

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 153165 B

(21) Patentansøgning nr.: 6044/71

(51) Int.Cl.⁴ C 10 M 159/16

(22) Indleveringsdag: 10 dec 1971

(41) Alm. tilgængelig: 12 jun 1972

(44) Fremlagt: 20 jun 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 11 dec 1970 US 97300 04 okt 1971 US 186494

(71) Ansøger: *CHEVRON RESEARCH COMPANY; 200 Bush Street; San Francisco; California 94120, US

(72) Opfinder: Andrew Doyle *Abbott; US, Thomas Vincent *Liston; US

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) **Smøreliekomposition samt additiv til fremstilling af samme**

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3454497, 3474035

DK 153165 B

Smøreolier, der skal anvendes under krævende betingelser i dieselmotorer, er tilsat mange additiver til opnåelse af neutralisation af syrer hidhørende fra svovlet i brændstoffet og oxidation af carbonhydrider, såvel i brændstoffet som olien, endvidere til opnåelse af dispergeringsevne, således at slamdannende precursors holdes dispergeret i olien, forbedret slidbeskyttelse og olieagtige egenskaber samt til forbedring af andre karakteristiske egenskaber hos olien. Ud over de krav, der normalt stilles til en dieselsmøreolie, må de olier, der skal anvendes i jernbane-dieselmotorer, yderligere have den egenskab, at de ikke korroderer eller reagerer med sølv. Sølvlejer anvendes i meget stort antal i dieselmotorer i dag.

Det vil være klart, at det vil være ønskeligt at have et enkelt additiv, der tilvejebringer mange forskellige egenskaber, i betragtning af effektiviteten og økonomien ved at fremstille og anvende et enkelt additiv sammenlignet med et flertal

additiver. Som følge af de hårde driftsbetingelser, hvorunder en smøreolie virker i dieselmotorer, iagttages det imidlertid ofte, at additiver, alt imens de udøver en speciel funktion effektivt, vil være tilbøjelige til at nedbrydes og forøge dannelsen af afsætninger. Det er derfor ved udformningen af et specielt additiv væsentligt, at det ikke blot udøver den eller de funktioner, som det er beregnet til, men at det er stabilt under driftsbetingelserne eller nedbrydes langsomt til materialer, der ikke forøger dannelsen af afsætninger.

Man har i lang tid anvendt jordalkalimetalphenoxider eller -phenater i smøreolier. Både sulfurerede alkylphenoler og Mannichbaser har været anvendt i smøreolier. U.S. patentskrift nr. 2.459.114 og 2.459.116 omhandler fremstillingen af Mannich-produkter under anvendelse af polyaminer med alkylphenoler med svovlbro. Ifølge U.S. patentskrift nr. 3.454.497 fremstilles en Mannichbase under anvendelse af methylamin, formaldehyd og alkylphenoler til anvendelse i smøreolier. Andre patentskrifter af interesse er U.S. patentskrift nr. 2.810.697, 3.372.118, 3.429.812, 3.472.773, 2527.279, 2.763.616, 3.368.972, 2.410.911, 2.962.442, 3.413.347 og 3.340.190.

Man har nu overraskende fundet en smøreoliekomposition, der på én gang giver små mængder sediment, når den neutraliseres med svovlsyre, idet den samtidig er i stand til at neutralisere store mængder syre, i udpræget grad nedsætter slidtabet, hvor der anvendes sølvlejer, giver en udmærket antioxidantvirkning og under yderst krævende betingelser ved høje temperaturer i en dieselmotor er i stand til at holde et lavt afsætningsniveau.

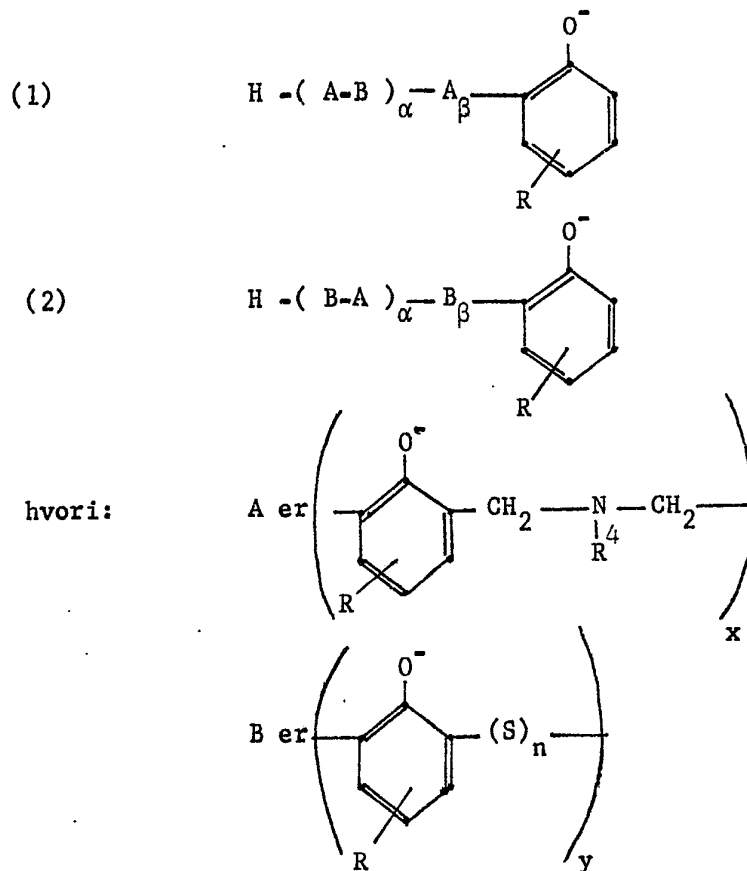
Kompositionerne ifølge opfindelsen er ejendommelige ved, at de som additiv indeholder et reaktionsprodukt dannet ved omsætning mellem en jordalkalimetalbase, en ud fra en (lavere alkyl)-amin, en alkylphenol og formaldehyd fremstillet Mannichbase og en sulfureret alkylphenol, hvori forholdet mellem ækvivalenterne af alkylphenol fra Mannichbasen og ækvivalenter alkylphenol fra den sulfurerede alkylphenol for hele reaktionsproduktet er 0,2-5:1, hvori jordalkalimetalbasen er anvendt i en mængde, der giver ialt fra 1 til ca. 1,75 ækvivalenter jordalkalimetalbase pr. ækvivalent alkylphenol.

Omsætningen udføres ved forhøjet temperatur med en jordalkalimetalbase i nærværelse af et hydroxylisk opløsningsmiddel under betingelser, der tjener til formindskelse af tabet af aminnitrogen, og således at der dannes molekylbindinger mellem Mannichbasen og den sulfurerede alkylphenol udover de brobindinger, der dannes af det divalente jordalkalimetal.

