



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	101998900696775
Data Deposito	05/08/1998
Data Pubblicazione	05/02/2000

Priorità	1863/97
Nazione Priorità	CH
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	D		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	10	M		

Titolo

TIOETERI ETEROCICLICI COME ADDITIVI PER LUBRIFICANTI.

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale

a nome: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDINGS INC.

di nazionalità: svizzera

con sede in: BASILEA (SVIZZERA)

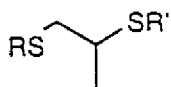
M 98 A 1848

° = ° = °

La presente invenzione riguarda composti di formule I e II, che sono adatti come additivi antiusura privi di ceneri e come antiossidanti, riguarda composizioni lubrificanti che contengono composti di formule I e II e riguarda il loro impiego.

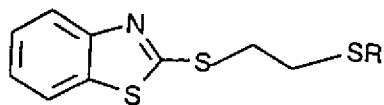
Per il funzionamento di motori a combustione interna, è necessario usare lubrificanti aventi un basso contenuto di metalli e, pertanto, un basso contenuto di ceneri e, tenuto conto della compatibilità del catalizzatore per il gas di scarico, anche un basso contenuto di fosforo. Pertanto, la presente invenzione ha per scopo di mettere a disposizione additivi oppure combinazioni di additivi privi di metalli e privi di fosforo che realizzino la buona protezione contro l'ossidazione e la buona protezione contro l'usura dei dialchiliditiofosfati di zinco impiegati attualmente.

Il brevetto US 3.591.475 descrive la preparazione di ditioeteri asimmetrici aventi la formula generale



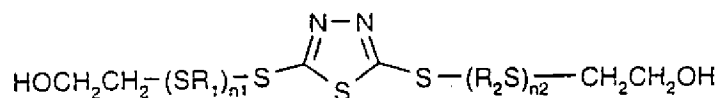
mediante aggiunta di un mercaptano R'SH ad un alchil solfuro (RS-CH₂CH=CH₂). Tra le definizioni di R e R' sono compresi numerosi sostituenti aventi strutture differenti. Non esiste alcuna descrizione di un ditioetere contenente un radicale eterociclico come composto singolo definito. Soltanto il benzotiazolile viene citato come esempio nel senso di un elenco. L'impiego dei composti descritti nel brevetto US 3.591.475 è descritto anche esso in modo non specifico. In detto brevetto viene citata la loro idoneità come prodotti agrochimici aventi proprietà antiparasite. Inoltre, viene indicato che questi composti sono adatti come stabilizzanti per poliolefine e inoltre come additivi per lubrificanti.

La preparazione di benzotiazolil ditioeteri di formula



(R = Et, tert.-butile, fenile, Et₂OH, acetile) dotati di attività erbicida è descritta a pagina 1847 della traduzione in inglese di *Syntheses on the Basis of 2-benzothiazolylvinil Sulfide*, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, vol. 2, NO. 10, pg. 1883-1891, ottobre 1966.

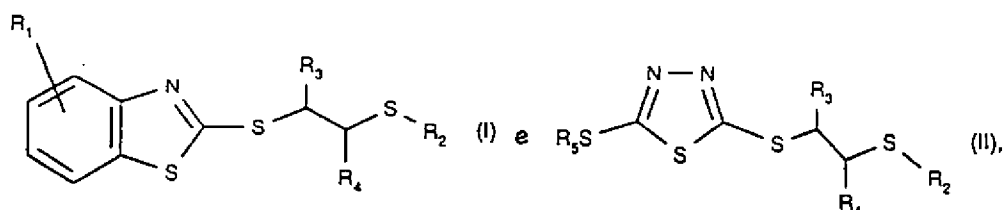
Il brevetto US 5.258.258 descrive soluzioni di processo per lo sviluppo di lastre da stampa litografica che contengono tiadiazolil ditioeteri di formula



($n_1, n_2 = 0-2$; $R_1, R_2 = C_1-C_5$ alchilene).

Il brevetto US 5.051.198 descrive prodotti di reazione che sono ottenibili facendo reagire mercaptani con β -tiodialcanoli. Questi prodotti di reazione possono venire usati come antiossidanti.

L'invenzione riguarda composti di formule I e II descritti qui di seguito, che sono adatti come additivi antiusura privi di ceneri e privi di fosforo migliorati e che inoltre hanno un effetto antiossidazione:



in cui

R_1 è idrogeno oppure C_1-C_{20} alchile;

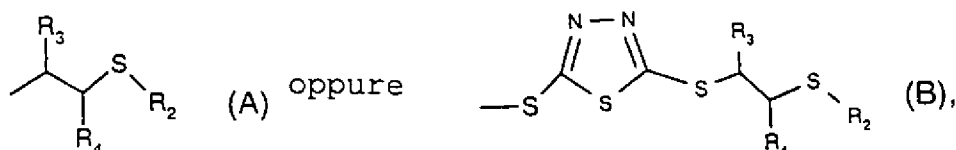
R_2 è un sostituito del gruppo costituito da C_1-C_{20} -alchile, C_5-C_{12} cicloalchile, C_7-C_{12} bicicloalchile, fenile, C_7-C_{18} alchilfenile, naftile e C_7-C_9 fenilalchile, detto sostituito potendo essere sostituito con uno o

più di un sostituyente del gruppo costituito da ammi-
no, carbossi e idrossi e/o potendo essere interrotto
da uno o più di uno radicali bivalenti del gruppo co-
stituito da -O-, -NR₆-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-
NR₆- e -NR₆-C(=O)-;

R₃ e R₄ sono idrogeno oppure hanno i significati di
R₂, con la condizione che R₂ sia C₄-C₂₀alchile se

R₃ e R₄ sono idrogeno;

R₅ è idrogeno oppure indica gruppi aventi la formula
parziale



in cui R₂, R₃ e R₄ hanno i significati citati oppure
hanno il significato di R₂;

e R₆ è idrogeno oppure C₁-C₄alchile.

I composti di formule I e II sono particolarmen-
te adatti come additivi antiusura multifunzionali con
un ulteriore effetto antiossidazione per lubrifican-
ti, oli per ingranaggi, fluidi idraulici e fluidi per
la lavorazione di metalli e anche per grassi. Essi
sono sostanzialmente privi di ceneri e privi di fo-
sforo.

Le definizioni ed i termini usati nell'ambito

della descrizione della presente invenzione preferibilmente hanno i seguenti significati.

Esempi di C_1 - C_{20} alchile sono metile, etile, n- oppure iso-propile oppure n-, sec.- oppure tert-butile e inoltre pentile, esile, eptile, ottile, nonile, decile, undecile oppure dodecile a catena lineare oppure ramificata, tipicamente isoottile oppure tert.-nonile. esempi di C_5 - C_{12} cicloalchile sono ciclo-pentile oppure cicloesile. Esempi di C_7 - C_{12} bicicloalchile sono per esempio bornile oppure norbornile. Esempi di C_7 - C_{18} alchilfenile sono fenile che è sostituito con mono-, di- oppure tri-metile. Esempi di C_7 - C_9 fenilalchile sono per esempio benzile oppure 2-feniletile.

In un altro dei suoi aspetti, la presente invenzione riguarda anche composti di formule I e II ivi compresi tutti i casi di isomerismo, per esempio isomeri di legame oppure stereoisomeri che si ottengono dalla presenza di un centro chirale. Questi casi di isomerismo comprendono enantiomeri, diastereomeri otticamente puri e anche miscele racemiche.

Composti preferiti sono quelli di formule I e II descritti sopra, in cui R_1 è idrogeno, R_2 è un sostituito del gruppo costituito da C_1 - C_{20} alchile, fenile, C_7 - C_{18} alchilfenile e C_7 - C_9 fenilalchile, detto sostituito

tuente potendo essere sostituito con uno o più altri sostituenti del gruppo costituito da ammino, carbossi e idrossi e/o potendo essere interrotto da uno o più altri radicali bivalenti del gruppo costituito da -O-, -NR₆-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NR₆- e -NR₆-C(=O)-;

R₃ e R₄ sono idrogeno oppure hanno il significato di R₂, con la condizione che R₂ sia C₄-C₂₀alchile se R₃ e R₄ sono idrogeno;

R₅ ha i significati di R₂ oppure è uno dei gruppi aventi le formule parziali (A) e (B), in cui R₂, R₃ e R₄ hanno i significati citati; e R₆ è idrogeno oppure alchile.

Composti particolarmente preferiti sono quelli di formule I e II, in cui

R₁ è idrogeno; R₂ è un sostituito del gruppo costituito da C₁-C₂₀alchile, fenile, C₇-C₁₈alchilfenile e C₇-C₉fenilalchile, detto sostituito potendo essere interrotto da uno o più di un radicale bivalente scelto dal gruppo costituito da -O-, -C(=O)-O- e -O-C(=O)-;

R₃ e R₄ sono idrogeno oppure hanno i significati indicati per R₂,

con la condizione che R₂ sia C₄-C₂₀alchile se R₃ e R₄ sono idrogeno,

R₅ ha i significati di R₂ oppure indica gruppi aventi le formule parziali (A) e (B), in cui R₂, R₃ e R₄ hanno i significati indicati.

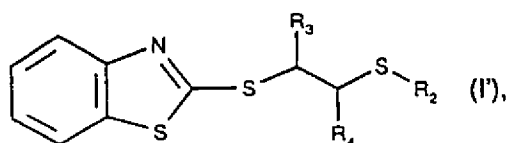
Oggetti molto particolarmente preferiti della presente invenzione sono composti di formule I e II, in cui

R₁ è idrogeno; R₂ è C₁-C₂₀alchile che può essere interrotto con un radicale bivalente del gruppo costituito da -O-, -C(=O)-O- e -O-C(=O)-;

R₃ e R₄ sono idrogeno oppure hanno i significati indicati per R₂, con la condizione che R₂ sia C₄-C₂₀alchile se R₃ e R₄ sono idrogeno,

R₅ ha i significati di R₂ oppure è un gruppo avente le formule parziali (A) e (B), in cui R₂, R₃ e R₄ hanno i significati indicati.

