



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8103990**

Nederland

⑲ NL

-
- ⑤4 **Werkwijze ter bereiding van zouten van dithiofosforzuren.**
- ⑤1 Int.Cl³: C07F9/06, C07F9/165, C10M 1/48.
- ⑦1 Aanvrager: Shell Internationale Research Maatschappij B.V. te 's-Gravenhage.
- ⑦4 Gem.: Drs. A.T. Puister c.s.
Postbus 302
2501 CH 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8103990.
- ②2 Ingediend 27 augustus 1981.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 maart 1983.

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

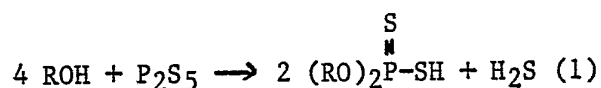
K 5566 NET

WERKWIJZE TER BEREIDING VAN ZOUTEN VAN DITHIOFOSFORZUREN

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze ter bereiding van zouten van dithiofosforzuren door dithiofosforzuren te neutraliseren met basische metaalverbindingen. De uitvinding heeft in het bijzonder
5 betrekking op het bereiden van zinkdithiofosfaten door dithiofosforzuren te neutraliseren met geschikte zinkverbindingen. De onderhavige uitvinding heeft tevens betrekking op een werkwijze ter bereiding van smeermiddelsamenstellingen welke één of meer zouten van dithio-
10 fosforzuren bevatten welke bereid zijn volgens de werkwijze volgens de uitvinding, alsmede op zodanig bereide smeermiddelsamenstellingen.

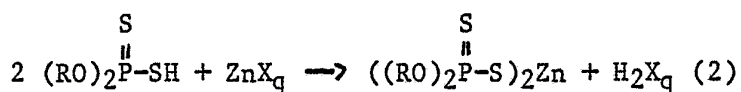
Zouten van dithiofosforzuren, en in het bijzonder zinkdithiofosfaten, worden gewoonlijk toegepast in smeermiddelsamenstellingen als antioxidantia en vooral als
15 extreme pressure/anti-wear (EP/AW) toevoegsels.

In het algemeen worden de zouten van dithiofosforzuren bereid door neutralisatie van dithiofosforzuren welke zelf gewoonlijk worden bereid volgens de onderstaande
20 reactievergelijking 1:



waarin R een al dan niet gesubstitueerde koolwaterstofgroep voorstelt. De daaropvolgende neutralisatiereactie
25 kan voor b.v. zinkdithiofosfaten worden weergegeven in

de reactievergelijking 2:



waarin X een groep O^- , OH^- of CO_3^- voorstelt en

- 5 q 1 is als X een tweewaardige groep voorstelt en q 2 is als X een eenwaardige groep voorstelt.

Het is bekend dat de neutralisatie van dithiofosfor-
zuren volgens de reactievergelijking (2) nogal traag
verloopt. Een aanzienlijke overmaat van de metaalverbin-
ding (b.v. zinkoxyde) is vereist om de reactie een be-
vredigend verloop te geven, maar dit brengt tevens het
nadeel mee dat het product sterk aan handelbaarheid
inboet; met name ten aanzien van de filtreerbaarheid.
Dit probleem treedt vooral op bij de bereiding van
15 zouten van dialkyldithiofosforzuren welke relatief lange
alkylketens bevatten (b.v. met acht of meer koolstofatomen).

In het Amerikaanse octrooischrift 4.085.053 is
voorgesteld de overmaat te gebruiken metaalverbinding te
beperken door de reactie uit te voeren in aanwezigheid
20 van een zure promotor (zoutzuur, perchloorzuur of salpeter-
zuur) gevolgd door reactie van een belangrijk deel van
de gebruikte overmaat aan zure promotor met een zwakke
base, bij voorkeur ammonia of ureum. Weliswaar kan men
met minder metaalverbinding toe, maar de voorgestelde
25 werkwijze is tevens omslachtiger ten gevolge van de
extra reactiestap en vereist bovendien molair gezien een
twee- tot drievoudige overmaat aan zwakke base.