Det dannede produkt vil (uafhængigt af eventuelt fortyndingsmiddel) have en alkalitetværdi (ASTM Test-D2896) i mg KOH/g inden for området 130-450, sædvanligvis ca. 175-400. Produktet vil ved elementæranalyse give ca. 4-12,

sædvanligvis ca. 5-10, vægt-% calcium, mindst ca. 0,1-5, sædvanligvis ca. 0,5-4, vægt-% nitrogen og ca. 0,8-10, sædvanligvis ca. 2-8, vægt-% svovl. I en 100 neutral olie, (hvor 100 er viskositeten ved 38°C i SUS), og ved en jordalkalimetalkoncentration på 0,88 molær (3,5 vægt-% for Ca) vil viskositeten ved 99°C normalt ligge i området ca. 200-3000 SUS, sædvanligvis i området 500-1500 SUS.

Additiverne ifølge opfindelsen er af kompleks natur. De er ejendommelige ved det i krav 5's kendetegnende del angivne. Det antages, at de i det væsentlige kan beskrives med én af følgende formler:



$\alpha = 1$ til 3 ,

$\beta = 0$ til 1 ,

$x = 1$ til 20 , især 4 til 9 ,

$y = 1$ til 10 , især i området 1 til 5 , fortrinsvis 2 til 4 ,

$n = 1$ til 5 , sædvanligvis 1 til 3 ,

R , der svarer til R^2 og R^3 i krav 5, er en mættet alifatisk carbonhydrid-gruppe, enten med lige eller forgrenet kæde, med fra 8 til 36 carbonatomer, sædvanligvis fra 10 til 24 carbonatomer, idet gennemsnitsantallet af carbonatomer i almindelighed ligger i området ca. 10 til 20 ,

R^4 er en lavere alkylgruppe, sædvanligvis med 1 til 3 carbonatomer og fortrinsvis med 1 carbonatom, dvs. methylgruppen.

Forholdet mellem ækvivalenterne af alkylphenol fra Mannichbasen og ækvivalenter alkylphenol fra den sulfurerede alkylphenol vil normalt for hele kompositionen være 0,2-5:1, sædvanligvis 0,3-3:1 og fortrinsvis 0,3-2:1.

Oxygenatomernes fri valenser går til jordalkalimetal. Disse metaller er calcium og barium, fortrinsvis calcium. Begge metallets valenser kan være bundet til phenoxidet eller én valens til phenoxidet og den anden valens til et alkoxid eller hydroxid, idet gruppen varierer med det anvendte hydroxyliske opløsningsmiddel og den ved reaktionen anvendte mængde jordalkalimetal. Nogle få af phenoxidgrupperne, ikke over 10 mol-%, kan være bundet til hydrogen, afhængigt af mængden af tilstedeværende overskud af jordalkalimetal.

Additiverne ifølge opfindelsen fremstilles ved at forene Mannichbasen og den sulfurerede alkylphenol i et ækvivalentforhold (baseret på phenol) i området 0,2-5:1, sædvanligvis 0,3-3:1, i en egnet reaktor. Foruden disse reaktionskomponenter indføres et jordalkalimetaloxid eller -hydroxid, fortrinsvis hydroxid, og et hydroxylisk opløsningsmiddel, sædvanligvis ethylenglycol, i reaktoren.

Mængden af jordalkalimetalbase afhænger af, hvilken fremgangsmåde, der er anvendt til fremstilling af den sulfurerede alkylphenol. Hvis der har været anvendt en jordalkalimetalbase under fremstillingen af den sulfurerede alkylphenol, skal den tilsatte mængde jordalkalimetalbase være så stor, at der i alt fås mindst ét ækvivalent jordalkalimetal pr. ækvivalent tilstedeværende alkylphenol, sædvanligvis ikke over 1,75 ækvivalenter og mere almindeligt ikke over 1,5 ækvivalenter jordalkalimetal pr. ækvivalent tilstedeværende phenol.

Mængden af det hydroxyliske opløsningsmiddel varierer med det specielle opløsningsmiddel, der anvendes. Ethylenglycol, propylenglycol og methanol er eksempler på egnede opløsningsmidler. Da ethylenglycol er det foretrukne opløsningsmiddel, vil kun anvendelsen af dette blive omtalt nærmere. Den mængde ethylenglycol, der anvendes, vil normalt andrage fra ca. 5 til 35 vægt-%, fortrinsvis fra ca. 7 til 20 vægt-% af den totale reaktionsblanding.

Foruden ethylenglycol kan der også være et indifferent carbonhydriddfortyndingsmiddel til stede. Disse indifferente fortyndingsmidler kan tjene til at lette håndteringen af reaktionskomponenterne, sænke reaktionsblandingsviskositet og forøge den lethed, hvormed produktet isoleres. I betragtning af additivernes anvendelse kan der anvendes mineralolier med smøreolieviskositet, og produktet kan isoleres som en opløsning i mineralolien. Sædvanligvis vil det indifferente fortyndingsmiddel, hvis det overhovedet er til stede, forekomme i reaktionsblandingen i mængder fra 3 til 65 vægt-%, sædvanligvis 5-50 vægt-% af den totale reaktionsblanding.

Der kan hensigtsmæssigt anvendes en lille mængde af et antiskumningsmiddel eller skumningshæmmende middel. Det skumningshæmmende middel vil normalt være til stede i reaktionsblandingen i mængder på 1×10^{-3} til 1×10^{-5} vægt-%. Skumhæmmende midler er velkendte og behøver ikke eksemplificeres her.

Reaktionen udføres hensigtsmæssigt ved at forene den sulfurerede alkylphenol, Mannichbasen, jordalkalimetaloxyd eller -hydroxyd og ethylenglycol. Som allerede angivet kan der også være et indifferent fortyndingsmiddel til stede. Blandingen opvarmes fortrinsvis, før tilsætning af ethylenglycolen, til mindst 90°C , men under den temperatur, ved hvilken reaktionen skal udføres, normalt under 140°C .

Efter tilsætning af ethylenglycolen hæves temperaturen således, at der afdestillerer vand, idet reaktionsvandet fjernes. Derpå hæves temperaturen, dog således at den ikke overstiger 200°C . Trykket sænkes for at tillade destillation af ethylenglycol. Sædvanligvis vil temperaturen under fjernelse af vand andrage fra 125° til 160°C , medens temperaturen under fjernelse af ethylenglycol vil andrage fra 140 til 200°C , fortrinsvis fra 160 til 180°C . Trykket vil variere alt efter temperaturen og den ønskede destillationshastighed. Det formindskede tryk kan variere fra ca. 0,01 til 0,8 atmosfære.

Den tid, der kræves til fjernelse af vand, vil sædvanligvis andrage fra ca. 30 minutter til 3 timer. Tiden for fjernelsen af ethylenglycol vil normalt andrage ca. 30 minutter til 9 timer. Reaktions tiden, dvs. tiden fra den første fjernelse af vand til i det væsentlige fuldstændig fjernelse af ethylenglycol, vil variere fra ca. 1 time til 6 timer. Tiden skal, selvom den ikke er en kritisk faktor, ikke trækkes for længe ud; den vil afhænge af apparatets kapacitet, mængden af reaktionskomponenter, skumningsgraden og muligheden for at kontrollere temperaturen og hastigheden for fjernelse af destillater.

