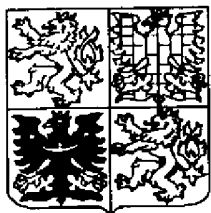


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 30.08.93
(32) 04.09.92
(31) 92/940594
(33) US
(40) 16.03.94

(21) 1784-93

(13) A3

S(51)

C 10 M 141/08
C 10 M 141/04

(71) The Lubrizol Corporation, Wickliffe, Ohio, US;

(72) Cahoon John Melvin, Mentor, Ohio, US;
Karn Jack Lee, Richmond Heights, Ohio, US;
Roski James Peter, Euclid, Ohio, US;
Huang Nai Zhong, Mayfield Heights, Ohio, US;

(54) **Sířené kompozice s nadbytkem báze**

(57) Kompozice obsahující nejméně jeden sířený bázevý produkt, připravený stykem (A) nejméně jednoho bázevého produktu nebo (A') nejméně jednoho bázevého produktu s obsahem boru s (B) sítou a/nebo nejméně jedním zdrojem síry, přičemž řazený bázevý produkt A nebo řazený bázevý produkt (A') se připravují za použití nejméně jednoho kyselého materiálu, to s omezením, že pokud se jako kyselý materiál použije jiná látka, než je oxid siřičitý nebo zdroj oxidu siřičitého, pak se bázevý produkt (A) nebo bázevý produkt (A') s obsahem boru uvádějí do styku s účinným množstvím oxidu siřičitého nebo zdroje oxidu siřičitého, aby se jím nahradila nejméně část uvedeného kyselého materiálu. Podle jednoho z provedení se také sířený bázevý produkt používá bázevý thiosíran nebo bázevý thiosíran s obsahem boru. Podle dalšího z provedení se sířený bázevý produkt připravuje za použití bázevého produktu (A) a kompozice navíc obsahuje ještě nejméně jeden nesířený bázevý produkt s obsahem boru. Sířené bázevé produkty jsou tepelně stálé a použitelné za extrémních tlaků a/nebo jako protioděrová činidla či antioxidantia v mazivech, funkčních kapalinách a normálních kapalných palivech. Funkční kapaliny mohou být na podkladě oleje nebo emulsí voda/olej nebo na podkladě vodném. Sířené bázevé produkty jsou zvláště vhodné k použití za extrémních tlaků a/nebo jako protioděrová činidla v mazivech ozubených soukolí a v řazených kapalinách. Mazné kompozice obtoží jak při testech L-37 tak i L-42, aniž by bylo třeba v těchto kompozicích používat protioděrové soustavy na podkladě fosforu a sířených olefinů.

Sířené kompozice s nadbytkem báze

Oblast techniky

Vynález se týká sířených produktů s nadbytkem báze, vhodných k použití za mimořádně vysokých tlaků a/nebo protiotěrová činidla či antioxidantia v mazivech, kapalinách s určením pro jistou funkci či v normálních kapalných palivech. Funkční kapaliny se mohou zakládat na bázi olejů, emulsí vody/olej nebo i na vodě. Sířené produkty s nadbytkem báze jsou za vyšších teplot stále a zvláště se hodí k použití za mimořádně vysokých teplot a/nebo jako přísady protiotěrové pro maziva ozubených kol či v řezných kapalinách.

- Dosavadní stav techniky

Na trhu automobilů i nákladních tahačů je stále poptávka po menších a lehčích vozidlech, což pochopitelně vyúsťuje v požadavek menších a lehčích strojů a motorů aut i pohonových součástí lokomotiv, jako jsou například převodovky, nápravy atd. Protože jsou takové stroje, motory i vlakové pohony lehčí a menší, musí pracovat za vyšších rychlostí, což kromě jiného vede k požadavku podstatně zlepšených charakteristik z hlediska mimořádně vysokých tlaků a protioděrových vlastností, pochopitelně se zřetelem na stálost za vysokých teplot.

Dosud používaná činidla, vhodná při práci za vysokých teplot, jakož i protioděrová, jsou například povahy chlorovaných alifatických uhlovodíků, jako jsou chlorované vosky, dále přicházejí v úvahu organické sulfidy a polysulfidy, jako je třeba dibenzylsulfid, bi-(chlorbenzyl)-sulfid, dibutyltetrasulfid, jakož i sířené produkty z methylesteru kyseliny olejové, sířené alkylfenoly, jakož i sířený dipenten a terpen; dále to mohou být fosfosířené deriváty uhlovodíků, jako je reakční produkt sirníku fosforečného s terpentínem či methylesterem kyseliny olejové, estery kyselin, obsahujících fosfor, jako jsou diestery a triestery kyseliny fosforité, jako je třeba odpovídající dibutylester, diheptylester, dicyklohexylester, pentylfenylester, dipentylfenylester, tridecylester, distearylester, dimethylnaftyl-

tylester, oleyl-4-pentylfenylester, polypropylenfenylester se substitucí na fenylovém zbytku a molekulární hmotností 500, diisobutylfenylester se substitucí na fenylovém zbytku, dále sem patří kovové soli kyseliny thiokarbamové, třeba sůl zinečnatá, dále dioktyldithiokarbamat a barnatá sůl kyseliny heptylfenyldithiokarbamové. Posléze ještě soli kovů II.skupiny a kyseliny dithiofosforečné a odpovídajících esterů, jako je zinečnatá sůl dicyklohexylesteru kyseliny dithiofosforečné či dioktyldithiofosforečné, barnatá sůl ~~kys~~ di-(heptylfenyl)-esteru kyseliny dithiofosforečné, kademnatá sůl dinonylesteru kyseliny dithiofosforečné a zinečnatá sůl kyseliny dithiofosforečné, jež vzniká reakcí sirníku fosforečného a ekvimolekulárním množstvím isopropylalkoholu a n-hexylalkoholu

Dosud používaná smáčedla a dispersní činidla, produkující popel a používaná na tomto úseku, zahrnují neutrální nebo báze solí - rozpustné v olejích - alkalických kovů a kovů žíravých zemin se sulfonovými, karboxylovými a některými organickými kyselinami s obsahem fosforu. Výraz nadbytek báze, jak se zde používá znamená to, že v kovové soli je kovová složka přítomna ve větším množství, než to odpovídá radikálu organické kyseliny.

Je známo, že při přípravě solí s nadbytkem báze se postupuje tak, že se připraví reakční směs, obsahující nejméně jednu organickou složku, ve které se má zvýšit obsah báze, například sulfonovou či karboxylovou kyselinu, fenol či některé organické kyseliny, obsahující fosfor, dále reakční prostředí, obsahující v podstatě nejméně jedno inertní organické rozpouštědlo či ředidlo onoho organického materiálu, ve kterém se má zvýšit obsah báze, jako je třeba minerální olej a stechiometrický nadbytek nejméně jedné kovové zásady, jako je hydroxid sodný či vápenatý nebo oxid hořečnatý, dále nejméně jeden promotor, jako je například methanol či fenol a nejméně jedna kyselá složka, jako je oxid uhličitý nebo siřičitý, to vše za zvýšené teploty v rozsahu například 60 až 300°C. Způsoby přípravy takových solí s vyšším obsahem báze, jakož i skutečně velmi rozmanité skupiny takových solí jsou dobře známé a je to popsáno v četných dále uvedených amerických patentových spisech:

2 616 904	2 616 905	2 616 906	2 616 911	2 616 924
2 616 925	2 617 049	2 695 910	2 723 234	2 723 235
2 723 236	2 760 970	2 767 164	2 767 209	2 777 874
2 798 852	2 839 470	2 856 359	2 859 360	2 856 361
2 861 951	2 883 340	2 915 517	2 959 551	2 968 642
2 971 014	2 989 463	3 001 981	3 027 325	3 070 581
3 108 960	3 147 232	3 133 019	3 146 201	3 152 991
3 155 616	3 170 880	3 170 881	3 172 855	3 194 823
3 223 630	3 232 883	3 242 079	3 242 080	3 250 710
3 256 186	3 274 135	3 492 231		

Kniha "Lubricant Additives", M.W.Ranney (Noyes Data Corporation of Parkridge, N.J., 1973) popisuje určitý počet bážických kovových solí různých sulfonových a karboxylových kyselin i fenolů, použitelných jako smáčedla^a dispersní činidla v produktech typu mazných olejů. Kniha téhož názvu "Lubricant Additives", C.V.Smallheer a R.K.Smith (Lezius-Hiles Co of Cleveland, Ohio, 1967) popisuje obdobně určitý počet zásaditých sulfonátů, fenoxidů a karboxylátů, použitelných jako dispersní činidla. Americký patentový spis 4 100 082 popisuje použití neutrálních nebo bážických kovových solí organických sirných kyselin, karboxylových kyselin a fenolů jako smáčedla a dispersní činidla k použití v topných olejích a mazných podílech, americký patentový spis 4 627 928 popisuje použití zásaditých hořečnatých solí substituovaných aromatických hydroxykarboxylových kyselin jako dispersní činidla, smáčedla a antioxidační činidla pro mazací oleje a paliva.

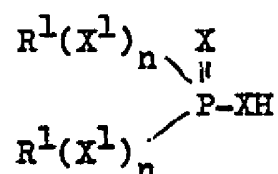
Britský patentový spis 1 242 102 popisuje způsob, záležející v tom, že se vzájemně mísí za teploty nejméně 20°C

- a) nejméně jedna sloučenina ze skupiny anorganických kyselin, jejich solí amonných, aminů nebo kovových a anorganické plyny kyselé povahy, například oxid siřičitý, ze kterých ve vodě vzniká kyselina silnější, než je kyselina uhličitá,
- b) nejméně jeden zásaditý komplex, obsahující kov I. nebo II. skupiny a sycený oxidem uhličitým, to za přítomnosti nejméně jednoho peptizačního činidla, obsahujícího podíl, který je účinný při dispergování činidla v mazacím oleji, ale jímž není zásaditý a oxidem uhličitým sycený komplex, organický, kovu I. nebo II. skupiny, to po dobu potřebnou k tomu, aby nejméně část

složky a) zreagovala s b).

Americké patentové spisy 4 507 215 a 4 579 666 popisují kompozici, obsahující

(A) kyselou, neutrální nebo zásaditou kovovou sůl (A)(I) nejméně jedné kyseliny obecného vzorce



kde X a X^1 vzájemně nezávisle znamenají kyslík nebo síru s tím, že n znamená nulu nebo číslo jedna, a R^1 vzájemně nezávisle znamenají tutéž nebo lišící se skupiny povahy uhlovodíkového zbytku, a

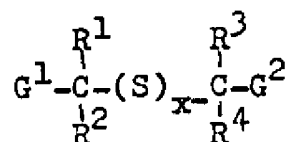
(A)(II) nejméně jednu karboxylovou kyselinu s od asi dvou do čtyřiceti atomů uhlíku, přičemž ekvivalentový poměr (A)(I) k (A)(II) je v rozmezí od asi 0,5: 1 do asi 1:0, a

(B) olefinicky nenasycenou sloučeninu, schopnou reagovat s aktivovanou sírou. Popsány jsou rovněž kompozice, obsahující právě zmíněné kompozice, které zreagovaly s aktivovanou sírou, popsány jsou dále maziva a jiné funkční kapaliny, obsahující právě zmíněné kompozice. Také je popsán postup reagování aktivované síry s olefinicky nenasycenou sloučeninou za přítomnosti složky (A).

Mezinárodní publikace W089/04358 popiysuje kompozici, obsahující:

- (A) nejméně jednu neutrální nebo bázičnou kovovou sůl nebo neutrální či bázičnou kovovou sůl nejméně jedné kyselé organické sloučeniny, obsahující bor, přičemž kov řečené soli je zvolen ze skupiny, zahrnující alkalické kovy, kovy žíravých zemin, zinek, měď, hliník, ba i směs dvou či více takových kovů,
- (B) nejméně jeden deaktivátor kovu, a
- (C) nejméně jednu sloučeninu ze skupiny, zahrnující
 - (C1) amid sloučeniny, obsahující fosfor,
 - (C2) ester sloučeniny, obsahující fosfor,

- (C3) dithiokarbamat s navázanou sírou,
 (C4) funkčně substituovanou organickou sloučeninu s navázanou sírou obecného vzorce



kde R^1 , R^2 , R^3 a R^4 znamenají vzájemně nezávisle vodík nebo uhlovodíkovou skupinu; R^1 a/nebo R^2 mohou být totožné s G^1 nebo G^2 ; R^1 a R^2 a/nebo R^3 a R^4 mohou tvořit dohromady alkylenovou skupinu s asi 4 až asi 7 atomy uhlíku; G^1 a G^2 znamenají vzájemně nezávisle některou ze skupin vzorců $\text{C}(\text{X})\text{R}$, COOR , $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{R}^5 - \text{C} = \text{NR}^6$, $\text{CON}(\text{R})_2$ nebo NO_2 a G^1 může znamenat také hydroxymethylovou skupinu, přičemž X znamená kyslík nebo síru, každé z R a R^5 znamená vzájemně nezávisle vodík nebo uhlovodíkový zbytek, R^6 znamená vodík nebo uhlovodíkový zbytek; pokud ~~oba~~ obecné symboly G^1 a G^2 znamenají $\text{R}^5 - \text{C} = \text{NR}^6$, pak obě skupiny R^6 mohou dohromady tvořit dvojvaznou uhlovodíkovou skupinu, spojující oba dusíkové atomy. Pokud G^1 znamená hydroxymethylovou skupinu a G^2 znamená esterifikovanou karboxylovou skupinu COOR , může vzniknout intramolekulární kondenzací G^1 a G^2 lakton; x je celé kladné číslo od 1 do asi 8, a

složku (C-5), což je směs dvou či více předchozích složek (C1) až (C4).

Tyto kompozice jsou použitelné jako přísady do maziv a funkčních kapalin, zvláště hydraulických, ozubených kol, dále jako mazací tuky apod.

Americký patentový spis 4 755 311 popisuje přípravu monothiofosforečné kyseliny za použití elementární síry nebo četných zdrojů síry, schopných poskytnout síru pro reakci. Mezi takové zdroje, jak jsou uvedeny, patří halogenidy síry, aromatické sulfidy i alkylsulfidy, dialkenylsulfidy, sířené olefiny, sířené oleje, sířené estery alifatických kyselin, sířené alifatické estery olefinických mono- nebo dikarboxylových kyselin, diester-sulfidy, sířené produkty reakce dle Diels-a a Alder-a a i sířené

terpeny.

Podstata vynálezu

Vynález se týká kompozice, obsahující nejméně jeden sířený bázeický produkt, připravený tím, že se působí na

(A) nejméně jeden bázeický produkt, nebo

(A') nejméně jeden bázeický produkt, obsahující bor,

(B) sírou a/nebo nejméně jedním zdrojem síry.

Řečený bázeický produkt (A) nebo bázeický produkt (A'), obsahující bor se připravují za použití nejméně jedné kyselé látky, to za předpokladu, že se použije jiná kyselé látka, než je oxid siřičitý nebo zdroj tohoto oxidu,, působí se na bázeický produkt (A) nebo bázeický produkt (A'), obsahující bor účinným a dostačujícím množstvím oxidu siřičitého nebo zdrojem tohoto oxidu, aby se tak nahradila nejméně část uvedené kyselé látky. Podle jednoho provedení je sířeným bázeickým produktem sířený bázeický thiosulfát nebo bázeický thiosulfát, obsahující bor. Podle jednoho provedení se sířený bázeický produkt připravuje z bázeického produktu (A) a kompozice dále obsahuje nejméně jeden nesířený bázeický produkt s obsahem boru. Sířené bázeické produkty jsou tepelně stálé a použitelné za mimořádně vysokých teplot a/nebo jako protiotěrová činidla či antioxidantia v mazivech, funkčních kapalinách a obvyklých kapalných palivech. Funkční kapaliny mohou být na podkladu olejů, emulsí voda/olej nebo na podkladu vody. Sířené bázeické produkty jsou zvláště vhodné k použití za vysokých teplot a/nebo jako protiotěrová činidla pro maziva ozubených kol a řezné kapaliny. Podle jednoho provedení se dospěje k mazivům, jež obstojí jak při testu na vysoký točivý moment L-37, tak i při nárazovém vysokorychlostním testu L-42, aniž by bylo třeba v těchto přípravcích použít systémy proti opotřebení a oděru s fosforem a sířenými olefiny.

Popis výhodných provedení

Jak se používá v tomto popisu a připojených nárocích, výraz uhlovodíkový zbytek znamená skupinu napojenou uhlíkovým atomem přímo na zbytek molekuly s tím, že tato skupina má uhlovodíkový

nebo převážně uhlovodíkový charakter v souladu s tímto vynálezem. Patří sem

- (1) uhlovodíkové skupiny, tedy alifatické, například alkylové nebo alkenylové, alicyklické, tedy cykloalkylové nebo cykloalkenylové, aromatické, případně substituované alifatickým nebo alicyklickým zbytkem, dále aromaticky substituované alifatické a alicyklické skupiny a pod., jakož i skupiny, kde cyklus je doplněn jinou částí molekuly, to znamená, že kterékoli dva z uvedených substituentů mohou tvořit dohromady alicyklickou skupinu. Takové skupiny jsou odborníkům běžně známy, lze uvést skupinu methylovou, ethylovou, oktylovou, decylovou, oktadecylovou, cyklohexylovou, fenylovou atd.
- (2) Substituované uhlovodíkové skupiny, to jsou skupiny obsahující neuhlovodíkové substituenty, které v souladu s tímto vynálezem nepozměňují nijak významně uhlovodíkový charakter skupiny. Odborníkům jsou takové substituenty zřejmé, jako příklady možno uvést halogeny, hydroxylové skupiny, nitroskupiny, kyanové, alkoxylové, acylové skupiny atd.
- (3) Hetero-skupiny, to jsou skupiny převážně uhlovodíkového charakteru v souladu s tímto vynálezem s obsahem jiných atomů, než je uhlík, v řetězci či cyklu, složeném z atomů uhlíku. Vhodné heteroatomy jsou odborníkům ihned zřejmé, lze uvést například síru, dusík nebo kyslík.

Obecně řečeno, nejvýše tři substituenty nebo heteroatomy, a s výhodou pouze jeden může připadat na každých 10 atomů uhlíku uhlovodíkové skupiny.

Výrazy jako "na podkladě alkylů či arylů" a pod. mají obdobné významy, jak je to uvedeno výše ve vztahu k alkylovým, arylovým atd. skupinám.

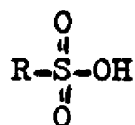
Výraz "na podkladě uhlovodíků" má pochopitelný význam a může se zaměnitelně použít s výrazem uhlovodíkový zbytek ve vztahu k skupinám, vázaným uhlíkovým atomem přímo na zbytek molekuly.

Pojem "nižší skupina", jak se zde používá ve spojitosti s výrazy uhlovodíkový, alkylový, alkenylový, alkoxylový apod. se týká skupin celkově až do 7 uhlíkových atomů.

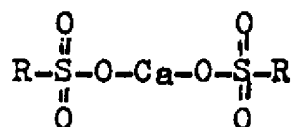
Výraz "rozpuštěný v oleji" se týká materiálů, které jsou rozpustné v minerálním oleji v poměru nejméně asi 1 g na litr za teploty 25°C.

Bázický produkt (A)

Výraz "bázický" jako generický pojem je dobře znám v souvislosti s kovovými solemi nebo komplexy. Jsou používány i jiné výrazy, jako superbázické, hyperbázické atd. Jsou to kovové soli nebo komplexy s obsahem kovu vyšším, než jak by to odpovídalo stechiometrickému vztahu kovu k té či oné kyselé organické sloučenině, reagující s kovem, třeba některé sulfonové kyseliny. Takže neutralizuje-li se monosulfonová kyselina



bázickou kovovou sloučeninou, například hydroxidem vápenatým, pak odpovídající neutrální nebo normální kovová sůl bude obsahovat ekvivalent vápníku na ekvivalent kyseliny, tedy



Je však dobře známo na tomto úseku, že různými postupy lze v prostředí inertního organického kapalného roztoku získat produkt, obsahující více než stechiometrické množství kovu. Roztoky takových produktů se zde označují jako bázické produkty či materiály. Podle takových postupů lze provést reakci sulfonové kyseliny či její soli s alkalickým kovem či kovem žíravých zemin s kovovou bází a produkt bude pak obsahovat množství kovu vyšším, než je ono množství potřebné k neutralizaci kyseliny, například 1,4-5krát větší množství kovu ve srovnání s podílem kovu v normální soli, nebo nadbytek kovu 3,5 ekvivalentů. Skuteč-

ný stechiometrický nadbytek kovu může značně kolísat, například od asi 0,1 ekvivalentů do asi 40 i více ekvivalentů, to v závislosti na reakci, reakčních podmínkách atd.

Výraz "poměr kovu" se používá zde k vyznačení poměru všech chemických ekvivalentů kovu v bázičím materiálu (např. sulfonátu či karboxylátu kovu) k chemickému ekvivalentu kovu v produktu, jak by byl očekáván jako výsledek reakce organického materiálu, který se má převést do bázičké formy (například sulfonová nebo karboxylová kyselina) a reakční složkou, obsahující kov, například jako je hydroxid vápenatý, barnatý atd) dle známé chemické reaktivity a stechiometrii obou reagujících složek. Takže v normálním sulfonátu vápenatém, jak je o tom řeče výše, je poměr kovu 1, a zásaditým sulfonátu činí poměr kovu 4,5. Je jasné, že je-li v materiálu, který se má převádět do bázičké formy více než jedna sloučenina, schopná reakce s kovem, pak "poměr kovu" produktu závisí na srovnání počtu ekvivalentů kovu v zásaditém produktu s počtem ekvivalentů, jak je očekáván pro danou jednoduchou sloučeninu nebo kombinaci takových sloučenin.

Složka (A) se vyznačuje typicky poměrem kovu nad 1 a obecně až asi do 40 nebo i více. Při jednom z provedení se pohybuje poměr kovu pro složku (A) nad 1 až asi do 35, s výhodou od nad asi 1 do asi 30. Poměr kovu s výhodou kolísá od asi 1,1 nebo asi 1,5 do asi 40, s výhodou od asi 1,1 či asi 1,5 do asi 35, ještě výhodněji od asi 1,1 či 1,5 do asi 30 a nejvýhodněji od asi 1,1 či 1,5 do asi 26. Při dalším provedení odpovídá poměr kovu od asi 1,5 do asi 30, výhodněji od asi 6 do asi 30, ještě výhodněji od asi 10 do asi 30 a nejvýhodněji od asi 15 do asi 30. Při jiném provedení kolísá poměr kovu od asi 20 do asi 30, výhodněji od asi 23 do asi 27, nejvýhodněji činí asi 25.

Při jednom z provedení se připravuje zásaditý produkt (A) tak, že reakční směs obsahuje složku (A)(I), tedy nejméně jeden organický materiál k převedení do bázičké formy, (A)(II) reakční prostředí obsahující v podstatě nejméně jedno inertní organické rozpouštědlo či ředidlo pro organickou látku, jež se má převést do zásadité formy, (A)(III) stechiometrický nadbytek nejméně jedné

kovové báze a (A)(IV) nejméně jeden promotor s (A)(V) nejméně jednou kyselé reagující látkou. Způsoby přípravy bázeických produktů (A) jakož i zcela mimořádně rozličné skupiny bázeických produktů jsou z předchozích p_uramenů velmi dobře známé a jedná se o nich například v dále uvedených amerických patentových spisech:

2 616 904	2 616 905	2 616 906	2 616 911	2 616 924,
2 616 925	2 617 049	2 695 910	2 723 234	2 723 235
2 723 236	2 767 970	2 767 164	2 767 209	
2 777 874	2 798 852	2 839 470	2 856 359	2 859 360
2 856 361	2 861 951	2 883 340	2 915 517	2 959 551
2 968 642	2 971 014	2 989 463	3 001 981	3 027 325
3 070 581	3 108 960	3 147 232	3 133 019	3 146 201
3 152 991	3 155 616	3 170 880	3 170 881	3 172 855
3 194 823	3 223 630	3 232 883	3 242 079	3 242 080
3 250 710	3 256 186	3 274 135 a	3 492 231.	

V těchto patentových spisech jsou popsány postupy, organické materiály, určené k převedení do bázeické formy, vhodné kovové báze, promotory a materiály kyselé povahy, jakož i četné variace na thema specifických zásaditých produktů, vhodných pro výrobu zásaditých produktů (A) nebo zásaditých produktů (A') s obsahem boru k použití podle tohoto vynálezu a na tyto se zde odkazuje.

Organické materiály k převedení do zásadité formy (A)(I)

Důležitou vlastností organického materiálu, který se má převádět do zásadité formy (A)(I) je jeho rozpustnost v tom či onom reakčním prostředí (A)(II) použitém při postupu. Je-li reakčním prostředím (A)(II) frakce ropy, zvláště pak minerální olej, pak je organický materiál k převedení do zásadité formy (A)(I) rozpustný v oleji. Avšak použije-li se jiné reakční prostředí, například aromatické uhlovodíky, alifatické uhlovodíky, petrolej atd, není nutné, aby byl organický materiál určený k převedení do bázeické formy rozpustný v minerálním oleji, pokud se rozpouští v takovém prostředí. Je jasné, že četné

organické materiály, pokud jsou rozpustné v minerálních olejích, se rozpouštějí také v četných z dále uváděných a vhodných reakčních prostředích. Ve vztahu rozpustnosti organického materiálu (A)(I) v reakčním prostředí (A)(II) je třeba předpokládat že se organický materiál (A)(I) rozpouští v reakčním prostředí (A)(II) v míře nejméně 1 g materiálu (A)(I) na litr prostředí (A)(II) za teploty 25°C. Výraz "rozpustný v oleji", jak se používá zde v popisné části i v připojených nárocích, znamená materiál, který se rozpouští v minerálním oleji v poměru nejméně 1 g na litr za teploty 25°C.

Organickým materiálem, který se má převést do bázecké formy, je s výhodou nejméně jedna karboxylová kyselina (A)(I)(a), kyselina (A)(I)(b), obsahující síru, kyselina (A)(I)(c), obsahující fosfor, funkčně substituovaná aromatická složka (A)(I)(d), aktivovaná methylenová sloučenina (A)(I)(e), funkčně substituovaná organická sloučenina (A)(I)(f) s navázanou sírou, dále látka jež je výchozí sloučeninou pro kteroukoli z předchozích látek, nebo směs dvou či více z právě uvedených sloučenin či látek, ze kterých vznikají. Jsou to zpravidla organické kyseliny, rozpustné v olejích, a patří sem i kyseliny thiofosforečné, thiokarboxylové a pod. Patří sem rovněž jejich odpovídající soli alkalických kovů a kovů žíravých zemin. Reprezentativní příklady takových organických kyselin i dalších, jako jsou např. kyseliny obsahující dusík a arsen, jsou dále uváděny rovněž spolu s postupy přípravy odpovídajících bázeckých produktů, viz dále uvedené americké patentové spisy: 2 616 904, 2 695 910, 2 767 164, 2 767 164, 2 767 209, 3 147 232, 3 274 135; tamže jsou uváděny četné organické kyseliny, vhodné pro přípravu bázeckých materiálů, jakož i reprezentativní příklady získaných produktů, připravených z uvedených kyselin. Bázecké obohacené kyseliny, kde kyselinovou složkou je kyselina fosforečná, thiofosforečná, kombinace fosforečné kyseliny a kyseliny s obsahem síry, jakož i sírné kyseliny, získané z olefinů, jsou popsány v amerických patentových spisech 2 883 340, 2 915 517, 3 001 981, 3 108 960, 3 232 883. Bázecké produkty odvozené od fenolů, jsou

popsány v americkém patentovém spise 2 959 551, deriváty ketonů v americkém patentovém spise 2 798 852. Dále v amerických patentových spisech 2 668 642, 2 971 014 a 2 989 463 jsou popisovány četné bázecké materiály, odvozené od netautomerních neutrálních či bázeckých organických sloučenin, rozpustných v oleji a prostých kovů, jako jsou estery, aminy, amidy, alkoholy, ethery, sulfoxidy apod. Jinou skupinu materiálů, které lze převést do bázecké formy jsou v oleji rozpustné nitrované alifatické uhlovodíky, zvláště nitrované polyolefiny, jako je polyethylen, polypropylen, polyisobutylen apod. Materiály tohoto typu jsou popsány v americkém patentovém spise 2 959 551. Také lze převést do bázecké formy v oleji rozpustný reakční produkt alkylenpolyaminů, jako je propylendiamin nebo N-alkylovaný propylendiamin s formaldehydem nebo látkami, ze kterých formaldehyd vzniká, tedy např. z paraformaldehydu. Další látky, vhodné k převedení do bázecké formy, jsou uvedeny v citovaných již patentových spisech či jinak dobře odborníkům známé.

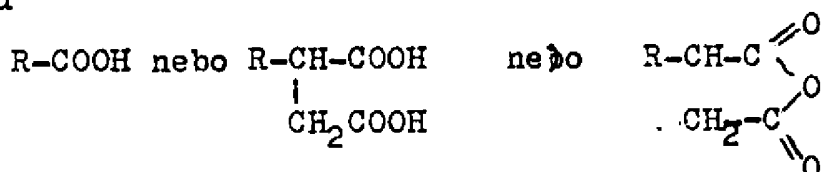
Karboxylové kyseliny (A)(I)(a)

Aromatické kyseliny (A)(I)(a), použitelné jako výchozí organické látky k přípravě bázeckých produktů (A)(I), mohou být povahy alifatické či aromatické, mohou to být monokarboxylové či polykarboxylové kyseliny nebo látky, ze kterých takové kyseliny vznikají. V tomto popise a připojených nárocích jakýkoli odkaz na karboxylové kyseliny zahrnuje i jejich deriváty, ze kterých kyseliny vznikají, jako jsou tedy anhydridy, estery, acylhalogenidy, laktony a jejich směsi, pokud není nikdy výslovně uvedeno jinak.

Karboxylové kyseliny (A)(I)(a) jsou rozpustné v reakčním prostředí (A)(I)) a podle jednoho z provedení jsou rozpustné v oleji. Počet uhlíkových atomů v kyselině je důležitý potud, pokud je ve vztahu k očekávané rozpustnosti. Z tohoto hlediska obvykle má činit počet uhlíkových atomů v kyselině nejméně asi osm. Ale takové kyseliny mají obsahovat nejméně asi 12 uhlíkových

uhlíkových atomů, lépe nejméně asi 16 uhlíkových atomů, s výhodou nejméně asi 20 uhlíkových atomů, lépe nejméně 30 a nejlépe asi 50 uhlíkových atomů. Obecně však takové kyseliny neobsahují více než asi 400 nebo 500 atomů uhlíku na molekulu.

Podle jednoho z provedení je karboxylovou kyselinou taková, jež je substituována nejméně jednou hydroxylovou skupinou, nebo to může být odpovídající anhydrid odpovídajícího vzorce, případně vzorců



kde R znamená uhlovodíkovou skupinu dostatečné délky k tomu, aby se taková kyselina či její anhydrid rozpouštěly v reakčním prostředí (A)(II). Podle jednoho z provedení znamená R hydrokarbylovou skupinu s nejméně asi 8 atomy uhlíku, s výhodou nejméně s 12 a nejvýhodněji asi 16 atomy uhlíku. Uhlovodíkové skupiny se střední molekulovou hmotností nejméně asi 200 jsou použitelné, zvláště mají-li střední molekulovou hmotnost v rozmezí asi 200 až asi 400, nebo 500 až asi 3000 nebo asi 700 až asi 2500. Uhlovodíková skupina R se může odvozovat od nejméně jedné sloučeniny ze skupiny, kterou tvoří ethylen, propylen, 1-buten, isobutylen, 1-penten, 2-methyl-1-buten, 3-methyl-1-buten, 1-hexen, 1-hepten, 1-okten, styren, 1-nonen, 1-decen, 1-undecen, 1-dodecen, 1-tridecen, 1-tetradecen, 1-pentadecen, 1-hexadecen, 1-heptadecen a 1-oktadecen, mohou se použít i směsi vyšších olefinů, tedy v rozsahu 18 až asi 24 atomů uhlíku. Uhlovodíková skupina R se může odvozovat od nejméně jedné α -olefinické frakce ze skupiny C_{15-18} - α -olefinů, C_{12-16} - α -olefinů, C_{14-16} - α -olefinů, C_{14-18} - α -olefinů a C_{16-18} - α -olefinů. Při jednom z provedení znamená R alkylovou či alkenylovou skupinu s tím, že R může znamenat skupinu ~~propylenovou~~, polybutenovou, polyisobutylenovou nebo směs ^{poly}dvou či více z nich. Podle dalšího provedení znamená R skupinu $\text{R}'\text{X}(\text{R}'^+\text{O})_{\text{n}}\text{R}''$, kde R' znamená uhlovodíkovou skupinu, s výhodou alifatickou s jedním až asi 200 atomy uhlíku nebo od asi 4 do asi 100 atomů uhlíku, R'' znamená ethylenovou či propylenovou skupinu, R''' je alkylenová skupina s výhodou až asi do 30 atomů

případně do 20 či asi 10 atomů uhlíku, či do 4 nebo 2 atomů uhlíku. X znamená kyslík, síru nebo R " " N, kde R " " znamená vodík nebo uhlovodíkovou skupinu, s výhodou vodík nebo nižší uhlovodíkovou skupinu, s výhodou vodík nebo nižší alkylovou skupinu; n je celé číslo v rozsahu od 0 do 10, nebo 0 až asi 6, nebo 0 až asi 3. Lze použít i nižších alkylesterů takových kyselin.

V polární kyselině mohou být polární substituenty, to za předpokladu, že nejsou přítomny v takovém měřítku, aby podstatně měnily uhlovodíkový charakter karboxylové kyseliny. Mezi typické polární substituenty lze řadit halogeny, jako je chlor a brom, oxoskupiny, hydroxylové skupiny, formylové, sulfenylové, sulfinylové skupiny, dále thioskupiny a nitroskupiny atd. Podíl takových polárních substituentů, jsou-li přítomny, s výhodou nepřesahuje hmotnostně asi 10%, přepočteno na celkovou hmotnost uhlovodíkové části molekuly, tedy nepočítaje v to karboxylovou skupinu.

Monokarboxylové kyseliny, takto charakterizované, zahrnují nasycené i nenasycené kyseliny. Jako příklady takto použitelných kyselin možno jmenovat kyselinu dodekanovou, palmitovou, dekanovou, olejovou, laurovou, stearovou, myristovou, linolovou, linolenovou, naftenovou, chlorstearovou, kyseliny z talového oleje atd. Mohou se také použít anhydridy a nižší alkylestery uvedených kyselin, právě tak jako směsi dvou či více ze skupiny uvedených kyselin či činidel. Rozsáhlá diskuse o takových kyselinách je uvedena v kompendiu Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", 3.vydání, 1978, John Wiley and Sons, New York, str. 814-871; a právě na tyto stránky se zde odkazuje. Mezi polykarboxylové kyseliny patří dikarboxylové, jako je sebaková, cetylmalonová, anhydrid tetrapropylensubstituované jantarové kyseliny atd.

Mohou se rovněž použít halogenidy výše popsaných karboxylových kyselin, a ty lze připravit reakcí vhodné kyseliny nebo jejího anhydridu s halogenačním činidlem, jako je bromid fosforitý, chlorid fosforečný, fosforoxychlorid nebo thionylchlorid.

Estery takových kyselin se mohou připravovat jednoduše reakcí kyseliny či odpovídajícího anhydridu nebo halogenidu s alkoholem nebo látkou ze skupiny fenolů. Zvláště použitelné jsou nižší alkylalkoholy nebo nižší alkenylalkoholy, jako je methanol, ethanol, allylalkohol, propanol, cyklohexanol atd. Esterifikační reakce se obvykle podporuje použitím alkalického katalyzátoru, jako je hydroxid či alkoxid sodný, nebo kyselého katalyzátoru, jako je kyselina sírová nebo toluensulfonová.

