



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 69864
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 26.6.86

(51) Kv.Ik./Int.Cl.⁴ C 10 M 141/08

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökning	802527
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	12.08.80
(23) Alkuperäpäivä — Giltighetsdag	12.08.80
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	13.02.82
(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.12.85

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet

- (71) Mobil Oil Corporation, 150 East 42nd Street, New York, New York, USA(US)
- (72) Joosup Shim, Gloucester, New Jersey, USA(US)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Voiteluainevalmisteita, jotka sisältävät hapetusta estävän määrän seosta, jossa on bentsotriatsoliadduktia ja alkyylidimerkaptotia-diatsolia - Smörjmedelskompositioner innehållande en antioxidativ mängd av en blandning av en benzotriazoladdukt och en alkyldimerkaptotiadiazol

Tämä keksintö koskee voiteluainevalmisteita, jotka ovat normaalisti herkkiä hapettumishajaantumiselle.

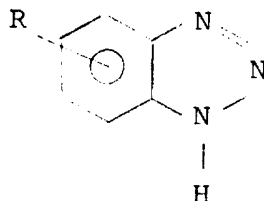
Triatsoleja on käytetty voiteluainevalmisteissa metallideaktivaattoreina. Esimerkiksi US-patentissa n:o 3 597 353 selostetaan tetrahydrobentsotriatsolin käyttöä metallideaktivointilisäaineena luonnon ja synteettisille voiteluaineille. Samoin US-patentissa n:o 3 413 227 kuvataan C₂-C₁₀-alkyyli-substituoidun bentsotriatsolin käyttöä korroosio- tai himmenemisinhibiittoreina. US-patentissa n:o 4 060 49, selostetaan 5-alkyylibentsotriatsolin käyttöä kulumisen vähentämiseen terästä vastaan olevien liikkuvien pintojen välillä.

Bentsotriatsolien reaktiotuotteet ovat myös tunnettuja. Esimerkiksi US-patentissa n:o 3 788 993 kuvataan bentsotriatsolien reaktiota alkyyli- tai alkenyyli-meripihkahapponanhydridien kanssa tuotteiden muodostamiseksi, jotka antavat voiteluöljyille korroosiota inhiboivia ominaisuuksia.

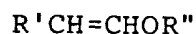
US-patentissa n:o 4 048 082 selostetaan bentsotriatsolien ja tyydyttämättömien dikarboksyylihappojen tai -anhydridien adduktien estereiden käyttöä ruosteenesto-ominaisuuksien antamiseksi orgaanisille valmisteille.

Nyt on havaittu, että bentsotriatsolin adduktien ja tiettyjen tiadiatsolien yhdistelmillä on erittäin arvokkaita ominaisuuksia. Erityisesti ne antavat voiteluöljyille hyvät hapettumisenesto- ja korroosionkesto-ominaisuudet.

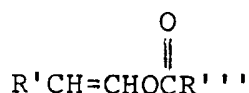
Tämä keksintö koskee näin ollen voiteluainevalmistetta, jolle on tunnusomaista, että se sisältää pääaineosana voiteluainetta ja hapetusta estävän määrän seosta, jossa on (1) bentsotriatsoliyhdisteen, jolla on kaava



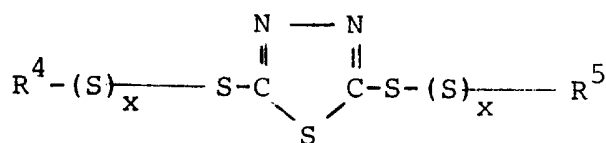
jossa R on vetyatomi tai 1-12 hiiliatomia sisältävä hiilivetyryhmä, ja eetterin, jolla on kaava



tai vinyyliesterin, jolla on kaava



joissa kaavoissa R' on vetyatomi tai 1-8 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä missä tahansa isomeerisessä muodossa, R'' on 1-18 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä missä tahansa isomeerisessä muodossa ja R''' tarkoittaa samaa kuin R'' tai se on 1-18 hiiliatomia sisältävä aryyli-ryhmä, alkaryyli-ryhmä tai aralkyyli-ryhmä, adduktia ja (2) alkyylidimerkaptotiadiatsolia, jolla on kaava:



jossa R^4 ja R^5 , jotka voivat olla samat tai erilaiset, ovat 1-30 hiiliatomia sisältäviä hiilivetyryhmiä ja X on 0-8.