Når der ikke destillerer mere ethylenglycol over, kan reaktionsblandingen afkøles. Afhængigt af tilstedeværelsen af og mængden af indifferent fortyndingsmiddel bør temperaturen fortrinsvis holdes over ca. 150°C før tilstrækkelig fortynding med et passende opløsningsmiddel. Blandingen kan blive yderst viskos, og opløsning i et opløsningsmiddel er vanskelig under en temperatur på ca. 150°C . Der kan benyttes et vilkårlig egnet opløsningsmiddel, men i betragtning af den påtænkte anvendelse anvendes sædvanligvis en carbonhydrid-smøreolie som fortyndingsmiddel. Alt efter det endelige anvendelsesformål kan der anvendes forskellige carbonhydrid-smøreolier. Når det er fortyndet, er produktet parat til anvendelse, efter filtrering, som et koncentrat til fremstilling af færdige smøreolier.

I det følgende skal de forskellige reaktionskomponenter omtales nærmere. Den første og simpleste reaktionskomponent er jordalkalimetaloxyd eller -hydroxyd. Som allerede angivet, er disse metaller calcium og barium, fortrinsvis calcium. Hvis metallet er calcium, anvendes normalt calciumhydroxyd.

Sulfurerede alkylphenoler er velkendte materialer til anvendelse i smørelser. Fremstillingsmetoden for de sulfurerede alkylphenoler er ikke kritisk for opfindelsen. Den sulfurerede alkylphenol skal have mindst ca. 4 vægt-% svovl og ikke mere end ca. 20 vægt-% svovl, sædvanligvis fra ca. 8 til 18 vægt-% svovl. Fortrinsvis vil der være mindst 0,5 og ikke mere end ca. 12 vægt-% svovl, baseret på vægten af den tilstedeværende sulfurerede phenolkomposition, som ikke deltager i brodannelse eller indgår i broer med mindst 3 svovlatomer. Sædvanligvis vil der forefindes ca. 1 til 9 vægt-% svovl, baseret på vægten af den sulfurerede phenolkomposition, som kan indgå en brodannende reaktion.

De sulfurerede alkylphenoler vil for størstedelens vedkommende have den i krav 5 angivne formel II, hvori R^2 er en alkylgruppe med 8-36 carbonatomer, sædvanligvis 10-24 carbonatomer, med et gennemsnitligt antal carbonatomer i området ca. 10-20, y^1 er et helt tal fra 1-9, sædvanligvis fra 1-5, idet gennemsnittet i forhold til hele kompositionen ligger i området 2-4, og n^1 er et helt tal fra 1-5 sædvanligvis fra 1-3. Der kan være små mængder, ikke mere end ca. 10 vægt-%, sulfureret phenol med y^1 større end 9.

De alifatiske carbonhydridgrupper, der er betegnet med R^2 , kan sidde i ortho-, meta- eller parastillinger, men vil overvejende sidde i meta- eller parastillinger. Da alkylgrupper med forgrenet kæde har en tendens til at nedsætte mængderne af orthosubstituerede phenoler, foretrækkes forgrenede alkylgrupper. Det skal imidlertid bemærkes, at alkylgrupperne i nogen grad sidder i orthostilling, og orthosubstituerede phenoler virker som kædeterminatorer ved copolymerisationen af svovl og alkylphenol.

Den sulfurerede alkylphenol kan fremstilles ved kombination af alkylphenol, svovl, calciumoxyd eller calciumhydroxyd og glycol ved forhøjet temperatur, afdrivning af vandet og hydrogensulfid, efterfulgt af isolering af den sulfurerede alkylphenol. Se f.eks. U.S. patentskrift nr. 2.989.466. Svovlmonochlorid kan også anvendes til fremstilling af sulfurerede alkylphenoler, ofte under anvendelse af en Friedel-Crafts-katalysator til at hjælpe reaktionen. Forskellige metoder til fremstilling af sulfurerede alkylphenoler kan findes i U.S. patentskrift nr. 2.362.289, 2.451.345, 2.744.083 og 3.367.867.

De Mannichbaser, som anvendes, fremstilles ved ved forhøjede temperaturer at kombinere en alkylphenol, formaldehyd og en primær laverealkylamin, fortrinsvis med 1-3 carbonatomer, særlig foretrukket methylamin. En fremgangsmåde til frem-

stilling af Mannichbaserne kan findes i den verserende ansøgning serial nr. 22,452, indleveret den 25. marts 1970. U.S. patentskrift nr. 3.454.497 beskriver en yderligere fremgangsmåde til fremstilling af Mannichbaser under anvendelse af primære aminer.

Mannichbaserne vil for størstedelens vedkommende have den i krav 5 angivne formel I, hvori R^4 betegner en lavere alkylgruppe, sædvanligvis med 1-3 carbonatomer, fortrinsvis med 1 carbonatom, dvs. methylgruppen, R^3 er en mættet alifatisk carbonhydridgruppe med 8-36 carbonatomer, sædvanligvis med 10-24 carbonatomer, og normalt med et gennemsnitligt antal carbonatomer i området 10-20, x^1 vil ligge i området 1-19, sædvanligvis gennemsnitligt i området 4-9. Der kan være små mængder, mindre end 10 vægt-%, Mannichbaser med x^1 større end 19. Gennemsnittet i forhold til hele kompositionen vil normalt være i området 3-9, idet mere end 50 vægt-% af kompositionen har x^1 større end eller lig med 3.

Mannichbasen fremstilles sædvanligvis ud fra alkylphenoler med mindre end 25 mol-%, fortrinsvis mindre end 20 mol-% orthosubstitution. Den omhandlede Mannichbase vil have mindre end 20, sædvanligvis mindre end 10% binding af Mannichaminen ved parastillingen til phenolens hydroxylgruppe.

Mannichbasen vil (ufortyndet) have mindst 2 vægt-% nitrogen og normalt ikke mere end ca. 5 vægt-% nitrogen, idet nitrogenmængden normalt vil ligge i området ca. 2,2 til 4. Den gennemsnitlige molekylvægt, bestemt ved osmometri, vil være mindst 600, sædvanligvis mindst 700, og normalt ikke overskride ca. 5000.

De efterfølgende eksempler forklarer opfindelsen nærmere. (Alle dele er angivet efter vægt med mindre andet er angivet.)

Eksempel 1

Til en reaktionsbeholder føres 8.825 dele sulfureret alkylphenol (fremstillet som beskrevet i eksempel A), 10.350 dele af en Mannichbase (fremstillet som beskrevet i eksempel B) som en 60 vægt-%'s opløsning i en mid-continent 100 neutral olie, 2 dele DC-200 skumningsinhibitor og 1.640 dele calciumhydroxid. Blandingen opvarmes til 120-135°C, og 5.150 dele ethylenglycol tilsættes. Trykket nedsættes derpå til 508 mm kviksølv, og blandingen opvarmes til 150°C i løbet af et tidsrum på 50 til 70 minutter, medens der afdestilleres vand. Når i det væsentlige al vandet er fjernet, forøges temperaturen til 190°C i løbet af et tidsrum på 2 til 3 timer. Trykket nedsættes samtidig, således at det maksimale vakuum nås omtrent til det tidspunkt, hvor temperaturen når 170°C. Beholderens sluttryk er ikke større end 50 mm Hg. Når en temperatur på 188°C er nået, holdes denne temperatur og det maksimale vakuum i 30 minutter.