Do monokarboxylových kyselin patří rovněž isoalifatické kyseliny, tj. kyseliny, mající v řetězci navázanou jednu nižší acyklickou alkylovou skupinu nebo i více takových. Kyseliny tohoto typu obsahují často hlavní řetězec s asi 14 až asi 20ti atomy uhlíku, alifatický a nasycený a pak nejméně jednu, ale obvykle více, ne však více než 4 navázané acyklické alkylové skupiny. Jako příklad hlavního řetězce lze jmenovat skupinu, odvozenou od tetradekanu, pentadekanu, hexadekanu, heptadekanu, oktadekanu a eikosanu. Navázanou alkylovou skupinou je obvykle některá z nižších, jako je skupina methylová, ethylová, propylová, isopropylová, n-butylová, isobutylová, terc.-butylová, n-hexylová či kterákoli z jiných až asi do 7 atomů uhlíku. Takovou navázanou skupinou může být i některá polárně substituovaná alkylová skupina, jako je chlormethylová, brombutylová, methoxyethylová či podobně a s výhodou taková skupina obsahuje nejvýše 1 polární substituent na skupinu. Jako specifické příklady takových isoalifatických kyselin lze uvést kyselinu 10-methyltetradekanovou, 11-methylpentadekanovou, 3-ethylhexadekanovou, 15-methylheptadekanovou, 16-methylheptadekanovou, 6-methyl-oktadekanovou, 8-methyl-oktadekanovou, 10-methyl-oktadekanovou, 14-methyl-oktadekanovou, 16-methyl-oktadekanovou, 15-ethylheptadekanovou, 3-chlormethylnonadekanovou, 7,8,9,10-tetramethyl-oktadekanovou a 2,9,10-trimethyl-oktadekanovou.

Isoalifatické kyseliny zahrnují též směsi větvených kyselin, připravených isomerizováním běžných vyšších alifatických kyselin například s 16 až asi 20ti atomy uhlíku. Vhodný postup přípravy takových kyselin zahrnuje její zahřívání na teplotu nad

asi 250°C za tlaku asi 10.000 až 35.000 tor, surová isomerizovaná kyselina se vydestiluje a hydrogenováním získaného produktu se získá v podstatě nasycená isomerizovaná kyselina. Isomerizování lze urychlit a katalyzovat přidáním minerální či infusoriové hlíny, chloridu hlinitého, chloridu zinečnatého či železitého nebo některých katalyzátorů, obvyklých pro provádění Friedel-ovy a Crafts-ovy reakce. Koncentrace katalyzátoru může být velmi nízká, až asi kolem 0,01%, častěji však od asi 0,1% do asi 3% hmotnostně, přepočteno na isomerizovanou směs. Isomerizování rovněž podporuje voda a její malé množství, hmotnostně od asi 0,1% do asi 5% se může s výhodou přidávat do isomerizované směsi. Nenasycené kyseliny, ze kterých se dají připravit isoalfatické kyseliny, zahrnují kyselinu olejovou, linolovou, linolenovou a běžné směsi takových kyselin, jako jsou kyseliny z talového oleje.

Hydroxyalkylsubstituované deriváty karboxylových kyselin k použití ve smyslu tohoto vynálezu jsou rovněž známy a jsou podrobně popsány v dále uvedených patentových spisech: amerických:

3 024 237, 3 087 936, 3 163 603, 3 172 892, 3 215 707, 3 219 666, 3 231 587, 3 245 910, 3 254 025, 3 271 310, 3 272 743, 3 272 746, 3 278 550, 3 288 714, 3 306 907, 3 307 928, 3 312 619, 3 341 542, 3 346 354, 3 367 943, 3 373 111, 3 374 174, 3 381 022, 3 394 179, 3 454 107, 3 346 354, 3 470 098, 3 630 902, 3 652 616, 3 755 169, 3 868 330, 3 912 764, 4 234 435 a 4 368 133,

britských:

944 136, 1 085 903, 1 162 436 a 1 440 219, jakož i kanadském 956 397. Na tyto zdroje se zde odkazuje.

Jak to je popsáno v právě uvedených patentových spisech, je několik postupů, jak připravit hydroxyalkylsubstituované karboxylové kyseliny. Tyto postupy zpravidla zahrnují

- 1) reakci ethylenicky nenasycené karboxylové kyseliny, či jejího halogenidu, anhydridu nebo esteru s
- 2) ethylenicky nenasyceným uhlovodíkem nebo chlorovaným uhlovodíkem za teploty v rozmezí asi 100 - 300°C.

Připravuje-li se hydroxyalkyl-substituovaná karboxylová kyselina, pak taková kyselina jako reagující složky obvykle odpovídá

obecnému vzorci $R_0-(COOH)_n$, kde R_0 obsahuje nejméně jednu ethylenicky nenasycenou vazbu mezi dvěma uhlíkovými atomy a n je celé číslo od asi 1 do asi 6, s výhodou 1 nebo 2. Kyselou reagující složkou může být také odpovídající halogenid, anhydrid nebo ester. Celkový počet uhlíkových atomů v kyselé složce nepřesahuje asi 20, s výhodou není vyšší než 10, a zpravidla nepřesahuje 6. Kyseline reagující složka má s výhodou nejméně jednu ethylenicky nenasycenou vazbu v poloze α - nebo β - k nejméně jedné z karboxylových funk. Jako příklady použitelných kyselých složek lze uvést kyseliny akrylovou, methakrylovou, anhydrid kyseliny maleinové, kyselinu fumarovou, itakovou a její anhydrid, anhydrid kyseliny citrkonové, kyselinu mesakonovou, glutakonovou, chlormaleinovou, akonitovou, krotonovou, methylkrotonovou, sorbovou a podobné. Výhodnou složkou tohoto typu je kyselina akrylová, methakrylová, maleinová a její anhydrid.

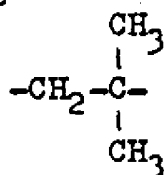
Ethylenicky nenasycenými uhlovodíkovými složkami této skupiny, jakož i odpovídajícími chlorovanými deriváty, použitelnými při přípravě alkylsubstituovaných karboxylových kyselin mohou být v podstatě nasycené frakce z ropy, v podstatě nasycené polymery olefinů a odpovídající chlorované produkty. Polymery a chlorované polymery, odvozené od monoolefinů s 2 až asi 30 atomy uhlíku lze pokládat za látky výhodné, a zvláště výhodné jsou polymery 1-monoolefinů, jako je ethylen, propen, 1-buten, isobuten, 1-hexen, 1-okten, 3-methyl-1-hepten, 3-cyklohexyl-1-buten a 2-methyl-5-propyl-1-hexen. Použitelné jsou i mediální olefiny, to jsou takové, kde olefinická vazba není v koncovém postavení, jako jsou například 2-buten, 3-penten a 4-okten.

Zdrojem ethylenicky nenasycených látek mohou být i interpolymery 1-monoolefinů - jak jsou zde uvedeny výše - spolu navzájem anebo s jinými interpolymelizovatelnými olefinickými látkami, jako jsou olefiny aromatické, cyklické a polyolefiny. Mezi použitelné interpolymery patří ty, které byly připraveny polymerováním isobutenu se styrenem, isobutadienu s butadienem, propenu s isopropenem, propenu s isobutenem, ethylenu s pipe-rylenem, isobutenu s chloroprenem, isobutenu s p-methylstyre-

nem, 1-hexenu s 1,3-hexadienem, 1-oktenu s 1-hexenem, 1-heptenu s 1-pentenem, 3-methyl-1-butenem s 1-oktenem, 3,3-dimethyl-1-pentenem s 1-hexenem, isobutenem se styrenem a piperylenem atd.

S ohledem na rozpustnost v oleji jsou interpolymery, přicházející v úvahu k použití při přípravě alkylsubstituovaných karboxylových kyselin s výhodou alifatické a v podstatě nasycené, to znamená, že mají obsahovat nejméně asi 80% a s výhodou nejméně asi 95% hmotnostně jednotek, odvozených od alifatických monoolefinů. S výhodou mohou obsahovat nejvýše asi 5% olefinických vazeb, přepočteno na celkový počet přítomných kovalentních vazeb mezi uhlíky.

Podle jednoho provedení tohoto vynálezu se získají polymery a chlorované polymery polymerováním C_4 -rafinačního plynu s obsahem butenu hmotnostně od asi 35 do 75% a isobutenu hmotnostně od asi 30 do asi 60% za přítomnosti katalyzátoru typu Lewis-ovy kyseliny, jako je chlorid hlinitý nebo fluorid boritý. Takové polyisobuteny pak s výhodou obsahují převážně (tj. nad 80% opakujících se skupin) isobutenových opakujících se skupin konfigurace



Chlorované uhlovodíky a ethylenicky nenasycené uhlovodíky, jak se používají při přípravě karboxylových kyselin, substituovaných uhlovodíkovými zbytky, mohou mít střední molekulovou hmotnost až asi do 10.000 ba i výše, ačkoliv výhodná vyšší molekulová hmotnost karboxylové kyseliny činí až asi do 5000, s výhodou do asi 4000, nejvýhodněji do asi 3000. Použitelné karboxylové kyseliny, substituované uhlovodíkovými zbytky, jsou ty, které obsahují uhlovodíkovou skupinu se střední molekulovou hmotností nejméně asi 280, s výhodou nejméně asi 420 a nejvýhodněji nejméně asi 560 s tím, že absolutně nejvýhodnější hodnotou je asi 700.

Karboxylové kyseliny, substituované uhlovodíkovým zbytkem, se mohou připravovat halogenováním uhlovodíku, jako je některý z výše popsaných olefinických polymerů tak, že vzniká polyhalogenovaný produkt, který se převede na polynitril s tím, že se

týž hydrolyzuje. Také se mohou připravovat oxidací vícemocného alkoholu manganistanem draselným, kyselinou dusičnou či podobným oxidačním činidlem. Jiný způsob zahrnuje reakci olefinu nebo polárně substituovaného uhlovodíku, jako je chlorpolyisobuten, s nenasycenou polykarboxylovou kyselinou, jako je kyselina 2-penten-1,3,5-trikarboxylová, kterou je možno připravit dehydratací kyseliny citronové.

Monokarboxylové kyseliny je možno připravit oxidováním jednomocných alkoholů manganistanem draselným nebo reakcí halogenovaného olefinického polymeru o vyšší molekulové hmotnosti s ketenem. Jiný vhodný způsob přípravy monokarboxylových kyselin zahrnuje reakci esteru kyseliny acetocetové nebo malonové s kovovým sodíkem, takže se získá natrium-derivát onoho esteru s tím, že následuje reakce natrium-derivátu s halogenovaným uhlovodíkem o vysoké molekulové váze, jako je bromovaný vosk nebo bromovaný polyisobuten.

Monokarboxylové a polykarboxylové kyseliny lze také připravit reakcí chlorovaných mono- a polykarboxylových kyselin, anhydridů, acylhalogenidů a pod. s ethylenicky nenasycenými uhlovodíky nebo ethylenicky nenasycenými substituovanými uhlovodíky, jako jsou polyolefiny a substituované polyolefiny, popsané v americkém patentovém spisu 3 340 281, na kterýžto patent se zde odkazuje.

Anhydridy monokarboxylových i polykarboxylových kyselin je možno připravit dehydratací odpovídajících kyselin, což se snadno provádí zahříváním kyseliny na teplotu nad asi 70°C, s výhodou za přítomnosti dehydratačního činidla, například anhydridu kyseliny octové. Cyklické anhydridy se obvykle získávají z polykarboxylových kyselin, jejichž kyselé funkce jsou odděleny nejvýše třemi atomy uhlíka, jako je tomu v případě substituovaných kyselin jantarové a glutarové, zatím co lineární anhydridy vznikají z polykarboxylových kyselin, kde jsou karboxylové skupiny odděleny ^{čtyřmi} a více atomů uhlíka.

Halogenidy monokarboxylových a polykarboxylových kyselin je možno připravit reakcí kyseliny nebo jejího anhydridu s halogenačním činidlem, jako je třeba bromid fosforitý, chlorid fos-

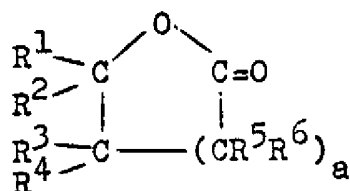
forečný nebo thionylchlorid.

Při jednom z provedení jest karboxylovou kyselinou nejméně jedna substituovaná jantarová kyselina či její anhydrid, kde substituující skupina je odvozena od polyalkenu, přičemž taková kyselina či její anhydrid je charakterizována přítomností v průměru nejméně 0,9 skupin takové jantarové kyseliny ve své struktuře na každý hmotnostní ekvivalent substituujících skupin, s výhodou asi 0,9 až 2,5 skupin jantarové kyseliny na každý hmotnostní ekvivalent substituujících skupin. Polyalken má s výhodou střední molekulovou hmotnost nejméně asi 700, s výhodou od asi 700 do 2000, výhodněji mezi asi 900 až asi 1800. Poměr mezi střední molekulární hmotností a číselnou molekulární hmotností může kolísat od 1 do asi 10, nebo od asi 1,5 do asi 5. Pro účely tohoto vynálezu se předpokládá, že číselné vyznačení ekvivalentních hmotností substituujících skupin odpovídá kvocientu, který se získá dělením hodnoty střední molekulární hmotnosti polyalkenu, od kterého je substituent odvozen, celkovou molekulární hmotností substituujících skupin, jak jsou přítomné v substituované jantarové kyselině. Takže je-li substituovaná jantarová kyselina charakterizována celkovou hmotností substituujících skupin 40000 a střední molekulová hmotnost polyalkenu, od kterého se odvozují substituující skupiny je 2000, pak acylační činidlo povahy substituované jantarové kyseliny je charakterizováno celkovým hmotnostním ekvivalentem substituujících skupin 20 ($40.000/2000 = 20$). Substituující skupiny mohou být odvozeny od jednoho či více polyalkenů zvolených ze skupiny homopolymerů nebo interpolymérů koncových olefinů s dvěma až asi dvaceti atomy uhlíku za předpokladu, že řečené interpolymery mohou případně obsahovat až asi do 25% polymerních jednotek odvozených od vlastního olefinu až asi do 20 atomů uhlíku. Jmenovat lze zvláště polybuten, polyisobutylene, kopolymer ethylenu s propylenem, polypropylen, a směsi dvou či více kterýchkoli z nich. Do této skupiny jsou zahrnuty i takové deriváty polybutenu, kde nejméně asi 50% veškerých jednotek, odvozených od butenu, se odvozuje od isobutylenu.

Podle jednoho z provedení je karboxylovou kyselinou nejméně jedna substituovaná jantarová kyselina či její anhydrid, kde řečená substituovaná jantarová kyselina či její anhydrid je složen ze substituujících skupin a zbytků jantarové kyseliny s tím, že substituující skupiny jsou odvozeny od polybutenu s tím, že nejméně 50% z celkového počtu butenových skupin je odvozeno od isobutylenu. Polybuten je charakterizován střední molekulovou hmotností od asi 1500 do asi 2000 a poměrem střední molekulární hmotnosti k číselné molekulární hmotnosti od asi 3 do asi 4. Takové kyseliny či jejich anhydridy jsou charakterizovány přítomností v průměru asi od 1,5 do asi 2,5 zbytků jantarové kyseliny na každý hmotnostní ekvivalent substituujících skupin.

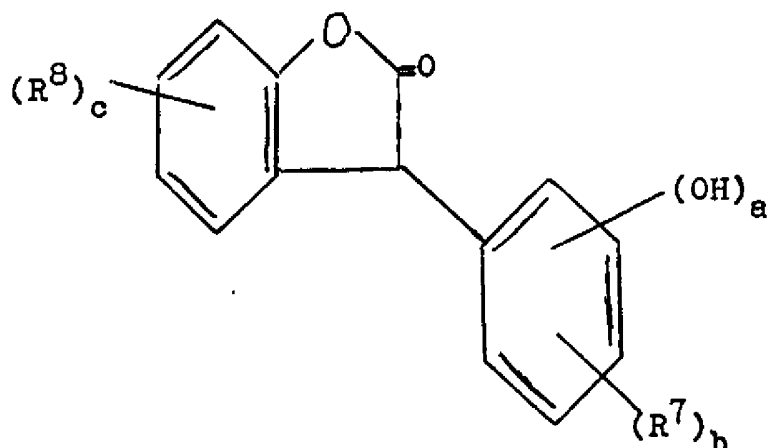
Podle dalšího jednoho provedení je karboxylovou kyselinou nejméně jedna substituovaná jantarová kyselina či její anhydrid, přičemž taková substituovaná jantarová kyselina či její anhydrid je složen ze zbytků jantarové kyseliny a substituujících skupin, odvozených od polybutenu, kde nejméně asi 50% z celkového počtu butenových jednotek se odvozuje od isobutylenu. Polybuten má střední molekulovou hmotnost ~~na~~ asi 1200 a poměr střední hmotnosti k číselné od 2 do asi 3. Tyto kyseliny či jejich anhydridy jsou charakterizovány přítomností v průměru asi 0,9 až 1,2 zbytků jantarové kyseliny na každý hmotnostní ekvivalent substituujících skupin.

Skupinu použitelných karboxylových kyselin tvoří laktony obecného vzorce



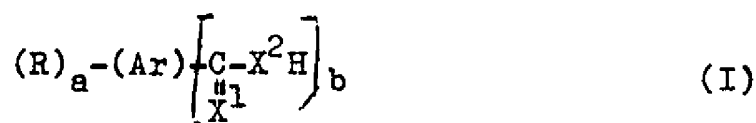
kde symboly R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 a R^6 znamenají vzájemně nezávisle vodík nebo alkylovou skupinu s jedním až třiceti atomy uhlíku, to za předpokladu, že celkový počet uhlíkových atomů bude dostatečným tomu, aby laktony byly rozpustné v reakčním prostředí (A)(II); R^2 a R^3 mohou být vázány spolu dohromady za vzniku alicyklického nebo aromatického kruhu, a a je celé číslo v rozsahu 0 až 4.

A z této skupiny jsou zvláště vhodné laktony obecného vzorce



kde R^7 a R^8 jsou alifatické alkylové skupiny od 1 do asi 30 atomů uhlíku, a i b jsou celá čísla od 0 do 5 za předpokladu, že součet $a + b$ činí nejvýše 5, a c je číslo v rozsahu od 0 do 4. Způsoby příprav takovýchto laktonů intramolekulární cyklizací karboxylových kyselin s hydroxylovou skupinou za současného odštěpení vody jsou odborníkům běžně známy. Obecně se takové cyklizaci napomáhá přidáním látek, jako je anhydrid kyseliny octové a reakce se pak provádí zahříváním reakční směsi na zvýšenou teplotu, jako je teplota varu pod zpětným chladičem za oddestilování tekavých podílů, počítaje v to vodu.

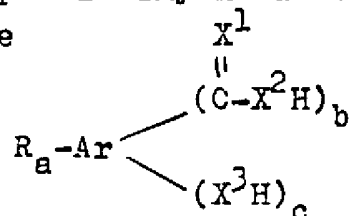
Vhodnou skupinu karboxylových kyselin tvoří i aromatické karboxylové kyseliny obecného vzorce I.



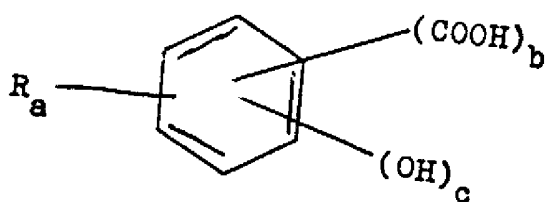
kde R znamená alifatickou alkylovou skupinu, s výhodou od asi čtyř do asi čtyřset uhlíkových atomů, a znamená celé číslo od 0 do asi 4, Ar znamená aromatickou skupinu, X^1 a X^2 vzájemně nezávisle znamenají síru nebo kyslík, a b je celé číslo v rozsahu od 1 : jedné asi do čtyř., to za předpokladu, že součet $a + b$ nepřekročí počet nevysycených poloh na Ar. S výhodou mají R a a takové významy, že připadá v průměru nejméně asi 8 alifatických uhlíkových atomů na skupiny R. Aromatická skupina Ar může mít stejnou strukturu jako kterákoli z aromatických

skupin Ar, jak je o nich dále ještě řeč v kapitole pod nadpisem "Funkčně-substituované aromatické sloučeniny (A)(I)(d)". Jako příklady aromatických skupin, použitelných v tomto směru lze uvést polyvalentní aromatické skupiny, odvozené od benzenu, naftalenu, anthracenu, fenanthrenu, indenu, fluorenu, bifenyly apod. Obvykle aromatické skupiny, použité v tomto případě, jsou polyvalentní jádra, odvozená od benzenu či naftalenu, jako je některý zbytek fenylenový či naftylenový, např. methylfenylenový, ethoxyfenylenový, nitrofenylenový, isopropylfenylenový, hydroxyfenylenový, merkaptofenylenový, N,N-diethylaminofenylenový, chlorfenylenový, dipropoxy-naftylenový, triethylnaftylenový a podobná troj-, čtyř-, pětavazná odpovídající jádra atd. Tyto skupiny Ar mohou obsahovat různé substituenty, jako například nižší alkoxylové skupiny, nižší alkylmerkaptoskupiny, nitroskupiny, halogeny, alkylové a alkenylové skupiny do 4 atomů uhlíku, hydroxylové skupiny, merkaptoskupiny apod. Jako příklady R lze uvést skupiny butylovou, isobutylovou, pentylovou, oktylovou, nonylovou, dodecylovou, dokosylovou, tetrakontylovou, 5-chlorhexylovou, 4-ethoxypentylovou, 4 hexen~~ty~~lovou, 3-cyklohexylokt~~ty~~lovou, 4-(p-chlorfenyl)-oktylovou, 2,3,5-trimethylheptylovou, 4-ethyl-5-methylokt~~ty~~lovou, jakož i dále substituenty, odvozené od polymerovaných olefinů, jako jsou polychloropreny, polyethyleny, polypropyleny, polyisobutyleny, ethylen-propylenové kopolymery, chlorované polymery olefinů, oxidované kopolymery ethylenu a propylenusa podobné látky.

Skupinu použitelných karboxylových kyselin tvoří látky obecného vzorce



kde R, Ar, X^1 , X^2 a i b mají významy, jak byly uvedeny u obecného vzorce I, X^3 znamená kyslík nebo síru, a c znamená číslo v rozmezí od 1 do asi 4, obvykle 1 nebo 2, to za předpokladu, že součet a + b nepřevyší počet nevysycených vazeb na Ar. Do této skupiny spadají aromatické kyseliny obecného vzorce

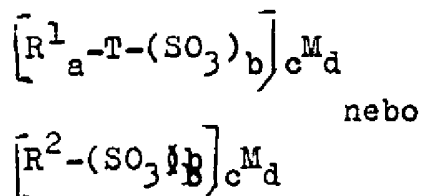


kde R znamená alifatickou uhlovodíkovou skupinu s obsahem asi 4 až asi 400 uhlíkových atomů, a znamená číslo od 0 do asi 4, s výhodou od 1 do 3, b znamená číslo od 1 do 4, s výhodou od 1 asi do 2, c znamená číslo v rozsahu od 1 do asi 4, s výhodou 1 až asi 2, nejvýhodněji 1, to za předpokladu, že součet $a + b$ může činit nejvýše 6. S výhodou mají R i a takové významy, že molekuly kyseliny obsahují v průměru nejméně asi 12 uhlíkových atomů v alifatickém uhlovodíkovém substituentu na molekulu kyseliny. Vhodné jsou rovněž alifatickými uhlovodíkovými zbytky substituované salicylové kyseliny, kde každý alifatický uhlovodíkový substituent obsahuje v průměru nejméně osm uhlíkových atomů na substituent a 1 až 3 substituenty na molekulu. Soli připravené z takových salicylových kyselin, kde je alifatický uhlovodíkový substituent odvozen od polymerovaných olefinů, zvláště polymerovaných nižších 1-monoolefinů, jako jsou polyethylen, polypropylen, polyisobutylen, kopolymery ethylenu a propylenu a podobné látky s průměrným obsahem uhlíkových atomů 30 až asi 400 jsou zvláště vhodné. Aromatické kyseliny výše uvedeného vzorce jsou dobře známy a lze je připravit postupy rovněž obecně známými. Kyseliny tohoto typu a způsoby přípravy jejich neutrálních i bázičkových kovových solí jsou známy rovněž, viz například americké patentové spisy: 2 197 832, 2 197 835, 2 252 662, 2 252 664, 2 714 092, 3 410 798 a 3 595 791, na které se zde odkazuje.

Kyseliny, obsahující síru (A)(I)(b)

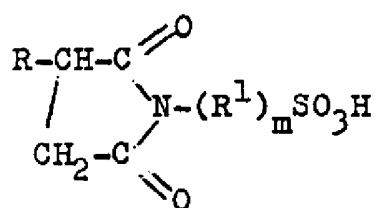
Pojem kyseliny obsahující síru, zahrnuje kyseliny sulfonové, sulfamové, thiosulfonové, sulfinové, sulfenové, poloestery kyseliny sírové, siřičité i thiosírové. Obvykle jde o soli karbocyklických a alifatických sulfonových kyselin. Karbocyklické sulfonové kyseliny zahrnují mono- nebo poly-

cyklické (mono- či polynukleární) aromatické či cykloalifatické sloučeniny. Sulfonáty, které nutně musí být rozpustné v reakčním prostředí (A)(II), lze vyjádřit z největší míry dále uvedenými obecnými vzorci

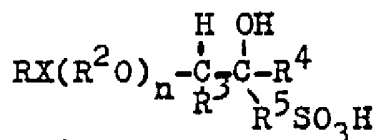


kde T znamená cyklické jádro, jako je například benzen, naftalen, anthracen, fenanthren, difenylenoxid, thianthren, fenothioxin, difenylsulfid, fenothiazin, difenyloxid, difenylsulfid, difenylamin, cyklohexan, nafteny z ropy, dekahydro-naftalen, cyklopentan atd. R^1 znamená alifatickou skupinu, jako je třeba alkylová, alkenylová, alkoxylová, alkoxyalkylová, karboalkoxyalkylová atd. a znamená nejméně 1, dále $R^1_a + T$ obsahují dohromady nejméně asi 15 uhlíkových atomů. R^2 znamená alifatickou uhlovodíkovou skupinu s obsahem nejméně 15 uhlíkových atomů, jako je třeba skupina alkylová, alkenylová, alkoxyalkylová, karboalkoxyalkylová atd. Specifické příklady R^2 lze odvodit od petrolatum, nasycených či nenasycených parafinických vosků, jakož i polyolefinů, zahrnujících polymerované uhlovodíky se dvěma až šesti atomy uhlíku atd. Dále olefiny, obsahující od asi 15 do 7000 či více uhlíkových atomů. Skupiny T, R^1 a R^2 ve výše uvedených vzorcích mohou obsahovat i další anorganické či organické substituenty kromě těch, jež již byly vyjmenovány, jako jsou například skupiny hydroxylové, merkaptoskupiny, halogeny, nitroskupiny, aminoskupiny, nitrososkupiny, sulfidické a disulfidické skupiny atd. M znamená vodík nebo kovový kation (například alkalického kovu či kovu alkalických zemin), a, b i c znamenají vždy nejméně 1.

Podle jednoho provedení lze vyjádřit kyselinu, obsahující síru obecným vzorcem



nebo



kde R a R⁴ znamenají vzájemně nezávisle alkylenové skupiny s 1 až asi 10 atomy uhlíku, s výhodou 1 až asi 4, R¹ a R³ znamenají vzájemně nezávisle alkylenové skupiny od 1 do asi 10 uhlíkových atomů, s výhodou 1 až asi 4, R² znamená alkylenovou skupinu s 2 až asi 10 atomy uhlíku, s výhodou s 2 až asi 4, nejvýhodněji 2 nebo 3 atomy uhlíku, R³ znamená vodík nebo uhlovodíkovou skupinu, s výhodou vodík nebo nižší alkylovou skupinu, X znamená kyslík síru nebo skupinu NR⁶, kde R⁶ znamená vodík nebo uhlovodíkovou skupinu, s výhodou vodík nebo nižší alkylovou skupinu a n i m jsou vzájemně nezávisle čísla od 0 až asi do 50, nebo 1 až asi 20 či 1 až asi 10.

Použitelné jsou dále uvedené sulfonové kyseliny rozpustné v oleji: mahoganové kyseliny sulfonové (sulfonaftenové kyseliny, rozpustné v oleji), sulfonové kyseliny, vyrobené z ropného zbytku, sulfonové kyseliny, odvozené od frakcí mazných olejů s viskositou (Saybolt) od asi 100 sekund při 38°C do asi 200 sekund při 100°C, dále petrolatum-sulfonové kyseliny, mono- i polysubstituované sulfonové i polysulfonové kyseliny vosků, obdobné kyseliny, odvozené od benzenu, naftalenu, fenolu, di-denyletheru, naftalendisulfidu, difenylaminu, thiofenu, α-chlor-naftalenu atd, další substituované sulfonové kyseliny, jako jsou alkylbenzensulfonové kyseliny, kde alkylová skupina má nejméně 8 uhlíkových atomů, cetylphenol-monosulfid-sulfonové kyseliny, dicetylthianthrendisulfonová kyselina, dilauryl-β-naftylsulfonová kyselina, dikeprylnitronaftalensulfonová kyselina, alkarylsulfonová kyselina a sulfonové kyseliny, získané z usazenin dodecylbenzenu.

Posléze uvedené kyseliny jsou deriváty benzenu, který byl alkylován tetramerem propylenu a trimerem isobutenu, tak aby byly zavedeny 1, 2, 3 nebo i více větvených substituentů

s 12ti atomy uhlíku na benzenové jádro. Dodecylbenzenové deriváty ode dna, v podstatě směsi mono- a didodecylbenzenu, jsou dostupné jako vedlejší produkty při výrobě pracích přípravků pro domácnosti. Podobné produkty, získané z alkylačních spodků, vzniklých během výroby lineárních alkylsulfonátů se dají rovněž použít pro přípravu sulfonátů podle tohoto vynálezu.

Výroba sulfonátů z vedlejších produktů při přípravě pracích prostředků reakcí například s oxidem sírovým, je odborníkům na tomto úseku dobře známa, viz například článek "Sulfonates" v Kirk-Othmerově "Encyclopedia of Chemical Technology", 2.vydání, sv.19, str.291 a další, John Wiley and Sons, N.Y., (1969).

Další popisy neutrálních i bážických solí sulfonových kyselin, jakož i technické postupy při jejich výrobě, viz americké patentové spisy:

2 174 110, 2 174 506, 2 174 508, 2 193 824, 2197 800, 2202 781, 2 212 786, 2 213 360, 2 228 598, 2 233 676, 2 239 974, 2 263 312, 2 276 090, 2 276 097, 2 315 514, 2319 121, 2 321 022, 2 333 568, 2 333 788, 2335 359, 2 335 359, 2 346 568, 2 366 027, 2 374 193, 2 383 319, 3 312 618, 3 471 403, 3 488 284, 3 595 790, a 3 798 012. Na tyto patentové spisy se zde odkazuje.

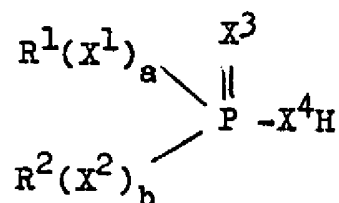
Patří sem rovněž i alifatické sulfonové kyseliny, jako jsou sulfonové kyseliny z parafinových vosků, nenasycených parafinových vosků a hydroxy-substituovaných parafinových vosků, hexapropylensulfonové kyseliny, tetraamylensulfonové kyseliny, polyisobutensulfonové kyseliny, kdeže polyisobuten obsahuje od 20 do 7000 či více uhlíkových atomů, sulfonové kyseliny, odvozené od chlorem substituovaných parafinových vosků a nitro-parafinových vosků atd., dále cykloalifatické sulfonové kyseliny, jako jsou naftensulfonové kyseliny z ropy, cetylcyklopentylsulfonové kyseliny, laurylcyklohexylsulfonové kyseliny, bis-(diisobutyl)-cyklohexylsulfonové kyseliny, cyklohexylsulfonové kyseliny, odvozené od mono- i polysubstituovaných vosků atd.

S ohledem na sulfonové kyseliny a jejich soli, jak jsou uváděny zde a v připojených nárocích se má za to, že výraz "sulfonová kyselina z nafty" či odpovídající sulfonát kryje všechny sulfonové kyseliny nebo jejich soli, které se odvozují od produktů z nafty. Zvláště vhodnou skupinu takových sulfonových kyselin tvoří zmíněný již olejorozpustný sulfonát z ropných olejů, tzv. mahogany sulfonát (jméno je odvozeno od červenavohnědého zabarvení), který se získá jako vedlejší produkt při výrobě bezbarvých produktů z nafty použitím postupu s kyselinou sírovou.

Obecně řečeno, jak neutrální tak i bázeické soli z výše popsaných syntetických i nativních sulfonových kyselin z ropy jsou použitelné při postupu podle tohoto vynálezu.

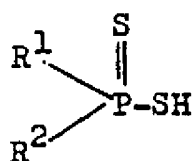
Kyseliny, obsahující fosfor (A)(I)(c)

Strukturu kyselin, obsahujících fosfor, lze vyjádřit obecným vzorcem



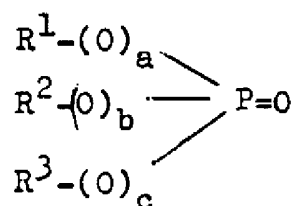
kde X^1 , X^2 , X^3 a X^4 znamenají vzájemně nezávisle kyslík, síru nebo skupinu NR^3 , kde R^3 znamená vodík nebo uhlovodíkovou skupinu, s výhodou vodík nebo nižší alkylovou skupinu, a a b znamenají vzájemně nezávisle 0 nebo 1, a R^1 i R^2 znamenají vzájemně nezávisle uhlovodíkové skupiny. Tyto kyseliny, obsahující fosfor, zahrnují kyseliny, obsahující fosfor i síru. Zahrnují tedy takové kyseliny, kde nejméně jeden ze symbolů X^3 nebo X^4 znamená síru, výhodněji pokud oba symboly X^3 a X^4 znamenají síru, nebo nejméně jeden ze symbolů X^1 a X^2 znamená kyslík či síru, výhodněji pokud oba symboly X^1 a X^2 znamenají kyslík a a i b v obou případech znamenají 1. Směsi takových kyselin je možno použít ve shodě s tímto vynálezem. R^1 a R^2 znamenají vzájemně

nezávisle uhlovodíkovou skupinu, jež je s výhodou prosta trojné vazby, obvykle též dvojně vazby a je dostatečně dlouhá, aby taková látka byla rozpustná v reakčním prostředí (A)(II). S výhodou znamenají R^1 a R^2 vzájemně nezávisle uhlovodíkové skupiny nejméně asi s 12 atomy uhlíku, výhodněji nejméně asi s 16 atomy uhlíku, nejvýhodněji nejméně asi s 20ti atomy uhlíku. Podle jednoho z možných provedení mají R^1 a R^2 vzájemně nezávisle až do asi 400 nebo asi do 500 uhlíkových atomů. Oba symboly R^1 a R^2 mohou mít významy totožné nebo různé a obě tyto možnosti lze využít ve směsi. Jako příklady použitelných skupin R^1 a R^2 lze uvést skupiny dodecylovou, eikosylovou, dodecenylovou, naftylovou, alkylfenylovou, alkylnaftylovou, fenylalkylovou, naftylalkylovou, alkylfenylalkylovou, alkylnaftylalkylovou apod. Strukturu použitelných kyselin lze vyjádřit obecným vzorcem

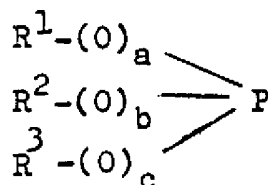


kde R^1 a R^2 mají výše uvedené významy.