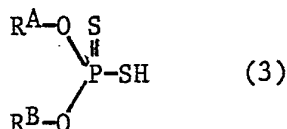
In het Amerikaanse octrooischrift 3.471.540 is
voorgesteld de neutralisatiereactie uit te voeren in
30 aanwezigheid van een aromatische stikstofverbinding (b.v.
pyridine) als verdunningsmiddel. Dit voorstel heeft het
nadeel dat de grote hoeveelheid toegepaste stikstof-
verbinding uit het reactiemengsel verwijderd dient te
worden met behulp van energie-intensieve scheidingsme-
35 thoden.

Er is nu gevonden dat zouten van dithiofosforzuren op een verbeterde wijze bereid kunnen worden door de neutralisatiereactie volgens vergelijking 2 uit te voeren in aanwezigheid van een quaternaire ammoniumverbinding.

- 5 Niet alleen kunnen stoechiometrische hoeveelheden van de basische metaalverbindingen (of zelfs nog kleinere hoeveelheden) geschikt worden toegepast, maar de reactie verloopt bovendien snel en kan met voordeel worden uitgevoerd met zeer geringe hoeveelheden aan quaternaire ammoniumverbinding hetgeen de opwerking van het reactieproduct aanzienlijk vereenvoudigt.

- De onderhavige uitvinding heeft derhalve betrekking op een werkwijze ter bereiding van zouten van dithiofosforzuren door dithiofosforzuren te neutraliseren met
15 basische metaalverbindingen in aanwezigheid van een of meer quaternaire ammoniumverbindingen welke de groep $R^1R^2R^3R^4N^{\oplus}$ -bevatten waarin R^1 , R^2 , R^3 en R^4 gelijk of verschillend kunnen zijn en een waterstofatoom of een al dan niet gesubstitueerde alkyl, aryl, alkaryl of aralkyl
20 groep voorstellen waarbij tenminste een van R^1 , R^2 , R^3 of R^4 geen waterstofatoom voorstelt.

- Dithiofosforzuren welke geschikt als uitgangsmateriaal bij de werkwijze volgens de uitvinding kunnen worden toegepast kunnen worden voorgesteld door de
25 algemene formule 3:

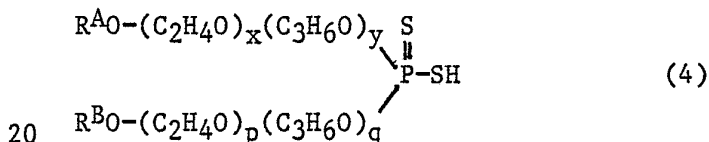


- waarin R^A en R^B , welke gelijk of verschillend kunnen zijn, elk een alkyl, cycloalkyl, aryl, alkaryl of aralkyl groep
30 voorstellen met 2 tot 20 koolstofatomen. Voorbeelden van dergelijke verbindingen zijn ethylpropyldithiofosforzuur, methylbutyldithiofosforzuur, ethyldecyldithiofosforzuur, dipropyldithiofosforzuur, di-isobutyldithiofosforzuur,

didecyldithiofosforzuur, di-isodecyldithiofosforzuur, dimyristyldithiofosforzuur, dicicosadithiofosforzuur, butylfenyldithiofosforzuur, decylbenzyldithiofosforzuur, propylcyclohexyldithiofosforzuur, difenyldithiofosforzuur, 5 dibenzyldithiofosforzuur, dicyclohexyldithiofosforzuur, dicyclodecyldithiofosforzuur en di(p-butylfenyl)dithiofosforzuur. Bij voorkeur worden verbindingen volgens formule 3 toegepast waarin R^A en R^B gelijk zijn omdat dergelijke verbindingen eenvoudig kunnen worden verkregen 10 volgens de algemene reactievergelijking 1.

Voorbeelden van dergelijke verbindingen zijn didecyldithiofosforzuur, di-isodecyldithiofosforzuur, dimyristyldithiofosforzuur, difenyldithiofosforzuur, 15 dibenzyldithiofosforzuur en dicyclohexyldithiofosforzuur.

Een volgende groep van dithiofosforzuren welke geschikt als uitgangsmateriaal kan worden toegepast kan worden voorgesteld door de algemene formule 4:



20 waarin R^A en R^B de bovenomschreven betekenis hebben en p, q, x en y getallen voorstellen tussen 0 en 10 waarbij de som van p, q, x en y tenminste 1 bedraagt. Voorbeelden van polygealkoxylerde verbindingen volgens formule 4 omvatten 25 verbindingen waarin p=x en q=y terwijl ieder van p, q, x en y een getal voorstelt tussen 0 en 6 en R^A en R^B bij voorkeur gelijk zijn en alkylgroepen met 8 tot 20 koolstofatomen, in het bijzonder met 9 tot 15 koolstofatomen voorstellen.