Blandingen afkøles derpå hurtigt til 150°C , og nitrogen indføres i systemet til atmosfærisk tryk. Til blandingen sættes derpå 4.550 dele 100 neutral olie, og opløsningen blandes i 30 minutter under opretholdelse af temperaturen ved ca. 120°C . Produktet kan derefter isoleres.

Ovennævnte produkt vil have ca. 4,2 vægt-% calcium og en viskositet på ca. 4000 SUS ved 99°C .

Eksempel A

Til en reaktionsbeholder føres 18.100 dele polypropylphenol (fremstillet ud fra polypropylen med ca. 12 til 15 carbonatomer), 750 dele calciumoxid og 4.620 dele svovl, idet blandingens temperatur holdes ved 105°C . Temperaturen forøges derpå til $130-135^{\circ}\text{C}$, og 580 dele ethylenglycol tilsættes. Hydrogensulfid begynder at udvikles, og en lille nitrogenpurge påbegyndes derpå fra toppen af reaktoren. Temperaturen hæves langsomt til ca. 170°C , og den temperatur opretholdes i et tidsrum på 6 timer. Efter forløbet af dette tidsrum afkøles blandingen til ca. $107-120^{\circ}\text{C}$, og produktet kan isoleres.

Eksempel B

Til en reaktionsbeholder føres 60,4 dele polypropylphenol (fremstillet ud fra polypropylen med ca. 12 til 15 carbonatomer), og systemet udpumpes og skylles med nitrogen. Efter endt skylning tilsættes 17,9 dele isobutylalkohol og 14,5 dele paraformaldehyd, medens blandingen omrøres. Til blandingen sættes derpå 7,2 dele flydende methylamin, idet tilsætningen foregår i løbet af 3 timer. Temperaturen holdes under tilsætningen ved $50-65^{\circ}\text{C}$.

Efter endt tilsætning af methylaminen omrøres blandingen i yderligere 15 minutter, og beholderen afblæses. Temperaturen hæves derpå til 88°C , beholderen lukkes, og temperaturen hæves til 127°C . Denne temperatur holdes i et tidsrum på 7 timer, medens der opretholdes et tryk på 2,35 atm. Produktet kan derpå isoleres ved vask med vand og efterfølgende afdestillation af isobutylalkoholen.

Om ønsket kan produktet fortyndes med et inaktivt fortyndingsmiddel for hensigtsmæssig håndtering. Produktet opvarmes derpå i vakuum i ca. 30 minutter ved 150°C , hvorefter det er parat til anvendelse i slutreaktionen.

Eksempel 2

Til en reaktionsbeholder førtes 8,643 g sulfureret alkylphenol (ufiltreret) 9,255 g af Mannichbasen, som en 66 vægt-%'s opløsning i 100 neutral olie, og 1,618 g calciumhydroxid, efterfulgt af tilsætning af 5,122 g ethylenglycol og 4 g DC-200, et skumningshæmmende middel.

(Den sulfurerede alkylphenol blev fremstillet som beskrevet i eksempel A, filtreret, og havde følgende specifikationer (ren) : Alkylphenolen var polypropylenphenol med alkylgrupper med 12 til 15 carbonatomer, alkalitetsværdien 63,6 mg KOH/g, 2,27% Ca, 14,99% S, viskositet ved 99°C 2740 SUS).

Mannichbasen blev fremstillet ud fra polypropylenalkylphenol (polypropylen med 12 til 15 carbonatomer) som beskrevet i eksempel B. Produktet havde følgende specification, som en 66,7 vægt-%'s opløsning i en mid-continent 100 neutral olie: 2,74% N, alkalitetsværdi 109 mg KOH/g, viskositet ved 99°C 425 SUS).

Blandingen blev hurtigt opvarmet til 130°C og påført et vakuum på 25 mm Hg, idet vand og hydrogensulfid afdestilleredes. Trykket blev formindsket, og temperaturen forøget i løbet af et tidsrum på 4 timer og 20 minutter, idet sluttemperaturen var 195°C, og det endelige vakkum ca. 48 mm Hg. I løbet af dette tidsrum afdestillerede vand og ethylenglycol. Blandingen blev afkølet til 135°C, vakuuet brudt ved tilførsel af nitrogen, og da temperaturen var faldet til ca. 127°C, blev 5,092 g af en mid-continent 100 neutral olie tilsat som fortyndingsmiddel.

Produktet havde i form af en olieopløsning en alkalitetsværdi på 147 mg KOH/g, 0,75% N, 3,2% S og 4,2% Ca. Med nogen vanskelighed blev produktet fortyndet yderligere med mid-continent 100 neutral olie og filtreret under anvendelse af en blanding af "Celite 573" og "Celite 545". Det filtrerede produkt vejede 15,457 g, havde 0,60% N, 3,35% Ca og 3,12% S.

Eksempel 3

Til en reaktionsbeholder førtes 427 g (1,28 ækvivalenter) sulfureret alkylphenol og 454 g (0,93 ækvivalent) af den i eksempel 2 beskrevne Mannichbase som en 66,7 vægt-%'s aktiv opløsning, blandingen blev opvarmet til 95°C, og 253 g ethylenglycol og 80 g (2,16 ækvivalenter) calciumhydroxid tilsat. Trykket blev nedsat til et vakuum på 25 mm Hg og vand afdestilleret, idet temperaturen blev hævet til 125°C. Temperaturen blev derpå hævet til 150°C i løbet af et tidsrum på 55 minutter, efterfulgt af langsom nedsættelse af trykket til 25 mm Hg, medens temperaturen langsomt blev hævet til 182°C. Temperaturen blev opretholdt i 15 minutter, og derpå fik reaktionsblandingen lov at afkøle, idet nitrogen blev tilført for at bryde vakuuet. Produktet blev derpå fortyndet med 300 g af en mid-continent 100 neutral olie. Olieopløsningen blev derpå filtreret gennem "Celite", og det filtrerede produkt vejede 1,105 g. Analyse: % Ca: 4,43, 4,24, % N: 0,82, 0,82, % S: 3,56, alkalitetsværdi, mg KOH/g: 152,5, 151,4.

Den i det foregående anvendte sulfurerede alkylphenol blev fremstillet som beskrevet i eksempel A og havde følgende specifikationer: 14,9 % S, alkalitetsværdi 62,7 mg KOH/g, 2,16 % Ca, viskositet ved 99°C 2,435 SUS.

Der blev udført en del yderligere eksempler i det væsentlige under anvendelse af fremgangsmåder identiske med fremgangsmåden ifølge eksempel 3, bortset fra variationer i forholdet mellem sulfureret alkylphenol og Mannichbase. Såvel den sulfurerede alkylphenol som Mannichbase blev opnået ud fra samme batchfremstilling. Den efterfølgende tabel angiver mængderne af anvendt materiale og specifikationerne for slutproduktet. Alle de angivne specifikationer er baseret på en komposition, som er 63 vægt% aktiv i en mid-continent 100 neutral olie.

