírásunkban 1 mól klórozott polialkénen azt a klórozott polialkén tömeget értjük, amely a klórozatlan polialkén $\overline{M}_n$ értékének felel meg. Alkalmazható azonban a reakcióképes maleinsavszármazékból 1 mól felesleg is, és így a mólarány 1 : 2. 1 mól-nál több reakcióképes maleinsav-származék molekulaként reagálhat a klórozott polialkénnel. Ezért helyesebb a klórozott polialkén és a reakcióképes maleinsav arányát ekvivalensekben kifejezni. Leírásunkban a klórozott polialkén 1 ekvivalens tömege az a tömeg, amely megfelelő az $\overline{M}_n$ érték osztva az 1 molekula klórozott polialkénben lévő átlagos klóratom számmal, míg a reakcióképes maleinsav-származék ek-

vivalens tömege megegyezik a molekula tömegével. Így a klórozott polialkén és a reakcióképes maleinsavszármazék aránya olyan, hogy 1 mól klórozott polialkénre legalább 1,3 ekvivalens reakcióképes maleinsavszármazék jusson. A reagálatlan reakcióképes maleinsavszármazék felesleget a reakcióelegyből ledesztilláljuk, általában vákuumban, vagy pedig az eljárás további fázisában reagáltatjuk, amint azt a következőkben kifejtjük.

A kapott polialkenil-csoporttal helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszert adott esetben ismét klóroztuk, ha a kapott termékben nincs jelen a kívánt számú szukcincsoport. Amennyiben ezen következő klórozás alatt a második lépésből valamennyi feleslegben lévő reakcióképes maleinsav-származék marad, a felesleg reagál, mivel ezen következő klórozás alatt pótlólagos mennyiségű klórt adagolunk. Különben, ezen kiegészítő klórozási lépés alatt, vagy ez után pótlólagos reakcióképes maleinsav-származékot adagolunk. Ezt az eljárást mindaddig lehet ismételni, míg az 1 ekvivalens tömegű szubsztituens csoportra jutó összes szukcincsoport szám el nem éri a kívánt szintet.

A szubsztituált borostyánkősavból képzett acilezőszer előállítására egy másik eljárást ismertet a 3 912 764 és az 1 440 219 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás. Ezen eljárás szerint a polialkén és a maleinsavból képzett reagenst először egymással reagáltatják úgy, hogy egy „közvetlen alkilezési” eljárásban együttesen melegítik őket. A közvetlen alkilezési lépés befejezése után a reakcióelegybe klórt vezetnek, és ezzel elősegítik a visszamaradó reagálatlan reakcióképes maleinsav-származék reakcióját. Az említett szabadalmi leírások szerint a reakcióban 1 mól olefin polimerre, vagyis polialkénre, 0,3–2 vagy ennél több maleinsavanhidridet vesznek. A közvetlen alkilezési lépést 180 és 250 °C közötti hőmérsékleten végzik. A klór bevezetés alatt a hőmérséklet 160 és 225 °C közötti. Ha a szubsztituált borostyánkősavból képzett acilezőszer előállításához azt az eljárást alkalmazzuk, akkor elegendő reakcióképes maleinsav-származékot és klórt kell alkalmazni annak érdekében, hogy a végtermékben, vagyis a szubsztituált borostyánkősavból képzett acilezőszerben minden ekvivalens tömegű polialkénre, vagyis a végtermékben a reagált polialkenilre legalább 1,3 szukcincsoport jusson.

Az (A-1) acilezőszer előállítására egyéb eljárások is ismertek. A 4 103 49 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás például egy kétlépéses eljárást ismertet.

Az (A-1) szubsztituált borostyánkősavból képzett acilezőszerek előállítására jelenleg hatékonyság, gazdaságosság és az acilezőszer tulajdonságai szempontjából is, valamint annak származékai tulajdonságai szempontjából is az úgynevezett „egylépcsős” eljárást tekintjük a legjobbnak. Ezt az eljárást a 3 215 707 és a 3 231 587 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás ismerteti.

Az eljárás abból áll, hogy a polialkénből és a reakcióképes maleinsav-származékból egy olyan ke-

veréket készítenek, amely mindkettőből elegendő mennyiséget tartalmaz ahhoz, hogy a kívánt szubsztituált borostyánkősavból képzett acilezőszert eredményezze. Ez azt jelenti, hogy 1 mól polialkénre legalább 1,3 mól reakcióképes maleinsav-származék szükséges annak érdekében, hogy 1 ekvivalens tömegű szubsztituens csoportra legalább 1,3 szukcincsoport jusson. A reakcióelegybe ezután klórt vezetnek, általában úgy, hogy az elegyen keverés mellett klórgázt vezetnek át, és a hőmérsékletet eközben legalább 140 °C-on tartják.

Az eljárás egyik változata szerint a klór bevezetése alatt, vagy azt követően további reakcióképes maleinsav-származékot adnak az elegyhez, azonban a 3 215 707 és a 3 231 587 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban részletesen kifejtett okokból ez a változat jelenleg nem tekinthető olyan előnyösnek, mint az, amelynél a teljes mennyiségű polialkén és reakcióképes maleinsav-származékot a klór bevezetése előtt összekeverik.

Az egylépéses eljárásnál általában amikor a polialkén 140 °C és afeletti hőmérsékleten elég folyékony, akkor nincs szükség egy kiegészítő inert folyékony oldószerre vagy hígítószerre. Azonban, amint fentebb kifejtettük, amennyiben oldószert vagy hígítószert alkalmazunk, akkor az előnyösen olyan, amely a klórozással szemben ellenálló. Erre a célra itt is a poli- és perklorozott és/vagy -fluorozott alkánok, cikloalkánok és benzolok felelnek meg.

Az egylépéses eljárásban a klórt folyamatosan vagy szakaszosan adagolhatjuk. A klór bevezetés sebessége nem kritikus, azonban a klór optimális felhasználása érdekében az adagolási sebességnek nagyjából meg kell egyeznie a klór felhasználási sebességével a reakció során. Ha a klór bevezetési sebesség nagyobb, mint a klór felhasználás sebessége, a reakcióelegy klórt bocsát ki. Általában előnyös zárt rendszer alkalmazása, amelyben az atmoszferikusnál nagyobb a nyomás, annak érdekében, hogy a klór és a reakcióképes maleinsav-származék veszteséget elkerüljünk, és optimálissá tegyük a reagens felhasználást.

Az a minimális hőmérséklet, amelynél az egylépéses eljárás reakciója megfelelő sebességgel megy végbe, 140 °C körüli. Általában tehát a reakciót legalább 140 °C körüli hőmérsékleten végezzük. Az előnyös hőmérséklet-tartomány 160 és 220 °C közötti. Ennél magasabb hőmérséklet, például 250 °C vagy még magasabb is alkalmazható, azonban ez kevés előnnyel jár. A 220 °C feletti hőmérsékletek gyakran hátrányosak a találmány szerinti acilezett borostyánkősav készítmények előállítására szempontjából, mivel ezen a hőmérsékleten a polialkének „krakkolása” kezdődik (vagyis a molekulatömegük hőbomlás révén csökken), és/vagy a reakcióképes maleinsav-származék is bomlik. Ebből az okból általában nem ajánlatos a 200–210 °C-os hőmérsékletet meghaladni. Az egylépéses eljárásban az előnyös hőmérséklet-tartomány felső határát az szabja meg, hogy a reakcióelegy komponensei, beleértve a reagenst és a kívánt terméket is, milyen hőmérsékleten bomlanak. Ez a bomlási pont az a hő-

mérséklet, amelynél bármely reagens vagy termék elegendő mértékben bomlik ahhoz, hogy megakadályozza a kívánt termék keletkezését.

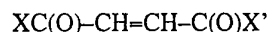
Az egylépéses eljárásnál a reakcióképes maleinsav-származék és a klór molaránya olyan, hogy a termékbe beépülő reakcióképes maleinsav-származék egy móljára legalább egy mól klór jusson. A gyakorlatban általában kevés klórfelesleget, mintegy 5–30 tömeg%-ot alkalmazunk annak érdekében, hogy ellensúlyozzuk az esetleges klórvesztéseket a reakcióelegyből. Nagyobb klórfelesleg is alkalmazható, azonban annak már nincs előnyös hatása.

Amint azt korábban említettük, a polialkén és a reakcióképes maleinsav-származék molaránya olyan, hogy 1 mól polialkénre legalább 1,3 mól reakcióképes maleinsav-származék jut. Ez azért szükséges, hogy a termék egy szubsztituens csoportja ekvivalens tömegére legalább 1,3 szukcincsoport jusson. Előnyösen azonban a reakcióképes maleinsav-származékból felesleget alkalmazunk. Így általában 5–25% reakcióképes maleinsav-származék felesleget alkalmazunk, ahhoz a mennyiséghez képest, amely a termékben a kívánt szukcincsoport szám eléréséhez szükséges.

A szubsztituált acilezőszert előnyösen úgy állítjuk elő, hogy 140 °C és a bomlási hőmérséklet közötti hőmérsékleten melegítés közben reagáltatjuk a következő komponenseket:

(A) egy polialkén, amelynek $\overline{M}_n$ értéke 1300 és 5000 közötti, és $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ értéke 1,5 és 6 közötti,

(B) egy vagy több



képletű reakcióképes savszármazékot, ahol X és X' jelentése a korábban megadott és

(C) klóratomot

oly módon, hogy (A) és (B) molaránya olyan, hogy 1 mól (A)-ra legalább 1,3 mól (B) jusson, ahol (A) mólszámát úgy kapjuk meg, hogy (A) összes tömegét elosztjuk $\overline{M}_n$ értékkel, és annyi klórt alkalmazunk, hogy 1 mól (A)-val reagáló (B)-re legalább 0,2 mól, előnyösen legalább 0,5 mól klór jusson, és a szubsztituált acilezőszer szerkezetében minden ekvivalens tömegű, (A)-ból származó helyettesítő csoportra számolva átlagban legalább 1,3 ekvivalens tömegű (B)-ből származó csoportot tartalmaz.

A „szubsztituált borostyánkősavból képzett acilezőszer” kifejezést valamennyi szubsztituált borostyánkősavból képzett acilezőszertre alkalmazzuk, függetlenül attól, hogy azt milyen eljárással állítjuk elő. Amint azt fentebb kifejtettük, ilyen szubsztituált borostyánkősavból képzett acilezőszerek előállítására több eljárás is ismeretes. Másrészt, a „szubsztituált acilező készítmény” kifejezést a reakcióelegyekre használjuk, amelyek az adott, fentebb részletesen ismertetett előnyös eljárásokban keletkeznek. Az adott szubsztituált acilező készítmények összetétele tehát függ az adott előállítási eljárástól. Ez annál is inkább igaz, mivel találmányunk szerint ténylegesen szubsztituált borostyánkősavból képzett acilezőszereket állítunk elő fentebbi

definícióknak és magyarázatunk alapján, azonban ezek szerkezetét nem lehet egyetlen kémiai képlettel jellemezni. A valóságban termék keverékről van szó. Az egyszerűség kedvéért a továbbiakban „acilező reagensen” mind a szubsztituált borostyánkősavból képzett acilezőszereket, mind a szubsztituált acilező készítményeket értjük.

A fentiekben ismertetett acilezőreagens az (A) karbonsavszármazék készítmény előállításánál intermediér vegyületként szolgál. Az előállítás során egy vagy több (A-1) acilezőreagens egy vagy több olyan (A-2) aminovegyülettel reagáltatunk, amely szerkezetében legalább egy $\text{HN}<$ aminocsoportot tartalmaz.

A szerkezetében legalább egy $\text{HN}<$ csoportot tartalmazó (A-2) aminovegyületként valamilyen mono- vagy poliaminvegyületet alkalmazhatunk. Egy vagy több acilezőreagens két vagy több aminovegyülettel reagáltathatunk. Az aminovegyület előnyösen legalább egy primer aminocsoportot (azaz $-\text{NH}_2$ csoportot) és a még előnyösebben alkalmazható poliaminvegyület legalább két aminocsoportot ($-\text{NH}-$) tartalmaz, amelyek egyike vagy mindkettő primer vagy szekunder amin. Amiként alkalmazhatunk alifás, cikloalifás, aromás vagy heterogyrűs aminokat. Poliaminok alkalmazása a monoaminok alkalmazásához képest általában sokkal hatásosabb diszpergáló/detergens tulajdonságú karbonsavszármazékot eredményez, és az így előállított karbonsavszármazékok VI (viszkozitás index) javító hatása is jobb.

A monoaminoknak és a poliaminoknak legalább egy $\text{HN}<$ csoportot kell tartalmazniuk. Ezért ezek legalább egy primer (például NH_2) vagy szekunder (például $\text{NH}-$) csoportot tartalmaznak. Ilyen aminok lehetnek például alifás, cikloalifás, aromás vagy heterociklusos aminok, ide értve az alifás csoporttal szubsztituált cikloalifás, az alifás csoporttal szubsztituált alifás, az alifás csoporttal szubsztituált heterociklusos, a cikloalifás csoporttal szubsztituált alifás, a cikloalifás csoporttal szubsztituált heterociklusos, az aromás csoporttal szubsztituált alifás, az aromás csoporttal szubsztituált cikloalifás, az aromás csoporttal szubsztituált heterociklusos, a heterociklusos csoporttal szubsztituált alifás, a heterociklusos csoporttal szubsztituált aliciklusos, és a heterociklusos csoporttal szubsztituált aromás aminokat is, és valamennyi amin lehet telített vagy telítetlen. Az aminok tartalmazhatnak nem szénhidrogén jellegű szubsztituenseket vagy csoportokat is, amennyiben ezek a csoportok nem befolyásolják jelentősen az aminok és a találmány szerint alkalmazott acilezőszerek reakcióját. Az ilyen nem-szénhidrogén szubsztituensek vagy csoportok közül példaként megemlíthjük a rövidszénláncú alkoxi-, a rövidszénláncú alkil-merkaptó-, a nitrocsoportokat, valamint a megszakító csoportokat, mint amilyen az $-\text{O}-$ vagy a $-\text{S}-$ csoport, például az olyan csoportokban, mint a $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}-\text{CH}_2-$ csoportok, ahol X lehet $-\text{O}-$ vagy $-\text{S}-$. Az elágazó láncú polialkilén poliaminok, a polioxialkilén poliaminok, és a nagy molekulatömegű hidrokarbil-csoporttal szubsztituált aminok kivételével, amelyeket később ismerte-

tünk, az aminok általában kevesebb, mint összesen 40 szénatomot és még gyakrabban kevesebb, mint összesen 20 szénatomot tartalmaznak.

Az alifás monoaminok lehetnek monoalifás és dialifás csoporttal szubsztituált aminok, ahol az alifás csoportok lehetnek telítettek vagy telítetlenek, egyenes vagy elágazó szénláncúak. Ezek tehát primer vagy szekunder alifás aminok. Az ilyen aminok közül példaként megemlíthjük a mono- és dialkil-aminokat, a mono- és dialkenil-aminokat, és azokat az aminokat, amelyek egy N-alkenil-szubsztituenset és egy N-alkil-szubsztituenset tartalmaznak. Ezekben az alifás monoaminokban az összes szénatomszám, amint említettük, általában nem több, mint 40, még gyakrabban nem több, mint 20. Ilyen monoamin például az etil-amin, a dietil-amin, az N-butil-amin, a di-N-butil-amin, az allil-amin, az izobutil-amin, a kókuszamin, a sztearil-amin, a lauril-amin, a metil-lauril-amin, az oleil-amin, az N-metil-oktilamin, a dodecilamin, az oktadecil-amin és hasonló. A cikloalifás csoporttal szubsztituált alifás aminok, az aromás csoporttal szubsztituált aromás aminok és a heterociklusos csoporttal szubsztituált alifás aminok közül példaként megemlíthjük a 2-(ciklohexil)-etil-amint, a benzilamint, a fenetil-amint és a 3-(fúril-propil)-amint.

A cikloalifás monoaminok azok a monoaminok, ahol egy cikloalifás szubsztituens közvetlenül kapcsolódik az amino-nitrogénhez, egy, a gyűrűben lévő szénatomon keresztül. Az ilyen cikloalifás monoaminok közül megemlíthjük a triciklohexil-aminokat, a ciklopentil-aminokat, a ciklohexenil-aminokat, az N-etil-ciklohexilamint, a diciklohexil-aminokat és hasonlókat. Az alifás csoporttal szubsztituált, az aromás csoporttal szubsztituált és a heterociklusos csoporttal szubsztituált cikloalifás monoaminok közül megemlíthjük a propil-ciklohexil-aminokat és a fenil-ciklopentil-aminokat.

Aromás aminokon olyan monoaminokat értünk, ahol az aromás gyűrű szénatomja közvetlenül kapcsolódik az amino csoport nitrogénjéhez. Az aromás gyűrű általában mononukleáris aromás gyűrű (vagyis benzol-származék), de lehet több gyűrűből álló gyűrűrendszer is, leggyakrabban naftalin-származék. Az aromás monoaminok közül példaként megemlíthjük az anilint, a di(parametil-fenil)-amint, a naftilamint, az N-(n-butil)-anilint és hasonlókat. Az alifás csoporttal szubsztituált, a cikloalifás csoporttal szubsztituált és a heterociklusos csoporttal szubsztituált aromás monoaminok közül megemlíthjük a para-etoxi-anilint, a para-dodecil-anilint, a ciklohexil-naftilamint és a tienil-anilint.

A poliaminok is lehetnek alifás, cikloalifás vagy aromás poliaminok, ugyanúgy, ahogy az ismertetett monoaminok, azzal az eltéréssel, hogy szerkezetükben további amino nitrogének vannak jelen. Ezek a további amino nitrogének lehetnek primer, szekunder vagy tercier amino nitrogének. A poliaminok közül példaként megemlíthjük az N-amino-propil-ciklohexil-aminokat, az N,N'-di-n-butil-parafenilén-diamint, a bisz(para-aminofenil)-metánt, az 1,4-diamino-ciklohexánt és a hasonló aminokat.

Az (A) karbonsav-származék készítmények előállításához heterociklusos mono- és poliaminokat is lehet használni. „Heterociklusos mono- és poliaminokon” olyan heterociklusos aminokat értünk, amelyek legalább egy primer vagy szekunder aminocsoportot, és legalább egy nitrogén heteroatomot tartalmaznak a heterociklusos gyűrűben. Amikor a heterociklusos mono- és poliaminokban legalább egy primer vagy szekunder aminocsoport van jelen, akkor a hetero-N-atom a gyűrűben egy tercier amino nitrogén lehet. Ez azt jelenti, hogy a gyűrű nitrogénjéhez nem kapcsolódik közvetlenül hidrogénatom. A heterociklusos aminok lehetnek telítettek vagy telítetlenek, és különféle szubsztituenseket, például nitro-, alkoxi-, alkil-merkaptó-, alkil-, alkenil-, aril-, alkaril- vagy aralkil-csoportokat tartalmazhatnak. A szubsztituensekben a szénatom száma általában nem több, mint 20. A heterociklusos aminok tartalmazhatnak a nitrogénatomtól eltérő heteroatomokat, elsősorban oxigénatomot vagy kénatomot is. Természetesen tartalmazhatnak egynél több nitrogénatomot heteroatomként. Előnyösek az 5- és 6-tagú heterociklusos gyűrűk.

A heterociklusos származékok közül megemlíjtük az azeridineket, azetidíneket, azolidíneket, tetra- és dihidro-piridineket, pirrolokat, indolokat, piperidineket, imidazolokat, di- és tetrahidro-imidazolokat, piperazinokat, izoindolokat, puríneket, morfolíneket, tiomorfolíneket, N-amino-alkil-morfolínokat, N-amino-alkil-tio-morfolínokat, N-amino-alkil-piperazinokat, N,N'-diamino-alkil-piperazinokat, azepíneket, azocíneket, azoníneket, azecíneket, valamint ezek tetra-, di- és perhidro-származékait, és az említett heterociklusos aminok közül kettőnek vagy többnek a keverékét. Előnyösek a telített 5- és 6-tagú heterociklusos aminok, amelyek a gyűrűben csak nitrogént, oxigént és/vagy kénatomot tartalmaznak, különösen előnyösek a piperidinek, a piperazinok, a tiomorfolíno, a morfolíno és a pirrolidíno. Különösen előnyös a piperidín, az amino-alkil-csoporttal helyettesített piperidíne, a piperazín, az amino-alkil-csoporttal helyettesített morfolíno, a pirrolidín és az amino-alkil-csoporttal helyettesített pirrolidíne. Az amino-alkil-szubsztituensek általában a heterogyűrű nitrogénatomjához kapcsolódnak. Az ilyen heterociklusos aminok közül példaként megemlíjtük az N-amino-propil-morfolínt, az N-amino-etil-piperazint és az N,N'-diamino-etil-piperazint.

A hidroxicsoporthal helyettesített mono- vagy poliaminok ugyanúgy, mint a fentebb említett mono- vagy poliaminok szintén használhatók az (A) karbonsav-származékok előállításához, feltéve, hogy legalább egy primer- vagy szekunder-amino-csoportot tartalmaznak. Az olyan hidroxilcsoporthal helyettesített aminok, amelyeknek csak egy tercier amino nitrogénjük van, például amilyen a trihidroxil-etil-amin, tehát nem jönnek számításba (A-2) amin reagensként, azonban használhatók, mint (C-2) alkoholok a (C) komponens előállításához, amint azt a későbbiekben kifejtjük. A szóbaeső hidroxilcsoporthal helyettesített aminok azok, amelyeknek a hidroxilcsoporthal közvetlenül szénatomhoz

kapcsolódik, kivéve a karbonilos szénatomot. Ez azt jelenti, hogy olyan hidroxilcsoporthal rendelkeznek, amelyek alkoholként viselkednek. Az ilyen hidroxilcsoporthal helyettesített aminok közül példaként megemlíjtük az etanol-amint, a di-(3-hidroxi-propil)-amint, a 3-hidroxi-butil-amint, a 4-hidroxi-butil-amint, a dietanol-amint, a di-(2-hidroxi-propil)-amint, az N-(hidroxil-propil)-propil-amint, az N-(2-hidroxi-etil)-ciklohexil-amint, a 3-hidroxi-ciklopentil-amint, a para-hidroxi-anilint, az N-hidroxi-etil-piperazint, és hasonlókat.

Hidrazin és szubsztituált hidrazin szintén használható. Lényeges, hogy a hidrazinban legalább egy olyan nitrogénatom legyen, amelyhez közvetlenül kapcsolódik egy hidrogénatom. Előnyösebb azonban, ha legalább két olyan hidrogénatomot tartalmaz a hidrazin, amely közvetlenül a nitrogénatomhoz kapcsolódik, és még előnyösebb, ha a két hidrogénatom ugyanahhoz a nitrogénatomhoz kapcsolódik. A hidrazin szubsztituensei közül megemlíjtük az alkil-, alkenil-, aril-, aralkil-, alkaril-csoportokat. Általában a szubsztituensek alkil-csoportok, elsősorban rövidszénláncú alkilcsoportok, valamint fenilcsoport, és szubsztituált fenilcsoport, például rövidszénláncú alkoxicsoporthal szubsztituált fenilcsoport, vagy rövidszénláncú alkilcsoporttal szubsztituált fenilcsoport. A szubsztituált hidrazinok közül példaként megemlíjtük a metil-hidrazint, az N,N-dimetil-hidrazint, az N,N'-dimetil-hidrazint, a fenil-hidrazint, az N-fenil-N'-etil-hidrazint az N-(para-tolil)-N'-(n-butil)-hidrazint, az N-(para-nitrofenil)-hidrazint, az N-(para-nitrofenil)-N-metil-hidrazint, az N,N'-di(para-klorofenol)-hidrazint és az N-fenil-N'-ciklohexil-hidrazint.

A nagy molekulatömegű szénhidrogénből származó aminokat, mind a monoaminokat, mind a poliaminokat, amelyeket használhatunk, általában úgy állítjuk elő, hogy egy legalább 400 molekulatömegű klórozott poliolefin ammóniával vagy aminnal reagáltatjuk. Ilyen aminok ismertek többek között például a 3 275 554 vagy a 3 438 757 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásból. Ezek a szabadalmi leírások ismertetik az ilyen aminok előállítási eljárásait. Az egyetlen követelmény ezen aminokkal szemben, hogy rendelkezzenek legalább egy primer vagy szekunder aminocsoporttal.

Az alkalmazható aminok közé tartoznak a polioxi-alkilén-poliaminok is, például a polioxi-alkilén-diaminok és a polioxi-alkilén-triaminok, amelyek átlagos molekulatömege 200 és 4000, előnyösen 400 és 2000 közötti. Az ilyen polioxi-alkilén-poliaminok közül példaként megemlíjtük a (VI) általános képletű vegyületeket, ahol m értéke 3 és 70 közötti, előnyösen 10 és 35 közötti szám, valamint a (VII) általános képletű vegyületeket, ahol n értéke olyan, hogy az összege 1 és 40 közötti, azzal a feltétellel, hogy az összes n-ek összege 3 és 70 közötti, általában 6 és 35 közötti szám, és R jelentése többértékű, telített, legfeljebb 10 szénatomot tartalmazó szénhidrogénből képzett csoport, amelynek 3-6 vegyértéke van. Az alkilén-csoportok lehetnek egyenes vagy elágazóláncúak, és 1-7

szénatomot tartalmaznak, általában 1–4 szénatomot. A jelen lévő, (VI) és (VII) általános képlettel jelölt különböző alkilcsoportok lehetnek azonosak vagy különbözőek.

Előnyös polioxi-alkilén-poliaminok például a polioxi-etilén és a polioxi-propilén diaminok, valamint a polioxi-propilén triaminok, amelyeknek átlagos molekulatömege 200 és 2000 közötti. A polioxi-alkilén poliaminok kereskedelmi forgalomban is kaphatók, többek között például a Jefferson Chemical Companytól, a következő márkaneveken: „Jeffamines D-230, D-400, D-1000, D-2000, T-403 stb.”

A 3 804 763 és a 3 948 800 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások ismertetnek ilyen polioxi-alkilén-poliaminokat, valamint eljárást ezeknek karbonsav-származék acilezőszerekkel történő acilezésére. Ugyanezen eljárások alkalmazhatók ezen aminok és a találmány szerint alkalmazott acilezőszerek reakciójára.

A legelőnyösebb aminok az alkilén-poliaminok, elsősorban a polialkilén-poliaminok. Az alkilén-poliaminok olyan (VIII) általános képletű vegyületek, amelyek képletében n értéke 1–10; az R_3 csoportok jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1–30 szénatomos alkilcsoport vagy hidroxil- vagy aminos csoporttal helyettesített alkilcsoport vagy két különböző nitrogénatomon lévő R^3 csoport egymáshoz kapcsolódva U csoportot képez, azzal a kikötéssel, hogy ebben az esetben legalább az egyik R^3 csoport jelentése hidrogénatom; és U jelentése 2–10 szénatomos alkilén-csoport. Az U jelentése előnyösen etilén- vagy propilén-csoport.

Elsősorban azok az alkilén-poliaminok előnyösek, amelyekben mindegyik R_3 csoport jelentése hidrogénatom, vagy aminos csoporttal helyettesített alkil-csoport, a legelőnyösebbek pedig az etilén-poliaminok vagy az etilén-poliamin-elegyek. Az n értéke általában 2–7. Ilyen poliaminok a metilén-poliamin, etilén-poliaminok, butilén-poliaminok, propilén-poliaminok, pentilén-poliaminok, hexilén-poliaminok vagy heptilén-poliaminok. Alkalmazhatók az itt felsorolt aminok magasabb homológjai és a rokon amino-(alkil-helyettesített)-piperazin-vegyületek is.

Az (A) karbonsavszármazék készítmények előállításához alkalmazható alkilén-poliaminok például az etilén-diamin, trietilén-tetramin, propilén-diamin, trimetilén-diamin, hexametilén-diamin, dekametilén-diamin, oktametilén-diamin, di(heptametilén)-triamin, tripropilén-tetramin, tetraetilén-pentamin, trimetilén-diamin, pentaetilén-hexamin, di(trimetilén)-triamin, N-(2-amino-etil)-piperazin, 1,4-bisz(2-amino-etil)-piperazin.

A felsorolt poliaminok két vagy több komponensének kondenzáltatásával előállított magasabb homológok vagy ezeknek a komponenseknek elegyei is alkalmazhatók.

A költségek és a hatásosság szempontjából különösen a fent felsorolt etilén-poliaminok előnyösek. Ilyen poliaminokat ismertetnek részletesen „Diamines and Higher Amines” címmel a The Encyclopedia of Che-

mical Technology, Second Edition, Kirk and Othmer, Volume 7, pages 27–39, Interscience Publishers, Division of John Wiley and Sons, 1965 kiadványban.

Ezek a vegyületek a legegyszerűbben úgy állíthatók elő, hogy valamilyen alkilén-kloridot ammóniával reagáltatunk, vagy etilén-imint valamilyen gyűrűnyitó reagenssel, például ammóniával reagáltatunk. A reakciók lejátszathatók alkilén-poliaminok komplex elegyeivel, mint például gyűrűs kondenzációs termékekkel, például piperazinokkal.

A találmányunk szerinti készítményben lévő (A) karbonsavszármazékok előállításához különösen jól alkalmazhatók az elegyek. Azonban tiszta alkilén-poliaminokból is teljesen kielégítő termékek állíthatók elő.

Jól alkalmazhatók a fentiekben ismertetett poliaminelegyek sztrippelésével nyert poliaminelegyek. Ilyenkor az alkilén-poliamin-elegyekből eltávolítják a kis molekulatömegű poliaminokat és illó szennyeződések. Az így kapott maradékot általában „poliamin fenéktermék”-nek nevezzük. Az alkilén-poliamin fenéktermék 2 tömeg%-nál, általában 1 tömeg%-nál kevesebb 200 °C alatt forró anyagot tartalmaz. A könnyen beszerezhető és jól alkalmazható etilén-poliamin fenéktermék például összesen 2 tömeg%-nál kevesebb dietilén-triamint (DETA) vagy trietilén-tetramint (TETA) tartalmaz. Ilyen etilén-poliamin „E-100” kereskedelmi néven beszerezhető például a texasi Dow Chemical Company of Freeporttól. Az E-100 termék sűrűsége 15,6 °C hőmérsékleten 1,0168, nitrogéntartalma 33,15 tömeg% és viszkozitása 40 °C-on $1,21 \times 10^{-5}$ m²/s.

A termék gázkromatográfiás elemzéssel mért összetétele: könnyű termék (leginkább DETA): 0,93 tömeg%, TETA: 0,72 tömeg%,

tetraetilén-pentamin: 21,74 tömeg%, és pentaetilén-hexamin: 76,61 tömeg%.

Alkilén-poliamin fenéktermékek azok a termékek is, amelyek gyűrűs kondenzációs termékeket, mint például piperazint és dietilén-triamin, trietilén-tetramin magasabb analógvegyületeket tartalmaznak.

Az alkilén-poliamin fenéktermékek aminosként önmagukban vagy egyéb aminokkal, poliaminokkal vagy alkoholokkal vagy ezek elegyeivel keverve reagáltathatók az acilezőszerrel. Az utóbbi esetben legalább egy aminoreagens tartalmaz alkilén-poliamin fenékterméket.

A nitrogénatomokon egy vagy több hidroxil-alkil-szubsztituenst tartalmazó hidroxil-alkil-alkilén poliaminok szintén használhatók a fentebb ismertetett olefin-karbonsav-származékok előállításánál. Előnyösek azok a hidroxil-(alkil-szubsztituált)-alkilén-poliaminok, amelyekben a hidroxil-alkil-csoport egy rövidszénláncú hidroxil-alkil-csoport, például olyan, amely 8 szénatomnál kevesebbet tartalmaz. Az ilyen hidroxil-alkil-helyettesített poliaminok közül példaként megemlítjük az N-2-hidroxil-etil-etilén-diamint, az N,N-bisz(2-hidroxil-etil)-etilén-diamint, 1-(2-hidroxil-etil)-piperazint, mono-hidroxil-propil-helyettesített dietilén-triamint, dihidroxil-propil-helyettesített tetraetilén-pentamint, N-(2-hidroxil-butil)-tetrameti-

lén-diamint. A magasabb homológok, amelyeket az említett hidroxil-alkilén-poliaminok aminocsoporton vagy hidroxilcsoporton keresztül végzett kondenzációjával kapunk, ugyanolyan használhatók. Az aminocsoportokon keresztül történő kondenzáció, amelynek során ammónia távozik, egy nagy molekulatömegű amint eredményez, a hidroxilcsoportokon keresztüli kondenzáció pedig olyan termékeket, amelyek éterkötést tartalmaznak. Ez utóbbi reakcióban víz keletkezik.