Composti particolarmente preferiti sono quelli aventi la formula



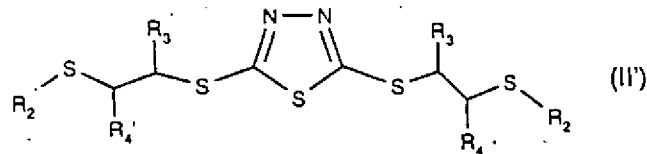
in cui R₂ è C₄-C₁₈alcossicarbonilmetile, R₃ è C₄-C₁₈alcossicarbonilmetiltiometile e R₄ è idrogeno; oppure R₂ è C₅-C₁₂alchile, R₃ è C₅-C₁₂alchiltiometile e R₄ è idrogeno; oppure

R₂ è C₄-C₁₈alcossicarbonilmetile, R₃ è idrogeno e R₄ è

C₄-C₁₈alcossicarbonilmetiltiometile; oppure

R₂ è C₅-C₁₂alchile, R₃ è idrogeno e R₄ è C₅-C₁₂alchiltiometile, e

composti di formula:



in cui R₂ e R₂' sono C₄-C₁₈alcossicarbonilmetile, R₃ e R₃' sono C₄-C₁₈alcossicarbonilmetiltiometile e R₄ e R₄' sono idrogeno; oppure

R₂ e R₂' sono C₅-C₁₂alchile, R₃ e R₃' sono C₅-C₁₂alchiltiometile e R₄ e R₄' sono idrogeno; oppure

R₂ e R₂' sono C₄-C₁₈alcossicarbonilmetile, R₃ e R₃' sono idrogeno e R₄ e R₄' sono C₄-C₁₈alcossicarbonilmetiltiometile; oppure

R₂ e R₂' sono C₅-C₁₂alchile, R₃ e R₃' sono idrogeno e R₄ e R₄' sono C₅-C₁₂alchiltiometile.

Particolarmente preferiti sono composti di formula I',

in cui R₂ è isottilossicarbonilmetile, R₃ è isoottilossicarbonilmetiltiometile e R₄ è idrogeno; oppure

R₂ è tert.-nonile, R₃ è tert.-noniltiometile e R₄ è idrogeno; oppure

R₂ è isoottilossicarbonilmetile, R₃ è idrogeno e R₄ è

isoottilossicarbonilmetiltiometile; oppure

R_2 è tert.-nonile, R_3 è idrogeno e R_4 è tert.-noniltiometile, ed inoltre composti di formula II',

in cui R_2 e R_2' sono isoottilossicarbonilmetile, R_3 e R_3' sono isoottilossicarbonilmetiltiometile e R_4 e R_4' sono idrogeno; oppure

R_2 e R_2' sono tert.-nonile, R_3 e R_3' sono tert.-noniltiometile e R_4 e R_4' sono idrogeno; oppure

R_2 e R_2' sono C_5 - C_{10} isoottilossicarbonilmetile, R_3 e R_3' sono idrogeno e R_4 e R_4' sono isoottilossicarbonilmetile; oppure

R_2 e R_2' sono C_5 - C_{10} tert.-nonile, R_3 e R_3' sono idrogeno e R_4 e R_4' sono tert.-noniltiometile.

La presente invenzione inoltre riguarda composizioni con lubrificanti che comprendono un composto di formula I oppure II oppure loro miscele, in combinazione con un olio base avente una viscosità di un lubrificante oppure in combinazione con combustibili.

La presente invenzione inoltre riguarda un procedimento per fare migliorare le proprietà di prestazione di lubrificanti oppure di gas lubrificanti per esempio olio per motori, olio per turbine, olio per ingranaggi, fluidi idraulici oppure fluidi per la lavorazione di metalli oppure combustibili liquidi, per esempio combustibili diesel oppure combustibili per

carburetori, che consiste nell'aggiungere almeno un composto di formula I oppure II per ottenere un effetto di diminuzione dell'attrito e/o un effetto antiossidazione. Pertanto, la presente invenzione riguarda inoltre l'impiego di composti di formula I oppure II come additivi in lubrificanti oppure in grassi per lubrificanti, per esempio oli per motori, oli per turbine, oli per ingranaggi, fluidi idraulici, fluidi per la lavorazione di metalli, grassi lubrificanti oppure combustibili diesel oppure combustibili per carburetori.

Si può usare un olio di base avente una viscosità come quella di un prodotto lubrificante per la preparazione di grassi lubrificanti oppure di lubrificanti, fluidi per la lavorazione di metalli, fluidi per ingranaggi oppure fluidi idraulici.

Tali grassi lubrificanti oppure tali lubrificanti, fluidi per la lavorazione di metalli, fluidi per ingranaggi e fluidi idraulici sono basati per esempio su lubrificanti minerali oppure sintetici oppure su oli oppure loro miscele. Coloro che sono esperti nel settore hanno conoscenza di essi e detti prodotti sono descritti in importanti sorgenti di letteratura, per esempio in *Chemistry and Technology of Lubricants*; Mortier, R.M. e Orszulik, S.T. (editore); 1992

Blackie and Son Ltd. Per GB, VCH-Publishers N.Y. per U.S., ISBN 0-216-92921-0, vedi pg. 208 e successive e 269 e successive; in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4° edizione 1969, J. Wiley & Sons, New York, vol. 13, pg. 533 e seg. (Hydraulic Fluids); Performance Testing of Hydraulic Fluids; R. Turret e E.P. Wright, Hyden & Son Ltd. GB, on behalf of The Institute of Petroleum London, ISBN 0 85501 317 6; Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem., quinta edizione completamente revisionata, Verlag Chemie, DE-Weinheim, VCH-Publishers per U.S., Vol. A 15, pg. 423 e seg. (lubrificanti), Vol. A 13, pg. 165 e seg. (fluidi idraulici).

Preferibilmente, i lubrificanti sono oli e grassi basati per esempio su un olio minerale. Si preferiscono oli.

Lubrificanti di un altro gruppo che possono venire usati sono oli vegetali oppure oli animali, grassi, sego e cere oppure loro miscele tra loro oppure loro miscele con i suddetti oli minerali oppure sintetici. Oli vegetali di animali, grassi, sego e cere sono, per esempio, olio di noce di palma, olio di palma, olio di olive, olio di barbabietole, olio di ravizzone, olio di semi di lino, olio di arachidi, olio di soia, olio di semi di cotone, olio di giraso-

le, olio di semi di zucca, olio di noce di cocco, olio di mais, olio di ricino, olio di noci e loro miscele, oli di pesce, sego di animali da macello, per esempio sego di bue, olio di zampe di bue e grasso di ossa e anche loro forme epossidate e solfonate modificate, per esempio olio di soia epossidato.

Tra gli esempi di lubrificanti sintetici sono compresi lubrificanti a base di carbossilati alifatici oppure aromatici, esteri polimerici, polialchilen ossidi, fosfati, poli- α -olefine oppure siliconi, a base di un diestere di un acido bivalente con un alcol monovalente, per esempio diottil sebacato oppure dinonil sebacato, a base di un triestere del trimetilolpropano con un acido monovalente oppure con una miscela di tali acidi, per esempio trimetilolpropano tripelargonato, trimetilolpropano tricaprilato oppure loro miscele, a base di un tetraestere del pentaeritritolo con un acido monovalente oppure con una miscela di tali acidi, per esempio pentaeritritolo tetracaprilato, oppure a base di un estere complesso di acidi monovalenti e di acidi bivalenti con alcoli polivalenti, per esempio un estere complesso del trimetilolpropano con acido caprilico e acido sebacico oppure di una loro miscela. Particolarmente adatti sono, oltre ad oli minerali, per esempio poli- α -

olefine, lubrificanti a base di esteri, fosfati, glicoli, poliglicoli e polialchilen glicoli e loro miscele con acqua.

Si possono preparare fluidi per la lavorazione dei metalli e fluidi idraulici a base delle medesime sostanze descritte sopra per i lubrificanti. Essi spesso sono anche emulsioni di tali sostanze con acqua oppure con altri liquidi.

Si impiegano le composizioni di lubrificanti della presente invenzione, per esempio, in motori a combustione interna, per esempio in veicoli a motore per esempio con motori del tipo Otto, del tipo diesel, del tipo a due tempi, del tipo Wankel oppure del tipo orbitale.

I composti di formula I oppure II sono facilmente solubili in lubrificanti, in fluidi per la lavorazione di metalli e in fluidi idraulici e, pertanto sono particolarmente adatti come additivi per lubrificanti, fluidi per la lavorazione di metalli e fluidi idraulici.

Le composizioni, vantaggiosamente, contengono 0,005 fino a 10,0% in peso dei composti di formula I oppure II, preferibilmente 0,01 fino a 5,0% in peso, più preferibilmente 0,01 - 0,9% in peso.

Si possono mescolare i composti di formula I op-

pure II con i lubrificanti in modo di per sé noto. I composti sono facilmente solubili, per esempio in solventi oleofili, per esempio in oli. Essi inoltre possono venire usati insieme con ulteriori additivi per preparare un concentrato oppure un cosiddetto pacchetto di additivi che, a secondo del consumo può venire diluito fino alle concentrazioni da adottare per il corrispondente lubrificante.

I lubrificanti, i fluidi per la lavorazione dei metalli ed i fluidi idraulici possono contenere inoltre ulteriori additivi che vengono aggiunti allo scopo di fare migliorare ulteriormente le loro proprietà fondamentali. Tra questi additivi sono compresi ulteriori ossidanti, passivatori di metalli, inibitori della ruggine, sostanze che fanno migliorare l'indice di viscosità, sostanze che fanno diminuire il punto di scorrimento, disperdenti, detergenti, altri additivi per pressioni estremamente elevati, additivi anti-usura e sostanze che fanno diminuire l'attrito. Se opportuno, questi additivi possono agire con effetto sinergico tra loro oppure con i nuovi composti. Si aggiungono tali additivi in quantità usuali comprese circa tra 0,01% e 10,0% in peso ciascuno. Se inoltre, fosse necessario aggiungere additivi contenenti fosforo oppure contenenti metalli, questi additivi pre-

feribilmente vengono aggiunti in piccole quantità, per esempio in quantità di circa 0,01-0,5% in peso.

Esempi di ulteriori additivi sono:

1. Antiossidanti

1.1 Monofenoli alchilati per esempio, 2,6-di-tert.-butil-4-metilfenolo, 2-tert.-butil-4,6-dimetilfenolo, 2,6-di-tert.butil-4-etilfenolo, 2,6-di-tert.butil-4-n-butilfenolo, 2,6-di-tert.butil-4-iso-butilfenolo, 2,6-di-ciclopentil-4-metilfenolo, 2-(α -metilcicloesil)-4,6-dimetilfenolo, 2,6-diottadecil-4-metilfenolo, 2,4,6-tricicloesilfenolo, 2,6-di-tert.butil-4-metossimetilfenolo, nonilfenoli che sono lineari o ramificati, nelle catene laterali come per esempio 2,6-di-nonil-4-metilfenolo, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)-fenolo, 2,4-dimetil-6-(1'-metileptadec-1'-il)-fenolo, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)-fenolo e loro miscele.

1.2. Alchiltiometilfenoli, per esempio, 2,4-diottiltiometil-6-terz-butilfenolo, 2,4-diottilmetil-6-metilfenolo, 2,4-diottiltiometil-6-etilfenolo, 2,6-didodeciltiometil-4-nonilfenolo.