Tämän keksinnön seoksissa käytetyt bentsotriatsoliadduktit muodostetaan antamalla bentsotriatsolihdisteen reagoida karboksyylihapon vinyylieetterin tai vinyyliesterin kanssa. Niitä kuvataan eurooppalaisessa patenttihakemuksessa n:o 79301128 (julkaisu n:o 6710).

Suosittelavia ovat ne bentsotriatsolihdisteet, joissa R on vetyatomi tai 1-8 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä. Erityisesti suositeltavia ovat bentsotriatsoli ja tolutriatsoli.

Suosittelavia ovat ne vinyylieetterit ja vinyyliesterit, joissa R' on vetyatomi tai 1-11 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä, R'' on 1-8 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä ja R''' on n. 1-14 hiiliatomia sisältävä alkyyli-, aralkyyli- tai alkaryyliryhmä.

E erityisen suositeltavia ovat ne vinyylieetterit ja vinyyliesterit, joissa R' on vetyatomi tai 1-2 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä, R'' on 1-4 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä ja R''' on 1-6 hiiliatomia sisältävä alkyyli- tai aryyli-ryhmä.

Bentsotriatsoliadduktit muodostetaan antamalla bentsotriatsolihdisteen reagoida karboksyylihapon vinyylieetterin tai vinyyliesterin kanssa suhteissa, jotka bentsotriatsolihdisteen ja vinyylieetterin tai vinylikarboksylaatin välisinä moolisuhteina ilmaistuina ovat 1:1 - 1:10 ja mieluummin 1:1 - 1:1,5.

Käytetään lämpötiloja välillä $25-150^{\circ}\text{C}$ ja mieluummin välillä $80-120^{\circ}\text{C}$. Yleensä reagensseja pidetään kosketuksissa 1-8 tuntia, mieluummin 2-4 tuntia. Kulloinkin käytetyt reaktioajan riippuvat käytetystä lämpötilasta ja reagensseista ja korkeammissa lämpötiloissa reaktioaika voi olla lyhyempi kuin aika matalammissa lämpötiloissa annetulla reagenssiparilla.

Reaktio edistyy usein ilman katalyytin läsnäoloa. Kuitenkin luonteeltaan happamia katalyyttejä, kuten etikkahappoa, propioni-

happoa, tolueenisulfonihappoa, fosfoni-, tai polyfosfoni- ja metaanisulfonihappoja voidaan käyttää. Emäksisiä katalyyttejä voidaan myös käyttää. Tyypillisiä esimerkkejä ovat natrium- tai kaliumalkoksidit, natrium- tai kaliummetalli ja niiden hydroksidit.

Tämän keksinnön bentsotriatsolituotteet voivat sisältää useita isomeereja, ts. vinyylieetterit ja vinyyliesterit voivat liittyä bentsotriatsoliin joko 1-H- tai 2-H-asemaan. Myös sekä Markownikow- että anti-Markownikow-additioita voi tapahtua. On havaittu, että kukin isomeeri on yksilöllisesti tehokas antamaan voiteluainevalmisteille parantuneet hapettumisenesto- ja korroosionest ominaisuudet. Näin ollen tässä käytettynä sanonta "adduktit" tai "bentsotriatsolituotteet" voivat viitata mihin tahansa tuotetuihin isomeereihin tai isomeerien seokseen.

Esimerkkejä ryhmistä R^4 ja R^5 alkyylidimerkaptotiadiatsolin kaavassa ovat alkyyli-, aryyli-, alkaryyli- ja aralkyyli-ryhmät ja ne ovat edullisesti alkyyliryhmiä ja tyypillisiä esimerkkejä niistä ovat metyyli-, butyyli-, oktyyli-, dekyyli-, dodekyyli-, oktadekyyli-, fenyyli-, tolyyli- ja bentsyyli-ryhmät. Ne voidaan valmistaa menetelmän mukaisesti, jota on kuvattu US-patentissa n:o 2 719 125 ja niitä on kaupallisesti saatavissa.