A találmányunk szerinti készítmény (A) komponense előállításához a (A-1) acilezőszerrel reagáltatható egyéb (A-2) poliaminokat ismertetnek például a 3 219 666 és 4 234 435 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban. Az ismertetett aminok acilezőszerrel való reakciója a találmányunk szerinti (A) karbonsavszármazék képződését eredményezi.

A fentiekben ismertetett (A-1) acilezőreagensek és (A-2) aminovegyületek reagáltatásával előállított (A) karbonsavszármazékok közül megemlítjük az acilezett aminokat, ezen belül az aminosókat, amidokat, imideket, imidazolinokat, valamint ezek elegyét. A karbonsavszármazékok acilezőreagensek és aminovegyületek reagáltatásával való előállítása úgy történik, hogy a reagenseket melegítjük. A melegítés 80 °C-tól a bomlási hőmérsékletig (a bomlási hőmérséklet fogalmát a fentiekben meghatároztuk) terjedő hőmérséklet-tartományban, de általában 100 °C-tól 300 °C-ig terjedő hőmérséklet-tartományban megy végbe úgy, hogy az alkalmazott hőmérséklet a bomlási hőmérsékletet ne haladja meg. Az alkalmazott hőmérséklet általában 125–250 °C. Az acilező reagenst és az aminovegyületet olyan mennyiségben alkalmazzuk, hogy egy mól ekvivalens acilezőreagensre 0,5–1 alatti mól ekvivalens aminovegyület jusson.

Mivel a (A-1) acilezőreagensek és a (A-2) aminovegyületek reagáltatása a nagymolekulájú acilezőszerek és aminovegyületek reagáltatása a technika állásából eddig ismert eljárásokkal mehet végbe, a fenti reakciót lejátszathatjuk például a 3 172 892, 3 219 666, 3 272 746 és 4 234 435 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban ismertetett eljárásokkal.

Ha az említett szabadalmi leírásokban ismertetett eljárásokat alkalmazzuk, akkor a jelen találmányunkban (A-1)-nek nevezett borostyánkősavból képzett acilezőszereket helyettesítjük, ha az ott leírt nagy molekulatömegű karbonsavakból képzett acilezőszerek helyébe. Ez azt jelenti, hogyha az említett szabadalmi leírásokban 1 ekvivalens nagy molekulatömegű karbonsavból képzett acilezőszert használnak, akkor 1 ekvivalens jelen találmány szerint előállított acilezőszert lehet használni.

Azt tapasztaltuk, hogy az acilezőreagenseket általában több aminocsoportot tartalmazó aminreagensekkel kell reagáltatni ahhoz, hogy a képződő karbonsavszármazék készítmények viszkozitásiindex javító hatásúak legyenek. Így például a két vagy több primer és/vagy szekunder aminocsoportot tartalmazó poliaminok alkalmazhatók előnyösen. Azonban, nyilvánvalóan nem mindegyik acilezőreagensekkel reakcióba lépő amino-

vegyületnek kell több aminocsoportot tartalmaznia. Ennek megfelelően egy és több aminocsoportot tartalmazó aminovegyületek alkalmazhatók.

Nagyon lényeges a találmányunk szerinti kenőolaj készítményekben lévő, (A) karbonsavszármazékok előállításához alkalmazott (A-1) acilezőszer és (A-2) aminovegyület relatív mennyisége. Fontos feltétel, hogy egy ekvivalens mennyiségű (A-1) acilezőszer legfeljebb egy ekvivalens mennyiségű (A-2) aminovegyülettel reagáljon.

Azt tapasztaltuk, hogyha az ilyen arányokkal készített karbonsav-származékot építjük be a találmányunk szerinti kenőolaj készítményekbe, akkor jobb viszkozitási indexeket kapunk, mint azoknál a kenőolaj készítményeknél, amelyek olyan karbonsav-származékokat tartalmaznak, amely származékokat úgy állítjuk elő, hogy ugyanazokat az acilezőszereket egy vagy több ekvivalens aminovegyülettel reagáltatjuk egy ekvivalens acilezőszerre számítva. Ezzel kapcsolatban utalunk az 1. ábrára, amely grafikusán ábrázolja az összefüggést a polimer viszkozitása és két diszpergálószer tömeg%-a között, SAE 5W-30 készítményekben, különböző acilezőszer:nitrogén arányoknál. A keverék viszkozitása $10,2 \times 10^6$ m²/s 100 °C hőmérsékleten, minden diszpergálószer koncentráció esetén, és -25 °C hőmérsékleten 3300 mPa.s 4 tömeg% diszpergálószer esetén. Az összefüggő vonal egy ismert diszpergálószer különböző koncentrációi esetén mutatja a kívánt viszkozitási javító relatív mennyiségét. A szaggatott vonal a találmány szerint előállított diszpergálószer (A) komponens, különböző koncentrációi esetén mutatja a kívánt viszkozitási javító relatív koncentrációját. Az ismert diszpergálószer úgy állítjuk elő, hogy 1 ekvivalens poliamint 1 ekvivalens olyan borostyánkősavból képzett acilezőszerrel reagáltatjuk, amely a találmány szerinti (A) komponens előállításához használt acilezőszer jellemzőivel rendelkezik. A találmány szerinti diszpergálószer úgy állítjuk elő, hogy ugyanabból a poliaminból 0,833 ekvivalens mennyiséget 1 ekvivalens ugyanazon acilezőszerrel reagáltatunk.

Az 1. ábrán feltüntetett diagramról látható, hogy azok az olajok, amelyek a találmány szerinti diszpergálószer tartalmazza, egy adott viszkozitási eléréséhez kevesebb polimer viszkozitásijavítót igényelnek, mint az ismert diszpergálószer tartalmazó olajok, és a javulás nagyobb magasabb diszpergálószer koncentrációknál, például 2 tömeg% feletti diszpergálószer koncentrációknál.

Eljárhatunk például úgy, hogy az acilezőszert 0,70 és 0,95 ekvivalens mennyiségű amino vegyülettel reagáltatjuk 1 ekvivalens acilezőszerre számítva. Úgy is eljárhatunk, hogy az aminovegyület ekvivalensére az alsó határt 0,75, sőt 0,80-nál választjuk meg, és a felső határt 0,90 vagy 0,95 ekvivalensnél, ugyancsak 1 ekvivalens acilezőszerre számítva. Tehát ha az (A-1) acilezőszer és az (A-2) aminovegyület ekvivalens arányára szűkebb intervallumot kívánunk megadni, akkor azt választhatjuk 0,70 és 0,90 között, vagy 0,75 és 0,90 között, vagy 0,75 és 0,85 között. Bizonyos esetekben az tapasztalható, hogyha az amino vegyü-

let ekvivalens száma 0,75 vagy alacsonyabb, 1 ekvivalens acilezőszerre számítva, akkor a karbonsav-származék, mint diszpergálószer hatékonysága csökken. Úgy is eljárhatunk, hogy az acilezőszer és az amin relatív mennyiségét úgy választjuk meg, hogy a karbonsav-származék nem tartalmaz szabad karboxilcsoportot.

Az (A-1) acilezőszerrel reagáltatandó (A-2) aminovegyületek mennyisége a vegyületben lévő nitrogénatom számától és jellegétől is függ. Így például egy adott acilezőszerrel való reakcióhoz kevesebb mennyiségű olyan poliamin szükséges, amely egy vagy több $-NH_2$ csoportot tartalmaz, mint olyan poliamin, amelyben ugyanannyi nitrogénatom van, de kevesebb $-NH_2$ csoportot tartalmaz, vagy nincs benne $-NH_2$ csoport. Egy $-NH_2$ csoport imidképződés közben két $-COOH$ csoporttal képes reagálni. Ha az aminovegyületben csak szekunder nitrogénatomok vannak, ezek a $>NH$ csoportok egyenként csak egy $-COOH$ csoporttal képesek reagálni. Ennek megfelelően a találmányunk szerinti karbonsavszármazékok előállításához szükséges, az acilezőszerrel reagáltatandó poliamin mennyisége a poliaminban lévő nitrogénatomok számából és típusából (nevezetesen a $-NH_2$, $>NH$ és $>N$ -csoportokból) könnyen meghatározható.

Az (A) karbonsavszármazékok előállításához alkalmazott acilezőszer és aminvegyület relatív mennyisége mellett a találmányunk szerinti kenőolaj készítményekben lévő (A) karbonsavszármazékok további fontos jellemzője a polialkén $\overline{M}_n$ és $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ értéke, valamint az, hogy az acilezőszerben lévő minden ekvivalens tömegű helyettesítő csoportra átlagban legalább 1,3 ekvivalens tömegű szukcincsoport jusson. Ha az (A) karbonsavszármazékok a fentiekben ismertetett tulajdonságokkal rendelkeznek, a találmányunk szerinti kenőolaj készítmények új és a korábbiaknál jobb tulajdonságai a robbanó motorok nagyobb teljesítményét eredményezik.

Az acilezőszer ekvivalens tömegű helyettesítő csoportjára jutó szukcincsoport aránya a reagált elegy a reakció végen a reakcióelegyben jelen lévő polialkén (amit a következőkben ismertetésre kerülő példákban általában szűrletnek vagy maradéknak nevezünk) mennyiségének korrigálásával kapott elszappanosítási számából határozható meg. Az elszappanosítási szám meghatározása az ASTM D-94 eljárással történik. Az elszappanosítási számból a fenti arányt a következő képlettel számoljuk ki:

$$\text{Arány} = \frac{(\overline{M}_n) \text{ (korrigált elszappanosítási szám)}}{112,200 - 98 \text{ (korrigált elszappanosítási szám)}}$$

A korrigált elszappanosítási számot úgy kapjuk, hogy az elszappanosítási számot osztjuk a reagált polialkén tömegének %-os értékével. Például, ha a polialkén 10 tömeg%-a nem reagált, és a szűrlet vagy maradék elszappanosítási száma 95, a korrigált elszappanosítási szám a következő: $95 : 0,90 = 105,5$.

A következőkben az (A) karbonsav-származékok és az acilezőszerek előállítását példákkal szemléltetjük. Ezekben a példákban a kívánt acilezőszerek és karbonsav-származékok előállításának jelenleg legelőnyösebb megvalósítási módjait mutatjuk be. A karbonsav-származékokat a példákban néhány alkalommal „maradéknak” vagy „szűrletnek” nevezzük, anélkül, hogy ezeket meghatároznánk, vagy utalnánk egyéb anyagok jelenlétére, vagy azok mennyiségére. A példákban részen és százalékban tömegrészt, illetve tömeg%-ot értünk, ha másképp nem jelöljük. Ásványolajként közel-keleti olajat használunk.

Acilezőszerek előállítása

1. példa

510 tömegrész (0,28 mól) poliizobutént ($\overline{M}_n = 1845$; $\overline{M}_w = 5325$) és 59 tömegrész (0,59 mól) maleinsavanhidridet felmelegítünk 110°C -ra. Ezt az elegyet 7 óra alatt felmelegítjük 190°C -ra, és ez alatt az idő alatt 43 tömegrész (0,6 mól) klórgázt vezetünk be közvetlenül az elegy felszíne alá. Ezután 190 – 192°C hőmérsékleten további 11 tömegrész (0,16 mól) klórgázt vezetünk az elegybe. Ezután a reakcióelegyet 190 – 193°C hőmérsékleten való melegítéssel és nitrogénnel való kifúvatással sztrippeljük 10 órán keresztül. Az így kapott termék a kívánt poliizobuténnel helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszer, amelynek ASTM D-94 eljárással meghatározott elszappanosítási ekvivalens száma 87.

2. példa

1000 tömegrész (0,495 mól) poliizobutént ($\overline{M}_n = 2020$; $\overline{M}_w = 6049$) és 115 tömegrész (1,17 mól) maleinsavanhidridet felmelegítünk 110°C -ra. Ezt az elegyet 6 óra alatt felmelegítjük 184°C -ra, és ez alatt az idő alatt 85 tömegrész (1,2 mól) klórgázt vezetünk be közvetlenül a felszín alá. Ezután 184 – 189°C hőmérsékleten további 59 tömegrész (0,83 mól) klórgázt vezetünk az elegybe. Ezt követően a reakcióelegyet 186 – 190°C hőmérsékleten való melegítéssel és nitrogénnel való kifúvatással sztrippeljük 26 órán keresztül. Az így kapott termék a kívánt poliizobuténnel helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszer, amelynek ASTM D-94 eljárással meghatározott elszappanosítási ekvivalens száma 87.

3. példa

3000 tömegrész poliizobuténhez ($\overline{M}_n = 1696$; $\overline{M}_w = 6594$) 80°C hőmérsékleten, 4,66 óra alatt hozzáadott, 251 tömegrész klórgázzal előállított 3251 tömegrész poliizobutén-klorid elegyet és 345 tömegrész maleinsavanhidridet 0,5 óra alatt 200°C -ra melegítünk. A reakcióelegyet 6,33 órán át 200 – 224°C hőmérsékleten tartjuk, majd vákuumban, 210°C hőmérsékleten sztrippeljük és leszűrjük. A szűrlet a kívánt poliizobuténnel helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszer, amelynek ASTM D-94 eljárással meghatározott elszappanosítási ekvivalens száma 94.

4. példa

3000 tömegrész (1,63 mól) poliizobutént ($\overline{M}_n = 1845$; $\overline{M}_w = 5325$) és 344 tömegrész (3,51 mól) maleinsav-anhidridet 140 °C-ra melegítünk. Ezt az elegyet 5,5 óra alatt felmelegítjük 201 °C-ra, és ez alatt az idő alatt 312 tömegrész (4,39 mól) klórgázt vezetünk be közvetlenül a felszín alá. Ezután a reakcióelegyet 201–236 °C-ra melegítjük, nitrogénnel való átfúvatással, 2 órán keresztül, és 203 °C hőmérsékleten vákuumban sztrippeljük. A reakcióelegyet ezután leszűrjük, és így a szűrlet a kívánt poliizobuténnel helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszer, amelynek ASTM D–94 eljárással meghatározott elszappanosítási ekvivalens száma 92.

5. példa

3000 tömegrész (1,49 mól) poliizobutén ($\overline{M}_n = 2020$; $\overline{M}_w = 6049$) és 364 tömegrész (3,71 mól) maleinsav-anhidrid elegyét 8 órán keresztül 220 °C-ra melegítjük. A reakcióelegyet ezután 170 °C-ra hűtjük le. 170–190 °C közötti hőmérsékleten 105 tömegrész (1,48 mól) klórgázt vezetünk be közvetlenül a felszín alá, 8 óra alatt. A reakcióelegyet 190 °C hőmérsékleten tartjuk nitrogén átfúvatással 2 órán keresztül, majd vákuumban 190 °C hőmérsékleten sztrippeljük. Ezután a reakcióelegyet leszűrjük, a szűrlet a kívánt poliizobuténnel helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszer.

6. példa

800 tömegrész, a találmány oltalmi körébe eső poliizobutént, amelynek $\overline{M}_n$ értéke 2000, 646 tömegrész ásványi olaj és 87 tömegrész maleinsav-anhidrid elegyét 179 °C-ra melegítjük 2,3 óra alatt. 176–180 °C közötti hőmérsékleten 100 tömegrész klórgázt vezetünk az elegybe, közvetlenül a felszín alá, 19 óra alatt. A reakcióelegyet nitrogénnel való kifúvatással 0,5 órán keresztül 180 °C hőmérsékleten sztrippeljük. A maradék a kívánt poliizobuténnel helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszer olajtartalmú oldata.

7. példa

Az 1. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy az olyan poliizobutén helyett, ahol $\overline{M}_n = 1845$, $\overline{M}_w = 5325$, ekvivalens mennyiségű olyan poliizobutént használunk, amelynek $\overline{M}_n = 1457$, $\overline{M}_w = 5808$.

8. példa

Az 1. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy az olyan poliizobutén helyett, amelynek $\overline{M}_n = 1845$, $\overline{M}_w = 5325$, ekvivalens mennyiségű olyan poliizobutént alkalmazunk, amelynek $\overline{M}_n = 2510$, $\overline{M}_w = 5793$.

9. példa

Az 1. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy az olyan poliizobutén helyett, amelynek $\overline{M}_n = 1845$, $\overline{M}_w = 5325$, ekvivalens mennyiségű

olyan poliizobutént alkalmazunk, amelynek $\overline{M}_n = 3220$, $\overline{M}_w = 5660$.

(A) Karbonsavszármazékok előállítása

A–1. példa

8,16 tömegrész (0,20 ekvivalens) E-100 kereskedelembe beszerezhető, molekulánként 3–10 nitrogénatomot tartalmazó, etilén-poliamin elegyet 138 °C hőmérsékleten hozzáadunk 113 tömegrész ásványolajhoz és 161 tömegrész (0,25 ekvivalens) 1. példa szerint előállított helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszert tartalmazó elegyhez. A reakcióelegyet 2 óra alatt 150 °C hőmérsékletre melegítjük, és nitrogén átfúvatással sztrippeljük. A reakcióelegyet ezután leszűrjük, a kapott szűrlet a kívánt termék olajos oldata, amelyet további kezelés nélkül használunk fel a készítményhez.

A–2. példa

45,6 tömegrész (1,10 ekvivalens) E-100 kereskedelembe beszerezhető, molekulánként 3–10 nitrogénatomot tartalmazó etilén-poliamin elegyet 140–145 °C hőmérsékleten hozzáadunk 1067 tömegrész ásványolajhoz és 893 tömegrész (1,38 ekvivalens) 2. példa szerint előállított helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszert tartalmazó elegyhez. A kapott reakcióelegyet 3 óra alatt 155 °C hőmérsékletre melegítjük, és nitrogén átfúvatással sztrippeljük. A reakcióelegyet ezután szűrjük, a kapott szűrlet a kívánt termék olajos oldata, amelyet további kezelés nélkül használjuk fel.

A–3. példa

18,2 tömegrész (0,433 ekvivalens) kereskedelembe beszerezhető, molekulánként 3–10 nitrogénatomot tartalmazó etilén-poliamin elegyet 140 °C hőmérsékleten hozzáadunk egy 392 tömegrész ásványolajhoz és 348 tömegrész (0,52 ekvivalens) 2. példa szerint előállított helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszert tartalmazó elegyhez. Az így kapott reakcióelegyet 1,8 óra alatt 150 °C hőmérsékletre melegítjük, és nitrogén átfúvatással sztrippeljük. A reakcióelegyet ezután szűrjük, a szűrlet a kívánt termék olajos oldata (55 tömeg% olajat tartalmaz).

Az (A–4)–(A–17) példákban az (A–1.) példában ismertetett eljárást alkalmazzuk. Az adatokat a következő táblázat tartalmazza:

Példaszám	Amin-reagens	Acilezőszer: reagens ek- vivalens arány	Hígítószer tömeg%
A–4	Pentaetilén hexamin ^a	4 : 3	40
A–5	Trisz(2-amino-etil)amin	5 : 4	50
A–6	Imino-bisz-propilamin	8 : 7	40
A–7	Hexametilén diamin	4 : 3	40

Példaszám	Amin-reagens	Acilezőszer: reagens ek- vivalens arány	Hígítószer tömeg%
A-8	1-(2-amino-etil)-2-metil-2-imidazolin	5:4	40
A-9	N-amino-propil-pirrolidon.	8:7	40
A-10	N,N-dimetil-1,3-propán-diamin	5:4	40
A-11	Etilén-diamin	4:3	40
A-12	1,3-propán-diamin	4:3	40
A-13	2-pirrolidion	5:4	20
A-14	Karbamid	5:4	50
A-15	Dietilén-triamin ^b	5:4	50
A-16	Trietilén-amin ^c	4:3	50
A-17	Etanol-amin	4:3	45

- a) Kereskedelemben beszerezhető etilén-poliamin elegy, amely a pentaetilén-hexamin empirikus képletnek felel meg.
b) Kereskedelemben beszerezhető etilén-poliamin elegy, amely a dietilén-triamin empirikus képletnek felel meg.
c) Kereskedelemben beszerezhető etilén-poliamin elegy, amely a trietilén-tetramin empirikus képletnek felel meg.

A-18. példa

Egy keverővel, nitrogén bevezető csővel, adagoló tölcserrel és Dean-Stark visszafolyató hűtővel ellátott lombikba 2483 tömegrész (4,2 ekvivalens), 3. példa szerint előállított acilezőszer és 1104 tömegrész olaj elegyét helyezjük. A keveréket 210 °C hőmérsékletre melegítjük, és közben lassan nitrogént buborékoltatunk át rajta. Ezután ezen a hőmérsékleten lassan 1 óra alatt hozzáadunk 134 tömegrész (3,14 ekvivalens) etilén-poliamin fenékterméket. A hőmérsékletet 3 órán keresztül 210 °C-on tartjuk, majd hozzáadunk 3688 tömegrész olajat, amitől a hőmérséklet 115 °C-ra csökken. A reakcióelegyet 17,5 órán keresztül 138 °C-on tartjuk, majd diatómaföldön leszűrjük, a szűrlet a kívánt acilezett amin fenéktermék 65 tömeg%-os olajos oldata.

A-19. példa

3660 tömegrész (6 ekvivalens), az 1. példa szerint előállított helyettesített borostyánkősavból készített acilezőszer és 4664 tömegrész hígító olaj elegyét 110 °C-ra melegítjük, miközben nitrogént buborékoltatunk át rajta. Ezután a reakcióelegyhez 1 óra alatt hozzáadunk 210 tömegrész (5,25 ekvivalens) kereskedelemben beszerezhető, molekulánként 3–10 nitrogénatomot tartalmazó etilén-poliamin elegyet, és a reakcióelegyet további 0,5 órán keresztül 110 °C-on tartjuk. Az elegyet ezután 6 órán keresztül 155 °C-on tartjuk, és így a vizet eltávolítjuk belőle, majd egy szűrletet adunk hozzá, és a reakcióelegyet 150 °C-on leszűrjük. A szűrlet a kívánt termék olajos oldata.

A-20. példa

A B-19. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy 0,8 ekvivalens 1. példa szerint előállított helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszert 0,67 ekvivalens kereskedelemben beszerezhető etilén-poliamminal reagáltatunk. Az így kapott termék a kívánt termék 55 tömeg% olajat tartalmazó olajos oldata.

A-21. példa

A B-19. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy poliaminként ekvivalens mennyiségű olyan alkilén-poliamin elegyet használunk, amely 80 tömeg% Union Carbide-féle etilén-poliamin fenékterméket és 20 tömeg% kereskedelemben beszerezhető olyan etilén-poliamin elegyet tartalmaz, amely a dietilén-triamin empirikus képletnek felel meg. Ennek a poliamin keveréknek ekvivalens tömege 43,3.

A-22. példa

A B-20. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy poliaminként olyan elegyet alkalmazunk, amely 80 tömeg% Dow cég által gyártott etilén-poliamin fenékterméket és 20 tömeg% dietilén-triamint tartalmaz. Ennek az amin keveréknek az ekvivalens tömege 41,3.

A-23. példa

444 tömegrész (0,7 ekvivalens), 1. példa szerint előállított, helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszert és 563 tömegrész ásványi olajat összekeverünk, és a keveréket 140 °C-ra melegítjük, majd hozzáadunk 22,2 tömegrész olyan etilén-poliamin keveréket, amely a trietilén-tetraamin empirikus képletnek felel meg (0,58 ekvivalens). Az adagolást 1 órán keresztül végezzük, eközben a hőmérsékletet 140 °C-on tartjuk. A reakcióelegyet 150 °C-ra melegítjük, és nitrogént buborékoltatunk át rajta 4 órán keresztül, így a vizet eltávolítjuk. Az elegyet ezután segédészűrőn leszűrjük 135 °C-on, a kapott szűrlet a kívánt termék 55 tömeg% ásványi olajat tartalmazó olajos oldata.

A-24. példa

422 tömegrész (0,7 ekvivalens), 1. példa szerint előállított helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszert és 188 tömegrész ásványi olajat összekeverünk, és a keveréket 210 °C-ra melegítjük, majd hozzáadunk 22,1 tömegrész (0,53 ekvivalens) Dow cég által gyártott etilén-poliamin fenéktermék kereskedelmi elegyet. Az adagolás 1 órán keresztül tart, közben az elegyen nitrogént buborékoltatunk át. A reakcióelegy hőmérsékletét ezután 210–216 °C-ra növeljük, és az elegyet ezen a hőmérsékleten tartjuk 3 órán keresztül. Ezután 625 tömegrész ásványi olajat adunk az elegyhez, amelyet 17 órán keresztül 135 °C-on tartunk, majd leszűrjük. A kapott szűrlet a kívánt termék 65 tömeg% olajat tartalmazó olajos oldata.

A-25. példa

Az A-24. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy poliaminként kereskedelembe beszerezhető, molekulánként 3–10 nitrogénatomot tartalmazó etilén-poliamin elegyet alkalmazunk. Ennek az amin elegynek az ekvivalens tömege 42.

A-26. példa

414 tömegrész (0,71 ekvivalens), 1. példa szerint előállított helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszert és 183 tömegrész ásványi olajat összekeverünk, a keveréket 210 °C-ra melegítjük, és hozzáadunk 20,5 tömegrész (0,49 ekvivalens) kereskedelembe beszerezhető, molekulánként 3–10 nitrogénatomot tartalmazó etilén-poliamin elegyet. Az adagolást 1 órán keresztül végezzük, közben a hőmérsékletet 210–217 °C-on tartjuk. Az adagolás befejezése után a reakcióelegyet további 3 órán keresztül ezen a hőmérsékleten tartjuk, és közben nitrogént buborékoltatunk át rajta, valamint hozzáadunk 612 tömegrész ásványolajat. Az elegyet 1 órán keresztül 145–135 °C közötti hőmérsékleten tartjuk, majd 17 órán keresztül 135 °C-on. A reakcióelegyet forrón leszűrjük, a szűrlet a kívánt termék 65 tömeg% olajat tartalmazó olajos oldata.

A-27. példa

414 tömegrész (0,71 ekvivalens), 1. példa szerint előállított helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszert, és 184 tömegrész ásványolajat összekeverünk. A reakcióelegyet 80 °C-ra melegítjük, és hozzáadunk 22,4 tömegrész (0,534 ekvivalens) melamint. Az elegyet 2 óra alatt 160 °C hőmérsékletre melegítjük, majd 5 órán keresztül ezen a hőmérsékleten tartjuk. Éjszakán keresztül hagyjuk lehűlni, majd az elegyet ismét 170 °C-ra melegítjük 2,5 óra alatt, majd 1,5 óra alatt 215 °C-ra. A reakcióelegyet ezután 4 órán keresztül 215 °C hőmérsékleten, majd 6 órán keresztül 220 °C hőmérsékleten tartjuk. Egy éjszakán át a reakcióelegyet hagyjuk lehűlni, majd 150 °C hőmérsékleten leszűrjük segédészűron át. A szűrlet a kívánt termék 30 tömeg% ásványolajat tartalmazó olajos oldata.

A-28. példa

414 tömegrész (0,71 ekvivalens) 1. példa szerint előállított helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszert és 184 tömegrész ásványolajat összekeverünk, és a keveréket 210 °C-ra melegítjük, majd hozzáadunk 21 tömegrész (0,53 ekvivalens) olyan kereskedelembe beszerezhető etilén-poliamin elegyet, amely a tetraetilén-pentamin empirikus képletnek felel meg. Az adagolást fél óra alatt fejezzük be, közben a hőmérsékletet 210–217 °C-on tartjuk. A poliamin adagolás befejezése után a reakcióelegyet 3 órán keresztül nitrogén átfúvatás közben 210 °C-on tartjuk. Ezután az elegyhez 613 tömegrész ásványolajat adunk, és a reakcióelegyet 17 órán keresztül 135 °C hőmérsékleten tartjuk, majd leszűrjük. A szűrlet a kívánt termék 65 tömeg% ásványolajat tartalmazó olajos oldata.

A-29. példa

414 tömegrész (0,71 ekvivalens), 1. példa szerint előállított helyettesített acilezőszer és 183 tömegrész ásványolaj elegyét 210 °C-ra melegítjük, és hozzáadunk 18,3 tömegrész (0,44 ekvivalens) Dow cég által gyártott etilén-amin fenékterméket. Az adagolást 1 órán keresztül végezzük nitrogén átfúvatás közben. A reakcióelegyet ezután 15 perc alatt 210–217 °C hőmérsékletre melegítjük, és ezen a hőmérsékleten tartjuk 3 órán keresztül. Ekkor további 608 tömegrész ásványolajat adunk hozzá, és 17 órán keresztül 135 °C hőmérsékleten tartjuk. A reakcióelegyet ezután 135 °C-on szűrőanyaggal leszűrjük, a szűrlet a kívánt termék 65 tömeg% olajat tartalmazó olajos oldata.

A-30. példa

Az A-29. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy etilén-amin fenéktermék helyett ekvivalens mennyiségű kereskedelembe beszerezhető, molekulánként 3–10 nitrogénatomot tartalmazó etilén poliamin elegyet alkalmazunk.

A-31. példa

422 tömegrész (0,70 ekvivalens), 1. példa szerint előállított helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszert és 190 tömegrész ásványolajat összekeverünk, majd a reakcióelegyet 210 °C-ra melegítjük, és 1 óra alatt, nitrogén átfúvatás közben hozzáadunk 26,75 tömegrész (0,636 ekvivalens) Dow cég által gyártott etilén-amin fenékterméket. Az etilén-amin adagolás befejezése után a reakcióelegyet 4 órán keresztül 210–215 °C hőmérsékleten tartjuk, majd keverés közben hozzáadunk 632 tömegrész ásványolajat. A reakcióelegyet 17 órán keresztül 135 °C hőmérsékleten tartjuk, majd szűrőanyaggal leszűrjük. A szűrlet a kívánt termék 65 tömeg% olajat tartalmazó olajos oldata.

A-32. példa

468 tömegrész (0,8 ekvivalens), 1. példa szerint előállított helyettesített borostyánkősavból képzett acilező szer és 908,1 tömegrész ásványolaj elegyét 142 °C hőmérsékletre melegítjük, és 1,5–2 óra alatt hozzáadunk 28,63 tömegrész (0,7 ekvivalens) Dow cég által gyártott etilén-amin fenékterméket. A reakcióelegyet további 4 órán keresztül, 142 °C hőmérsékleten keverjük, majd szűrjük. A szűrlet a kívánt termék 65 tömeg% olajat tartalmazó olajos oldata.

A-33. példa

2653 tömegrész 1. példa szerint előállított helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszer és 1186 tömegrész ásványolaj elegyét 210 °C hőmérsékletre melegítjük, majd 1,5 óra alatt hozzáadunk 154 tömegrész Dow cég által gyártott etilén-amin fenékterméket. Az adagolás közben a hőmérsékletet 210–215 °C között tartjuk. A reakcióelegyet további 6 órán keresztül 215–220 °C közötti hőmérsékleten tartjuk, majd 210 °C-on hozzáadunk 3953 tömegrész ásványolajat. A reakcióelegyet ezután 17 órán keresztül nitrogén átfú-

vatás közben 135–128 °C-on tartjuk, majd melegen szűrőanyaggal leszűrjük. A szűrlet a kívánt termék 65 tömeg% olajat tartalmazó olajos oldata.