1.3. Idrochinoni e idrochinoni alchilati per esempio 2,6-di-tert.butil-4-metossifenolo, 2,5-di-tert.butil-idrochinone, 2,5-di-tert.amilidrochinone, 2,6-difenil-4-ottadecilossifenolo, 2,6-di-terz-butil-

idrochinone, 2,5-di-terz-butyl-4-idrossianisolo, 3,5-di-terz-butyl-4-idrossianisolo, 3,5-di-terz-butyl-4-idrossifenilstearato, bis-(3,5-di-terz-butyl-4-idrossifenil)adipato.

1.4. Tocoferoli, per esempio α -, β -, γ -, δ -tocoferolo e loro miscele (vitamina E).

1.5 Tiodifenileteri idrossilati, per esempio 2,2'-tiobis(6-tert.butyl-4-metilfenolo), 2,2'-tiobis(4-ottilfenolo), 4,4'-tiobis(6-tert.butyl-3-metilfenolo), 4,4'-tiobis(6-tert.butyl-2-metilfenolo), 4,4'-tiobis(3,6-di-sec-amilfenolo), 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-idrossifenil)disolfuro.

1.6 Alchilidenbisfenoli, per esempio, 2,2'-metilenbis(6-tert.butyl-4-metilfenolo), 2,2'-metilenbis(6-tert.butyl-4-etilfenolo), 2,2'-metilenbis[4-metil-6-(α -metilcicloesil)-fenolo], 2,2'-metilenbis(4-metil-6-cicloesilfenolo), 2,2'-metilenbis(6-nonil-4-metilfenolo), 2,2'-metilenbis(4,6-di-terz.butylfenolo), 2,2'-etilidenbis(4,6-di-terz.butylfenolo), 2,2'-etilidenbis(6-tert.butyl-4-isobutylfenolo), 2,2'-metilenbis[6-(α -metilbenzil)-4-nonilfenolo], 2,2'-metilenbis[6-(α,α -dimetilbenzil)-4-nonilfenolo], 4,4'-metilenbis(2,6-di-tert.butylfenolo), 4,4'-metilenbis(6-tert.-butyl-2-metilfenolo), 1,1-bis(5-tert.-butyl-4-idrossi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-tert.-

butil-5-metil-2-idrossibenzil)-4-metilfenolo, 1,1,3-tris-(5-tert.butil-4-idrossi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis-(5-tert.butil-4-idrossi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, etileneglicolbis[3,3-bis-(3'-tert.butil-4'-idrossifenil)butirrato], bis(3-tert.-butil-4-idrossi-5-metilfenil)diciclopentadiene, bis-[2-(3'-tert.butil-2'-idrossi-5'-metilbenzil)-6-tert.-butil-4-metilfenil]-tereftalato, 1,1-bis(3,5-dimetil-2-idrossifenil)-butano, 2,2-bis(3,5-di-tert.-butil-4-idrossifenil)-propano, 2,2-bis-(5-tert.-butil-4-idrossi-2-metil-fenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-terz.-butil-4-idrossi-2-metilfenil)-pentano.

1.7. O-, N- e S-benzilcomposti, per esempio 3,5,3',5'-tetra-terz.-butil-4,4'-diidrossi-dibenzil-etero, ottadecil-4-idrossi-3,5-dimetilbenzil-mercaptoacetato, tridecil-4-idrossi-3,5-di-terz.butilbenzil-mercaptoacetato, tris-(3,5-di-terz.-butil-4-idrossibenzil)ammina, bis(4-tert.-butil-3-idrossi-2,6-dimetilbenzil)ditiotereftalato, bis(3,5-di-terz.-butil-4-idrossibenzil)solfuro, isoottil-3,5-di-terz.-butil-4-idrossibenzilmercaptoacetato.

1.8. Malonati idrossibenzilati, per esempio diottadecil-2,2-bis-(3,5-di-terz.butil-2-idrossibenzil)-malonato, diottadecil-2-(3-terz-butil-4-idrossi-5-

metilbenzil)malonato, didodecilmercaptoetil-2,2-bis-(3,5-di-terz-butyl-4-idrossibenil)malonato, bis-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutyl)fenil]-2,2-bis-(3,5-di-terz-butyl-4-idrossibenil)malonato.

1.9. Composti idrossibenil-aromatici, per esempio 1,3,5-tris-(3,5-di-terz-butyl-4-idrossibenil)-2,4,6-trimetilbenzene, 1,4-bis(3,5-di-terz-butyl-4-idrossibenil)-2,3,5,6-tetrametilbenzene, 2,4,6-tris(3,5-di-terz-butyl-4-idrossibenil)fenolo..

1.10. Composti triazinici, per esempio 2,4-bis-ottilmercapto-6-(3,5-di-terz-butyl-4-idrossianilino)-1,3,5-triazina, 2-ottilmercapto-4,6-bis-(3,5-di-terz-butyl-4-idrossianilino)-1,3,5-triazina, 2-ottilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terz-butyl-4-idrossifenossi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(3,5-di-terz-butyl-4-idrossifenossi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-terz-butyl-4-idrossibenil)isocianurato, 1,3,5-tris(4-terz-butyl-3-idrossi-2,6-dimetilbenil)isocianurato, 2,4,6-tris-(3,5-di-terz-butyl-4-idrossifenil-etil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris-(3,5-di-terz-butyl-4-idrossifenilpropionil)-esaidro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-dicicloesil-4-idrossibenil)-isocianurato.

1.11. Benzilfosfonati, per esempio dimetil-2,5-di-terz-butyl-4-idrossibenilfosfonato, dietil-3,5-di-

terz-butil-4-idrossibenzilfosfonato, diottadecil-3,5-di-terz-butil-4-idrossibenzilfosfonato, diottadecil-5-terz-butil-4-idrossi-3-metilbenzilfosfonato, sale di calcio del monoetilestere dell'acido 3,5-di-terz-butil-4-idrossibenzil fosfonico.

1.12. Acilamminofenoli, per esempio 4-idrossilauranilide, 4-idrossistearanilide, ottil N-(3,5-di-terz-butil-4-idrossifenil)carbammato.

1.13 Esteri dell'acido β -(3,5-di-tert.butil-4-idrossifenil)-propionico con alcoli monoossidrilici oppure poliossidrilici, come per esempio con metanolo, etanolo, n-ottanolo, i-ottanolo, ottadecanolo, 1,6-esandiolo, 1,9-nonandiolo, etilenglicol, 1,2-propandiolo, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietileneglicol, trietileneglicol, pentaeritritolo, tris(idrossietil)isocianurato, N,N'-bis(idrossietil)-ossammide, 3-tiaundecanolo, 3-tiapentadecanolo, trimetilesandiolo, trimetilolpropano, 4-idrossimetil-1-fosfa-2,6,7-triossabiciclo[2.2.2]-ottano.

1.14. Esteri dell'acido β -(5-tert.butil-4-idrossi-3-metilfenil)-propionico con alcoli monoossidrilici oppure poliossidrilici, come per esempio con metanolo, etanolo, n-ottanolo, i-ottanolo, ottadecanolo, 1,6-esandiolo, 1,9-nonandiolo, etilenglicol, 1,2-propandiolo, neopentilglicol, tiodietileneglicol,

dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritolo, tris(idrossietil)isocianurato, N,N'-bis(idrossietil)ossammide, 3-tiaundecanolo, 3-tiapentadecanolo, trimetilesandiolo, trimetilolpropano, 4-idrossimetil-1-fosfa-2,6,7-triossabiciclo[2.2.2]-ottano.

1.15. Esteri dell'acido β -(3,5-dicicloesil-4-idrossifenil)propionico con alcoli monoossidrilici oppure poliossidrilici come per esempio con metanolo, etanolo, ottanolo, ottadecanolo, 1,6-esandiolo, 1,9-nonandiolo, etilenglicol, 1,2-propandiolo, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritolo, tris-(idrossietil)isocianurato, N,N'-bis(idrossietil)ossammide, 3-tiaundecanolo, 3-tiapentadecanolo, trimetilesandiolo, trimetilolpropano, 4-idrossimetil-1-fosfa-2,6,7-triossabiciclo[2.2.2]ottano.

1.16. Esteri dell'acido 3,5-di-terz-butil-4-idrossifenilacetico con alcoli monoossidrilici oppure poliossidrilici come per esempio con metanolo, etanolo, ottanolo, ottadecanolo, 1,6-esandiolo, 1,9-nonandiolo, etilenglicol, 1,2-propandiolo, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritolo, tris-(idrossietil)isocianurato, N,N'-bis(idrossietil)ossammide, 3-tiaundecanolo, 3-tiapentadecanolo, trimetilesandiolo,

trimetilolpropano, 4-idrossimetil-1-fosfa-2,6,7-triossabiciclo[2.2.2]-ottano.

1.17. Ammidi dell'acido β -(3,5-di-tert.butil-4-idrossifenil)-propionico come per esempio, N,N'-bis-(3,5-di-tert.butil-4-idrossifenilpropionil)-esametilendiammina, N,N'-bis-(3,5-di-tert.butil-4-idrossifenilpropionil)-trimetilenediammina, N,N'-bis-(3,5-di-tert.butil-4-idrossifenilpropionil)-idrazina.

1.18. Acido ascorbico (vitamina C) ..

1.19 Antiossidanti amminici, per esempio N,N'-diisopropil-p-fenilendiammina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiammina, N,N'-bis-(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiammina, N,N'-bis-(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiammina, N,N'-bis(1-metileptil)-p-fenilendiammina, N,N'-dicicloesil-p-fenilendiammina, N,N'-difenil-p-fenilendiammina, N,N'-di-(naftil-2)-p-fenilendiammina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiammina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiammina, N-(1-metileptil)-N'-fenil-p-fenilendiammina, N-cicloesil-N'-fenil-p-fenilendiammina, 4-(p-toluensolfammoil)difenilammina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiammina, difenilammina, N-allildifenilammina, 4-isopropossidifenilammina, N-fenil-1-naftilammina, N-(4-terz-ottilfenil)-1-naftilammina, N-fenil-2-naftilammina, difenilammina

ottilata, per esempio p,p'-di-tert-ottildifenilammina, 4-n-butilamminofenolo, 4-butirilamminofenolo, 4-nonanoilamminofenolo, 4-dodecanoilamminofenolo, 4-ottadecanoilamminofenolo, di-(4-metossifenil)ammina, 2,6-di-tert-butil-4-dimetilamminometilfenolo, 2,4'-diamminodifenilmetano, 4,4'-diamminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diamminodifenilmetano, 1,2-di-[(2-metilfenil)ammino]etano, 1,2-di(fenilammino)-propano, (o-tolil)biguanide, di-[4-(1',3'-dimetil-butil)fenil]ammina, N-fenil-1-naftilammina tert-ottilata, miscela di tert-butil/tert-ottildifenilammine monoalchilate e dialchilate, miscela di nonildifenilammine monoalchilate e dialchilate, miscela di dodecildifenilammine monoalchilate e dialchilate, miscela di isopropil/isoesildifenilammine monoalchilate e dialchilate, miscela di tert-butil-difenilammine monoalchilate e dialchilate, 2,3-diidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, miscela di tert-butil/tert-ottilfenotiazine monoalchilate e dialchilate, miscela di tert-ottilfenotiazine monoalchilate e dialchilate, N-allilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diamminobut-2-ene, N,N-bis-(2,2,6,6-tetrametil-piperid-4-il)-esametildiammina, bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-il)-sebacato, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-one,

2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-olo.