TABEL I

Eksempel	Sulfureret alkylphenol, g	Mannichbase, g 1)	Ethylen- glycol, g	Calcium- hydroxid, g	Mid-continent 100 neutral olie 2)	% N ³⁾	% Ca 3)	% S 3)	Alkalitetstæthed, mg KOH/g
4	334	500	229	72,5	238	1,07 1,06	4,07 4,07	3,30 3,23	155,7
5	1002	500	458	145	650	0,42	4,36 4,33	4,60	140,1
6	334	1500	458	145	332	1,64 1,63	3,74 3,74	1,61 1,50	170,6
7	334	1000	344	109	278	1,43 1,39	3,78 3,79	1,98 1,98	162,8
8	668	500	344	109	449	0,61 0,61	4,32 4,36	3,76 4,04	143,7

1) 66,7 vægt-% aktiv i mid-continent 100 neutral olie.

2) Tilsat ved endt reaktion.

3) Analyse udført på fortyndet produkt.

Eksempel 9

Til en reaktionsbeholder førtes 427 g sulfureret alkylphenol fremstillet som følger.

Til en reaktionsbeholder førtes 3011 g polypropylenphenol (polypropylen med 12 til 15 carbonatomer), blandingen blev opvarmet til 65°C , og 125 g calciumoxid blev tilsat. Temperaturen blev hævet til 132°C , da 768 g svovl blev tilsat, efterfulgt af tilsætning af 96 g ethylenglycol. Blandingen blev kogt under tilbagesvaling i 10 minutter, idet hydrogensulfid afdestillerede. Temperaturen blev kontinuerligt forøget, indtil 170°C var nået, hvorefter temperaturen blev holdt i 6 timer, på hvilket tidspunkt reaktionsblandingen fik lov at afkøle, og nitrogen blev tilført for at give en inaktiv atmosfære. Produktet vejede 3666 g, og en prøve blev udtaget til analyse og filtreret. Analyse: 14,57% S, alkalitetsværdi 61,39 mg KOH/g, hvilket svarer til 2,19% Ca.

Til de 427 g sulfureret alkylphenol blev sat 454 g af den i eksempel 2 beskrevne Mannichbase, blandingen blev opvarmet til 93°C , på hvilket tidspunkt 80 g calciumhydroxid og 253 g ethylenglycol blev tilsat. Temperaturen blev derpå hævet i løbet af ca. 1 time og 15 minutter til 182°C , medens trykket langsomt blev nedsat til et sluttryk på 40 mm Hg. Efter opretholdelse af temperaturen og trykket i ca. 10 minutter fik blandingen lov at afkøle til 120°C , en nitrogenatmosfære blev tilført og 300 g af en mid-continent 100 neutral olie tilsat. Slutproduktet vejede 1185 g. Analyse: % N: 0,71, 0,72, % S: 3,19, % Ca: 4,01, alkalitetsværdi, mg KOH/g, 134,9, 133,9.

Nogle sulfurerede alkylphenoler blev fremstillet ved den i eksempel A beskrevne fremgangsmåde, idet forholdet mellem svovl og alkylphenol blev varieret. Disse kompositioner blev derpå kombineret med Mannichbasen som fremstillet i eksempel B, i det væsentlige efter den i eksempel 1 beskrevne fremgangsmåde. Den efterfølgende tabel angiver forholdet mellem svovl og alkylphenol, produktets analyse, analysen af Mannichbasen og analysen af slutproduktet.

TABEL II

Eksempel	Reaktant 1) svovl, dele	% S	Produkt A.V. 2) mg KOH/g	Kombination af sulfureret alkyphenol og Mannichbase 4)						
				Sulfureret alkyphenol, dele	Mannich- base 3) dele	% N	% Ca	Analyse 5) % S	A.V. mg KOH/g	
10	269	4,32	81,2	378	475	0,84,	0,82	4,18	1,31	152
11	384	7,69	76,5	386	475	0,81,	0,82	4,35	1,70	158
12	576	11,07	72,8	407	475	0,87,	0,88	4,17	2,76	154
13	768	18,6	67,4	427	475	0,82,	0,78	4,28	3,17	147
14	960	20,1	68,1	448	475	0,85,	0,83	3,91	3,94	147
15	384	7,69	76,5	386	475	0,85,	0,85	4,30	1,41	156
16	384	7,96	76,5	604	505	0,47,	0,48	4,46	2,14	144
17	768	18,6	67,4	604	505	0,50,	0,53	4,35	3,51	-

- 1) Kombineret med svovlet blev 125 dele CaO, 2900 dele alkyphenol (alkyl er polypropylen med 12-15 carbonatomer) og 96 dele ethylenglycol.
- 2) A.V. - alkalitetsværdi (ASTM D-2896).
- 3) Fremstillet som beskrevet i eksempel B. 66,7 vægt-% aktiv i 100 neutral olie, 2,77 % N.
- 4) Foruden den sulfurerede alkyphenol og Mannichbasen blev der anvendt 253 dele ethylenglycol, 80 dele calciumhydroxid og 300 dele af en mid-continent 100 neutral olie.
- 5) Analyse udført på fortyndet produkt.

Eksempel 18

Til en reaktionskolbe forsynet med nitrogenbobler tilførtes 100 g 2,2'-bis(1-hydroxy-4-polypropylenphenyl)disulfid (polypropylen med 12 til 15 carbon-atomer) som en 75 vægt-%'s opløsning i olie og 150 g af den som beskrevet i eksempel B fremstillede Mannichbase som en 66,7 vægt-%'s aktiv opløsning i en mid-continent 100 neutral olie (alkalitetstværdi 108 mg KOH/g, 2,74% N), og blandingen blev opvarmet til 100°C under opretholdelse af en nitrogenatmosfære. Til reaktionsblandingen blev der derpå sat 18 g calciumhydroxid, 29 g ethylenglycol og en dråbe "DC-200". Temperaturen blev derpå hævet til 150°C og trykket nedsat til 200 mm Hg, og disse betingelser blev opretholdt i 30 minutter. Trykket blev derefter reduceret til 50 mm Hg, temperaturen hævet til 180°C og opretholdt i 15 minutter. Efter forløbet af dette tidsrum blev blandingen afkølet til 100°C og filtreret gennem en 50/50 blanding af "Celite 512" og "Dicalite 573". Filtreringen gik langsomt. Analyse: 1,20% N, 3,52 % Ca, A.V. 147 mg KOH/g.

Additiverne ifølge opfindelsen finder især anvendelse i smøreolier, hvor ikke blot detergent-virkning og dispergerende virkning er ønskelig, men også syreneutralisationskapacitet og antioxidant-aktivitet.

Additiverne ifølge opfindelsen kan anvendes med forskellige basisolier, som finder anvendelse som smøreolier. Olier med smørende viskositet har viskositeter i området ca. 35 til 50.000 SUS (Saybolt Universal Seconds) ved 38°C. Normalt er det således, at de olier, som finder anvendelse i opfindelsen, har viskositeter ved 99°C i området ca. 20 til 150 SUS, sædvanligvis ca. 60 til 120 SUS. Carbonhydrid-smøreolierne kan være afledt fra naturlige kilder og være på paraffin-, naphthen- eller asfaltbasis eller være blandinger deraf. Alternativt kan der anvendes syntetiske carbonhydridolier.