Kyselinou, obsahující fosfor, může být nejméně jeden fosfát, fosfonát, fosfinát nebo fosfinoxid. Takové deriváty pětímocného fosforu lze vyjádřit obecným vzorcem



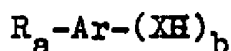
kde R^1 , R^2 a R^3 znamenají vzájemně nezávisle uhlovodíkovou skupinu, a, b i c znamenají vzájemně nezávisle 0 nebo 1. Kyselinou, obsahující fosfor, může být také nejméně jeden fosfit, fosfonit, fosfinit nebo fosfin a takové deriváty trojmocného fosforu lze vyjádřit obecným vzorcem



kde R^1 , R^2 a R^3 znamenají vzájemně nezávisle uhlovodíkovou skupinu a a, b i c znamenají vzájemně nezávisle 0 nebo 1. Celkový počet uhlíkových atomů v R^1 , R^2 a R^3 ve výše uvedené struktuře musí dostačovat k tomu, aby se látka rozpouštěla v reakčním prostředí (A)(II). S výhodou činí celkový počet uhlíkových atomů nejméně asi 8, s výhodou nejméně asi 12 a nejvýhodněji asi 16. Není zde jakékoli omezení počtu uhlíkových atomů v R^1 , R^2 a R^3 , ale v praxi je tato potřeba omezena počtem asi 400 nebo 500 uhlíkových atomů. Při jednom z provedení R^1 , R^2 a R^3 v každém z výše uvedených vzorců znamená vzájemně nezávisle uhlovodíkovou skupinu s 1 až 100 atomy uhlíku, nebo 1 až 50 nebo 1 až asi 30 uhlíkových atomů, to za předpokladu, že celkový počet uhlíkových atomů činí nejméně 8. R^1 , R^2 a R^3 mohou mít významy shodné, ačkoliv se i mohou lišit, a jako příklady použitelných skupin R^1 , R^2 a R^3 lze uvést skupinu terc.-butylovou, isobutylovou, amylovou, isooktylovou, decylovou, dodecylovou, eikosylovou, 2-pentenylovou, dodecenylovou, fenylovou, naftylovou, alkylfenylovou, alkylnaftylovou, fenylalkylovou, naftylalkylovou, alkylfenylalkylovou, alkylnaftylalkylovou apod.

Funkčně substituované aromatické sloučeniny (A)(I)(d):

Organické materiály, které lze převést do bázecké formy (A)(1) mohou odpovídat jako nejméně jednou funkčně substituované aromatické sloučeniny (A)(I)(d) obecnému vzorci



kde R je alifatická hydrokarbylová skupina s výhodou od asi 4 do asi 400 atomů uhlíku, Ar znamená aromatickou skupinu, X znamená kyslík, síru, skupinu $-CH_2O-$ nebo $-CH_2NR^1$, kde R^1 znamená vodík nebo uhlovodíkovou skupinu, s výhodou alkylovou nebo alkenylovou a s výhodou s 1 až 30 atomy uhlíku, výhodněji 1 až 20 atomy uhlíku, nejvýhodněji 1 až asi 10 atomy uhlíku, a i b vzájemně

nezávisle znamenají číslo hodnoty nejméně 1 s tím, že součet $a + b$ je v rozmezí 2 až počet nahraditelných atomů vodíku na aromatickém jádru Ar. S výhodou jsou a i b vzájemně nezávisle čísla v rozmezí od 1 do asi 4, výhodněji 1 až asi 2. R a a mají takový charakter, že je zde dostatečný počet alifatických uhlíkových atomů ve skupinách R, aby byla sloučenina rozpustná v reakčním prostředí (A)(II). S výhodou je to v průměru nejméně asi 8 atomů uhlíku alifatické povahy, výhodněji nejméně asi 12 na aromatickou skupinu.

Podle jednoho provedení X znamená kyslík a funkčně-substituovanou aromatickou sloučeninou (A)(I)(d) je fenol, lépe látka ze skupiny fenolů s tím, že aromatickou skupinou Ar nemusí být jen derivát benzenu, jak to bude ještě vysvětleno dále.

R znamená uhlovodíkovou skupinu, jež je přímo vázána na aromatickou skupinu Ar. Obsahuje s výhodou asi 6 až asi 80 atomů uhlíku, výhodněji asi 6 až 30 atomů uhlíku, ještě výhodněji asi 8 až asi 25 a nejvýhodněji od asi 8 do asi 15ti atomů uhlíku. Jako příklady skupin R lze uvést skupiny butylovou, isobutylovou, pentylovou, oktylovou, nonylovou, dodecylovou, dodekosenylovou, tetrakontylovou, 5-chlorbenzylovou, 4-ethoxypentylovou, 4-hexenylovou, 3-cyklohexyloktylovou, 4-(p-chlorfenyl)-oktylovou, 2,3,5-trimethylheptylovou, 4-ethyl-5-methyloktylovou, jakož i substituované deriváty polymerovaných olefinů, jako jsou polychloropreny, polyethyleny, polypropyleny, polyisobutyleny, kopolymery ethyleny s propylenem, chlorované olefinické polymery, oxidované kopolymery ethyleny s propylenem, tetramery propyleny a tri-(isobuten).

Navázání uhlovodíkové skupiny R na aromatickou skupinu Ar se může provádět velmi značným počtem postupů, které jsou jinak obecně odborníkům známé. Jedním ze zvláště výhodných postupů je reakce podle Friedela a Craftse, kdy se provede reakce olefinu (například polymeru s dvojnou vazbou), s případně halogenované nebo hydrohalogenované obdoby s fenolem. Reakce proběhne za přítomnosti katalyzátoru povahy Lewis-ovy kyseliny, jako je například

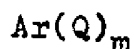
fluorid boritý nebo komplexy této látky s ethery či fenoly, dále fluorovodík, chlorid či bromid hlinitý, chlorid zinečnatý atd). Způsob provádění této reakce a reakční podmínky jsou odborníkům dobře známé, viz například článek pod názvem "Alkylation of Phenols" v Kirk-Othmerově "Encyclopedia of Chemical Technology", 2.vyd., sv.1, str.894-895, Interscience Publishers, a division of John Wiley and Co., New York, 1963. Další vhodné a způsobilé postupy pro napojení uhlovodíkové skupiny R na aromatické jádro Ar jsou odborníkům jistě jasné.

Jak to bude zřejmé při náhledu na výše uvedený vzorec, sloučeniny tohoto typu obsahují nejméně jednu skupinu R a nejméně jednu funkční skupinu XH. Každá z nich musí být navázána na atom uhlíku, který je částí aromatického jádra skupiny Ar. Není však nutné, aby každá z nich byla navázána na stejný aromatický kruh, je-li takových více ve skupině Ar.

Je samozřejmé, že aromatická skupina, jež je vyjádřena symbolem "Ar" ve výše uvedeném vzorci, nebo kdekoli jinde v tomto popise v jakémkoli jiném vzorci, jakož i v připojených nárocích, může být jednojaderná, jako je skupina fenylová, pyridylová, thienylová, nebo polycyklická, a ta může být annelovaného typu, kde jsou aromatická jádra spojena ve dvou sousedících polohách, jako je skupina naftylová, anthranylová, azanaftylová a jiné, nebo to může být seskupení, kde jsou nejméně dvě aromatická jádra (mononukleární nebo polynukleární) vázána jedinou vazbou dohromady; mohou to být vazby uhlíku na uhlík, jednoduché, dále etherické vazby, ketonické, sulfidické, polysulfidické se dvěma až asi šesti atomy síry, sulfinylové, sulfonylové, alkylenové, alkyldenové, nižší alkylenové-etherické, alkylen-ketonické, nižší alkylen-sulfidické či polysulfidické, vždy se dvěma až šesti atomy uhlíku, aminické, polyaminické jakož i směsi takových dvojvazných spojení. V některých případech může být více než 1 vazba tohoto můstkového typu v systému Ar mezi dvěma aromatickými jádry, například jako je tomu ve fluorenovém systému, který obsahuje dvě benzenová jádra spojená methylenovým můstkem a kovalentní vazbou. Takový systém má 3 jádra, ale pouze 2 z nich jsou aromatická. Obvykle však obsahuje Ar pouze uhlíkové atomy ve vlastním aromatickém systému (plus alkylový nebo alkoxylový substituent, případně přítomný).

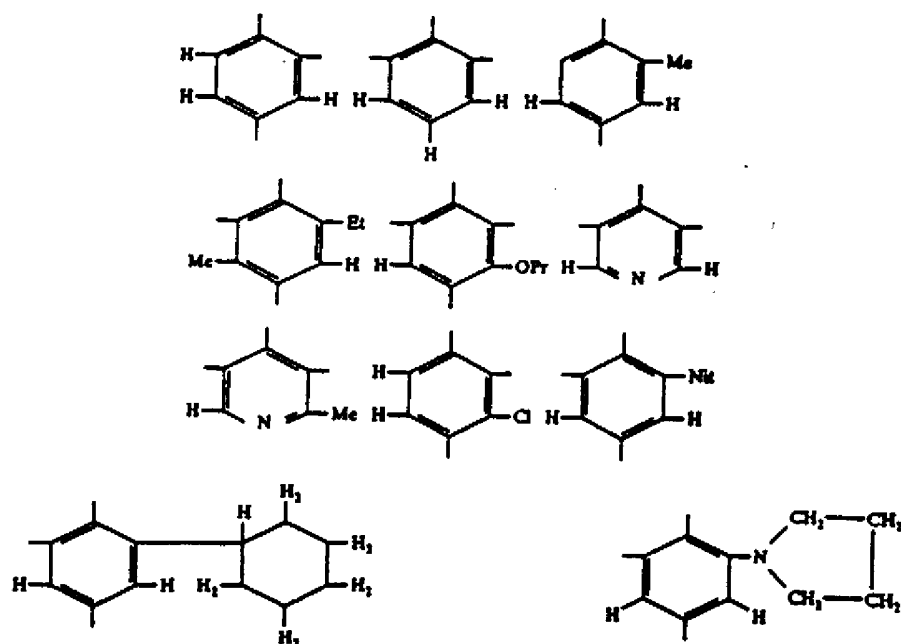
Počet aromatických jader, ať již v jakékoli sestavě z těch jak byly uvedeny, může hrát ve sloučenině Ar rozhodující úlohu při určování číselných hodnot a i b ve vzorci XII. Tak například obsahuje-li Ar jednoduché aromatické jádro, pak součet $a + b$ se pohybuje od 2 do 6, pokud Ar obsahuje dvě aromatická jádra, součet $a + b$ se pohybuje od 2 do 10, v případě trojjaderného systému činí součet $a + b$ 2 až 15. Číselná hodnota součtu $a + b$ je omezena tou skutečností, že nelze přestoupit celkový počet substituovatelných vodíků na aromatickém jádře či aromatických jádrech v Ar.

Jednoduchý aromatický kruh může tvořit také sama skupina Ar, jak je to vyjádřeno obecným vzorcem



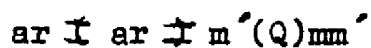
kde ar znamená jediný aromatický kruh, například benzen, ale až do 10ti atomů uhlíku každý ze symbolů Q znamená vzájemně nezávisle nižší alkylovou či nižší alkoxylovou skupinu, nitro-skupinu či halogen, a m znamená U až 4. Mezi halogeny patří fluor, chlor, brom i jod, obzvláště však chlor či fluor.

Mezi specifické příklady, kdy Ar znamená jediný aromatický kruh, patří dále uvedené sloučeniny:



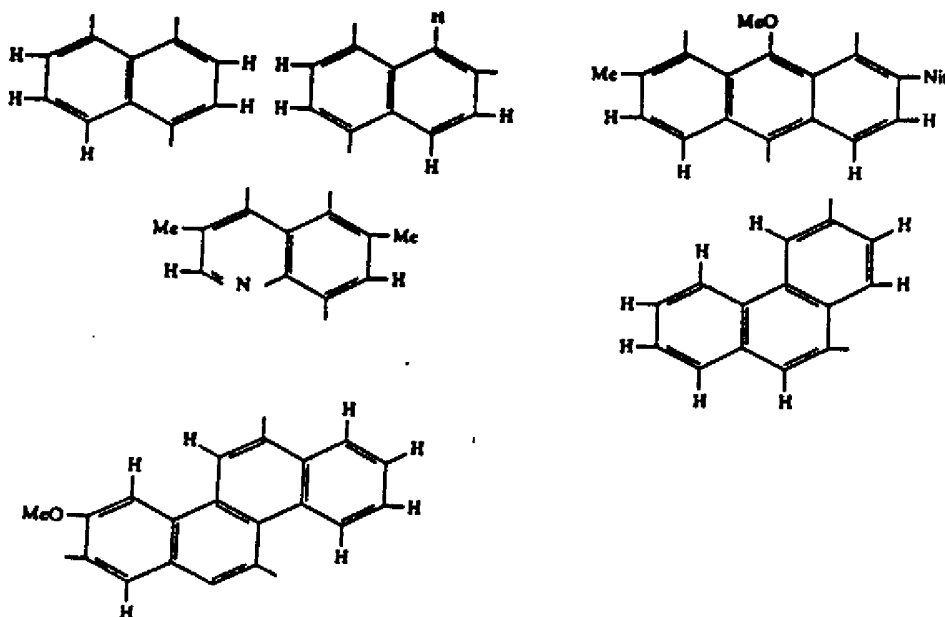
atd., kde Me znamená methylovou, Et ethylovou, Pr propylovou skupinu a Nit nitroskupinu.

Pokud je Ar polynukleární aromatickou skupinou s anelovanými kruhy obecného vzorce

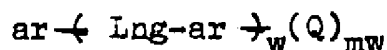


kde ar, Q a m mají zde již výše uvedené významy, m' znamená 1 až 4 --- znamená pár vazeb, spojujících dva kruhy vazbami, poutajícími vždy dva sousedící uhlíkové atomy dvou spojených kruhů. Jako příklady sloučenin tohoto typu lze uvést:

ar --- ar



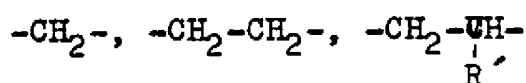
Je-li aromatickou skupinou Ar spojení polynukleární aromatických skupin, pak lze strukturu vyjádřit obecným vzorcem



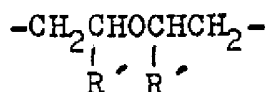
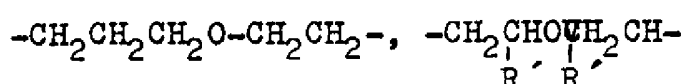
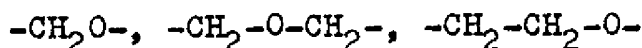
kde w je číslo od 1 do asi 20, ar má výše popsané významy, to za předpokladu, že jsou nejméně dvě volné vazby v celku skupin ar, Q a m mají výše uvedené významy a každé označení Lng znamená přímou vazbu, ať již jde o vazbu uhlík na uhlík, etherickou (tedy -O-), ketonickou, tedy



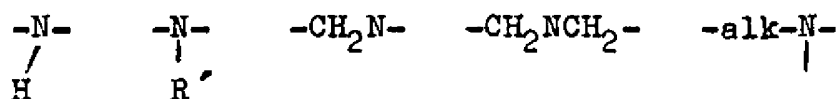
sulfidickou (-S-), polysulfidickou se dvěma až šesti atomy síry (-S₂₋₆-), sulfinylovou (-SO-), sulfonylovou (-SO₂-), nižší alkylenovou, například



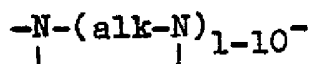
bis-nižšíalkylmethylenovou, například -CR₂' -, nižší alkylen-etherovou, například



dále nižší alkylensulfidickou, například kde jeden či více kyslíkových atomů v nižší alkylenetherické vazbě je nahrazen atomem síry, nižší alkylenpolysulfidickou vazbu, například kde jeden či více atomů kyslíku je nahrazen sirným seskupením $-S_2-6-$, aminoskupinou, například typů

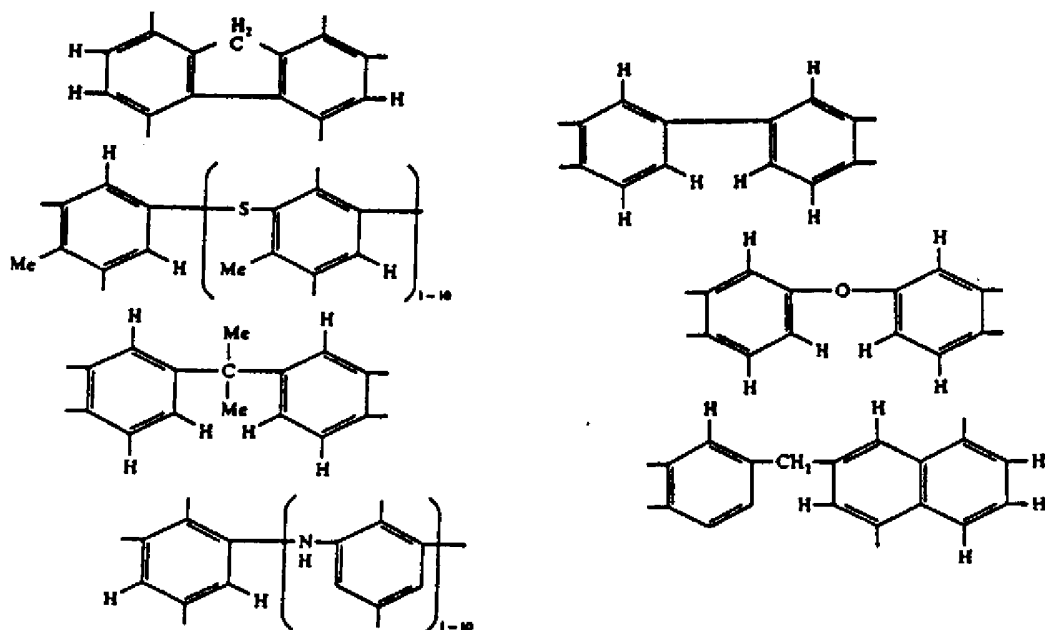


kde alk znamená nižší alkylenovou skupinu, dále polyamino-vazbami, například



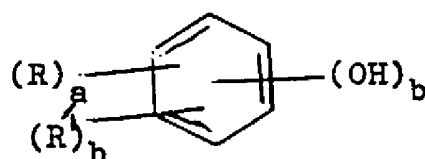
kde nevysycené volné N-vazby jsou syceny vodíkem nebo skupinami R' nebo směsí takových můstkových vazeb, kdy každé z R' znamená nižší alkylovou skupinu. Také je možné, že jedna nebo více ze skupin ar ve výše uvedených vázaných aromatických systémech je nahrazena anelovaným systémem, jako je $\pm ar \star_m$. Specifickými

příklady vázaných polynukleárních aromatických systémů jsou například tyto dále uvedené:



Obvykle všechny takové skupiny Ar jsou bez substituentů s výjimkou skupin R a -O- a jakékoli můstkové skupiny. Se zřetelem na náklady, dostupnost a proveditelnost atd je obvykle Ar benzenem, nebo to může být dvojice benzenových jader spojená alkylenovým nižší můstkem, nebo jádro naftalenové.

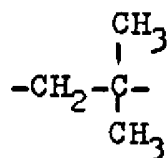
Při jednom z provedení je organickým materiálem, který se má převést do bázecké formy, látka ze skupiny fenolů obecného vzorce



kde R je uhlovodíková skupina asi s 4 až 400 atomy uhlíku, R^1 znamená nižší alkylovou či alkoxylovou skupinu, aminoskupinu, aminomethylovou skupinu, merkaptoskupinu, amidovou skupinu, thioamidovou skupinu, nižroskupinu či halogen; a je číslo v rozmezí 1 až asi 3, b je číslo 1 nebo 2, c znamená 0 nebo 1. R se obvykle zakládá na homo- nebo interpolymerní monoolefinu se dvěma až asi dvaceti atomy uhlíku a je v poloze para k hydroxylové skupině. Specifickými příklady substituenta R jsou polypropylenové skupiny s asi 60 až asi 340 atomy uhlíku, polyethylen/propylenové skupiny od asi 110 do asi 260 uhlíkových atomů (ekvimolekulární poměr monomerů), polyisobutenové skupiny od asi 70 do asi 320 uhlíkových atomů, a poly-1-hexen/1-okten/1-decenové skupiny s asi 400 až asi 750 uhlíkových atomů, vždy v ekvimolárním poměru monomerů.

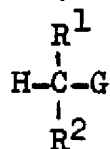
Výhodným zdrojem skupiny R jsou polybuteny, zvláště polyisobuteny, jak se získají polymerováním rafinačního C_4 -plynu s celkovým obsahem butenu hmotnostně od asi 20 do 75 procent, specifičtěji s obsahem isobutenu od asi 15 do asi 60 % (hmotnostně) za přítomnosti katalyzátoru charakteru Lewis-ovy kyseliny, jako je chlorid hlinitý či fluorid boritý. Hmotnostní rozdíl v uvedeném C_4 -plynu mohou tvořit látky, jako je ethylen, propylen, butadien, jakož i jejich nasycené obdoby a jiné látky, se kterými

se lze v tomto zdroji setkat. Takové polybuteny obsahují převážně (nad 80% veškerých opakujících se skupin) opakující se isobutenové skupiny vzorce



Sloučeniny s aktivovanou methylenovou skupinou (A)(I)(c)

Sloučeniny s aktivovanou methylenovou skupinou (A)(I)(c) použitelné jako organický výchozí materiál pro bážické (A)(I) při výrobě bážických produktů (A) jsou charakterizovány přítomností některých nenasycených funkčních skupin, jako je nitroskupina, karbonylová skupina, kyanová, sulfonová či fenylová skupina atd. Jsou vázány na nasyceném uhlíkovém atomu a tím má jakýkoli vodíkový atom, tamže vázaný, poměrně kyselou povahu. Podle jednoho provedení tohoto vynálezu lze sloučeniny s aktivovanou methylenovou vazbou, zahrnuté k použití ve smyslu tohoto vynálezu, charakterizovat obecným vzorcem



kde G znamená skupiny vzorců $\text{C}(\text{X})\text{R}$, COOR , CN , $\text{R}^3\text{C}=\text{NR}^4$, $\text{CXN}(\text{R})_2$, $\text{S}(\text{O})\text{R}$, SO_2R , $\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^4\text{R}^4$, C_6H_5 nebo NO_2 , kdež X znamená kyslík nebo síru, a R , R^3 , R^4 a R^5 znamenají vzájemně nezávisle vodík nebo uhlovodíkovou skupinu, a kde R^3 a R^4 mohou jako uhlovodíkové skupiny být navzájem spojeny za vzniku cyklického útvaru,

a R^1 i R^2 znamenají vzájemně nezávisle vodík, uhlovodíkovou skupinu G, a pokud R^1 a R^2 znamenají uhlovodíkovou skupinu, mohou být spojeny dohromady za vzniku cyklické skupiny.

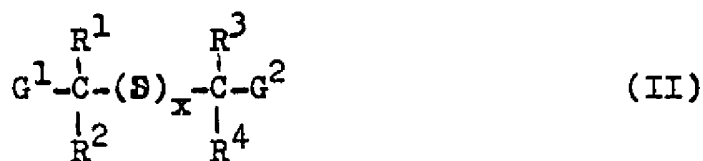
Celkový počet uhlíkových atomů ve sloučenině musí dostačovat k tomu, aby sloučenina se rozpouštěla v reakčním prostředí (A)(II). S výhodou činí celkový počet uhlíkových atomů nejméně asi osm,

výhodněji nejméně asi 12 a nejvýhodněji nejméně asi 16. Není zde jakékoli horní omezení či hranice potřebných uhlíkových atomů, ačkoliv v praktickém provedení jde asi o 700 nebo asi 500 uhlíkových atomů.

Jako příklady sloučenin s aktivovanou methylenovou vazbou lze uvést fenybenzylketon, acetofenon, inden, isopropyl-terc.-butylketon, difenylmethan, trifenylmethan, oktylester kyseliny acetooctové, dodecylester téže kyseliny a hexadecylester rovněž kyseliny acetooctové.

Funkčně substituované organické sloučeniny, spojené sírou (A)(I)(f)

Organickým materiálem, který se má převést do bážické formy (A)(I) může být nejméně jedna funkčně substituovaná organická sloučenina, jejíž dvě části jsou spojeny sirným můstkem, tedy obecného vzorce II



kde

R^1 , R^2 , R^3 a R^4 znamenají vzájemně nezávisle vodík nebo uhlovodíkovou skupinu,

R^1 a/nebo R^2 mohou znamenat G^1 nebo G^2

R^1 a R^2 a/nebo R^3 a R^4 mohou dohromady znamenat alkylenové skupiny od asi 4 do asi 7 atomů uhlíku,

G^1 a G^2 znamenají vzájemně nezávisle $\text{C}(\text{X})\text{R}$, COOR , $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{R}^5-\text{C}=\text{NR}^6$,

$\text{CON}(\text{R})_2$ nebo NO_2 a G^1 může znamenat skupinu hydroxymethylovou,

příčemž X znamená kyslík nebo síru, každý ze symbolů R a R^5 znamená vzájemně nezávisle vodík nebo uhlovodíkový zbytek, R^6

znamená vodík nebo uhlovodíkový zbytek,

pokud G^1 a G^2 znamenají skupinu $\text{R}^5\text{C}=\text{NR}^6$, pak dvě skupiny R^6 mohou tvořit dohromady hydrokarbylenovou skupinu, spojující dva dusíkové atomy,

pokud G^1 znamená hydroxymethylovou skupinu a G^2 skupinu COOR , může dojít ke tvorbě laktonu intramolekulární reakcí G^1 a G^2 , a

x znamená číslo od 1 do asi 8.

R^1 , R^2 , R^3 a R^4 v obecném vzorci II znamenají navzájem nezávisle vodík nebo uhlovodíkovou skupinu. Celkový počet uhlíkových atomů musí dostačovat k tomu, aby byla sloučenina rozpustná v reakčním prostředí (A)(II). S výhodou činí celkový počet uhlíkových atomů v R^1 , R^2 , R^3 a R^4 nejméně asi 8, výhodněji nejméně asi uhlíkových atomů, .. do až

asi 500 nebo asi 700. Uhlovodíkovou skupinou může být alifatická nebo aromatická skupina, jako je kterákoli skupina alkylová, cykloalkylová, alkarylová, aralkylová nebo arylová. R^1 a R^2 a/nebo R^3 a R^4 mohou dohromady tvořit alkyleneovou skupinu, obsahující od asi 4 do asi 7 atomů uhlíku. Při těchto provedeních mohou R^1 a R^2 spolu s uhlíkovým atomem, vázaným na R^1 a R^2 v obecném vzorci II tvořit cykloalkylovou skupinu. Podobně R^3 a R^4 spolu s uhlíkovým atomem, vázaným na R^3 a R^4 , mohou tvořit cykloalkylovou skupinu. Rovněž R^1 a/nebo R^3 mohou znamenat G^1 nebo G^2 .

Specifické příklady uhlovodíkových skupin R^1 , R^2 , R^3 a R^4 zahrnují skupiny methylovou, ethylovou, isopropylovou, isobutylovou, sek.-butylovou, cyklohexylovou, cyklopentylovou, oktylovou, dodecylovou, oktadecylovou, eikosylovou, behenylovou, triakontonylovou, fenylovou, naftylovou, fenethylovou, oktylfenylovou, tolylovou, xylylovou, dioktadecylfenylovou, triethylfenylovou, chlorfenylovou, methoxyfenylovou, dibromfenylovou, nitrofenylovou, 3-chlorhexylovou atd.

Sloučeniny, vyjádřené obecným vzorcem II, mohou být thialdehydy nebo thiaketony. Znamená to, že G^1 a G^2 v obecném vzorci II jsou skupiny $C(O)R$. Četné thia-bisaldehydy jsou známy, a synthesesy takových sloučenin byly popsány již dříve v amerických patentových spisech 3 296 137 a 2 580 695. Thia-aldehydy a thia-ketony se obvykle připravují zavedením síry do vhodného aldehydu nebo ketonu obecného vzorce



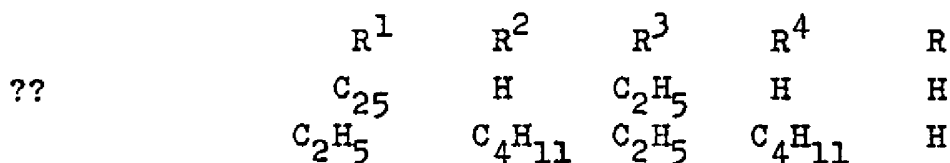
kde R^1 znamená vodík, uhlovodíkovou skupinu nebo $C(O)R$, R^2 znamená vodík nebo uhlovodíkovou skupinu, a R znamená rovněž vodík nebo uhlovodíkovou skupinu. V takových případech R^3 a R^4 ve vzorci II mají stejné významy, jako R^1 a R^2 , a jak G^1 , tak i G^2 znamenají skupiny $C(O)R$. Pokud R^1 znamená $C(O)R$, pak produkt vzorce II obsahuje čtyři skupiny $C(O)R$.

Zavedení síry se může provést reakcí aldehydu nebo ketonu s halogenidem síry, jako je chlorid sirný (S_2Cl_2), chlorid sirnatý, bromid sirný, bromid sirnatý nebo směsi těchto halogenidů síry se sirným květem v rozmanitých množstvích.

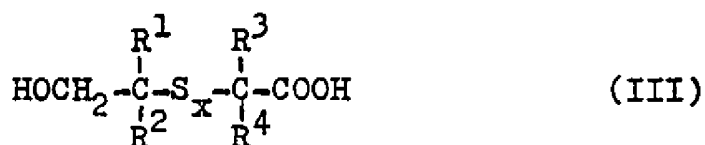
Reakci aldehydu nebo ketonu s halogenidem síry lze jednoduše provést smícháním obou reakčních složek za potřebné a vhodné teploty, jež se pohybuje v rozmezí od asi $-30^\circ C$ do asi $250^\circ C$ i výše. Výhodnou reakční teplotou je obecně rozmezí od asi $10^\circ C$ do asi $80^\circ C$. Reakci je možno provést za přítomnosti ředidla či rozpouštědla, jako je benzen, ropa, hexan, chlorid uhličitý, chloroform, minerální olej atd. Ředidlem či rozpouštědlem je možno snáze kontrolovat reakční teplotu a dobré promíchání reakčních složek.

Relativní použitá množství aldehydu či ketonu a halogenidů síry mohou kolísat v širokém rozmezí. V největším počtu případů se při reakci použijí dva moly aldehydu nebo ketonu na 1 mol halogenidu síry. Jinak se může použít nadbytek kterékoli z reakčních složek. Pokud jsou žádoucí sloučeniny, obsahující více než dva atomy síry (například x je číslo od 3 do 8), pak lze takové sloučeniny získat reakcí aldehydů se směsí halogenidu síry a sírou. Pokud G^1 a G^2 mají mít v produktu se sirnou vazbou různé významy, lze takové látky získat použitím směsi aldehydů a ketonů nebo směsí ketonů s různými skupinami $C(O)R$.

Specifické příklady thialdehydů a thiaketonů zahrnují sloučeniny ve smyslu obecného vzorce I, kde G^1 a G^2 znamenají skupiny $C(O)R$, x znamená 1 až 4, a R^1 , R^2 , R^3 , R^4 a R mají tyto významy:



Thiaaldehydy a thiaketony, které lze připravit, jak je to popsáno zde výše, je možno převést na deriváty, obsahující jiné funkční skupiny, které lze jinak od nich normálně odvodit. Takže podle některých provádění tohoto vynálezu lze thialdehyd nebo thiaketon převést na derivát současnou změnou aldehydicke nebo ketonické skupiny na jinou koncovou skupinu chemickou reakcí a/nebo působením vhodných reakčních činidel. Při takových reakcích thiaskupina (S_x) a skupiny R^1 až R^4 zůstávají inertní a také beze změny v sloučenině. Tak například lze thia-bisaldehdy převést na deriváty hydroxykyselin, když se jedna aldehydicke skupina (G^1) převede na skupinu karboxylovou a druhá (G^2) na skupinu hydroxymethylovou. Takové deriváty hydroxykyselin se nejspíše získají působením alkalického činidla na thia-bisaldehdy, jako je třeba hydroxid alkalického kovu nebo kovu žiravých zemin, s výhodou ve zředěném vodném roztoku, který obsahuje hmotnostně od asi 5 do 50% hydroxidu ve vodě. Mohou se použít hydroxid sodný, draselný, lithný, barnatý, vápenatý, strontnatý atd. Hydroxykyseliny se izolují z reakční směsi okyselenín, například minerální kyselinou, jako je chlorovodíková. Deriváty hydroxykyselin, získané z thia-bisaldehdů, lze vyjádřit obecným vzorcem III právě zde



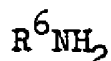
kde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 a x mají významy, jak zde byly již uvedeny. Jako specifické příklady takových derivátů hydroxykyselin lze uvést kyselinu 6-hydroxy-2,2-diethyl-5-propyl-5-butyl-3,4-dithiahexanovou, 6-hydroxy-2,2,5,5-tetraethyl-3,4-dithiahexanovou atd.

V důsledku přítomnosti hydroxylové a karboxylové skupiny v hydroxykyselinách obecného vzorce III zde výše lze převést četné další sloučeniny do bázecké formy přeměnou takové hydroxylové a/nebo karboxylové skupiny na jiné polární skupiny, které lze obvykle snadno takto odvodit. Jako příklady takových derivátů lze uvést estery, vznikající esterifikací buď hydroxylové nebo karboxylové skupiny, případně obou dvou. Dále amidy, imidy, a acylhalogenidy, pokud jde o funkci karboxylové skupiny, dále laktony, vznikající intramolekulární cyklisací hydroxykyseliny za současného odštěpení molekuly vody. Postupy příprav derivátů uvedených typů jsou běžně odborníkům známy a není skutečně nutné prodlužovat neodpovědně výklad specifickým popisem takových postupů. Přesněji řečeno lze karboxylovou skupinu COOH ve sloučenině vzorce III převést na ester COOR nebo amid CON(R)_2 , kde R může znamenat vodík nebo uhlovodíkovou skupinu s jedním až třiceti atomy uhlíku, výhodněji s jedním až deseti atomy uhlíku. Jako specifické příklady pro R lze jmenovat skupinu ethylovou, propylovou, butylovou, fenylovou atd.

Způsoby příprav laktónů intramolekulární cyklisací hydroxykyselin vzorce III za eliminace molekuly vody jsou rovněž dobře známy. Obvykle se tato cyklisace podporuje přidáním anhydridu kyseliny octové a reakce se provádí za zahřívání reakční směsi na zvýšenou teplotu, jako je teplota varu reakční směsi pod zpětným chladičem za oddestilovávání těkavých materiálů, počítaje v to vodu.

Sloučeniny obecného vzorce II, kde G^1 a/nebo G^2 znamenají $\text{R}^5\text{C}=\text{NR}^6$ je možno připravit z odpovídajících thialdehydů nebo thiaketonů. Takové sloučeniny typu mono- a diiminů se připravují reakcí jednoho molu dialdehydu $-\text{CHO}$ nebo diketonu $-\text{C(O)R}^5$ s jedním či dvěma moly aminu, a to může být monoamin nebo polyamin. Pokud reagují polyaminy s thialdehydy nebo thiaketony, mohou vznikat diiminy. Například jestliže jak G^1 , tak i G^2 ve sloučenině II znamená $\text{R}^5\text{C}=\text{NR}^6$, pak dvě skupiny R^6 dohromady mohou vytvořit hydrokarbylenovou skupinu, spojující dva dusíkové atomy. Aminy,

s thialdehydy a thiaketony za vzniku iminů lze charakterisovat obecným vzorcem

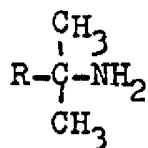


KDE R^6 znamená vodík, uhlovodíkovou skupinu, případně amino-uhlovodíkovou skupinu. Ta obvykle obsahuje do asi 30 atomů uhlíku a nejčastěji to bývá alifatická uhlovodíková skupiny s jedním až asi třiceti atomy uhlíku.