Esempi di ulteriori antiossidanti:

Fosfiti alifatici oppure aromatici, esteri dell'acido tiodipropionico oppure dell'acido tiodiacetico, oppure sali dell'acido ditiocarbammico oppure dell'acido ditiofosforico, difosforico, 2,2,12,12-tetrametil-5,9-diidrossi-3,7,11-tritriatridecano e 2,2,15,15-tetrametil-5,12-diidrossi-3,7,10,14-tetraesadecano.

Esempi di disattivatori di metalli per esempio per il rame sono:

a) benzotriazoli e loro derivati, per esempio 2-mercaptobenzotriazolo, 2,5-dimercaptobenzotriazolo, 4- oppure 5-alchilbenzotriazoli (per esempio toluotriazolo) e loro derivati, 4,5,6,7-tetraidrobenzotriazolo, 5,5'-metilenbis-benzotriazolo; basi di Mannich del benzotriazolo oppure del toluotriazolo come 1-[bis(2-etilesil)amminometil]-toluotriazolo e 1-[bis(2-etilesil)amminometil]-benzotriazolo; alcossialchilbenzotriazoli come 1-(nonilossimetil)-benzotriazolo, 1-(1-butossietil)-benzotriazolo e 1-(1-cicloesilossibutil)-toluotriazolo.

b) 1,2,4-triazoli e loro derivati, per esempio 3-alchil (oppure aril)-1,2,4-triazoli, e basi di Mannich di 1,2,4-triazoli come 1-[bis-(2-etilesil)ammi-

etilesil)amminometil]-1,2,4-triazolo; alcossialchil-1,2,4-triazoli come 1-(1-butossietil)-1,2,4-triazolo; 3-ammino-1,2,4-triazoli acilati.

c) Immidazol-derivati, per esempio 4,4'-metilenbis(2-undecil-5-metilimmidazolo), bis[(N-metil)-immidazol-2-il]carbinol-ottiletere.

d) composti eterociclici contenenti zolfo, per esempio 2-mercaptobenzotiazolo, 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazolo e loro derivati e 3,5-bis[di-(2-etilesil)-ammino-metil]-1,3,4-tiadiazolin-2-one.

e) Composti amminici per esempio saliciliden-propilendiammina, salicilamminoguanidina e loro sali.

Esempi di inibitori della ruggine sono:

a) Acidi organici, loro esteri, sali di metalli, sali di ammine e anidridi, per esempio acidi alchil- e alchenil-succinici e loro esteri parziali con alcoli, dioli oppure acidi idrossicarbossilici, ammidi parziali di acidi alchil- e alchenil-succinici, acido 4-nonilfenossiacetico, acidi alcossi- e alcossietossi-carbossilici, come acido dodecilossi-acetico, acido dodecilossi(etossi)-acetico e loro sali di ammine, e anche N-oleoil-sarcosina, sorbitan-mono-oleato, naftenato di piombo, anidridi di acidi alchenilsuccinici, per esempio anidride dell'acido dodecenilsuccinico, 2-(2-carbossimetil)-1-dodecil-3-metilglicerolo

e suoi sali, in particolare sali di sodio e sali di trietanolammina.

b) Composto contenenti azoto, per esempio:

I. Ammine primarie, secondarie oppure terziarie, alifatiche oppure cicloalifatiche e sali di ammine di acidi organici e inorganici, per esempio carbossilati di alchilammonio solubili in olio, e 1-[N,N-bis-(2-idrossietil)ammino]-3-(4-nonilfenossi)propan-2-olo.

II. Composti eterociclici, per esempio:

immidazoline e ossazoline sostituite, 2-eptadecenil-1-(2-idrossietil)-immidazolina.

c) Composti contenenti fosforo, per esempio:

sali di ammine di esteri parziali dell'acido fosforico oppure di esteri parziali di un acido fosfonico, dialchilditiofosfati di zinco.

d) Composti contenenti zolfo, per esempio:

dinonilnaftalen-solfonati di bario, petrolio-solfonati di calcio, acidi carbossilici alifatici alchil-tio sostituiti, esteri di acidi 2-solfocarbossilici alifatici e loro sali.

e) Derivati del glicerolo, per esempio:

glicerol-monooleato, 1-(alchilfenossi)-3-(2-idrossietil)glicerolo, 1-(alchilfenossi)-3-(2,3-diidrossipropil)glicerolo, 2-carbossialchil-1,3-dialchilglicerolo.

Esempi di agenti che migliorano l'indice di viscosità sono:

Poliacrilati, polimetacrilati, copolimeri vinilpirrolidone/metacrilato, polivinilpirrolidoni, polibuteni, copolimeri di olefine, copolimeri stirene/acrilato, polieteri.

Esempi di agenti che fanno diminuire il punto di scorrimento sono:

Poli(met)acrilati, copolimero etilene/vinilacetato, alchilpolistireni, copolimeri di fumarato, derivati del naftalene alchilati.

Esempi di disperdenti/tensioattivi sono:

Ammidi oppure immidi dell'acido polibutenilsuccinico, derivati dell'acido polibutenilfosfonico, solfonati basici di magnesio, calcio e bario e fenolati basici di magnesio, calcio e bario.

Esempi di additivi per pressioni estreme e antiusura sono:

Composti contenenti zolfo e/o fosforo e/o alogeno, per esempio paraffine clorurate, olefine solforate oppure oli vegetali (olio di soia e olio di sesamo), alchil- oppure aril-di- oppure -tri-solfuri, dialchilditiofosfati di zinco, come bis(2-etilesil) ditiofosfato di zinco, ditiocarbammato di zinco come diamilditiocarbammato di zinco, fosforoditioati di

molibdeno, ditiocarbammati di molibdeno, triarilfosfati come tritolilfosfato, tricresilfosfato, isopropil fenilfosfato, sali con ammine di acidi mono- oppure di-alchilfosforici, per esempio i sali con ammine di mono/di-esilfosfato, sali con ammine di acidi alchilfosfonici come il sale con un'ammina dell'acido metilfosfonico, triaril fosfiti, per esempio tris-[nonilfenil]fosfito, dialchil fosfiti, come diottil fosfito, triaril monotiofosfati, per esempio trifenil tionofosfato oppure tris-[isononilfenil]tionofosfato oppure trifenil tionofosfati tert-butilati, trialchil mono- oppure di-tiofosfati sostituiti per esempio [(diisopropossifosfinotioil)tio]propionato oppure butilene-1,3-bis[(diisobutossifosfinotioil)propionato], tritiofosfati come acido tritiofosforico, S,S,S-tris-(isooctil-2-acetato), sali con ammine di 3-idrossi-1,3-tiafosfetano-3-ossido, benzotriazoli oppure i loro derivati, per esempio bis(2-etilesil)amminometiltolutriazolo, ditiocarbammati come metilene-bis-dibutilditiocarbammato, derivati del 2-mercaptobenzotiazolo, per esempio 1-[N,N-bis(2-etilesil)amminometil]-2-mercapto-1H-1,3-benzotiazolo, derivati del 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazolo, come 2,5-bis(tert-nonilditio)-1,3,4-tiadiazolo.

Esempi di agenti che riducono il coefficiente di at-

trito sono per esempio olio di lardo, acido oleico, sego, olio di sesamo, grassi solforati, ammine. Altri esempi vengono citati in EP-A-565487.

Esempi di additivi speciali per l'impiego in fluidi per la lavorazione di metalli acqua/olio e fluidi idraulici sono: emulsionanti: solfonati del petrolio, ammine come ammine grasse polietossilate, sostanze tensioattive non ioniche; sostanze-tampone: alcanolammine; biocidi: triazine, tiazolinoni, tris-nitrometano, morfolina, sodio piridine etolo; agenti che migliorano la velocità di lavorazione: solfonati di calcio e solfonati di bario.

Esempi di additivi per combustibili:

Tali additivi vengono descritti in *Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 12, 1994*. Essi principalmente sono additivi per benzina e per gasolio:

Benzina: antiossidanti amminici, in particolare para-fenilendiammine oppure antiossidanti fenolici, per esempio 2,6-di-tert-butilfenolo (come descritti sopra); disattivatori di metalli in particolare N,N'-disalicilidene-1,2-propano, benzotriazoli, EDTA; inibitori della ruggine, per esempio acidi carbossilici, solfonati, ammine oppure sali di ammine; disperdenti per esempio esteri, ammine di peso molecolare eleva-

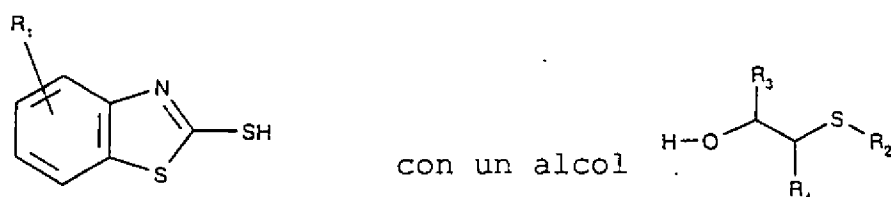
to, basi di Mannich, succinimmidi, succinimmidi boronate; detergenti per esempio ammine di acidi grassi, ammine non polimere, polibutene succinimmidi, ammine di polieteri, ammine di basso peso molecolare, solfonati, derivati dell'acido salicilico; demulsionanti, per esempio alcoli a lunga catena oppure fenoli contenenti gruppi di polietilene oppure polibutilene; additivi antidetonanti, per esempio manganese metilciclopentadieniltricarbonile, composti dell'ossigeno per esempio esteri di oli vegetali, eteri, alcoli per esempio migliorare il comportamento alla combustione.

Combustibili per gasolio: agenti che migliorano l'accensione (agenti che migliorano il numero di cetano), per esempio alchil nitrati, nitrati di eteri, alchil diglicol nitrati, perossidi organici; stabilizzanti, in particolare per gasolio sottoposto a piroschissione, ammine e altri composti contenenti azoto che agiscono come intercettori di radicali; inibitori della ruggine come descritti sopra; detergenti come descritti sopra, composti dell'ossigeno come descritti sopra, agenti che migliorano lo scorrimento a freddo, ossia per esempio sostanze che deprimono il punto di scorrimento (vedere sopra), sostanze che deprimono il punto di intorbidamento oppure i cosiddetti additivi di funzionalità (OA), che sono sistemi a molti compo-

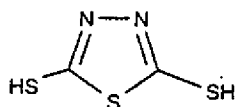
nenti polimeri che migliorano tra l'altro il comportamento di scorrimento attraverso il filtro.