30 Het is ook mogelijk uit te gaan van mengsels van verbindingen volgens de formules 3 en/of 4 waarin R^A en R^B al dan niet dezelfde betekenis hebben. In de praktijk zal men (met name bij verbindingen waarin R^A en R^B een relatief groot aantal koolstofatomen bevatten)

vaak gebruik maken van industrieel verkrijgbare alcoholen bij de bereiding van dithiofosforzuren volgens de algemene reactievergelijking 1 waardoor men vaak met mengsels van stoffen werkt. Ook de mate van alkoxylatie
5 (weergegeven in formule 4 door p, q, x en y) zal vaak verschillend zijn. Al deze verbindingen kunnen zonder bezwaar als uitgangsmaterialen worden ingezet.

Metaalverbindingen welke geschikt gebruikt kunnen worden bij de bereiding van zouten van dithiofosforzuren
10 volgens de werkwijze volgens de uitvinding omvatten metaalverbindingen van metalen van de groepen IIA en IIB van het Periodiek Systeem der Elementen. In het bijzonder kunnen verbindingen van zink, cadmium, magnesium, calcium, strontium en barium geschikt worden toegepast.
15 Voorbeelden van dergelijke verbindingen zijn zinkoxyde, zinkhydroxyde, zinkcarbonaat, cadmiumhydroxide, magnesiumoxyde, magnesiumhydroxide, calciumoxyde, calciumcarbonaat, bariumoxyde en bariumcarbonaat. Bij voorkeur wordt zinkoxyde toegepast.

20 Voorbeelden van quaternaire ammoniumverbindingen welke met voordeel kunnen worden toegepast bij de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding zijn verbindingen welke de groep $R^1R^2R^3R^4N^{\oplus}$ bevatten waarin R^1 , R^2 , R^3 en R^4 , welke gelijk of verschillend kunnen
25 zijn, elk een waterstofatoom of een al dan niet gesubstitueerde alkyl of aryl groep voorstellen waarbij het totale aantal koolstofatomen ten minste 1 en niet meer dan 60 bedraagt zoals de ethylammonium, n-butylammonium, t-butylammonium, nonylammonium, decylammonium, isodecyl-
30 ammonium, fenylammonium, benzylammonium, diethylammonium, di-t-butylammonium, dinonylammonium, difenylammonium, tetramethylammonium, tetrabutylammonium, tetra-t-butylammonium, octyltrimethylammonium, tetradecyltrimethylammonium, hexadecyltributylammonium en benzyltrimethylammoniumgroep.

Geschikte verbindingen omvatten de quaternaire ammoniumhalogeniden, in het bijzonder de -chloriden en -bromiden alsmede de nitraten, sulfaten en perchloraten. Bij voorkeur worden chloriden en bromiden toegepast van verbindingen met tenminste vier en bij voorkeur met acht of meer koolstofatomen in het molecuul zoals tetramethylammoniumchloride, tetramethylammoniumbromide, nonylammoniumchloride, tetrabutylammoniumchloride, tetrabutylammoniumbromide en octyltrimethylammoniumchloride.

- 10 Ook gesubstitueerde quaternaire ammoniumverbindingen kunnen geschikt worden toegepast. Geschikte substituenten zijn halogeniden alsmede alkoxy-, aryloxy- en aminogroepen. Voorbeelden van dergelijke verbindingen zijn gehalogeneerde alkylammoniumverbindingen alsmede methoxy- en ethoxygroepen
- 15 bevattende alkyl- en arylammoniumverbindingen. Wanneer amino-substituenten in de quaternaire ammoniumverbindingen aanwezig zijn kan vaak geschikt gebruik gemaakt worden van de omstandigheid dat dergelijke verbindingen meestal in de vorm van de overeenkomstige di- of poly-oniumverbindingen voorhanden zijn zoals 1,2-diaminoethaandihydrochloride, 1,4-diaminobutaandihydrobromide en de hydrohalogeniden van triethyleentetramine en overeenkomstige verbindingen.
- 20 Goede resultaten werden verkregen door toepassing van 1,2-diaminoethaandihydrochloride als quaternaire ammonium-
- 25 verbinding.