(B) Dialkil-ditiofoszfát-fémsók

A találmányunk szerinti olaj készítmények legalább egy, olyan (B) dialkil-ditiofoszforsav-fémsót tartalmaznak, amelynek a (B-1) ditiofoszforsav komponensét úgy állítjuk elő, hogy foszfor-pentaszulfidot olyan alkohol eleggyel reagáltatunk, amely legalább 10 tömeg% izopropil-alkoholt, és egy vagy több 3–13 szénatomos, primer alifás alkoholt tartalmaz; és a (B-2) fémkomponense, kalcium, magnézium, cink, alumínium, ón, vas, kobalt, ólom, molibdén, mangán, nikkel vagy réz.

A találmányunk szerinti olaj készítmények általában összes tömegükre számolva 0,01–2 tömeg%, még inkább 0,01–1 tömeg%, egy vagy több, fentiekben ismertetett fém-ditiofoszfátot tartalmaznak. A fém-ditiofoszfátok a találmányunk szerinti kenőolaj készítmények elhasználódási és antioxidációs tulajdonságainak javítására szolgálnak.

A találmány szerinti olajkészítményekhez történő ditiofoszforsav-fémsó adagolásnak az az eredménye, hogy a kenőolaj készítményeknek jobbak a tulajdonságai, különösen dízelmotorok esetén, mint azon olajkészítményeké, amelyek ilyen fémsókat nem tartalmaznak, vagy amelyek a ditiofoszforsav más fémekkel alkotott sóit tartalmazzák.

A találmányunk szerinti készítményekben használatos fémsók előállításához alkalmazható ditiofoszforsavakat 4 mól alkoholelegy és 1 mól foszfor-pentaszulfid reagáltatásával állítjuk elő. A reakció kivitelezése 50–200 °C hőmérséklet-tartományban történik. A reakcióidő 1–10 óra, és a reakció alatt hidrogén-szulfid szabadul fel.

A ditio-foszforsavak előállításához előállításához használatos alkoholelegyek izopropil-alkoholt és egy vagy több 3–13 szénatomos, primer alifás alkoholt tartalmaznak. Részletesebben, az alkoholelegyek legalább 10 mól% izopropil-alkoholt és általában 20–90 tömeg% izopropil-alkoholt tartalmaznak. Az alkoholelegyek előnyösen 40–60 tömeg% izopropilalkoholt és a többi részben egy vagy több primer alifás alkoholt tartalmaznak.

Az alkoholelegy primer alkoholként például n-butil-alkoholt, izobutil-alkoholt, n-amil-alkoholt, izoamil-alkoholt, n-hexil-alkoholt, 2-etil-1-hexil-alkoholt, izooktil-alkoholt, nonil-alkoholt, decil-alkoholt, dodecil-alkoholt, tridecil-alkoholt tartalmazhat. A primer alkoholok tartalmazhatnak valamilyen helyettesítő csoportot, mint például halogénatomokat is. Ilyen alkohol-elegyek például az izopropil- és n-butil-; izopropil- és szekunder butil-; izopropil- és 2-etil-1-hexil-; izopropil- és izooktil-; izopropil- és decil-; izopropil- és dodecil-; és izopropil- és tridecil-alkohol elegyek.

Az alkoholelegyek (például iPrOH és R²OH) és a foszfor-pentaszulfid reakciójával képződő ditiofoszforsav készítmények valójában három vagy több, (1), (2) vagy (3) általános képletű ditio-foszforsav vegyületek statisztikus eloszlású elegyei.

A találmányunk szerinti készítményben előnyösen olyan ditio-foszforsav vegyületek alkalmazhatók, amelyeket úgy állítunk elő, hogy a foszfor-pentaszulfiddal annyi két vagy több alkoholt reagáltatunk, hogy a kapott elegyben a ditio-foszforsav (vagy savak) egy izopropilcsoportot és egy primer alkilcsoportot tartalmazzon (vagy tartalmazzanak).

A statisztikus eloszlású elegy három ditio-foszforsav-komponensének relatív mennyisége részben az elegy alkohol-komponenseinek relatív mennyiségétől, a sztérikus hatásoktól és egyéb tényezőktől függ.

A ditio-foszforsav-fémsó fémekkel vagy fém-oxidokkal való reakcióval állítható elő. A reakció lejátszatására elegendő a két reagens egyszerű összekeverése és melegítése. A kapott termék találmányunk célkitűzésének megfelelő tisztaságú. A sóképzés általában valamilyen hígító anyagban, mint például alkoholban, vízben vagy hígító olajban megy végbe. Semleges sók előállításakor egy ekvivalens mennyiségű fém-oxidot vagy fém-hidroxidot reagáltatunk egy ekvivalens mennyiségű savval. Bázikus sókat úgy állítunk elő, hogy feleslegben lévő (több, mint egy ekvivalens) fém-oxidot vagy fém-hidroxidot reagáltatunk egy ekvivalens mennyiségű ditio-foszforsavval.

A találmányunk szerinti készítmény előállításához alkalmazható (B) ditio-foszfat-fémsók fémkomponense valamilyen, II. csoportbeli fém, alumínium, ón, ólom, molibdén, mangán, kobalt vagy nikkel. Különösen előnyös a cink és a réz.

Azok közül a fémvegyületek közül, amelyek a savval való reakcióhoz jól használhatók, példaként a következőket említjük: ezüst-oxid, ezüst-karbonát, magnézium-oxid, magnézium-hidroxid, magnézium-karbonát, magnézium-etilát, kalcium-oxid, kalcium-hidroxid, cink-oxid, cink-hidroxid, stroncium-oxid, stroncium-hidroxid, kadmium-oxid, kadmium-karbonát, bárium-oxid, bárium-hidrát, alumínium-oxid, alumínium-propilát, vas-karbonát, réz-hidroxid, ólom-oxid, ón-butilát, kobalt-oxid és nikkel-hidroxid.

Bizonyos esetekben, ha kis mennyiségben további adalékanyagot, például fém-acetátot vagy ecetsavat adagolunk a fém-vegyülettel együtt, akkor a reakció könnyebben végbemegy, és jobb minőségű terméket kapunk, például 5 tömeg% alatti cink-acetát alkalmazása a kívánt mennyiségű cink-oxiddal együtt megkönnyíti a cink-ditiofoszfát képződését. A következő példákban izopropil-alkoholt és legalább egy primer alkoholt tartalmazó elegyekből előállított ditiofoszforsav-fémsók előállítási eljárását mutatjuk be.

B-1. példa

Ditio-foszforsavat állítunk elő finoman porított foszfor-pentaszulfid és 692 tömegrész (11,3 mól) izopropilalkoholt és 1000 tömegrész (7,69 mól) izooktanolt tartalmazó alkoholelegy savszáma 178–196, és 10,0 tömeg% foszfort és 21,0 tömeg% ként tartalmaz. Ezt a ditio-foszforsavat ezután cink-oxid olajos szuszpenzióval reagáltatjuk. Az olajos szuszpenzióban lévő cink-oxid mennyisége 1,1-szerese a ditiofoszforsav

savszámból számított elméleti ekvivalens mennyiségnek. Az így kapott olajos cink-só oldat 12 tömeg% olajat, 8,6 tömeg% foszfort, 18,5 tömeg% kén és 9,5 tömeg% cinket tartalmaz.

B-2. példa

a) Ditio-foszforsavat állítunk elő 1560 tömegrész (12 mól) izooktil-alkohol és 180 tömegrész (3 mól) izopropil-alkohol és 756 tömegrész (3,4 mól) foszfor-pentaszulfid reagáltatásával. A reakció lejátszását úgy végezzük, hogy az alkoholelegyet 55 °C-ra melegítjük, majd 1,5 óra alatt hozzáadjuk a foszfor-pentaszulfidot, mialatt a hőmérsékletet 60–75 °C-on tartjuk. Az összes foszfor-pentaszulfid hozzáadása után az elegyet keverés mellett, 70–75 °C-on melegítjük további egy órán át, majd szűrőanyag segítségével leszűrjük.

b) Egy reaktorba 282 tömegrész (6,87 mól) cink-oxidot és 278 tömegrész ásványolajat töltünk. A cink-oxid szuszpenzióhoz 30 perc alatt 2305 tömegrész (6,28 mól) a) pont szerint előállított ditio-foszforsavat töltünk, miközben az exoterm reakció hatására az elegy hőmérséklete 60 °C-ra melegszik. Az elegy hőmérsékletét ezután 80 °C-ra emeljük, és ezen a hőmérsékleten tartjuk 3 órán át. Ezt követően az elegyet 100 °C-on, 780 Pa nyomáson sztrippeljük, majd szűrőanyag segítségével kétszer leszűrjük. A szűrlet a kívánt cink-só olajos oldata, amely 10 tömeg% olajat, 7,97 tömeg% cinket (elméleti: 7,40 tömeg%); 7,21 tömeg% foszfort (elméleti: 7,06 tömeg%); és 15,64 tömeg% kén (elméleti: 14,57 tömeg%) tartalmaz.

B-3. példa

a) Egy reaktorba betöltünk 396 tömegrész (6,6 mól) izopropil-alkoholt, és 1287 tömegrész (9,9 mól) izooktil-alkoholt, és az elegyet keverés mellett 59 °C-ra melegítjük. Ezután nitrogénáramban 833 tömegrész (3,75 mól) foszfor-pentaszulfidot adunk az elegyhez. A foszfor-pentaszulfid adagolást 2 óra alatt, 59–63 °C hőmérsékleten folytatjuk le. Ezt követően az elegyet 45–63 °C hőmérsékleten, 1,45 órán át keverjük, majd leszűrjük.

b) Egy reaktorba betöltünk 312 tömegrész (7,7 mólekivalens) cink-oxidot és 580 tömegrész ásványolajat. Az elegyhez ezután szobahőmérsékleten való keverés mellett 2287 tömegrész (6,97 mólekivalens), a) pont szerint előállított ditio-foszforsavat adunk 1,26 óra alatt, miközben az exoterm reakció hatására az elegy hőmérséklete 54 °C-ra emelkedik. Az elegyet 78 °C-ra melegítjük, és 78–85 °C hőmérsékleten tartjuk 3 órán át. Ezután az elegyet 100 °C hőmérsékleten, 2500 Pa nyomáson sztrippeljük. A maradékot szűrőanyag segítségével leszűrjük, és így a kívánt cink-só olajos oldatát kapjuk, amely 19,2 tömeg% olajat, 7,86 tömeg% cinket, 7,76 tömeg% foszfort és 14,8 tömeg% kén tartalmaz.

B-4. példa

A B-3. példában ismertetett eljárást folytatjuk le azzal a különbséggel, hogy az izopropil-alkohol és az izooktil-alkohol molaránya 1:1. Így olyan ditio-fosz-

sav-cink-só olajos oldatot kapunk, amely 10 tömeg% olajat, 8,96 tömeg% cinket, 8,49 tömeg% foszfort és 18,05 tömeg% kén tartalmaz.

5 B-5. példa

A B-3. példában ismertetett eljárást folytatjuk le 520 tömegrész (4 mól) izooktil-alkoholt és 360 tömegrész (6 mól) izopropil-alkoholt tartalmazó alkoholelegy és 504 tömegrész (2,27 mól) foszfor-pentaszulfid alkalmazásával. A cink-sót úgy állítjuk elő, hogy 116,3 tömegrész ásványolajban szuszpendált 141,5 tömegrész (3,44 mól) cink-oxidot 950,8 tömegrész (3,20 mól), fentiek szerint előállított ditio-foszforsavval reagáltatunk. Így a kívánt cink-só olajos oldatát kapjuk, amely 10 tömeg% olajat, 9,36 tömeg% cinket, 8,81 tömeg% foszfort és 18,65 tömeg% kén tartalmaz.

B-6. példa

a) 520 tömegrész (4 mól) izooktil-alkohol és 559 tömegrész (9,33 mól) izopropil-alkohol elegyet felmelegítünk 60 °C-ra, és közben, keverés mellett 672,5 tömegrész (3,03 mól) foszfor-pentaszulfidot adagolunk hozzá. Ezután a reakcióelegyet 60–65 °C hőmérsékleten tartjuk 1 órán át, és leszűrjük. A szűrlet a kívánt ditio-foszforsav.

b) 199,6 tömegrész (4 mól) cink-oxid és 144,2 tömegrész ásványolaj összekeverésével olajos szuszpenziót állítunk elő, majd 1145 tömegrész, a) pont szerinti ditio-foszforsavat adagolunk hozzá, mialatt a hőmérsékletet 70 °C-on tartjuk. Az összes sav beadagolása után az elegyet 80 °C-on melegítjük 3 órán át. A reakcióelegyből a vizet 110 °C hőmérsékleten való sztrippeléssel távolítjuk el. Ezután a reakcióelegyet szűrőanyag segítségével leszűrjük. A kapott szűrlet a kívánt termék olajos oldata, amely 10 tömeg% ásványolajat, 9,99 tömeg% cinket, 19,55 tömeg% kén és 9,33 tömeg% foszfort tartalmaz.

B-7. példa

Ditio-foszforsavat állítunk elő a B-3. példában ismertetett eljárással 260 tömegrész (2 mól) izooktil-alkohol, 480 tömegrész (8 mól) izopropil-alkohol és 504 tömegrész (2,27 mól) foszfor-pentaszulfid alkalmazásával. 1094 tömegrész (3,84 mól) ditio-foszforsavat 181 tömegrész (4,41 mól) cink-oxidot és 135 tömegrész ásványolajat tartalmazó szuszpenzióhoz 30 perc alatt. Az elegyet 80 °C-ra melegítjük, és ezen a hőmérsékleten tartjuk 3 órán át. Ezt követően az elegyet 100 °C hőmérsékleten, 2500 Pa nyomáson sztrippeljük, majd szűrőanyaggal kétszer leszűrjük. Így a cink-só olajos oldatát kapjuk, amely 10 tömeg% olajat, 10,06 tömeg% cinket, 9,04 tömeg% foszfort és 19,2 tömeg% kén tartalmaz.

55

B-8. példa

a) 259 tömegrész (3,5 mól) normál butil-alkoholt és 90 tömegrész (1,5 mól) izopropil-alkoholt tartalmazó elegyet felmelegítünk 40 °C-ra nitrogénatmoszférában, majd 244,2 tömegrész (1,1 mól) foszfor-pentaszulfidot

adagolunk hozzá 1 óra alatt, miközben az elegy hőmérsékletét 55–75 °C-on tartjuk. A foszfor-pentaszulfid adagolás befejezése után az elegyet további 1,5 órán át ezen a hőmérsékleten tartjuk, majd szobahőmérsékletre hűtjük. A reakcióelegyet szűrőanyaggal leszűrjük, és így a kívánt ditio-foszforsavat kapjuk.

b) 67,7 tömegrész (1,65 mólekivivalens) cink-oxidot és 51 tömegrész ásványolajat betöltünk egy 1 literes lombikba és 1 óra alatt 410,1 tömegrész (1,5 mólekivivalens), a) pont szerinti eljárással előállított ditio-foszforsavat adagolunk hozzá, miközben a hőmérséklet fokozatosan 67 °C-ra emelkedik. A savadagolás befejezése után a reakcióelegyet 74 °C-ra melegítjük, és ezen a hőmérsékleten tartjuk 2,75 órán át. Ezután az elegyet 50 °C-ra hűtjük, majd vákuumban hőmérsékletét 82 °C-ra emeljük. A maradékot leszűrjük, és szűrletként a kívánt terméket kapjuk. Az így kapott termék tiszta, sárga, 21,0 tömeg% ként (elméleti: 29,18 tömeg%), 10,71 tömeg% cinket (elméleti: 10,05 tömeg%) és 10,17 tömeg% foszfort (elméleti: 9,59 tömeg%) tartalmazó folyadék.

B-9. példa

a) 240 tömegrész (4 mól) izopropil-alkoholt és 444 tömegrész (6 mól) n-butil-alkoholt nitrogén-atmoszférában összekeverünk, és az elegyet felmelegítjük 50 °C-ra. Ezután 504 tömegrész (2,27 mól) foszfor-pentaszulfidot adagolunk hozzá 1,5 óra alatt. Az exoterm reakció következtében a reakcióelegy hőmérséklete 68 °C-ra emelkedik. Az összes foszfor-pentaszulfid hozzáadása után a reakcióelegyet még egy órán át ezen a hőmérsékleten tartjuk. Az elegyet szűrőanyaggal leszűrjük. A kapott szűrlet a kívánt ditio-foszforsav.

b) Összekeverünk 162 tömegrész (4 mólekivivalens) cink-oxidot és 113 tömegrész ásványolajat, majd 1,25 óra alatt 917 tömegrész (3,3 mólekivivalens), a) pontban ismertetett eljárással előállított ditio-foszforsavat. Az exoterm reakció következtében a reakcióelegy hőmérséklete 70 °C-ra emelkedik. A sav hozzáadagolása után az elegyet 3 órán át melegítjük 80 °C-on, majd 100 °C-on, 4592 Pa nyomáson sztrippeljük. A kapott maradékot szűrőanyaggal kétszer leszűrjük, és szűrletként a kívánt terméket kapjuk. Az így kapott termék világos, sárga, 10,71 tömeg% cinket (elméleti: 9,77 tömeg%), 10,4 tömeg% foszfort és 21,35 tömeg% ként tartalmazó folyadék.

B-10. példa

a) Összekeverünk 420 tömegrész (7 mól) izopropil-alkoholt és 518 tömegrész (7 mól) n-butil-alkoholt, és az elegyet nitrogénatmoszférában 60 °C-ra melegítjük. Ezután az elegyhez 1 óra alatt 647 tömegrész (2,91 mól) foszfor-pentaszulfidot adagolunk, miközben az elegy hőmérsékletét 65–77 °C-on tartjuk. Az elegyet hűtés mellett további 1 órán át keverjük, majd szűrőanyaggal leszűrjük. A kapott szűrlet a kívánt ditio-foszforsav.

b) Összekeverünk 113 tömegrész (2,76 mólekivivalens) cink-oxidot és 82 tömegrész ásványolajat, és 20 perc alatt 662 tömegrész a) példában ismertetett eljárással előállított ditio-foszforsavat adagolunk hoz-

zá. Az exoterm reakció következtében az elegy hőmérséklete 70 °C-ra emelkedik. Ezután az elegy hőmérsékletét 90 °C-ra melegítjük, és ezen a hőmérsékleten tartjuk 3 órán át, majd 105 °C hőmérsékleten és 2631 Pa nyomáson sztrippeljük. A maradékot szűrőanyagon leszűrjük, és így szűrletként a kívánt terméket kapjuk, amely 10,17 tömeg% foszfort, 21,0 tömeg% ként és 10,98 tömeg% cinket tartalmaz.

B-11. példa

Összekeverünk 69 tömegrész (0,97 mólekivivalens) réz-oxidot és 38 tömegrész ásványolajat, és az elegyhez 2 óra alatt 239 tömegrész (0,88 mólekivivalens) B-10. példa a) pontjában ismertetett eljárással előállított ditio-foszforsavat adagolunk. Az adagolás alatt a reakció enyhén exoterm, ezért az elegyet további 3 órán át keverjük a hőmérséklet 70 °C-on való tartása mellett. Az elegyet 105 °C hőmérsékleten 1316 Pa nyomáson sztrippeljük, és szűrőanyaggal leszűrjük. A szűrlet 17,3 tömeg% rezet tartalmazó, sötétzöld folyadék.

B-12. példa

Összekeverünk 29,3 tömegrész (1,1 mólekivivalens) vas-oxidot és 33 tömegrész ásványolajat, majd az elegyhez 2 óra alatt 273 tömegrész (1,0 mólekivivalens), B-10. példa a) pontjában ismertetett eljárással előállított ditio-foszforsavat adagolunk. Az exoterm reakció miatt az elegyet további 3,5 órán át keverjük, miközben az elegy hőmérsékletét 70 °C-on tartjuk. Az elegyet 105 °C-on, 1316 Pa nyomáson sztrippeljük, és szűrőanyaggal leszűrjük. A szűrlet 4,9 tömeg% vasat és 10,0 tömeg% foszfort tartalmazó, feketészöld folyadék.

B-13. példa

239 tömegrész (0,41 mól) B-10. példa a) pontjában ismertetett eljárással előállított terméket, 11 tömegrész (0,15 mól) kalcium-hidroxidot és 10 tömegrész vizet tartalmazó elegyet 80 °C-ra melegítünk, és ezen a hőmérsékleten tartjuk 6 órán át. A terméket 105 °C hőmérsékleten 1316 Pa nyomáson sztrippeljük, és szűrőanyaggal leszűrjük. A szűrlet 2,19 tömeg% kalciumot tartalmazó melasz színű folyadék.

B-14. példa

a) 296 tömegrész (4 mól) n-butil-alkoholt, 240 tömegrész (4 mól) izopropil-alkoholt és 92 tömegrész (2 mól) etanolt nitrogén atmoszférában 40 °C-ra melegítünk, majd 1,5 óra alatt lassan hozzáadunk 504 tömegrész (2,7 mól) foszfor-pentaszulfidot, miközben a hőmérsékletet 65–70 °C között tartjuk. A foszfor-pentaszulfid adagolás befejezése után a reakcióelegyet ezen a hőmérsékleten tartjuk további 1,5 órán keresztül. Ezután a reakcióelegyet 40 °C hőmérsékletre hűtjük, és szűrőanyaggal leszűrjük. A szűrlet a kívánt ditiofoszforsav.

b) 112,7 tömegrész (2,7 ekvivalens) cink-oxidot és 79,1 tömegrész ásványolajat összekeverünk, majd 2 óra alatt hozzáadunk 632,3 tömegrész (2,5 ekvivalens) a) lépésben előállított ditiofoszforsavat. Az adagolás közben ügyelünk arra, hogy a hőmérséklet ne

haladja meg a 65 °C-ot. Ezután a reakcióelegyet 75 °C-ra melegítjük, és ezen a hőmérsékleten tartjuk 3 órán keresztül, majd 100 °C hőmérsékleten, 20 mbar nyomáson sztrippeljük. A kapott maradékot szűrőanyaggal leszűrjük. A szűrlet a kívánt termék, amely átlátszó, sárga színű, 11,04 tömeg% cinket tartalmazó folyadék.

(B-15.)–(B-18.) Példa

A B-1. példában leírtak szerint járunk el, az eltéréseket az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Példa	Alkoholkeverék	Fém
B-15.	(izopropil + dodecil) (1 : 1)	Zn
B-16.	(izopropil + izooktil) (1 : 1)	Ba
B-17.	(izopropil + izooktil) (40 : 60)	Cu
B-18.	(izopropil + izoamil) (65 : 35)	Zn

A fentiekben ismertetett ditiofoszforsav-fémsókon kívül, amelyeket izopropil-alkoholból és egy vagy több primer alkoholból álló alkohol keverékből állítunk elő, a találmány szerinti kenőolaj készítmények más ditiofoszforsav fémsókat is tartalmazhatnak. Ezeket az egyéb ditiofoszforsavakat a) egyetlen alkoholból állítjuk elő, amely lehet primer vagy szekunder alkohol, vagy b) primer alkoholok keverékéből állítjuk elő, vagy c) izopropil-alkohol és szekunder alkoholok keverékéből állítjuk elő, vagy d) primer alkoholok és szekunder alkoholok keverékéből állítjuk elő, ahol a szekunder alkohol izopropil-alkoholtól eltérő, vagy e) szekunder alkoholok keverékéből állítjuk elő.

A találmányunk szerinti kenőolajkészítmények (B) komponensével kombinálható további ditiofoszforsav-fémsók olyan, (IX) általános képlettel jellemezhetők, amelyben

R¹ és R² jelentése 3–10 szénatomos szénhidrogéncsoport;

M jelentése valamilyen, I. csoportbeli fém, valamilyen, II. csoportbeli fém vagy alumínium, ón, vas, kobalt, ón, molibdén, mangán, nikkel és réz; és n értéke megegyezik az M vegyértékével.

A (IX) általános képletű ditio-foszfát R¹ és R² csoportja lehet alkil-, cikloalkil-, aril-alkil- vagy alkaril-csoport vagy valamilyen hasonló szerkezetű, lényegében szénhidrogéncsoport. A „lényegében szénhidrogéncsoport” olyan, helyettesítő csoportokat, mint például éter-, észter-, nitrocsoportot vagy halogénatomot tartalmazó szénhidrogéncsoportot jelent, amelyben a helyettesítő csoportok a szénhidrogén jellegét nem befolyásolják.

Az R¹ vagy R² szénhidrogéncsoport egyike vagy mindkettő az oxigénatomhoz valamilyen, szekunder szénatomon keresztül kapcsolódhat.

Az alkilcsoportok lehetnek izopropil-, izobutil-, n-butil-, sec-butil-csoport, különböző amilcsoportok, n-hexil-, metil-izobutil-, heptil-, 2-etil-hexil-, diizobutil-,

izooktil-, nonil-, behenil-, decil-, dodecil- vagy tridecil-csoportok. A rövid szénláncú alkil-fenilcsoportok lehetnek butil-fenil-, amil-fenil- vagy heptil-fenil-csoportok. A cikloalkilcsoportok lehetnek elsősorban ciklohexil- és a rövid szénláncú alkilcsoporttal helyettesített cikloalkilcsoportok.

A (IX) általános képletű ditio-foszforsav-fémsók M fémkomponense lehet valamilyen I. csoportbeli fém vagy II. csoportbeli fém vagy alumínium, ón, ólom, mangán, kobalt és nikkel.

A (IX) általános képletű fémsók előállítására a (B) komponens fémsók előállításához hasonlóan történhet. Ha alkoholegyeket alkalmazunk, itt is az alkoholegyek statisztikus eloszlású származékai képződnek.

A következőkben néhány példában olyan (IX) általános képletű fémsók előállítását mutatjuk be, amelyek eltérnek a (B) komponensben szereplő sóktól.

P-1. példa

Ditio-foszforsavat készítünk úgy, hogy egy 6 mól 4-metil-2-pentanolból és 4 mól izopropil-alkoholból álló alkohol elegyet foszfor-pentaszulfiddal reagáltatunk. A ditio-foszforsavat ezután cink-oxid olajos szuszpenziójával reagáltatjuk. A cink-oxid mennyisége a szuszpenzióban 1,08-szorosa annak az elméleti mennyiségnek, amely a ditiofoszforsav teljes semlegesítéséhez szükséges. Az így előállított cink-ditiofoszfát olajos oldata (10 tömeg% olajat tartalmaz) 9,5 tömeg% foszfort, 20,0 tömeg% ként és 10,5 tömeg% cinket tartalmaz.

P-2. példa

a) 185 tömegrész (2,5 mól) n-butil-alkohol, 74 tömegrész (1,0 mól) izobutil-alkohol és 90 tömegrész (1,5 mól) izopropil-alkohol elegyét készítjük el nitrogén atmoszférában végzett keveréssel. A keveréket ezután 60 °C-ra melegítjük, és 1 óra alatt hozzáadunk 231 tömegrész (1,04 mól) foszfor-pentaszulfidot, miközben a hőmérsékletet 58–65 °C között tartjuk. Az elegyet további 1,75 órán keresztül keverjük, és közben hőmérsékletét hagyjuk szobahőmérsékletre hűlni. A reakcióelegyet éjszakán át állni hagyjuk, majd papírszűrőn leszűrjük, a kapott szűrlet a kívánt ditiofoszforsav.

b) 64 tömegrész ásványolajat összekeverünk 84 tömegrész (2,05 ekvivalens) cink-oxiddal keverés közben, majd hozzáadunk 525 tömegrész (1,85 ekvivalens) a lépésben készített ditiofoszforsavat fél óra alatt, miközben a reakcióelegy hőmérséklete 65 °C-ig melegszik. Az elegyet ezután 80 °C-ra melegítjük, és ezen a hőmérsékleten tartjuk 3 órán keresztül. Az elegyet ezután 106 °C-on 10,8 mbar nyomáson sztrippeljük. A maradékot szűrőanyaggal leszűrjük, a kapott szűrlet a kívánt termék, halványásárga színű folyadék.

P-3. példa

a) 111 tömegrész (1,5 mól) n-butil-alkoholt, 148 tömegrész (2,0 mól) szekunder-butil-alkoholt és 90 tömegrész (1,5 mól) izopropil-alkoholt nitrogén atmoszférában összekeverünk, és az elegyet 63 °C-ra melegítjük.

jük. Ezután 1,3 óra alatt hozzáadunk 231 tömegrész (1,04 mól) foszfor-pentaszulfidot, miközben a reakcióelegy hőmérséklete 55–65 °C-ra emelkedik. Az elegyet további 1,75 órán keresztül keverjük, közben az elegy hőmérsékletét hagyjuk szobahőmérsékletűre hűlni. A reakcióelegyet éjszakán át állni hagyjuk, majd papíron leszűrjük, a szűrlet a kívánt ditiofoszforsav halványzöldes szürke színű folyadék.

b) 80 tömegrész (1,95 ekvivalens) cink-oxidot és 62 tömegrész (1,77 ekvivalens) ásványolajat összekeverünk, és hozzáadunk 520 tömegrész a) lépésben készített ditiofoszforsavat. Az adagolást 25 perc alatt végezzük, az elegy hőmérséklete 66 °C-ra emelkedik. A reakcióelegyet ezután 80 °C-ra melegítjük, és 80–88 °C közötti hőmérsékleten tartjuk 5 órán keresztül. Ezután 105 °C hőmérsékleten 12,0 mbar nyomáson sztrippeljük. A maradékot szűrőanyagon leszűrjük, a szűrlet a kívánt termék világoszöldes arany színű folyadék.

További (IX) általános képletű fém-ditio-foszfátokat állítunk elő a P–4–P–12. példában.

2. táblázat

(IX) általános képletű vegyületek, fém-ditiofoszfátok

Példa	R ¹	R ²	M	n
P–4.	n-nonil	n-nonil	Ba	2
P–5.	ciklohexil	ciklohexil	Zn	2
P–6.	izobutil	izobutil	Zn	2
P–7.	hexil	hexil	Ca	2
P–8.	n-decil	n-decil	Zn	2
P–9.	4-metil-2-pentil	4-metil-2-pentil	Cu	2
P–10.	(n-butil + dodecil) (1 : 1)m		Zn	2
P–11.	(4-metil-2-pentil + szek-butil) (1 : 1)m		Zn	2
P–12.	izobutil + izoamil (65 : 35)m		Zn	2

A találmányunk szerinti kenőolaj készítményekben ditio-foszforsav adalékanyagként alkalmazhatunk a (B) ditiofoszforsav-fémsókkal vagy a fentiekben ismertetett, (IX) általános képletű vegyületekkel alkotott epoxid adduktumokat is. Ilyen adduktum előállításához leginkább ditio-foszforsav-cinksót alkalmazunk. Az epoxid alkilén-oxid vagy aril-alkilén-oxid lehet. Aril-alkilén-oxidként alkalmazhatunk sztirol-oxidot, p-etil-sztirol-oxidot, alfa-metil-sztirol-oxidot, 3-béta-naftil-1,1,3-butilén-oxidot, m-dodecil-sztirol-oxidot és p-klór-sztirol-oxidot. Alkilén-oxidként elsősorban az alkilén-csoportban 8 vagy ettől kevesebb szénatomot tartalmazó alkilén-oxidokat alkalmazunk. Ilyen, kevés szénatomos alkilén-oxidok az etilén-oxid, propilén-oxid, 1,2-butén-oxid, trimetilén-oxid, tetrametilén-oxid, butadién-monoetoxid, 1,2-hexén-oxid és az epiklórhidrin. Egyéb alkalmazható epoxidok közül példaként megemlítjük még a butil-9,10-epoxi-sztearátot, az epoxidált szójabab-olajat, az epoxidált faolajat, és az epoxidált sztirol-butadién-kopolimert. Ilyen adduktum előállítási eljárást ismertetnek a 3 390 082 számú, amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban.

Az adduktot előállíthatjuk úgy, hogy a fém-ditio-foszfátot és az epoxidot egyszerűen összekeverjük. A reakció általában exoterm, és tág hőmérséklet-tartományok között, 0–300 °C közötti hőmérsékleten elvégezhető.

5 Mivel a reakció exoterm, jobb, ha úgy végezzük, hogy az egyik reagenst, általában az epoxidot kisebb adagokban adagoljuk a másik reagenshez. Így megfelelően tudjuk a reakció hőmérsékletét szabályozni. A reakciót oldószerben is végezhetjük, például benzolban, ásványolajban, könnyű benzinben vagy n-hexénben.