Procedimento di preparazione:

I composti di formule I e II possono venire ottenuti in modo di per sè noto, per esempio facendo reagire un 2-mercaptobenzotiazolo di formula



oppure con un suo derivato funzionale reattivo, oppure facendo reagire un 2,5-dimercaptotiadiazolo di formula

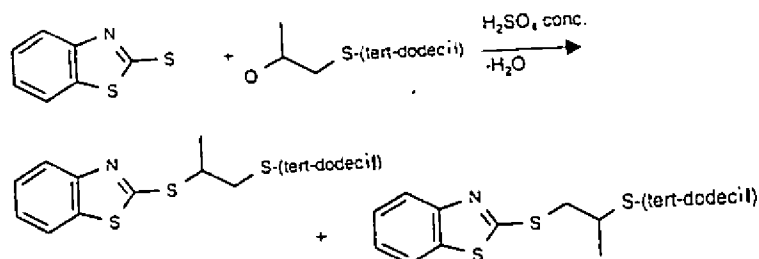


con l'alcol avente la formula di cui sopra oppure con un alcol R₅-OH oppure con un suo derivato funzionale reattivo, con separazione dell'acqua, preferibilmente in condizioni acide.

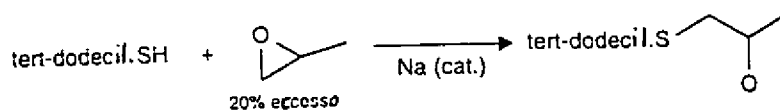
Esempi

L'invenzione viene illustrata per mezzo degli esempi che seguono. Parti e percentuali sono in peso, a meno che non venga altrimenti indicato.

Esempio 1

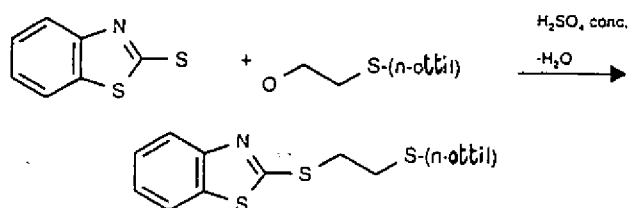


- a) 156,3 g (0,6 moli) del prodotto dell'esempio 1
 b) e 1 ml di acido solforico concentrato vengono aggiunti ad una sospensione costituita da 105,6 g (0,6 moli) di 2-mercaptobenzotiazolo in 800 ml di toluene. Questa miscela viene posta a riflusso in un separatore dell'acqua per 1 ora. L'olio di colore giallo viene sciolto in 500 ml di esano e viene lavato con 50 ml di soluzione di idrossido di sodio 2N e con acqua fino a neutralità (pH 7). La fase organica viene concentrata mediante evaporazione ed il prodotto viene essiccato a pressione ridotta (110°C/0,02 mbar), ottenendo 235 g di un olio limpido, di colore giallo pallido, di media viscosità (96% del teorico).
 n_D^{20} : 1,5781; analisi elementare: 64,16% C (calcolato 64,50); 8,62% H (calcolato 8,61); 4,16% N (calcolato 3,42); c. 24% S (calcolato 23,48; determinazione problematica di S).
- b) La sostanza di partenza viene preparata nel modo seguente:



1 g di sodio (~50 mmoli) viene aggiunto a 140 g (2,4 moli) di propilene ossido. Nel corso di circa 1 ora, si aggiungono goccia a goccio 426 g (2 moli) di tert-dodecilmercaptano a 25-30°C (andamento esotermico della reazione). La miscela viene lasciata reagire per 1 ora a 55-60°C ed il sodio viene disattivato con circa 1 ml di acido acetico. Il prodotto grezzo, di colore giallo pallido, chiaro, viene frazionato sotto pressione ridotta (106-110°C/c. 0,02 mbar), ottenendo 509 g di un olio incolore limpido di media viscosità (98% del teorico); n_D^{20} : 1,4801.

Esempio 2

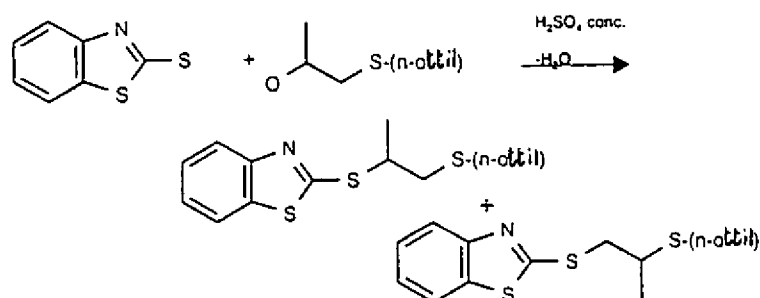


In analogia generale con l'esempio 1 a), 16,73 g (0,1 moli) di 2-mercaptobenzotiazolo vengono fatti reagire con 19,03 g (0,1 moli) di 2-(ottiltio)etanolo [3547-33-9, Phillips Petroleum, *descrizione del brevetto US 2.863.799*], ottenendo 33 g di un olio incolore limpido (97% del teorico).

Analisi elementare: 60,67% C (calcolato 60,13); 7,40% H

(calcolato 7,42); 3,93% N (calcolato 4,12), c. 27% S (calcolato 28,32; determinazione problematica di S).

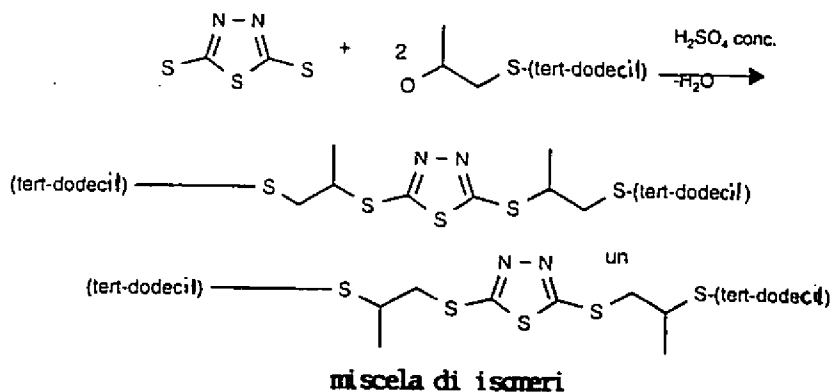
Esempio 3



In analogia generale con l'esempio 1 a) e con l'esempio 2, 16,73 g (0,1 moli) di 2-mercaptobenzotiazolo vengono fatti reagire con 20,43 g (0,1 moli) di 1-ottiltio-2-propanolo (18915-86-1, Phillips Petroleum, *descrizione del brevetto US 2.863.799*), ottenendo 32,9 g di un olio di colore bruno-arancione (93% del teorico).

Analisi elementare: 61,29% C (calcolato 61,14); 7,74% H (calcolato 7,70); 4,15% N (calcolato 3,96), c. 27% S (calcolato 27,20; determinazione problematica di S).

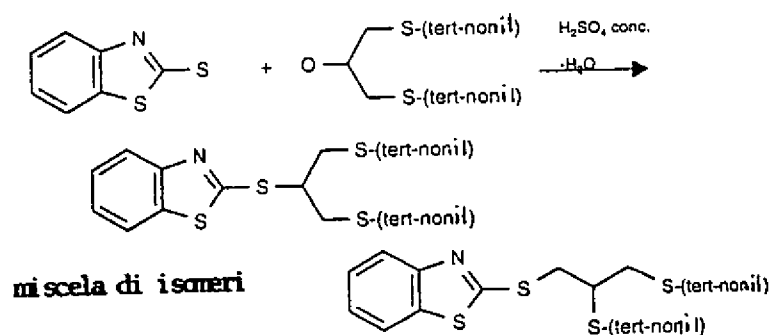
Esempio 4



In analogia generale con l'esempio 1 a) e con gli esempi 2 e 3, 60,7 g (0,4 moli) di 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazolo vengono fatti reagire con 208,4 g (0,8 moli) del prodotto dell'esempio 1 b), ottenendo 221 g di un olio limpido, di colore giallo pallido, di media viscosità (87%) del teorico.

n_D^{20} : 1,5488; analisi elementare: 60,35% C (calcolato 60,51); 9,81% H (calcolato 9,84); 4,44% N (calcolato 4,41); c. 25% S (calcolato 25,24; determinazione problematica di S).

Esempio 5

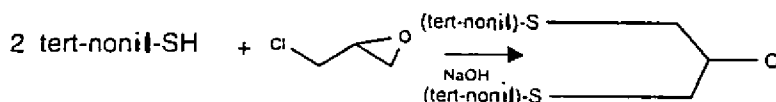


a) In analogia generale con l'esempio 1 a) e con gli esempi 2-4, 88 g (0,5 moli) di 2-mercaptobenzotiazolo vengono fatti reagire con 188,5 g (0,5 moli) del prodotto dell'esempio 5 b) ottenendo 259,7 g di un olio di colore giallo chiaro di media viscosità (99% del teorico).

n_D^{20} : 1,5699; analisi elementare: 64,04% C (calcolato 63,95); 9,16% H (calcolato 9,01); 2,70% N (calcolato

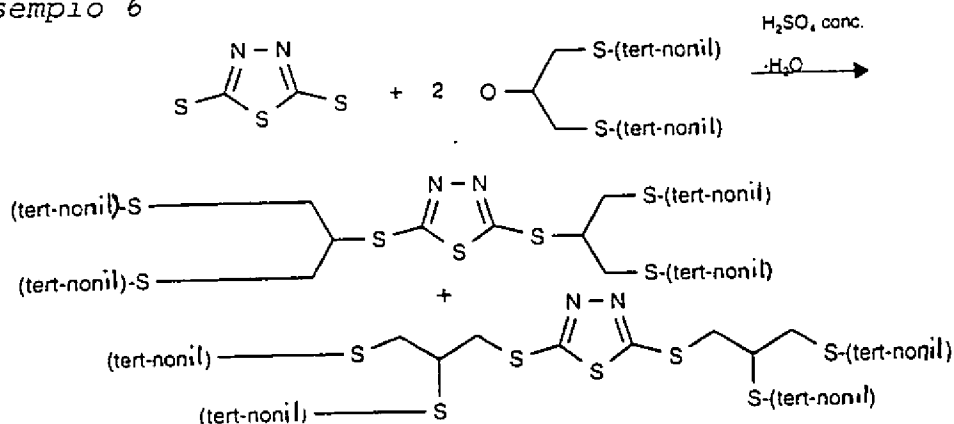
2,66); c. 24,50% S (calcolato 23,48; determinazione problematica di S).

b) La sostanza di partenza viene preparata nel modo seguente:



337,5 g (2 moli) di tert-nonylmerptano e 80 g (2 moli) di idrossido di sodio in 700 ml di etanolo e 320 ml di acqua, vengono sciolti e vengono omogeneizzati mediante riscaldamento a 50°C. A 25°C, si aggiungono goccia a goccia, nel corso di 1,5 ore, 93,4 g di epicloridrina. A 60°C, la miscela viene lasciata reagire per 2 ore e l'emulsione lattascente viene quindi concentrata mediante evaporazione. Il residuo viene sciolto con circa 100 ml di esano e viene lavato con 100 ml di acqua e con 3 ml di acido acetico e ancora con acqua fino a neutralità (pH 6). La fase organica viene concentrata mediante evaporazione e viene essiccata sotto pressione ridotta (130°C/c. 0,03 mbar), ottenendo 378 g di un olio limpido, incolore e leggermente viscoso (circa 100% del teorico). n_D^{20} : 1,4985; analisi elementare: 67,06% C (calcolato 66,96); 11,96% H (calcolato 11,77).