De werkwijze volgens de uitvinding kan worden uitgevoerd onder toepassing van de reactanten in stoichiometrische hoeveelheden. Het is ook mogelijk met een ondermaat aan basische metaalverbinding te werken.

- 30 Wanneer de neutralisatie zodanig wordt uitgevoerd dat het omgezette dithiofosforzuur nog niet geheel geneutraliseerd is kan de nog aanwezige hoeveelheid basische metaalverbinding op eenvoudige wijze, b.v. middels centrifugatie, verwijderd worden hetgeen de verwerkbaarheid

van het reactieproduct sterk verbetert.

De hoeveelheid toe te passen quaternaire ammoniumverbinding is niet kritisch en kan tussen ruime grenzen variëren. Hoeveelheden tussen 0.01 gew.% en 10 gew.%,
5 berekend op ingezet dithiofosforzuur, kunnen geschikt worden toegepast. Bij voorkeur worden hoeveelheden aan quaternaire ammoniumverbinding toegepast tussen 0.1 gew.% en 5 gew.%, berekend op ingezet dithiofosforzuur.

De als uitgangsmateriaal te gebruiken dithiofosfor-
10 zuren kunnen worden bereid op in de techniek bekende manieren. Zij kunnen bijvoorbeeld geschikt worden verkregen volgens de reactievergelijking 1 uit fosforpentasulfide en de gewenste alcohol. Gewoonlijk worden alcoholen toegepast met de formule $RAOH$ en/of $RBOH$,
15 waarin RA en RB de eerder omschreven betekenis hebben, waardoor verbindingen volgens de formule 3 worden verkregen. De alcoholen, of mengsels van alcoholen bevatten geschikt tot 20 koolstofatomen. Gewoonlijk worden ongeveer 4 molen alcohol per mol fosforpentasulfide
20 ingezet ter verkrijging van de optimale opbrengst aan dithiofosforzuren. In de praktijk wordt de reactie bij verhoogde temperatuur, b.v. bij temperaturen tot $150^{\circ}C$, gedurende enkele uren uitgevoerd. Bij voorkeur wordt gebruik gemaakt van watervrije alcoholen. Wanneer
25 mengsels van alcoholen worden toegepast ontstaan gewoonlijk gemengde dithiofosforzuren.

De reactie van dithiofosforzuur met de basische metaalverbinding kan geschikt worden uitgevoerd bij omgevingstemperatuur. Hogere temperaturen, bijvoorbeeld
30 temperaturen tot $200^{\circ}C$ kunnen ook worden toegepast maar zijn gewoonlijk niet vereist ten gevolge van de aanwezigheid van de quaternaire ammoniumverbinding. Gewoonlijk wordt de te gebruiken metaalverbinding onder roeren aan het dithiofosforzuur toegevoegd.

Indien gewenst kan de reactie worden uitgevoerd in aanwezigheid van een oplosmiddel waardoor het reactiemengsel beter geroerd kan worden. Geschikte oplosmiddelen zijn koolwaterstoffen zoals hexaan, heptaan, octaan en dergelijke verbindingen. Het is ook mogelijk de reactie uit te voeren in aanwezigheid van een smeerolie. Bij voorkeur wordt dan gebruik gemaakt van smeerolieën welke als basis-olie dienst doen voor de gebruikelijke toevoegsels, waaronder metaaldithiofosfaten. In het bijzonder is de smeerolie een minerale smeerolie verkregen met behulp van oplosmiddel extractie of hydrobehandeling. Synthetische koolwaterstof-smeerolieën en andere synthetische smeerolieën kunnen ook geschikt worden gebruikt. De minerale smeerolieën kunnen van naftenisch, paraffinisch of gemengd karakter zijn afhankelijk van de ruwe olie waaruit zij zijn verkregen. Geschikt minerale smeerolieën omvatten smeerolieën met een lage, middel en hoge viscositeitsindex.

De werkwijze volgens de onderhavige aanvraag kan zowel ladingsgewijs als (semi)-doorlopend worden uitgevoerd. Bij ladingsgewijze uitvoering kan geschikt een slurry van de basische metaalverbinding in een oplosmiddel of smeerolie worden toegevoegd aan een reactievat dat het te verwerken dithiofosforzuur alsmede de quaternaire ammoniumverbinding bevat. Bij doorlopende procesvoering kunnen de reactanten en de quaternaire ammoniumverbinding gezamenlijk of apart in de reactor worden ingevoerd terwijl doorlopend produkt wordt afgevoerd.