Podle jednoho z provedení jsou aminoderiváty uhlovodíků, vhodné při přípravě iminoderivátů, primární alifatické aminy s asi 2 až asi 30ti atomy uhlíku, s výhodou od asi 4 do asi 20 atomů uhlíku; alifatická skupina může být nasycená nebo nenasyčená, a jako příklady primárních nasycených aminů lze uvést nižší alkylaminy, jako je methylamin, ethylamin, n-propylamin, n-butylamin, n-amylamin, n-hexylamin, také primární vyšší alifatické aminy, obchodně označované "Armeen" (Armak Chemicals, Chicago, Illinois, USA). Mezi takové typické aminy patří n-hexylamin, n-oktylamin, n-decylamin, n-dodecylamin, n-tetradecylamin, n-pentadecylamin, n-hexadecylamin, n-oktadecylamin (stearylamin) atd. Tyto primární aminy "Armeen" jsou dostupné v destilované čisté formě nebo jako technické produkty. V prvním případě se získá čistší reakční produkt, ale potřebné amidy a imidy vznikají i reakcemi aminů technické čistoty. Rovněž vhodné jsou smíšené alifatické aminy, jako jsou Armeen-C, Armeen-O, Armeen-OL, Armeen-T, Armeen-HT, Armeen S a Armeen SD (vše od firmy Armak Chemicals, viz výše).

Podle jednoho z provedení se používají soli aminů, odvozené od terc.alifatických primárních aminů s nejméně čtyřmi atomy uhlíku v alkylové skupině. Ponejvíce se odvozují od alkylaminů, obsahujících celkově do asi 30 atomů uhlíku v alkylové skupině.

Použitelné terciární alifatické primární aminy jsou mono-aminy vzorce



kde R znamená uhlovodíkovou skupinu s jedním až asi třiceti atomy uhlíku. Jako příklady takových aminů lze uvést terc.-butylamin, terc.-hexylamin (primární), 1-amino-1-methylcyklohexan, terc.-oktylamin (primární), terc.-decylamin (primární), terc.-dodecylamin (primární), terc.-tetradecylamin (primární), terc.-hexadecylamin (primární), terc.-oktadecylamin (primární), terc.-tetrakosylamin (primární) a terc.-oktakosanylamin (primární).

Použitelné jsou rovněž směsi aminů a jako příklady takových směsí lze uvést látky typu "Primene 81R" (Rohm and Haas Co), což je podobná směs jako směs terc.-alkylaminů (primárních) s 18 až 22 atomy uhlíku. Takové terc.-alkyl-primární aminy jakož i jejich přípravy jsou běžně známy a netřeba se o tom dále šířit. Navíc jsou popsány i s přípravami v americkém patentovém spise 2 945 749, na který se zde odkazuje.

Použitelné jsou rovněž primární aminy, kde uhlovodíkový řetězec obsahuje olefinickou dvojnou vazbu. Takže skupina R^6 může obsahovat jednu či více olefinických nenasycených vazeb, to v závislosti na délce řetězce, obvykle však nejvýše jednu dvojnou vazbu na 10 atomů uhlíku. Jako příklady lze jmenovat dodecenylamin, myristoleylamin, palmitoleylamin, oleylamin a linoleylamin. Tyto nenasycené aminy jsou rovněž dostupné pod obchodním označením "Armeen".

S polyaminy mohou rovněž thialdehydy a thiaketony reagovat, a jako příklady použitelných polyaminů lze uvést diaminy, jako jsou mono- a dialkyl-, symetrické či asymetrické ethylen-diaminy, propandiaminy (1,2 nebo 1,3) a polyaminové obdoby uvedených zde výše. Z obchodně dostupných alifatických polyaminů dlužno uvést "Duomeen C" (N-koko-1,3-diaminopropan), "Duomeen S" (N-soja-1,3-diaminopropan), "Duomeen T" (N-talov-1,3-diaminopropan) nebo "Duomeen O" (N-oleyl-1,3-diaminopropan), "Duomeen-y" jsou obchodně dostupné diaminy, popsané v Product Data Bulletin č.7-10R1, Armac Chemical Co., Chicago, Illinois, USA.

Reakce thialdehydů a thiaketonů s primárními aminy nebo polyaminy se dají provést postupy, které jsou obecně známé, obvykle se to provádí, i za použití thia-bisaldehydů, v prostředí rozpouštědla povahy uhlovodíku za zvýšené teploty, obvykle pod dusíkem. Jak reakce postupuje, vzniká voda, jež se oddestilovává.

Sloučeniny obecného vzorce II, kde G^1 a G^2 znamenají karboxylovou skupinu, skupinu $C \equiv N$ nebo NO_2 , se mohou připravovat reakcí sloučenin obecného vzorce IV



kde R^1 a R^2 mají výše uvedené významy a G znamená skupinu $COOR$, $C \equiv N$ nebo NO_2 , nebo i reakcí směsí takových sloučenin obecného vzorce IV, s halogenidem síry nebo směsí takových halogenidů se sírou. Obvykle se provádí taková reakce za použití asi 1 molu halogenidu síry s asi dvěma moly sloučenin obecného vzorce IV. Podle jednoho z provedení může R^1 také znamenat G . V takových případech vzniklá sirná sloučenina jako výsledek reakce s halogenidem síry bude obsahovat 4 skupiny G , které mohou být totožné nebo se mohou různit v závislosti na výchozí látce či výchozích látkách. Například jestliže reaguje s chloridem sirným diketon, jako je 2,4-pentandion, bude získaný produkt obsahovat 4 ketonické skupiny; jestliže výchozí látka bude obsahovat ketoskupinu a esterovou skupinu, jako je tomu například v ethylesteru kyseliny acetocetové, pak bude získaný produkt obsahovat dvě ketonické a dvě esterové skupiny. Pokud výchozí látka obsahuje dvě esterová seskupení, jako je tomu v případě diethylesteru kyseliny malonové, bude produkt obsahovat 4 esterové skupiny. Další kombinace funkčních skupin lze zavést do sirných sloučenin obecného vzorce II volbou různých výchozích látek s obsahem potřebných funkčních skupin.

Sirné sloučeniny obecného vzorce II, kde G^1 a/nebo G^2 znamenají skupinu $C \equiv N$, se dají připravit ze sloučenin obecného

vzorce IV, kde G znamená skupinu $C \equiv N$ a R^1 i R^2 znamenají vodík nebo uhlovodíkovou skupinu, s výhodou pak R^1 vodík a R^2 uhlovodíkovou skupinu. Příklady použitelných výchozích látek jsou například nitril kyseliny propionové či máselné atd.

Sloučeniny obecného vzorce II, kde G^1 a G^2 znamenají nitro-skupiny, se mohou připravovat

- (1) reakcí nitrovaného uhlovodíku obecného vzorce $R^1R^2CHNO_2$ a alkoxidem alkalického kovu nebo kovu žíravých zemin za vzniku odpovídajícího derivátů nitrovaného uhlovodíku, a
- (2) reakcí této látky s chloridem sirným v prostředí inertního, bezvodého prostředí, prostého hydroxylových skupin, takže vzniká odpovídající bis-(1-nitrohydrokarbyl)-disulfid. S výhodou je nitrovaným uhlovodíkem primární nitrolátka, tedy R^1 znamená vodík a R^2 uhlovodíkovou skupinu.

Výchozí primární nitrosloučeniny, použité při takové synthese, jsou známé, a jako příklady možno uvést nitroethan, 1-nitropropan, 1-nitrobutan, 1-nitro-4-methylhexan, (2-nitroethyl)-benzen atd.

Povaha alkanolu, který se použije při přípravě derivátu alkalického kovu nebo kovu žíravých zemin a výchozí primární nitrolátky nemá rozhodující význam. Je pouze třeba, aby se hodil pro reakci kovu za vzniku alkoxidu. Protože jsou to látky snadno přístupné a levné, používají se nižší alkanoly (tedy s jedním až čtyřmi atomy uhlíku), jako je methanol, ethanol nebo butanol.

Prostředí, jež se použije při reakci získaných derivátů nitrolátek s chloridem sirným musí být netečné vůči oběma reakčním složkám, a je nutné, aby bylo bezvodé a neobsahovalo hydroxylové skupiny se zřetelem na úspěšnou tvorbu nových bis-(1-nitrohydrokarbyl)-disulfidů. Jako příklady vhodných rozpouštědel možno uvést ether, hexan, dioxan, vyšší alkylethery atd.

Obvykle je vhodné udržovat během přípravy derivátu kovu teplotu v rozmezí 0 až 10°C. Může se však pracovat až za teploty do 25°C. Při přípravě disulfidu je vhodné teplotní rozmezí -5 až +15°C, ale s výhodou se použije teplotní rozmezí 0 až 5°C v obou stupních tohoto postupu.

Příprava různých thia-bisnitrosloúčenin obecného vzorce II je popsána s určitými podrobnostmi v americkém patentovém spise 3 479 413, na který se zde odkazuje. Jako příklady použitelných nitrosulfidů lze uvést: bis-(1-nitro-2-fenyl-ethyl)disulfid, bis-(1-nitrodecyl)-disulfid, bis-(1-nitrodecyl)-disulfid, bis-(1-nitro-2-fenyldecyl)disulfid, bis-(1-nitro-2-cyklohexylethyl)-disulfid, bis-(1-nitropentadecyl)-disulfid, bis-(1-nitro-3-cyklobutylpropyl)-disulfid, bis-(1-nitro-2-naftylethyl)-disulfid, bis-(1-nitro-3-p-tolylpropyl)-disulfid, bis-(1-nitro-2-cyklooktylethyl)-disulfid a podobné látky.

Sírné sloučeniny, obsahující esterifikované karboxylové skupiny, tedy kde G^4 znamená COOR, popsané výše, se dají použít k přípravě sloučenin obecného vzorce II. Tak lze například ester hydrolyzovat na karboxylovou kyselinu, kterou je možno převést na jiný ester reakcí s některým z alkoholů, nebo na amid reakcí s čítnými aminy, počítaje v to aminoskupinu v primárních či sekundárních aminech obecného vzorce



kde každé z R může znamenat vodík nebo hydrokarbylovou skupinu. Ty mohou obsahovat 1 až asi 30 atomů uhlíku, obvykleji 1 až asi 10 uhlíkových atomů.

Jak to již bylo uvedeno výše, R^1 a R^2 a /nebo R^3 a R^4 mohou tvořit dohromady alkylenovou skupinu s asi 4 až asi 7 atomy uhlíku; v takovém případě R^1 a R^2 (a R^3 s R^4) tvoří cyklickou sloučeninu s uhlíkovým atomem, který je ve vzorci II společný skupinám R^1 a R^2 . Takové deriváty obecného vzorce II lze připravit z vhodně substituovaných nasycených cyklických látek reakcí s halogenidy síry, jak je to popsáno výše. Příklady takových cyklických výchozích látek zahrnují například cyklohexankarboxaldehyd $C_6H_{11}CHO$, cyklohexankarbonitril $C_6H_{11}CN$, cyklohexankarboxamid $C_6H_{11}CONH_2$, cyklohexankarboxylovou kyselinu $C_6H_{11}COOH$, cyklo-

butankarboxylovou kyselinu C_4H_7COOH , cykloheptankarboxylovou kyselinu $C_7H_{13}COOH$, cykloheptylkyanid $C_7H_{13}CN$ atd.

Reakční prostředí (A)(II)

Reakčním prostředím (A)(I)), jež se používá k přípravě bázeických produktů (A) je v podstatě inertní organické rozpouštědlo či ředidlo se zřetelem k materiálu (A)(I), který se má převést do bázeické formy. Jako příklady lze uvést alkany a halogenované alkany od asi 5ti do asi 18 atomů uhlíku, polyhalogenované a perhalogenované alkany až asi do 6ti atomů uhlíku, cykloalkany od asi 5ti do většího počtu uhlíkových atomů, odpovídající alkylované a/nebo halogenem substituované cykloalkany, aromatické uhlovodíky, alkylaryl-uhlovodíky, halogenované aromatické uhlovodíky, ethery, jako jsou diarylethery, alkylarylethery, cykloalkylethery, cykloalkylalkylethery, alkanoly, alkylenglykoly, polyalkylenglykoly, alkylethery alkylenglykolů a polyalkylenglykoly, diestery dikarboxylových kyselin alifatické řady, estery kyseliny křemičité a jejich směsi. Jako specifické příklady lze jmenovat patroether, Stoddard-ovo rozpouštědlo, pentan, hexan, oktan, isooktan, undekan, tetradekan, cyklopentan, cyklohexan, isopropylcyklohexan, 1,4-dimethylcyklohexan, cyklooktan, benzen, toluen, xylen, ethylbenzen, terc.-butylbenzen, halogenované deriváty benzenu, jako je monochlorbenzen a polychlorbenzeny počítaje v to chlorbenzen a 3,4-dichlortoluen, minerální oleje, n-propylether, isopropylether, isobutylether, n-amylether, methyl-n-amylether, cyklohexylether, ethoxycyklohexan, methoxybenzen, isopropoxybenzen, p-methoxytoluen, methanol, ethanol, n-propanol, 2-propanol, hexanol, n-oktylalkohol, n-decylalkohol, alkylenglykoly, jakomže ethylenglykol a propylenglykol, diethylketon, dipropylketon, methylbutylketon, acetofenon, 1,2-difluortetrachlorethan, dichlorfluormethan, 1,2-dibromtetrafluorethan, trichlorfluormethan, 1-chlorpentan, 1,3-dichlorhexan, formamid, dimethylformamid, acetamid, dimethylacetamid, diethylacetamid, propionamid, dioktylester kyseliny azelaové, polyethylenglykoly, polypropylenglykoly, hexa-2-ethylbutoxydisiloxan atd.

Jako reakční prostředí jsou rovněž použitelné kapalně polymery o nízké molekulární váze, obecně klasifikované jako oligomery, a patří tam dimery, tetramery, pentamery atd. Jako výrazné příklady takových materiálů lze uvést kapaliny, jako jsou tetramery propylenu, dimery isobutylenu apod.

Se zřetelem na dostupnost, cenu a proveditelnost představují uhlovodíku typu alkylového, cykloalkylového a arylového použitelnou skupinu reakčních prostředí. Kapalně ropné frakce jsou jinou použitelnou skupinou. Patří sem tedy benzen a jeho alkylované deriváty, cykloalkany a cykloalkylované alkany, cykloalkeny i cykloalkylované alkeny, jak se nacházejí v naftových podílech z ropy, a alkany, jak se nacházejí v parafinických frakcích ropy. Petrolether, ropné podíly, minerální oleje, Stoddartovo rozpouštědlo, toluen, xylen atd i jejich směsi jsou příklady ekonomicky přijatelných zdrojů vhodných inertních organických kapalin, jež mohou plnit funkci reakčního prostředí. Zvláště vhodné jsou ty látky, jež obsahují minimálně trochu minerálního oleje jako složku reakčního prostředí.

Kovová báze (A)(II)

Kovová báze, jež se používá při přípravě bázičských produktů se volí ze skupiny, kterou tvoří alkalické kovy, kovy žíravých zemin, titan, zirkon, molybden, železo, měď, zinek, hliník, směsi dvou či více z předchůzích, nebo jejich alkalicky reagující sloučeniny. S výhodou se jako kov použije alkalický kov nebo kov žíravých zemin, zinek, hliník nebo směs dvou či více z nich. Použitelné jsou zvláště lithium, draslík, hořčík, vápník a baryum, přičemž zvláště vhodné jsou lithium, sodík a draslík. Obzvláště pak sodík.

Bázičky reagující sloučeninou může být kterákoliv sloučenina kteréhokoli z právě uvedených kovů nebo směs kovů, jež je bázičtější než odpovídající kovová sůl kyselého materiálu (A)(V) použitého při přípravě bázičských produktů. Tyto sloučeniny zahrnují alkoxidy, dusitany, karboxyláty, fosfit, siřičitany i hydrogensířičitany, uhličitany i hydrogenuhlíčitany, boritany, hydroxidy, oxidy, alkoxidy, amidy atd. Používají se obvykle dusitany

karboxyláty, fosforitany, alkoxidy, uhličitany, boritany, hydroxidy a oxidy., přičemž zvláště vhodné jsou hydroxidy, oxidy, alkoxydy a uhličitany.

Jako příklady použitelných sloučenin kovových bází lze jmenovat octan železnatý, benzoan železitý, uhličitan železnatý, mravenčan železitý, mléčnan železitý, oxid železnatý i železitý, hypofosfit železitý, siřník železnatý, hydrosulfit železitý, měďnatou sůl kyseliny propionové, octové, metaborité, benzoové, mravenčí, laurové, dusité, palmitové, salicylové, oxid měďný, uhličitan a naftenát měďnatý, zinečnatou sůl kyseliny benzoové, borité a mléčné, oxid zinečnatý, zinečnatou sůl kyseliny stearové, siřičité, octan sodný, benzoan sodný, hydrogenuhličitan, hydrogensířičitan, uhličitan a hydroxid sodný, sodnou sůl kyseliny citronové a hypofosforité, metabisulfit, naftenát, dusitan, siřičitan sodný, octan, benzoan, hydrogenuhličitan, hydrogensířičitan a uhličitan draselný, draselnou sůl kyseliny citronové, hydroxid, hypofosforitan, metabisulfit, naftenát, dusitan, pentaboritan, siřičitan sodný, oxid titaničitý a titanatý, titaničitou sůl kyseliny oxalové, oxid zirkoničitý, zirkoničitou sůl kyseliny octové a uhličité, hydroxid zirkoničitý, zirkoničitou sůl kyseliny mléčné, naftenové, oxid molybdenový a molybdeničitý, kyselinu molybdenovou, octan, hydrogensířičitan, uhličitan, hydroxid, laurát, naftenát, dusitan, oxalát, fosforitan, stearát, siřičitan vápenatý, octan, hydrogensířičitan, uhličitan, hydroxid, laurát, naftenát, dusitan, oxalát, fosforitan, stearan, siřičitan hořečnatý, octan, hydrogensířičitan, uhličitan, hydroxid, laurát, naftenát, dusitan, oxalát, fosforitan, stearát, siřičitan stronťnatý, hydrogensířičitan, uhličitan, hydroxid, laurát, naftenát, dusitan, oxalát, fosforitan, stearát, siřičitan barnatý, boritan a hydroxid hlinitý atd. Mohou se použít i hydráty výše uvedených sloučenin.

Promotory (A)(IV)

Promotory, to jsou materiály, které umožňují zavedení nadbytku kovu do bázeického produktu, mohou být rovněž rozličné povahy

jsou na tomto úseku dobře známe, jak je to patrné z citovaných patentových spisů. Tyto materiály musí být méně kyselé ve srovnání s kyselým materiálem (A)(V) použitým při přípravně bázeckých produktů. Zvláště závažný rozbor vhodných promotorů lze nalézt v amerických patentových spisech 2 695 910 a 2 616 904, na které se zde odkazuje. Týká se to zvláště alkoholických a fenolických promotorů, které lze pokládat za zvláště výhodné. Prvé z nich obsahují alkanoly s jedním až asi dvanácti atomy uhlíku, fenolické promotory zahrnují rozmanité hydroxylované deriváty látek z řady benzenu a naftalenu. Zvláště vhodnou skupinu fenolů tvoří alkylované fenoly typu, jak je uveden v americkém patentovém spise 2 777 874, tedy heptylphenol, oktylphenol, nonylphenol, dodecylphenol, tetramer propylenfenolu atd. Směsi různých promotorů lze použít.

Použitelnými promotory jsou dále voda, hydroxid amonný, nitromethan, organické kyseliny až asi do 8 atomů uhlíku, činidla, komplexující kovy, jako jsou salicylaldehydy (např. alkylsalicylaldehydy s 1 až 20ti atomy uhlíku v alkylové části) a hydroxidy alkalických kovů, jako je hydroxid sodný, lithný či draselný, jakož i jednomocné i vícemocné alkoholy až asi do 30ti atomů uhlíku, s výhodou až asi do 20ti atomů uhlíku, nejvýhodněji až asi do 10ti atomů uhlíku. Jako příklady lze ze skupiny alkoholů uvést methanol, ethanol, propanol, 2-propanol, amylalkohol, cyklohexanol, oktanol, dodekanol, dekanol, behenylalkohol, ethylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, monomethylether ethylenglykolu, trimethylenglykol, hexamethylenglykol, glycerol, pentaerythritol, benzylalkohol, fenylethylalkohol, sorbitol, nitropropanol, chlorethanol, aminoethanol, alkohol kyseliny skořicové, allylalkohol a podí. Zvláště se hodí jednomocné alkoholy až asi do 10ti atomů uhlíku i směsi methanolu s vyššími jednomocnými alkoholy.

Kyselé materiály (A)(V)

Vhodné kyselé materiály jsou rovněž rozebrány ve výše citova-

ny ve výše zmíněných patentových spisech, např. v americkém 2 616 904. Do skupiny použitelných kyselých materiálů patří kyselina karbamová, octová, mravenčí, boritá, dále trinitro-methan, oxid siřičitý a uhličitý, zdroje řečených kyselin i jejich směsi. Výhodnými jsou oxid uhličitý a siřičitý i jejich směsi. Vhodným zdrojem oxidu uhličitého může být močovina, karbamáty a uhličitán amonný, vhodným zdrojem oxidu siřičitého může být kyselina siřičitá, thiosírová a dithionová. Za výhodnou látku dlužno pokládat oxid uhličitý.

Příprava bázičských produktů (A)

Podle jednoho provedení se bázičský produkt (A) připravuje reakcí organického materiálu (A)(I), který se má převádět do bázičské formy v reakčním prostředí (A)(II) s kovovou bází (A)(III) a promotorem (A)(IV) za přítomnosti kyselého materiálu (A)(V). Proběhne chemická reakce a teplota, za které se dostane kyselý materiál (A)(V) do styku se zbytkem reakční hmoty, závisí z velké míry na promotoru (A)(IV), který se použije. Za použití fenolického promotoru kolísá teplota obvykle v rozmezí od asi 60 do asi 300°C, často v rozmezí od asi 100 do 200°C. Použije-li se jako promotor látka ze skupiny alkoholů nebo merkaptanů, pak teplota obvykle nepřevyšuje teplotu varu reakční směsi pod zpětným chladičem a s výhodou činí nejvýše 100°C. Přesná povaha bázičského produktu s nadbytkem báze (A) známa není. Avšak pro potřeby tohoto vynálezu lze tento produkt přináležitě popsat jako jednofázovou homogenní směs reakčního prostředí a

- (1) buď kovového komplexu, vzniklého z kovové báze, kyselého materiálu a organického materiálu, který se má převést do bázičské formy, a/nebo
- (2) amorfni kovovou sůl, jež vznikla reakcí kyselého materiálu s kovovou bází a organického materiálu, který se má převést do bázičské formy. Takže použije-li se jako reakční prostředí minerální olej, petrosulfonová kyselina jako organický materiál, který se má převést do bázičské formy, hydroxid vápenatý jako kovová báze

a oxid uhličitý jako kyselý materiál, pak se dá pro potřeby tohoto vynálezu popsat vzniklý bázeický produkt (A) jako olejový roztok : buď kovu s obsahem komplexu kyselého materiálu, kovové báze a a petrosulfonové kyseliny, nebo jako olejový roztok amorfního uhličitanu vápenatého a vápenaté soli kyseliny petrosulfonové. Protože bázeické produkty (A) jsou velmi dobře známé a protože se používají pouze jako meziprodukty při přípravě sířených bázeických produktů, jak se zde používají, nemá přesná povaha takových materiálů v tomto případě rozhodující význam.

Bázeické produkty, obsahující bor (A')

Podle jednoho z provedení je bázeickým produktem nejméně jeden bázeický produkt, obsahující bor (A'). Taková látka se dá připravit z nejméně jednoho bázeického produktu (A) a nejméně jedné sloučeniny boru. Tou může být oxid boritý, jeho hydrát, fluorid boritý, bromid boritý, chlorid boritý, kyselina s obsahem boru, jako je kyselina boronová, tj. alkyl-B(OH)₂ nebo aryl-B(OH)₂, kyselina boritá H₃BO₃, tetraboritá H₂B₄O₇, metaboritá HBO₂ a odpovídající anhydridy či různé estery uvedených kyselin. Použití komplexů trihalogenidů boru s ethery, organickými kyselinami, anorganickými kyselinami nebo uhlovodíky je běžným a vhodným prostředkem zavedení reakčního činidla s obsahem boru do reakční směsi. Takové komplexy jsou známé a lze uvést například bortri-fluorid-triethylester, bortrifluoridfosforečnou kyselinu, bortri-chlorid-chloroctovou kyselinu, bortribromid-dioxan a bortrifluorid-methylethylether.

Jako specifické příklady boronových kyselin lze uvést kyselinu methylboronovou, fenylboronovou, cyklohexylboronovou, p-heptylfenylboronovou a dodecylboronovou.

Estery kyseliny borité zahrnují mono-, di- a triestery s alkoholy a fenoly, jako jsou například methanol, ethanol, 2-propanol, cyklohexanol, cyklopentanol, 1-oktanol, 2-oktanol, dodekanol, behenylalkohol, oleylalkohol, stearylalkohol, benzylalkohol, 2-butylcyklohexanol, ethylenglykol, propylenglykol, tri-

methylen glykol, 1,3-butandiol, 2,4-hexandiol, 1,2-cyklohexandiol, 1,3-oktandiol, glycerol, pentaerythritol, diethylen glykol, ? C a r b i t o l ?, celosolve, triethylen glykol, tripropylen glykol, fenol, naftoly, p-butylyfenol, p-butylyfenol, o,p-di-heptylyfenol, n-cyklohexylyfenol, 2,2-bis-(p-hydroxyfenyl)-pro-pan, polyisobuten (mol.hmotnost 1500) jako substituent na fenolu, ethylenchlorhydrin, p-chlorfenol, m-chlorfenol, 6-bromoktanol a 7-ketodekanol. Pro přípravu esterů kyseliny borité se zřetelem na účely tohoto vynálezu jsou vhodné nižší alkoholy, 1,2- a 1,3-glykoly, pokud mají nejvýše 8 atomů uhlíku.

Methody přípravy esterů kyseliny borité známé jsou, viz třeba Chem.Revs. 56, str.959-1064. Jedním z postupů je reakce chloridu boritého s 3 moly alkoholu nebo fenolu za vzniku triorganického esteru kyseliny borité. Jiným postupem je reakce oxidu boritého s alkoholem nebo fenolem, jiným postupem je přímá esterifikace tetraborité kyseliny za použití 3 molů alkoholu nebo fenolu. A ještě dalším postupem je přímá esterifikace borité kyseliny glykolem za vzniku například cyklického ~~alkylen~~ alkylenborátu.

Bázický produkt (A) se může uvádět do styku se sloučeninou, obsahující bor, jakýmkoli běžným postupem mísení. Poměr ekvivalentů borité sloučeniny k ekvivalentům bázeického produktu (A) může být v rozmezí od asi 40 : 1 či výše, ale typicky se pohybuje v rozmezí od asi 0,05 : 1 do asi 30 : 1, a často je v rozmezí od asi 0,2 : 1 do asi 20 : 1. Ekvivalentní poměr je asi 0,5 : 1 až asi 5 : 1, s výhodou asi 0,5 : 1 do asi 2 : 1, a často asi 1:1. Pro potřeby tohoto vynálezu se zakládá ekvivalent sloučeniny boru na počtu molů boru v řečené sloučenině. Takže kyselina boritá má ekvivalentní hmotnost rovnou molární hmotnosti, zatím co tetraboritá kyselina na ekvivalentní hmotnost rovnou jedné čtvrtině molární hmotnosti. Ekvivalentní hmotnost bázeického produktu (A) se zakládá na počtu ekvivalentů kovu v řečeném bázeickém produktu, které mohou reagovat s borem. Ekvivalent kovu je závislý na jeho mocenství. Takže 1 mol jedno-

mocného kovu, jako je sodík, odpovídá jednomu ekvivalentu kovu, zatím co dva moly dvojmocného kovu, jako je vápník, jsou nutné k zajištění 1 ekvivalentu takového kovu. To lze zjistit za použití standartních postupů, např. jako je titrace za použití bromfenolové modři jako indikátoru k změření celkového stavu báze. Takže bázeický produkt (A), obsahující 1 ekvivalent kovu, který je k dispozici pro reakci s borem, má ekvivalentní hmotnost rovnou své skutečné hmotnosti. Bázeický produkt (A) se dvěma ekvivalenty kovu, který je k dispozici pro reakci s borem, má ekvivalentní hmotnost rovnou polovině své skutečné hmotnosti.

Teplota může přitom kolísat od asi teploty místnosti až do teploty rozkladu reagujících složek nebo očekávaného produktu, který má nejnižší takovou teplotu, a s výhodou jde o rozmezí od asi 20 do asi 200°C, výhodněji od asi 20 do asi 150°C, ještě výhodněji od asi 50 do asi 150°C a nejvýhodněji od asi 80 do asi 120°C.

Kontaktní dobou se míní čas, jehož je třeba ke vzniku očekávané koncentrace kovového borátu, např. boritanu sodného v bázeickém produktu (A'), obsahujícím bor. Tato koncentrace se dá zjistit standartními postupy, například měřením koncentrace rozpuštěných pevných látek, je-li sloučeninou boru látka pevná, změřením reakční vody, jež vznikla při tomto postupu, změřením vymizení kyselého materiálu (A)(V), například oxidu uhličitého z bázeického produktu (A). Obecně řečeno, činí kontaktní doba od asi 0,5 do asi 50 hodin a často od asi 1 do asi 25 hodin, s výhodou od asi 1 do asi 15 hodin a nejvýhodněji od asi 4 do asi 12 hodin.

Dále následující příklady A-1 až A-45 popisují blíže přípravu bázeických produktů (A) nebo (A'). Pokud není jinak řečeno v příkladech, jakož i v popisné části a v připojených nárocích, všechny údaje v částech a procentech jsou míněny hmotnostně a všechny teplotní údaje jsou ve stupních Celsia.

Příklad A-1

Připraví se směs 853 g methyllalkoholu, 410 g směsi olejů, 54 g hydroxidu sodného a neutralizační množství hydroxidu sodného, jež je nutné se zřetelem k následně přidávané sulfonové kyselině v závislosti na jejím číslu kyselosti. Teplota reakční směsi se upraví na 49°C, přidává se směs (1070 g) dialkylbenzensulfonové kyseliny s rovnými řetězci (mol.hmotnost 430) a směsi olejů (42% aktivního obsahu, hmotnostně), přičemž se teplota udržuje v rozmezí 49-57°C. Dále se přidá 145 g polyisobutenyl-substituovaného anhydridu kyseliny jantarové (střední mol.hmotnost 950), 838 g hydroxidu sodného, výška teploty se upraví na 71°C a do reakční směsi se zavede 460 g oxidu uhličitého. Po prudkém vyhřátí na 149°C se filtrací získá čirý reakční produkt, jímž je zásaditý sulfonan sodný s číslem zásaditosti (bromfenolová modř) 440, obsah kovu hmotnostně 19,45%, poměr kovu 20, obsah síranového popele 58% hmotnostně, obsah síry 1,35% hmotnostně.

Příklad A-2

Promíchá se 160 g směsi olejů, 111 g polyisobutenyl-substituovaného anhydridu kyseliny jantarové (střední mol.hmotnost 950), 52 g n-butylalkoholu, 11 g vody, 1,98 g "Peladow" (produkt Dow Chemicals, obsahuje 94-97% chloridu vápenatého, bezv.) a 90 g hydratovaného vápna. To se potom přidává znovu k neutralizování následně přidávané sulfonové kyseliny, přičemž množství vápna je závislé na číslu kyselosti přidávané kyseliny. Dále se přidá 1078 g olejového roztoku dialkylbenzensulfonových kyselin s rovným řetězcem (mol.hmotnost 430, obsah aktivní látky 42%); teplota přitom dosahuje nejvýše 79°C, sníží se na 60°C, přidá se 64,5 g reakčního produktu z heptylalkoholu, vápna a formaldehydu, jakož i 217 g methyllalkoholu. Dále se do reakční směsi vpustí oxid uhličitý až se dosáhne čísla zásaditosti (bromfenolová modř) 20-30. Do reakční směsi se přidá 112 g hydratovaného vápna, a znovu se zavede oxid uhličitý až do čísla zásaditosti 45-60 (bromfenolová modř), přičemž se teplota udržuje v rozmezí 46-52°C.

Posléze uvedený stupeň přidávání hydratovaného vápna s následným zaváděním oxidu uhličitého se opakuje třikrát s tou výjimkou, že se reakční směs upraví zavedením oxidu uhličitého na číslo zásaditosti (fenolftalein) 45-55. Reakční směs se prudce vysuší za teploty 93-104°C, vysuší se za teploty 149-160°C, filtruje a přidáním oleje se upraví na hodnotu vápníku 12,0%. Produktem je zásaditý sulfonát vápníku s celkovým číslem zásaditosti (bromfenolová modř) 300, obsah kovu 12,0% (hmotnostně), poměr kovu 12, obsah síranového popele hmotnostně 40,7%, obsah síry (hmotnostně) 1,5%.

Příklad A-3

Připraví se směs 1000 g monoalkylbenzensulfonové kyseliny s primárně větveným alkylovým řetězcem (mol.hmotnost 500), 771 g o-xyleny a 75,2 g polyisobutenylderivátu anhydridu kyseliny jantarové (průměrná mol.hmotnost 950) a teplota se upraví na 46°C. Přidá se 87,3 g oxidu hořečnatého; dále 35,8 g kyseliny citronové, posléze 31,4 g methylalkoholu a 59 g vody. Do reakční směsi se zavede za teploty 49-54°C 77,3 g oxidu uhličitého, přidá se 87,3 g oxidu hořečnatého, 31,4 g methylalkoholu a 59 g vody, načež se do reakční směsi připustí 77,3 g oxidu uhličitého za teploty 49-54°C. Ještě jednou se opakuje postup s přidáváním oxidu hořečnatého, methylalkoholu a vody, a zavádění oxidu uhličitého se opakuje ještě jednou. o-Xylen, methylalkohol a voda se odstraní z reakční směsi za použití destilace za atmosferického tlaku i ve vakuu. Reakční směs se potom ochladí, filtruje se až do vyčerpání. Produktem je bázeický sulfonát hořčíku s číslem zásaditosti (bromfenolová modř) 400, obsah kovu asi 9,3% hmotnostně, poměr kovu 14,7, obsah síranového popele 46,0% a obsah síry 1,6% hmotnostně.

Příklad A-4

Směs 790 g alkylované benzensulfonové kyseliny, 71 g polybutenyl-substituovaného anhydridu kyseliny jantarové

(ekv.hmotnost asi 560) a 176 g minerálního oleje se smíchá v reaktoru za teploty místnosti, do směsi se dále vnese 320 g hydroxidu sodného a dále ještě 640 g methylalkoholu. V důsledku samovolné exothermické reakce se během 10ti minut zvýší teplota reakční směsi na 89°C (zpětný chladič!!) a během této doby se do směsi zavádí oxid uhličitý rychlostí 112.000 cm³ za hodinu. V zavádění oxidu uhličitého se ještě potom pokračuje asi 30 minut za pomalého poklesu teploty na 74°C. Methylalkohol a další těkavé podíly se vypudí z reakční směsi zaváděním dusíku (56.000 cm³ za hodinu), zatím co se během asi 90 minut zvýší teplota reakční směsi až na 150°C. Po skončeném probublávání dusíkem se reakční směs udržuje na teplotě 155-165°C asi po 30 minut a další filtrací se získá olejový roztok potřebného bázeického sulfonanu sodného s kovovým poměrem asi 7,75.

Příklad A-5

Připraví se směs 780 g alkylované benzensulfonové kyseliny, 119 g polybutenyllderivátu anhydridu kyseliny jantarové (ekv.hmotnost asi 560) a 442 g minerálního oleje, přimíchá se 800 g hydroxidu sodného a 704 g methylalkoholu. Do reakční směsi se zavádí - v jemných proudech oxid uhličitý poměrem 200.000 cm³ za hodinu po dobu 11 minut, teplota se přitom zvýší pomalu na 97°C; přívod oxidu uhličitého se sníží na 170.000 cm³ za hodinu a během asi 40 minut klesne teplota reakční směsi na 88°C. Dále se asi na 35 minut sníží přívod oxidu uhličitého na 150.000 cm³ za hodinu za poklesu teploty na 73°C, těkavé podíly se vypudí probubláváním dusíkem s přívodem 60.000 cm³ dusíku po dobu 105 minut, tím se teplota pomalu zvýší na 160°C, zavádění dusíku se přeruší a reakční směs se udržuje na teplotě 160°C po dobu dalších 45 minut. Filtrací se získá olejový roztok předpokládané bázeické sodné soli sulfonátu s kovovým poměrem asi 19,75.