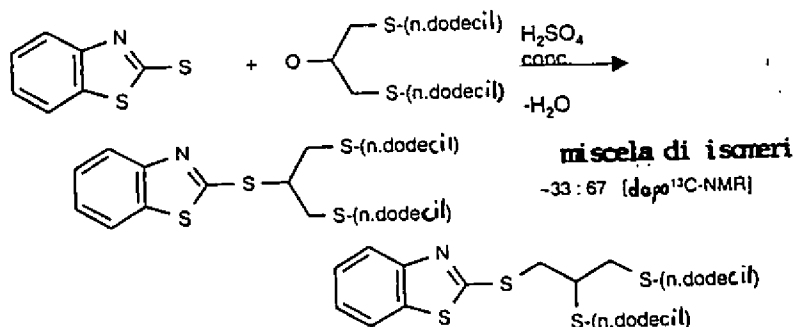
Esempio 6



In analogia generale con gli esempi 1 a), 2-4 e 5 a), 105,3 g (0,7 moli) di 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazolo vengono fatti reagire con 527 g (1,4 moli) del prodotto dell'esempio 5 b), ottenendo 580 g di un olio limpido, di colore giallo pallido (95% del teorico).

n_D^{20} : 1,5496; analisi elementare: 60,39% C (calcolato 60,91); 9,91% H (calcolato 9,99); 3,32% N (calcolato 3,23); c. 26% S (calcolato 25,87; determinazione problematica di S).

Esempio 7

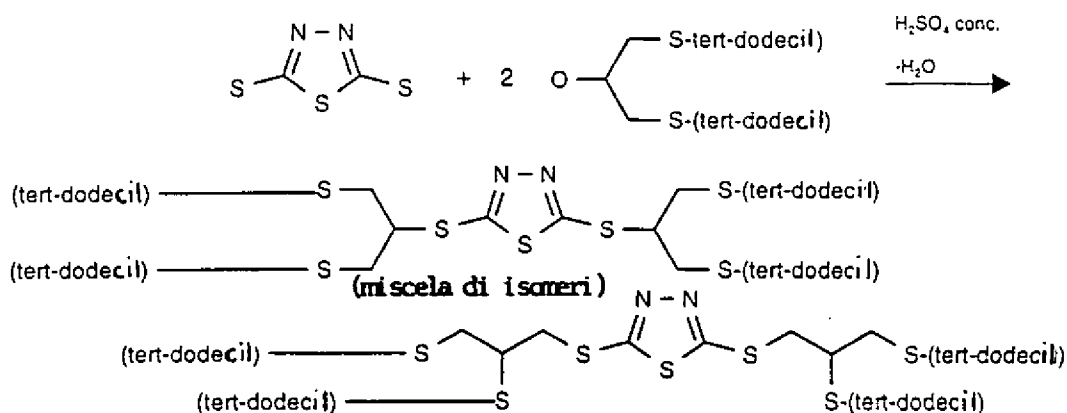


In analogia generale con gli esempi 1 a), 2-4, 5

a) e 6, 16,7 g (0,1 moli) di 2-mercaptobenzotiazolo vengono fatti reagire con 46,1 g (0,1 moli) di 1,3-bis(dodeciltio)-2-propanolo [59852-53-8, descrizione del brevetto US 3.954.839], ottenendo 59,6 g di un olio di colore bruno-arancione (98% del teorico).

Analisi elementare: 67,06% C (calcolato 66,94); 9,86% H (calcolato 9,75); 2,10% N (calcolato 2,30); c. 21% S (calcolato 21,02).

Esempio 8

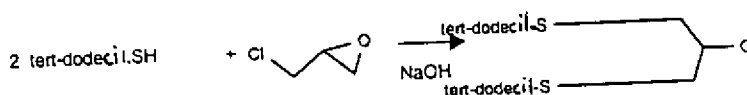


a) In analogia generale con gli esempi 1 a), 2-4, 5 a), 6 e 7, 38 g (0,25 moli) di 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazolo vengono fatti reagire con 230,45 g (0,5 moli) del prodotto dell'esempio 8 b), ottenendo 244 g di un olio limpido, di colore giallo pallido, di media viscosità (98% del teorico).

n_D^{20} : 1,5396; analisi elementare: 64,04% C (calcolato 64,93); 10,63% H (calcolato 10,70); 2,93% N (calcolato 2,70); c. 22% S (calcolato 21,66; determi-

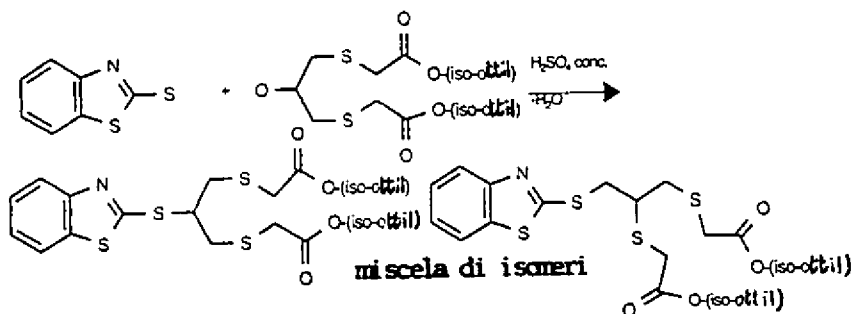
nazione problematica di S).

b) La sostanza di partenza viene preparata nel modo seguente:



In analogia generale con l'esempio 8 b), 426 g (2 moli) di tert-dodecilmmercaptano vengono fatti reagire con 93,5 g (1 mole) di epicloridrina e 80 g (2 moli) di idrossido di sodio ottenendo 460 g di un olio incolore limpido di media viscosità (99% del teorico). n_D^{20} : 1,4956.

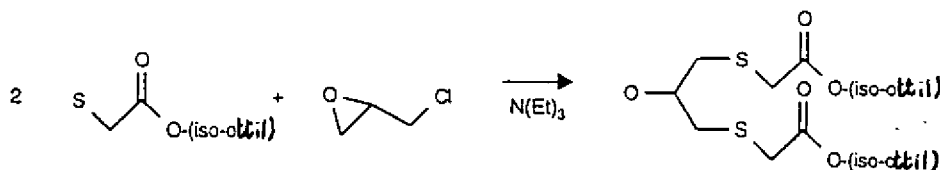
Esempio 9



a) In analogia generale con gli esempi 1 a), 2-4, 5 a)m 6, 7 e 8 a), si fanno reagire 8,8 g (0,05 moli) di 2-mercaptobenzotiazolo con 23,2 g (0,05 moli) del prodotto dell'esempio 9 b). 26 g del prodotto grezzo vengono purificati mediante cromatografia in colonna su 200 g di gel di silice (toluene/etil acetato), ottenendo 10,7 g di un olio limpido, di colore giallo pallido, di media viscosità.

n_D^{20} : 1,5534; analisi elementare: 58,48% C (calcolato 58,69); 7,82% H (calcolato 7,72); 2,44% N (calcolato 2,28); c. 21% S (calcolato 20,89; determinazione problematica di S).

b) Preparazione della sostanza di partenza:

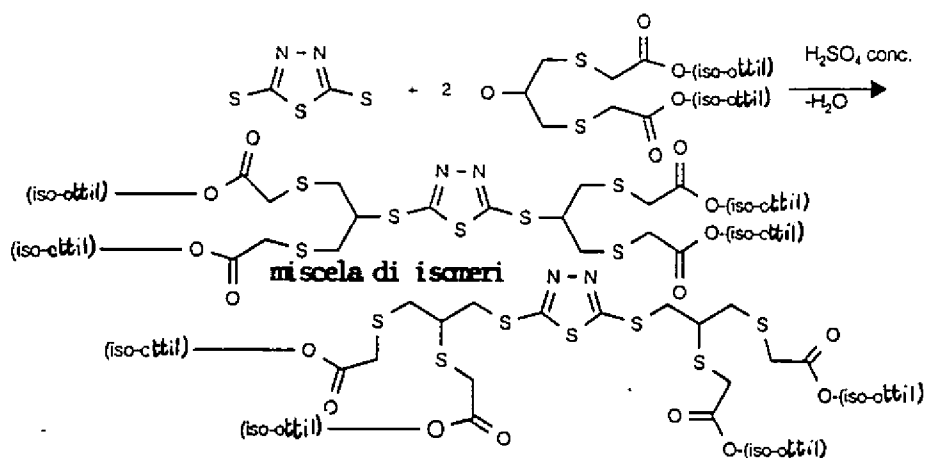


9,4 g (0,1 moli) di epicloridrina vengono aggiunti goccia a goccia nel corso di 30 minuti a 40,8 g (0,2 moli) di isoottil 2-mercaptoacetato (estere dell'acido tioglicolico di ottanoli a catena ramificata (IOMA)) e 21,2 g (0,211 moli) di trietilammina in 100 ml di toluene. Questa miscela viene quindi sottoposta ad agitazione per 12 ore a 60-110°C. Il prodotto, concentrato mediante evaporazione, viene sciolto in 100 ml di etil acetato e quindi viene lavato con 100 ml di acqua (+ una certa quantità di 2N HCl) e viene concentrata di nuovo mediante evaporazione. Una certa quantità (circa 11 g) di edotto non reagito (IOMA) viene distillato sotto pressione ridotta (75-85°C/circa 0,03 mbar), ottenendo come prodotto principale 34,3 g di un olio incolore limpido di media viscosità (74% del teorico).

Analisi elementare: 57,22% C (calcolato 59,45); 9,31%

H (calcolato 9,54); c. 13% S (calcolato 13,80; determinazione problematica di S).