10 Az adduktum kémiai szerkezete nem ismeretes. A találmány szerinti készítményhez alkalmas adduktumokat állíthatunk elő, ha 1 mól ditio-foszfátot 0,25–5 mól, általában 0,75 mólnál kevesebb, előnyösen 0,5 mól rövidszénláncú alkilén-oxiddal, előnyösen etilén-oxiddal és propilén-oxiddal reagáltatunk. Az így előállított adduktumok különösen előnyösek.

A következőkben ilyen adduktumok előállítását példákkal is illusztráljuk.

B–19. példa

Egy reaktorba 2365 tömegrész (3,33 mól) B–2. példa szerint előállított cink-ditiofoszfátot töltünk, és keverés közben szobahőmérsékleten hozzáadunk 38,6 tömegrész (0,67 mól) propilén-oxidot. A reakcióelegy hőmérséklete 24–31 °C-ig emelkedik. Az elegyet 3 órán keresztül 80–90 °C közötti hőmérsékleten tartjuk, majd vákuumban sztrippeljük 101 °C hőmérsékleten, 9,33 mbar nyomáson. A maradékot szűrőanyagon leszűrjük, a szűrlet a kívánt só 11,8 tömeg% olajat tartalmazó olajos oldata, amely 17,1 tömeg% ként, 8,17 tömeg% cinket és 7,44 tömeg% foszfort tartalmaz.

P–13. példa

35 394 tömegrész olyan cink-dioktil-ditiofoszfáthoz, amelynek foszfortartalma 7 tömeg%, hozzáadunk 75–85 °C közötti hőmérsékleten 13 tömegrész propilén-oxidot (1 mól cink-ditiofoszfáthoz 0,5 mól propilén-oxidot) 20 perc alatt. A reakcióelegyet 1 órán keresztül 82–85 °C-ra melegítjük, majd szűrjük. 399 tömegrész szűrletet kapunk, amely 6,7 tömeg% foszfort, 7,3 tömeg% cinket és 4,1 tömeg% ként tartalmaz.

A találmányunk szerinti kenőolaj készítményekben (B) ditio-foszforsav-fémsó adalékanyag komponensek másik csoportját azok a készítmények képezik, amelyek egy vagy több fentiekben ismertetett (IX) általános képletű ditio-foszforsav-fémsót, és

b) egy vagy több alifás vagy aliciklikus karbonsavat tartalmaznak.

50 A karbonsavak általában 1–3 karboxicsoprotot, előnyösen csak egy karboxicsoprotot tartalmazó mono- vagy polikarbonsavak. Ezek 2–40, előnyösen 2–20, még előnyösebben 5–20 szénatomot tartalmaznak. Előnyös karbonsavak az olyan, R³COOH általános képletű vegyületek, amelyekben R³ jelentése valamilyen, előnyösen acetyl-szerű telítetlen kötéssel nem tartalmazó alifás vagy aliciklikus szénhidrogén bázisú csoportok. Megfelelő savak a bután-, pentán-, hexán-, oktán-, nán-, dekán-, dodekán-, oktadodekán- és ejozansav, 60 valamint az olein-, linol- és linolénsav és linolsav di-

mer. Az R^3 jelentése többnyire telített alifás csoport, elsősorban valamilyen elágazó láncú alkilcsoport, mint például izopropil- vagy 3-heptil-csoport. Ilyen polikarbonsavak a borostyánkő, alkil- és alkenil-borostyánkő-sav, adipinsav, szebacinsav és citromsav.

A sókeveréket úgy állítjuk elő, hogy a ditiofoszforsav-fémsót a kívánt arányban összekeverjük a karbonsavfémsóval. A ditio-foszforsav-sók karbonsavsókhöz viszonyított ekvivalens aránya (0,5:1)–(400:1). Ez az arány előnyösen (0,5:1)–(200:1). A sók aránya lehet (0,5:1)–100:1, előnyösen (0,5:1)–(50:1) és még előnyösebben (0,5:1)–(20:1) is. Ezen túlmenően alkalmazhatunk (0,5:1)–(4,5:1), előnyösen (2,5:1)–(4,25:1) arányú sókat is. Az ekvivalens arány kiszámolásához a ditio-foszforsav ekvivalens tömegét úgy határozzuk meg, hogy molekulatömegét osztjuk a benne lévő – PSSH csoportok számával; és a karbonsav ekvivalens tömegét úgy határozzuk meg, hogy molekulatömegét osztjuk a benne lévő karbonsavcsoportok számával.

A sókeverékek előnyös előállításának eljárásában először a kívánt arányú savkeveréket állítjuk elő, majd a keveréket a megfelelő fémmel vagy fémvegyülettel reagáltatjuk. Az eljárással a sav ekvivalens számához képest feleslegben lévő fémet tartalmazó sót is előállíthatunk. Ennek megfelelően a kevert fémsók a sav ekvivalensre számítva akár 2, elsősorban 1,5 ekvivalens fémet is tartalmazhatnak. A fém ekvivalenst úgy határozzuk meg, hogy atomtömegét osztjuk vegyértékével.

A fémsókeverékek a fentiekben ismertetett eljárások kombinálásával is előállíthatók. Így például bármelyik savat összekeverhetjük a másikkal, és a kapott keveréket reagáltatjuk a fémmel vagy fémvegyülettel.

A fémsók előállíthatók a fentiekben ismertetett szabad fémekből, oxidjaikból, hidroxidjaikból, alkoxidjaikból és bázikus sóikból. Fémvegyületként alkalmazhatunk nátrium-hidroxidot, kálium-hidroxidot, magnézium-oxidot, kalcium-hidroxidot, cink-oxidot, ólom-oxidot vagy nikkel-oxidot.

A kevert sók előállítását általában 30–150 °C, előnyösen 125 °C-ig terjedő hőmérsékleten végezzük. Ha a kevert sót úgy állítjuk elő, hogy a savkeveréket a fémvegyülettel semlegesítjük, az alkalmazott hőmérséklet 50 °C méginkább 75 °C feletti érték. A reakció kivitelezését előnyösen valamilyen inert, normál állapotban folyékony, szerves folyadékban, mint például benzinben, benzolban, xilolban vagy ásványolajban végezzük. Ha hígító anyagként ásványolajat vagy valamilyen, fizikailag és kémiaiilag hasonló anyagot alkalmazunk, ezt az anyagot nem szükséges eltávolítani a kenőolajhoz vagy egyéb, hasonló funkciójú folyadékhoz való hozzáadás előtt.

Számos ilyen, kevert sót és előállítási eljárást ismertetnek a 4308154 és a 4417970 számú, amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban.

A kevert sók előállítását példákön keresztül is bemutatjuk.

P-14. példa

67 tömegrész (1,63 ekvivalens) cink-oxid és 48 tömegrész ásványi olaj keverékét szobahőmérsékleten keverjük, és 10 perc alatt hozzáadjuk 401 tömegrész (1

ekvivalens) di-(2-etil-hexil)-ditiofoszforsav és 36 tömegrész (0,25 ekvivalens) 2-etil-hexánsav keverékét. A reakcióelegy hőmérséklete az adagolás során 40 °C-ra emelkedik. Az adagolás befejezése után a hőmérsékletet 3 órán keresztül 80 °C-on tartjuk, majd a reakcióelegyet 100 °C hőmérsékleten vákuumban sztrippeljük. Így a kívánt kevert fémsót kapjuk 91 tömeg%-os ásványi olajos oldat formájában.

P-15. példa

A P-14. példában leírtak szerint járunk el, 383 tömegrész (1,2 ekvivalens) dialkil-ditiofoszforsavból indulunk ki, amely 65 tömeg% izobutil és 35 tömeg% amilcsoportot tartalmaz. 45 tömegrész (0,3 ekvivalens) 2-etil-hexánsavat 71 tömegrész (1,73 ekvivalens) cink-oxidot és 47 tömegrész ásványolajat alkalmazunk. A kapott kevert fémsó, amely 90 tömeg%-os ásványolajos oldat, 11,07 tömeg% cinket tartalmaz.

(C) Karbonsav észter-származékok

A találmányunk szerinti kenőolaj készítmények gyakran tartalmaznak legalább egy olyan (C) karbonsav észterszármazékot, amelyet legalább egy (C-1) helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszer és (C-2) legalább egy (X) általános képletű alkohol vagy fenol reakciójával állítunk elő – a képletben R^3 jelentése valamilyen, olyan egy vagy több vegyértékű szerves csoport, amely a hidroxilcsoporthoz szénkéntesen keresztül kapcsolódik; és m értéke 1–10 egész szám.

A (C) karbonsav észter-származékokat bizonyos alkalmazási területeken az olaj készítmények diszperziós tulajdonságainak fokozására adjuk a készítményekhez. Az olajban lévő (A) karbonsavszármazék és (C) karbonsav-észter aránya befolyásolja a készítmények tulajdonságait, mint például elhasználódását.

Bizonyos, találmányunk szerinti olajkészítményekben az (A) karbonsav-származékot kisebb mennyiségű (C) karbonsavészterrel kombináljuk [az arány például (2:1)–(4:1)] valamilyen speciális, találmányunk szerinti (B) ditio-foszforsav-fémsó jelenlétében. Az így kapott olaj különösen előnyös tulajdonságokkal bír (például elhasználódás, olajkorsz és olajszap képződés). Ezeket a készítményeket elsősorban dízelmotorokban alkalmazzák.

A karbonsav észter-származék előállításához alkalmazott, az alkoholokkal vagy fenolokkal reagáló (C-2) helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszerek azzal a különbséggel azonosak a fentiekben ismertetett (A) karbonsavszármazék előállításához alkalmazott (A-1) acilezőszerekkel, hogy itt a helyettesítő csoport forrásául szolgáló polialkén számszerinti átlagos molekulatömege legalább 700.

Az (Mn) molekulatömeg előnyösen 700–5000. Az egyik készítményben az acilezőszer helyettesítő csoportja olyan polialkénékből származik, amelyek Mn értéke 1300–5000 és Mw/Mn értéke 1,5–4,5. Az acilezőszerek azonosak az (A) komponensként alkalmazott karbonsavszármazékok előállításánál a fentiekben ismertetett acilezőszerekkel. Ennek megfelelően bármelyik, az (A) komponens előállításához alkalmazható, fentiekben ismertetett acilezőszer a (C) komponens

előállításához is alkalmazható. A (C) karbonsavészter komponens is az olaj készítmény VI tulajdonságait javítja. Ezen túlmenően az (A) komponens és az előnyös típusú (C) komponens kombinációja a találmányunk szerinti olaj készítmények elhasználódását is nagymértékben megakadályozza. Azonban a találmányunk szerinti készítmények (C) komponensét egyéb, helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszerrel is előállíthatjuk. Alkalmazhatunk például olyan, helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszert, amelyben a helyettesítő csoport 800–1200 számszerinti átlagos molekulatömegű ($\overline{M}_n$) polialkénből származik.

A (C) karbonsav észter-származékok a fentiekben ismertetett borostyánkősavból képzett acilezőszerek és hidroxil vegyületek reagáltatásával állíthatók elő. A hidroxilvegyületek lehetnek alifás vegyületek, mint például mono- vagy polihidroxil-alkoholok vagy aromás vegyületek, mint például fenolok vagy naftolok. Az észterek előállításához alkalmazható aromás hidroxilvegyületek például a fenol, béta-naftol, alfa-naftol, krezol, rezorcin, catechin, p,p'-dihidroxil-bifenil, 2-klór-fenol, 2,4-dibutil-fenol.

Az észterek előállításához legfeljebb 40 szénatomos (C-2) alkoholokat alkalmazhatunk. Alkoholként alkalmazhatunk monohidroxil-alkoholokat, mint például metanolt, etanolt, izooktanolt, dodekanolt, ciklohexanolt, ciklopentanolt, behemilalkoholt, hexatriakontanolt, neopentil-alkoholt, izobutil-alkoholt, benzil-alkoholt, béta-fenil-etilalkoholt, 2-metil-ciklohexanolt, béta-klór-etanol, etilén-glikol-monometil-étert, etilén-glikol-monobutil-étert, dietilén-glikol-monopropil-étert, trietilén-glikol-monododecil-étert, etilén-glikol-monooleátot, dietilén-glikol-monosztearátot, szekunder pentilalkoholt, terciarbutilalkoholt, 5-bróm-dodekanolt, nitro-okta-dekanolt vagy glicerín-dioleátot. A polihidroxil-alkoholok előnyösen 2–10 hidroxicsoporthat tartalmaznak. Ilyen alkoholok például az etilén-glikol, dietilén-glikol, trietilén-glikol, tetraetilén-glikol, dipropilén-glikol, tripropilén-glikol, dibutilén-glikol, tributilén-glikol és egyéb, az alkilén-csoportban 2–8 szénatomot tartalmazó alkilén-glikolok.

Egyéb alkalmas polihidroxil-alkoholok például a glicerín, a glicerín-monooleát, a glicerín-monosztearát, a glicerín-monometil-éter, a pentaeritrit, a 9,10-dihidroxil-sztearinsav, az 1,2-butándiol, a 2,3-hexándiol, a 2,4-hexándiol, a pinakol, az eritrit, az arabit, a szorbit, a mannit, az 1,2-ciklohexán-diol vagy a xililén-glikol.

Különösen előnyösek az olyan, legalább három hidroxilcsoportot tartalmazó polihidroxil-alkoholok, amelyek hidroxilcsoportjainak egy része 8–30 szénatomos monokarbonsavakkal, mint például oktánsavval, oleinsavval, sztearinsavval, linolsavval, dodekánsavval, vagy tallolajsavval észterezett. Ilyen részlegesen észterezett polihidroxil-alkoholok a szorbit-monooleát, szorbit-disztearát, glicerín-monosztearát, glicerín-monooleát és eritrit-didekanoát.

A (C) észterek származhatnak telítetlen alkoholokból is, például ilyen alkohol az allil-alkohol, a cinnamil-alkohol, a propargil-alkohol, az 1-ciklohexén-3-ol vagy az oleil-alkohol. A találmány szerinti készítmé-

nyeknél felhasznált észterek előállíthatók más alkoholokból is, például éter-alkoholokból vagy amino-alkoholokból. Ezek közül példaként megemlíjük az oxi-alkilén-, az oxi-arilén-, az amino-alkilén-, vagy az amino-arilén-csoporttal helyettesített alkoholokat, amelyek egy vagy több oxi-alkilén-, amino-alkilénvagy amino-arilén-oxi-arilén-csoportot tartalmaznak. Ezekre példa a celloszolv, a karbit, a fenoxi-etanol, a mono(heptil-fenil-oxi-propilén)-csoporttal helyettesített glicerín, a poli(sztírol-oxid), az amino-etanol, a 3-amino-etil-pentanol, a di(hidroxil-etil)-amin, a p-amino-fenol, a tri(hidroxil-propil)-amin, az N-hidroxil-etil-etiléndiamin, az N,N,N',N'-tetrahidroxil-trimetilén-diamin. Előnyösek azok az éteralkoholok, amelyek legfeljebb 150 oxi-alkilén-csoportot tartalmaznak, amelyekben az alkilén-csoport 1–4 szénatomos.

Az észterek lehetnek helyettesített borostyánkősav-észterek, vagy savas észterek, vagyis részlegesen észterezett borostyánkősavak, valamint részlegesen észterezett polihidroxil-alkoholok vagy fenolok. Például olyan észterek, amelyeknek szabad alkoholos vagy fenolos hidroxil-csoportjuk van. Az említett észterek keverékei is használhatók.

A találmány szerinti kenőolaj készítményekhez azok az észterek a legelőnyösebbek, amelyek a borostyánkősavnak és egy 1–9 szénatomos alifás alkoholnak a diészterei, amelyek legalább egy amino- vagy karboxilcsoportot tartalmaznak szubsztituensként, és a borostyánkősav szénhidrogén-csoportból képzett szubsztituense olyan polimerizált butén, amelynek átlagos molekulatömege 700 és 5000 közötti.

A (C) észterek előállítása valamelyik, ismert eljárással történhet. A legegyszerűbb és a legjobb tulajdonságú észterek képződését eredményező eljárásban megfelelő alkoholt vagy fenolt szénhidrogénnel helyettesített borostyánkősavanhidriddel reagáltatnak. Az észterezés kivitelezése általában 100 °C feletti, előnyösen 150–300 °C hőmérsékleten történik. Az észterezés befejeződése után a melléktermékként képződött vizet desztillálással távolítják el.

A legtöbb esetben a karbonsav-észter-származékok észter-keverékek, amelyek fontos kémiai összetételét és egymáshoz viszonyított arányukat a termékben nehéz meghatározni. Következésképpen, az ilyen reakciók termékét a legjobban az előállítási eljárásokkal lehet jellemezni.

Az eljárás egy változata szerint a helyettesített borostyánkősav-anhidrid a megfelelő borostyánkősavat használjuk. A borostyánkősavak azonban könnyen dehidratálódnak 100 °C feletti hőmérsékleten, és így anhidridjükké alakulnak, amelyet azután a megfelelő alkohol reagenssel reagáltatva észterezünk. Ebből a szempontból a borostyánkősavak megfelelően helyettesítik anhidridjeiket az eljárásban.

A szukcinreagens és hidroxireagens egymáshoz viszonyított mennyisége nagymértékben függ a kívánt terméktől és a hidroxireagensben lévő hidroxilcsoportok számától. Például az olyan borostyánkősav-félesztér előállítása, amelyben csak az egyik savcsoportot észterezzük, úgy történik, hogy egy mól

monohidro-alkoholt reagáltatunk 1 mól helyettesített borostyánkősav reagenssel. A borostyánkősav-diészter előállításakor pedig 2 mól alkoholt reagáltatunk 1 mól savval. Más esetben 1 mól hexahidrox-alkoholt 6 mól borostyánkősavval reagáltatunk, és így olyan észtert kapunk, amelyben az alkohol minden egyes hidroxilcsoportja egy borostyánkősav egyik savcsoportjával reagál. Ennek megfelelően a polihidrox-alkohollal reagáltatandó borostyánkősav maximális arányát a hidroxireagensben lévő hidroxilcsoportok számából határozzuk meg. Előnyösek az evimoláris mennyiségben alkalmazott borostyánkősavreagens és hidroxireagens reagáltatásával előállított észterek.

Bizonyos esetekben előnyös az észterezést katalizátor, például kénsav, piridin, hidroklorid, sósav, benzolszulfonsav, paratoluol-szulfonsav, vagy más ismert észterező katalizátor jelenlétében végezni. A katalizátor mennyisége a reakcióelegyben lehet akár csak 0,01 tömeg%, előnyösen azonban 0,1–5 tömeg% közötti.

A (C) észtereket elő lehet állítani egy helyettesített borostyánkősav vagy -anhidrid és egy epoxid vagy egy epoxid-víz keverék reakciójával is. Az ilyen reakció hasonlít ahhoz, amely a sav vagy anhidrid és egy glikol között játszódik le. Például, az észter előállítható egy helyettesített borostyánkősav és 1 mól etilén-oxid reakciójával. Az észter úgy is előállítható, hogy a helyettesített borostyánkősavat 2 mól etilén-oxiddal reagáltatjuk. Az ilyen reakciókhoz használható egyéb epoxidok közül példaként megemlíthetjük a propilén-oxidot, a sztirol-oxidot, az 1,2-butilén-oxidot, a 2,3-butilén-oxidot, az epiklórhidridet, a ciklohexil-oxidot, az 1,2-oktilén-oxidot, az epoxidált szójababolajat, a 9,10-epoxi-sztearinsav-metilészterét, valamint a butadién-monoepoxidot. Általában az epoxidok olyan alkilén-oxidok, amelyekben az alkilén-csoport 2–8 szénatomot tartalmaz, vagy olyan epoxidált zsírsav-észterek, amelyekben a zsírsav-csoport legfeljebb 30 szénatomos, és az észtercsoport rövidszénláncú, legfeljebb 8 szénatomos alkoholtól származik.

A borostyánkősav vagy borostyánkősav-anhidrid helyett helyettesített borostyánkősav-halogenid is használható az észterek előállítására szolgáló fentebb említett eljárásokban. Ilyen savhalogenidek például a sav-dibromidok, a sav-dikloridok, a sav-monokloridok, vagy a sav-monobromidok. A helyettesített borostyánkősav-anhidrideket és borostyánkősavakat például úgy állítjuk elő, hogy maleinsav-anhidridet nagy molekulatömegű olefinnel vagy halogénezett fémhidrogénnel reagáltatjuk. Ez utóbbi előállítható például a fent ismertetett olefin polimer klórozásával. A reakciót úgy végezzük, hogy a reagenseket 100–250 °C közötti hőmérsékleten melegítjük. Az ilyen reakció terméke egy alkenil-borostyánkősav-anhidrid. Az alkenil-csoportot alkilcsoporttá hidrogénezhetjük. Az anhidridet vízzel vagy gőzzel reagáltatva, a megfelelő savvá hidrolizálhatjuk. A borostyánkősavakat vagy anhidrideket úgy is előállíthatjuk, hogy az itakonsavat vagy -anhidridet olefinnel vagy egy klórozott szénhidrogénnel reagáltatjuk 100–250 °C közötti hőmérsékleten. A borostyánkősav-halogenideket úgy állíthatjuk elő, hogy a savat vagy anhidridet halogénezőszerezrel, például

dául foszfor-tribromiddal, foszfor-pentakloriddal vagy tionil-kloriddal reagáltatjuk.

A (C) karbonsavészterek előállítási eljárásai jól ismertek, további részletezésük itt nem szükséges. Például a 3 522 179 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban (C) komponensként alkalmazható karbonsavészter készítmények előállítási eljárását ismertetik. A fentiekben ismertetett, 4 234 435 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban olyan karbonsavészterszármazék előállítási eljárást ismertetnek, amelyben az acilezőszer helyettesítő csoportja olyan polialkénékből származik, amelyek Mn értéke legalább 1300–5000, Mw/Mn értéke 1,5–4. Ez utóbbi szabadalmi leírásban olyan acilezőszer alkalmazását ismertetik, amelyek szerkezetükben minden ekvivalens tömegű helyettesítő csoportra számolva átlag legalább 1,3 szukcincsoportot tartalmaznak.

A következő példákban a (C) észterek előállítását mutatjuk be.

C-1. példa

Szénhidrogénnel helyettesített borostyánkősav-anhidridet állítunk elő úgy, hogy 1000 átlagos molekulatömegű poliizobutént 4,5 tömeg% klórtartalomig klórozunk, majd a klórozott poliizobutént 1,2 mólárányú maleinsavanhidriddel melegítjük 150–220 °C hőmérsékleten. 874 g (1 mól) borostyánkősavanhidrid és 104 g (1 mól) neopentil-glikol elegyet 240–250 °C hőmérsékleten és 3947 Pa nyomáson tartjuk 12 órán át. A maradék olyan észterelegy, amelyet a glikol egy vagy mindkét hidroxilcsoportjának észterezésével nyerünk.

C-2. példa

A (C-1) példában előállított szénhidrogénnel nagymértékben helyettesített borostyánkősavanhidrid dimetil-észterét állítjuk elő úgy, hogy 2185 g anhidridet, 480 g metanolt és 1000 ml toluolt tartalmazó elegyet melegítünk 50–65 °C hőmérsékleten, és eközben 3 órán át hidrogénkloridot buborékolatunk át rajta. Ezután a reakcióelegyet 60–65 °C hőmérsékleten melegítjük 2 órán át, feloldjuk benzolban, vízzel mossuk, szárítjuk, majd leszűrjük. Ezt követően a szűrletet 150 °C hőmérsékleten és 7894 Pa nyomáson tartjuk a víz eltávolítására. Az így kapott maradék a kívánt dimetilészter.

C-3. példa

A C-1. példa szerint előállított szénhidrogén-csoporttal szubsztituált borostyánkősav-anhidridet részlegesen észterezzük egy éter-alkohollal. 550 g (0,63 mól) anhidridet és 190 g (0,32 mól) kereskedelmi forgalomban kapható 600 molekulatömegű polietilén-glikolt 8 órán keresztül 240–250 °C-on melegítünk, atmoszferikus nyomáson, majd 12 órán keresztül a reakcióelegyet 40 mbar nyomáson tartjuk. Ezalatt a reakcióelegy savszáma 28-ra csökken. A maradék a kívánt észter.

C-4. példa

926 g poliizobuténnel helyettesített borostyánkősav-anhidridet, amelynek savszáma 121, 1023 g ásványolajat és 124 g (1 mól) anhidridhez számítva

2 mól) etilén-glikolt 50–170 °C közötti hőmérsékletre melegítjük, közben hidrogén-kloridot buborékoltatunk a reakcióelegyen át 1,5 órán keresztül. A reakcióelegyet ezután 250 °C-ra melegítjük, 40 mbar nyomáson, és a maradékot vizes nátrium-hidroxiddal, majd vízzel mossuk, végül szárítjuk és leszűrjük. A szűrlet a kívánt észter 50 tömeg% olajat tartalmazó oldata.

C-5. Példa

438 g C-1. példa szerint előállított poliizobuténnel helyettesített borostyánkősav-anhidridet és 333 g, kereskedelmi forgalomban kapható, 1000 molekulatömegű polibutilén-glikolt 10 órán keresztül 150–160 °C közötti hőmérsékleten tartunk. A maradék a kívánt észter.

C-6. példa

645 g, C-1. példa szerint előállított szénhidrogén-csoporttal helyettesített borostyánkősav-anhidridet és 44 g tetrametilén-glikolt 2 órán keresztül 100–130 °C-ra melegítünk. A reakcióelegyhez ezután 51 g ecetsav-anhidridet, mint észterező katalizátort adunk, a kapott elegyet visszafolyatós hűtővel melegítjük 130–160 °C hőmérsékleten, 2,5 órán keresztül. Ezután az illó komponenseket ledesztilláljuk 196–270 °C közötti hőmérsékleten, 40 mbar nyomáson, majd 10 órán keresztül 240 °C hőmérsékleten, 0,2 mbar nyomáson. A maradék a kívánt észter.

C-7. példa

456 g C-1. példa szerint előállított poliizobuténnel helyettesített borostyánkősav-anhidridet és 350 g (0,35 mól) polietilén-glikol-monofenil-étert, amelynek molekulatömege 1000, 150–155 °C-ra melegítünk 2 órán keresztül. A termék a kívánt észter.

C-8. példa

Diol-észter készítését a következő módon: 1 mól D-1. példa szerint előállított poliizobuténnel helyettesített borostyánkősav-anhidridet, 2 mól kereskedelmi forgalomban kapható oleil-alkoholt, 305 g xilolt és 5 g para-toluol-szulfonsavat (észterező katalizátor) 4 órán keresztül 150–163 °C-ra melegítünk, és közben 18 g vizet az elegyből ledesztillálunk. A maradékot vízzel mossuk, a szerves fázist szárítjuk, majd leszűrjük. A szűrletet 175 °C hőmérsékleten 26,7 mbar nyomáson ledesztilláljuk, a kapott maradék a kívánt észter.

C-9. példa

Éter-alkoholt készítünk úgy, hogy 9 mól etilén-oxidot 0,9 mól poliizobuténnel helyettesített fenollal reagáltatunk, ahol a poliizobutén-szubsztituens átlagos molekulatömege 1000. Ennek az éter-alkoholnak a szénhidrogén-szubsztituált borostyánkősav-észterét állíthatjuk elő, ha a két reagens ekvimoláris xilolos oldatát katalitikus mennyiségű para-toluol-szulfonsav jelenlétében 157 °C hőmérsékleten melegítjük.

C-10. példa

A D-1. példa szerinti eljárással szénhidrogén-csoporttal helyettesített borostyánkősav-anhidridet állí-

tunk elő, azzal az eltéréssel, hogy poliizobutén helyett egy 66 000 átlagos molekulatömegű, 90 tömeg% izobutént és 10 tömeg% piperilént tartalmazó kopolimert alkalmazunk. Az anhidrid savszáma 22. Ebből az anhidridből és ekvimoláris mennyiségű, kereskedelmi forgalomban kapható alkanolból, amely 12–14 szénatomos alkoholokból áll, toluolos oldatban észtert készítünk úgy, hogy az elegyet visszafolyatós hűtő alkalmazásával 7 órán keresztül melegítjük, miközben a vizet azeotróp desztillációval eltávolítjuk. A maradékot 150 °C hőmérsékleten 4 mbar nyomáson desztillálva az illékony komponenseket eltávolítjuk, majd ásványolajat adunk hozzá. Az észter 50 tömeg%-os olajos oldatát kapjuk.

C-11. példa

3225 tömegrész (5,0 ekvivalens) 2. példa szerint előállított poliizobuténnel helyettesített borostyánkősavból készített acilezőszer, 289 tömegrész (8,5 ekvivalens) pentaeritrit és 5204 tömegrész ásványolaj keverékét 224–235 °C közötti hőmérsékleten 5,5 órán keresztül melegítjük. A reakcióelegyet ezután 130 °C hőmérsékleten leszűrjük, és így a kívánt termék olajos oldatát kapjuk.

A fentiekben ismertetett, (C-1) acilezőszer és (C-2) hidroxil-csoport-tartalmú vegyületek, mint például valamilyen alkohol vagy egy (X) általános képletű fenol reagáltatásával előállított karbonsav-észter-származékok tovább reagáltathatók valamilyen (C-3) aminnal, elsősorban poliaminnal. A reakció kivitelezése a (A) komponens (A-1) acilezőszer és (A-2) amin reagáltatásával megvalósított, fentiekben ismertetett előállítási eljárásának megfelelően történik.

Bármely fenti (A-2)-nek nevezett amino-vegyület alkalmazható itt (C-3) aminként.

Az egyik eljárásban az észterrel reagáltatandó (C-3) amint olyan mennyiségben alkalmazzuk, hogy az alkoholos reakcióban részt vevő, kezdeti acilezőszer ekvivalens mennyiségére legalább 0,01 ekvivalens mennyiségű amint számítunk. Ha az alkohollal reagáltatandó acilezőszert olyan mennyiségben alkalmazzuk, hogy egy ekvivalens mennyiségű acilezőszerre legalább egy ekvivalens mennyiségű alkohol jusson, ez a kis mennyiségű amin elegendő a jelen lévő, kis mennyiségű, nem észterezett karboxicsoportok reagáltatására. A (D) komponensként alkalmazott, amin-modifikált karbonsavészterek egy ekvivalens mennyiségű acilezőszerre számolva, 1,0–2,0 ekvivalens, előnyösen 1,0–1,8 ekvivalens mennyiségű hidroxilcsoport és legfeljebb 0,3 ekvivalens, előnyösen 0,02–0,25 ekvivalens mennyiségű poliamin reagáltatásával állíthatók elő.

Egy másik eljárásban a (C-1) karbonsav acilezőszert egyidejűleg reagáltatjuk a (C-2) alkohollal és a (C-3) aminnal. Általában legalább 0,01 ekvivalens mennyiségű alkoholt és legalább 0,01 ekvivalens mennyiségű amint reagáltatunk, de a kombináció összes ekvivalens mennyisége az acilezőszer ekvivalens mennyiségére számolva legalább 0,5 legyen.

A (C) komponensként alkalmazható, amincsoporttal módosított karbonsav-észter-származékok jól is-

mertek, előállításuk például a fentiekben jelzett, 3957854 és 4234435 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett eljárással történhet.

A következő példákban olyan észterek előállítását ismertetjük, amelyekben az acilezőszerrel alkoholoikat és aminokat reagáltatunk.

C-12. példa

334 tömegrész (0,52 mólekivalens), (C-2) példában ismertetett eljárással előállított poliizobuténnel helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszert, 548 tömegrész ásványolaj, 30 tömegrész (0,88 mólekivalens) pentaeritrit és 8,6 tömegrész (0,0057 mólekivalens), Dow Chemical co. gyártmányú, Polyglycol 112-2 demulgeálószer tartalmazó elegyet melegítünk 150 °C hőmérsékleten, 2 órán át. Ezután a reakcióelegyet felmelegítjük 210 °C-ra, 5 óra alatt, és ezen a hőmérsékleten tartjuk 3,2 órán át. A reakcióelegyet lehűtjük 190 °C-ra, és 8,5 tömegrész (0,2 mólekivalens), molekulánként átlagban 3–10 nitrogénatomot tartalmazó, kereskedelmi etilén-poliamin-elegyet adunk hozzá. A reakcióelegyet 205 °C hőmérsékleten, nitrogén átfúvatással sztrippeljük 3 órán át, majd leszűrjük, és így a kívánt termék olajos oldatát kapjuk.