Příklad A-6

Připraví se směs 3120 alkylované benzensulfonové kyseliny, 284 g polybutenylderivátu anhydridu kyseliny jantarové (ekv. hmotnost asi 560) a 704 g minerálního oleje, přidá se 1280 g hydroxidu sodného a 2560 g methyllalkoholu, a do reakční směsi se zavádí oxid uhličitý v poměru asi 283.000 cm³ za hodinu po celkovou dobu 65 minut. Teplota reakční směsi se samovolně zvýší na 90°C a potom pomalu klesá na 70°C. Těkavé podíly se vypudí probubláváním dusíkem v poměru 56.000 cm³ za hodinu po dobu 2 hodin, kdy se teplota reakční směsi postupně zvýší na 160°C. Po skončeném zavádění dusíku se reakční směs udržuje na teplotě 160°C 30 minut a následující filtrací se získá čirý olejový roztok očekávaného natriumsulfonátu s kovovým poměrem 7,75.

Příklad A-7

Připraví se směs 3200 g alkylované benzensulfonové kyseliny, 284 g polybutenylderivátu anhydridu kyseliny jantarové (ekv. hmotnost asi 560) a 623 g minerálního oleje, přidá se 1280 g hydroxidu sodného a 2560 g methyllalkoholu. Do reakční směsi se zavádí oxid uhličitý rychlostí 283.000 cm³ za hodinu po celkovou dobu asi 77 minut; během této doby se teplota reakční směsi zvýší na 92°C a potom postupně klesá na 73°C. Těkavé podíly se vypudí probubláváním dusíkem v poměru 56.000 cm³ za hodinu, to po dobu 2 hodin, teplota reakční směsi se pomalu zvýší na 160°C a poslední stopy těkavých podílů se vypudí z reakční směsi evakuováním (30 mm/Hg) za teploty 170°C. Po skončeném vydestilovávání těkavých podílů se reakční směs udržuje na teplotě 170°C a následující filtrací se získá čirý olejový roztok předpokládané sodné soli sulfonové kyseliny s kovovým poměrem asi 7,72.

Příklad A-8

Připraví se směs 780 g alkylované benzensulfonové kyseliny, 86 g polybutenylderivátu anhydridu kyseliny jantarové (ekv. hmotnost asi 560) a 254 g minerálního oleje, přidá se 480 g hydroxidu

sodného a 640 g methyllalkoholu, načež se do reakční směsi zavádí oxid uhličitý v poměru 180.000 cm³ za hodinu po dobu asi 45 minut. Během té doby se teplota reakční směsi zvýší na 95°C, načež se postupně sníží na 74°C. Těkavé podíly se vypudí probubláváním dusíkem v poměru 56.000 cm³ za hodinu po dobu asi 1 hodiny, čímž se teplota reakční směsi zvýší na 160°C; po skončeném zavádění dusíku se reakční směs udržuje na teplotě 160°C asi ještě 30 minut, a filtrací se získá olejový roztok bázeické sodné soli sulfonové kyseliny s kovovým poměrem 11,8.

Příklad A-9

Připraví se směs 3120 g alkylované benzensulfonové kyseliny, 344 g polybutenylderivátu anhydridu kyseliny jantarové (ekv.hmotnost asi 560) a 1016 g minerálního oleje a přimísí se 1920 g hydroxidu sodného a 2560 g methyllalkoholu. Do směsi se zavádí po dobu asi dvou hodin oxid uhličitý v množství 283.000 cm³ za hodinu. Během zavádění oxidu uhličitého se teplota nejprve samovolně zvýší na 96°, postupně klesne na 74°C, potom se těkavé podíly vypudí z reakční směsi dusíkem v množství 56.000 cm³ za hodinu, což trvá dvě hodiny, a teplota se vnějším ohřevem zvýší z 74°C na 160°C. Těkavých podílů zbavená reakční směs se zahřívá další hodinu na 160°C, filtruje se, z filtrátu se odstraní malé množství vody evakuováním za teploty 160°C (30 mm Hg) a další filtrací se získá roztok bázeického natrium-sulfonátu o kovovém poměru asi 11,8.

Příklad A-10

Ke směsi 2800 g alkylované benzensulfonové kyseliny, 302 g polybutenylderivátu anhydridu kyseliny jantarové (ekv.hmotnost asi 560) a 818 g minerálního oleje se přidá 1680 g hydroxidu sodného a 2240 g methyllalkoholu a do směsi se zavádí po dobu asi 90 minut oxid uhličitý rychlostí 283.000 cm³ za hodinu. Během tohoto stupně teplota se zvýší na 96°C a potom pomalu klesne na 76°C. Těkavé podíly se vypudí z reakční směsi zaváděním dusíku v množství 56.000 cm³ za hodinu a teplota se vnějším vyhříváním pomalu zvýší z 76°C na 165°C. Dále se z reakční

směsi vydestiluje voda evakuováním na 35 mm/Hg při 165°C. Po filtrování se získá bázeický natriumsulfonát, kovový poměr asi 10,8.

Příklad A-11

Ke směsi 780 g alkylované benzensulfonové kyseliny, 103 g polybutenylderivátu anhydridu kyseliny jantarové (ekv. hmotnost asi 560) a 350 g minerálního oleje se přidá 640 g hydroxidu sodného a 640 g methylalkoholu, načež se do reakční směsi vhání po dobu asi jedné hodiny oxid uhličitý v množství 180.000 cm³ za hodinu. Během tohoto zavádění se teplota zvýší samovolně na 95°C a postupně klesne na 75°C, těkavé podíly se potom vypudí z reakční směsi proudem dusíku, který se zavádí 95 minut v množství 56.000 cm³ za hodinu. Během tohoto vypuzování těkavých podílů klesne teplota reakční směsi zprvu během asi 30 minut na 70°, potom se během 15 minut zvýší na 78°C a reakční směs se dále zahřívá 80 minut na 155°C. Po dalším zahřívání 30 minut na teplotu v rozmezí 155-160°C se reakční směs filtruje, a jako filtrát se získá olejový roztok bázeického natriumsulfonátu o kovovém poměru asi 15,2.

Příklad A-12

Ke směsi 2400 g alkylované benzensulfonové kyseliny, 308 g polybutenylderivátu anhydridu kyseliny jantarové (ekv. hmotnost asi 560) a 991 g minerálního oleje se přidá 1920 g hydroxidu sodného a 1920 g methylalkoholu, načež se do reakční směsi zavádí 110 minut oxid uhličitý v množství 283.000 cm³ za hodinu. Teplota se během této reakční fáze zvýší samovolně na 98°C, aby postupně klesla na 76°C, methylalkohol a voda se potom vypudí z reakční směsi zaváděním dusíku v množství 56.000 cm³/hod, přičemž teplota reakční směsi vystoupí pomalu na 165°C. Poslední stupy těkavých podílů se vypudí evakuováním na 30 mm/Hg za teploty 160°C. Filtrací se dále získá olejový roztok bázeického natrium-

sulfonátu s kovovým poměrem 15,1.

Příklad A-13

Ke směsi 780 g alkylovené benzensulfonové kyseliny, 119 g polybutenylderivátu anhydridu kyseliny jantarové (ekv.hmotnost asi 560) a 442 g minerálního oleje se přimísí 800 g hydroxidu sodného a 640 g methylalkoholu, a do směsi se zavádí po dobu asi 55 minut oxid uhličitý v množství 240.000 cm³/hod. Během tohoto úkonu se teplota samovolně zvýší na 95°C aby pomalu klesla na 67°C. Methylalkohol a voda se vypudí z reakční směsi plynným dusíkem, který se zavádí asi 40 minut v množství 56.000 cm³/hod, a přitom se teplota pomalu zvyšuje až na 160°C. Dále pak se po skončení zavádění dusíku vyhřívá reakční směs asi 30 minut na 160 až 165°C, a filtrací se získá roztok bázičského natriumsulfonátu o kovovém poměru asi 16,8.

Příklad A-14

Směs 836 g sodné soli ropného sulfonátu v oleju (obsah oleje 48%) a 63 g polybutenylderivátu anhydridu kyseliny jantarové (ekv.hmotnost asi 560) se v reaktoru vyhřeje na 60°C, přimísí se 280 g hydroxidu sodného a 320 g methylalkoholu, potom se zavádí po dobu asi 45 minut oxid uhličitý v množství 110.000 cm³/hod. Během zavádění vystoupí teplota reakční směsi na 85°C, pomalu pak klesá na 74°C. Těkavé podíly se vypudí zaváděním dusíku v množství 56.000 cm³/hod, přičemž se teplota reakční směsi pomalu zvyšuje na 160°C. I po skončení přívodu dusíku se reakční směs dále zahřívá na 160°C 30 minut, a filtrací se získá roztok odpovídající sodné soli s kovovým poměrem 8,0.

Příklad A-15

Směs 1256 g sodné soli ropného sulfonátu v olejovém roztoku (obsahujícím hmotnostně 48% oleje) a 95 g polybutenylderivátu anhydridu kyseliny jantarové (ekv.hmotnost asi 560) se v

reaktoru vyhřeje na 60°C , přidá se 420 g hydroxidu sodného a 960 g methyllalkoholu, a do reakční směsi se zavádí po dobu hodiny oxid uhličitý v množství $110.000\text{ cm}^3/\text{hod}$. Během té doby vystoupí teplota reakční směsi na 90°C s následným poklesem na 70°C , těkavé podíly se vypudí za použití dusíku, přičemž se teplota pomalu zvyšuje na 160°C . Potom se ponechá reakční směs v klidu ještě asi 30 minut za teploty 160°C a filtrací se získá olejový roztok sodné soli sulfonové kyseliny s kovovým poměrem asi 8,0.

Příklad A-16

Do směsi 3245 g roztoku barnaté soli ropného sulfonátu v minerálním oleji (síranový popel 7,6%), 32,5 g oktylfenolu a 197 g vody se přidává během 30 minut za teploty $57-84^{\circ}\text{C}$ 73 g oxidu barnatého, reakční směs se dále vyhřeje na 100°C , na této teplotě se udržuje hodinu, čímž se odstraní v podstatě veškerá voda. Během 3 hodin a za teploty $133-170^{\circ}\text{C}$ se zavede do reakční směsi 75 dílů oxidu uhličitého. Dále se směs 1000g takto oxidem uhličitým upravené směsi, 121,8 g oktylfenolu, a 234 g hydroxidu barnatého vyhřeje na 100° , a dále během hodiny na 150°C , hodinu se za uvedené teploty do ní vpouští oxid uhličitý rychlostí $85.000\text{ cm}^3/\text{hod}$, produkt se dále filtruje a ve filtrátu se zjistí obsah síranového popele 39,8% s poměrem kovu 9.3.

Příklad A-17

Směs 1284 g 40%ní barnaté soli ropného sulfonátu a 500 ml methyllalkoholu se míchá za teploty $55-60^{\circ}\text{C}$, po dávkách se přidává během hodiny 301 g oxidu barnatého, směs se potom dále míchá za teploty $45-55^{\circ}\text{C}$ další 2 hodiny a za teploty $55-65^{\circ}\text{C}$ se zavádí během dalších 2 hodin oxid uhličitý. Vyhříváním na 150°C se vydestiluje methyllalkohol, zbytek se filtruje přes silikagelový filtr s tím, že analýza čirého, hnědě zbarveného filtrátu vypadá takto: síranový popel: 33,2%, kovový poměr 4,7.

Příklad A-18

Míchaná směs 57 g nonylalkoholu, 301 g oxidu barnatého se zahřeje během hodiny na 150-175°C, hodinu se udržuje na této teplotě a po ochlazení na 80°C se přidá 400 g methylalkoholu. Za teploty 70-75°C se vzniklá směs míchá 30 minut, vnese se do ní 1285 g 40%ní barnaté soli ropného sulfonátu, takto připravená směs se míchá za varu pod zpětným chladičem hodinu, potom se zavádí 2 hodiny za teploty 60-70°C oxid uhličitý a reakční směs se zahřívá na 160°C ve vakuu 18 mm/Hg. Po filtraci tvoří filtrát čirý, hnědý olejovitý materiál s analýzou: síranový popel: 32,5%, kovový poměr 4,7.

Příklad A-19

Do směsi 1145 g roztoku barnaté soli tmavého ropného sulfonátu, rozpustného v olejích (obsah hmotnostně 40%) a 100 g methylalkoholu se za teploty 55°C přidává 220 g oxidu barnatého za zavádění oxidu uhličitého v množství 56.000-80.000 cm³/hod. Dále se k takto získané reakční směsi přidá ještě 78 g methylalkoholu, 460 g oxidu barnatého a stále se zavádí oxid uhličitý. Posléze se takto upravená směs zahřívá hodinu na 150°C, filtruje se s tím, že filtrát je charakterizován obsahem síranového popela 53,3% (hmotnostně) a kovovým poměrem 8,9.

Příklad A-20

Běžná vápenatá sůl tmavého ropného sulfonátu se připraví podvojným rozkladem z 750 g olejového roztoku sodné soli tmavého ropného sulfonátu v olejovém roztoku (obsah hmotnostně 60%) a roztoku 67 g chloridu vápenatého v 63 g vody. Reakční směs se zahřívá 4 hodiny na 90-100°C, čímž se docílí konverze sodné soli na vápenatou, dále se přidá 54 g vápna a reakční směs se zahřívá na 150°C po dobu 5 hodin, ochladí se na 40°C, přidá se 98 g methylalkoholu a v průběhu 20 hodin se za teploty 42-43°C zavádí 152 g oxidu uhličitého. Vyhříváním veškeré hmoty na 150°C se oddestiluje voda i alkohol, zbytek se zředí v reakční nádobě přidáním 100 dílů minerálního oleje o nízké viskozitě.

Filtrovaný roztok v olejitémto připraveného bázeického vápenatého sulfonátu lze charakterizovat touto analýzou: obsah síraného popele 16,4%, kovový poměr 5,2. Přidáním oxidu nebo hydroxidu barnatého nebo vápenatého do tohoto produktu s následujícím zaváděním oxidu uhličitého lze zvýšit uvedený poměr na 3,5 nebo i výše, jak je to třeba.

Příklad A-21

V odpovídající reakční nádobě se energicky míchá směs 880 g olejového roztoku vápenaté soli usazenin tridecylbenzensulfonové kyseliny (je to směs mono-, di- a tridecylbenzenů) s hmotnostním obsahem 57,5%, 140 g methylalkoholu a 59 g hydroxidu vápenatého, po vyhřátí na 40-45°C se zavádí 30 minut oxid uhličitý v množství 56.000 cm³/hod, vyhřátím na 150°C se vydestiluje alkohol a jakýkoli podíl přítomné vody a reakční směs se čistí filtrací. Produktem je 61%ní (hmotnostně) olejový roztok bázeického vápenatého sulfonátu s touto analýzou: obsah popele: 16,8%, kovový poměr 2,42. Dalším zaváděním oxidu uhličitého za přítomnosti oxidů, hydroxidu nebo alkoxidu alkalického kovu nebo kovu žiravých zemin se dá kovový poměr zvýšit na 3,5 i výše.

Příklad A-22

Směs 2090 g olejového roztoku vápenaté soli tmavého ropného sulfonátu s obsahem 1% vody (hmotnostní obsah 45%), 74 g hydroxidu vápenatého a 251 g ethylenglykolu se zahřívá hodinu na 100°C. Potom se zavádí do reakční směsi 5,5 hodin za teploty 40-45°C oxid uhličitý, ethylenglykol a jakákoli stopa přítomné vody se vydestiluje zahříváním reakční směsi na 185°C, to ve vakuu 10,2 mm Hg. Zbytek se filtruje a získá se tím bázeický vápenatý sulfonát s analýzou: síranový popel: 12,9%, kovový poměr 2,0. Ten lze zvýšit na 3,5 i ještě dále, jak je to třeba, dalším zaváděním oxidu uhličitého za přítomnosti oxidu nebo hydroxidu vápenatého.

Příklad A-23

Za teploty 40°C se energicky promíchává směs 1595 g bázeického materiálu z příkladu A-20, 167 g kalciumfenátu, jehož příprava je popsána hned dole, 616 g minerálního oleje, 157 g 91% hydroxidu vápenatého, 288 g methylalkoholu, 88 g isobutylalkoholu a 56 g směsi isomerních primárních amylalkoholů (obsah asi 65% n-amyl-, 3% isoamyl- a 32% 2-methyl-1-butylalkoholů), potom se za teploty 40-50°C zavádí během dvou hodin 25 g oxidu uhličitého, dále se vnesou 3 dávky hydroxidu vápenatého, vždy 157 g, a po každém přidání následuje zavádění oxidu uhličitého, jak je to popsáno zde výše. Po skončení přidávání čtvrté dávky hydroxidu vápenatého a skončení zavádění oxidu uhličitého se ještě dále zavádí tento plyn hodinu při 43-47°C. Takto oxidem uhličitým nasycená reakční směs, v podstatě neutrální, se zbaví alkoholů a jakékoli přítomnosti vody zahřáním na 150°C za současného zavádění dusíku. Zbytek v reakční nádobě se filtruje, a jako filtrát se získá olejový roztok bázeického kalciumsulfonátu: obsah síranu v popeli 41,11%, kovový poměr 12,55.

Zmíněný kalciumfenát - použitý nahoře - se připraví přidáním 2250 g minerálního oleje do 960 g heptylphenolu a 50 g vody v reakční nádobě za míchání při 25°C. Reakční směs se vyhřeje na 40°C, přidá se 7 g hydroxidu vápenatého a 231 g 91% běžného paraformaldehydu, což trvá hodinu, reakční směs se vyhřeje na 80°C a přidá se další podíl 200 g hydroxidu vápenatého (celkem tedy 207 g) během hodiny za teploty 80-90°C. Reakční směs se vyhřeje na 150°C a udržuje na této teplotě 12 hodin, zatím co se dusík zavádí do směsi, aby napomáhal odstranění vody. Reakční směs se filtruje, a jako filtrát se získá olejový roztok (33,6%, hmotnostně) kondenzačního produktu kalciumfenátu, heptylphenolu a formaldehydu, obsah síranového popele 7,56%.

Příklad A-24

Směs 574 g 40%ního (hmotnostně) olejového roztoku barnaté soli ropného sulfonátu, 98 g furylalkoholu a 762 g minerálního

minerálního oleje se zahřívá za míchání hodinu na 100°C , načež se přidává během 15ti minut 230 g oxidu barnatého. Během uvedené doby stoupne teplota exothermně na 120°C . Směs se potom zahřívá na $150\text{--}160^{\circ}\text{C}$ hodinu, a po uvedené době se zavádí 1,5 hodin oxid uhličitý. Materiál se zahustí zahřátím na teplotu 150°C a tlaku 10 mm Hg, načež se filtrací získá čirý, v oleji rozpustný filtrát s touto analýzou: obsah síranového popele: 21,4%, kovový poměr 6,1.

Příklad A-25

Ke směsi 1614 g polyisobutenylderivátu anhydridu kyseliny jantarové (připraveného reakcí chlorovaného polyisobutenu s průměrným obsahem chlóru hmotnostně asi 4,3% a v průměru s asi 67 atomy uhlíku, to . za teploty 200°C s anhydridem kyseliny maleinové), 4313 g minerálního oleje, 345 g heptyl-fenolu a 200 g vody se za teploty 80°C přidává 1038 g monohydrátu hydroxidu lithného během 45 minut za zahřívání na 105°C . Přidá se dále 75 g isooktanolu za zahřívání směsi na 150°C po dobu 1,5 hodin. Směs se udržuje na teplotě $150\text{--}170^{\circ}\text{C}$ a zavádí se do ní oxid uhličitý 3,5 hodin v poměru $110.000\text{ cm}^3/\text{hod}$, potom se reakční směs filtruje a filtrátem je očekávaný produkt s obsahem síranového popele (hmotnostně) 18,9% a kovovým poměrem 8,0.

Příklad A-26

Směs 244 g olejové kyseliny, 180 g primárního isooktanolu a 400 g minerálního oleje se zahřeje na 70°C a přidá se potom 172,6 g oxidu kademnatého. Reakční směs se zahřívá 3 hodiny na $150\text{--}160^{\circ}\text{C}$ za odnávání vody, během hodiny se potom vnese 324 g monohydrátu hydroxidu barnatého přičemž se stále odnává voda postranním jímadlem vody. Do reakční směsi se zavádí oxid uhličitý za teploty v rozmezí $150\text{--}160^{\circ}\text{C}$, až je reakční směs mírně kyselá na fenolftalein. Po skončeném zavádění oxidu uhličitého se vyhřeje reakční směs na 150°C

a za vakua 35 mm Hg se vydestilují všechny zbytky vody a alkoholu. Zbytek očekávaného bázeického produktu obsahuje z kovů jak baryum tak i kadmium.

Příklad A-27

Připraví se sulfoxid reakcí polyisobutylenu (průměrná mol.hmotnost 750) s 47,5% jeho hmotnosti thionylchloridu po dobu 4,5 hodin za teploty 220°C. Směs 787 g tohoto sulfoxidu, 124 g diisobutylfenolu, 550 g minerálního oleje a 200 g vody se zahřeje na 70°C, přidá se 360 g oxidu barnatého a tato směs se zahřívá hodinu k varu pod zpětným chladičem, načež se zavádí za teploty 150°C oxid uhličitý, až je směs v podstatě neutrální (na fenolftalein) a potom se filtrací získá čirá kapalina, rozpustná v oleji, s výsledky analýzy: síranový popel 22,8%, kovový poměr 5,8.

Příklad A-28

Ke směsi 268 g oleylalkoholu, 675 g minerálního oleje, 124 g diisobutylfenolu a 146 g vody se přidá za teploty 70°C 308 g oxidu barnatého, získaná směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem hodinu, načež se za teploty 150°C zavádí v bublinkách oxid uhličitý, až se dosáhne v podstatě neutrality reakční směsi (na fenolftalein). Získaná hmota po filtraci tvoří čirou, hnědou, v oleji rozpustnou látku s touto analýzou: síranový popel: 29,8%, kovový poměr: 6,0.

Příklad A-29

Směs 423 g spermového oleje, 124 g heptylphenolu, 500 g minerálního oleje a 150 g vody se vyhřeje na 70°C, přidá se 308 g oxidu barnatého a reakční směs se udržuje ve varu pod zpětným chladičem hodinu, vysuší se zahříváním asi na 150°C a potom se za stejné teploty zavádí oxid uhličitý, až

se projeví pH reakční hmoty slabě kyselou reakcí (fenolftalein). Filtrací se získá čirá, mírně hnědá, nikoli viskozní kapalina bázeického produktu s touto analýzou: síranový popel: 32%, kovový poměr 6,5.

Příklad A-30

Do směsi 174 g N-oktadecylpropylendiaminu, 124 g diisobutylfenolu, 766 g minerálního oleje, 146 g vody se přidá 306 g oxidu barnatého a vše se zahřívá hodinu k varu pod zpětným chladičem. Voda se odstraní z reakční směsi zvýšením teploty na 150°C, načež se za udržování této teploty zavádí oxid uhličitý. Jakmile je reakční hmota v podstatě neutrální (fenolftalein), přestane se zavádět oxid uhličitý a filtrací se získá čirá kapalina, rozpustná v oleji, jež má tuto analýzu: obsah síranového popela: 28,9%, kovový poměr 5,8.

Příklad A-31

Směs 6000 g (30%, hmotnostně) olejového roztoku barnaté soli ropného sulfonátu (síranový popel 7,6%), 348 g p-terc.-butylfenolu a 2911 g vody se vyhřeje na teplotu 60°C. Přidává se dále 1100 g oxidu barnatého za zvyšování teploty na 94-98°C, teplota se udržuje v tomto rozmezí asi hodinu a potom se pomalu zvýší během asi 7,5 hodin na 150°C a na této výši se udržuje další hodinu, aby se tak odstranily všechny zbytky vody. Získaný bázeický materiál tvoří hnědou kapalinu s touto analýzou: síranový popel: 26%, kovový poměr: 4,35. Do získaného produktu se zavádí oxid siřičitý, až do spotřeby 327 g této látky. Takto získaný produkt má neutralizační číslo 0. Materiál po zavádění oxidu siřičitého tvoří hnědou kapalinu. 1000 g takto získaného materiálu po zavádění oxidu siřičitého se smíchá s 286 g vody, vše se vyhřeje na teplotu asi 60°C. Potom se přidává pomalu 107,5 g oxidu barnatého a teplota se udržuje v rozmezí 94-98°C po dobu hodiny. Reakční hmota se

vyhřeje během hodiny na 150°C , udržuje se na této teplotě asi další hodinu a získaný nadbázický materiál se čistí filtrací, přičemž jako filtrát se získá hnědá kapalina s touto analýzou: obsah síranového popele: 33,7%, kovový poměr 6,3.

Příklad A-32

Připraví se polyisobutylene o mol.hmotnosti 700-800 polymerováním isobutylenu za teploty $0-30^{\circ}\text{C}$ a za katalyzy bezvodým chloridem hlinitým a získaný produkt se nitruje 10%ním nadbytkem 70%ní kyseliny dusičné 4 hodiny za teploty $70-75^{\circ}\text{C}$. Těkavé podíly se z reakční směsi oddestilují za teploty 75°C ve vakuu 77 mm Hg. Potom se k směsi 151 g takto nitrovaného polyisobutylenu, 113 g heptylphenolu, 155 g vody a 2057 g minerálního oleje přidává za teploty 70°C 612 g oxidu barnatého, reakční směs se zahřívá hodinu na 150°C , potom se za téže teploty zavádí oxid uhličitý, až je reakční směs neutrální na fenolftalein (ASTM D-974-53 T, postup se provádí za teploty 25°C). Získaný produkt se filtruje a filtrát má síranový popel: 27,6%, obsah dusíku 0,06%, kovový poměr 9.

Příklad A-33

Směs 630 g pryskyřičného aminu o obsahu dusíku 44% (v podstatě jde o dehydroabietylamin) a 245 g heptylphenolu (obsah hydroxylových skupin 8,3%) se zahřeje na 90°C a za teploty $90-140^{\circ}\text{C}$ se přimíchá 230 g oxidu barnatého, za teploty 140°C se do směsi zavádí dusík, načež se podíl o hmotnosti 600 g zředí přidáním 400 g minerálního oleje, filtruje, do filtrátu se zavádí oxid uhličitý, potom se zředí benzenem, ten se odstraní oddestilováním, zbytek se zředí xylenem a filtruje. Jako filtrát se získá 20%ní xylenový roztok produktu, obsah síranu barnatého v popeli: 25,1%, obsah dusíku: 2%, číslo zásaditosti zpětného toku 119. (Bázicita kovového přípravku se vyjadřuje v

mg KOH, ekvivalentních 1 g přípravku). Pro zjednodušení se takto zjištěná basicita označuje jako "číslo zásaditosti zpětného toku".

Příklad A-34

Kondenzační produkt aminu s aldehydem se připraví takto: 420 g formaldehydu se přidává po malých částech do směsi, obsahující 1392 g N-oktadecylpropylendiaminu, 300 g minerálního oleje, 200 g vody a 42 g hydroxidu vápenatého za teploty varu pod zpětným chladičem, tedy 100-105°C. Rychlost přidávání formaldehydu se upraví tak, aby se předešlo nadměrnému pění. Směs se pak zahřívá hodinu do varu pod zpětným chladičem, pomalu se vyhřeje až na 155°C a za teploty 150-155°C se zaváděním proudu dusíku odstraní veškeré těkavé podíly; filtruje se a jako filtrát se získá 65,4%ní olejový roztok (hmotnostně) kondenzačního produktu o obsahu dusíku 2,4%.

1850 g tohoto filtrátu se smíchá s 1485 g heptylfenolu, 1485 g minerálního oleje a 1060 g čistého oxidu barnatého a vše se vyhřeje na 70°C. Za udržování teploty v rozmezí 70-100°C se přidává 500 g vody, směs se potom zahřívá 4,7 hodin na teplotu 110-115°C, posléze se vyhřeje na 150°C a za udržování teploty v rozsahu 140-150°C se do reakční směsi zavádí oxid uhličitý. Filtrací se získá filtrát o obsahu hmotnostně 57,8% bazického kondenzačního produktu aminu s aldehydem (jako roztok v oleji) a obsahu dusíku 0,87% a síranu barnatého v popeli 29,5%.

Příklad A-35

Směs 5846 g neutrálního olejového roztoku vápenaté soli kyseliny sulfonové (obsah síranu vápenatého v popeli 4,68%, obsah zmíněné soli v minerálním oleji 66% hmotnostně), 464 g heptylfenolu a 3,4 g vody se vyhřeje na 80°C, během 36 minut se do reakční směsi vnáší 1480 g oxidu barnatého s tím, že reakce je exothermická a teplota reakční směsi dosahuje 100°C. Směs se potom vyhřeje na 150°C a za této teploty se zavádí oxid uhličitý. V průběhu zavádění oxidu uhličitého se do směsi

přidává 24 g chloridu barnatého a během tohoto zavádění se z reakční směsi odstraní olej. V zavádění oxidu uhličitého se pokračuje až číslo zásaditosti (fenolftalein) směsi dosáhne hodnoty 80. Přidá se 164 g oktylalkoholu, pomocný filtrační prostředek a reakční směs se filtruje ještě za horka. Jako filtrát se získá očekávaný bázičský baryumsulfonát, obsah síranu barnatého v popeli: 26,4%, kovový poměr 4,6 a číslo zásaditosti zpětného toku 104.

Příklad A-36

Za teploty místnosti se připraví směs 1000 g polyisobutylenu o mol.hmotnosti 1000 a 90 g sirníku fosforečného, směs se vyhřeje během 5ti hodin na 260°C a na této teplotě se udržuje dalších 5 hodin. Vzniklá hydrolyzovaná kyselina má obsah fosforu 2,4% (hmotnostně) a obsah síry 2,8% (rovněž). V jiné nádobě se připraví směs oleje a hydroxidu barnatého z 2200_g minerálního oleje a 1150 g oxidu barnatého za teploty 88°C a za zvýšené teploty 150°C se zavádí do reakční směsi pára po dobu 3 hodin. Potom se do takto upravené směsi přidává po částech a během 3 hodin 1060 g výše uvedené hydrolyzované kyseliny s tím, že se teplota udržuje v rozmezí 145-150°C, a dále v průběhu 90ti minut 360 g heptylphenolu. Do získané reakční směsi se zavádí oxid uhličitý, a to 3 hodiny v množství 100 g za hodinu, vždy za teploty 150-157°C. Takto upravený produkt se smíchá s 850 g minerálního oleje a vysuší se zaváděním dusíku za teploty 150°C. Produkt se filtruje, filtrát se zředí minerálním olejem na roztok, charakterizovaný obsahem síranu barnatého v popeli 25%. Konečný roztok má 0,48 % fosforu, číslo zásaditosti zpětného toku 109, kovový poměr 7.2.

Příklad A-37

a) Ke směsi 268 g oktylalkoholu, 124 g heptylphenolu, 988 g minerálního oleje a 160 g vody se přidá 168 g monohydrátu hyd-

roxidu lithného. Směs se potom zahřívá hodinu k varu pod zpětným chladičem a za teploty 150°C se zavádí oxid uhličitý až do vpodstatě neutrální reakce. Filtrací se dále získá kapalina s obsahem síranu lithného 12,7%.

b) Ke směsi 1614 g polyisobutenylderivátu anhydridu kyseliny jantarové, který se připraví reakcí chlorovaného polyisobutenu s průměrným obsahem chloru 4,3% a v průměru s 67 atomy uhlíku a anhydridu kyseliny maleinové za teploty asi 200°C se přidává za teploty 80°C 4313 g minerálního oleje, 345 g heptylfenolu a 200 g vody, dále pak 1038 g monohydrátu hydroxidu lithného během 0,75 hodiny za zahřívání na 105°C . Dále se přidá 75 g isooktanolu a reakční směs se zahřívá asi 90 minut na 150°C . Po vyhřátí na $150\text{--}170^{\circ}\text{C}$ se zavádí 3,5 hodin oxid uhličitý v množství 110.000 cm^3 za hodinu. Reakční směs se za použití pomocného filtračního prostředku filtruje, filtrát je charakterizován obsahem síranu v popeli 18,9% a kovovým poměrem 8.

Příklad A-38

Thiofosforečná kyselina se připraví, jak je to popsáno výše v příkladu A-36. Připraví se směs 890 g této kyseliny, 2945 g minerálního oleje, 445 g heptylfenolu a 874 g monohydrátu hydroxidu lithného přidáváním kovové báze do roztoku kyseliny a heptylfenolu v minerálním oleji během 90 minut za teploty $100\text{--}110^{\circ}\text{C}$. Směs se potom suší zahříváním 2 hodiny na 150°C . Dále se zavádí oxid uhličitý v množství 110.000 cm^3 za hodinu tak dlouho, až je reakční směs mírně kyselá na renolftalein. To trvá asi 3,5 hodin, teplota se stále udržuje v rozmezí 150 až 160°C , potom se reakční směs dvakrát filtruje za použití filtru s infusoriovou hlinou a jako filtrát se získá bázeická lithná sůl kyseliny thiofosforečné s kovovým poměrem 6.3.

Příklad A-39

a) Reakční směs 2442 g strontnaté soli ropného sulfonátu,

3117 g minerálního oleje, 150 g isooktanolu a 910 g methyl-alkoholu se vyhřeje na 55°C. Během 10ti minut a za stálého udržování teploty v rozmezí 55-65°C se přidává během 10ti minut 615 g oxidu strontnatého, reakční směs se na stejnou teplotu vyhřívá ještě hodinu, a potom se za stejné teploty zavádí asi 3 hodin oxid uhličitý v množství 110.000 cm³ za hodinu, až je reakční směs mírně kyselá na fenolftalein. ? Potom se reakční směs vyhřeje na 160°C a udržuje se na této teplotě asi hodinu za současného zavádění dusíku v množství 130.000 cm³ za hodinu. Po filtraci se získá ve formě filtrátu bázecký materiál s kovovým poměrem 3,8.

b) Ke směsi 3800 g 50%ního (hmotnostně) roztoku lithné soli ropného sulfonátu (síranový popel 6,27%) v minerálním oleji, 460 g heptylphenolu, 1920 g minerálního oleje a 300 g vody se za teploty 70°C přidává během 15 minut 1216 g monohydrátu hydroxidu lithného, reakční směs se míchá hodinu při 110°C, zahřívá se během 2,5 hodin pomalu až na 150°C a asi 3,5 hodin se zavádí za této teploty oxid uhličitý v množství 110.000 cm³ za hodinu. Reakční směs potom reaguje v podstatě neutrálně, filtruje se a filtrátem je očekávaný produkt s obsahem síranového popela 25,23% a kovovým poměrem 7.2.

Příklad A-40

Směs 406 g ropy a 214 g amylalkoholu se za míchání vyhřeje na 38°C, přidá se 27 g oxidu barnatého, potom pomalu 27 g vody a teplota se zvýší na 45°C. Za stálého míchání se během 15ti minut připustí 73 g olejové kyseliny a za neustálého míchání se reakční směs vyhřeje na 95°C. Zahřívání se přeruší a pomalu se vnáší do reakční směsi 523 g oxidu barnatého. Teplota samovolně vystoupí na 115°C, nechá se klesnout asi na 90°C, přidá se voda v množství 67g pomalu do směsi a její teplota se zvýší na 107°C. Směs se potom zahřívá na 107-120°C 3,3 hodin, aby se vydestilovala všechna voda a současně se po tu dobu zavádí dusík. Potom se během 1,3 hodin přidává za teploty 120-125°C 427 g olejové kyseliny, zahřívání se přeruší a přidá se 236 g

ropy. Za udržování teploty v rozmezí 108-117°C se 90 minut zavádí do reakční směsi oxid uhličitý v množství 50.000 cm³ za hodinu, potom se zaváděním dusíku do reakční směsi vypudí voda a po dvojnásobné filtraci se získá filtrát s touto analýzou: síran v popeli: 34,42%, kovový poměr: 3,3.