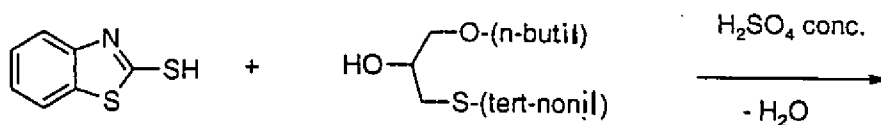
Esempio 10



In analogia generale agli esempi 1 a), 2-4, 5 a), 6, 7, 8 a) e 9 a), si fanno reagire 7,6 g (0,05 moli) di 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazolo con 46,5 g (0,1 moli) del prodotto dell'esempio 9 b). 48 g di prodotto grezzo vengono purificati mediante cromatografia in colonna su 300 g di gel di silice (toluene/etil acetato), ottenendo 22 g di un olio di colore giallo chiaro di media viscosità.

n_D^{20} : 1,5224; analisi elementare: 55,88% C (calcolato 55,24); 8,70% H (calcolato 8,31); 2,32% N (calcolato 2,68); c. 20% S (calcolato 21,55; determinazione problematica di S).

Esempio 11



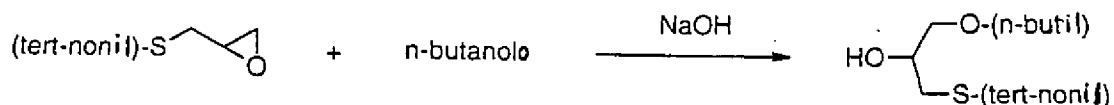


miscela di isomeri

a) In analogia generale con l'esempio 1 a), si fanno reagire 123 g (0,7 moli) di 2-mercaptobenzotiazolo con 203 g (0,7 moli) del prodotto dell'esempio 11 b), ottenendo 299 g di un olio giallo di media viscosità (97% del teorico).

n_D^{20} : 1,5682; analisi elementare: 62,90% C (calcolato 62,82); 8,57% H (calcolato 8,48); 3,33% N (calcolato 3,19); 21,97% (calcolato 21,87).

b) La sostanza di partenza viene preparata nel modo seguente:

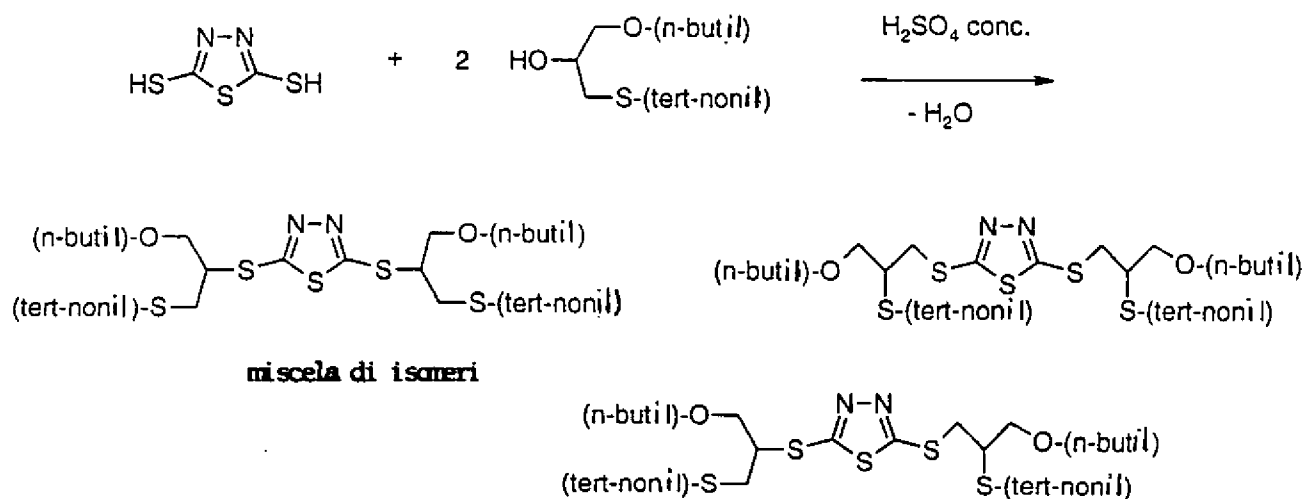


433 g (2 moli) di tert-nonyl-glicidil tioetere [per la sua preparazione vedere la descrizione del brevetto US 4.931.576] vengono aggiunti ad una soluzione costituita da 40 g (1 mole) di idrossido di sodio in 3 l di n-butanolo nel corso di 15 minuti a 60-65°C. Questa miscela viene sottoposta ad agitazione per 4 ore a circa 60°C e il n-butanolo in eccesso viene allontanato mediante distillazione. Dopo aggiunta di 300 ml di spirito con punto di ebollizione

particolare (p.e. 60-90°C), il prodotto viene lavato con acido cloridrico diluito fino a neutralità. Concentrando la fase organica mediante evaporazione, quindi essiccando il prodotto sotto pressione ridotta (120°C/0,05 mbar) si ottengono 564 g di un olio giallo chiaro di media viscosità (97% del teorico).

n_D^{20} : 1,4756; analisi elementare: 66,15% C (calcolato 66,15); 11,76% H (calcolato 11,80); 11,30% S (calcolato 11,40%).

Esempio 12

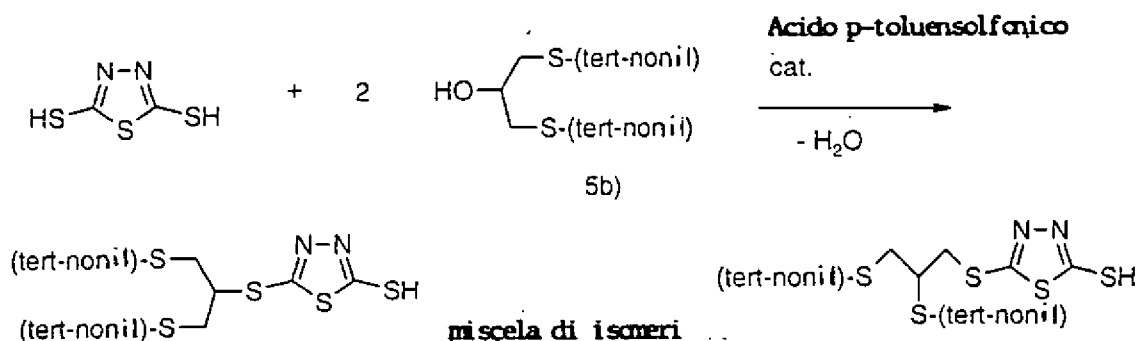


In analogia generale all'esempio 1 a), 60 g (0,4 moli) di 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazolo vengono fatti reagire con 232 g (0,8 moli) del prodotto dell'esempio 11b), ottenendo 275 g di un oli giallo chiaro di media viscosità (95% del teorico).

n_D^{20} : 1,5364; analisi elementare: 58,48% C (calcolato 58,75); 9,75% H (calcolato 9,57); 4,12% N (calcolato

4,03); 23,23% S (calcolato 23,06).

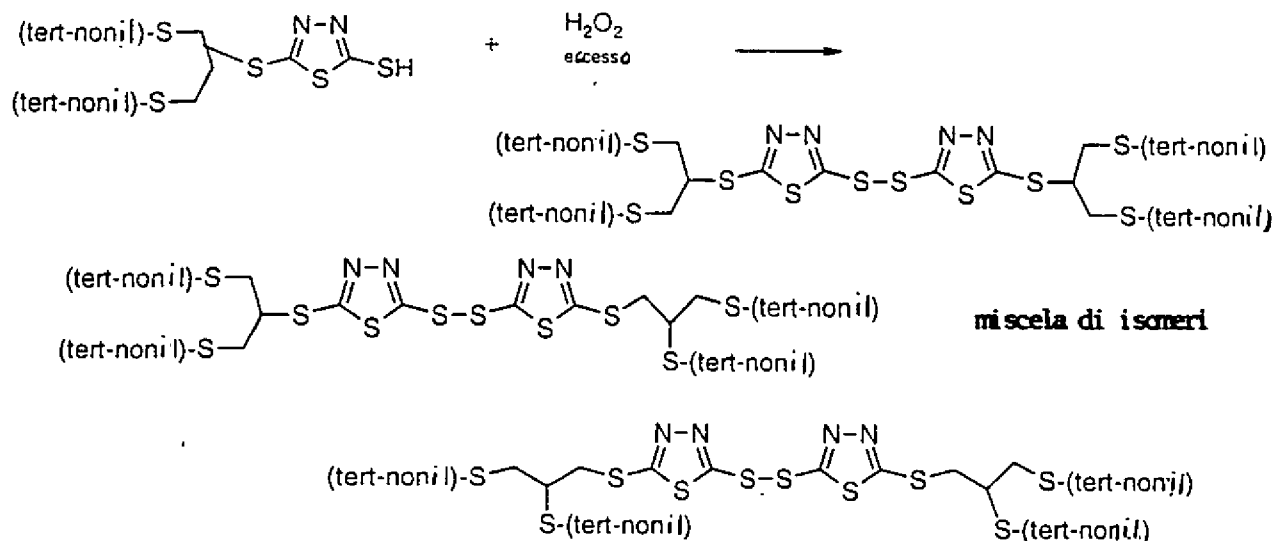
Esempio 13



75 g (0,5 moli) di 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadia-
zolo e 4,8 g (5 moli %) di acido p-toluensolfonico,
vengono aggiunti ad una soluzione costituita da 188 g
(0,5 moli) del prodotto dell'esempio 5 b) in 600 ml
di toluene. Questa miscela viene posta a riflusso per
1 ora in un separato dell'acqua ed il toluene viene
quindi rimosso mediante distillazione. Il prodotto
grezzo viene sciolto in 300 ml di spirito con punto
di ebollizione particolare (p.e. 60-90°C), viene la-
vato fino a neutralità, viene concentrato mediante
evaporazione e viene essiccato sotto pressione ridot-
ta (110°C/0,05 mbar, 30 minuti), ottenendo 244 g di
un olio viscoso di colore giallo chiaro che ha un
odore leggermente sgradevole (96% del teorico).

n_D^{20} : 1,5834; analisi elementare: 54,33% C (calcolato
54,28); 8,73 % H (calcolato 8,71); 5,66% N (calcolato
5,50); c. 32,32% (calcolato 31,50).