Tämä keksintö saa aikaan voiteluväliaineiden kuten voiteluviskoiteetin omaavien nestemäisten öljyjen tai rasvojen parantuneen hapetuksen keston. Sekä mineraalisia (parafiinisia tai nafteenisia) että synteettisiä öljyjä samoin kuin niiden seoksia voidaan käyttää voiteluaineena tai rasva-aineena. Suurta joukkoa materiaaleja voidaan käyttää rasvojen paksunnos- tai geelitysaineina. Näitä voivat olla tavanomaiset metallisuolat tai -saippuat ja muut paksunnosaineet, kuten ei-saippuapaksuntimet, esimerkiksi pinta-modifioidut savet ja piihapot, aryyliureat ja kalsiumkompleksit.

Tyypillisiä synteettisiä kantoaineita ovat polyolefiinit, polyglykolit ja esterit, kuten polybuteenit, hydratat polydekeenit, polypropyleeniglykoli, polyetyleeniglykoli, tri-

metylolipropaaniesterit, neopentyyli- ja pentaerytritoliesterit, di(2-etyyliheksyyli)sebakaatti ja di(2-etyyliheksyyli)-adipaatti.

Tämän keksinnön hapetuksenestoseokset ovat odottamattoman tehokkaita mineraaliöljyissä, joilla on suuri rikki- ja pitoisuus.

Voiteluaineet voivat sisältää myös muita materiaaleja, esimerkiksi korroosioinhibiittoreita, äärimmäisten paineiden kestoa parantavia aineita, viskositeetti-indeksin parantajia, kera-antioksidantteja ja kulumisenestoaineita.

Tämän keksinnön seoksia voidaan käyttää mikä tahansa määrä, joka on tehokas aikaansaamaan halutun asteisen paranemisen hapettumisessa. Seosta on tehokasta käyttää määrinä välillä 0,001-0,2 paino-% ja mieluummin välillä 0,01-0,1 % valmisteen kokonaispainosta. Kun valmistetaan kyseisten kahden yhdisteen seos, käytetään 20-80 % ja mieluummin 50-70 % bentsotriatsoliadduktia ja 80-20 % ja mieluummin 30-50 % tiadiatsolia. Kaikki prosenttiluvut on laskettu koko seoksen painosta.

Seuraavat esimerkit muodostavat erikoiskuvauksia yllä esitetystä keksinnöstä.

Esimerkki 1

Bentsotriatsolin ja n-butyylivinyylieetterin addukteja

Seosta, jossa oli 59,5 g bentsotriatsolia, 100 g n-butyylivinyylieetteriä ja 100 ml bentseeniä, kuumennettiin 90°C:ssa (refluksoiden) 6 tuntia. Vielä 50 g n-butyylivinyylieetteriä lisättiin ja refluksointia 90°C:ssa jatkettiin n. 5 tuntia, minkä jälkeen reagoimaton n-butyylivinyylieetteri ja bentseeniliuotin poistettiin tislamalla. Jäännökseen lisättiin petrolieetteriä (kp. 30-60°C) ja saostunut reagoimaton bentsotriatsoli (9,1 g) poistettiin suodattamalla. Liuottimen tislauksen suodoksesta jätti jäljelle 90 g (97 %) sekaisomeeriadditiotuotetta.

Kaasukromatografia osoitti, että reaktiotuote koostui kahdesta pääkomponentista (isomeerista), joita ei voitu erottaa tislamalla. Kapean jakeen, jonka kp. oli 100-103°C alle

0,1 mm Hg:n paineessa, arvioitiin kaasukromatografian perusteella olevan isomeeristen monoadditiotuotteiden 30:70-seosta.