Příklad A-41

Reakční směs 1800 g báze vápenaté soli ropného sulfonátu s hmotnostním obsahem 21,7% minerálního oleje, 36,14% hmotnostně ropy, dále 426 g ropy, 255 g methyllalkoholu a 127 g ekvimolární směsi isobutylalkoholu a amylalkoholu se vyhřeje pod zpětným chladičem na 45°C, přidá se 148 g běžného hydroxidu vápenatého (tzv. Mississippi lime), potom se zavádí do reakční směsi oxid uhličitý v množství 56.000 cm³ za hodinu a znovu se přidá 148 g hydroxidu vápenatého. V zavádění oxidu uhličitého se stejným způsobem pokračuje další hodinu a znovu se přidají dvě dávky po 147 g hydroxidu vápenatého v kombinaci s hodinovým zaváděním oxidu uhličitého. Dále se reakční směs vyhřeje na 138°C a zavádí se dusík, aby se tím odstranila voda i methyllalkohol. Po filtraci se takto získá 2200 g roztoku báze barnaté soli ropného sulfonátu s kovovým poměrem 12.2.

Příklad A-42

Směs 1122 g polyisobutenylderivátu anhydridu kyseliny jantarové (mol.hmotnost 950), 1122 g xylenu a 2000 g směsi olejů se zahřeje na 80°C za míchání, během 10ti minut se přimísí 580 g hydroxidu sodného a reakční směs se potom zahřívá 1,3 hodin na 120°C. Potom se reakční směs zahřívá do varu pod zpětným chladičem 6 hodin za zvyšování teploty až na 150°C, vydestiluje 300 ml vody, reakční směs se ochladí na teplotu místnosti a ponechá takto 16 hodin. Potom se teplota zvýší na 77°C a přidá se 540 g hydroxidu sodného. Reakční směs se dále zahřívá 1,7 hodin na 140°C, čímž se vydestiluje další podíl 150 ml vody, 5 hodin se zavádí oxid uhličitý za azeo-

tropního vydestilování 150 ml vody. Dále se reakční směs vychladí na teplotu místnosti, ponechá takto 16 hodin, vyhřeje se na 77°C a přidá se 640 g hydroxidu sodného. Během 1,7 hodin se reakční směs zahřeje na 140°C, což je doprovázeno vydestilováním 150 ml vody, zavádí se 5 hodin oxid uhličitý s azeotropním vydestilováním 150 ml vody, a reakční směs se znovu ochladí na teplotu místnosti a ponechá takto 16 hodin. Po vyhřátí na 77°C se přidá 560 g hydroxidu sodného, reakční směs se zahřívá 1,7 hodin na 140°C za azeotropního vydestilování 150 ml vody. 5 hodin se zavádí oxid uhličitý za azeotropního vydestilování 150 ml vody, načež se reakční směs ochladí na teplotu místnosti a nechá tak 16 hodin. Po přidání 1000 oleje k ředění se reakční směs vyhřeje na 115°C za sníženého tlaku 30 mm Hg, tím se zbaví těkavých složek. K usnadnění filtrace se přidá 200 infusoriové hlínky a reakční směs se filtruje 15 hodin na filtru s 80 g pomocného filtračního prostředku. Takto získaný produkt lze charakterizovat obsahem síranu v popeli 43,4% hmotnostně, číslem zásaditosti (bromfenolová modř) 361 a spec.hmotností 1,11.

Příklad A-43

Za teploty místnosti se smíchá 794,5 kg polyisobutenylderivátu anhydridu kyseliny jantarové (mol.hmotnost 950), 994,3 kg rozpouštědla "SC-100 Solvent" (produkt Ohio Solvents, identifikovaný jako aromatické uhlovodíkové rozpouštědlo), 858,1 kg směsi olejů, 72,6 kg tetramerního propylenfenolu, 154,4 kg vody, 113,5 g roztoku petroleje od "Dow Corning 200" o viskozitě 1000 cSt při 25°C a 454 g hydroxidu sodného v pecičkách, teplota reakční směsi se exothermicky zvýší o 10°C, míchá se potom 1,5 hodin pod zpětným chladičem za teploty 137,8°C a zavádí se do ní 5,9 hodin oxid uhličitý v množství 45,4 kg za hodinu. Reakční směs se ochladí na 82,2°C, z reakční směsi se odstraní 146,2 kg vodného destilátu a 429 kg organických vydestilovaných podílů se vrátí do reakční směsi zpět. Potom

se reakční směs vyhřeje na 138°C , přidá se 454 kg hydroxidu sodného a 5,9 hodin se zavádí oxid uhličitý v množství 45,4 kg za hodinu, přičemž se teplota udržuje v rozmezí $135-141^{\circ}\text{C}$. Reakční směs se dále vyhřeje na 149°C a udržuje se na této teplotě, až ustane vývin destilátu. Během 5ti hodin se takto odebere 149,4 kg vodného destilátu a 487,6 kg organických podílů. Reakční směs se prudce vyhřeje na 160°C za vakua 70 mm Hg a tím se vydestiluje ještě 32,7 kg vodného destilátu a 500,3 kg organických destilátů z reakční směsi, ke které se přidá 858,1 kg směsi olejů, dále 68,1 kg filtračně pomocné infusoriové hlínky a filtrací se získá očekávaný produkt: síranový popel: 38,99 % hmotnostně, obsah sodíku 12,61 % hmotnostně, obsah oxidu uhličitého 12,0 % hmotnostně, číslo zásaditosti (bromfenolová modř) 320, viskozita při 100°C 94,8, specifická hmotnost 1,06.

Příklad A-44

Směs 1000 g produktu z příkladu A-1, 0,13 g protipěnového činidla (roztok petroleje od "Dow Corning 200, kapalina o viskozitě 1000cSt při 25°C) a 133 g směsi olejů se vyhřeje na $74-79^{\circ}\text{C}$ za neustálého míchání, přidá se 486 g kyseliny borité, reakční směs se vyhřeje na 121°C , aby se odštěpila reakční voda a hmotnostně 40-50% oxidu uhličitého, obsaženého v produktu z příkladu A-1. Reakční směs se dále vyhřeje na $154-160^{\circ}\text{C}$ a udržuje se na této teplotě, až se obsah volné i celkové vody sníží hmotnostně na 0,3% či méně v prvním případě a asi 1-2% v druhém. Reakční produkt se ochladí na teplotu místnosti a filtruje se.

Příklad A-45

Směs 1000 g produktu z příkladu A-3 a 181 g oleje jako ředidla se vyhřeje na 79°C , přidá se 300 g kyseliny borité a reakční směs se zahřívá 8 hodin na 124°C a dále se udržuje na teplotě v rozmezí $121-127^{\circ}\text{C}$ 2-3 hodiny, až obsah hořčíku se ustálí na 6,85% hmotnostně. Zavede se dusík a reakční směs se zahřívá na 149°C , až obsah vody klesne hmotnostně na 3% či

méně. Filtrací reakční směsi se získá očekávaný produkt.

Příklad A-46

Směs 68 g tetramerního propylenfenolu, 374 g rozpouštědla 100 (neutrální směs olejů), 561 g olejového roztoku sodné soli ropné sulfonové kyseliny o obsahu oleje 40% hmotnostně a 99 g polyisobutenylderivátu anhydridu jantarové kyseliny (střední mol.hmotnost 950) se míchá a přidává se 306 g pecičkovitého hydroxidu sodného. Pod dusíkem v množství 15.000 cm^3 za hodinu se reakční směs vyhřeje na 156°C a zavádí se do ní 4,5 hodin oxid uhličitý v množství 21.000 cm^3 za hodinu. Současným zaváděním dusíku v množství 15.000 cm^3 za hodinu se odstraní reakční voda, jež se ve směsi nahromadila a vše se udržuje 30 minut na teplotě 156°C za přívodu dusíku v uvedeném množství. Po ochlazení reakční směsi na 50°C se přidá 305 g pecičkovitého hydroxidu sodného, směs se za míchání vyhřeje na 156°C a opět se zavede zmíněný průtok dusíku. Do reakční směsi se zavádí oxid uhličitý v množství 18.000 cm^3 za hodinu po dobu 5ti hodin, během tohoto stupně se stále zavádí uvedeným tempem dusík. Teplota reakční směsi se ve vakuu upraví na 160°C (20 mm Hg), tím se odstraní poslední zbytky reakční vody. Další filtrací za použití 190 g infusoriové hlínky jako filtračního pomocného prostředku se získá 1343 g produktu o celkovém čísle zásaditosti 435, specifická hmotnost při $15,6^\circ$ 1,258 a kinematická viskozita při 100°C 85,09.

Výše uvedené příklady popisují rozmanité možnosti přípravy zásaditých produktů (A) nebo zásaditých produktů s obsahem boru (A'), hodících se k přípravě sířených zásaditých produktů podle tohoto vynálezu. Je jen otázkou zručnosti obměňovat tyto příklady k získání jiných produktů tohoto typu. Takže jiné kyselé materiály (A)(V), než jak jsou zmíněny zde výše, zvláště ty s oxidem siřičitým lze použít místo oněch s oxidem uhličitým ve výše uvedených příkladech. Podobně je možno použít jiné kovové báze (A)(III) místo kovovýchází v tom či onom z příkla-

dů. Nebo se mohou použít směsi bází a/nebo směsi materiálů k převedení do bázecké formy. Obdobně se může měnit množství minerálního oleje či jiného nepolárního, inertního organického rozpouštědla, jež se použije jako reakční prostředí (A)(II) v kterémkoli stupni jak při přípravě bázeckého produktu, tak i při práci s ním.

Náhrada kyselého materiálu (A)(V) oxidem siřičitým nebo jeho zdrojem

Při jednom z provedení se používá jako kyselý materiál (A)(V) při přípravě bázeckých produktů (A) nebo bor obsahujících bázeckých produktů (A') oxid siřičitý nebo jeho zdroj a při takovém provedení se bázecký produkt síří po jeho vlastní přípravě za použití síry nebo zdroje síry (B), jak se to diskutuje ještě dále, takže tím vzniká sířený bázecký produkt podle tohoto vynálezu. Při jiných provedeních se může použít jiný kyselý materiál (A)(V) než je oxid siřičitý nebo jeho zdroj (tedy kyselým materiálem může být oxid uhlíčitý, kyselina octová, mravenčí, boritá, dále trinitromethan atd.) a při takových provedeních se uvádí bázecký produkt (A) nebo bázecký produkt, obsahující bor (A') do styku s účinným množstvím oxidu siřičitého nebo zdroje oxidu siřičitého po dobu dostačující k tomu, aby se tak nahradila nejméně část kyselého materiálu (A)(V) z bázeckého produktu před nebo během síření sírou či zdrojem síry (B).

Styk bázeckého produktu (A) nebo bázeckého produktu, obsahujícího bor (A') s oxidem siřičitým nebo zdrojem oxidu siřičitého se s výhodou zajišťuje běžnými postupy pro reakci plynu s kapalinou, jako je například probublávání, injikování atd. Při jednom z provedení se může použít průtok oxidu siřičitého od asi 2.800 do 2.831.600 cm³ za hodinu, s výhodou od 2.800 do asi 560.000, výhodněji od asi 2.800 do 280.000 a nejvýhodněji od asi 2.800 do 16.000 cm³ za hodinu. V reakci bázeckého produktu s oxidem siřičitým či jeho zdrojem se pokračuje tak dlouho, až se potřebné množství kyselého materiálu nahradí oxidem siřičitým nebo jeho zdrojem. Obvykle je výhodné docílit

úplnou nebo v podstatě úplnou náhradu kyselého materiálu oxidem siřičitým nebo jeho zdrojem, avšak hmotnostní poměr nenahrazeného kyselého materiálu k vytěsněnému může kolísat v rozmezí od asi 20 : 1, v některých případech od asi 20 : 1 do asi 1 : 20, často od asi 1 : 1 do asi 1 : 20. K stanovení průběhu reakce a očekávaného konce se mohou použít technické postupy, které jsou odborníkům známe, jako je infračervená spektrální analýza, měření čísla zásaditosti atd.

Zdroje oxidu siřičitého zahrnují také oxokyseliny síry, jako jsou kyselina siřičitá, thiosírová a dithionová.

Teplota při reakci se může pohybovat od asi teploty místnosti až do teploty rozkladu reakčních složek či očekávaných produktů, tedy až k nejnižší takové teplotě, a s výhodou jde o rozmezí od asi 70°C do asi 250°C, přičemž zvláště použitelná rozmezí jsou od asi 100 do asi 200°C a od asi 120°C do asi 170°C.

Reakční doba je závislá na očekávaném stupni náhrady. Reakci lze provádět v době od asi 0,1 do asi 50 hodin, a často se provádí v úseku asi 3 až asi 18 hodin.

Jak to již zde bylo uvedeno výše, náhradu kyselého materiálu oxidem siřičitým nebo jeho zdrojem lze provést před vlastním sířením nebo během tohoto postupu při reakci bázičkého produktu se sírou nebo zdrojem síry (B). Provádí-li se náhrada kyselého materiálu oxidem siřičitým nebo jeho zdrojem současně se sířením bázičkého produktu sírou nebo zdrojem síry (B) byly pozorovány neobyčejně rychlé doby tvorby očekávaných thiosulfátových produktů.

Další příklady A-47 až A-50 jsou určeny k ozřejmání postupů náhrady kyselých materiálů (A)(V) v bázičkých produktech oxidem siřičitým nebo jeho zdrojem.

Příklad A-47

Do 1610 g (12,6 ekvivalentů) produktu z příkladu A-1 se během

8mi hodin zavede za teploty 135-155°C 304 g (12,6 ekvivalentů) oxidu siřičitého průtokovou rychlostí 14.000 až 56.000 cm³ za hodinu. Obsah oxidu uhličitého ve vzniklém produktu činí hmotnostně 1,47%. Číslo zásaditosti (na bromfenolovou modř) odpovídá 218, obsah síry je hmotnostně 12,1%, obsah sodíku 17,6%.

Příklad A-48

3000 g (23,5 ekvivalentů) produktu z příkladu A-1 se vyhřeje na teplotu 140-150°C a do vyhřáté hmoty se zavádí 376 g (11,75 ekv.) oxidu siřičitého průtokovou rychlostí 4.000 cm³ za hodinu. Takto získaný produkt se uchovává po 16 hodin za teploty místnosti pod dusíkem, filtruje se za použití infusoriové hlínky, a podle analýzy má obsah síry 8,2% a sodíku 18,2% hmotnostně v obou případech.

Příklad A-49

Do 1750 g (10,0 ekv.) produktu z příkladu A-44 se za teploty 130°C vpouští 320 g (10,0 ekv.oxidu siřičitého) průtokovou rychlostí 28.316 cm³ za hodinu a to 15,5 hodin. Takto získaný produkt se filtruje za použití infusoriové hlínky, má obsah síry 7,26% a sodíku 12,6, jakož i boru 6,06 %, vše podle hmotnosti.

Příklad A-50

Do 3480 g (20 ekv.) produktu z příkladu A-43 se zavádí za teploty 140°C 640 g (20 ekv.) oxidu siřičitého během 15 hodin průtokovou rychlostí 4.000 cm³/hod. Potom se do reakční směsi zavádí 30 minut dusík a filtrací za použití infusoriové hlínky se získá 3570 g produktu. Obsah síry: 8,52% a obsah sodíku 13,25%, hmotnostně.

Síra nebo zdroj síry (B):

Složkou (B) může být síra jako taková a/nebo nejméně jeden její zdroj a tím může být velký počet materiálů, schopných dodat síru do reakce. Jako příklady použitelných zdrojů

zdrojů síry lze uvést halogenidy síry, kombinace síry nebo oxidů síry se sírovodíkem a četné organické sloučeniny, obsahující síru, jak jsou uvedeny dole. Síra jako taková je dostupná snadno, je to užitečný a reaktivní zdroj síry. Mezi halogenidy síry, které se hodí, patří monochlorid i dichlorid síry atd. Jako zdroj síry lze použít i kombinaci síry a oxidů síry, jako je oxid siřičitý, se sírovodíkem.

Při jednom z provedení je zdrojem síry jedna či více ze sloučenin, obsahujících síru, jak jsou popsány pod subtitulem "Sirné a funkčně spojené či substituované sloučeniny (A)(I)(f)". Vhodným zdrojem síry je 2,2'-dithiodiisobutyraldehyd".

Zdrojem síry může být nejméně jeden ze sirníků fosforu, jako příklady lze uvést P_2S_5 , P_4S_7 , P_4S_3 a P_2S_3 .

Organickými sloučeninami, obsahujícími síru, které se mohou použít jako zdroj síry (B) při přípravě sířených bázeických produktů podle tohoto vynálezu, mohou být aromatické nebo alifatické alkylsulfidy, jako je dibenzylsulfid, dixylylsulfid, dicetylsulfid, diparafinový voskový sulfid a disulfid, sulfidy krakovaného voskového zbytku atd. Jeden ze způsobů přípravy aromatických sulfidů i alkylsulfidů zahrnuje kondenzaci chlorovaného uhlovodíku s anorganickým sulfidem, kdy se chloř z každé nebo i ze dvou molekul nahrazuje, a volné valence každé molekuly se napojí na dvojvazný atom síry, Obecně se reakce provádí za přítomnosti elementární síry.

Příklady dialkenylsulfidů, které jsou použitelné při přípravě sířených bázeických produktů podle tohoto vynálezu, jsou popsány v americkém patentovém spisu 2 446 072. Takové sulfidy lze připravit reakcí olefinického uhlovodíku s třemi až dvanácti atomy uhlíku se sírou za přítomnosti zinku nebo podobného kovu za vzniku soli kyseliny. Jako příklady takových sulfidů lze uvést 6,6'-dithiobis(5-methyl-4-nonen), 2-butenylmonosulfid a disulfid a 2-methyl-2-butenylmonosulfid a disulfid.

Mezi sířené olefiny, použitelné jako zdroj síry, patří látky tohoto typu, připravené reakcí olefinu - s výhodou se třemi až šesti atomy uhlíku - nebo polyolefinu o nízké mol.hmotnosti, odvozeného od takového olefinu, s látkou, obsahující síru, jako je síra jako taková, chlorid sirný a/nebo sirnatý, sírovodík atd.

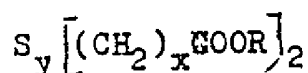
Sířenými organickými sloučeninami mohou být sířené oleje, které se mohou připravovat za použití přírodních či syntetických olejů, počítaje v to minerální oleje, olej, vylisovaný ze sádla, dále estery karboxylových kyselin z alifatických alkoholů a vyšších alifatických kyselin karboxylových, jako jsou myristylester či oleylester kyseliny olejové, vorvaninový a žraločí olej, případně odpovídající náhražky a syntetické nenasycené estery či glyceridy. Stálý sířený minerální mazací olej lze získat zahříváním vhodného minerálního mazacího oleje se sírou v množství 1 až asi 5% za teploty nad asi 175°C, s výhodou od asi 200 do asi 260°C po dobu několika hodin, čímž se získá produkt, který v podstatě nekoroduje měď. Minerálním mazacím olejem, který se takto síří, může být jak destilát, tak i zbylý olej z parafinických, naftenových nebo smíšených surových podkladů. Podobně sířený olej organického původu může být třeba sířený olej ze sádla, který lze získat zahříváním oleje, vylisovaného ze sádla s asi 10 až 15% síry za teploty asi 150°C po dobu, jež dostačuje ke vzniku homogenního produktu.

Sířené estery vyšších mastných kyselin, použitelné jako zdroje síry, se dají připravit reakcí síry, chloridu sirného a/nebo sirnatého s nenasycenými estery právě uvedeného typu za vyšší teploty. Mezi typické estery patří alkylestery s jedním až dvaceti atomy uhlíku v alifatické části a nenasycených vyšších alifatických kyselin s osmi až dvacetičtyřmi atomy uhlíku, jako je kyselina palmitolejová, olejová, ricinolejová, petrocelová, vakcenová, linolová, linolenová, oleostearová, likanová atd. Sířené estery mastných vyšších kyselin, připravené ze směsi esterů nenasycených mastných kyselin, jsou použitelné rovněž, a zde lze jmenovat živočišné tuky nebo rostlinné oleje, jako je olej talový, lněný, olivový, ricinový, podzemnicový, řepkový, rybí, spermový atd. Jako specifické příklady esterů mastných vyšších kyselin, které lze sířit, lze jmenovat methylester, ethylester, laurylester, cetylester kyseliny olejové, cetylester kyseliny linolové, laurylester kyseliny ricinolejové, oleyl-

ester ester kyseliny linolové a stearové i alkylglyceridy.

Jinou skupinu organických sloučenin, které obsahují síru a lze je tedy použít jako zdroj síry, tvoří sířené alifatické estery olefinických mono- a dikarboxylových kyselin. Tak lze například použít alifatické alkoholy s jedním až třiceti atomy uhlíku k esterifikování takových monokarboxylových kyselin, jako jsou kyseliny akrylová, methakrylová, 2,4-pentadienová atd, nebo fumarová, maleinová, mukonová atd. Síření takových látek se provádí za použití síry, sirníků, chloridu siřného a/nebo sirnatého atd.

Další skupinu sířených organických sloučenin tvoří diestersulfidy obecného vzorce



kde x znamená číslo v rozsahu asi 2 až asi 5, y je číslo v rozsahu od asi 1 do asi 6, s výhodou 1 až asi 3, R znamená alkylovou skupinu se čtyřmi až dvaceti atomy uhlíku, a ta může být přímá nebo větvená, pokud je dostatečně dlouhá, aby se tím docílila rozpustnost přípravku podle tohoto vynálezu v oleji. Mezi typické estery patří butyl-, amyl-, hexyl-, heptyl-, oktyl-, nonyl-, decyl-, tridecyl-, myristyl-, pentadecyl-, cetyl-, heptadecyl-, stearyl-, lauryl- a eikosyldiestery thiodialkanových kyselin jako jsou kyseliny propionová, butanová, pentanová a hexanová. Z těchto diesterových sulfidů lze uvést jako specifický příklad dilaurylester kyseliny 3,3'-thiodipropionové.

Sířené olefiny, použitelné jako zdroj síry (B)

Podle jednoho z provedení je zdrojem síry (B) nejméně jeden sířený olefin. Patří sem organické polysulfidy, které lze připravit sulfochlorováním olefinů s jedním či více atomy uhlíku a dále pak působením anorganických vyšších polysulfidů dle amerického patentového spisu 2 708 199, na který se zde odkazuje.

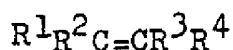
Podle jednoho provedení se připravuje sířený olefin

- (1) reakcí chloridu sirného se stechiometrickým nadbytkem olefinu s malým počtem uhlíkových atomů,
- (2) na získaný produkt se působí sirníkem alkalického kovu za přítomnosti volné síry v molárním poměru nejméně 2 : 1 v rozpouštědle, jímž je směs alkoholu a vody, a
- (3) na získaný produkt se působí anorganickou zásadou. Postup je popsán v americkém patentovém spise 3 471 404, na který se zde odkazuje z hlediska přípravy a získání sířeného olefinu. Obecně obsahuje olefin jako reakční složka 2 až 5 atomů uhlíku, a jako příklady lze uvést: ethylen, propylen, butylen, isobutylen, amylen atd. Krátce řečeno, v prvním stupni reaguje chlorid sirný s jedním až dvěma moly olefinu na mol sirné látky a reakce se provádí smícháním reakčních složek za teploty od asi 20 do 80°C. Ve druhém stupni se působí na produkt z prvního stupně sloučeninou alkalického kovu, s výhodou sirníkem sodným a sírou. Reakční směs tvoří až asi 2,2 moly sirníku kovu na gramatom síry a molární poměr sirníku alkalického kovu k produktu z prvního stupně činí asi 0,8 až asi 1,2 mol sirníku kovu na mol produktu ze stupně (1). Obecně se postup ve druhém stupni provádí za přítomnosti alkoholu, nebo směsi alkoholu a vody za varu pod zpětným chladičem. Třetí stupeň postupu je reakce mezi fosfosířeným olefinem, který obsahuje od asi 1% do asi 3% chloru, s anorganickou zásadou ve vodném roztoku. Může se použít hydroxid alkalického kovu, jako je hydroxid sodný. V reakci se pokračuje tak dlouho, až se obsah chloru sníží pod 0,5% a reakce se provádí za varu pod zpětným chladičem po dobu asi 1 až 24 hodin.

Sířené olefiny, použitelné v kompozicích podle tohoto vynálezu se mohou také připravovat reakcí olefinických sloučenin se směsí síry a sirovodíku a za přítomnosti katalyzátoru a za vyššího tlaku s tím, že se po reakci odstraní nízkovroucí podíly. Takový postup přípravy sířených kompozic, použitelných při postupu podle tohoto vynálezu, je popsán v americkém patentovém spise 4 191 659, na který se zde z hlediska přípravy použitelných sířených kompozic odkazuje.

Případným konečným stupněm, jak je to popisováno v tomto patentovém spise, je odstraňování aktivní síry, například působením sirníku alkalického kovu.

Olefinické sloučeniny, které lze šířit tímto způsobem a použít potom jako zdroj síry, mohou být rozmanité povahy. Obsahují nejméně jednu dvojnou vazbu, nikoli však aromatickou; tedy mezi dvěma atomy uhlíku alifatické povahy. Nejširěji může být olefin definován obecným vzorcem



kde každý ze symbolů R^1 až R^4 znamená vodík nebo organickou skupinu, přičemž skupinami R, jež neznamenaají vodík, mohou být skupiny jako je $-C(R^5)_3$, $-COOR^5$, $-CON(R^5)_2$, $-COON(R^5)_4$, $-COOM$, $-CN$, $-X$, $-YR^5$ nebo $-Ar$, kde každé R^5 znamená vzájemně nezávisle vodík, alkylovou, alkenylovou, arylovou skupinu, z nichž každá může být případně substituována, to za předpokladu, že kterékoli dvě skupiny R^5 mohou být alkylenové nebo případně substituované alkylenové, přičemž může dojít ke vzniku kruhu až asi do 12ti atomů uhlíku,

M znamená ekvivalent kovového kationtu, s výhodou z I. nebo II. skupiny, jako je sodík, draslík, baryum nebo vápník,

X znamená halogen, například a hlavně chlor, brom či jod,

Y znamená kyslík nebo dvojjaznou sílu,

Ar znamená arylovou skupinu, případně substituovanou, až asi do 12 uhlíkových atomů.

Kterékoli dvě skupiny z R^1 , R^2 , R^3 a R^4 mohou spolu dohromady tvořit alkylenovou skupinu, případně substituovanou a olefinická část může být i alicyklické povahy.

Povaha substituentů v případně substituovaných částech nemá zpravidla rozhodující význam, a takový substituent se hodí potud, pokud je kompatibilní s mazaným okolím a nevedí za uvažovaných reakčních podmínek. Takže nelze použít substituované sloučeniny, které jsou natolik nestálé, že se rozkládají za používaných reakčních podmínek. Avšak některé substituující sku-

piny, jako jsou skupiny ketonické nebo aldehydické, mohou - a to je žádoucí - být rovněž šířeny. Volba vhodných substituentů je otázkou zkušenosti a lze ji vyhodnotit rutinním testováním. Mezi typické substituenty patří ty, které již byly zde výše uváděny, jako je hydroxylová a amidinová skupina, aminoskupiny, sulfonylová, sulfinylová, sulfonátová skupina, nitroskupina, fosfátová, fosfitová skupina, merkaptoskupina, substituovaná alkalickým kovem atd.

Olefinickou sloučeninou je obvykle taková látka, ve které každé R, jež neznámá vodík, znamená vzájemně nezávisle alkylovou, alkenylovou či arylovou skupinu, nebo - a to je méně časté - odpovídající substituovanou skupinu. Výhodné jsou monoolefinické a diolefinické sloučeniny, zvláště prvé z nich a obzvláště s koncovou dvojnou vazbou. Tedy sloučeniny, kde R^3 a R^4 znamenají po vodíku, a R^1 i R^2 znamenají alkylovou či arylovou, zvláště pak alkylovou skupinu, tedy olefin má alifatickou povahu. Zvláště se hodí olefinické sloučeniny s třemi až třiceti a zvláště třemi až šestnácti, nejčastěji pod 9 atomů uhlíku.

Obzvláště výhodnými olefinickými látkami jsou isobuten, propylen a jejich dimery, trimery a tetramery, a z těchto sloučenin jsou zvláště vhodné isobutylen a diisobutylen se zřetelem k jejich dostupnosti a zvláště pak se zřetelem ke kompozicím s vysokým obsahem síry, které lze z nich připravit.

Obvyklá obchodní síra a sírovodík se obvykle používají pro potřeby šíření a nečistoty, které uvedené zdroje síry případně a běžně obsahují, mohou být přítomny bez rušivých výsledků. Takže se má za to, že běžný diisobuten obsahuje zvláště dvě isomerní formy a taková směs je zahrnuta k použití podle tohoto vynálezu.

Množství síry a sírovodíku na mol olefinické sloučeniny činí asi 0,3-3,0 gramatomy a asi 0,1-1,5 molů. Vhodným rozsahem je asi 0,5-2,0 gramatomů a asi 0,4-1,25 molů v tom kterém případě. Při provozních operacích se reakční složky přidávají tak, aby to bylo v právě uvedených mezích. Při semikontinuálních a kontinuálních postupech se mohou přidávat v jakémkoli poměru, ale tak, aby byly spotřebovány při reakci v množstvích ve výše uvedeném vztahu. Takže se například reakční

nádoba naplní zprvu samotnou sírou a olefinická látka a sírovo-
dík se dodatečně přidávají tak, aby se dospělo k žádoucímu
poměru.

Teplotní rozmezí při reakci síření se pohybuje obvykle
od asi 50 do 350°C. Výhodným rozmezím je asi 100-200°C, přičemž
rozmezí 125-180°C je zvláště výhodné. Reakce se provádí za zvý-
šeného tlaku, jímž může být tlak vlastní, který se vyvine během
provádění reakce, ale lze využít i zvýšeného tlaku vnějšího.
Tlak, který se vyvine samovolně během provádění reakce je
závislý na takových faktorech, jako ráz a provedení reakce, reakční
teplota i tlak par reagujících složek a produktů a může pocho-
pitelně během reakce kolísat.

Často se jeví být výhodným přidávat materiály do reakční
směsi, které jsou katalyzátory síření, mohou být povahy kyselé,
alkalické či neutrální. Mezi neutrální a kyselé patří okyselené
hlinky, jako jsou "Súper Filtrol", dále p-toluensulfonová ky-
selina, dialkylfosforodithionová kyselina a sirníky fosforu, jako
je třeba sirník fosforečný.

Výhodné katalyzátory jsou však báze, a mohou to
být anorganické oxidy i soli, třeba hydroxid sodný, oxid vápena-
tý a sirník sodný. Nejvýhodnějšími báze jsou katalyzátory jsou
však dusíkaté báze, zahrnující jak amoniak tak i aminy, a to
mohou být primární, sekundární a terciární uhlovodíkové aminy,
kde uhlovodíkovou skupinou může být skupina alkylová, arylová,
aralkylová, alkarylová nebo podobné s tím, že obsahují 1 až 20
atomů uhlíku. Mezi vhodné aminy patří anilin, benzylamin, di-
benzylamin, dodecylamin, morfolin, naftylamin, aminy z loje,
N-ethyldipropylamin, N-fenylbenzylamin, N,N-diethylbutylamin,
m-toluidin a 2,3-xylidin. Použitelné jsou i heterocyklické aminy,
jako je pyrrolidin, N-methylpyrrolidin, piperidin, pyridin a chi-
nolin.

Obvykle používané množství katalytického materiálu činí
asi 0,05-2,0%, počítáno hmotnostně na olefinickou sloučeninu.
V případě výhodného amoniaku či aminu jde o množství 0,0005-
0,5 mol na mol olefinu s tím, že nejvhodnějším poměrem je asi
0,001-0,1 mol.

V reakční směsi může být i voda, ať již jako katalyzátor či ředidlo jednoho či více z katalyzátorů, jak zde byly uvedeny. Množství vody, pokud je přítomna, činí obvykle 1-25% dle hmotnosti olefinické sloučeniny. Ale přítomnost vody nemá rozhodující a zásadní význam a použijí-li se některé typy zařízení pro reakci, může být výhodné i provádění reakce v podstatě za bezvodých podmínek.

Postup se obvykle provádí bez rozpouštědel a ředidel, ale v některých případech může být žádoucí použití některé v podstatě inertní, za obvyklých poměrů kapalně organické složky. Její povaha bude odborníkům jistě hned jasná,

Doba, jež je nutná k tomu, aby reakce proběhla až do konce, bude kolísat podle reakčních složek, jejich poměru, reakční teploty, přítomnosti či nepřítomnosti katalyzátoru, a bude záviset i na čistotě reakčních složek. Průběh reakce se pohodlně sleduje zaznamenáváním tlaku v reakční nádobě a reakci lze považovat za skončenou, jakmile tlak se ustálí na konstantní hodnotě.

Při přípravě sířených směsí postupem, jak byl výše popsán, se odstraní v podstatě všechny nízkovroucí materiály. Jejich povaha bude kolísat podle množství a typu reakčních složek a v závislosti na reakčních podmínkách. Také bude mírně kolísat podle použití, ke kterému je určen sířený produkt, jakož i s ohledem na takové detaily, jako je zápach a požadavky na ohnivzdornost, recyklování reagujících složek a vedlejších produktů apod. Nejčastěji má mít produkt teplotu vzplanutí nad asi 30°C, s výhodou nad asi 70°C a nejvýhodněji nad asi 100°C, to podle stanovení dle postupu ASTM D93. Odkazuje se též na ASTM postupy D56 a D1310.

Navíc kromě výchozích látek, jako jsou olefinické sloučeniny, budou často nízkovroucí materiály obsahovat merkaptany a monosulfidy, zvláště obsahuje-li výchozí olefin méně než 9 uhlíkových atomů a za takových okolností je výhodné, pokud produkt neobsahuje více než asi hmotnostně 5% takových výchozích materiálů, merkaptanů a monosulfidů. Pokud jsou takové materiály za obvyklé teploty a obvyklého tlaku plynné, lze je jednoduše

odstranit odvzdušněním reakční směsi a nádoby a mohou se potom recyklovat, je-li to žádoucí. V případě méně t kavných výchozích materiálů může být nutné se uchýlit k takovým postupům, jako je destilace za normálního tlaku, nebo ve vakuu nebo i odhánění parou. Jiným použitelným postupem je zavádění inertního plynu, jako je dusík, do směsi za vhodného tlaku i teploty. Použitelné jsou rovněž postupy plynové chromatografie ve velkém měřítku a molekulární destilace.

Jakýkoli pevný podíl v reakční směsi se dá pohádlně odstranit v největším počtu případů pouze odlitím kapalného produktu. Je-li nutné ještě jakékoli další odstraňování pevných podílů, lze použít obvyklé běžné postupy, jako je filtrace, případně odstředění.

Přesná chemická povaha a složení sířených produktů, jak se tímto postupem připravují, není s určitostí známa, a je nejpohodlnější popisovat je způsobem postupu přípravy. Zdá se však, že - pokud se připravují z olefinů s obsahem pod 7 atomů uhlíku, obsahují hlavně disulfidy, trisulfidy a tetrasulfidy. Obsah síry v těchto sířených kompozicích činí obvykle hmotnostně asi 2-60%, s výhodou asi 25-60% a nejvýhodněji asi 40-50%.

Příprava sířených olefinů je doložena dalšími příklady B-1 až B-4.