Esempio 14



Una soluzione costituita da 104 g di perossido di idrogeno al 15% (0,5 moli) viene aggiunta goccia a goccia nel corso di 30 minuti a circa 30°C, ad una soluzione costituita da 254 g (0,5 moli) del prodotto dell'esempio 13, in 250 ml di acetone. Questa viene sottoposta ad agitazione per 1 ora a 50°C e quindi viene trattata a temperatura ambiente con una soluzione di solfito acido di sodio (39%) fino a che non si può più mettere in evidenza il perossido. L'acetone viene quindi allontanato mediante distillazione ed il prodotto grezzo viene sciolto in 300 ml di spirito con punto di ebollizione particolare (p.e.60-90°C), viene lavato con acqua, viene concentrato mediante evaporazione e viene essiccato a pressione ridotta (100°C/0,04 mbar, 30 minuti), ottenendo

234 g di un olio limpido, di colore giallo, viscoso (92% del teorico).

n_D^{20} : 1,5810; analisi elementare: 54,16% C (calcolato 54,39); 8,49% H (calcolato 8,53); 5,45% N (calcolato 5,52); 31,51% S (calcolato 31,56).

Esempio 15

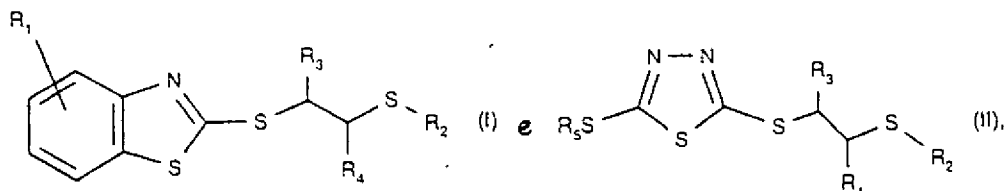
Prova antiusura: Per esaminare la idoneità come additivo anti-usura, si applica il metodo standard ASTM D-2783-81 impiegando un dispositivo di analisi a quattro sfere Shell. L'olio di base usato è Stock 305, di Mobil al quale si aggiunge il composto secondo il rispettivo esempio, nella quantità indicata nella tabella 1. Si determina il diametro medio del segno di usura WSD (in mm) in corrispondenza di un carico di 40 kg e a 1440 giri/minuto, dopo 1 ora di funzionamento a 100°C. I risultati ottenuti sono raccolti nella tabella 1.

Tabella

Composto dell'esempio	Quantità di additivo [% in peso]	WSD [mm]
Olio di base	-	2,32
1	1,0	0,78
4	1,0	0,78
5	1,0	0,71
6	1,0	0,83
8	1,0	0,77
9	1,0	0,78
11	1,0	0,78

RIVENDICAZIONI

1. Un composto di formule:



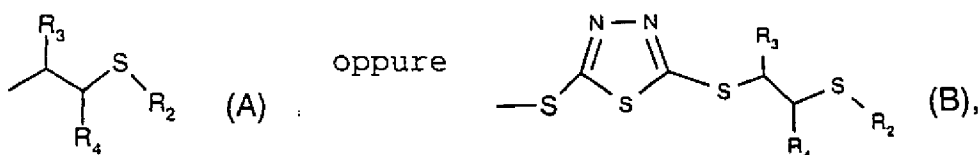
in cui

R_1 è idrogeno oppure C_1-C_{20} alchile;

R_2 è un sostituyente del gruppo costituito da C_1-C_{20} -alchile, C_5-C_{12} cicloalchile, C_7-C_{12} bicicloalchile, fenile, C_7-C_{18} alchilfenile, naftile e C_7-C_9 fenilalchile, detto sostituyente potendo essere sostituito con uno o più di un sostituyente del gruppo costituito da ammino, carbossi e idrossi e/o potendo essere interrotto da uno o più di uno radicali bivalenti del gruppo costituito da $-O-$, $-NR_6-$, $-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-$, $-C(=O)-NR_6-$ e $-NR_6-C(=O)-$;

R_3 e R_4 sono idrogeno oppure hanno i significati di R_2 , con la condizione che R_2 sia C_4-C_{20} alchile se R_3 e R_4 sono idrogeno;

R_5 è idrogeno oppure indica gruppi aventi la formula parziale



in cui R_2 , R_3 e R_4 hanno i significati citati oppure hanno il significato di R_2 ;
e R_6 è idrogeno oppure C_1 - C_4 alchile.

2. Un composto di formule I e II secondo la rivendicazione 1, in cui

R_1 è idrogeno,

R_2 è un sostituente del gruppo costituito da C_1 - C_{20} -alchile, fenile, C_7 - C_{18} alchilfenile e C_7 - C_9 fenilalchile,

il quale sostituente potendo essere sostituito con uno o più altri sostituenti del gruppo costituito da ammino, carbossi e idrossi e/o potendo essere interrotto da uno o più altri radicali bivalenti del gruppo costituito da $-O-$, $-NR_6-$, $-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-$, $-C(=O)-NR_6-$ e $-NR_6-C(=O)-$;

R_3 e R_4 sono idrogeno oppure hanno i significati di R_2 ,

con la condizione che R_2 sia C_4 - C_{20} alchile se R_3 e R_4 sono idrogeno;

R_5 ha i significati di R_2 oppure è uno dei gruppi aventi le formule parziali (A) e (B), in cui R_2 , R_3 e R_4 hanno i significati citati;

e R_6 è idrogeno oppure alchile.

3. Un composto di formule I e II, secondo la rivendicazione 1, in cui

R₁ è idrogeno;

R₂ è un sostituyente del gruppo costituito da C₁-C₂₀alchile, fenile, C₇-C₁₈alchilfenile e C₇-C₉fenilalchile, detto sostituyente potendo essere interrotto da uno o più di un radicale bivalente scelto dal gruppo costituito da -O-, -C(=O)-O- e -O-C(=O)-;

R₃ e R₄ sono idrogeno oppure hanno i significati indicati per R₂,

con la condizione che R₂ sia C₄-C₂₀alchile se R₃ e R₄ sono idrogeno,

R₅ ha i significati di R₂ oppure indica gruppi aventi le formule parziali (A) e (B), in cui R₂, R₃ e R₄ hanno i significati indicati.

4. Un composto di formule I e II, secondo la rivendicazione 1, in cui

R₁ è idrogeno;

R₂ è C₁-C₂₀alchile

che può essere interrotto con un radicale bivalente del gruppo costituito da -O-, -C(=O)-O- e -O-C(=O)-;

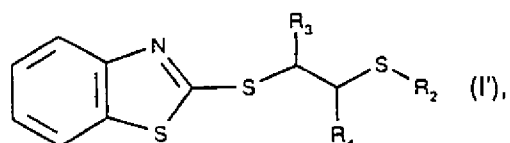
R₃ e R₄ sono idrogeno oppure hanno i significati indicati per R₂,

con la condizione che R₂ sia C₄-C₂₀alchile se R₃ e R₄ sono idrogeno;

R₅ ha i significati di R₂ oppure è un gruppo avente le formule parziali (A) e (B), in cui R₂, R₃ e R₄ han-

no i significati indicati.

5. Un composto di formula I' secondo la rivendicazione 1,

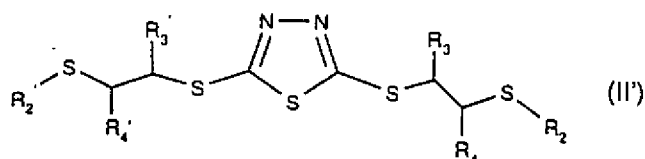


in cui R_2 è C_4-C_{18} alcossicarbonilmetile, R_3 è C_4-C_{18} alcossicarbonilmetiltiometile e R_4 è idrogeno; oppure R_2 è C_5-C_{12} alchile, R_3 è C_5-C_{12} alchiltiometile e R_4 è idrogeno; oppure

R_2 è C_4-C_{18} alcossicarbonilmetile, R_3 è idrogeno e R_4 è C_4-C_{18} alcossicarbonilmetiltiometile; oppure

R_2 è C_5-C_{12} alchile, R_3 è idrogeno e R_4 è C_5-C_{12} alchiltiometile.

6. Un composto di fomula II' secondo la rivendicazione 1:



in cui R_2 e R_2' sono C_4-C_{18} alcossicarbonilmetile, R_3 e R_3' sono C_4-C_{18} alcossicarbonilmetiltiometile e R_4 e R_4' sono idrogeno; oppure

R_2 e R_2' sono C_5-C_{12} alchile, R_3 e R_3' sono C_5-C_{12} alchiltiometile e R_4 e R_4' sono idrogeno; oppure

R_2 e R_2' sono C_4-C_{18} alcossicarbonilmetile, R_3 e R_3' so-

no idrogeno e R_4 e R_4' sono C_4-C_{18} alcossicarbonilmetiltiometile; oppure

R_2 e R_2' sono C_5-C_{12} alchile, R_3 e R_3' sono idrogeno e R_4 e R_4' sono C_5-C_{12} alchiltiometile.

7. Un composto di formula I' secondo la rivendicazione 5,

in cui R_2 è isottilossicarbonilmetile, R_3 è isoottilossicarbonilmetiltiometile e R_4 è idrogeno; oppure

R_2 è tert.-nonile, R_3 è tert.-noniltiometile e R_4 è idrogeno; oppure

R_2 è isoottilossicarbonilmetile, R_3 è idrogeno e R_4 è isoottilossicarbonilmetiltiometile; oppure

R_2 è tert.-nonile, R_3 è idrogeno e R_4 è tert.-noniltiometile.

8. Un composto di formula II' secondo la rivendicazione 6,

in cui R_2 e R_2' sono isoottilossicarbonilmetile, R_3 e R_3' sono isoottilossicarbonilmetiltiometile e R_4 e R_4' sono idrogeno; oppure

R_2 e R_2' sono tert.-nonile, R_3 e R_3' sono tert.-noniltiometile e R_4 e R_4' sono idrogeno; oppure

R_2 e R_2' sono C_5-C_{10} isoottilossicarbonilmetile, R_3 e R_3' sono idrogeno e R_4 e R_4' sono isoottilossicarboniltio; oppure

R_2 e R_2' sono C_5-C_{10} tert.-nonile, R_3 e R_3' sono idroge-

no e R_4 e R_4' sono tert.-noniltrimetile.

9. Una composizione che contiene un composto di formula I oppure II secondo la rivendicazione 1 oppure loro miscele in combinazione con un olio di base di viscosità lubrificante oppure con combustibili.

10. Un concentrato che contiene un solvente oleofilo e almeno un composto di formula I oppure II secondo la rivendicazione 1 oppure loro miscele e anche ulteriori additivi facoltativi.

11. Un procedimento per migliorare le proprietà di prestazioni di lubrificanti oppure grassi lubrificanti oppure combustibili, il quale consiste nell'aggiungere almeno un composto di formula I oppure II oppure loro miscele secondo la rivendicazione 1.

12. Impiego di un composto secondo la rivendicazione 1 come additivo in lubrificanti, fluidi idraulici oppure per la lavorazione dei metalli e in combustibili.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

I MANDATARI
(firma)

(per sé e per gli altri)

C/rb/1192