C-13. példa

14 tömegrész amino-propil-dietanol-amint hozzáadunk 867 tömegrész C-11. példa szerint készített termék olajos oldatához, 190–200 °C közötti hőmérsékleten. A reakcióelegyet 195 °C-on tartjuk 2,25 órán keresztül, majd 120 °C-ra hűtjük és leszűrjük. A szűrlet a kívánt termék olajos oldata.

C-14. példa

7,5 tömegrész piperazint hozzáadunk 867 tömegrész C-11. példa szerint készített termék olajos oldatához 190 °C hőmérsékleten. A reakcióelegyet 2 órán keresztül 190–205 °C között tartjuk, majd 130 °C-ra hűtjük, és leszűrjük. A szűrlet a kívánt termék olajos oldata.

C-15. példa

322 tömegrész (0,5 ekvivalens) C-2. példa szerint készített poliizobuténnel helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszer, 68 tömegrész (2,0 ekvivalens) pentaeritrit és 508 tömegrész ásványolaj keverékét 204–227 °C-ra melegítjük 5 órán keresztül. A reakcióelegyet ezután 162 °C-ra melegítjük, és hozzáadunk 5,3 tömegrész (0,13 ekvivalens) kereskedelmi forgalomban kapható, molekulánként átlagosan 3–10 nitrogénatomot tartalmazó etilén-poliamin elegyet. A reakcióelegyet 162–163 °C-ra melegítjük 1 órán keresztül, majd 130 °C-ra hűtjük és leszűrjük. A szűrlet a kívánt termék olajos oldata.

C-16. példa

A C-15. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy 5,3 tömegrész (0,13 ekvivalens) etilén-poliamin helyett 21 tömegrész (0,175 ekvivalens) tri(hidroxi-metil)-amino-metánt alkalmazunk.

C-17. példa

1480 tömegrész C-6. példa szerint előállított poliizobuténnel helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszer, 115 tömegrész (0,53 ekvivalens) kereskedelmi forgalomban kapható 12–18 szénatomos egyenes szénláncú primer alkohol keverék, 87 tömegrész (0,594 ekvivalens) kereskedelmi, 8–10 szénatomos egyenes szénláncú primer alkohol keverék, 1098 tömegrész ásványolaj és 400 tömegrész toluol keverékét 120 °C-ra melegítjük. 120 °C hőmérsékleten a reakcióelegyhez hozzáadunk 1,5 tömegrész kénsavat, és azt 3 órán keresztül 160 °C hőmérsékleten tartjuk. Ezután hozzáadunk 158 tömegrész (2,0 ekvivalens) n-butanolt és 1,5 tömegrész kénsavat. A reakcióelegyet ezután 15 órán keresztül 160 °C-on tartjuk, majd hozzáadunk 12,6 tömegrész (0,088 ekvivalens) amino-propil-morfolint. A reakcióelegyet további 6 órán keresztül 160 °C-on tartjuk, majd 150 °C-on vákuumban sztrippeljük és leszűrjük. A szűrlet a kívánt termék olajos oldata.

C-18. példa

1869 tömegrész poli-izobutenil-csoporttal helyettesített borostyánkősav-anhidrid (amelynek ekvivalens tömege 540, és amelyet úgy állítunk elő, hogy egy 1000 átlagos molekulatömegű és 4,3 tömeg% klórtartalmú klórozott poliizobutént reagáltatunk), ekvimoláris mennyiségű maleinsav-anhidrid és 67 tömegrész hígítóolaj keverékét 90 °C-ra melegítjük, és közben nitrogént buborékoltatunk át az elegyen. Az előmelegített olaj és acilezőszer keverékéhez ezután hozzáadunk 132 tömegrész polietilén-poliamin keverékét, amelynek átlagos összetétele megfelel a tetraetilén-pentaminnak, és amelynek nitrogéntartalma 36,9 tömeg%, ekvivalens tömege 38, és 33 tömegrész triol dezemulgeálószer. Az adagolást 0,5 óra alatt végezzük. A triol dezemulgeálószer átlagos molekulatömege 4800, és ezt úgy állítjuk elő, hogy propilén-oxidot glicerinnel reagáltatunk, majd a kapott terméket etilén-oxiddal reagáltatjuk, és így a kapott termékben a $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ csoportok a dezemulgeálószer átlagos molekula tömegének a 18 tömeg%-át teszik ki. A reakció exoterm, a hőmérséklet 120 °C-ra növekszik. A reakcióelegyet ezután 170 °C-ra melegítjük, és ezen a hőmérsékleten tartjuk 4,5 órán keresztül. Ezután további 666 tömegrész olajat adunk az elegyhez, és a terméket leszűrjük. A szűrlet a kívánt észtertartalmú készítmény olajos oldata.

C-19. példa

a) 1885 tömegrész (3,64 ekvivalens) C-18. példa szerint előállított acilezőszer, 248 tömegrész (7,28 ekvivalens) pentaeritrit és 64 tömegrész (0,03 ekvivalens) poli-oxi-alkilén-diol dezemulgeáló szer keverékét szobahőmérsékleten 200 °C-ra melegítjük 1 óra alatt, és közben a keveréken nitrogéngázt buborékoltatunk át. A polioxi-alkilén-diol dezemulgeálószer átlagos molekulatömege 3800 és az $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ egységekből álló hidrofób alakból áll, amelyen $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ egységekből álló hidrophil végződések helyezkednek el, ez

utóbbi a dezemulgeálószer tömegének 10 tömeg%-át teszi ki.

A reakcióelegyet ezután 200–210 °C hőmérsékleten tartjuk további 8 órán keresztül, miközben folytatjuk a nitrogén átbuborékoltatását.

b) Az a) lépésben előállított észtertartalmú készítményhez 0,3 óra alatt hozzáadunk 9 tömegrész (0,95 ekvivalens) 41,2 ekvivalens tömegű polietilén-poli-amin keveréket, miközben a reakcióelegy hőmérsékletét 200–210 °C között tartjuk, és nitrogént buborékoltatunk át rajta. A reakcióelegyet ezután további 2 órán keresztül 206–210 °C között tartjuk, és folytatjuk a nitrogén buborékoltatását. Ezután a reakcióelegyet 1800 tömegrész kis viszkozitású ásványolajjal hígítjuk, majd leszűrjük 110–130 °C közötti hőmérsékleten. A szűrlet a kívánt észtertartalmú készítmény 45 tömeg% olajat tartalmazó oldata.

C-20. példa

a) Észtertartalmú készítményt állítunk elő 3215 tömegrész (6,2 ekvivalens) poliizobutenil-csoporttal helyettesített borostyánkősav-anhidridből, amelyet a C-18. példa szerint állítunk elő, 422 tömegrész (12,4 ekvivalens) pentaeritritből, 55 tömegrész (0,029 ekvivalens) C-19. példa szerint előállított polioxi-alkilén-diolból és 55 tömegrész (0,034 ekvivalens) triol-dezemulgeálószerből, amelynek átlagos molekulatömege 4800, és amelyet úgy állítunk elő, hogy propilénoxidot glicerinnel reagáltatunk, majd a kapott terméket etilén-oxiddal reagáltatjuk, és így egy olyan terméket kapunk, amelyben a $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ csoportok a dezemulgeálószer átlagos molekulatömegének 18 tömeg%-át teszik ki. A reakciót 200–210 °C közötti hőmérsékleten végezzük, 6 órán keresztül, nitrogén átbuborékoltatás mellett. A kapott reakcióelegy egy észtertartalmú készítmény.

b) Az a) lépésben előállított készítményhez 62 tömegrész (1,63 ekvivalens) 41,2 ekvivalens tömegű polietilén-poli-amin keveréket adunk 0,6 óra alatt 200–210 °C közötti hőmérsékleten, nitrogén átbuborékoltatás mellett. A kapott keveréket további 2 órán keresztül 207–215 °C hőmérsékleten melegítjük, és folytatjuk a nitrogén átbuborékoltatását, majd 2950 tömegrész kis viszkozitású ásványolajjal hígítjuk. Az elegyet ezután leszűrjük, egy észter és amin tartalmú készítmény 45 tömeg%-os olajos oldatát kapjuk.

C-21. példa

a) 3204 tömegrész (6,18 ekvivalens) C-18. példa szerint előállított acilezőszer, 422 tömegrész (12,41 ekvivalens) pentaeritrit, 109 tömegrész (0,068 ekvivalens) C-20. példa a) lépésében előállított triol keverékét 1,5 órán keresztül 200 °C hőmérsékleten melegítjük, és közben nitrogént buborékoltatunk át a reakcióelegyen. A reakcióelegyet további 2,75 órán keresztül nitrogén buborékoltatás mellett 200–212 °C közötti hőmérsékleten tartjuk.

b) Az a) lépés szerint előállított észtertartalmú készítményhez hozzáadunk 67 tömegrész (1,61 ekvivalens), 41,2 ekvivalens tömegű polietilén-poli-amin

keveréket. A reakcióelegyet további 1 órán keresztül 210–215 °C közötti hőmérsékleten tartjuk, majd 3070 tömegrész kis viszkozitású ásványolajjal hígítjuk, és 120 °C-on leszűrjük. A szűrlet egy aminnal módosított karbonsav-észter 45 tömeg%-os olajos oldata.

C-22. példa

1000 tömegrész, 1000 szám szerinti átlagos molekulatömegű poliizobutént és 108 tömegrész (1,1 mól) maleinsavanhidridet tartalmazó elegyet felmelegítünk 190 °C-ra, és 100 tömegrész (1,43 mól) klórt vezetünk közvetlenül az elegy felszíne alá 4 óra alatt, és eközben a hőmérsékletet 185–190 °C-on tartjuk. Ezután az elegyet néhány órán keresztül nitrogénnel fúvatjuk át ugyanezen a hőmérsékleten. Az így kapott termék a kívánt, poliizobuténnel helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszer.

857 tömegrész ásványolajban oldva 1000 tömegrész, fentiek szerint előállított acilezőszert keverés mellett 150 °C-ra melegítünk, és keverés mellett 109 tömegrész (3,2 mólekvalens) pentaeritritet adunk hozzá. Az elegyet nitrogénnel átfúvatjuk, és 14 óra alatt 200 °C-ra melegítjük. Így a kívánt karbonsavészter intermediér vegyületének olajos oldatát kapjuk. Ehhez 19,25 tömegrész (0,46 mólekvalens), molekulánként átlag 3–10 nitrogénatomot tartalmazó, kereskedelmi etilén-poli-amin-elegyet adunk. A reakcióelegyet 205 °C hőmérsékleten, nitrogén átfúvatással, 3 órán át sztrippeljük. A szűrlet a kívánt, amin-modifikált, 0,35 tömeg% nitrogéntartalmú karbonsavészter 45 tömeg% olajat tartalmazó oldata.

C-23. példa

1000 tömegrész (0,495 mól), 2020 számszerinti átlagos molekulatömegű és 6049 tömegszerinti átlagos molekulatömegű poliizobutént és 115 tömegrész (1,17 mól) maleinsavanhidridet tartalmazó elegyet 184 °C-ra melegítünk 6 óra alatt, és eközben közvetlenül az elegy felszíne alá 85 tömegrész (1,2 mól) klórt vezetünk. Ezután 184–189 °C hőmérsékleten, 4 óra alatt további 59 tömegrész (0,83 mól) klórt vezetünk az elegybe. Ezt követően az elegyet 186–190 °C hőmérsékleten, 26 órán át nitrogénnel átfúvatjuk. Az így kapott termék a kívánt poliizobuténnel helyettesített borostyánkősav-anhidrid, amelynek savszáma 95,3.

191 tömegrész ásványolajban oldva 409 tömegrész (0,66 mólekvalens), helyettesített borostyánkősav-anhidridet felmelegítünk 150 °C-ra, és 10 perc alatt 42,5 tömegrész (1,19 mólekvalens) pentaeritritet adunk hozzá keverés mellett, 145–150 °C hőmérsékleten. Az elegyet nitrogénnel átfúvatjuk, és 14 óra alatt 205–210 °C-ra melegítjük. Így a kívánt poliészter intermediér vegyület olajos oldatát kapjuk.

9,88 tömegrész, 0,69 mólekvalens, helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszert és 1,24 mólekvalens pentaeritritet tartalmazó poliészter intermediér vegyülethez 4,74 tömegrész (0,138 mólekvalens) dietilén-triamint adagolunk 30 perc alatt, 160 °C hőmérsékleten, keverés mellett. Ezután 160 °C

hőmérsékleten folytatjuk a keverést még 30 percig, majd 289 tömegrész ásványolajat adunk az elegyhez. Az elegyet 135 °C hőmérsékleten melegítjük 16 órán át, majd szűrőanyaggal ugyanezen a hőmérsékleten leszűrjük. A szűrlet a kívánt amin-modifikált poliészter 35 tömeg%-os olajos oldata. A termék nitrogéntartalma 0,16 tömeg%, és maradó savszáma 2,0.

C-24. példa

988 tömegrész C-23. példa szerint előállított poliészter intermediert 5 tömegrész (0,138 ekvivalens) trietilén-tetraminnal reagáltatunk. A terméket 290 tömegrész ásványolajjal hígítjuk, és így a kívánt amin-modifikált poliészter 35 tömeg%-os oldatát kapjuk, amely 0,15 tömeg% nitrogént tartalmaz, és maradó savszáma 2,7.

C-25. példa

42,5 tömegrész (1,19 ekvivalens) pentaeritritet adunk 448 tömegrész (0,7 ekvivalens) C-23. példához hasonlóan előállított poliizobuténnel helyettesített borostyánkősavanhidridhez, amelynek összes savszáma 92, és amelyet 208 tömegrész ásványolajjal oldatba vittünk. A reakcióelegyet 205 °C-ra melegítjük 10 órán keresztül, majd 6 órán keresztül 205–210 °C között nitrogént buborékoltatunk át rajta. Az elegyet ezután 384 tömegrész ásványolajjal hígítjuk, majd 165 °C-ra hűtjük, és 155–160 °C közötti hőmérsékleten hozzáadunk 5,89 tömegrész (0,14 ekvivalens) kereskedelmi, molekulánként 3–7 nitrogénatomot tartalmazó etilén-poli-amin keveréket. Az elegyen 1 órán keresztül nitrogént buborékoltatunk át, majd 304 tömegrész olajjal hígítjuk. A keverést 130–135 °C közötti hőmérsékleten, 15 órán keresztül folytatjuk, majd a reakcióelegyet lehűtjük, és szűrőanyaggal leszűrjük. A szűrlet a kívánt amin-modifikált poliészter 35 tömeg%-os ásványolajos oldata. Nitrogéntartalma 0,147 tömeg%, maradó savszáma 2,07.

C-26. példa

417 tömegrész (0,7 ekvivalens) C-23. példa szerint készített poliizobuténnel helyettesített borostyánkősav-anhidrid 194 tömegrész ásványolajjal készített oldatát 153 °C-ra melegítjük, és hozzáadunk 42,8 tömegrész (1,26 ekvivalens) pentaeritritet. A reakcióelegyet 153–228 °C közötti hőmérsékleten melegítjük 6 órán keresztül, majd 170 °C-ra hűtjük, és 375 tömegrész ásványolajjal hígítjuk. Ezután tovább hűtjük 156–158 °C közé, és fél óra alatt hozzáadunk 5,9 tömegrész (0,14 ekvivalens) C-25. példa szerint készített etilén-poli-amin keveréket. Az elegyet 1 órán keresztül 158–160 °C közötti hőmérsékleten keverjük, majd további 295 tömegrész ásványolajjal hígítjuk. 135 °C hőmérsékleten, 16 órán keresztül nitrogént buborékoltatunk át rajta, majd 135 °C-on szűrőanyag segítségével leszűrjük. A szűrlet a kívánt amin-modifikált poliészter 35 tömeg%-os ásványolajos oldata. 0,16 tömeg% nitrogént tartalmaz, összes savszáma 2,0.

C-27. példa

A C-26. példában leírtak szerint járunk el, 421 tömegrész (0,7 ekvivalens) poliizobuténnel helyettesített, 93,2 összes savszámú borostyánkősav-anhidridből, 43 tömegrész (1,26 ekvivalens) pentaeritritből és 7,6 tömegrész (0,18 ekvivalens) kereskedelmi etilén-poli-amin keverékből kiindulva. Először 196 tömegrész, majd 372, illetve 296 tömegrész olajat adunk az elegyhez. A kapott termék, amely 35 tömeg%-os ásványolajos oldat, 0,2 tömeg% nitrogént tartalmaz, maradó savszáma 2,0.

Az így előállított karbonsav-észterekből és amin-modifikált észterekből a találmány szerinti kenőolaj-készítmény 0–10 tömeg%, előnyösen 0,1–5 tömeg%-ot tartalmaz.

(D) Semleges és bázikus alkáliföldfém-sók

A találmányunk szerinti kenőolaj készítmények tartalmazhatnak legalább egy, olyan semleges vagy bázikus alkáliföldfém-sót is, amelyet legalább egy savas szerves vegyületből állítunk elő. Ezeket a vegyületeket általában hamutartalmú detergenseknek nevezzük. Savas szerves vegyületként alkalmazhatunk valamilyen kéntartalmú savat, karbonsavat, foszfortartalmú savat vagy fenolt vagy ezek elegyét.

Előnyösen alkalmazható alkáliföldfémek a kalcium, magnézium, bárium és stroncium. Alkalmazhatunk olyan sókat, amelyek az említett alkáliföldfémek két vagy több ionját tartalmazzák.

A (D) komponensként alkalmazható sók semlegesek vagy bázikusak lehetnek. A semleges sók annyi alkáliföldfém-t tartalmaznak, amelyek éppen elegendők a sóanion savcsoportjának semlegesítésére, a bázikus sók pedig feleslegben lévő alkáliföldfém-kationt tartalmaznak. Általában a bázikus vagy túlbázikus sók előnyösek. A bázikus vagy túlbázikus sók fémaránya legfeljebb 40 lehet, és a fémarány általában 2–30 vagy 40.

A bázikus vagy túlbázikus sók előállítása általában úgy történik, hogy a sav ásványolajos oldatát sztöchiometrikus feleslegben lévő fém semlegesítő szerrel, mint például fém-oxiddal, hidroxiddal, karbonáttal, bikarbonáttal vagy szulfiddal 50 °C feletti hőmérsékleten melegítjük. A semlegesítő eljárásban a nagy mennyiségű fém társítás elősegítésére különböző promotorokat is alkalmazhatunk.

Promotorként alkalmazhatunk fenoljellegű vegyületeket, mint például fenolt vagy naftolt, alkil-fenolt, tio-fenolt, szulfonált alkil-fenolt vagy formaldehid és fenolos vegyületek különböző kondenzációs termékeit; alkoholokat, mint például metanolt, 2-propanolt, oktil-alkoholt és celloszolv-karbitolt, etilén-glikolt, sztearil-alkoholt, ciklohexil-alkoholt; aminokat, mint például anilint, fenilén-diamint, fenotiazint, fenil-beta-naftil-amint és dodecilamint. Különösen előnyösek azok az eljárások, amelyekben a savat feleslegben lévő bázikus alkáliföldfém-mel fenolos promotor és kis mennyiségű víz jelenlétében elegyítjük, és az elegyet megemelt hőmérsékleten, például 60–200 °C-on karbonáljuk.

Amint azt a fentiekben említettük, a (D) só előállításához savas szerves vegyületként kéntartalmú savat, karbonsavat, foszfortartalmú savat vagy fenolt vagy ezek elegyét alkalmazhatjuk. A kéntartalmú savak közül megemlíthetjük a szulfonsavakat, a tio-szulfonsavakat, a szulfinsavakat, a szulfénsavakat, valamint a kénsav, kénessav és tiokénsav parciális észtereit.

A szulfonsavakat, amelyek a (D) komponens előállításánál alkalmazhatók, ábrázolhatjuk például a (XI) és a (XII) általános képletekkel. Ezekben a képletekben R' jelentése alifás vagy alifás csoporttal helyettesített cikloalifás szénhidrogéncsoport, vagy acetilénés telítetlen kötéstől mentes 1–60 szénatomos szénhidrogéncsoport. Ha R' jelentése alifás csoport, az 1–15 szénatomot tartalmaz, ha alifás csoporttal helyettesített cikloalifás csoport, akkor az alifás szubsztituens legalább 12 szénatomot tartalmaz. R' jelentésére példaként megemlíthetjük az alkil-, alkenil- és alkoxi-alkil-csoportokat, valamint az alifás csoporttal helyettesített cikloalifás-csoportokat, ahol az alifás csoportok lehetnek alkil-, alkenil-, alkoxi-, alkoxi-alkil vagy karboxi-alkil-csoportok. A cikloalifás mag általában cikloalkánból vagy cikloalkénből származik, például ciklopentánból, ciklohexánból, ciklohexénből vagy ciklopenténből.

R' jelentésére előnyös képviselőként megemlíthetjük a cetil-ciklohexil-, a lauril-ciklohexil-, a cetil-oxi-etil-, az okta-decenil-csoportot, valamint a petróleumból származó csoportokat telített és telítetlen paraffinviaszokból és olyan polefin polimerekből származó csoportokat, amelyek olefin monomeregységeként 2–8 szénatomos mono-olefinek és diolefinek polimerjei. R' tartalmazhat egyéb szubsztituenseket is, például fenil-, cikloakil-, hidroxil-, merkaptó-, nitro-, amino-, nitrozo-, rövidszénláncú alkoxi-, rövidszénláncú alkil-merkaptó-, karboxi-, karbalkoxi-, oxo- vagy tiocsoportot vagy halogénatomot, vagy olyan kétértékű csoportokat, mint amilyen például az NH-, az –O- vagy az –S-csoport, amennyiben ezek nem befolyásolják a lényegileg szénhidrogén jellegét az R' szubsztituensnek.

A (X) általános képletben R jelentése szénhidrogén vagy helyettesített szénhidrogén csoport, amely nem tartalmaz acetilénés telítetlenséget, és 4–60 alifás szénatomból áll. Előnyösen R jelentése alifás szénhidrogén-csoport, például alkil- vagy alkenilcsoport. Tartalmazhat ezenkívül szubsztituenseket, vagy kétértékű megszakító csoportokat, amelyeket fentebb említettünk, feltéve, hogy ezzel megmarad lényegében szénhidrogén jellege. Általában R' vagy R szubsztituens jelentésében a nem-szén atomok az összes tömeg legfeljebb 10%-át teszik ki.

T jelentése gyűrűs mag, amely származhat aromás szénhidrogénből, például benzolból, naftalinból, antracénből vagy bifenilből, vagy heterociklusos vegyületből, így például piridinből, indolból vagy izoindolból. T előnyös jelentése aromás szénhidrogénmag, legelőnyösebb a benzol- vagy naftalinmag.

x index értéke legalább 1, általában 1 és 3 közötti szám. r és y értéke átlagosan molekulánként 1–2 közötti, előnyösen 1.

A szulfonsavak általában ásványolaj-szulfonsavak

vagy szintikusan előállított alkaril-szulfonsavak. Az ásványolaj-szulfonsavak közül a legelőnyösebbek azok, amelyek megfelelő ásványolaj-frakciók szulfonálásával, a savgyanta ezt követő eltávolításával és tisztítással készülnek. A szintetikus alkaril-szulfonsavakat általában benzol és polimerek, például tetrapropilén Friedel–Crafts reakciójával előállított alkilezett benzolokból készítik. A következőkben néhány példát mutatunk be olyan szulfonsavakra, amelyek az (D) sók előállításához használhatók. Ezek a példák illusztrálják ugyancsak az (D) komponensként használható szulfonsavak sói előállítását is. Másszóval, ez azt jelenti, hogy az egyes felsorolt szulfonsavakkal a belőlük előállítható megfelelő bázikus alkálifém sók előállítását is bemutatottnak tekintjük. (Ugyanez érvényes a felsorolt egyéb savakra.) A szulfonsavak példaként megemlíthetjük a következőket: mahagóniszulfonsav, „bright stock”, petrolátum szulfonsav, mono- és poliviasszal szubsztituált naftalinszulfonsav, cetil-klor-benzol-szulfonsav, cetil-fenol-szulfonsav, cetil-fenol-diszulfid-szulfonsav, cetoxi-kapril-benzolszulfonsav, dicitil-tiantrén-szulfonsav, dilauril-béta-naftol-szulfonsav, dikapril-nitronaftalin-szulfonsav, telített paraffinviasz-szulfonsav, telítetlen paraffin-viasz-szulfonsav, hidroxiszubsztituált paraffin-viasz-szulfonsav, tetraizobutylén-szulfonsav, tetraanilén-szulfonsav, klor-szubsztituált paraffin-viasz-szulfonsav, nitrozo-szubsztituált paraffin-viasz-szulfonsav, ásványolaj-naftén-szulfonsav, cetil-ciklopentil-szulfonsav, lauril-ciklohexil-szulfonsav, mono- és poliviasszal szubsztituált ciklohexil-szulfonsav, dodecylbenzol-szulfonsav, „dimer alkilat” szulfonsav.

Előnyösek az alkil-szubsztituált benzol-szulfonsavak, ahol az alkilcsoport legalább 8 szénatomot tartalmaz, például a dodecyl-benzol „fenék” szulfonsavak. Ez utóbbiakat benzolból lehet előállítani, propilén-tetramerrel vagy izobutén-trimerrel történő alkilezéssel, így vihető be 1, 2, 3 vagy több elágazó szénláncú 12 szénatomos szubsztituens a benzolgyűrűre. A dodecyl-benzol-fenéktermékeket, különösen a mono- és di-dodecyl-benzolok keverékét háztartási tisztítószerek előállításánál nyerjük melléktermékként. Hasonlóképpen, azok a termékek, amelyek a lineáris alkil-szulfonátok (LAS) gyártásánál keletkező alkilezési fenéktermékekből nyerhetők, szintén alkalmasak a találmányunk szerinti készítményhez szulfonátok előállítására.

A tisztítószér gyártásánál keletkező melléktermékekből történő szulfonát előállítás például kén-trioxidos reakcióval, szakember számára jól ismert. Ez megtalálható például a „szulfonát” címszó alatt a Kirk–Othmer „Encyclopedia of Chemical Technology”, Second Edition, Vol. 19, pp. 291 et seq. published by John Wiley & Sons, N. Y. (1969) irodalmi helyen.

Ugyancsak olyan bázikus szulfonát-sókat írnak le, amelyek a találmányunk szerinti kenőolaj készítmény (D) komponenseként használhatók, a következő amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban: 2 174 110, 2 202 781, 2 239 974, 2 319 121, 2 337 552, 3 488 284, 3 595 790 és 3 798 012.

A (D) alkáliföldfém sók előállítására használható karbonsavak közül megemlíthetjük az alifás, a cikloalifás és az

aromás egy- és többértékű karbonsavakat, amelyek nem tartalmaznak acetilénés telítetlenséget. Ilyenek például a nafténsavak, az alkil- vagy alkenil-szubsztituált ciklopentánsavak, az alkil- vagy alkenil-szubsztituált ciklohexánsavak, valamint az alkil- vagy alkenil-szubsztituált aromás karbonsavak. Az alifás savak általában 8–50, előnyösen 12 – 25 szénatomot tartalmaznak. Előnyösek a cikloalifás és alifás karbonsavak, ezek lehetnek telítettek vagy telítetlenek. Példaként megemlítjük a 2-etil-hexánsavat, a linolénsavat, a propilén-tetramerrel szubsztituált maleinsavat, a behénsavat, az izosztearinsavat, a pelargonsavat, a kaprinsavat, a palmitoleinsavat, a linoleinsavat, a laurinsavat, az oleinsavat, a ricinoleinsavat, az undecilsavat, a dioktil-ciklopentán-karbonsavat, a mirisztinsavat, a dilauril-dekahidro-naftalin-karbonsavat, a sztearil-oktahidro-indén-karbonsavat, a palmitinsavat, az alkil- vagy alkenil-borostyánkősavat, az ásványolaj vagy szénhidrogén viaszok oxidálásakor keletkező savakat, valamint a kereskedelmi forgalomban kapható két vagy több karbonsavból álló keverékeket, mint amilyen a tallolaj vagy a gyantasav.

A szerves savak ekvivalens tömegét úgy kapjuk meg, ha molekulatömegüket elosztjuk a savcsoportok (például szulfonsav vagy karboxilcsoport) számával.

A (D) komponens előállításához alkalmazható ötvegyértékű foszforsav vegyületeket a (XIII) általános képlettel ábrázolhatjuk, ahol R^3 és R^4 jelentése hidrogénatom vagy 4–25 szénatomos, adott esetben szubsztituált szénhidrogén-csoport, és R^3 és R^4 közül legalább az egyik szubsztituens jelentése szénhidrogén-csoport, X^1 , X^2 , X^3 és X^4 jelentése oxigénatom vagy kénatom, a és b értéke 0 vagy 1. A foszforsav lehet tehát egy szerves foszforsav, egy foszfon- vagy foszfinsav, vagy ezek analóg tiovegyülete.

A foszforsavat ábrázolhatjuk a (XIV) általános képlettel, ahol R^3 jelentése fenilcsoport, vagy előnyösen 1–18 szénatomos alkilcsoport, R^4 jelentése hidrogénatom vagy hasonló fenil- vagy alkilcsoport. Az ilyen foszforsavak keverékét előnyben részesítjük, mert azokat könnyű előállítani.

A (D) komponens fenolokból, azaz az aromás gyűrűhöz közvetlenül kapcsolódó hidroxilcsoportot tartalmazó vegyületekből is előállítható. A leírásunkban alkalmazott „fenol” kifejezés olyan vegyületekre vonatkozik, amelyekben az aromás gyűrűhöz egynél több hidroxilcsoport kapcsolódik. Ilyen vegyület például a katechin, rezorcin és hidrokinon. Ezek közé a vegyületek közé tartoznak az alkil-fenolok is, mint például az etil-fenolok és krezolok, valamint az alkenil-fenolok. Előnyösek a legalább egy, 3–100, elsősorban 6–50 szénatomos alkilcsoportot tartalmazó fenolok, mint például a heptil-fenol, oktil-fenol, dodecil-fenol, tetrapropénnel alkilezett fenol, oktadecil-fenol és a polibutenil-fenolok. Alkalmazhatók az egynél több alkil helyettesítő csoportot tartalmazó fenolok is, de a könnyebb beszerezhetőség és előállítás miatt előnyösek a monoalkil-fenolok.

Alkalmazhatók a fentiekben ismertetett fenolok legalább egy, rövid szénláncú aldehiddel vagy ketonnal alkotott kondenzációs termékei is. A „rövid

szénláncú” kifejezés a legfeljebb 7 szénatomot tartalmazó aldehidekre vagy ketonokra vonatkozik. Ilyen aldehidek például a formaldehid, acetaldehid vagy propion-aldehid, butiraldehidek, valeraldehidek és a benzaldehid. Alkalmazhatók ezenkívül az aldehid felszabadító reagensek, például a para formaldehid, a trioxán, a metilon, a Metil Formcel vagy a paraldehid is. Különösen előnyös a formaldehid és a formaldehidet felszabadító reagensek.

A savas szerves vegyület ekvivalens tömegét úgy kapjuk, hogy molekulatömegét a savcsoportok (azaz a szulfonsav- vagy karboxicsoporthoz) molekulában lévő számával osztjuk.

A találmányunk szerinti kenőolaj készítmények egy részében előnyösen a szerves savas vegyületek túlbázikus alkáliföldfémsóit alkalmazzuk. A sók fémaránya legalább 2 vagy ettől több, általában 2–40, előnyösen legfeljebb 20.