Příklad B-1

Jako náplň opláštěného, vysokotlakového reaktoru se použije 526 g (16,4 mol) síry; reaktor je vybaven míchadlem a vnějším chlazením. Systemem chladících hadů koluje ochlazená solanka, kterou se vychladí reaktor před zaváděním plyných složek. Po uzavření reaktoru se týž evakuuje asi na podtlak 2 torr, ochladí se a jako náplň se vpustí 920 g (16,4 mol) isobutenu a 279 g (8,2 mol) sirovodíku. Reaktor se pak vyhřeje párou ve vnějším obložení, to až na teplotu asi 182°C nad asi 90 minut. Během tohoto vyhřívání asi na 168°C se dosáhne nejvyššího tlaku 0,94 kg/mm². Dříve než se dosáhne maxima teploty, začne tlak klesat a tento pokles pokračuje, jak se spotřebová-

vají plynné složky. Asi po 10 hodinách za reakční teploty asi 182°C činí tlak $0,21\text{--}0,24\text{ kg/mm}^2$ a jeho pokles činí asi $0,0035\text{--}0,007\text{ kg/mm}^2$ za hodinu. Nezareagovaný sirovodík a isobuten se vypustí do regeneračního systému a jakmile tlak v reaktoru klesne na tlak obvyklý, izoluje se šířený produkt ve formě kapaliny.

Do té se vpustí za teploty 100°C dusík, aby se tím vypudily nízkovroucí kapalně materiály, jako je nezareagovaný isobuten, merkaptany a monosulfidy, zbytek se po této úpravě rozmíchá s 5%ním "Super-Filtrol-em" a filtruje za použití pomocného filtračního prostředku, jako je infusoriová hlínka. Filtrát očekávaného šířeného přípravku bude obsahovat hmotnostně 42,5% síry.

Příklad B-2

Do reaktoru podobně jako v příkladu B-1 se vnese 151 g síry, vše se vyhřeje na 160°C , reaktor se uzavře a evakuuje. Během asi 4,5 hodin se vpustí do reaktoru 72 g sirovodíku, pomalu, dále se vnese 1,6 g n-butylaminu jako katalyzátoru a ještě potom asi 3,8 dílů sirovodíku. Dále se do reaktoru s obsahem síry, katalyzátoru a asi 10 dílů sirovodíku vpouští pomalu 157 g isobutylenu a to tak, že rychlosti přidávání isobutylenu a sirovodíku se upraví v tom směru, že se udržuje sirovodík v nadbytku asi 10%mol až do chvíle, kdy je jeho přidávání skončeno. Zbytek isobutylenu se pak přidává až do vyčerpání 157 g. Během přidávání se teplota udržuje v rozmezí $160\text{--}171^{\circ}\text{C}$ a průběh reakce se mírní občasným chlazením, je-li to třeba. Reakce se udržuje v chodu 5 hodin za teploty 171°C , potom se nezareagovaný sirovodík i isobutylen vypustí do regeneračního systému až se tlak v reaktoru sníží na normální. Oddělení nízkovroucích materiálů od surového reakčního produktu se provede zaváděním dusíku, posléze průtokovým evakuováním, zbytek se filtruje. Filtrát očekávané šířené kompozice obsahuje hmotnostně 47% síry.

Příklad B-3

V reaktoru se vyhřeje 2025 g (15,0 mol) chloridu sirného na 45°C, načež se zaváděcí trubičkou vpustí pod povrch 1468 g (26,2 molu) plynného isobutylenu a teplota se udržuje v rozmezí 45-50°C. Po skončeném zavádění plynu se hmotnost reakční směsi zvýší o 1352 g.

V oddělené reakční nádobě se smíchá 2150 g (16,5 mol) 60%ního pecičkového sirníku sodného, 240 g (7,5 mol) síry a roztok 420 ml isopropylalkoholu v 4000 ml vody, obsah se vyhřeje na 40°C, přidá se předtím připravený adukt chloridu sirného na isobutylem v průběhu 45 minut, přičemž se dovolí, aby teplota vystoupila na 75°C. Reakční směs se dále zahřívá 6 hodin do varu pod zpětným chladičem, načež se ponechá rozvrstvit, nižší vodný podíl není k potřebě, horní podíl organických látek se smísí s 2 litry 10%ního vodného roztoku hydroxidu sodného a směs se zahřívá 6 hodin do varu pod zpětným chladičem. Opět se organická vrstva oddělí a promyje litrem vody. Promytý produkt se suší zahříváním na 90°C a podtlaku 30 mm Hg po 30 minut. Zbytek se filtruje infusoriovou hlinkou a získá se tak 2070 g čiré, žluto-oranžové kapaliny.

Příklad B-4

Do reaktoru se vpustí pod dusíkem 102,8 g chloridu sirného a za stálého zavádění dusíku se vpustí pod hladinu chloridu sirného asi 718,5 g plynného isobutylenu, který se přidává tak rychle, jak je to jen možné, aby se podařilo pomocí zevní vodné chladicí lázně udržet teplotu na asi 49°C. Po skončeném přidávání isobutylenu začne teplota klesat, což značí skončení reakce.

V oddělené nádobě se připraví směs 340,3 g 18%ního roztoku sirníku sodného a 363,8 g 50%ního vodného roztoku hydroxidu sodného, jakož i 128,77 g 55,7%ního isopropylalkoholu a vody z předchozí šarže. Toto přidání se rovná 71 g suchého isopropylalkoholu. Směs se míchá za zahřívání pod zpětným chladičem asi

na 74°C dvě hodiny. Za udržování teploty na 75-80°C se přidá 168,13 g isobutylenu/chlorid sirný jako reakčního produktu, jak je to popsáno výše, a to během 5ti hodin. Reakční směs se udržuje asi na 80°C a míchá asi 5 hodin. Pak se ochladí asi na 38°C a ponechá rozvrstvit. Organický podíl (138,7 g) se oddělí od vodné fáze a jakékoli zbytky vody a tukových podílů se odtud vypudí. Za míchání se ke zbytku přidá filtrační pomocný prostředek a směs se filtruje za teploty asi 50-65°C. Filtrát očekávaného produktu obsahuje asi 43% síry (hmotnostně).

Sířený Diels-Alder-ův adukt, použitelný jako zdroj síry (B)

Podle jednoho z provedení se odvozuje zdroj síry (B) od speciálního typu cyklického nebo bicyklického olefinu, jímž je Diels-Alderův adukt nejméně jednoho dienofilu s nejméně jedním alifatickým konjugovaným dienem. Sířené Diels-Alderovy adukty je možno připravit reakcí různých sířících činidel s Diels-Alder-ovými adukty, jak je to přesněji popisováno ještě dále. S výhodou se přitom jako sířící činidlo používá síra.

Diels-Alder-ovy adukty jsou velmi známá a uznaná skupina sloučenin, připravovaných z dienů Diels-Alder-ovou reakcí. Souhrn předchozích sdělení o této skupině sloučenin lze nalézt v ruské monografii "Dienovyj Sintéz," Izd.Akad.Nauk SSSR, 1963, autor Oniščenko A.S. (přeloženo do angličtiny, L.Mandel a Onischenko A.S., Diene Syntheses, N.Y., Daniel Davey and Co., Ing. 1964). Na tuto monografii a literární citáty tamže se zde odkazuje.

Adukty a způsoby přípravy těchto aduktů jsou dále popsány v příkladech B-5 až B-8.

Příklad B-5

V dvoulitrové kulaté baňce, vybavené míchadlem, trubičkou pro zavádění dusíku a zpětným chladičem s náplní pevného oxidu uhličitého se smíchá 400 g toluenu a 66,7 g bezvodého chloridu hlinitého a přidává se další směs 640 g (5 mol) butylesteru kyseliny akrylové a 240,8 g toluenu tak, že se teplota udržuje

15 minut v rozmezí 37-58°C. Potom se do suspenze zavádí v průběhu 2,75 hodin 313 g (5,8 molů) butadienu, přičemž se zevním chlazením udržuje vnitřní teplota reakční směsi mezi 50 až 61°C. Potom se reakční hmota probublává 20 minut dusíkem, přelije se do čtyřlitrové děličky a tamže se promývá roztokem 150 g koncentrované chlorovodíkové kyseliny v 1000 g vody. Potom se pokračuje v promývání za použití vždy litru vody a z promytého reakčního produktu se vydestiluje nezreagovaný butylester kyseliny akrylové a toluen. Zbytek z prvního destilačního stupně se dále destiluje ve vakuu 9-10 mm Hg a získá se tím 785 g očekávaného produktu (105-115°C).

Příklad B-6

Adukt isoprenu na nitril kyseliny akrylové se připraví smícháním 136 g isoprenu, 106 g nitrilu kyseliny akrylové a za přítomnosti 0,5 g hydrochinonu (inhibitor polymerace) se směs zahřívá v rotačním autoklávu 16 hodin na 130-140°C. Autokláv se odvzdušní a dekantováním produktu se získá 240 g lehce žluté kapaliny. Ta se prudce vyhřeje na 90°C ve vakuu 10 mm Hg, a jako zbytek se tím získá očekávaný produkt.

Příklad B-7

Za použití postupu z příkladu B-6 se převede 136 g isoprenu, 172 g methylesteru kyseliny akrylové a 0,9 g hydrochinonu na odpovídající adukt isoprenu na methylester akrylové kyseliny.

Příklad B-8

Opakuje se obecně postup z příkladu B-6 s tou změnou, že se přidá do reakční směsi pouze 270 g (5 mol) butadienu.

Sloučeniny, obsahující síru, se snadno připraví zahříváním sířícího činidla, jako je síra y nejméně jedním aduktem typu

Diels-Alder (látky, jak je popsána výše či obdobného typu) na teplotu od asi 110°C až pod bod rozkladu použitého aduktu dle Diels-Alder-a. Obvykle se pracuje za teplot v rozmezí asi 110 až asi 200°C , výsledkem reakce je směs produktů, z nichž některé byly identifikovány. Ve sloučeninách známé struktury došlo k reakci síry substituované nenasyčené cykloalifatické reakční složky na dvojně vazbě nenasyčené části.

Molární poměr síry k Diels-Alderově aduktu při přípravě kompozic s obsahem síry se pohybuje od $0,5 : 1$ až asi do $10:1$, ačkoliv obvykle bývá molární poměr pod asi $4:1$. Podle jednoho z možných provedení je molární poměr pod asi $1,7 : 1$ a výhodněji pod asi $1:1$.

Sířicí reakci je možno provádět za přítomnosti vhodného inertního organického rozpouštědla, jako je některý minerální olej, alkany se 7 až 18 atomy uhlíku atd., ačkoliv obvykle není nutné používat rozpouštědlo. Po skončení reakce se reakční hmota filtruje a/nebo se čistí jinými způsoby. Není v žádném případě třeba oddělovat různé produkty, obsahující síru, protože se vše dá použít ve formě reakční směsi, obsahující sloučeniny jak známé, tak i neznámé struktury.

Někdy bývá výhodné odstranit sirovodík, to lze provést zavedením páry, par alkoholů, vzduchem nebo dusíkem. Také se to dá provést zahříváním za sníženého tlaku, ať již s jakýmkoli probubláváním či bez něho.

Někdy bývá výhodné přidávat do reakční směsi materiály, použitelné jako katalyzátory síření. Mohou být kyselé, alkalické nebo neutrální. Použitelné neutrální a kyselé materiály zahrnují okyselené hlinky, jako je "Super Filtrol", dále sem patří kyselina p-toluensulfonová, dialkylfosfordithiová, sirníky fosforu jako je třeba sirník fosforečný a fosfity, jako jsou triarylfosfity, třeba trifenylfosfit.

Alkalickými materiály mohou být anorganické oxidy, i soli, jako jsou třeba hydroxid sodný, oxid vápenatý a sirník sodný. Nejvýhodnějšími katalyzátory jsou však v tomto směru dusíkaté báze, čítající v to amoniak i aminy, a sem patří primární, se-

kundární i terciární aminy, kde organickým zbytkem může být skupina alkylová, arylová, aralkylová, alkarylová nebo pod. a obsahuje asi 1-20 atomů uhlíku. Mezi vhodné aminy dlužno řadit anilin, benzylamin, dibenzylamin, dodecylamin, naftylamin, aminy z loje, N-ethyldipropylamin, N-fenylbenzylamin, N,N-diethylbutylamin, m-toluidin a 2,3-xyloidin. Použitelné jsou rovněž heterocyklické aminy, jako je pyrrolidin, N-methylpyrrolidin, piperidin, pyridin, morfolin a chinolin.

Pokud se použije katalyzátor, pak jeho množství se pohybuje obvykle v rozmezí asi 0,05-2,0%, přepočteno na hmotnost aduktu.

Další příklady B-9 až B-14 popisují podrobně přípravu sloučenin s obsahem síry, odvozených od Diels-Alder-ových aduktů.

Příklad B-9

255 g (1,65 mol) aduktu isoprenu a methylesteru kyseliny akrylové z příkladu B-7 se vyhřeje na 110-120°C a během 45ti minut se přidává 53 g (1,65 mol) sirného květu. Reakční směs se dále zahřívá 4,5 hodin na teplotu v rozmezí 130-160°C a po ochlazení se filtruje nučkou ze slinutého skla. Filtrátem je 301 g očekávaného produktu s obsahem síry.

Příklad B-10

Směs 1175 g (6 mol) Diels-Alder-ove aduktu isoprenu a butylesteru kyseliny akrylové a 192 g (6 mol) sirného květu se zahřívá 30 minut na 108-110°C a potom 6 hodin na 155-165°C za neustálého probublávání reakční směsi dusíkem v množství 7.000 až 14.000 cm³ za hodinu. Potom se reakční směs ochladí a za teploty místnosti filtruje. Produkt se ponechá v klidu 24 hodin a znovu se filtruje. Filtrát odpovídá očekávanému produktu.

Příklad B-11

Za teploty místnosti se smíchá 4,5 molů síry a 4,5 molů aduktu isoprenu na methylester kyseliny methakrylové, a reakční

směs se zahřívá hodinu na 110°C . Přitom se reakční směsí probublává dusík rychlostí jako v předchozím příkladu; teplota se zvýší na $150\text{--}155^{\circ}\text{C}$, zahřívání na tuto teplotu trvá 6 hodin za nepřerušného zavádění dusíku. Potom se ponechá reakční směs stát několik hodin za chladnutí na teplotu místnosti, filtruje se a jako filtrát se získá 842 g očekávaného produktu s obsahem síry.

Příklad B-12

Připraví se směs 1703 g (9,4 mol) addktu butylesteru kyseliny akrylové na butadien jako v příkladu B-8, 280 g (8,8 mol) síry a 17 g trifenylfosfitu a ve vhodném zařízení se postupně vyhřeje během dvou hodin na teplotu asi 185°C za neustálého míchání a zavádění dusíku. V blízkosti $160\text{--}170^{\circ}\text{C}$ se projeví exothermní průběh reakce, reakční směs se udržuje na teplotě asi 185°C po 3 hodiny, ochladí se během dvou hodin na 90°C a za pomoci nějakého filtračního prostředku se filtruje. Filtrátem je očekávaný produkt s obsahem hmotnostně 14,0% síry.

Příklad B-13

Opakuje se postup dle příkladu B-12 s tou změnou, že se nepoužije při reakci trifenylfosfit.

Příklad B-14

Opakuje se postup dle příkladu B-12 s tou změnou, že se místo trifenylfosfitu použijí 2,0 g triamylaminu jako katalyzátoru síření.

Sířené terpeny použitelné jako zdroj síry (B)

Zdrojem síry může být nejméně jedna sloučenina typu sířeného terpenu nebo kompozice, připravená sířením směsí, obsahující nejméně jeden terpen a nejméně jednu další olefinickou sloučeninu.

Výrazem "sloučenina typu terpenu", jak se zde používá, se míní různé isomerní uhlovodíky terpenové skupiny obecné-

ho sumárního vzorce $C_{10}H_{16}$, jak jsou obsaženy v terpentinu, borové silici, dále četné dipenteny, jakož i četné deriváty syntetické i přírodní, obsahující navíc kyslík. Obvykle se použijí směsi takových sloučenin, zvláště v případech přírodních zdrojů, jako jsou borová silice a terpentin. Borová silice, jež se získává rozkladnou destilací odpadu borové dřeva za použití přehřáté vodní páty, obsahuje například směs derivátů terpenů, jako jsou α -terpineol, β -terpinel, α -fenchol, kafr, směs borneolu a isoborneolu, fenchon, estragol, dihydro- α -terpineol, anethol a další monoterpenické uhlovodíky. Specifické poměry a případná množství různých složek borové silice budou závislé na případném zdroji a stupni čistoty. Skupina produktů na základě borové silice je obchodně dostupná od "Hercules Incorporated". Bylo zjištěno, že produkty typu borové silice, označované obvykle jako terpenické alkoholy od "Hercules Incorporated" jsou zvláště vhodné při přípravě sířených produktů, použitých podle tohoto vynálezu. Příklady takových produktů zahrnují α -terpineol s obsahem asi 95-97% α -terpineolu, a směs terc.terpenických alkoholů o vysoké čistotě, obsahující obvykle 96,3% terc.-alkoholů. "Terpineol 318 Prime" je směs isomerních terpineolů, získaná dehydratací hydrátu terpenu a obsahuje hmotnostně asi 60-65% α -terpineolu a 15-20% β -terpineolu, dále 18-20% dalších terc.-terpenických alkoholů. Jiné směsi použitelných borových silicí jsou rovněž dostupné od "Hercules" pod označeními, jako jsou Yarmor 302, Herco pine oil, Yarmor 302W, Yarmor F a Yarmor 60.

Terpenickými sloučeninami, které lze použít jako zdroj síry, mohou být sířené terpenické sloučeniny, jejich směsi nebo směsi nejméně jedné terpenické sloučeniny a nejméně jednoho sířeného terpenu. Sířené terpenické sloučeniny se dají připravit sířením terpenických sloučenin sírou, jejichmi halogenidy nebo použitím směsi síry či oxidu siřičitého se sirovodíkem, jak to bude zde dále ještě podrobněji popisováno. Síření různých terpenických sloučenin bylo již dříve popsáno, tedy síření borové silice například v americkém patentovém spise 2 012 446.

Jako další olefinické sloučeniny, které lze kombinovat s terpenickými látkami, se mohou použít některé z olefinických látek, jak to již bylo dříve zde uvedeno v kapitole "Sířené olefiny, použitelné jako zdroj síry (B)".

Dalšími olefiny, které lze použít v kombinaci s terpeny mohou být nenasycené mastné kyseliny, některý odpovídající ester nebo směsi takových látek nebo směsi těchto látek s olefiny, popsanými výše. "Výraz" mastná kyselina", jak se zde používá se vztahuje ke kyselinám, které lze získat hydrolyzou přírodních rostlinných či zvířecích tuků a olejů. Takové kyseliny obsahují obvykle asi 16 až asi 20 uhlíkových atomů a jsou to směsi nasycených a nenasycených kyselin. Nenasycené kyseliny, obsažené v přírodních rostlinných a živočišných tucích a olejích mohou obsahovat jednu či více dvojných vazeb a patří sem kyseliny palmitolejová, olejová, linolové, linolenové a eruková.

Nenasycené kyseliny mohou rovněž být představovány směsí kyselin, jak byly zde výše uvedeny jako hydrolytické produkty materiálů, jako je olej ze sádla, talový olej, podzemnicový, sojový, slunečnicový olej nebo olej ze semen bavlněných, slunečnicových a pšeničných. Talový olej je směs pryskyřičných kyselin, majmě abietové, a nenasycených mastných kyselin, hlavně olejové a linolové, přičemž talový olej je vedlejší produkt při sulfátovém postupu zpracování dřeva.

Často je výhodné přidávat do reakční směsi různé materiály, použitelné jako promotory síření, a ty mohou být povahy kyselé, bázeické nebo neutrální.

Množství použitého promotoru činí obvykle asi 0,0005-2,0%, přepočteno na hmotnost terpenů i olefinických sloučenin dohromady. V případě amoniaku a aminů, které jsou výhodnými promotory, činí toto množství asi 0,0005-0,5 mol na mol hmotnosti dohromady a zvláště pak 0,001-0,1 mol.

Voda bývá rovněž v reakční směsi buď jako promotor nebo jako ředidlo jednoho či více ze zde uvedených promotorů. Množství vody, pokud je přítomná, činí obvykle hmotnostně asi

1-25%, přepočteno na hmotnost olefinické sloučeniny, ale přítomnost vody nemá zásadní význam a v případě použití některých typů zařízení může být a i výhodné provádět reakci v podstatě za bezvodých podmínek.

Pokud se promotory vůbec přidávají do reakční směsi, jak je to popsáno výše, pozoruje se obvykle, že lze reakci provádět za nižších teplot a z hlediska barvy je produkt obvykle světlejší.

Sířícím činidlem, jež se použije při síření terpenů, může být například síra, její halogenid jako je chlorid sirný či sirnatý, směs sirovodíku a síry nebo síry s dioxidem síry a pod. Výhodná je síra nebo její kombinace se sirovodíkem. Avšak je zcela jasné, že se mohou použít, je-li to vhodné - další jiná sířící činidla náhradou za jmenovaná. Obchodné zdroje všech sířících činidel jsou jasné a nečistoty, které jsou v nich normálně obsaženy, tam mohou být bez rušivých účinků.

Provádí-li se sířící reakce za použití pouhé síry jako takové, provádí se to pouhým zahříváním sířené látky se sírou na teploty od asi 40 do asi 250°C, obvykle od asi 150 do asi 210°C. Hmotnostní poměr kombinace terpenů s olefinickým uhlovodíkem k síře může kolísat mezi asi 5:1 do asi 15:1, obvykle činí mezi asi 5:1 do asi 10:1. Vlastní reakce se provádí za účinného míchání, obvykle v prostředí inertního plynu, třeba dusíku. Je-li kterákoli z reakčních složek patrným způsobem těkavá za reakční teploty, může být reakční nádoba uzavřena a udržována pod tlakem. Často bývá výhodné přidávat do reakční směsi ostatních složek síru po částech.

Při použití směsi síry a sirovodíku se pohybuje množství těchto látek na mol terpenů a dalšího olefinu obvykle v poměru asi 0,3 do asi 3 gr-atomy a asi 0,1 do asi 1,5 mol. Vhodným rozmezím je množství od asi 0,5 do asi 2,0 gr-atomů na asi 0,4 až asi 1,25 mol, nejžádoucněji od asi 0,8 do asi 1,8 gr-atomů a asi 0,4 do asi 0,8 mol v tom kterém případě. Při semikontinuálním postupu se mohou tyto složky mísit v jakémkoli poměru, ale s ohle-

dem na jejich vzájemný poměr tak, aby celková spotřeba odpovídala uvedeným poměrům. Takže například pokud se reakční nádoba naplní zprvu jen sírou, přidávají se olefinická sloučenina a sirovodík postupně tak, že se dosáhne očekávaného poměru.

Při použití síry a sirovodíku při sířící reakci se používá teplotní rozmezí obecně od asi 50 do asi 350°C s tím, že výhodným rozmezím je asi 100 až asi 200°C a zvláště výhodným od asi 120 do asi 180°C. Reakce se často provádí za vyššího tlaku, kterým může být tlak autogenní, tedy který se samovolně vyvine během reakce, ale také lze pracovat za vnějšího vyššího tlaku. Tlak, který se vyvine během reakce, je závislý na typu reakce a použitého postupu, na reakční teplotě a tlaku par reakčních složek i produktů a může značně kolísat v průběhu reakce.

Zatím co je obvykle výhodné, aby reakční směs tvořily pouze složky a reakční činidla, jak je to uvedeno výše, může se reakce provádět též za přítomnosti inertního rozpouštědla, jako je například některý alkohol, ether, ester, alifatický uhlovodík, halogenovaný aromatický uhlovodík atd, pokud je taková látka kapalná v použitém teplotním rozsahu. Pokud je reakční teplota poměrně vysoká, například asi 200°C, může docházet k určitému ~~ovlivňování~~ ovlivňování síry z produktu, čemuž lze předejít prací za nižší teploty, například od asi 150 do asi 170°C.

Doba, jež je nutná pro sířící reakci, je závislá na reakčních složkách, jejich poměru, reakční teplotě, na přítomnosti či nepřítomnosti promotorů i na čistotě všech reakčních složek. Pokud se jako sířící činidlo použije směs síry a oxidu siřičitého, a reakce se provádí v uzavřeném systému za zvýšeného tlaku, dá se průběh reakce sledovat zaznamenáváním tlaku v reakční nádobě a reakci lze pokládat obecně za zcela skončenou, ustálí-li se tlak na konstantní hodnotě. Ještě s odkazem na přípravu sířených směsí právě popsány postupy lze obvykle pokládat za výhodné, odstraní-li se všechny nízkovroucí podíly, typicky odvzdušněním reakční nádoby nebo destilací za normálního tlaku, ve vakuu či prudkým přehřátím, dále zavedením inertního plynu,

jako je dusík, což se provádí za vhodného tlaku i teploty. Jakékoli pevné podíly v reakční směsi lze odstranit běžnými postupy, v největším počtu případů pouhým odlitím kapalného produktu. Je-li třeba, lze to provést i filtrací nebo odstředěním.

Další příklady B-15 až B-18 popisují přípravu sířených terpenů a sířených směsí terpenů s olefinickými sloučeninami, kteréžto jsou vhodné jako zdroje síry (B).

Příklad B-15

Do reakční nádoby se vnese 372 g (2 ekv.) běžně dostupné borové silice, a ta se za míchání vyhřeje na 35°C, potom se pomalu přidává 128 g síry za neustálého zavádění dusíku do reakční směsi, jejíž teplota se udržuje na 35°C. Po skončeném zavádění síry se stále zavádí dusík a teplota se zvýší až na 145°C k varu pod zpětným chladičem. Po celkové reakční době asi 8 hodin se směs filtruje za použití pomocného filtračního prostředku, a filtrát, jímž je očekávaný sířený produkt, obsahuje hmotnostně 23,35% síry.

Příklad B-16

Opakuje se postup dle příkladu B-15 s tou změnou, že reakční směs obsahuje 186 g borové silice (1 ekv.) a 32 g síry (1,0 ekv.). takto získaný produkt se vyznačuje hmotnostním obsahem síry 15,6%.

Příklad B-17

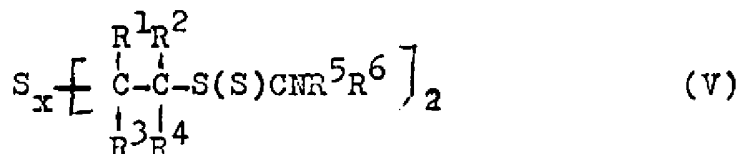
Do reakční nádoby se vnese 372 g (2 ekv.) borového oleje a 96 dílů (3 ekv.) síry; po přidání veškerého množství síry se reakční směs pod dusíkem a za probublávání dusíkem vyhřeje na 150°C. Na této teplotě se pak udržuje 10 hodin, filtruje se za použití pomocného filtračního prostředku, jako filtrát se získá očekávaný produkt s obsahem síry hmotnostně 17,25%.

Příklad B-18

Připraví se směs 186 g (1 ekv.) borové silice a 168 g (1 ekv.) polypropylenu, a za míchání se přidává 96g (3 ekv.) síry za míchání. Reakční směs se vyhřeje na teplotu asi 170°C za stálého zavádění dusíku a udržuje se na této teplotě 10 hodin. Po ochlazení reakční směsi se tato filtruje za použití pomocného filtračního prostředku, a jako filtrát se získá očekávaný produkt s obsahem síry hmotnostně 16,79%.

Dithiokarbamáty s navázanou sírou, použitelné jako zdroj síry (B)

Podle jednoho z provedení může být zdrojem síry (B) dithiokarbamát s navázanou sírou obecného vzorce V



kde R^1 , R^2 a R^3 znamenají vzájemně nezávisle vodík nebo uhlovodíkovou skupinu, R^4 znamená vodík, hydroxylovou skupinu nebo uhlovodíkovou skupinu, R^5 a R^6

znamenají vzájemně nezávisle vodík, uhlovodíkovou skupinu nebo takovou skupinu, substituovanou hydroxylovou funkcí, nebo R^3 a R^4 dohromady a/nebo R^5 a R^6 dohromady, anebo R^1 a R^3 dohromady a/nebo R^2 a R^4 dohromady mohou tvořit cyklickou skupinu, a x znamená číslo od 1 do asi 8.

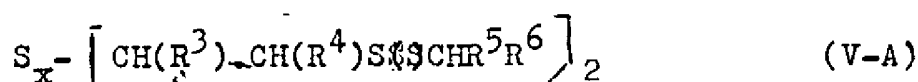
Uhlovodíková skupina R^1 až R^4 může být normální nebo větvená. Každá ze skupiny R^1 až R^6 může vzájemně nezávisle obsahovat od 1 až asi do 100 uhlíkových atomů, s výhodou od 1 do asi 30 uhlíkových atomů.

Skupiny R^1 až R^4 mohou být povahy alifatické nebo aromatické, jako jsou skupiny alkylové, cykloalkylové, alkarylové, aralkylové nebo arylové. R^3 a R^4 dohromady a/nebo R^5 a R^6 mohou být alkylenové skupiny, obsahující od asi 4 do asi 7 atomů uhlíku. V takovém případě mohou R^3 a R^4 dohromady s uhlíkovým ato-

mem vázaným na R^3 a R^4 v obecném vzorci V tvořit cykloalkylovou skupinu a R^5 i R^6 spolu s dusíkovým atomem vázaným na R^5 a R^6 v obecném vzorci V tvoří heterocyklickou skupinu.

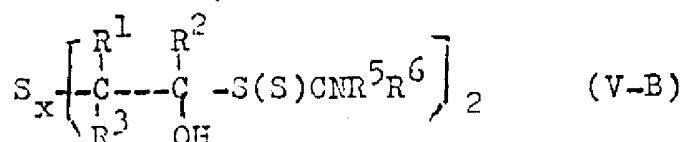
Jako specifické příklady uhlovodíkových skupin R^1 až R^6 lze uvést skupinu methylovou, ethylovou, isopropylovou, isobutylovou, sek.butylovou, cyklohexylovou, cyklopentylovou, oktylovou, dodecylovou, oktadecylovou, eikosylovou, behenylovou, triakontanylovou, fenylovou, naftylovou, fenethylovou, oktylfenylovou, tolylovou, xylylovou, dioktadecylfenylovou, triethylfenylovou, chlorfenylovou, methoxyfenylovou, dibromfenylovou, nitrofenylovou, 3-chlorhexylovou atd.

Podle jednoho z provedení je dithiokarbamat s navázanou sírou, odpovídající tomuto vynálezu, charakterizován obecným vzorcem V-A



kde x znamená číslo od 1 do 2, R^3 a R^4 znamenají vodík nebo uhlovodíkovou skupinu, a R^5 a/nebo R^6 znamenají individuálně uhlovodíkovou skupinu. Tou může být kterákoli z výše popsaných se zřetelem na obecný vzorec V. Obecně řečeno mohou R^5 a R^6 obsahovat 1 až asi 50 atomů uhlíku a R^3 i R^4 znamenají uhlovodíkovou skupinu s 1 až asi 100 atomy uhlíku.

Podle jednoho z provedení jsou dithiokarbamaty charakterizovány obecným vzorcem V-B



kde R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 a x mají výše uvedené významy ve vztahu k obecnému vzorci V.

Podle jednoho provedení se dithiokarbamaty s navázanou sírou připravují postupem, který záleží ze stupňů

(A) reakce halogenidu síry s asi stechiometrickým ekvivalentem

(i) nejméně jednoho olefinického uhlovodíku, nebo

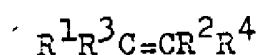
(ii) aldehydu nebo ketonu za teploty a po dobu, jež dostačuje ke vzniku di(halogenuhlovodíkovo)-sírného meziprojektu nebo dialdehydo- či diketosírného meziprojektu, a

B) provede se reakce meziprojektu se solí dithiokarbamatů v množství dostačujícím k tomu, aby došlo k náhradě obou halogenových skupin dithiokarbamatovými skupinami, nebo aby zreagovaly obě karbonylové skupiny dialdehydu nebo diketonu.

Pokud je výchozím materiálem (i) nejméně jeden olefinický uhlovodík, je získaný produkt charakterizován buď vzorcem V nebo vzorcem V-A, nebo je produktem směs, obsahující hlavně materiály, charakterizované vzorci V a V-A. Pokud je výchozím materiálem (ii) aldehyd nebo keton, pak je produkt charakterizován v první řadě vzorcem V-B.

Jako halogenidy síry, použité v prvním stupni (A), se mohou použít chlorid sirný, chlorid sirnatý, bromid sirný, bromid sirnatý nebo směsi kteréhokoli z výše uvedených halogenidů s elementární sírou v měnících se množstvích.

Jako výchozí látky ve stupni (A) se mohou použít různé olefiny či jejich směsi. Za nízkou cenu jsou dostupné směsi olefinů jako produkty oligomerace ethylenu a/nebo propylenu. Olefinické uhlovodíky obsahují nejméně jednu olefinickou dvojnou vazbu, jež je definována jako nearomatická dvojná vazba. Znamená to, že taková dvojná vazba spojuje dva alifatické uhlíkové atomy. Olefin lze charakterizovat obecným vzorcem



kde každý ze symbolů R^1 , R^2 , R^3 a R^4 znamená vodík nebo uhlovodíkovou skupinu ve smyslu definice u obecných vzorců V, V-A nebo V-B. Ačkoliv je možno použít diolefinické uhlovodíky, je výhodné, aby použitým olefinem byl monoolefin a tím může být monoolefinický uhlovodík s koncovou dvojnou vazbou, to znamená takové olefiny, kde R^1 a R^3 znamenají vodík a R^2 a/nebo R^4 znamenají alkylovou nebo arylovou skupinu. Použitelné jsou rovněž i interné olefinické sloučeniny, například takové, kde R^1 a R^2 znamenají alkylovou nebo arylovou skupinu. Zvláště žádoucí jsou olefinické sloučeniny obsahující 3 až asi 100 atomů uhlíku a přesněji od 3 do asi 30 uhlíkových atomů.

Užitečnými olefinickými sloučeninami jsou také isobuten, propylen a jejich dimery, trimery, tetramery atd, i jejich směsi.

Z těchto sloučenin jsou zvláště vhodné isobutylene, diisobutylene, triisobutylene a tetraisobutylene se zřetelem obzvláště k jejich dostupnosti.

Produktem, který se získá z reakce halogenidu síry s jedním či více z výše uvedených olefinických uhlovodíků je jako meziprodukt di(halogenuhlovodíkový)-sulfid, vzniklý adicí elementární síry, resp. jejího halogenidu na nenasycený uhlíkový atom olefinu. Reakce proběhne smícháním olefinu a halogenidu síry s tím, že se průběh reakce urychlí zvýšením teploty reakční směsi. Takže reakční teplota se obvykle pohybuje mezi asi -20°C až asi 120°C až do skončení reakce. reakční teplota je dána a ovládána reaktivitou výchozího olefinu a tepelnou stálostí reakčního produktu.

Obměně lze olefin nejdříve vyhřát na potřebnou teplotu a potom přikapávat halogenid síry, obvykle v inertním prostředí rychlostí, jež dostačuje k udržení potřebné teploty. Po skončení přidávání halogenidu síry se může reakční směs dále zahřívat až do skončení reakce.

Množství halogenidu síry, jež reaguje s olefinickým uhlovodíkem, činí obvykle stechiometrický ekvivalent. Tak například pokud monohalogenid síry se použije jako zdroj halogenidu síry, pak reaguje 1 mol se dvěma moly olefinu nebo směsí olefinů.

Mohou se použít katalyzátory nebo promotory reakce, ačkoliv se obvykle zjistí, že to třeba není. Jako příklady takových katalyzátorů či promotorů lze uvést nižší alifatické aminy nebo aromatické aminy, zvláště pak terc.-aminy.