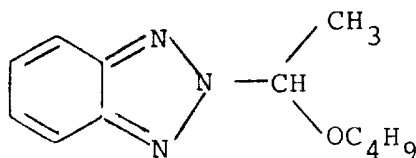
Alkuaineanalyysi vastasi monoadduktireaktiotuotetta, jolla on empiirinen kaava $C_{12}H_{17}N_3O$:

Analyysi (paino-%)	C	H	N
laskemalla kaavasta $C_{12}H_{17}N_3O$:	65,73	7,81	19,16
Kokeellisesti	: 66,34	7,63	19,9

Toinen isomeeri (merkitty isomeeriksi A) erotettiin eluoimalla kolonnista, joka oli pakattu Alcoa F-20 alumiinioksidilla (Alcoa on kauppanimi) käyttäen petroolieetteriä (kp. 30-60°C) liuottimena. Monoadduktille saatiin tyydyttävä alkuaineanalyysi:

Analyysi isomeerille A (paino-%)	C	H	N
laskemalla kaavasta $C_{12}H_{17}N_3O$:	65,73	7,81	19,16
kokeellisesti	: 66,31	8,08	19,0

Isomeerin A ultraviolettispektri osoitti maksimeja kohdissa 284,2, 277,6, 272,5 ja olkapäätä kohdassa 266,0 nm. Ultraviolettispektri lähtöbentsotriatsolille oli merkittävästi erilainen, sen maksimien ollessa kohdissa 276, 259 ja 254 nm. NMR-protonispektrissä oli kvartetti, mikä osoitti viereisen metyyli-ryhmän aiheuttamaa protonin lohkeamista osoittaen, että isomeeri on Markownikow'in addukti. Näihin tietoihin perustuen päätellään, että isomeerilla A on seuraava rakenne:

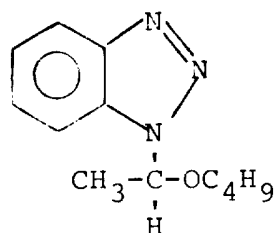


Toinen isomeeri (merkitty isomeeriksi B) eristettiin bentseenieluoimalla neutraalista alumiinioksidikolonnista. Saatiin myös tyydyttävä alkuaineanalyysi monoadduktille:

Analyysi isomeerille B (paino-%)	C	H	N
Laskemalla kaavasta $C_{12}H_{12}N_3O$:	65,73	7,81	19,16
Kokeellisesti	: 65,60	7,78	19,4

Isomeerin B ultraviolettispektri osoitti maksimeja kohdissa

282, 261 ja 254,5 nm. Tämä on samanlainen kuin lähtöbentsotriatsolin ultraviolettispektri, joka osoitti maksimeja kohdissa 276, 259 ja 254 nm. Isomeerin B infrapunaspektri osoitti merkitseviä eroja isomeerin A spektristä. Isomeerin B NMR-protonispektrissä oli myös kvartetti, mikä osoittaa, että metyyliiryhmä lohkaisee yhden viereisen protonin ja myös tämä isomeeri on Markownikow-addukti. Näiden tulosten perusteella päätellään, että isomeerilla B on seuraava rakenne:



Esimerkki 2

Tolutriatsolin ja n-butyylivinyylieetterin additiotuote

Seosta, jossa oli 190 g tolutriatsolia (5-metyylibentsotriatsoli), 300 g n-butyylivinyylieetteriä ja 200 ml bentseeniä, kuumennettiin refluksoiden 88-92°C:ssa yhteensä 14 tuntia. Reagoimaton n-butyylivinyylieetteri ja bentseeniliuotin poistettiin tislaamalla alipaineessa ja jäännös jäähdytettiin ja suodatettiin Super Cel (kauppanimi)-suodatinväliainekerroksen läpi. Saatiin 306 g additiotuotetta, puhdasta tumman meripihkan väristä nestettä, joka edusti 92 %:n saalista.

Esimerkki 3

Bentsotriatsolin ja vinyyliasetaatin additiotuote - emäskatalysoitu

Bentsotriatsoliin (59,5 g) ja kaliumtert.-butoksidiin tolueenissa (100 ml), jotka oli kuumennettu 103-105°C:en, lisättiin vinyyliasetaattia (86 g) n. 2,25 tunnin aikana. Reaktioseosta kuumennettiin sitten 98°C:ssa, samalla sekoittaen vielä 5 tunnin ajan. Reaktioseos pestiin vedellä, kuivattiin ja siitä strippattiin liuotin kiertoahdutuksella. Additiotuote (50,5 g), sp. 63-64°C saatiin jäännöksestä uuttamalla sykloheksaanilla. Uudelleenkiteytys bentseenistä tuotti valkoisen kiteisen kiinteän aineen, sp. 64-65°C. Infrapunaspektri oli yhdenmukainen adduktin rakenteen kanssa. Alkuaineanalyysi oli tyydyttävä:

	C	H	N
Analyysi laskemalla kaavasta $C_{10}H_{11}O_2N_3$:	58,53	5,40	20,48
Kokeellisesti	58,81	5,46	20,4

Esimerkki 4

Tuotteiden arvostelu

Alla olevissa seoksissa käytetty alkyylidimerkaptotiadiatsoli ostettiin kauppanimellä Amoco 150. Se on US-patentin n:o 3 719 125 esimerkin VI tuote.

Kolme erilaista seosta, jotka oli valmistettu seuraavasti, arvosteltiin erilaisissa kokeissa:

1. Liuottava parafiininen neutraali mineraaliöljy (viskositeetti 35 cSt 38°C:ssa), jossa oli 0,55 % standardi lisäainesysteemiä ja joka sisälsi (1) 60 % reaktiotuotetta, jonka ovat muodostaneet 1 mooli butyylivinyylieetteriä ja 1 mooli tolyylitriatsolia, ja (2) 40 % alkyylidimerkaptotiadiatsolia.

2. Seos, joka sisälsi erittäin puhdistettua perusraaka-ainetta (viskositeetti 35 cSt 38°C:ssa; viskositeetti-indeksi 111), johon oli sekoitettu standardi-lisäainesysteemi.

3. Seos, joka sisälsi 25 % tuotetta 1 ja 75 % tuotetta 2.

Näihin kokeisiin kuului neutralointiluvun (NN) määrittäminen, vaahdotamisaipumus-, ruostumis-, kuparin korroosio- ja kiertopommihapetuskoe (RBOT).

Kuparin korroosiokoe - ASTM D-130

Kiillotettu kuparinauha upotetaan näytteeseen ja pidetään lämpötilassa ja ajan, jotka ovat luonteenomaiset testattavalle materiaalille. Tämän jakson päätyttyä kuparinauha poistetaan, pestään ja sitä verrataan ASTM:n kuparinauhan korroosiostandardeihin. Käytettiin lämpötilaa 49°C ja 3 tunnin aika.

Kiertopommihapetuskoe (RBOT) - ASTM D-2272

Testiöljy, vesi ja kuparikatalyyttivyöhyke, joka on peitetyn lasisäiliön sisällä, asetetaan pommiin, joka on varustettu painemittarilla. Pommiin panostetaan happea 620 kPa:n painee-

seen, se asetetaan vakiolämpöiseen öljyhauteeseen, joka on asetettu 150°C:en ja sitä pyöritetään aksiaalisesti nopeudella 100 kierr/min 30°C:n kulmassa vaakatasosta. Aika, joka testiöljyltä kuluu reaktioon annetun happitilavuuden kanssa, mitataan, tyypillisen paineen laskun ilmoittaessa ajan päättymisen, tässä tapauksessa 172 kPa:n paineen laskun.

Ruostekoe - ASTM D-665

Menetelmässä hämmennetään seosta, jossa on 300 ml kokeiltavaa öljyä ja 30 ml tislattua tai synteettistä merivettä tapauksesta riippuen, 60°C:n lämpötilassa sylinterimäisen teräskoekappaleen ollessa täysin upotettu siihen. Tapana on jatkaa koetta 24 tuntia; koejakso voi kuitenkin sopimusosapuolten harkinnassa olla lyhyempi tai pidempi. Koetta jatkettiin 24 tuntia käyttäen 60°C:ssa olevaa merivettä.

Vahtokoe - ASTM D-892

Näytteeseen, jota pidetään 24°C:n lämpötilassa, puhalletaan ilmaa vakionopeudella 5 minuutin ajan, minkä jälkeen sen annetaan laskeutua 10 minuuttia. Vaahdon tilavuus mitataan molempien jaksojen lopussa. Koe toistetaan toisella näytteellä 93°C:ssa ja sitten vaahdon kokoonpainumisen jälkeen 24°C:ssa.