A találmányunk szerinti kenőolaj készítmény (D) komponensének mennyisége széles határok között változhat, és bármely kenőolaj készítményhez szükséges (D) komponens mennyiségét a szakember könnyen meghatározhatja. A (D) komponens kiegészítő vagy segéd detergensként szolgál. A találmányunk szerinti kenőolaj készítmény (D) komponensének mennyisége 0, 0,01 vagy 5 tömeg% vagy ettől több is lehet.

A következő példákban a (D) komponensként alkalmazható semleges vagy bázikus alkáliföldfémsók előállítását ismertetjük.

D-1. példa

906 tömegrész alkil-fenilszulfonsav olajos oldatot (átlagos molekulatömege 450) 564 tömegrész ásványolajat, 600 tömegrész toluolt, 98,7 tömegrész magnézium-oxidot és 120 tömegrész vizet tartalmazó elegyen 0,084 m³/óra sebességű szén-dioxidot vezetünk át 78–85 °C hőmérsékleten, 7 órán át. A reakcióelegyet az egész karbonálási folyamat alatt állandó sebességgel keverjük. A karbonálás után a reakcióelegyet 165 °C-on és 2630 Pa nyomáson sztrippeljük, majd leszűrjük. Szűrletként a kívánt, 3 fémarányú túlbázikus magnézium-szulfonát 34 tömeg% olajat tartalmazó oldatát kapjuk.

D-2. példa

Poliizobutenil-borostyánkősavanhidridet állítunk elő úgy, hogy klórozott poliizobutént (átlagos klórtartalma 4,3 tömeg%, átlagos szénatomtartalma 82) 200 °C hőmérsékleten maleinsavval reagáltatunk. Az így kapott poliizobutenil-borostyánkősavanhidrid elszappanosítási száma 90. 1246 tömegrész poliizobutenil-borostyánkősavanhidridet és 1000 tömegrész toluolt tartalmazó elegyhez 25 °C hőmérsékleten hozzáadunk 76,6 tömegrész bárium-oxidot. Az elegyet 115 °C-ra melegítjük, és 125 tömegrész vizet csepegtetünk hozzá 1 óra alatt. Az elegyet ezután visszafolyatás mellett melegítjük, amíg a bárium-oxid elreagált. Sztrippelés és szűrés után szűrletként a kívánt terméket kapjuk.

D-3. példa

Bázikus kalcium-szulfonátot állítunk elő, amelynek

fémaránya 15, kalcium-hidroxid semleges nátrium ásványolaj szulfonát, kalcium-klorid, metanol és egy alkil-fenol karbonálásával.

D-4. példa

323 tömegrész ásványolajat, 4,8 tömegrész vizet, 0,74 tömegrész kalcium-kloridot, 79 tömegrész meszet és 128 tömegrész metil-alkoholt tartalmazó elegyet felmelegítünk 50 °C-ra. Ehhez az elegyhez 1000 tömegrész, 500 átlagos molekulatömegű (gőzfázisú ozmometriás meghatározással) alkil-fenilszulfonsavat adunk. Ezután az elegyen 50 °C hőmérsékleten 2,43 kg/óra sebességű szén-dioxidot vezetünk át 2,5 órán keresztül. A karbonálás után az elegyhez további 102 tömegrész ásványolajat adunk, és az elegyet az illóanyagok eltávolítására 150–155 °C hőmérsékleten, 7077 Pa nyomáson sztrippeljük, majd a kapott maradékot leszűrjük. Szűrletként a kívánt, 3,7 tömeg% kalciumtartalmú és 1,7 fémarányú, túlbázikus kalcium-szulfonátot kapunk.

D-5. példa

490 tömegrész ásványolajat, 110 tömegrész vizet, 61 tömegrész heptil-fenolt, 340 tömegrész bárium-mahagoniszulfonátot és 227 tömegrész bárium-oxidot tartalmazó elegyet 0,5 óra alatt 100 °C-ra, majd 150 °C-ra melegítünk. Az elegyen addig buborékoltatunk át szén-dioxidot, amíg semlegessé válik. Az elegyet ezután leszűrjük, a szűrlet szulfáthamutartalma 25 tömeg%.

D-6. példa

Egy 50000 átlagos molekulatömegű poliizobutént 10 tömeg% foszfor-pentaszulfiddal 200 °C hőmérsékleten, 6 órán keresztül reagáltatunk. A kapott terméket gőzzel hidrolizáljuk 160 °C-ra, és így egy savas intermediert állítunk elő. A savas intermediert ezután bázikus sóvá alakítjuk úgy, hogy kétszeres térfogatú ásványolajjal 2 mól bárium-hidroxiddal és 0,7 mól fenollal összekeverjük, és a keveréket 150 °C-ra karbonáljuk. Folyékony terméket kapunk.

A találmányunk szerinti kenőolaj készítmények tartalmazhatnak, és előnyösen tartalmaznak is, egy vagy több sűrűlódás módosító szert a kenőolaj megfelelő sűrűlódási jellemzőinek biztosítására. Sűrűlódás módosító szerként különböző aminokat, elsősorban tercier aminokat alkalmazhatnak.

Ilyen tercier aminok például az N-zsíralkil-N,N-dietanol-aminok és az N-zsíralkil-N,N-dietoxi-etanol-aminok. A tercier aminok előállítása úgy történhet, hogy valamilyen zsíralkil-amin megfelelő mólszámú etilén-oxiddal reagáltatunk. A természetben előforduló anyagokból, mint például kókuszolajból és oleoaminból nyerhető tercier aminok beszerezhetők az Armour Chemical Companytól „Ethomeen” márkaneven. Jól alkalmazhatók az Ethomeen-C és az Ethomeen-O sorozathoz tartozó termékek.

A találmányunk szerinti kenőolaj készítményekben sűrűlódás módosító szerként kéntartalmú vegyületek, mint például kénezett, 12–14 szénatomos zsírok, az alkilszulfonátban 1–8 szénatomot tartalmazó alkil-szulfidok és poliszulfidok, valamint kénezett poliolefinok is alkalmazhatók.

dok és poliszulfidok, valamint kénezett poliolefinok is alkalmazhatók.

(E) Polihidroxi-alkoholok részleges zsírsavészterei

Bizonyos, találmányunk szerinti kenőolaj készítményekben előnyös sűrűlódás módosító szerként legalább polihidroxi-alkoholokból előállított, részleges zsírsavészter tartalmaznak. A kenőolaj kívánt sűrűlódás módosítására általában 0,01–1 vagy 2 tömeg% részleges zsírsavészter elegendő. A hidroxi-zsírsavészterek dihidroxi vagy polihidroxi-alkoholokból vagy ezek olajban oldható, oxi-alkilénezett származékaiból előállított vegyületek.

A leírásunkban alkalmazott „zsírsav” kifejezés olyan savakra vonatkozik, amelyeket természetes növény- vagy állatszírok vagy olajok hidrolízisével nyernek. Ezek a savak általában 8–22 szénatomosak. Ilyen savak például a kaprilsav, kaprinsav, palmitinsav, sztearinsav, oleinsav és linolsav. Általában a 10–12 szénatomos, némely alkalmazási területen a 16–18 szénatomos zsírsavak előnyösek. A részleges zsírsavészterek előállításához alkalmazható polihidroxi-alkoholok 2–8 vagy 10, még általánosabban 2–4 hidroxilcsoportot tartalmaznak. Ilyen polihidroxi-alkohol például az etilén-glikol, propilén-glikol, neopentilén-glikol, glicerín és pentaeritrit. Előnyösek az etilén-glikol és a glicerín. A részleges zsírsavészterek előállításához alkalmazhatók kevés szénatomos alkoxicsoportokat, mint például metoxi- és/vagy etoxicsoportokat tartalmazó polihidroxi-alkoholok is.

Megfelelően alkalmazható polihidroxi-alkoholokkal előállított, részleges zsírsavészterek például a glikol-monoészterek, glicerín-mono- és diészterek és pentaeritrit-di- és/vagy triészterek. Előnyösek a glicerín részleges zsírsavészterei, és gyakran alkalmazzák a glicerín-észtereket, monoésztereket vagy mono- és diészterek elegyét. A polihidroxi-alkoholok részleges zsírsavészterei jól ismert eljárásokkal, mint például a megfelelő sav poliollal való közvetlen észterezésével vagy zsírsav epoxidokkal való reagáltatásával állíthatók elő.

A részleges zsírsavészterek általában előnyösen olefinjellegű telítetlen kötést tartalmaznak, és ez a telítetlen kötés általában az észter savrészében található. Az olefinjellegű telítetlen kötést tartalmazó, természetes zsírsavakon kívül alkalmazható oleinsav, oktánsav és tetradekánsav is az észterek előállítására.

A találmányunk szerinti kenőolaj készítmények sűrűlódás módosító (E) komponense lehet olyan elegy is, amely különböző, egyéb komponenst, mint például nem reagált zsírsavat, teljesen észterezett polihidroxi-alkoholt és egyéb komponenseket is tartalmaz. A kereskedelemben kapható részleges zsírsavészterek gyakran olyan elegyek, amelyek egy vagy több, ilyen komponenst, valamint glicerín-mono és diésztert tartalmaznak.

Zsírokból és olajokból előállított zsírsavak monogliceridjeinek előállítási eljárását ismertetik a 2 875 221 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban. Ebben olyan folyamatos eljárást ismertetnek, amelyben glicerín és zsírok reagáltatásával nagy mennyiségű monoglicerid képződik. A kereskedelemben kaphatók olyan észterelegyek, amelyek legalább 30 tömeg%, általában 35–65 tömeg% monoész-

tert, 30–50 tömeg% diészttert és a többi részben általában 15 tömeg%-nál kevesebb triészttert, szabad zsírsavat és egyéb komponenseket tartalmaznak. Ilyen, kereskedelembe beszerezhető glicerín-zsírsavészterek például a következő márkanevű termékek: Emerest 2421 (Emery Industries Inc.), Cap City GMO, DUR-EM 114, DUR-EM GMO stb. (Durkee Industrial Foods, Inc.) és a különböző, MAZOL GMO márkanevű termékek (Mazer Chemicals, Inc.). Egyéb, polihidroxí-alkohollal előállított zsírsavésztert találhatunk a K.S. Markley, Ed., „Fatty Acids”, Second Edition, Parts I. and V., Interscience Publishers (1968) kiadványban. Számos, kereskedelembe beszerezhető polihidroxí-alkohollal előállított zsírsavésztert rendszernek kereskedelmi név és márkanev szerint az Mc Cutcheons' Emulsifiers and Detergents, North American and International Combined Editions (1981) kiadványban.

A következő példákban glicerín részleges zsírsavészterek előállítását ismertetjük.

E-1. példa

Glicerín-oleátot állítunk elő a következők szerint: 882 tömegrész, 80 tömeg% oleinsavat, 10 tömeg% linolsavat és a többi részben telített trigliceridet tartalmazó, nagy oleinsavtartalmú napraforgóolaj és 449 tömegrész glicerín reagáltatásával. A reakciót a glicerínben oldott kálium-hidroxid katalizátor jelenlétében játszadjuk le. A reagáltatást 155 °C hőmérsékleten, nitrogéngázzal való keverés mellett végeztük. Ezt követően a reakcióelegyet nitrogénatmoszférában melegítjük 13 órán át, 155 °C hőmérsékleten, majd 100 °C alá hűtjük, és a katalizátor semlegesítésére 9,05 tömegrész 85 tömeg%-os foszfor-savat adunk hozzá. A semlegesített reakcióelegyet 2 literes elválasztó tölcserbe töltjük, majd az alsó réteget eltávolítjuk és eldobjuk. A felső réteg az 56,9 tömeg% glicerín-monooleátot, 33,3 tömeg% glicerín-dioleátot (elsősorban 1,2-dioleátot) és 9,8 tömeg% trioleátot tartalmazó termék.

A találmányunk szerinti kenőolaj készítmények egyéb adalék anyagokat is tartalmazhatnak. Ezek a hagyományos adalékanyagok, mint például antioxidánsok, rendkívüli nagy nyomástűrő szerek, korróziógátló anyagok, folyáspont csökkentők, színstabilizáló szerek, habzástgátló szerek, vagy egyéb, a kenőolajok formálására szokásosan alkalmazott anyagok lehetnek.

(F) Fenol-szulfidok semleges és bázikus sói

Bizonyos, találmányunk szerinti kenőolaj készítmények tartalmazhatnak egy vagy több, semleges vagy bázikus alkil-fenol-szulfid-alkáliföldfémsót is detergensként és antioxidánsként. Az olajok 0–2 vagy 3 tömeg% ilyen fenol-szulfid-vegyületet tartalmazhatnak. Az olajok többnyire 0,01–2 tömeg% fenol-szulfid bázikus sót tartalmaznak. Az itt alkalmazott „bázikus” kifejezés a leírásunkban egyéb helyeken alkalmazott, ilyen kifejezésekhez hasonlóan az 1-nél nagyobb fémarányú sókra vonatkozik. A fenol-szulfidok semleges és bázikus sói a találmányunk szerinti kenőolaj készítmények anti-

oxidáns és detergens tulajdonságait javítják, és a Caterpillar vizsgálatokkal mért eredmények azt mutatják, hogy ezek alkalmazásával javul az olajok teljesíthetősége.

A szulfidsók előállításához alkalmazott alkil-fenolokat általában legalább 6 szénatomos szénhidrogén helyettesítő csoportokat tartalmazó fenolokból állítjuk elő; a helyettesítő csoportok legfeljebb 7000 alifás szénatomot tartalmazhatnak. A helyettesítő csoportok a fentiekben ismertetett szénhidrogéncsoportok is lehetnek.

Az előnyös helyettesítő csoportok olefinek, mint például etilén, propén, 1-butén, izobutén, 1-hexén, 1-oktén, 2-metil-1-heptén, 2-butén, 2-pentén, 3-pentén vagy 4-oktén polimerizálásával előállított szénhidrogéncsoportokból származnak. A szénhidrogén szubsztituenst a fenolgyűrűre úgy visszük be, hogy a szénhidrogént és a fenolt 50–200 °C közötti hőmérsékleten, megfelelő katalizátor, például alumínium-triklorid, bór-trifluorid vagy cink-klorid jelenlétében összekeverjük. A szubsztituenst egyéb ismert alkilező eljárással is bevihetjük.

Az „alkil-fenol-szulfid” kifejezés di-(alkil-fenol)-monoszulfidokra, diszulfidokra, poliszulfidokra és egyéb, olyan termékekre vonatkozik, amelyek alkil-fenol és kénmonoklorid, kén-diklorid vagy elemi kén reakciójával nyerhető. A fenol kénvegyülethez viszonyított mólaránya (1 : 0,5)–(1 : 1,5) vagy ettől nagyobb is lehet. Fenol-szulfidokat egyszerűen előállíthatunk például úgy, hogy 1 mól alkil-fenolt 60 °C hőmérsékleten 0,5–1 mól kén-dikloriddal reagáltatunk. A reakcióelegyet általában 2–5 órán át, 100 °C hőmérsékleten tartjuk, és az így kapott szulfidot szárítjuk és leszűrjük. Elemi kén alkalmazásakor 200 °C vagy némely esetben efeletti hőmérséklet kívánatos. Az is kívánatos, hogy a szárítást nitrogén- vagy egyéb semleges gázatmoszférában végezzük.

A fenol-szulfidok sóit előnyösen úgy állítjuk elő, hogy a fenol-szulfidokat egy fém-bázissal reagáltatjuk, előnyösen egy promotor, mint amilyet az (D) komponens előállításánál leírtunk, jelenlétében.

A hőmérséklet és a reakció egyéb körülményei azonosak a találmány szerinti készítmények előállításához használható (D) bázikus komponens előállításánál ismertetekkel. A bázikus sót keletkezése után előnyösen szén-dioxiddal kezeljük.

Kiegészítésképpen előnyös egy másik promotor, egy 1–100 szénatomos karbonsav, vagy annak alkálifém-, alkáliföldfém-, cink- vagy ólomsója alkalmazása. Ebből a szempontból különösen előnyösek a rövid-szénláncú alkil-monokarbonsavak, például a hangyasav, az ecetsav, a propionsav, a vajsav, az izovajsav. Ezekből a savakból vagy sókból általában a bázikus sók előállításához használt fém-bázis egy ekvivalensére 0,002–0,2 ekvivalenst használunk.

Ezen bázikus sókat úgy is előállíthatjuk, hogy az alkil-fenolt egyidejűleg reagáltatjuk kénnel és a fém bázissal. A reakciót ekkor legalább 150 °C hőmérsékleten, előnyösen 150–200 °C között végezzük. Általában előnyös, ha olyan oldószert alkalmazunk, amely ezen hőmérséklet-tartományban forr, például egy polietilén-

glikol, előnyösen dietilén-glikol-mono-(rövidszénláncú alkil)-éterét. Különösen előnyös a dietilén-glikol metil- és etil-étere, amelyet „metil-karbitol”, illetve „karbitol” márkaneven lehet kapni. Jól alkalmazható bázikus alkil-fenol-szulfidokat ismertetnek például a 3 372 116, 3 410 798 és 3 562 159 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban.

A következő példában ilyen bázikus só előállítását ismertetünk.

F-1. példa

Fenol-szulfidot állítunk elő úgy, hogy kén-dikloridot nátrium-acetát jelenlétében olyan poliizobutenil-fenollal reagáltatunk, amelyben a poliizobutenil helyettesítőcsoport átlagos molekulatömege 350. (A savmegkötőszert a termék elszíneződésének elkerülésére alkalmazzuk.)

1755 tömegrész, fentiek szerint előállított fenol-szulfidot, 500 tömegrész ásványolajat, 335 tömegrész kalcium-hidroxidot és 407 tömegrész metanolt tartalmazó elegyet felmelegítünk 43–50 °C-ra, és 7,5 órán keresztül szén-dioxidot vezetünk át rajta. Ezt követően melegítéssel eltávolítjuk az illóanyagokat, és további 422,5 tömegrész olajat adunk az elegyhez, és így 60 tömeg%-os, olajos oldatot kapunk. Az oldat 5,6 tömeg% kalciumot és 1,59 tömeg% ként tartalmaz.

F-2. példa

6072 tömegrész (22 ekvivalens) olyan tetrapropilén-fenolhoz, amelyet úgy állítunk elő, hogy fenolt és tetrapropilént 138 °C hőmérsékleten kénsavval kezelt agyag jelenlétében összekeverünk, 90–95 °C hőmérsékleten hozzáadunk 1134 tömegrész (22 ekvivalens) kén-dikloridot. Az adagolást 4 óra alatt fejezzük be, majd a reakcióelegyen 2 órán keresztül nitrogént buborékoltatunk át, majd azt 150 °C-ra melegítjük és leszűrjük. 861 tömegrész (3 ekvivalens) így előállított termékhez hozzáadunk 1068 tömegrész ásványolajat, 90 tömegrész vizet, majd 70 °C hőmérsékleten 122 tömegrész (3,3 ekvivalens) kalcium-hidroxidot. A reakcióelegyet 2 órán keresztül 110 °C-on tartjuk, majd 165 °C-ra melegítjük, és ezen a hőmérsékleten tartjuk száradásig. Ezután az elegyet 25 °C-ra hűtjük, és hozzáadunk 180 tömegrész metanolt. Az elegyet ekkor 50 °C-ra melegítjük, majd hozzáadunk 366 tömegrész (9,9 ekvivalens) kalcium-hidroxidot és 50 tömegrész (0,633 ekvivalens) kalcium-acetátot. Az elegyet 45 percig keverjük, majd 50–70 °C közötti hőmérsékleten, $5,66-14,15 \times 10^{-2}$ m³/óra széndioxiddal kezeljük 3 órán keresztül. Az elegyet ezután 165 °C-ra szárítjuk, és a maradékot leszűrjük. A szűrlet kalcium-tartalma 8,8 tömeg%, semlegesítési száma 39 (bázikus) és fémaránya 4,4.

F-3. példa

5880 tömegrész (12 ekvivalens) olyan poliizobutén-fenolhoz, amelyet úgy állítunk elő, hogy 54 °C hőmérsékleten bór-trifluorid jelenlétében ekvimoláris mennyiségű fenolt és egy 350 átlagos molekulatömegű poliizobutént összekeverünk, hozzáadunk 2186 tömegrész ásványolajat, majd 2,5 óra alatt 90–110 °C hőmér-

sékleten 612 tömegrész (12 ekvivalens) kén-dikloridot. A reakcióelegyet 150 °C-ra melegítjük, és nitrogént buborékoltatunk át rajta. 3449 tömegrész (5,25 ekvivalens; így előállított termék, 1200 tömegrész ásvány olaj és 130 tömegrész víz keverékéhez 70 °C hőmérsékleten hozzáadunk 147 tömegrész (5,25 ekvivalens kalcium-oxidot. A reakcióelegyet 2 órán keresztül 95–110 °C hőmérsékleten tartjuk, majd 160 °C-ra melegítjük, és 1 órán keresztül ezen a hőmérsékleten tartjuk, végül 60 °C-ra hűtjük, és hozzáadunk 920 tömegrész 1-propanolt, 307 tömegrész (10,95 ekvivalens) kalcium-oxidot és 46,3 tömegrész (0,78 ekvivalens) ecetsavat. A reakcióelegyet ezután 2,5 órán keresztül $5,66 \times 10^2$ m³/óra széndioxiddal kezeljük. Az elegyet 190 °C hőmérsékleten szárítjuk, a maradékot szűrjük. Így módon a kívánt terméket kapjuk.

F-4. példa

485 tömegrész (1 ekvivalens) olyan poliizobutén-fenol, ahol a szubsztituens átlagos molekulatömege 400, 32 tömegrész (1 ekvivalens) kén, 111 tömegrész (3 ekvivalens) kalcium-hidroxid, 16 tömegrész (0,2 ekvivalens) kalcium-acetát, 485 tömegrész dietilén-glikol-monometil-éter és 414 tömegrész ásványolaj keverékét nitrogénáramban 120–205 °C-on tartjuk 4 órán keresztül. 125 °C feletti hőmérsékleten hidrogén-szulfid fejlődés tapasztalható. A hidrogén-szulfidot ledesztilláljuk, és nátrium-hidroxid oldatban elnyeletjük. A hidrogén-szulfid abszorpció befejezésekor a melegítést megszüntetjük, a visszamaradó illékony anyagot 95 °C hőmérsékleten, 13,3 mbar nyomáson ledesztilláljuk. A maradékot leszűrjük. Így a kívánt termék 60 tömeg%-os ásványolajos oldatát kapjuk.

(G) Kénezett olefinek

A találmányunk szerinti olaj készítmények tartalmazhatnak egy vagy több olyan, (G) kéntartalmú készítményt, amelyek a kenőolaj elhasználódási, rendkívüli nagy nyomásállósági és antioxidáns tulajdonságait javítják. Az olajkészítmények 0,01–2 tömeg% kénezett olefint tartalmazhatnak. Olyan kéntartalmú anyagokat alkalmazunk, amelyeket olefinek kénezésével állítunk elő. A találmány szerinti olajkészítmények, ha tartalmaznak kénezett olefint, akkor ezek koncentrációja általában 0,01–2 tömeg%. Olefinként 3–30 szénatomos alifás, aril-alifás vagy aliciklikus olefin szénhidrogének alkalmazhatók.

Az olefin szénhidrogének legalább egy nem aromás, olefin kettős kötést, azaz két alifás szénatomot összekapcsoló kettős kötést tartalmaznak. Legtágabb értelemben az olefin szénhidrogént a (XV) általános képlettel jellemezhetjük, ahol R⁷, R⁸, R⁹ és R¹⁰ jelenthet hidrogénatomot, vagy egy szénhidrogén csoportot, előnyösen alkil- vagy alkenilcsoportot. R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ közül bármely két szubsztituens együttesen képezhet egy alkilén- vagy szubsztituált alkilén-csoportot, vagyis az olefin vegyület aliciklusos is lehet.

Előnyösek a mono-olefin és diolefin vegyületek, különösen a mono-olefinek, és még előnyösebbek a terminális mono-olefin vegyületek, vagyis azok, amelyekben R⁹ és R¹⁰ jelentése hidrogénatom, és R⁷ és R⁸

jelentése alkilcsoport, vagyis az olefin alifás. Különösen előnyösek a 3–20 szénatomos olefin vegyületek.

Olefin vegyületként különösen előnyösek a propilén, izobutén, valamint ezek dimerjei, trimerjei, tetramerjei és elegyeik. Különösen jól alkalmazhatók az izobutén és diizobutén, mert ezek könnyen beszerezhetők, és különösen nagy kéntartalmú készítmények állíthatók elő belőlük.

Kénező reagenseként alkalmazhatunk ként, kén-halogenidet, például kén-monokloridot vagy kén-dikloridot, hidrogén-szulfid és kén vagy kén-dioxid keverékét. Általában előnyös a kén-hidrogén-szulfid keverékek alkalmazása, és a továbbiakban legtöbbször ezt említjük, azonban magától értetődik, hogy szükség esetén ezeket egyéb kénezőszerekkel helyettesíteni lehet.

1 mól olefin vegyületre általában 0,3–3,0 g-atom, előnyösen 0,5–2,0 g-atom, még előnyösebben 1,2–1,8 g-atom kén és 0,1–1,5 mól, előnyösen 0,5–1,25 mól, még előnyösebben 0,4–0,8 mól hidrogén-szulfid használatos.

A kénezési reakciót általában 50–350 °C közötti hőmérsékleten, előnyösen 100–200 °C között, még előnyösebben 125–180 °C között végezzük. A reakciót előnyösen atmoszferikusnál nagyobb nyomáson végezzük, amely általában a reakcióelegy saját nyomása, vagyis az a nyomás, amely a reakció során a reakcióból eredően növekszik, de külső nyomás is alkalmazható. A reakció során képződő nyomás függ a rendszer elhelyezésétől és a műveleti körülményektől, a reakció hőmérsékletétől, a reagensek és a reakciótermékek gőznyomásától, és változhat a reakció során.

A reakcióelegyhez előnyös lehet kénező katalizátorokat is alkalmazni. Ezek az anyagok lehetnek savas, bázikus vagy semleges anyagok, előnyösen bázikusak, különösen előnyösen nitrogén-tartalmúak, például ammónia vagy aminok, leggyakrabban alkil-aminok. A katalizátor mennyisége általában az olefin vegyület 0,01–2,0 tömeg%-a. Az előnyös ammónia és amin katalizátorok alkalmazásánál a katalizátor mennyisége 1 mól olefinre 0,0005–0,5 mól, különösen előnyösen 0,001–0,1 mól.

A kénezés után a reakcióelegyből előnyös az alacsony forráspontú anyagok eltávolítása, amelyet általában a reakcióedény átszellőztetésével, vagy atmoszferikus nyomáson vagy vákuumban végzett desztillációval vagy sztrippeléssel, vagy inert gáz, például nitrogén átvezetésével végezzük, megfelelő hőmérsékleten és nyomáson.

A (G) komponens előállításánál egy további kívánt esetben elvégezhető lépés a kénezett termék kezelése az aktív kén redukálása érdekében. Ezt végezhetjük például egy alkálifém-szulfiddal. További kívánt esetben elvégezhető kezelés például az oldhatatlan melléktermékek eltávolítása, valamint a kénezett termék illatának, színének és elszíneződési tulajdonságainak javítása.

A 4 119 549 és 4 505 830 számú, amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban a találmányunk szerinti kenőolaj készítményekben alkalmazható kénezett olefineket ismertetnek. A fenti leírások példáiban néhány speciális kénezett készítményt mutatnak be.

A következő példákban ilyen készítmény előállítását ismertetjük.

G-1. példa

5 Kettősfalú, keverővel és belső hűtő spirállal ellátott, nagynyomású reaktorba 629 tömegrész (19,6 mól) ként helyezünk. A gáz halmazállapotú reagensek bevezetése előtt a hűtőspirálokban hűtött sós vizet cirkuláltatunk, hogy a reaktort lehűtsük. A reaktort lezárjuk, 8×10^2 Pa nyomásig evakuáljuk, és lehűtjük, majd 1100 tömegrész (9,6 mól) izobutént, 334 tömegrész (9,8 mól) hidrogén-szulfidot és 7 tömegrész n-butilamint vezetünk a reaktorba. Ezután a reaktort 171 °C-ra melegítjük 1,5 órán keresztül úgy, hogy gőzt vezetünk a külső köpenybe. 138 °C elérésekor a maximális nyomás $4,96 \times 10^3$ MPa. Mielőtt a maximális reakcióhőmérsékletet elérnénk, a nyomás csökkenni kezd, és folyamatosan csökken, ahogyan a gáz halmazállapotú reagensek reagálnak. 4,75 óra elteltével 171 °C hőmérsékleten a reagálatlan hidrogén-szulfidot és izobutént visszanyerő rendszerbe vezetjük. Miután a nyomás a reaktorban atmoszferikusra csökken, a kénezett terméket folyadékként kinyerjük.

G-2. példa

25 A G-1. példában leírtak szerint járunk el, azzal az elteréssel, hogy 773 tömegrész diizobutént 428,6 tömegrész kénnel és 143,6 tömegrész hidrogén-szulfiddal reagáltatunk 2,6 tömegrész n-butil-amin jelenlétében, a reakció által keltett nyomáson 150–155 °C közötti hőmérsékleten. Az illékony alkotórészeket eltávolítjuk, a kénezett terméket folyadékként nyerjük ki.

A találmányunk szerinti kenőolaj készítmények (G) komponenseként alkalmazható kéntartalmú készítmények legalább egy olyan cikloalifás csoportot tartalmaznak, amelyekben egy cikloalifás csoport legalább két, magban lévő szénatomja vagy különböző cikloalifás csoportok két, magban lévő szénatomja egy kétértékű kéncsoporton keresztül kapcsolódik egymáshoz.

30 Ilyen típusú kénvegyületeket ismertetnek például a Re 27 331 számú felújított szabadalmi leírásban. A kéncsoport legalább két kénatomot tartalmaz. Ilyen kénvegyületek a kénezett Diels–Alder adduktumok.

Általában, a kénezett Diels–Alder adduktumokat úgy állítjuk elő, hogy ként legalább egy Diels–Alder adduktummal reagáltatjuk 110 °C és az adduktum bomlási hőmérséklete közötti hőmérsékleten. A kén és az adduktum molaránya 0,5:1 és 10:1 közötti. A Diels–Alder adduktumokat ismert eljárással állítjuk elő úgy, hogy egy konjugált diént egy etilén vagy acetilén telítetlenséggel rendelkező vegyülettel (dienofil) reagáltatjuk. Az ilyen konjugált diének közül példaként megemlítjük az izoprént, a metil-izoprént, a kloroprént, és az 1,3-butadiént. Az alkalmas etilén telítetlenséggel rendelkező vegyületek közül példaként megemlítjük az alkil-akrilátokat, például a butil-akrilátot és a butil-metakrilátot. Mivel a különböző kénezett Diels–Alder adduktumokat a szakirodalom részletesen ismerteti, feleslegesnek véljük a jelen bejelentésünket azzal is hosszabbá tenni, hogy az ilyen kénezett termékek

előállítását tovább ismertetnénk. Az alábbiakban két ilyen készítmény előállítását mutatjuk be.

G-3. példa

a) 2 literes, keverővel, nitrogén bevezető csővel és szilárd szén-dioxiddal hűtött, visszafolyató hűtővel felszerelt lombikba 400 g toluolt és 66,7 g alumínium-kloridot tartalmazó elegyet töltünk. Az alumínium-klorid szuszpenzióhoz 0,25 óra alatt, 37–58 °C hőmérsékleten 640 g (5 mól) butil-akrilátot és 240,8 g toluolt tartalmazó elegyet töltünk. Ezután a szuszpenzióhoz 2,75 óra alatt 313 g (5,8 mól) butadiént adunk, miközben a hőmérsékletet külső hűtéssel 60–61 °C-ra tartjuk. A reakcióelegyet átfűvátjuk nitrogénnel 0,33 órán keresztül, 4 literes elválasztó tölcserbe töltjük, és 1100 g vízben oldott 150 g koncentrált sósav oldattal mossuk. Ezt követően a terméket 2×1000 ml vízzel mossuk. A mosott reakciótermékből desztillálással eltávolítjuk a nem reagált butil-akrilátot és toluolt. Az első desztillálás után kapott maradékot ezután 1250–1320 Pa nyomáson még egyszer ledesztilláljuk, a kívánt adduktumot 105–115 °C hőmérsékleten gyűjtjük össze.

b) 4550 g (25 mól) fentiekben ismertetett eljárással előállított butadién-butil-akrilát adduktumot és 1600 g (50 mól) kénvirágot 12 literes, keverővel, visszafolyató hűtővel és nitrogén bevezető csővel felszerelt lombikba töltünk. A reakcióelegyet 150–155 °C hőmérsékleten melegítjük 7 órán át, és eközben 0,013 m³/óra sebességű nitrogént vezetünk át az elegyen. Ezután az elegyet hagyjuk lehűlni szobahőmérsékletre, majd leszűrjük. Szűrletként a kéntartalmú terméket kapjuk.