Additiverne ifølge opfindelsen kan også finde anvendelse i ikke-carbonhydrid syntetiske olier, såsom estere, silikater, etc. De forskellige olier kan anvendes sammen, når som helst de er blandbare eller gjort blandbare ved hjælp af fælles opløsningsmidler.

Additiverne ifølge opfindelsen vil, når de er formuleret som koncenter, normalt være af ca. 15-70 vægt-%, sædvanligvis af 30-60 vægt-%.

Mængden af det omhandlede additiv vil sædvanligvis, når det anvendes i formuleringer, afhængig af den specielle formulering, variere fra ca. 5 til 400 mM/kg, idet de angivne koncentrationer er baseret på metal, sædvanligvis fra ca. 8 til 75 mM/kg baseret på metal. Alkalitetstværdien for en til anvendelse i olie til jernbanedieselmotorer formuleret komposition vil sædvanligvis være mindst 5, især mindst 6 mg KOH pr. g og ikke mere end ca. 15 mg KOH pr. g.

Forskellige andre additiver kan også forefindes i præparatet. Af særlig interesse til anvendelse i kombination med de omhandlede additiver er sulfurerede

alifatiske carbonhydrider. Disse kompositioner er velkendte i teknikken og har normalt ca. 16-50 carbonatomer med et svovlindhold, der varierer fra ca. 15 til 25 vægt-%. Disse additiver vil være til stede i 0,05 til 0,75 vægtprocent.

Det er endvidere fordelagtigt udover de sulfurerede carbonhydrider at anvende ikke-askeholdige detergenter og dispergeringsmidler, hvorved der opnås en komposition med et lavt askeindhold. Disse askefrie detergent/dispergeringsmidler er primært alifatiske polyoler med 2-6 hydroxylgrupper eller alkylpolyaminer (alkylgrupper med 2-3 carbonatomer) med 3-5 aminnitrogenatomer, enten bundet direkte til en alifatisk carbonhydridgruppe med ca. 30-200 carbonatomer, sædvanligvis 50-125 carbonatomer, eller indirekte bundet til en acylgruppe, såsom succinyl, phosphoryl, carboxyl etc., hvor acylgruppen har en carbonhydridsubstituent og danner ester eller polyester med alkoholerne, og et amid eller imid, f.eks. succinimid, kædet til alkylpolyaminen. Se US-patentskrift nr. 3.522.179, 3.331.77 3.219.666 og 3.202.768, som omhandler polyisobutenylsuccinimider af alkylpolyaminer (polyisobutenyl med 50-200 carbonatomer, alkylpolyaminer med alkyl med 2-3 carbonatomer og polyamin med 2-5 nitrogenatomer, idet forholdet succingrupper til alkylpolyaminer er 1-2:1). De askefrie detergenter vil almindeligvis forefindes i ca. 2,5-10 vægt-%, sædvanligvis 3-8 vægt-%.

Andre additiver kan også være til stede i mindre mængder, såsom yderligere askeholdige detergenter, f.eks. sulfonater, såvel neutrale som overbaserne, fosfonater, såvel neutrale som overbaserne, korrosionsinhibitorer, olieagtige midler, flydepunktsnedsættende midler, midler til forbedring af viskositetsindekset, etc.

For at demonstrere effektiviteten af kompositionerne ifølge opfindelsen blev der udført nogle bækprøver og maskinprøver, hvis resultater fremgår af tabel III i det følgende.

Den første prøve, der skal omtales, kaldes oxidationstest, og skal bestemme antioxidantvirkningen. Til 25 g af prøveolien sættes 0,26 cm³ af en opløsning med 2268 ppm kobber, 6236 ppm jern, 567 ppm mangan, 4535 ppm bly og 4535 ppm chrom, alle i form af deres naphthenater, hvilket giver en metalfordeling, som kunne forventes at findes i en anvendt krumtapolie fra en General Motors D-71 dieselmotor. Den olieprøve, der skal afprøves, holdes ved 171°C under omrøring i en oxygenatmosfære, og den procentvise forøgelse af viskositeten bestemmes ved 38°C i 10 timer.

Kompositionerne ifølge opfindelsen blev formuleret i en 70 V.I. SAE 40 olie for at simulere en i handelen tilgængelig formulering. I olien blev der anvendt 59 mM/kg baseret på calcium af testkompositionen, 6 vægt-% bis(polyisobutenylsuccinimid) af tetraethylenpentamin (blandet polyisobutenyl med en gennem-

snitlig molekylvægt på ca. 640 og 1000), 22 mM/kg baseret på calcium af calciummahognisulfonat (1,67 vægt-% Ca), 0,3 vægt-% sulfureret paraffin med 17,5 vægt-% svovl og 0,025 vægt-% terephthalsyre.

Den anden prøve, der skal omtales, er sølvtryksskiveprøven. I denne prøve anvendes en sølvprøveskive af fint sølv, 99,9% rent, loddet til et underlag af blødt stål. Såvel sølv som underlag er nominelt 3,2 mm tykkelse, har en ydre diameter på 3,30 cm og en indre diameter på 2,54 cm. Sølvoverfladen forsynes med riller ved hjælp af tre slidser med samme afstand, opnået med en 3/4" (19 mm) ende-fræser rejst 30° på sin nedre del. Der skæres en 0,25 mm dyb og 0,80 mm bred slidstværs over midten af hver af de tre hævede sølvoverflader.

Sølvteststykket udglødes efter maskinbearbejdning og efter hver anvendelse for at fjerne enhver arbejdshærdning i sølvet. Udglødningen udføres ved 345°C i 1/2 time og får lov at afkøle langsomt til stuetemperatur. Efter udglødning overfladelappes begge sider til opnåelse af en jævn, flad overflade med ca. $2-3 \cdot 10^{-5}$ cm finish.

Stålprøvestykket fremstilles til efterligning af stålstempelpinden i EMD lokomotivets motor. Materialet er AISI stål nr. 8620H. Varmebehandling til en minimal hårdhed på 58 Rockwell C opnås ved opkuling til en indsathærdelagtykkelse på 1,0-1,3 mm, langsom afkøling i en isoleret beholder, genopvarmning til 800°C og olieafskrækning, efterfulgt af anløbning ved 205°C i otte timer. Begge sider færdigbehandles-lappes til en finish på $0,8-1,3 \cdot 10^{-5}$ cm. Nominelle dimensioner er 3,8 cm yderdiameter, 2,3 cm inderdiameter og 5 mm tykkelse.

En motordreven mekanisme anvendes til opnåelse af oscillerende bevægelse på testoverfladerne. En prøve på 20 cm³ frisk olie anbringes i oliekoppen, apparaturet samles, og den oscillerende bevægelse begyndes. Apparatet holdes i gang i 10 minutter uden opvarmning. Efter de ti minutter opvarmes der 35 minutter, idet temperaturen forøges til 175°C, efterfulgt af 15 minutters drift ved en konstant temperatur på 175°C. Belastningen under forsøget holdes kontinuerligt ved 300 kg/cm² ved de bærende overflader ved hjælp af en kalibreret fjeder. Wattforbruget iagttages under driften ved konstant temperatur og er et mål for arbejdsbelastningen. Også vægttabet af sølv iagttages. (Mærket + betyder en vægtforøgelse).