De opwerking van de reactieprodukten kan geschikt plaats vinden met behulp van in de techniek bekende methoden. Indien gewenst kunnen aanvullende zuiveringsmethoden, bijvoorbeeld een behandeling met klei ter adsorptie van onoplosbare bestanddelen, worden toegepast.

De onderhavige uitvinding heeft tevens betrekking op een werkwijze ter bereiding van smeermiddelsamenstellingen welke één of meer zouten van dithiofosforzuren bevatten welke bereid zijn door dithiofosforzuren te neutraliseren met basische metaalverbindingen in aanwezigheid van één of meer quaternaire ammoniumverbindingen welke de groep $R^1R^2R^3R^4N^\oplus$ bevatten waarin R^1 , R^2 , R^3 en R^4 gelijk of verschillend kunnen zijn en een waterstofatoom of een al dan niet gesubstitueerde alkyl, aryl, alkaryl of aralkylgroep voorstellen waarbij tenminste één van R^1 , R^2 , R^3 en R^4 geen waterstofatoom voorstelt. In het bijzonder heeft de onderhavige uitvinding betrekking op een werkwijze ter bereiding van smeermiddelsamenstellingen welke één of meer zouten van dithiofosforzuren bevatten welke bereid zijn door difosforzuren volgens de algemene formule 3 en/of 4, waarin R^A , R^B , p, q, x en y de bovenomschreven betekenis hebben, te neutraliseren met basische metaalverbindingen, in het bijzonder zinkverbindingen, in aanwezigheid van één of meer quaternaire ammoniumverbindingen welke de groep $R^1R^2R^3R^4N^\oplus$ bevatten, waarin R^1 , R^2 , R^3 en R^4 de bovenomschreven betekenis hebben.

Tevens heeft de onderhavige uitvinding betrekking op smeeroliesamenstellingen welke naast een grotere hoeveelheid van een smeerolie een kleinere hoeveelheid van één of meer zouten van dithiofosforzuren bevatten welke verkregen zijn door dithiofosforzuren volgens de formules 3 en/of 4, waarin R^A , R^B , p, q, x en y de bovenomschreven betekenis hebben, te neutraliseren met basische metaalverbindingen, bij voorkeur zinkverbindingen, in aanwezigheid van één of meer quaternaire ammoniumverbindingen welke de groep $R^1R^2R^3R^4N^\oplus$ bevatten waarin R^1 , R^2 , R^3 en R^4 de bovenbeschreven betekenis hebben.

De smeeroliesamenstelling bevat bij voorkeur 0,5

tot 99,95 gew.% van één of meer minerale en/of synthetische smeerolieën en van 0.05 tot 15 gew.% van één of meer zouten van dithiofosforzuren bereid volgens de werkwijze volgens de uitvinding. Bij voorkeur is de te
5 gebruiken smeerolie een HVI-160B-olie.

Uiteraard mogen andere toevoegsels in de smeeroliesamenstelling aanwezig zijn, zoals bijvoorbeeld viscositeitsindex-verbeteraars, vloeipuntverlagers, anti-schuimmiddelen, oppervlakactieve stoffen, antioxidantia,
10 anti-roestmiddelen en dergelijke.

De onderhavige uitvinding wordt thans toegelicht met behulp van onderstaande voorbeelden.

Voorbeeld 1

Een oplossing van 8,2 g (20 mmol) di-iso-decyldithiofosforzuur (waarvan de beginconcentratie aan zuur was
15 vastgesteld door titratie met 0,1 N tetrabutylammoniumhydroxyde in isopropanol) en 0,07g (0,4 mmol) nonylammoniumchloride in 50 ml petroleum ether 60/80 werd in een reactievat gebracht voorzien van een magnetische roerder.
20 Vervolgens werd 0,78 g (9,6 mmol) zinkoxyde in één keer toegevoegd aan de goed geroerde oplossing. De omzetting werd na 10 minuten bepaald door een monster van 2 ml te trekken en titrimetrisch met 0,1 N tetrabutylammoniumhydroxyde de nog aanwezige hoeveelheid dithiofosforzuur te
25 bepalen. Voor het begin van de titratie werd residuaal aanwezig zinkoxyde door middel van centrifugeren verwijderd. De omzetting was vrijwel quantitatief, berekend op de beginconcentratie aan zuur van het ingezette difosforzuur.