G-4. példa

a) Izopren és akrilonitril adduktumot készítünk úgy, hogy 136 g izoprént 172 g metil-akrilátot és 0,9 g hidrokinnont (polimerizációs inhibitor) autoklávban összekeverünk, majd 16 órán keresztül 130–140 °C-on tartunk.

Az autoklávot kinyitjuk, és tartalmát dekantáljuk, így 240 g világossárga folyadékot kapunk. A folyadékot 90 °C hőmérsékleten, 13,3 mbar nyomáson sztrippeljük, és így maradékként a kívánt folyékony terméket kapjuk.

b) 255 g (1,65 mól) a) lépésben előállított izopren-metakrilát adduktumhoz 110–120 °C hőmérsékleten 45 perc alatt hozzáadunk 53 g (1,65 mól) kén virágot. A melegítést 130–160 °C közötti hőmérsékleten, 4,5 órán keresztül folytatjuk, majd a reakcióelegyet szobahőmérsékletűre hűtjük, és zsugorított üvegszűrőn leszűrjük. A szűrlet 301 g kívánt kéntartalmú termék.

c) A b) lépésben a kén és az adduktum tömegaránya 1 : 1. Ebben a példában ez a tömegarány 5 : 1. Ehhez 640 g (20 mól) kén virágot 0,3 órán keresztül 170 °C hőmérsékletre melegítünk egy 3 literes lombikban. Az olvadt kénhez ezután cseppenként hozzáadunk 600 g (4 mól) a) lépésben előállított izopren-metakrilát adduktumot, és közben a hőmérsékletet 174–198 °C között tartjuk. A reakcióelegyet ezután szobahőmérsékletűre hűtjük, és a fentiek szerint leszűrjük. A szűrlet a kívánt termék.

A fentiekben kívül alkalmazhatók egyéb, rendkívül nagy nyomástűrő adalékok, korrózió- és oxidációgátló szerek is, ilyen anyagok például a klórozott alifás

szénhidrogének, mint például a klórozott viasz; szerves szulfidok és poliszulfidok, mint például a benzil-diszulfid, bisz(klór-benzil)-diszulfid, dibutil-tetraszulfid, oleinsav kénezett metilésztere, foszfokénezett szénhidrogének, mint például foszfor-szulfidok turpentinrel vagy metil-oleáttal alkotott reakciótermékei; foszforészterek, elsősorban di- és triszénhidrogén-foszfitok, mint például dibutil-foszfit, diheptil-foszfit, diciklohexil-foszfit, pentil-fenil-foszfit, dipentil-fenil-foszfit, tridecil-foszfit, disztearil-foszfit, dimetil-naftil-foszfit, oleil-4-pentil-fenil-foszfit, poli- 500 molekulatömegű polipropilénnel helyettesített fenil-foszfit, diizobutillel helyettesített fenil-foszfit; fém-tiokarbamátok, mint például a cink-dioktilditiokarbamát és a bárium-heptil-fenil-ditiokarbamát.

A találmányunk szerinti kenőolajkészítményekben különösen hatásosan alkalmazhatók a folyáspont csökkentők. Amint a szakterületen ismert a folyáspont csökkentő adalékanyagok javítják az olajbázisú készítmények alacsony hőmérsékletű tulajdonságait. Lásd például a „Lubricant Additives” by C.V. Smalheer and R. Kennedy Smith Lezius-Hiles Co. publishers, Cleveland, Ohio, 1967-es kiadvány, 8. oldalát.

Jól alkalmazható folyáspontcsökkentő szerek a polimetakrilátok; poliakrilátok; poli(akril-amidok); halogénezett paraffin viaszok és aromás vegyületek kondenzált termékei; vinil-karboxilát polimerek; és dialkil-fumarátok, zsírsav-vinilészterek és alkil-vinil-észterek terpolimerjei. Találmányunk célkitűzésének megfelelő folyáspont csökkentő adalékanyagokat ismertetnek például a 2873 501, 2015 748, 2655 479, 1815 022, 2 191 498, 2666 746, 2721 877, 2 721 878 és a 3 250 715 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban.

Habzágátló szereket a stabil habképződés csökkentésére vagy megakadályozására alkalmazunk. Tipikus habzágátló szerek a szilikonok vagy a szerves polimerek. További habzágátló készítményeket ismertetnek a „Foam Control Agents” by Henry T. Kerner (Noyes Data Corporation, 1976) kiadvány 125–162. oldalán.

A találmányunk szerinti kenőolaj készítmények, elsősorban, ha ezekből multigrade minőségű olajokat állítunk elő, tartalmazhatnak egy vagy több viszkozitási módosító szert is. A viszkozitási módosító szerek általában olyan szénhidrogénbázisú polimerek, amelyek számszerinti átlagos molekulatömege 25 000–500 000, méginkább 50 000–200 000.

Viszkozitási módosító anyagként alkalmazhatunk például poliizobutént vagy olyan polimetakrilátot (PMA), amelyet különböző alkilcsoportokat tartalmazó metakrilát monomerelegekből állítanak elő. A legtöbb PMA viszkozitási módosító szer ugyanakkor folyáspont csökkentő is. Az alkilcsoportok 1 – 18 szénatomos, egyenes vagy elágazó láncú szénhidrogének lehetnek.

Ha az alkil-metakriláttal kis mennyiségű, nitrogéntartalmú monomert kopolimerizálunk, a termék diszpergációs tulajdonsága is javul. Ennek megfelelően az ilyen termékek több funkciójú szerek, azaz viszkozitási módosítók, folyáspont csökkentők és diszpergáció javítók. Az ilyen termékeket a szakterületen diszpergáló típusú viszkozitási módosító szereknek vagy egyszerűen diszpergáció-viszkozitási módosító szereknek nevezik. Ilyen

nitrogéntartalmú monomerek a vinil-piridin, N-vinil-pirolidin és N,N'-dimetil-amino-etil-metakrilát. Viszkózitás módosító szerként jól alkalmazhatók az egy vagy több alkil-akrilát polimerizálásával vagy kopolimerizálásával előállított poliakrilátok.

Alkalmazhatunk olyan etilén-propilén (rövidítve OCP) kopolimereket is, amelyeket etilén és propilén általában oldószerben, ismert katalizátorok, mint például Ziegler-Natta iniciátor jelenlétében való polimerizálásával állítanak elő. A polimerben lévő etilén propilénhez viszonyított mennyisége befolyásolja a termék olajban való oldhatóságát, olajsűrítő képességét, alacsony hőmérsékletű viszkózitását, folyáspont csökkentő képességét és motor teljesítő képességét. Az etiléntartalom általában 45–60 tömeg%, tipikusan 50–55 tömeg%. Néhány, kereskedelmi OCP etilén, propilén és kis mennyiségű nem konjugált dién, mint például 1,4-hexadién terpolimerje. A műanyagiparban ezeket a terpolimereket EPDM jelöléssel (etilén-propilén-dién monomer) rövidítik. A kenőolajokban alkalmazott OCP viszkózitás módosító szerek felhasználása 1970 óta jelentősen növekszik, és jelenleg is elsősorban ezeket alkalmazzák.

Motorolajok viszkózitás módosító adalékanyagaként sztirol és maleinsavanhidrid szabad gyök iniciátor jelenlétében megvalósított kopolimerizálásával, majd az így kapott kopolimer ezt követő, 4–18 szénatomos észterezéssel előállított észterek is alkalmazhatók. A sztirolészterek általában több funkciójú, elsősorban viszkózitás módosító adalékanyagok. Ha az észterezést a reakció befejezése előtt abbahagyjuk, és így valamenyny, nem reagált anhidrid- vagy karbonsavcsoport marad a termékben, a sztirolészterek a viszkózitás módosító hatásuk mellett folyáspont csökkentők és diszpergáció javítók is. Ezek a savcsoportok valamilyen primer aminnal való reakcióval imidekké alakíthatók át.

A motorolajokban alkalmazható viszkózitás módosító adalékanyagok másik csoportját a hidrogénezett, sztirol és konjugált dién kopolimerizálásával előállított termékek alkotják. Sztirolvegyületként alkalmazhatók a sztirol, alfa-metil-sztirol, orto-metil-sztirol, meta-metil-sztirol, para-metil-sztirol és para-tercier butil-sztirol. A konjugált diének előnyösen 6 szénatomosak. Ilyen konjugált dién a piperilén, 2,3-dimetil-1,3-butadién, kloroprén, izoprén és 1,3-butadién, különösen előnyös az izoprén és a butadién. Ezek elegyei is alkalmazhatók.

A kopolimerek sztiroltartalma 20–70 tömeg%, előnyösen 40–60 tömeg%. A kopolimerek konjugált, alifás diéntartalma 30–80 tömeg%, előnyösen 40–60 tömeg%.

Ezeket a kopolimereket ismert eljárásokkal állíthatjuk elő. Az ilyen kopolimereket általában anionos kopolimerizálással készítik, például úgy, hogy polimerizációs katalizátorként szerves fémvegyületet, például szekunder butil-lítiumot használnak. De más polimerizációs eljárás, például emulziós polimerizáció is alkalmazható.

Ezeket a kopolimereket oldatban hidrogénezik, így olefines kettős kötések legnagyobb részét megszüntetik. Ilyen hidrogénezési eljárások jól ismertek a szakirodalomból, és ezért itt ezeket nem részletezzük. Lényegük, hogy a kopolimereket atmoszferikusnál na-

gyobb nyomáson, fém-katalizátor, például koloid nikkel csontszénre vitt palládium jelenlétében hidrogénezik.

Általában előnyös, ha ezek a kopolimerek az oxidációs stabilitás érdekében legfeljebb 5 tömeg%, előnyösen legfeljebb 0,5 tömeg% olefines telítetlenséget tartalmaznak, az átlagos molekulában a szén-szén kovalens kötésekhez viszonyítva. Ezeket a telítetlenségeket többféle ismert módon, például infravörös vagy NMR spektroszkópiás eljárással lehet meghatározni. A legelőnyösebb, ha az említett analitikai eljárásokkal nem lehet telítetlenséget kimutatni ezekben a polimerekben.

A kopolimerek számszerinti átlagos molekulatömege általában 30 000–500 000, előnyösen 50 000–200 000. Tömeg szerinti átlagos molekulatömegük 50 000–500 000, előnyösen 50 000–300 000.

A találmányunk szerinti kenőolaj készítményekben viszkózitás módosító szerként alkalmazható, fentiekben ismertetett hidrogénezett kopolimereket ismertetnek a 3 551 336, 3 598 738, 3 554 911, 3 607 749 és 3 687 849 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban.

A 3 554 911 számú szabadalmi leírásban például véletlenszerűen polimerizálódott, hidrogénezett butadién-sztirol kopolimer előállítását és hidrogénezését ismertetik. A találmányunk szerinti kenőolaj készítményekben viszkózitás módosító adalékanyagként alkalmazható, hidrogénezett sztirol-butadién kopolimerek a kereskedelembe beszerezhetők. Ilyen termék például a BASF gyártmányú, „Glisoviscial” márkanévű anyag. Glisoviscial 5260 márkanéven olyan, speciális, hidrogénezett sztirol-butadién kopolimer kapható, amelynek molekulatömege 120 000. Viszkózitás módosító adalékanyagként alkalmazható, hidrogénezett sztirol-izoprén kopolimerek beszerezhetők például a Shell Chemical Companytól „Shellvis” márkanéven. A Shell Chemical Company Shellvis 40 készítménye olyan, kettős tömb sztirol-izoprén kopolimer, amelynek számszerinti átlagos molekulatömege 155 000, sztiroltartalma 19 mol%, izopréntartalma 81 mol%. A Shell Chemical Company Shellvis 50 készítménye olyan, kettős tömb sztirol-izoprén kopolimer, amelynek számszerinti átlagos molekulatömege 100 000, sztiroltartalma 28 mol%, izopréntartalma 72 mol%.

A találmányunk szerinti kenőolaj készítményben alkalmazott polimer viszkózitás módosító adalékanyagok mennyisége széles határok között változhat, azonban a szokásosnál kevesebb mennyiségű, ilyen adalékanyagot kell alkalmazni, ha figyelembe vesszük, hogy a (A) karbonsavszármazék komponens [és bizonyos (D) karbonsav észter-származékok] diszpergáció javító tulajdonságuk mellett viszkózitás módosító hatásúak is. A találmányunk szerinti kenőolaj készítményekben viszkózitás módosító szerként alkalmazott adalékanyagok mennyisége a kész kenőolaj készítmény tömegére számítva legfeljebb 10 tömeg%. A polimer viszkózitás javító adalékanyagok mennyisége a kész kenőolaj készítmény tömegére számolva 0,2–8 tömeg%, előnyösen 0,5–6 tömeg%.

A találmányunk szerinti kenőolaj készítményeket úgy állítjuk elő, hogy a különböző komponenseket az adott esetben alkalmazott, egyéb adalékanyagokkal együtt az olajban feloldjuk vagy szuszpendáljuk. A találmányunk szerinti készítményhez használt kémiai komponenseket gyakran valamilyen inert, normál állapotban folyékony, szerves oldószerben, mint például ásványolajban, benzinben, benzolban, toluolban vagy xilolban oldjuk, és így adalékanyag koncentrátumot állítunk elő. Ezek a koncentrátumok általában 10–80 tömeg%, egy vagy több (A)–(G) komponenst és adott esetben egy vagy több egyéb adalékanyagot tartalmaznak. Az adalékanyagok koncentrációja 15, 20, 30 vagy 50 tömeg% vagy ettől nagyobb is lehet.

A koncentrátumok tartalmazhatnak például 1050 tömeg% (A) karbonsavszármazékot, 0,001–15 tömeg% (B) ditiófoszforsav-fémsót. A koncentrátumok tartalmazhatnak még 1–30 tömeg% (C) karbonsavésztert és/vagy 1–20 tömeg%, egy vagy több (D) semleges vagy bázikus alkáliföldfémsót és/vagy 0,001–10 tömeg%, egy vagy több (E) polihidroxialkoholal előállított részleges zsírsavésztert is.

A következő példákban néhány, találmányunk szerinti koncentrátumot mutatunk be.

A példákban a százalékok a kenőolaj készítmény előállításához használt adott adalék általában olajjal hígított oldatának mennyiségét jelzik. Például a (I) kenőolaj készítmény 4,5 térfogat% A–20. példa szerint előállított terméket tartalmaz, amely az adott (A) karbonsavszármazék olajos oldata és 55 tömeg% hígító olajat tartalmaz.

Tömegrész

I. koncentrátum

A–20. példa szerinti termék	45
B–2. példa szerinti termék	12
ásványolaj	43

II. koncentrátum.

A–20. példa szerinti termék	60
B–2. példa szerinti termék	10
C–22. példa szerinti termék	5
ásványolaj	25

III. koncentrátum

A–21. példa szerinti termék	40
B–1. példa szerinti termék	5
C–23. példa szerinti termék	5
D–1. példa szerinti termék	5
ásványolaj	45

A találmányunk szerinti tipikus kenőolaj készítményeket a következő példákban mutatjuk be.

1. táblázat
Kenőolaj-készítmények

Komponens/példa (térf. %)	I	II	III	IV	V	VI
Bázis olaj	(a)	(b)	(a)	(b)	(c)	(c)
Minőség	10W-30	5W-30	10W-30	10W-40	10W-30	30
V. I. Típus*	(1)	(1)	(1)	(m)	(1)	–
A–20. példa szerinti termék	4,5	4,5	5,0	6,5	6,5	6,5
B–1. példa szerinti termék	1,25	1,25	0,75	0,75	0,75	0,75
B–18. példa szerinti termék (10% olaj)	–	–	0,06	0,06	0,06	0,06
Bázikus magnézium-alkilbenzolszulfonát (32% olaj, MR: 14,7)	1,50	1,40	–	–	–	–
C–22. példa szerinti termék	0,20	0,30	0,20	0,20	0,20	0,20
D–1. példa szerinti termék	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Bázikus kalcium-alkilbenzolszulfonát (48% olaj, MR: 12)	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Bázikus kalcium-fenol-szulfid (38 % olaj, MR: 2,3)	0,6	0,6	–	0,6	–	–
Glicerín mono- és dioléát keverék**	–	0,2	–	–	0,2	–
G–3. példa szerinti termék	–	–	–	–	–	0,40
Szilikon habatlanító szer	100 ppm	100 ppm	100 ppm	100 ppm	100 ppm	100 ppm

(a) közel-keleti

(b) északi-tengeri

(c) közép-európai, hidrogénezett

(d) közép-európai, oldószerrel finomított

(l) Sztírol-izoprén kettős tömb kopolimer, szám szerinti átlagos molekulatömege 155 000.

(m) Poliizoprén, csillag polimer

* A polimer VI adalék mennyisége mindegyik kenőolaj készítményben annyi, hogy a kész kenőolaj készítmény megfeleljen a jelzett multigrade minőségének.

** Emerest 2421.

II. táblázat

Komponensek/példa (térf.%)	VII	VIII	IX***	X***	XI***
Bázis olaj	65% 150N** 35% 600N**	(c)**	(c)	(c)	(c)
Minőség	15W-40	30	15W-40	15W-40	15W-40
V. I.típus*	(1)	–	(1)	(1)	(1)
A–20. példa szerinti termék	4,47	4,47	5,0	4,6	5,2
B–2. példa szerinti termék	1,20	1,20	1,5	1,54	1,5
C–22.példa szerinti termék	1,39	1,39	–	1,41	–
Bázikus magnézium-alkil-benzol-szulfonát (32% olaj, MR: 15)	0,44	0,44	0,6	0,56	0,4
Bázikus kalcium-alkil-benzol-szulfonát (52% olaj, MR : 12)	0,97	0,97	1,2	1,24	–
Bázikus magnézium-alkil-benzol-szulfonát (34% olaj, MR : 3)	–	–	–	–	20,75
Bázikus kalcium kénnel kapcsolt fenol (38% olaj, MR: 2,3)	–	–	–	–	1,8
Alkil-fenol és kén-diklorid reakcióterméke (42% olaj)	2,34	2,34	2,5	2,48	–
Nonil-fenoxi-poli(etilén-oxi)-etanol	–	–	–	0,1	–
C ₉ mono- és dialkilezett difenil-amin (16% olaj)	–	–	–	–	0,1
Folyáspontcsökkentő	0,2	0,2	0,2	0,2	–
Szilikon habzásgátló	100 ppm	100 ppm	100 ppm	110 ppm	100 ppm

(1) Sztírol-izoprén kettős tömb kopolimer, számszerinti átlagos molekulatömege 155 000.

* A polimer VI adalék mennyisége mindegyik kenőolaj készítményben annyi, hogy a kész kenőolaj készítmény megfeleljen a jelzett multigrade minőségnek

** Magas kéntartalom

*** A példákban a % tömeg%-ot jelent.

XII. példa

A–1. példa szerinti termék	6,2	35
B–1. példa szerinti termék	1,5	
100-as semleges paraffin olaj	a maradék	

XIII. példa

A–32. példa szerinti termék	6,8	
B–2. példa szerinti termék	1,6	40
100-as semleges paraffin olaj	a maradék	

XIV. példa

A–32. példa szerinti termék	4,5	
B–1. példa szerinti termék	1,4	
C–22. példa szerinti termék	1,4	45
100-as semleges paraffin olaj	a maradék	

XV. példa

A–29. példa szerinti termék	4,8	
B–1. példa szerinti termék	0,75	
C–22. példa szerinti termék	1,20	50
D–1. példa szerinti termék	0,45	
D–3. példa szerinti termék	0,30	
100-as semleges paraffin olaj	a maradék	

XVI. példa

A–21. példa szerinti termék	4,7	55
B–4. példa szerinti termék	1,2	
C–20. példa szerinti termék	1,2	
D–1. példa szerinti termék	0,5	
D–3. példa szerinti termék	0,2	
100-as semleges paraffin olaj	a maradék	60

A találmányunk szerinti kenőolaj készítmények használat közben a technika állásából eddig ismert ilyen készítményeknél kevésbé bomlanak, ezért elhasználódásuk, valamint a motor különböző részeihez tapadó és a motorok működését lerontó nemkívánatos lerakódások, mint például olajiszap, szén- és gyantaszerű anyagok képződése csökken.

A találmányunk szerinti kenőolaj készítmények személyautók forgattyúházában alkalmazva a technika állásából eddig ismert ilyen készítményeknél kevesebb motorhajtó anyag felhasználást tesz lehetővé. Előállíthatunk olyan találmány szerinti kenőolaj készítményeket, amelyek megfelelnek az SG olajokkal szemben támasztott összes vizsgálati követelménynek.

A találmányunk szerinti kenőolaj készítmények dízelmotorokban is alkalmazhatók, és az ennek megfelelően előállított készítmények tulajdonságai megfelelnek az új CE besorolású dízelolajok követelményeinek.

A találmány szerinti kenőolaj készítmények minőségi jellemzőit úgy vizsgáltuk, hogy a kenőolaj készítményeket különböző olyan motorolaj teszteknek vetettük alá, amelyek a motorolajok teljesítőképességének vizsgálatára szolgálnak. Amint már említettük, annak érdekében, hogy egy kenőolaj kielégítse az API Service Classification SG követelményeit, a kenőolajnak bizonyos motorolaj vizsgálatok követelményeit ki kell elégítenie.

Az ASTM (American Standard Test Method) Se-

quence III jelű motorolaj tesztet az utóbbi időben hozták létre az SG (Standard Gauge) motorolajok magas hőmérsékleti felhasználódásának, olajsűrűségének és üledékképződéssel szembeni ellenállóképességének meghatározására. A Sequence IIID tesztet felváltó IIIE teszt finomabb meghatározást tesz lehetővé magas hőmérsékletű vezérműtengely, a szelephimba kopás csökkentése és az olajsűrűség ellenőrzés szempontjából. A IIIE tesztet egy 3,8 l űrtartalmú, V6 elrendezésű Buick motoron végeztük, amely olmozott, 67,8 féklőerő értékű üzemanyagot használ és 64 óra maximális teszt időtartam alatt 3000 l/p fordulatszámmal jár 1030 N szeleprugó terhelést alkalmazva. A motor magas üzemi hőmérsékletére való tekintettel 100%-os glikol hűtőfolyadékot használunk. A kilépő hűtőfolyadék hőmérsékletét 118 °C hőmérsékleten, míg az olaj hőmérsékletét 2,2 kp/cm² nyomás mellett 149 °C-on tartjuk. A levegő/üzemanyag keverék aránya 16,5; a kifúvási arány 2718 l/p. A kiinduló olajmennyiség 4138 g.

A teszt akkor fejeződik be, amikor az olajszint a 8 órás intervallumonkénti bármelyik ellenőrzésnél 8000 g-mal kevesebbre csökken. Amennyiben a teszt 64 óránál hamarabb befejeződik az olajszint lecsökkenése miatt, akkor ez az olajszint csökkenés többnyire annak a következménye, hogy az erősen eloxidálódott olaj a motoron keresztülhaladva elakad és nem tud visszaáramolni az olajteknőbe a vizsgált 49 °C-os olajhőmérsékletnél. A viszkozitást a 8 órás olajmintánál ellenőrzik és ettől az értéktől veszik fel a százalékos viszkozitásnövekedés görbéket az eltelt üzemórák függvényében. Az API (American Petroleum Institute) SG osztályozásánál 64 óra alatt 40 °C-on legfeljebb 375%-os viszkozitás növekedés megengedett. Az előírás az olajiszap arányára minimum 9,2; a dugattyúlerakódás minimum 8,9; a lerakódás a dugattyúgyűrűk közöttében pedig minimum 3,5; mely értékek a CRC teljesítmény minősítési rendszer alapján lettek megállapítva. A jelenlegi Sequence IIIE teszt részleteit az 1987. november 30-i keltezésű, és 1988. január 11-én módosított „Sequence IIID Surveillance Panel Report on Sequence III Test to the ASTM Oil Classification Panel” című jelentés tartalmazza.

A VII számú kenőolaj mintán lefolytatott Sequence IIIE teszt eredményét az alábbi III. sz. táblázatban foglaltuk össze.

III. táblázat
ASTM Sequence III-E Teszt
teszteredmények

Minta VII	VII
%-os viszkozitás növekedés	135
olajiszap a motorban	9,5
dugattyú lerakódás	9,3
dugattyúgyűrű lerakódás	6,8
szelepszár kopás ^a (maximum/átlag)	3/2

(a = 0,00254 mm-ben)

A ford Sequence VE teszt leírását az 1987. október 13-i „Report of the ASTM Sludge and Wear Task Force and the Sequence VD Surveillance Panel-proposed PV2 Test” című jelentés tartalmazza.

Ez a teszt egy 2,3 literes 4 hengeres, felülszelepel motor alkalmaz, mely többpontos, elektronikus üzemanyagbefecskendező rendszerrel van ellátva, kompresszióaránya 9,5 : 1. A teszt lefolyása ugyanúgy zajlik, mint a Sequence VD teszté, vagyis három különböző fokozatból álló négyórás ciklusból áll. Az olaj hőmérsékletek az I., II. és III. fokozatban 68,3 °C, 98,9 °C és 46,1 °C. A vizsgált olajmennyiség 3005 g, a szelepfedélén pedig a magas motorhőmérséklet mérésére alkalmas hely van kialakítva. A három fokozat sebessége és terhelése a VD teszthez képest változatlan. A kifúvási arány az I. fokozatban 3058 l/p-ről 3398 l/p-re nőtt meg, a teszt időtartama 12 nap. Ennél a tesztnél a szelepeket 48 óránként kicserélik.

A teszt végén újból ellenőrzik a motorban lerakódott iszap, a szelepfedél iszap, a dugattyúlerakódás, átlagos lerakódás és a szelepszár kopás értékét. A VII., VIII. és IX. mintákon elvégzett Ford Sequence VE teszt eredményeit az alábbi IV. táblázatban foglaltuk össze. Az SG osztályba soroláshoz szükséges minőségi mutatók a következők:

motoriszap: min. 9,0;
vezérműfedél iszap min. 7,0;
átlagos lerakódás min. 5,0;
dugattyúlerakódás min. 6,5 és
szelepszár kopás max./átl. 15/5.

IV. táblázat
Ford Sequence VE teszt
teszteredmények

Minta	VII	VIII	IX
Motoriszap	9,4	9,4	9,2
Vez.fedéliszap	9,2	9,2	8,5
Átlagos lerakódás	5,0	5,8	5,3
Dugattyúlerakódás	6,9	6,7	6,9
Szelepszárkopás ^a	1,6/1,3	0,9/0,74	1,3/0,9

a = 0,00254 mm-ben

A CRC L-38 típusjelű tesztet a Coordinating Research Council fejlesztette ki. Ezt a vizsgálati módszert magas üzemi hőmérsékletű forgattyúház kenőolajok alábbi paramétereinek meghatározására fejlesztették ki: anti-oxidáció, korróziós hajlam, iszap és lerakódás képződési hajlam és viszkozitás stabilitás. Az alkalmazott CLR jelű motor rögzített, egyhengeres, folyadék-hűtésű szikragyújtású motor, amely beállított és rögzített sebességen és üzemanyagárammal működik. A motor egynegyed forgattyúház kapacitású. Az eljárás előírja, hogy a motort 3150 l/perc fordulatszámon 5 féklőerő terheléssel 143 °C olajfővezeték hőmérsékleten és 93 °C hűtőfolyadék hőmérsékleten 40 órán át járassák. A tesztet 10 percenként megszakítják olajminta vételezés és feltöltés céljából. A vételezett olaj-

mintákon viszkozitás értéket mérnek és ezeket a számokat a teszt eredményének részeként megjelenítik.

Egy kifejezetten a teszt céljára gyártott réz-ólom csapágyat lemérnek a teszt kezdete előtt valamint a teszt befejezése után abból a célból, hogy meghatározzák a korrózió következtében létrejött súlycsökkenést. A teszt befejezése után a motort megvizsgálják az olajiszap valamint a lerakódások szempontjából, melyek között a dugattyú palástján képződött lerakódásoknak van a legfontosabb szerepe. Az API SG Service Classification teszt elsődleges megfelelőségi kritériuma a 40 mg értéken maximált csapágysúly csökkenés, valamint a 9,0 értéken meghúzott dugattyúpalást lerakódás határérték. A 10 órás időintervallumban előálló viszkozitás változás értéke 12,5–12,6 között lehet. Ha a L-38 típusjelű tesztet a korábban ismertetett VII jelű kenőolajjal végezték el, a mért csapágysúly csökkenés értéke 21,1 mg, a dugattyúpalást lerakódás értéke 9,5 és a 10 órás viszkozitásváltozás értéke 12,7 volt.

Az Oldsmobile Sequence IID tesztet a motorolajok kormozó és korróziós jellemzőinek meghatározására fejlesztették ki. Maga a teszt és az elvégzéséhez szükséges feltételek az ASTM Special Technical Publication 315H (Part 1) leírásban találhatók meg. A teszt az Egyesült Államokban jellemzőnek mondható rövidtávú téli utazásokat hivatott szimulálni. A Sequence IID egy Oldsmobile 6,7 l űrtartalmú V 8 hengerelrendezésű motort használ, amelyet kis fordulatszámon (1500 1/p) kis terhelésen (25 féklőerő) 28 órán keresztül járatnak 41 °C belépő hőmérsékletű és 43 °C kilépő hőmérsékletű hűtőközzel. Ezt követően a teszt során a motort két órán keresztül 1500 l/perc fordulatszámon járatják 47 °C belépőhőmérsékletű és 49 °C kilépő hőmérsékletű hűtőközzel. Ezt követő porlasztó és gyújtógyertya csere után a motor a teszt utolsó két órájában nagy fordulatszámon (3600 l/perc), erőteljesebb leterheléssel (100 féklőerő) valamint 88 °C belépő hőmérsékletű és 93 °C kilépő hőmérsékletű hűtőközzel üzemel. A teszt befejezése után, azaz 32 óra elteltével a motort a CRC vizsgálati technológia alkalmazásával megvizsgálják a koromlerakódás szempontjából. Rögzítik a beszorult szelephimbák számát is, ami a képződött korom mennyiségére ad támpontot. A IID teszt megfelelő minősítésének elnyerésére a legkevesebb átlagos koromlerakódási határérték 8,5. Ha a VII számmal jelölt kenőolajat használjuk fel a Sequence IID teszt során, az átlagos CRC korom határérték 8,7 lehet.

Az ASTM Special Technical Publication 509A, Part I előírásban részletesen ismertetett Caterpillar 1G2 teszt nehéz indítási üzemszempontok között alkalmazott dízelmotorok vizsgálatára szolgál. A Caterpillar 1G2 tesztet a Caterpillar motorokban keletkező dugattyúgyűrű megszorulás, dugattyúgyűrű és hengerkopás és dugattyú lerakódás mértékét befolyásoló kenőolaj hatás meghatározására használják. A teszt speciális feltöltés, egyhengeres dízel tesztmotort használ, amelyet 480 órán keresztül üzemeltetnek 1800 l/p rögzített fordulatszámon és ugyancsak rögzített hőfogyasztással. A magas hőmérsékletű szelepen átömlő hőáram értéke 95,65 kW. A motor 42 féklőerő terheléssel üzemel. A

hengerfejből kilépő hűtővíz hőmérséklete 88 °C körüli és a csapágyakhoz jutó kenőolaj hőmérsékletét 124 °C körüli értéken tartják, míg a motorból, kilépő kipufogógázok hőmérséklete megközelíti az 594 °C értéket. A tesztelt olajat a motor kenőolajaként alkalmazzák, és a motor üzemanyagául szolgáló dízelolaj az előírásoknak megfelelően előállított dízel üzemanyag, amely 0,37–0,43 tömeg% természetes ként tartalmaz.