Endnu en prøve blev udført til bestemmelse af den mængde sediment, der afsættes ved tilsætning af svovlsyre. Da dieselbrændstoffer indholder svovl og danner svovlsyre, er det ønskeligt at opnå en minimal mængde sediment ved neutralisering med svovlsyre. Alkalitetsværdien bestemmes for den prøve, der skal afprøves, og den mængde koncentreret H₂SO₄, der kræves til at neutralisere prøven, beregnes. Til en prøve på 50 g sættes 150 ml n-heptan, og blandingen omrøres i en Waring blender. Svovlsyre tilsættes dråbevis i løbet af 5 minutter i en mængde,

der er tilstrækkelig til at neutralisere den tilstedeværende base, og blandingen homogeniseres derpå i 10 minutter. Efter forløbet af dette tidsrum deles opløsningen mellem to kalibrerede centrifugalglas på 100 ml og centrifugeres derpå ved 2200 omdr./min i 0,5 time. Sedimentmængden aflæses, og gennemsnittet af de to aflæsninger beregnes. Resultatet angives som ml sediment pr. 10 mg KOH/g prøve og ml sediment pr. 10 mg KOH/g prøve, der skyldes aminnitrogen.

Den tidligere beskrevne formulerede olie blev anvendt til Oxidator B prøven og sølvtryksskivetesten. En prøve fremstillet som en 63%'s aktiv opløsning i 100 neutral olie blev anvendt til sedimentprøven. Den efterfølgende tabel giver resultaterne.

Tabel III

Eksempel	Oxidationsprøve % visk. forøgelse i 10 timer	Sølvtrykskivetest		Svovlsyresediment, ml pr. 10 A.V. pr. 10 A.V. baseret på N
		vægttab, mg	Watt 45 min. 60 min.	
2	42			
3	58,5	+0,9	165	0,14
4	56,5	+0,4	165	0,20
5	73,5	0,9	177	0,25
		2,3	177	2,1
6	14,7	1,2	177	0,94
7	25,8	0,9	165	0,98
8	64,7	2,1	180	0,35
9				0,59
10	35,3	1,1	182	0,55
		0,6	170	
12	36,6	2,2	202	0,55
		0,4	175	
13	31,1	1,0	167	0,22
14	23,9	0,7	185	0,22

For at demonstrere aktiviteten af kompositionerne ifølge opfindelsen under krævende betingelser i en dieselmotor, udførtes en 180 BMEP test. Den anvendte en-cylinder dieselmotor har en udboring på 13,0 cm en slaglængde på 16,5 cm. Bremsheste kraften er 55, og motoren drives ved 1880 kcal pr. minut og 1880 omdr./m. ved en lufttemperatur på 125°C, en temperatur for udløbsvandet på 88°C, en temperatur for ljeolien på 96°C og et brændstof, som indeholder 1,0 vægt-% svovl. Under anvendelse af den i det foregående beskrevne formulering blev testen udført i 120 timer, og følgende resultater blev opnået.

Tabel IV

Eksempel	Riller ¹⁾	Felter ²⁾	Krumtapolie ³⁾
2	77 - 9,5 - 1 - 0,8	285 - 70 - 55	3,1
3	90 - 2,2 - 0,5-0,8	65 - 20 - 20	2,4
6	92 - 8,6 - 0,5-0,5	235 - 45 - 40	4,3
8	64 - 3,9 - 1,2-0,7	55 - 205 - 125	6,2
9 ^{x)}	94 - 14 - 0,6-0,9	310 - 100 - 81	4,1
16 ^{xx)}	17 - 2,8 - 0,5-0,5	50 - 35 - 10	8,4

x) Kun udført i 118 timer. Olien indeholdt 0,5 vægt-% af en sulfureret paraffin med 13% svovl.

xx) Resultater opnået ved 60 timer.

1) 0-100, hvor 100 betegner fuldstændig fyldt.

2) 0-800, hvor 800 betegner fuldstændig sort.

3) 0-10, hvor 10 betegner fuldstændig ren.

De ovenstående resultater viser den udmærkede effektivitet af kompositionerne ifølge opfindelsen under mange forskellige betingelser. Kompositionerne ifølge opfindelsen giver små mængder sediment, når de neutraliseres i svovlsyre. Desuden nedsætter de i udpræget grad slidtabet, hvor der anvendes sølvlejer. Det er endvidere vigtigt, at de under yderst krævende betingelser ved høje temperaturer i en dieselmotor er i stand til at holde et lavt afsætningsniveau. Yderligere giver de en udmærket antioxidantvirkning, nedsætter viskositetsforøgelserne i smøreolier og er i stand til at neutralisere store mængder syre.

For at demonstrere fordelene af additiverne ifølge opfindelsen i forhold til additiver ifølge kendt teknik udførtes til sammenligning en Caterpillar 1-G-2 afprøvning, hvori en enkeltcylindret dieselmotor med en udboring på 13,0 cm og en slaglængde på 16,5 cm blev drevet under følgende betingelser: brændstofsindsprøjtning 8⁰ BTDC; effektivt middelbremsetryk 9,7 atm; 42 bremsehestekræfter; 2220 kcal/min.; 1800 omdr./min; ladelufttryk 134 cm Hg (abs); temperatur for indgangsluft 125⁰C; temperatur for udløbsvand 88⁰C; og 0,4 vægt% svovl i brændselolien.

Smøreolien 1 er ifølge opfindelsen og er fremstillet som i Eksempel 2. Den indeholder i basisolie 7,44 vægt% af reaktionsproduktet mellem en Mannich-base og en sulfureret alkylphenol.

Smøreolien 2 (til sammenligning) indeholder i basisolie en ikke sammenreageret blanding af 3,16 vægt% af calciumsaltet af Mannichbasen med indhold af 2,08% calcium og 1,74% nitrogen (fremstillet ifølge Eksempel B med påfølgende reaktion med CaOH under tilstedeværelse af ethylenglycol) samt 5,08 vægt% sulfureret calciumalkylphenat med indhold af 4,54% calcium (fremstillet ifølge Eksempel A).

Basisolien var i begge tilfælde en Citcon 350 neutral olie, og begge smøreolier besad en alkalitetsværdi på 10.

Motoren drives i 60 timer, idet man hver 12. time fjerner så meget olie fra krumtaphuset, at man kan tilsætte ca. 1 l frisk olie. Efter afprøvningen skiller man motoren og benytter den af ASTM, API og SAE accepterede Institute of Petroleum test nr. 247/69 til at vurdere renhed og slid. Summen af "renhedstallene" benævnes WTD, lavere værdier for WTD svarer til renere motorer.