30 Voorbeeld ter vergelijking (A)

Het experiment beschreven in Voorbeeld 1 werd herhaald met dien verstande dat geen quaternaire ammoniumverbinding werd toegevoegd. Na 10 minuten bedroeg de titrimetrisch bepaalde omzetting nog geen 50 %; na een

half uur bedroeg de omzetting, berekend op de beginconcentratie aan zuur van het ingezette dithiofosforzuur, slechts 67%.

Voorbeeld 2

- 5 Het experiment beschreven in Voorbeeld 1 werd herhaald met dien verstande dat 0,11 g (0,4 mmol) tetrabutylammoniumchloride werd gebruikt. De omzetting na 20 minuten, titrimetrisch bepaald, was vrijwel quantitatief, berekend op de beginconcentratie aan zuur van
10 het ingezette dithiofosforzuur.

Voorbeeld 3

- Het experiment beschreven in Voorbeeld 1 werd herhaald met dien verstande dat 0,17 g (0,42 mmol) triooctylmethylammoniumchloride werd gebruikt. De omzetting na 10 minuten, titrimetrisch bepaald, was vrijwel
15 quantitatief, berekend op de beginconcentratie aan zuur van het ingezette dithiofosforzuur.

Voorbeeld 4

- Het experiment beschreven in Voorbeeld 1 werd
20 herhaald met dien verstande dat 0,046 g (0,42 mmol) tetramethylammoniumchloride werd gebruikt. De omzetting na 10 minuten, titrimetrisch bepaald, was vrijwel quantitatief, berekend op de beginconcentratie aan zuur van het ingezette dithiofosforzuur.

25 Voorbeeld 5

- Het experiment beschreven in Voorbeeld 1 werd herhaald met dien verstande dat 0,036 g (0,45 mmol) ethylammoniumchloride werd gebruikt. De omzetting na 10
minuten, titrimetrisch bepaald, bedroeg 94%, berekend op
30 de beginconcentratie aan zuur van het ingezette dithiofosforzuur.

Voorbeeld 6

 Het experiment beschreven in Voorbeeld 1 werd

- herhaald met dien verstande dat 0,039 g (0,27 mmol) 1,2-diaminoethaan-dihydrochloride werd gebruikt. De omzetting na 10 minuten, titrimetrisch bepaald, bedroeg 75%, berekend op de beginconcentratie aan zuur van het
- 5 ingezette dithiofosforzuur.

Voorbeeld 7

- Het experiment beschreven in Voorbeeld 3 werd herhaald met di-isodecylthiofosforzuur van een andere kwaliteit onder gebruikmaking van een zeer geringe
- 10 hoeveelheid trioctylmethylammoniumchloride, nl. 1/8 deel van de in Voorbeeld 3 genoemde hoeveelheid. Reeds na 5 minuten werd de omzetting bepaald (titrimetrisch). Deze bedroeg 87%, berekend op de beginconcentratie aan zuur van het ingezette dithiofosforzuur.

15 Voorbeeld ter vergelijking (B)

- Het experiment beschreven in Voorbeeld 7 werd herhaald met dien verstande dat geen quaternaire ammonium-verbinding werd gebruikt. De omzetting na 5 minuten, titrimetrisch bepaald, bedroeg slechts 10%, berekend op
- 20 de beginconcentratie aan zuur van het ingezette dithiofosforzuur.

CONCLUSIES

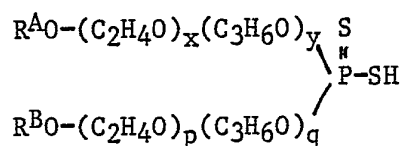
1) Werkwijze ter bereiding van zouten van dithiofosforzuren door dithiofosforzuren te neutraliseren met basische metaalverbindingen, met het kenmerk, dat de neutralisatie wordt uitgevoerd in aanwezigheid van één of meer quaternaire ammoniumverbindingen welke de groep $R^1R^2R^3R^4N^{\oplus}$ bevatten waarin R^1 , R^2 , R^3 en R^4 gelijk of verschillend kunnen zijn en een waterstofatoom of een al dan niet gesubstitueerde alkyl, aryl, alkaryl of aralkyl groep voorstellen waarbij tenminste één van R^1 , R^2 , R^3 of R^4 geen waterstofatoom voorstelt.

2) Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men uitgaat van een dithiofosforzuur met de algemene formule:



waarin R^A en R^B gelijk of verschillend kunnen zijn en elk een alkyl, cycloalkyl, aryl, alkaryl of aralkylgroep voorstellen met 2 tot 20 koolstofatomen, in het bijzonder een dithiofosforzuur waarin R^A en R^B gelijk zijn.

3) Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men uitgaat van een dithiofosforzuur met de algemene formule:



waarin R^A en R^B de bovenomschreven betekenis hebben en p , q , x en y getallen voorstellen tussen 0 en 10 waarbij de som van p , q , x en y tenminste 1 bedraagt.

- 5 4) Werkwijze volgens één of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men metaalverbindingen van de Groepen IIA en IIB van het Periodiek Systeem der Elementen toepast, in het bijzonder verbindingen van zink, cadmium, magnesium, strontium of barium en bij
10 voorkeur een zinkverbinding.
- 5) Werkwijze volgens één of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men quaternaire ammonium-
halogeniden, -nitraten, -sulfaten, of -perchloraten
15 toepast, in het bijzonder quaternaire ammoniumchloriden of -bromiden.
- 6) Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat men quaternaire ammoniumverbindingen toepast met
20 tenminste vier en bij voorkeur acht of meer koolstofatomen in het molecuul.
- 7) Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat men tetramethylammoniumchloride, tetramethylammonium-
25 bromide, nonylammoniumchloride, tetrabutylammoniumchloride, tetrabutylammoniumbromide of octyltrimethylammoniumchloride toepast.
- 8) Werkwijze volgens één of meer der voorgaande
30 conclusies, met het kenmerk, dat men de quaternaire ammoniumverbinding toepast in een hoeveelheid tussen 0,01 gew.% en 10 gew.%, bij voorkeur tussen 0,1 gew.% en 5 gew.%, berekend op ingezet dithiofosforzuur.

- 9) Werkwijze volgens één of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men de neutralisatie uitvoert in aanwezigheid van een smeerolie of een koolwaterstof als oplosmiddel.
- 5
- 10) Werkwijze ter bereiding van smeermiddelsamenstellingen, met het kenmerk, dat zij één of meer zouten van dithiofosforzuren bevatten welke bereid zijn door dithiofosforzuren te neutraliseren met basische metaalver-
- 10 bindingen in aanwezigheid van één of meer quaternaire ammoniumverbindingen welke de groep $R^1R^2R^3R^4N^\oplus-$ bevatten waarin R^1 , R^2 , R^3 en R^4 gelijk of verschillend kunnen zijn en een waterstofatoom of een al dan niet gesubstitueerde alkyl, aryl, alkaryl of aralkyl
- 15 groep voorstellen waarbij tenminste één van R^1 , R^2 , R^3 of R^4 geen waterstofatoom voorstelt.
- 11) Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de smeermiddelsamenstellingen één of meer zouten van
- 20 dithiofosforzuren bevatten welke bereid zijn door dithiofosforzuren volgens de algemene formule 3 of 4 waarin R^A , R^B , p, q, x en y de bovenomschreven betekenis hebben, te neutraliseren met basische metaalverbindingen, in het bijzonder zinkverbindingen, in aanwezigheid
- 25 van één of meer quaternaire ammoniumverbindingen welke de groep $R^1R^2R^3R^4N^\oplus-$ bevatten waarin R^1 , R^2 , R^3 en R^4 de bovenomschreven betekenis hebben.
- 12) Smeermiddelsamenstellingen, met het kenmerk, dat
- 30 zij naast een grotere hoeveelheid van een smeerolie een kleinere hoeveelheid van één of meer zouten van dithiofosforzuren bevatten welke verkregen zijn door dithiofosforzuren volgens de formules 3 of 4, waarin R^A , R^B , p, q, x en y de bovenbeschreven betekenis hebben, te neutrali-

- seren met basische metaalverbindingen, bij voorkeur zink-
verbindingen, in aanwezigheid van één of meer quaternaire
ammoniumverbindingen welke de groep $R^1R^2R^3R^4N^{\oplus}$ - bevat-
ten waarin R^1 , R^2 , R^3 en R^4 de bovenomschreven
5 betekenis hebben.