A teszt befejezése után a dízelmotort megvizsgálják annak megállapítására, hogy a motorban a teszt ideje alatt beszorult-e valamelyik gyűrű, valamint meghatározzák a hengerek, dugattyúk, dugattyúgyűrűk kopásának mértékét, valamint a dugattyúlerakódás mértékét és jellegét. Ezen belül a lerakódások vastagságán és elhelyezkedésén alapuló felső üregkitöltést (top groove filling, TGF) és a súlyozott teljes hibát (weighted total demerit, WTD) a dízelmotor kenőolajok alkalmazott tesztjében elsődleges jelentőségű kritériumnak tekintik. Az 1G2 teszt határértékei a felső üregkitöltési tényezőre 80 tömeg%-ot és a súlyozott teljes hibára 300 értéket határoznak meg.

A Caterpillar 1G2 teszt eredményei a találmány szerint VII jelű kenőolaj felhasználásával az alábbi V. táblázatban tekinthetők meg.

V. táblázat
Caterpillar 1G2 teszt
teszteredmények

Kenőolaj	Óra	Felső üreg- kitöltés	Súlyozott teljes hiba
VII	480	79	275

A találmány szerinti kenőolaj vegyületek dízel kenőolaj felhasználás szempontjából lényeges előnyeit méginkább a IX–XI jelű kenőolaj mintákon lehet nyomon követni, amelyeket a Mack Truck Technical Services Standard Test Procedure No. 5 Gt 57 szabvány „Mack T-7 Diesel Engine Oil Viscosity Evaluation” elnevezésű, 1984 augusztus 31-i keltezésű tesztje során használtak fel. Ezt a tesztet a gyakorlati üzemelési körülmények részletesebb megvizsgálására fejlesztették ki. Ebben a tesztben egy Mack EN6 285 típusú motort járatnak kis fordulatszámmal, nagy nyomatékkal, stacionárius körülmények között. Az alkalmazott motor közvetlen üzemanyag befecskendezésű, hathengeres négyütemű soros turbófeltöltésű léghűtéses szikragyújtású motor külön olajlehúzó gyűrűkkel. A maximált teljesítmény 2300 l/perc fordulatszám mellett 283 féklőerő.

A teszt tartalmaz egy kezdeti befékezési szakaszt (csak motorfelújítás után), kenőolajjal való feltöltést, valamint 150 órán keresztül tartó állandó körülmények közötti motorüzemet 1200 l/p fordulaton valamint 1463 Nm nyomatékon. A teszt során nem végeznek olajcserét vagy olajutántöltést, azonban 8 alkalommal 113 g tömegű olajmintát vételeznek periodikusan az olajteknőből az olajleeresztő nyíláson keresztül analízis céljára. A nyolc olajminta kivételezése előtt az olajleeresztő nyíláson 453 g tömegű olajat engednek le

az olaj kifolyási útjának megtisztítása céljából. Ezt a tisztítás miatt kifolyt olajmennyiséget azonban a mintavételezés után visszaöntik a motorba. A nyolc kivett minta pótlására azonban nem töltenek újabb olajat a motorba.

A motorolaj kinematikus viszkozitását 99 °C hőmérsékleten mérik a teszt 100. és 150. órájában és a mért értékből határozzák meg a viszkozitás növekedési tényező értékét. A viszkozitás növekedési tényező a 100 óra után mért viszkozitás és a 150 óra után mért viszkozitás közötti különbség 50-nel osztott értéke. Kíváncsi, hogy ez az érték 0,04 alatti érték legyen, amely jól tükrözi a teszt során a minimális viszkozitás növekedést.

A 99 °C hőmérsékleten mért kinematikus viszkozitás két eltérő módon határozható meg. Az olajat mindkét eljárásban 200 nyílásméretű szűrőn szűrjük át, mielőtt a Cannon típusú folyadék viszkoziméterbe töltik. Az ASTM D-445 jelzésű mérési eljárás során a viszkoziméter a 200 másodperccel egyenlő vagy azt meghaladó átfolyási idővel dolgozik, a Mack T-7 jelzésű specifikáció alapján a Cannon 300 típusú viszkoziméter

bármely viszkozitásmeghatározására alkalmazható. Az utóbbi eljárásnál mérhető átfolyási idők jellemző értéke 50–100 másodperc a teljesértékűen kezelt 15W-40 jelzésű dízel kenőolajok esetében.

A Mack T-7 jelzésű teszt eredményeit, amelyben a találmány szerinti kenőolajok három eltérő mintáját vizsgálták, az alábbi VI. táblázat foglalja össze.

VI. táblázat
Mack T-7 teszt eredményei

Kenőolaj minta	Viszkozitás növekedési tényező*
IX	0,028
X	0,028
XI	0,036
$3,6 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{h}$ (100–150),	

A találmányunk szerinti további kenőolaj készítmények összetételét és a készítményekkel kapott viszkozitási eredményeket a következő VII. táblázatban foglaljuk össze. A táblázatban bemutatjuk a viszkozitás változását az összetétel függvényében.

VII. táblázat

Példaszám	Változat	Olaj	Komponens (tömeg%)		
			(A) karbonsavszármazék diszpergálószer ⁽¹⁾	(C) fémsó ⁽³⁾	kinematikai viszkozitás ($\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) 100 °C
Referencia	csak olaj	100	0	0	4,1
1	minimális adalék	99,49	0,50	0,01	4,6
2	maximális adalék	88	10	2	13,9
3	optimális adalék	95,9	3	1,1	5,8
4	COOH : N arány = 0,70	95,9	3	1,1	6,0
5	COOH : N arány 0,95	95,9	3	1,1	5,5
6	Mn 1300	95,9	3	1,1	5,6
7	Mn 5000	95,9	3	1,1	7,6
8	Mw/Mn 1,5	95,9	3	1,1	5,7
9	Mw/Mn 4,5	95,9	3	1,1	6,4
10	szukcincsoport arány 1,3	95,9	3	1,1	5,4
11	szukcincsoport arány 4,0	95,9	3	1,1	7,9
12	10% i-propil/90% i-oktil	95,9	3	1,1	5,6
13	80% i-propil/20% i-oktil	95,9	3	1,1	5,8
14	n-propil i-oktil helyett	95,9	3	1,1	5,6
15	amil i-oktil helyett	95,9	3	1,1	5,7
16	tridecil i-oktil helyett	95,9	3	1,1	5,9
17	Ca Zn helyett	95,9	3	1,1	5,6
18	Mg Zn helyett	95,9	3	1,1	5,8

Példaszám	Változat	Olaj	Komponens (tömeg%)		
			(A) karbonsavszármazék diszpergálószer ⁽¹⁾	(C) fémsó ⁽³⁾	kinematikai viszkozitás ($\times 10^{-6}$ m ² /s) 100 °C
19	Mn Zn helyett	95,9	3	1,1	5,6
20	Al Zn helyett	95,9	3	1,1	5,9
21	Sn Zn helyett	95,9	3	1,1	5,6
22	Co Zn helyett	95,9	3	1,1	5,8
23	Pb Zn helyett	95,9	3	1,1	5,8
24	Ni Zn helyett	95,9	3	1,1	5,7
25	Fe Zn helyett	95,9	3	1,1	5,9
26	Mo Zn helyett	95,9	3	1,1	6,0
27	Gu Zn helyett	95,9	3	1,1	5,7

- (1) diszpergálószerként az 1–3. és 12–27. példában olyan karbonsav-származékot használtunk, ahol: Mn=1900; Mw/Mn= 3,2–3,5; COOH: N=0,83; szukcincsoport arány = 1,8; a 4–11. példában a diszpergálószer a táblázatban feltüntetett jellemzőkkel rendelkezik.
- (2) Az 1–11. példában a fémsó 60 mól% izopropil-alkohol és 40 mól% izooktil-alkohol elegyéből előállított cink-dialkilditio-foszfát; a 12–27. példában a fémsó a táblázatban megjelölt módon változik.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Belső égésű motorokhoz alkalmazható kenőolaj készítmény, amely kenésre alkalmas olajon kívül a következő komponenseket tartalmazza:

(A) egy helyettesített borostyánkősavból képzett szubsztitens csoportokból és szukcincsoportokból álló acilezőszer és egy amin reakcióterméke,

(B) egy dialkil-ditio-foszforsav fémsó, *azzal jellemezve*, hogy

az (A) komponensből 0,5–10 tömeg%-ot, a (B) komponensből 0,01–2,0 tömeg%-ot tartalmaz, az (A) komponens 1 ekvivalens acilezőszer és 0,7–0,95 ekvivalens amin reagáltatásával állítjuk elő, az acilezőszer 1 ekvivalens tömegű helyettesítő csoportra átlagosan 1,3–4 borostyánkősavból képzett csoportot tartalmaz, helyettesítő csoportjai átlagos molekulatömege 1300–5000, és Mw/Mn értéke 1,5–4,5, a (B) komponens olyan savból készült só, amelyet egy 10–90 mól% izopropil-alkoholt és egy 3–13 szénatomos primer alifás alkoholt tartalmazó alkohol elegyből állítunk elő, a fém pedig kalcium, magnézium, cink, alumínium, ón, kobalt, nikkel, vas, ólom, molibdén vagy réz.

2. Az 1. igénypont szerinti olaj készítmény, *azzal jellemezve*, hogy legalább 2 tömeg% (A) karbonsavszármazékot tartalmaz.

3. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy legalább 2,5 tömeg% (A) karbonsavszármazékot tartalmaz.

4. Az 1. igénypont szerinti olaj készítmény, *azzal jellemezve*, hogy az (A) komponensben az Mn értéke legalább 1500.

5. Az 1. igénypont szerinti olaj készítmény, *azzal jellemezve*, hogy az (A) komponensben az Mw/Mn értéke legalább 2,0.

6. Az 1. igénypont szerinti olaj készítmény, *azzal jellemezve*, hogy az (A) komponens helyettesítő cso-

portjai 2–6 szénatomos α -olefinek homopolimerjeiből és interpolimerjeiből származó polialkencsoportok, az-
25 *al* a kikötéssel, hogy az interpolimerek adott esetben legfeljebb 25 tömeg%, legfeljebb 6 szénatomos olefinekből származó polimeregységeket tartalmaznak.

7. Az 1. igénypont szerinti olaj készítmény, *azzal jellemezve*, hogy (A) komponens helyettesítő csoportja polibutén, etilén-propilén kopolimer, polipropilén vagy
30 *e*zek 2 vagy több komponensét tartalmazó elegyéből származik.

8. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy az (A) komponens helyettesítő csoportjai olyan polibuténből származnak, amelyekben a butén-
35 *ből* származó egységek legalább 50%-a izobuténből származik.

9. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy az (A) komponensben 1 ekvivalens (A–1) acilezőszert 0,70–0,95 ekvivalens (A–2) aminnal rea-
40 *g*áltatunk.

10. Az 1. igénypont szerinti olaj készítmény, *azzal jellemezve*, hogy (A–2) aminvegyületként alifás, ciklo-
45 *al*ifás vagy aromás poliamint tartalmaz.

11. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy (A–2) aminvegyületként egy hidroxilcsoporttal szubsztituált monoamint, poliamint vagy
50 *e*zek keverékét tartalmazza.

12. Az 1. igénypont szerinti olaj készítmény, *azzal jellemezve*, hogy (A–2) aminvegyületként (VIII) általános képletű vegyületet tartalmaz, ahol
55 *n* értéke 1–10 közötti egész szám;

R^3 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1–30 szénatomos alkilcsoport; vagy hidroxil- vagy
aminocsoporttal helyettesített, 1–30 szénatomos alkilcsoport; vagy két különböző nitrogénatomhoz
kapcsolódó R^3 csoport egymáshoz kapcsolódva U csoportot képez, *azzal* a kikötéssel, hogy az R^3
60 csoportok legalább egyikének jelentése hidrogén-

atom, és az U jelentése 2–10 szénatomos alkilén-csoport.

13. Az 1. igénypont szerinti olaj készítmény, *azzal jellemezve*, hogy olyan (B–1) komponenst tartalmaz, amelyben primer alifás alkoholként 6–13 szénatomos alkoholvegyületet alkalmazunk.

14. Az 1. igénypont szerinti olaj készítmény, *azzal jellemezve*, hogy, (B–2) fémkomponensként cinket, rezet vagy ezek keverékét tartalmazza.

15. Az 1. igénypont szerinti olaj készítmény, *azzal jellemezve*, hogy (B–2) fémkomponensként cinket tartalmaz.

16. Az 1. igénypont szerinti olaj készítmény, *azzal jellemezve*, hogy olyan (B–1) komponenst tartalmaz, amelynek előállításához legalább 20 mól% izopropilalkoholt tartalmazó alkoholvegyületet alkalmazunk.

17. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy tartalmaz még egy vagy több (IX) általános képletű dialkil-ditio-foszforsav fémsót, a képletben R^1 és R^2 jelentése 3–10 szénatomos alkilcsoport, M jelentése (I) csoportba, (II) csoportba tartozó fém, alumínium, ón, vas, kobalt, ólom, molibdén, mangán, nikkel vagy réz, és n értéke M vegyértékével megegyező egész szám.

18. A 17. igénypont szerint készítmény, *azzal jellemezve*, hogy olyan (IX) általános képletű vegyületet tartalmaz, amelyben legalább egy alkilcsoport az oxigénatomhoz egy szekunder szénatomon keresztül kapcsolódik és R^1 , R^2 , N és M jelentése a 17. igénypont szerinti.

19. A 17. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy olyan (IX) általános képletű vegyületet tartalmaz, ahol R^1 és R^2 az oxigénatomhoz szekunder szénatomokon keresztül kapcsolódik és R^1 , R^2 , N és M jelentése a 17. igénypont szerinti.

20. Az 1. igénypont szerinti olaj készítmény, *azzal jellemezve*, hogy tartalmaz még 0,1–10 t%

(C) egy vagy több olyan karbonsav észter-származékot is, amelyet úgy állítunk elő, hogy

(C–1) egy vagy több helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszert és

(C–2) egy vagy több (X) általános képletű alkoholt – a képletben

R^3 jelentése a hidroxilcsoporthoz szénatomon keresztül kapcsolódó, egy vagy több vegyértékű, szerves csoport és

m értéke 1–10 –

reagáltatunk.

21. A 20. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy (C–1) komponensként olyan helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszert alkalmazunk, amelyben a helyettesítő csoportok $\overline{Mn}$ értéke legalább 700.

22. A 21. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy olyan (C–1) komponenst tartalmaz, amelynek szubsztituensei 700–5000 közötti $\overline{Mn}$ értékkel rendelkező polialkénből származnak.

23. A 20. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy (C–2) (X) általános képletű alkohol komponensként 1–40 szénatomos alifás, egy vagy többérté-

kű alkoholt tartalmaz ahol R^3 és m jelentése a 20. igénypont szerinti.

24. A 21. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy a (C–1) komponens helyettesítő csoportjai polibuténből, etilén-propilén-kopolimerből, polipropilénből, vagy ezek keverékéből származik.

25. A 21. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy (C–1) komponensként olyan vegyületet tartalmaz, amelynek helyettesítő csoportjai olyan polibuténből származnak, amelynél a polibuténből származó egységek legalább 50%-a izobuténből származik.

26. A 20. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy (C–2) alkohol komponensként neopentilglikolt, etilén-glikolt, glicerint, pentaeritritet, szorbitot, poli-(oxi-alkilén-glikol)-mono-alkil- vagy -mono-aril-étert vagy ezek keverékét tartalmazza.

27. A 20. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy (C) komponenst úgy állítjuk elő, hogy 0,1–2 mól (C–2) alkoholt 1 mól (C–1) helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszerezellel reagáltatunk.

28. A 20. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy (C–2) komponensként olyan (X) általános képletű vegyületet tartalmaz, ahol m értéke legalább 2, R^3 jelentése pedig a 20. igénypont szerinti.

29. A 20. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy olyan karbonsav-észter származékot tartalmaz, amelyet úgy állítunk elő, hogy a (C–1) acilezőszer és a (C–2) alkohol reakciójával előállított (C) komponenst egy vagy több, legalább egy $>NH$ csoportot tartalmazó (C–3) aminnal tovább reagáltatjuk.

30. A 29. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy olyan (C) komponenst tartalmaz, amelynek előállításához (C–3) aminként egy poliamint alkalmazunk.

31. A 30. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy (C–3) poliaminként alifás, cikloalifás vagy aromás poliamint tartalmaz.

32. A 30. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy (C–3) poliaminként egy alkilén poliamint tartalmaz.

33. A 27. igénypont szerinti olaj készítmény, *azzal jellemezve*, hogy (C–3) aminként

(VIII) általános képletű poliamint tartalmaz,

ahol

n értéke 1–10;

R^3 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, legfeljebb 30 szénatomos alkilcsoport; vagy hidroxil- vagy aminocsoporttal helyettesített, legfeljebb 30 szénatomos alkilcsoport; vagy két különböző nitrogénatomhoz kapcsolódó R^3 csoport egymáshoz kapcsolódva U csoportot képez, azzal a kikötéssel, hogy az R^3 csoportok legalább egyikének jelentése hidrogénatom, és az U jelentése 2–10 szénatomos alkilén-csoport.

34. A 20. igénypont szerinti olaj készítmény, *azzal jellemezve*, hogy olyan (C–1) helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszert tartalmaz, amely $\overline{Mn} = 1300–5000$ értékű és $\overline{Mw}/\overline{Mn} = 1,5–4,5$ értékű polialkénből származó helyettesítő csoportot és az acilezőszer szerkezetében minden ekvivalens tömegű helyet-

tesítő csoportra számolva átlagban legalább 1,3 ekvivalens tömegű borostyánkősavból képzett csoportot tartalmaz.

35. A 34. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy (C-1) acilezőszert tartalmaz, amelyben a polialkén helyettesítő $\overline{M}_n$ értéke legalább 1500, és $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ értéke 2 és 4 közötti.

36. A 34. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy olyan (C) komponenst tartalmaz, amelynél az acilezőszer és az alkohol reagáltatásával előállított karbonsav-észtert legalább egy olyan (C-3) amin vegyülettel is reagáltatjuk, amelyben legalább egy >NH csoport van.

37. A 36. igénypont szerinti készítmény, *a azzal jellemezve*, hogy olyan (C) komponenst tartalmaz, amelynek előállításához (C-3) aminként egy poliamint alkalmazunk.

38. A 37. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy olyan komponenst tartalmaz, amelynek előállításához (C-3) poliaminként alifás, cikloalifás vagy aromás poliamint alkalmazunk.

39. A 37. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy olyan (C) komponenst tartalmaz, amelynek előállításához (C-3) poliaminként egy alkilén poliamint alkalmazunk.

40. A 37. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy olyan (C) komponenst tartalmaz, amelynek előállításához (C-3) poliaminként egy (VIII) általános képletű amint alkalmazunk – a képletben n értéke 1 – 10;

R^3 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, legfeljebb 30 szénatomos alkilcsoport vagy hidroxil- vagy aminocsoporttal helyettesített, legfeljebb 30 szénatomos alkilcsoport; vagy két különböző nitrogénatomhoz kapcsolódó R^3 csoport egymáshoz kapcsolódva U csoportot képez, *azzal a kikötéssel*, hogy az R^3 csoportok legalább egyikének jelentése hidrogénatom, és az U jelentése 2–10 szénatomos alkilcsoport.

41. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy tartalmaz továbbá 0,1–5 t% (D) egy vagy több szerves sav-, egy vagy több semleges vagy bázikus alkáliföldfémsót is.

42. A 41. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy (D) komponensként kénssav, szénsav, foszforsav, fenol vagy ezek keverékének sóját tartalmazza.

43. A 41. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy (D) komponensként kalcium, magnézium, vagy kalcium és magnézium vegyes sóit tartalmaz.

44. A 41. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy (D) alkáliföldfém sóként egy bázikus fémsót tartalmaz, amelynek fémaránya legalább 2.

45. A 41. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy a (D) komponensben savként legalább egy szerves szulfonsavat tartalmaz.

46. A 45. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy (D) komponensben szerves szulfonsavként egy (XI) általános képletű szénhidrogéncsoporttal helyettesített aromás szulfonsavat, vagy egy (XII) általános képletű alifás szulfonsavat tartalmaz, a képletek-

ben R és R' jelentése egymástól függetlenül 1–60 szénatomos alifás csoport, T jelentése aromás szénhidrogéncsoport, x értéke 1 és 3 közötti szám, r és y értéke 1 és 2 közötti szám.

47. A 45. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy a (D) komponensben szulfonsavként alkilbenzol-szulfonsavat tartalmaz.

48. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy tartalmaz még 0,1–2 t%

(E) egy vagy több többértékű alkohol – részleges zsírsavésztert is.

49. A 48. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy az (E) komponensben többértékű alkohol zsírsavészterként glicerinnel részleges zsírsavészterét tartalmazza.

50. A 48. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy (E) komponensben zsírsavként 10–22 szénatomos zsírsavat tartalmaz.

51. Koncentrátum kenőolaj készítmények előállításához, amely a következő komponenseket tartalmazza:

(A) egy helyettesített borostyánkősavból képzett szubsztitens csoportokból és szukcincsoportokból álló acilezőszer és egy amin reakcióterméke, (B) egy dialkil-ditio-foszforsav fémsó, *azzal jellemezve*, hogy

az (A) komponensből 10–50 tömeg%-ot, a (B) komponensből 0,001–15 tömeg%-ot tartalmaz, az (A) komponenst 1 ekvivalens acilezőszer és 0,7–0,95 ekvivalens amin reagáltatásával állítjuk elő, az acilezőszer 1 ekvivalens tömegű helyettesítő csoportra átlagosan 1,3–4 borostyánkősavból képzett csoportot tartalmaz, helyettesítő csoportjai átlagos molekulatömege 1300–5000, és $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ értéke 1,5–4,5, a (B) komponens olyan savból készült só, amelyet egy 10–90 mól% izopropil-alkoholt és egy 3–13 szénatomos primer alifás alkoholt tartalmazó alkohol elegyből állítunk elő, a fém pedig kalcium, magnézium, cink, alumínium, ón, kobalt, nikkel, vas, ólom, molibdén vagy réz.

52. Az 51. igénypont szerinti koncentrátum, *azzal jellemezve*, hogy tartalmaz még

(C) 1–30 tömeg%, egy vagy több karbonsav-észterszármazékot, amelyet úgy állítunk elő, hogy (C-1) egy vagy több helyettesített borostyánkősavból képzett acilezőszert

(C-2) egy vagy több (X) általános képletű alkohollal reagáltatjuk, a képletben R^3 jelentése a hidroxilcsoporttal szénatomon keresztül kapcsolódó egy vagy több vegyértékű szerves csoport, és m értéke 1 és 10 közötti egész szám.

53. Az 52. igénypont szerinti koncentrátum, *azzal jellemezve*, hogy olyan

(C) komponenst tartalmaz, amelynél a

(C-1) acilezőszer és az

(C-2) alkohol reagáltatásával előállított karbonsav-észtert legalább egy HN< (amincsoportot tartalmazó

(C-3) aminvegyülettel is reagáltatjuk.

54. Az 51. igénypont szerinti koncentrátum, *azzal jellemezve*, hogy tartalmaz még

(D) 1–20 tömeg%, egy vagy több savas, szerves vegyület semleges vagy bázikus alkáliföldfémsót is.

55. Az 52. igénypont szerinti koncentrátum, *azzal jellemezve*, hogy tartalmaz még

(E) 1–20 tömeg% egy vagy több savas, szerves vegyület semleges vagy bázikus alkálifémsóját is.

56. Az 51. igénypont szerinti koncentrátum, *azzal jellemezve*, hogy tartalmaz még

(E) 0,001–10 tömeg%, egy vagy több polihidroxi-alkohol részleges zsírsavésztert is.

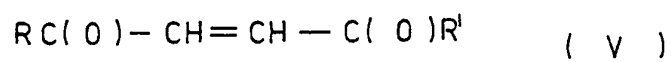
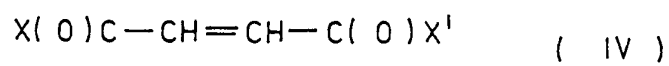
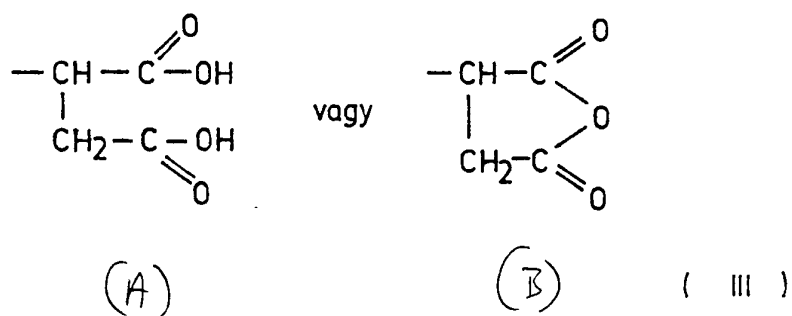
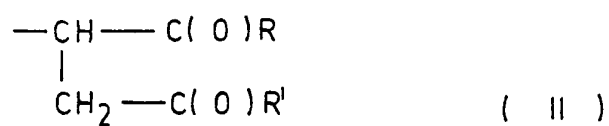
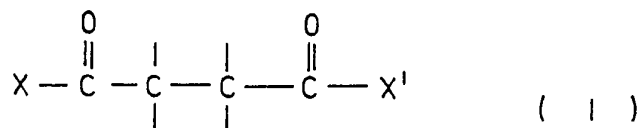
10

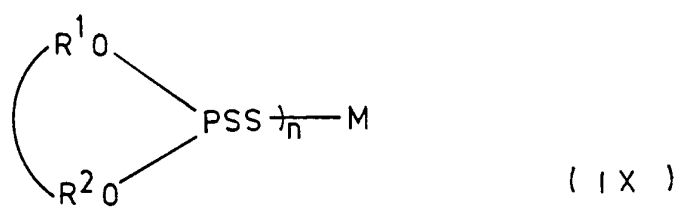
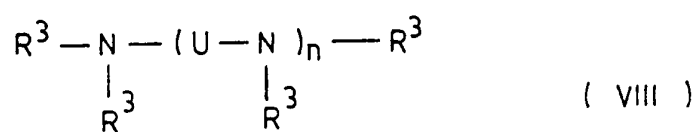
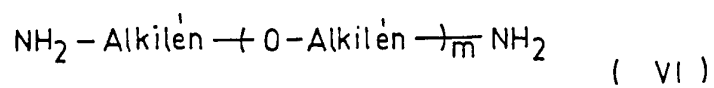
57. Az 52. igénypont szerinti koncentrátum, *azzal jellemezve*, hogy tartalmaz még

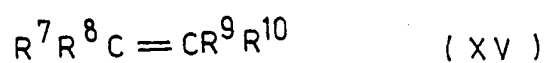
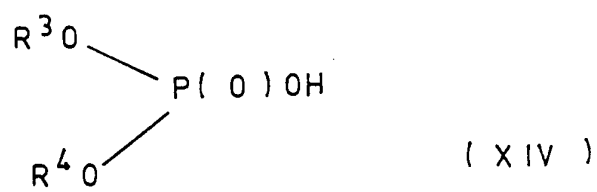
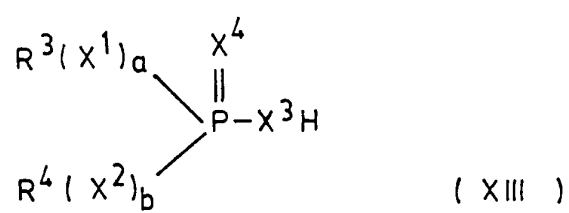
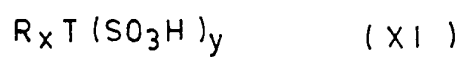
(E) 0,001 – 10 tömeg%, egy vagy több polihidroxi-alkohol részleges zsírsavésztert is.

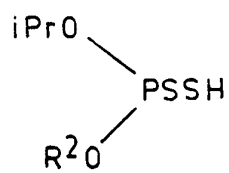
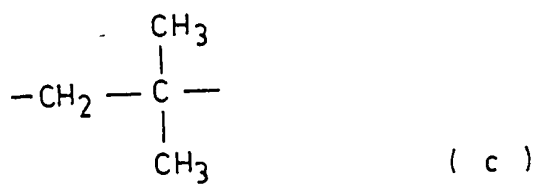
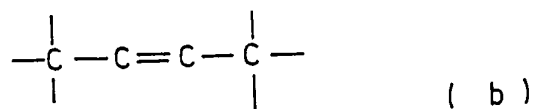
58. Az 57. igénypont szerinti koncentrátum, *azzal jellemezve*, hogy tartalmaz még

(D) 1–20 tömeg% egy vagy több savas szerves vegyület semleges vagy bázikus alkálifémsóját is.

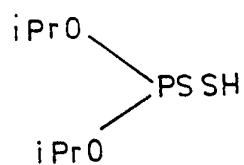




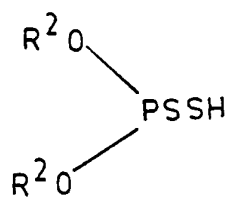




(1)



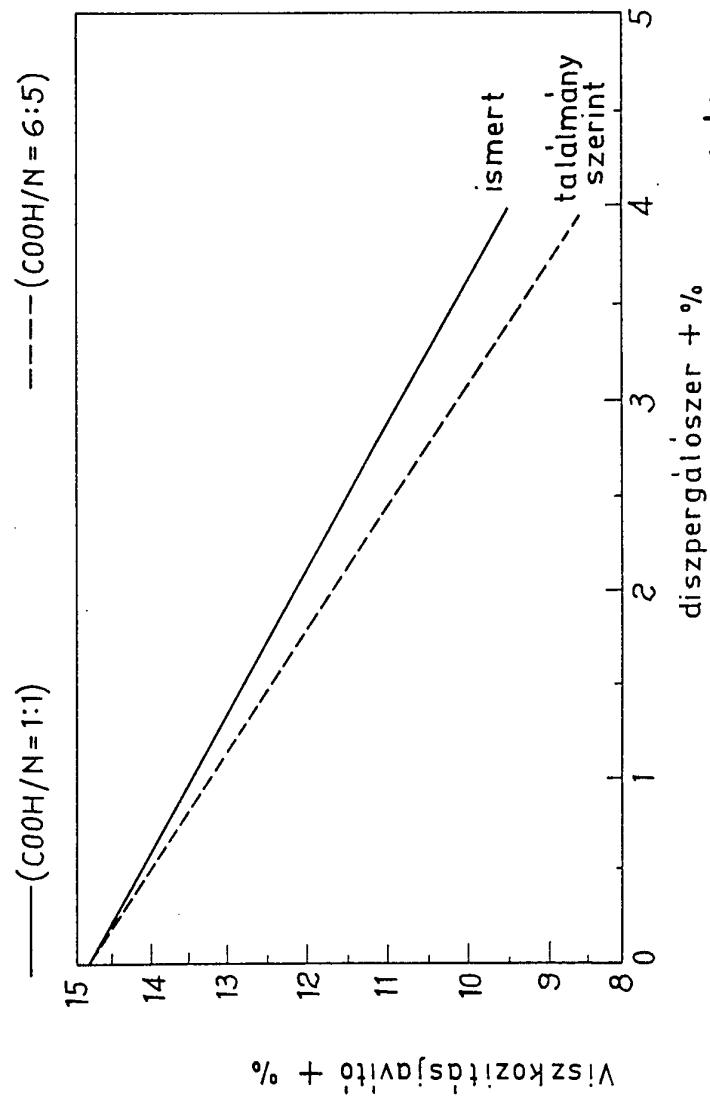
(2)



(3)

Viszkozitásjavító koncentrációja a diszpergálószer — koncentráció függvényében

SAE 5W-30 készítmények



1.ábra