Tulokset on koottu taulukkoon 1.

Taulukko 1

Seos	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
NN	0,07	0,20	0,32
Vahtokoe	180/0	225/0	190/0
Ruostekoe	läpäisee	läpäisee	läpäisee
Kuparin korroosiokoe	<u>1B</u>	<u>1A</u>	<u>1A</u>
RBOT, min	390/425	260	110

Muita seoksia valmistettiin seuraavasti:

1. Perusneste, joka sisälsi 99,45 % 35 cSt:n (38°C) turbiini-perusöljyä ja standardi lisäainepakkauksen.

2. Seos 1 ynnä 0,05 paino-% seosta, joka sisälsi (1) 60 paino-% reaktiotuotetta, jonka ovat muodostaneet 1 mooli butyyli-

vinyylieetteriä ja 1 mooli tolyylitriatsolia, ja (2) 40 paino-% alkyylidimerkaptotiadiatsolia.

3. Seos 1 ynnä 0,05 paino-% seoksen 2 reaktiotuotetta (1).

4. Seos 1 ynnä 0,05 paino-% seoksen 2 alkyylidimerkaptotiadiatsolia.

Näitä arvosteltiin alla kuivatuissa testeissä.

Kokonaishapettumistuotteiden koe (CIGRE)-IP 280

Happea johdetaan 164 tunnin ajan öljynäytteen läpi, johon on lisätty liukoista metallikatalyyttiä, rautaa ja kuparia ja jota pidetään 120°C:ssa. Haihtuvat happamat tuotteet, öljyn happamuus ja muodostunut liete määritetään. Jos vaaditaan sen ajan pituuden mittausta, jolla saavutetaan selvä muutos haihtuvan hapon kehittymisnopeudessa, happamuus/aikakäyrä voidaan saada määrittämällä päivittäin haihtuvat hapot. Katalyytti on liukoinen kuparisuola.

Kiertopommihapetuskoe (RBOT) - ASTM D-2272

Kuvattu yllä.

Turbiiniöljyn stabiilisuuskoe (TOST) - ASTM D-943

Öljynäyte saatetaan 90°C:n lämpötilaan veden, hapen ja rautakuparikatalyytin läsnäollessa. Koetta suoritettiin 2500 tunnin ajan.

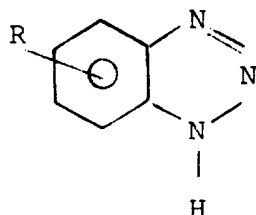
Tulokset olivat seuraavat:

Taulukko 2

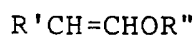
Seos	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
CIGRE, hapetustuotteita yhteensä	5,53	0,29	1,15	5,22
RBOT, min	315	440	400	395
TOST, lietettä, paino-%	0,76	0,16	0,28	0,36

Patenttivaatimukset

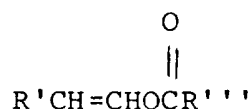
1. Voiteluainevalmiste, tunnettu siitä, että se sisältää pää-
aineosana voiteluainetta ja hapetusta estävän määrän seosta, jos-
sa on (1) bentsotriatsoli-yhdisteen, jolla on kaava



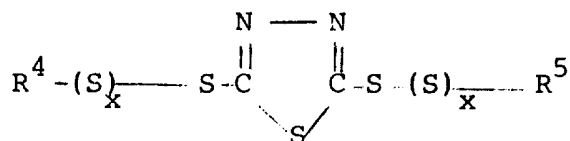
jossa R on vetyatomi tai 1-12 hiiliatomia sisältävä hiilivetyryh-
mä, ja eetterin, jolla on kaava



tai vinyyliesterin, jolla on kaava



joissa kaavoissa R' on vetyatomi tai 1-8 hiiliatomia sisältävä
alkyyli-ryhmä missä tahansa isomeerisessä muodossa, R'' on
1-18 hiiliatomia sisältävä alkyyli-ryhmä missä tahansa isomeeri-
sessä muodossa ja R''' tarkoittaa samaa kuin R'' tai se on
1-18 hiiliatomia sisältävä aryyli-ryhmä, alkaryyli-ryhmä tai aral-
kyyli-ryhmä, adduktia ja (2) alkyyli-*idimerkaptotiadiatsolia*, jolla
on kaava:



69864

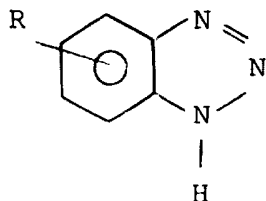
jossa R^4 ja R^5 , jotka voivat olla samat tai erilaiset, ovat 1-30 hiiliatomia sisältäviä hiilivetyryhmiä ja x on 0-8.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, **tunnettu** siitä, että R on vetyatomi tai 1-8 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä, R' on vetyatomi tai 1-2 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä, R'' on 1-4 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä ja R''' on 1-6 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä tai aryyliiryhmä.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen valmiste, **tunnettu** siitä, että vinyylieetteri on n-butyylivinyylieetteri.
4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen valmiste, **tunnettu** siitä, että vinyyliesteri on vinyyliasetatti.
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen valmiste, **tunnettu** siitä, että alkyylidimerkaptotiadiatsoli on tertiääri-nen oktyyli-2,5-dimerkapto-1,3,4-tiadiatsoli.
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen valmiste, **tunnettu** siitä, että bentsotriatsolihdiste on bentsotriatsoli tai tolutriatsoli.
7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen valmiste, **tunnettu** siitä, että seoksen määrä on 0,001-0,02 paino-% valmis-teen kokonaispainosta ja että seos sisältää 20-80 % bentsotriat-soliadduktia ja 80-20 % tiadiatsolia.

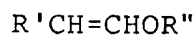
Patentkrav

1. Smörjmedelskomposition, **kännetecknad** av att den som huvud-komponent innehåller ett smörjmedel och en antioxidativt mängd av en blandning av (1) en addukt av en benzotriazol-förening med formeln:

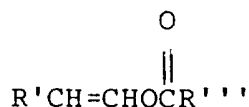
69864



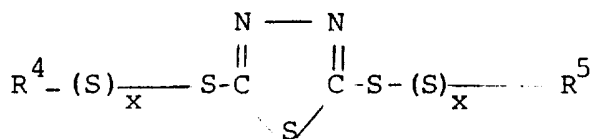
vari R är en väteatom eller en kolvätegrupp innehållande 1-12 kolatomer, och en vinyleter med formeln



eller en vinylester med formeln



i vilka formler R' är en väteatom eller en alkylgrupp innehållande 1-8 kolatomer i vilken som helst isomerisk form, R'' är en alkylgrupp innehållande 1-18 kolatomer i vilken som helst isomerisk form och R''' har samma betydelse som R'' eller den är en arylgrupp, en alkarylgrupp eller en aralkylgrupp innehållande 1-18 kolatomer och (2) en alkyldimerkaptotiadiazol med formeln:



vari R^4 och R^5 , vilka är lika eller olika, betecknar kolvätegrupper innehållande 1-30 kolatomer och x är 0-8.

2. Komposition enligt patentkravet 1, **kännetecknad** av att R är en väteatom eller en alkylgrupp innehållande 1-8 atomer, R' är en väteatom eller en alkylgrupp innehållande 1-2 kolatomer, R'' är en alkylgrupp innehållande 1-4 kolatomer och R''' är en alkylgrupp eller en arylgrupp innehållande 1-6 kolatomer.
3. Komposition enligt patentkravet 1 eller 2, **kännetecknad** av att vinyletern är n-butylvinyleter.
4. Komposition enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att vinylestern är vinylacetat.
5. Komposition enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att alkyldimerkaptotiadiazolen är tertiär oktyl-2,5-dimerkapto-1,3,4-tiadiatzol.
6. Komposition enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att benzotriazolföreningen är benzotriazol eller tolutriazol.
7. Komposition enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att blandningen är närvarande i en mängd av 0,001 - 0,02 vikt-% av den totala vikten av kompositionen och att blandningen innehåller 20-80 % av benzotriazoladdukten och 80-20 % av tiadiazolen.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: EP 6710 (C 07 D 249/18).
Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 1 520 743 (C 10 M 1/42).
USA(US) 1 520 743 (C 10 M 1/42).