Resultaterne ses i nedenstående tabel V:

Tabel V

Smøreolie	Riller				Felter			WTD
	1	2	3	4	1	2	3	
1	59,6	136	35,5	2,8	142,7	22,7	4,0	403
2	53,5	210,7	40,8	70,0	119,4	224,5	335,1	1054

WTD-værdierne viser en tydeligt renere motor ved anvendelse af en smøreoliekomposition ifølge opfindelsen sammenlignet med en smøreoliekomposition ifølge kendt teknik.

P A T E N T K R A V

1. Smøreoliekomposition, k e n d e t e g n e t ved, at den som additiv indeholder et reaktionsprodukt dannet ved omsætning mellem en jordalkalimetalbase, en ud fra en (lavere alkyl)-amin, en alkylphenol og formaldehyd fremstillet Mannichbase og en sulfureret alkylphenol, hvori forholdet mellem ækvivalenterne af alkylphenol fra Mannichbasen og ækvivalenter alkylphenol fra den sulfurerede alkylphenol for hele reaktionsproduktet er 0,2-5:1, hvori jordalkalimetalbasen er anvendt i en mængde, der giver ialt fra 1 til ca. 1,75 ækvivalenter jordalkalimetalbase pr. ækvivalent alkylphenol.

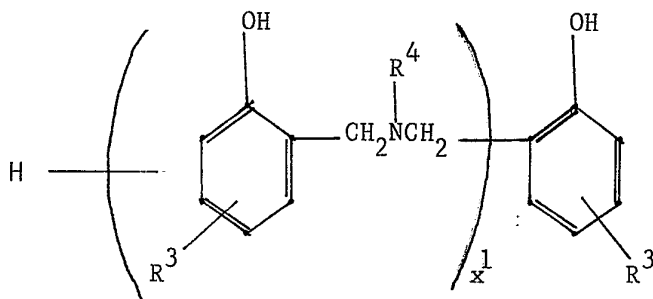
2. Smøreoliekomposition ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den indeholder 5-400 mM/kg af nævnte reaktionsprodukt, idet de angivne koncentrationer er baseret på jordalkalimetal.

3. Smøreoliekomposition ifølge krav 1 eller 2 baseret på olie med smøreolieviskositet (en viskositet ved 38°C i området ca. 35 til 50.000 SUS, fortrinsvis en viskositet ved 99°C i området ca. 20 til 150 SUS) k e n d e t e g n e t ved, at den indeholder 8-75 mM/kg, baseret på calcium, af nævnte reaktionsprodukt, og at jordalkalimetalbasen er en calciumbase.

4. Smøreoliekomposition ifølge krav 1, særlig beregnet til jernbandedieselmotorer, k e n d e t e g n e t ved, at den indeholder reaktionsproduktet ifølge krav 1 i en mængde, der giver en alkalitetsværdi på 5-15 mg KOH/g, 2,5-10 vægt% af et polyisobutenylsuccinimid af en alkylpolyamin som detergent og 0,05-0,75 vægt% af et sulfureret alifatisk carbonhydrid med 16-50 carbonatomer.

5. Additiv til fremstilling af den i krav 1 angivne smøreoliekomposition, k e n d e t e g n e t ved, at det er et reaktionsprodukt af

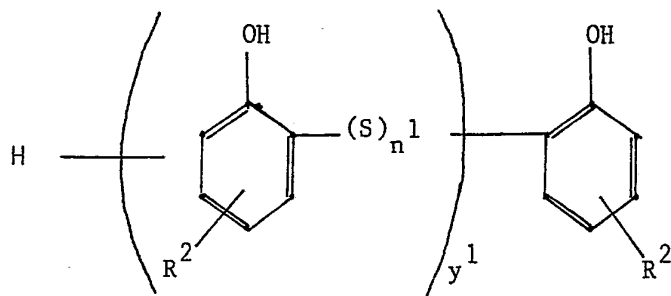
1) en Mannichbase med formlen



hvor

- R^4 er en lavere alkylgruppe, sædvanligvis med 1 til 3 carbonatomer,
- R^3 er en mættet alifatisk carbonhydridgruppe med 8 til 36 carbonatomer,
- x^1 er et helt tal fra 1 til 19,

2) en sulfureret alkylphenol med formlen



II

hvor

- R^2 er en alkylgruppe med 8 til 36 carbonatomer,
 n^1 er et helt tal fra 1 til 5,
 y^1 er et helt tal fra 1 til 9,

og

3) en jordalkalimetalbase, hvor jordalkalimetallet er calcium eller barium, hvor forholdet mellem ækvivalenterne af alkylphenol fra Mannichbasen og ækvivalenter alkylphenol fra den sulfurerede alkylphenol for hele reaktionsproduktet er 0,2-5:1, hvor jordalkalimetalbasen er anvendt i en mængde, der giver ialt fra 1 til ca. 1,75 ækvivalenter jordalkalimetalbase pr. ækvivalent alkylphenol, hvorhos opløsningen af reaktionsproduktet ved en koncentration på 0,88 M calcium eller barium i en 100 neutral olie har en viskositet på 99°C i området ca. 200-3000 SUS.

6. Additiv ifølge krav 5, kendet ved, at alkalimetallet er calcium og at reaktionsproduktet har en alkalitetsværdi i området 130-450 mg KOH/g, 4-12 vægt% calcium og 0,1-5 vægt% nitrogen.

7. Additiv ifølge krav 5, kendet ved, at R^4 er methyl.

8. Additiv ifølge krav 5, kendet ved, at R^4 er methyl, at nævnte forhold er 0,3-3:1, og at jordalkalimetallet er calcium.

9. Additiv ifølge krav 5, kendet ved, at jordalkalimetalbasen er calciumhydroxid, R^4 er methyl, og at reaktionsproduktet har en alkalitetsværdi på 175-400 mg KOH/g og har 0,5-4 vægt% nitrogen og 2-8 vægt% svovl, hvorhos opløsningen af reaktionsproduktet i en 100 neutral olie har en viskositet i området 500-1500 SUS ved 99°C ved en calciumkoncentration på 0,88 M.

10. Additiv ifølge krav 8, kendet ved, at R^2 og R^3 er polypropyl med 12-15 carbonatomer, at reaktionsproduktet har 0,5-4 vægt% nitrogen, 2-8 vægt% svovl, 5-10 vægt% calcium og en alkalitetsværdi på 175-400 mg KOH/g, og at jordalkalimetalbasen er $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

11. Additiv ifølge krav 5, kendes ved, at det er et reaktionsprodukt af

1) en Mannichbase med den i krav 5 angivne formel I,

hvor

R^4 er en lavere alkylgruppe med 1-3 carbonatomer,

R^3 er polypropyl med ca. 12-15 carbonatomer,

x^1 er et helt tal fra 4 til 9,

2) en sulfureret alkylphenol med den i krav 5 angivne formel II,

hvor

R^2 er en alkylgruppe med ca. 12-15 carbonatomer,

y^1 er et helt tal fra 1 til 5,

og

3) en calciumbase,

hvor det nævnte forhold er 0,3-3:1, hvorhos opløsningen af reaktionsproduktet ved en koncentration på 0,88 M calcium i en 100 neutral olie har en viskositet ved 99°C i området ca. 500-1500 SUS.