Aldehydy nebo ketony, které se dají použít jako výchozí látky při reakci s halogenidem síry, lze charakterizovat dále uvedeným obecným vzorcem



kde R^1 , R^2 a R^3 znamenají vzájemně nezávisle vodík nebo uhlovodíkovou skupinu, jako je některá z těch, jak byly uvedeny u

vzorců V, V-A a V-B. Pokud je výchozí látkou aldehyd, bude meziprodukt obsahovat 2 aldehydicke karbonylové skupiny, a pokud je výchozí látkou keton, pak sirný meziprodukt bude obsahovat dvě ketonické skupiny

Aldehydy a ketony mohou reagovat s chloridem sirným nebo sirnatým, bromidem sirným nebo sirnatým, jakož i směsí takových halogenidů s elementární sírou.

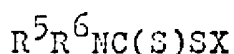
Reakci aldehydu nebo ketonu s halogenidem síry lze jednoduše provést smícháním obou dvou reagujících složek za potřebné teploty, jež může kolísat v rozmezí od asi -30 do asi 250°C nebo i výše. Výhodná reakční teplota se pohybuje obvykle v rozmezí od asi 10 do asi 80°C . Reakci je možno provést za přítomnosti ředidla či rozpouštědla, jako je benzen, ropa, hexan, chlorid uhličitý, chloroform, minerální olej atd. Ředidlo či rozpouštědlo usnadňuje kontrolu reakční teploty a dokonalé promíchání reakčních složek.

Vzájemná relativní množství aldehydu nebo ketonu a halogenidu síry mohou kolísat v širokém rozmezí. V největším počtu případů připadá na reakci poměr 2 moly aldehydu nebo ketonu na 1 mol halogenidu síry, ovšem může se v jiných případech použít nadbytek jedné či druhé složky. Pokud jsou žádoucí látky, jež by obsahovaly více než dva atomy síry, například x znamená číslo 3-8, pak lze takové sloučeniny připravit reakcí aldehydů nebo ketonů se směsí halogenidu síry a sírou. To se zpravidla provádí předchozí reakcí halogenidu síry se sírou před vlastní reakcí s aldehydem či ketonem.

Jako specifické příklady aldehydů, jež lze použít při reakci s halogenidy síry, patří například acetaldehyd, propionaldehyd, butyraldehyd, isobutyraldehyd, 2-ethyl-1-hexaldehyd, cyklohexankarboxaldehyd ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CHO}$), jako příklady ketonů lze uvést dimethylketon, methylethylketon, diethylketon, methylisopropylketon, methylisobutylketon atd.

Dithiokarbamáty s navázanou sírou se připravují reakcí výše uvedeného sirného meziproduktu se solí dithiokarbamátu v množství dostačujícím k tomu, že se nahradí skupina, obsahující halogen, dithiokarbamátovou skupinou nebo že zreagují obě karbonylové skupiny dialdehydu nebo diketonu jako meziproduktu. Soli

dithiokarbamové kyseliny lze vyjádřit obecným vzorcem



kde R^5 a R^6 znamenají vzájemně nezávisle vodík, uhlovodíkovou skupinu, případně substituovanou hydroxylem a X znamená alkalický kov, terc.-amin nebo jiný zásaditý materiál. Soli dithiokarbamové kyseliny se mohou připravovat reakcí aminu R^5R^6NH se sirouhlíkem za přítomnosti báze, obvykle hydroxidu alkalického kovu a obvykle v molárním poměru 1 : 1 : 1. Jako báze se s výhodou použije hydroxid alkalického kovu, jako je sodný či draselný, s výhodou vždy sodný. Avšak jako báze se může použít i terc.amin nebo nadbytek aminu, který se používá při vlastní reakci.

Uhlovodíková skupina, případně substituovaná hydroxylem ve smyslu R^5 a R^6 může obsahovat 1 až asi 50 uhlíkových atomů, s výhodou jde však o nižší uhlovodíkové skupiny. Podle jednoho z provedení jsou R^5 a R^6 alkylenové skupiny, obsahující od asi 4 do asi 7 uhlíkových atomů a v takovém případě tvoří R^5 a R^6 spolu s dusíkovým atomem, na kterém jsou R^5 a R^6 vázány, heterocyklickou skupinu. Ta může obsahovat (i v alkylenové části) další atomy, jako je kyslík či síra.

Jako specifické příklady aminů R^5R^6NH , kterých lze použít při tvorbě karbamátů, lze uvést například methyamin, propylamin, dimethyamin, diethylamin, dipropylamin, dibutylamin, methylethylamin, methylcyklohexylamin, piperidin, morfolin, dihexylamin, dioktylamin, dikokoamin, methylhydroxyethylamin, dihydroxyethylamin, piperazin atd.

Kovové soli dithiokarbamové kyseliny jsou známy a mohou se připravovat, jak to každý odborník zná. Jednou z možností přípravy solí dithiokarbamové kyseliny s alkalickými kovy je reakce aminu, sirouhlíku a hydroxidu alkalického kovu, obecně se tyto reagující složky smíchají a ponechají reagovat za nízkých teplot, jako je rozmezí od asi 0 do 15°C. Podle jednoho z provedení se vodný roztok aminu ochladí na 0 až 15°C a přikapává se sirouhlík, obvykle v inertní atmosféře před nebo během přidávání hydroxidu alkalického kovu. Při jiném provedení se vodný amin ochladí, načež

se přidává hydroxid alkalického kovu a potom sirouhlík. Poté co se všechny složky smíchají za nízké teploty, tedy od 0 do 15°C, se nechá za míchání teplota reakční směsi vystoupit na normální teplotu místnosti.

Soli kyseliny dithiokarbamové, jak se připraví výše uvedeným postupem, reagují obvykle ihned bezprostředně se sirnými meziprodukty, výše popsány. K usnadnění průběhu reakce lze přidat rozpouštědla, a jako uspokojující se v tomto případě ukázaly být alkoholy. Reakce mezi sirným meziproduktem a solí dithiokarbamové kyseliny obvykle probíhá mezi teplotou místnosti až varem reakční směsi pod zpětným chladičem. Provádí se tak dlouho, až je v podstatě skončena, to činí obvykle 5 až asi 24 hodin. Na konci reakci se vodný podíl oddělí a z organické fáze se izoluje produkt.

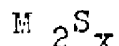
Produktem reakce monohalogenidu síry g olefinickým uhlovodíkem s následující reakcí s dithiokarbamátem je obvykle směs produktů, které lze vyjádřit obecnými vzorci V nebo V-A. Pokud se reakce provádí s aldehydem nebo ketonem místo olefinického uhlovodíku, vzniká jako reakční produkt rovněž směs látek, ve kterých se má za to, že převažuje látka struktury V-B.

Dithiokarbamáty s navázanou sírou se mohou připravovat postupem, který záleží v těchto stupních:

- a) reakcí olefinického uhlovodíku s halogenem vzniká meziprodukt, obsahující halogen, a
- b) reakcí tohoto meziprodktu se sirníkem alkalického kovu a solí kyseliny dithiokarbamové, použitých v dostačujícím množství k náhradě halogenu se látka substituue částečně dithiokarbamátovými skupinami a/nebo částečně sulfidickými skupinami.

Při tomto postupu se může použít kterýkoli z olefinických uhlovodíků a jakákoli sůl dithiokarbamové kyseliny, jak jsou popsány výše. Reakce halogenu s olefinickým uhlovodíkem jsou velmi dobře známé a může se použít kterýkoli z postupů, jimiž reaguje halogen s olefinickým uhlovodíkem za vzniku meziproduktů, obsahujících halogen.

Strukturu sirníku alkalického kovu, který se používá ve druhém reakčním stupni, lze obecně vyjádřit vzorcem



kde M znamená alkalický kov a x znamená 1, 2 nebo 3. Z důvodů ekonomických i účinnosti je výhodnou sloučeninou sirník sodný.

Podle jednoho z provedení se provádě nejprve reakce mezi-
produktu, obsahujícího halogen, se sirníkem alkalického kovu a
potom se solí dithiokarbamové kyseliny. Ačkoliv tyto dvě složky
mohou navzájem reagovat je velmi širokém rozmezí, obvykle je
žádoucí, aby reagovaly 4 ekvivalenty meziprojektu, obsahujícího
halogen, s jedním molem sirníku alkalického kovu a dvěma moly
solí dithiokarbamové kyseliny. Reakci lze provést za jakékoli
vhodné teploty od teploty místnosti až asi do 100°C či výše
v některých případech. Produkt, který se získá touto reakcí,
tvoří obvykle směs látek, jež obsahuje primárně dithiokarbamáty
s navázanou sírou, které jsou použitelné v mazacích a jiných
funkčních kapalinách.

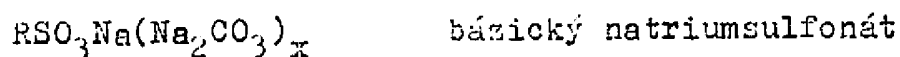
Příprava sířených bázičkých produktů

Sířené bázičké produkty podle tohoto vynálezu se připra-
vují tak, že se působí na bázičký produkt (A) nebo bázičký pro-
dukt (A'), obsahující bor, sírou nebo zdrojem síry (B) po
účinnou dobu a za teploty, jež dostačuje ke vzniku žáducího sí-
řeného produktu. Jak je to naznačeno výše, má se za to, že sířený
produkt tvoří nejméně část thiosulfátu. Reakce se dá provádět
smícháním síry nebo zdroje síry s bázičkým produktem za použití
běžných postupů míchání. Doba reakce činí obvykle od asi 0,1
hodin do asi 200 hodin, s výhodou od asi 1 do asi 100 hodin,
výhodněji od asi 5 do asi 50 hodin a v četných případech od
asi 10 do asi 30 hodin. Teplota se obvykle pohybuje od asi
teploty místnosti až do teploty rozkladu reagujících složek
nebo žáducích produktů s tím, že dosahuje nejnižší takové
teploty, s výhodou jde o rozmezí od asi 20 do asi 300°C, výhodněji
od asi 20 do asi 200°C, nejvýhodněji od asi 20 do asi 150°C.

Typický poměr ekvivalentů síry nebo zdrojů síry na ekvivalent bázeického produktu činí od asi 0,1 do asi 10, s výhodou od asi 0,3 do asi 5, nejvýhodněji od asi 0,5 do asi 1,5. Podle jednoho provedení činí poměr od asi 0,65 do asi 1,2 ekvivalentů síry nebo zdroje síry na ekvivalent bázeického produktu.

Z hlediska této reakce je vztažen ekvivalent síry nebo zdroje síry (B) na počet molů síry, které mohou reagovat s oxidem siřičitým v bázeickém produktu (A) nebo v bázeickém produktu (A'), obsahujícím bor. Takže například elementární síra má ekvivalentní hmotnost rovnou atomové hmotnosti. Ekvivalent bázeického produktu (A) nebo produktu, obsahujícího bor (A') je založen na počtu molů SO_2 v bázeickém produktu, který je schopen reagovat se sírou. Takže bázeický produkt (A) nebo bázeický produkt (A'), obsahující bor, obsahující 1 mol oxidu siřičitého, má ekvivalentní hmotnost rovnou skutečné hmotnosti. Bázeický produkt, obsahující 2 moly oxidu siřičitého, má ekvivalentní hmotnost rovnou polovině skutečné hmotnosti.

Aniž bychom se chtěli vázat na theorii, má se za to, že produktem, který se tvoří při použití oxidu siřičitého nebo zdroje oxidu siřičitého jako kyselého materiálu (A)(V) nebo se tvoří při použití oxidu siřičitého nebo zdroje oxidu siřičitého k náhradě kyselého materiálu (A)(V), je směs určitého počtu produktů, ale obsahuje, nejméně z části, siřičitan a produktem, který vzniká v důsledku šíření sírou nebo zdrojem síry (B) je rovněž směs určitého počtu produktů s obsahem, a to nejméně z části, thiosíranu. Takže například je-li bázeickým produktem (A) natriumsulfonát, připravený použitím oxidu uhličitýho jako kyselého materiálu, lze strukturu vyjádřit vzorcem



siřičitan, který vzniká stykem natriumsulfonátu s oxidem siřičitým či jeho zdrojem, se dá vyjádřit vzorcem



a thiosíran, vznikající šířením uvedeného siřičitanu sírou ne-

bo zdrojem síry (B) se dá vyjádřit strukturním vzorcem



příčemž v každém z uvedených vzorců x znamená číslo, jež je obvykle rovno jedné či více. Postup obou těchto reakcí lze sledovat použitím infračervených spekter nebo analýzou na základě čísla zásaditosti. Jedním z postupů kvantitativního stanovení obsahu siřičitanu a thiosíranu v sířených bázičských produktech podle tohoto vynálezu je použití diferenční pulsní polarografie, což je známý analytický postup záležející v měření proudu proti potenciálu na vzorku v elektrolytické cele.

Další příklady 1 až 13 popisují podrobně přípravu sířených bázičských produktů podle tohoto vynálezu.

Příklad 1

Směs 1400 g (5,5 ekv.) prvního siřičitanu, získaného z produktu dle příkladu A-1 a oxidu siřičitého, obsah síry hmotnostně 12,6%, obsah sodíku 17,6%, dále 300 g (1,0 ekv.) druhého siřičitanu, získaného z produktu dle příkladu A-1 a oxidu siřičitého s hmotnostním obsahem síry 10,7% a sodíku 16,2% a ještě 208 g (6,5 ekv.) síry se vyhřeje na teplotu 140°C a na této teplotě se udržuje za míchání po dobu 22 hodin. Získá se tím 1535 očekávaného produktu ve formě hnědého oleje. Hmotnostní obsah síry: 22%, sodíku: 16,9%.

Příklad 2

Směs 1172 g (4 ekv.) produktu z příkladu A-47 a 64 g (2 ekv.) síry se vyhřeje na teplotu 140-150°C a směs se udržuje za míchání na této teplotě 21 hodin. Výsledkem je 1121 g produktu ve formě hnědého oleje, hmotnostní obsah síry 15,7%, sodíku 17,2%.

Příklad 3

Směs 1172 g (4 ekv.) produktu z příkladu A-47 a 102 g

(3,2 ekv.) síry se vyhřeje na teplotu 140-150°C, udržuje se na uvedené teplotě 21 hodin a získá se tím 1246 g hnědého oleje, hmotnostně obsah síry 17,5%, sodíku 16,6%.

Příklad 4

Směs 1464 g (6 ekv.) produktu z příkladu A-47 a 125 g (3,9 ekv.) síry se vyhřeje na 135°C a udržuje na této teplotě za míchání po dobu 23 hodin. Filtrací za spolupoužití infusoriové hlínky se získá 1430 g produktu.

Příklad 5

Směs 500 g produktu z příkladu A-47 a 77 g síry se vyhřeje na 149-153°C a udržuje pak za míchání na uvedené teplotě po dobu 23 hodin. Výsledkem je 472 g očekávaného produktu.

Příklad 6

Směs 880 g (2 ekv.) produktu z příkladu A-49 a 77 g (2,4 ekv.) síry se vyhřeje na teplotu 130°C a za této teploty míchá 17,5 hodin. Přidá se 100 g ředícího oleje a směs se dále zahřívá hodinu na 140-150°C. Po filtraci se takto získá 985 g produktu ve formě hnědého oleje, hmotnostní obsah síry 12,1%, sodíku 10,48%, boru 5,0%.

Příklad 7

Směs 1310 g (3,36 ekv.) produktu z příkladu A-48 a 53,4 g (1,67 ekv.) síry se vyhřeje na teplotu 140-150°C a udržuje se na této teplotě za míchání 29,5 hodin. Po ochlazení na 100°C se filtruje za použití infusoriové hlínky, získá se tak 1182 g produktu ve formě hnědo-černého oleje. Hmotnostní obsah síry 12,0%, sodíku 17,5%, číslo bazicity (bromfenolová modř) 241. Korozní zkouška na měděné destičce (ASTM D130)

1B-2A (100°C, 3 hodiny, 1%),

2A-2B (100°C, 3 hodiny, 5%).

Příklad 8

Směs 1500 g (3,84 ekv.) produktu z příkladu A-48 a 98,4 g (3,10 ekv.) síry se vyhřeje na teplotu 150°C a za této teploty se reakční směs míchá pod dusíkem 24 hodin. Po filtraci za spolupoužití infusoriové hlínky se takto získá 1418 produktu, hmotnostní obsah síry 14,0%, sodíku 16,6%, číslo basicity (bromfenolová modř) 150. Korozní zkouška na měděné destičce (ASTM D 130)

2B-2C (100°C, 18 hodin, 1%)

4B (100°C, 3 hodiny, 5%).

Příklad 9

Směs 8960 g (70 ekv.) produktu z příkladu A-1 a 1024 g (32 ekv.) síry se vyhřeje na 140-150°C za míchání a během 34 hodin se do reakční směsi zavede 2240 g (70 ekv.) oxidu siřičitého v množství 42.000 cm³ za hodinu. Potom se do reakční směsi zavádí za teploty 150°C proud dusíku a následující filtrací za použití infusoriové hlínky se získá 9330 g produktu ve formě čirého hnědého oleje, hmotnostní obsah síry 21,68%, sodíku 15,86%, korozní zkouška na měděné destičce (ASTM D130)

1A (100°C, 3 hodiny, 5%).

Příklad 10

Směs 1468 g (4 ekv.) produktu z příkladu A-50 a 128 g (4 ekv.) síry se vyhřeje na teplotu 140°C a za udržování této teploty se po míchání 1,5-2 hodiny získá 1468 g produktu ve formě hnědého oleje. Hmotnostní obsah síry 16,0%, sodíku 11,8%.

Příklad 11

Směs 1222 g (3,33 ekv.) produktu z příkladu A-50 a 80 g (2,5 ekv.) síry se za míchání a pod dusíkem vyhřeje na 140°C a na této teplotě se udržuje reakční směs 2-3 hodiny. Po filtra-

ci za použití infusoriové hlínky se izoluje 1150 g produktu ve formě hnědého oleje, hmotnostní obsah síry 14,4%, sodíku 11,9%.

Příklad 12

Směs 3480 g (20 ekv.) produktu z příkladu A-43 a 320 g (10 ekv. síry) se obohací za teploty 140-150°C zaváděním 640 g (20 ekv.) oxidu siřičitého v množství 42.000 cm³ za hodinu. Potom se do reakční směsi zavádí dusík a filtrací za použití infusoriové hlínky se získá jako produkt hnědý olej. Výtěžek 3728 g, hmotnostní obsah síry 15,9%, sodíku 11,3%.

Příklad 13

Směs 336 g (0,5 ekv.) nadbázického siřičitanu vápenatého, získaného z 1 ekv. produktu z příkladu A-2 a 1 ekv. oxidu siřičitého a 16 g (0,5 ekv.) síry se zahřívá 8,5 hodin na teplotu 135°C a potom 6 hodin na 150°C. Filtrací se použitím infusoriové hlínky se izoluje 255 g produktu, hmotnostní obsah vápníku 12,1 %, síry 5,7%.

Redukce aktivní síry

Podle jednoho z provedení se dostávají sířené bázecké produkty podle tohoto vynálezu do styku s účinným množstvím nejméně jednoho činidla, redukujícího aktivní síru, takže se sníží obsah aktivní síry v takových produktech. Lze to provést v případech, kdy se má za to, že sířené bázecké produkty je pro uvažované použití příliš agresivní. Výrazem "aktivní síra" se zde míní síra v takové formě, jež může způsobovat zbarvování mědi a podobných materiálů. Pro zjišťování a měření aktivity síry jsou známy běžné testy, standardizované, jako např. ASTM D 130.

Činidlem, redukujícím aktivní síru, může být vzduch v kombinaci s aktivním uhlím, pára, jedna či více se sloučenin

boru (například kyselina boritá), jak to bylo popsáno výše v rámci podnadpisu "Básické produkty s obsahem boru (A')", dále jeden či více z fosfitů, například di- a tributylfosfit, trifenylfosfit, jak je to rovněž popsáno výše v rámci podnadpisu "Kyseliny, obsahující fosfor (A)(I)(c)", dále jeden či více z olefinů (například směs α -olefinů s 16-18 atomy uhlíku), jak je to uvedeno v rámci podnadpisu "Sířené olefiny, použitelné jako zdroj síry (B)", "Sířené terpeny použitelné jako zdroj síry (B)" a "Sířené Diels-Alderovy adiční produkty, použitelné jako zdroj síry (B)".

Podle jednoho provedení je činidlem, redukujícím aktivní síru reakční produkt jedné či více z karboxylových kyselin či odpovídajících derivátů, jak to bylo popsáno výše s podnadpisem "Carboxylic Acids (A)(I)(a)" spolu s jednou či více sloučenin s obsahem dusíku, jako jsou aminy, nebo s organickou hydroxysloučeninou, jako jsou fenoly či alkoholy. Ze skupiny karboxylových kyselin a derivátů lze označit jako zvláště výhodné sloučeniny anhydrid kyseliny maleinové a anhydrid polyisobutenyljantarové kyseliny (střední mol.hmotnost 700 až 2000). Použitelné aminy jsou probrány v americkém patentovém spise 4 234 435 sloupec 21, ř.4 až sloupec 27, ř.50, použitelné alkoholy v téměř patentovém spise sloupec 28, ř.63 až sloupec 35, ř.54. Reakční produkt karboxylové kyseliny či jejího anhydridu se sloučeninou, obsahující dusík nebo hydroxysloučeninu lze potom dodatečně upravit reakcí s jednou či více výše uvedených sloučenin, obsahujících dusík, a/nebo reakcí s jednou či více sloučenin pro následnou úpravu (například jako je kyselina boritá), viz americký patentový spis 4 234 435, sloupec 41, ř. 48 až sloupec 42, ř.17. Postupy pro přípravu takových reakčních produktů uvedených karboxylových kyselin a následná úprava reakčních produktů je popsána v americkém patentovém spise 4 234 435, sloupec 27, ř.51 až sloupec 28, ř.62, dále sloupec 35, ř.55 až sloupec 36, ř.33 a sloupec 42, ř.18-50. Vše co je třeba, je pouze to, aby tamže uvedené karboxylové kyseliny

byly nahrazeny acylačními činidly či acylačními činidly o vysoké molekulární hmotnosti, jak je to uvedeno v řečeném patentovém spise, obvykle na podkladu ekvivalentů. Dříve uvedené části z amerického patentového spisu 4 234 435 jsou zde uvedeny jako odkaz.

Podle jednoho provedení je kompozice podle tohoto vynálezu mazná kompozice nebo funkční kapalina na podkladě oleje, a při takovém provedení lze snížit obsah aktivní síry sířeného bázeického produktu, tak, že se do řečené kompozice přimíchá účinné množství soli kovu II. skupiny nebo jedna či více z fosfodithiových kyselin, popsaných výše v kapitole s podnadpisem "Phosphorus-Containing Acids (A)(I)(c)". Patří sem zinečnatá sůl kyseliny dicyklohexylfosfodithiové, zinečnatá sůl kyseliny dioktylfosfodithiové, barnatá sůl kyseliny di-(heptyl-fenyl)-fosfodithiové, kademnatá sůl kyseliny dinonylfosfodithiové, zinečnatá sůl substituované fosfodithiové kyseliny, jež vzniká reakcí sirníku fosforečného s ekvimolárním množstvím isopropylalkoholu a n-hexylalkoholu a s výhodou zinečnatá sůl substituované fosfodithiové kyseliny, jež vzniká reakcí sirníku fosforečného se směsí alkoholu, obsahující 60 mol-% 4-methyl-2-pentanolu a 40 mol-% isopropylalkoholu. Mazné kompozice a funkční kapaliny, takto upravené, obsahují typicky hmotnostně až asi do 20%, s výhodou až asi do 10% nejvýhodněji až asi do 5% některého z uvedených fosfodithioátů kovu II. skupiny.

Korozní zkouška na měděné destičce, viz ASTM D 130 - se dá použít jako míra hladiny aktivní síry v sířeném bázeickém produktu podle tohoto vynálezu. Zlepšené výsledky při tomto testu jsou dokladem snížení obsahu aktivní síry s tím, že zřejmě kompozice bude méně agresivní.

Doba vzájemného styku sířeného bázeického produktu s činidlem pro redukci obsahu aktivní síry je v závislosti na době, jež je k tomu nutná, jakož i na teplotě, jež dostačuje ke snížení obsahu aktivní síry s tím, že se dosáhne potřebné hodnoty při testu na měděné destičce. Potřebný styk se dá do-

cílit smísením činidla pro redukci obsahu aktivní síry se sířeným bázičným produktem za použití jakéhokoli běžného postupu mísení. Doba vzájemného styku kolísá obvykle od asi 0,1 do 50 hodin, s výhodou od asi 1 do asi 30 hodin, často od asi 1 do asi 10 hodin. Teplota se pohybuje přitom od asi teploty místnosti do teploty rozkladu reagujících složek nebo předpokládaných produktů s tím, že je vždy nižší, s výhodou jde o rozsah od asi 20 do asi 300°C, výhodněji od asi 120 do 180°C.

Hmotnostní poměr činidla, redukujícího aktivní síru, k sířenému bázičnému produktu může činit až 1, ale s výhodou se pohybuje do asi 0,5. Podle jednoho z provedení je činidlem pro redukci aktivní síry kyselina boritá s hmotnostním poměrem mezi touto a sířeným bázičným produktem od asi 0,001 do asi 0,1, s výhodou od asi 0,005 do asi 0,03. Podle jiného z provedení je činidlem pro redukci aktivní síry některý z výše uvedených fosfitů, s výhodou trifenylofosfit a hmotnostní poměr této látky k sířenému bázičnému produktu se pohybuje od asi 0,1 do asi 0,2. Podle dalšího provedení je činidlem pro redukci aktivní síry některý z výše uvedených olefinů a hmotnostní poměr této látky k sířenému bázičnému produktu se pohybuje od asi 0,2 do asi 0,7.

Další příklady 14-36 popisují přípravu sířených bázičných produktů podle tohoto vynálezu za použití činidla, redukujícího aktivní síru.

Příklady 14-19

V příkladech 14-19 se působilo na produkt, vyrobený postupem ve shodě s příkladem 1, kyselinou boritou a to v množstvích, jak je to dále uvedeno, přičemž doba vzájemného styku za teploty 140-160°C byla 2 hodiny za neustálého zavádění dusíku. Teplota reakční směsi byla použitím vakua snížena na 150°, za této teploty byly ve vakuu odstraněny těkavé podíly a další filtrací za použití intrusorové hlínky byl získán očištěný produkt. Produkty byly testovány za použití korozního testu na měděné destičce ASTM D 430 (hmotnostně 5%, 3 hodiny, 100°C), výsledky jsou tyto:

<u>Příklad</u>	<u>H₃BO₃</u> ⁺⁾	Výsledek korozní zkoušky na mědi
10	14,06	4C
11	7,01	3A
12	3,5	2C
13	1,8	2A
14	0,9	1B
15	0,4	2B
1 ⁺⁺⁾	0	4B

⁺⁾ Hmotnostní % H₃BO₃ se zakládá na spojené hmotnosti sířeného bázeického produktu a H₃BO₃

⁺⁺⁾ Pro srovnání produkt z příkladu 1

Příklad 20

Směs 500 g (2 ekv.) produktu, vyrobeného ve shodě s postupem dle příkladu A₄₇ a 77 g (2,4 ekv.) síry se zahřívá 23 hodin za míchání na 140-155°C a po přidání 289 g směsi $\sqrt{\text{olefinů s 16-18 atomy uhlíku}}$ se pokračuje za teploty 147-155°C v míchání po 23 hodin. Výsledek korozní zkoušky na měděné destičce (ASTM D 130:

2C (5%, 3 hodiny, 100°C).

Příklad 21

Směs 435 g produktu, vyrobeného ve shodě s postupem z příkladu 1, a 37,5 g tributylfosfitu se zahřívá za míchání 6 hodin na 100°C. Filtrací za použití infusoriové hlínky se získá očekávaný produkt, hmotnostní obsah síry 19,8%, sodíku 15,5% a fosforu 0,8%. Výsledek korozního testu na měděné destičce (ASTM D 130), 1A (5%, 3 hodiny, 100°C).

Příklad 22

Směs 490 g produktu, vyrobeného ve shodě s postupem z příkladu 1 a 111 g trifenylofosfitu se zahřívá 6 hodin na

teplotu 100-110°C za neustálého míchání a zavádění proudu dusíku v množství 2.800 cm³ za hodinu. Po filtraci za použití pomocného filtračního prostředku se získá produkt s hmotnostním obsahem síry 17,41%, fosforu 1,8% a sodíku 13,57%.

Příklad 23

Část A: Směs 1683 g (1,5 ekv.) imidu kyseliny polyisobutenylyntarové (střední mol.hmotnost 950) se připraví z usazenin polyethylendiaminu a 495 g kředičného oleje se přidá s tím, že se reakční směs vyhřeje na 80-90°C; během hodiny se přidává 115 g (4,5 ekv.) kyseliny fosforečné, reakční směs se dále zahřívá 3-4 hodiny na 180-200°C, tím se vydestiluje 65 g vody, načež se zahřívá reakční směs ještě 3 hodiny na 210°C. Filtrací za použití infusoriové hlínky se takto připraví 2430 g produktu ve formě hnědého oleje.

Část B: Směs 293 g produktu, připraveného ve shodě s postupem dle příkladu 5 a 200 ml toluenu se vyhřeje na 60-70°C a během hodiny se přikapává 292 g produktu z části A tohoto příkladu. Dále se reakční směs zahřívá do varu pod zpětným chladičem 2 hodiny, rozpouštědlo se vydestiluje nasazením vakuu, a další filtrací reakční směsi za použití infusoriové hlínky se izoluje 560 g produktu ve formě hnědého oleje, hmotnostní obsah síry 0,35%, fosforu 2,8% a sodíku 8,46%.

Příklad 24

430 g produktu, vyrobeného ve shodě s postupem podle příkladu 3 s hmotnostním obsahem síry 15,8% a sodíku 15,7% se vyhřeje na 150°C za současného zavádění dusíku v množství 28.300 cm³ za hodinu. Dále se zavádí do reakční směsi pára po dobu 2,25 hodin, a po přerušení dodávky páry se reakční směs ochladí na 100°C. Po přidání 10 g toluenu se reakční směs vyhřívá 30 min. ve vakuu na 155°C a další filtrací za použití infusoriové hlínky se získá 370 g odebíraného produktu. Výsledek korozní zkoušky na měděné destičce (ASTM D 130), 2E-RA (100°C, 3 hodiny, 5%).

Příklad 25

Směs 1505 g produktu, připraveného ve shodě s postupem dle příkladu 3 s hmotnostním obsahem síry 19,8% a sodíku 15,7%, a dále 15,1 g aktivního uhlí se vyhřeje na 150°C za zavádění proudu dusíku v množství 14.000 cm³ za hodinu. Dále se do reakční směsi zavádí proud vzduchu 3,75 hodin v množství 42.000 cm³ za hodinu, a následnou filtrací reakční směsi za použití infusoriové hlínky se získá 1230 g očekávaného produktu. Výsledek korozní zkoušky na měděné destičce (ASTM D 130) 2E-X(100°C, 3 hodiny, 5%).

Příklad 26

Směs 1000 g produktu, připraveného ve shodě s postupem z příkladu 5 o hmotnostním obsahu síry 21,8%, a dále 512 g obchodně dostupné směsi α -olefinů s 16-18 atomy uhlíku se zahřívá 32 hodin na 140-150°C. Filtrací za použití infusoriové hlínky se získá 1430 g produktu o hmotnostním obsahu síry 10,86%, sodíku 9,11%, výsledek testu koroze na měděné destičce (ASTM D 130) 1A (100°C, 3 hodiny, 5%).

Příklad 27

Směs 435 g produktu, připraveného ve shodě s postupem dle příkladu 5, hmotnostní obsah síry 22%, sodíku 16,9%, a dále 29 g dibutylfosfitu se zahřívá 2 hodin za míchání na 100°C. Po filtraci s infusoriovou hlínkou se získá takto 415 g produktu o hmotnostním obsahu síry 10,65%, sodíku 15,38%, fosforu 1,0%, výsledek korozního testu na měděné destičce (ASTM D 130) 1A (100°C, 3 hodiny, 5%).

Příklad 28

Směs 867 g produktu, připraveného ve shodě s postupem dle příkladu 5, hmotnostní obsah síry 22,3%, sodíku 15,5% a 145 g diesteru, připraveného z anhydridu kyseliny maleinové

obchodně dostupné směsi alkoholů s 8-10 atomy uhlíku se zahřívá za míchání 8-10 hodin na 150°C. Po filtraci za použití infusoriové hlinky se získá 989 g produktu, hmotnostní obsah síry 19,7%, sodíku 13,6%, korozní test na měděné destičce (ASTM D 130) 2B (100°C, 3 hodiny, 5%).

Příklad 29

Směs 282 g bázeického thiosíranu sodného, připraveného současnou reakcí 1 ekv. produktu z příkladu A-1 s 1 ekv.oxidu siřičitého a 0,5 ekv. síry, a 115,8 g produktu, vyrobeného reakcí anhydridu kyseliny polyisobutenyljantarové (stř.mol. hmotnost 950) s polyethylenaminem s následnou úpravou kyselinou boritou se vyhřeje na 150°C za míchání a takto udržuje po 3 hodiny. Filtrací za použití infusoriové hlinky se získá 340 g produktu ve formě hnědého oleje. Výsledek korozního testu na měděné destičce (ASTM D-130) 3A (100°C, 3 hodiny, 5%).

Příklad 30

Směs 268 g bázeického thiosíranu sodného, vyrobeného současnou reakcí 1 ekv. produktu z příkladu A-1 s 1 ekv.oxidu siřičitého a 0,2 ekv.síry, a 112 g produktu, připraveného reakcí anhydridu kyseliny polyisobutenyljantarové (stř.mol. hmotnost 950) s polyethylenaminem se zahřívá za míchání 3 hodiny na 150°C. Filtrací za použití infusoriové hlinky se získá 310 g produktu ve formě hnědého oleje, výsledek testu koroze na měděné destičce (ASTM D-130) 3B (100°C, 3 hodiny, 5%).

Příklad 31

Směs 268 g (1 ekv.) bázeického thiosíranu sodného, vyrobeného současnou reakcí 1 ekv. produktu z příkladu A-1 s 1 ekv. oxidu siřičitého a 0,2 ekv. síry, a 76 g (0,2 ekv.) produktu, vyrobeného reakcí anhydridu kyseliny maleinové s oleylaminem se po přidání 100 ml xylenu zahřívá pod dusíkem a za míchání 3-4 hodiny na 150-160°C. Nasazením vakua se z reakční směs vydestiluje rozpouštědlo, za míchání se přidá 50 g neutrální

ního oleje 100 a filtrací reakční směsi za použití infusoriové hlínky se získá 330 g produktu ve formě hnědého oleje. Výsledek korozního testu na měděné destičce (ASTM D-130) 1A (100°C, 3 hodiny, 5%).

Příklad 32

Směs 134 g bázeického thiosíranu sodného, vyrobeného současnou reakcí 1 ekv. produktu z příkladu A-1 s 1 ekv. oxidu siřičitého a 0,5 ekv. síry a 134 g produktu reakce anhydridu kyseliny maleinové s oleylaminem se zahřívá po přidání 50 ml xylenu za míchání 4 hodiny na 140-150°C, rozpouštědlo se odstraní nasazením vakua a filtrací reakční směsi za použití infusoriové hlínky se získá 100 g hnědého oleje. Výsledek korozního testu na měděné destičce (ASTM D-130) 1B (100°C, 3 hodiny, 5%).

Příklad 33

Směs 882 g bázeického thiosíranu sodného, připraveného současnou reakcí 1 ekv. produktu podle příkladu A-1 s 1 ekv. oxidu siřičitého a 0,4 ekv. síry, a 235 g produktu, vzniklého reakcí anhydridu kyseliny maleinové s hydroxythioetherem terc.-dodecylmerkaptanu a propylenoxidem s následným působením oleylaminu, dále 200 ml xylenu se zahřívá 3-4 hodiny za míchání na 150-160°C. Nasazením vakua se z reakční směsi odstraní rozpouštědlo, potom se reakční směs filtruje za použití infusoriové hlínky a získá se tím 640 g hnědého oleje. Výsledky korozní zkoušky na měděném podkladu (ASTM D-1330) 1A (100°C, 3 hodiny, 5%).

Příklad 34

Směs 1029 g bázeického thiosíranu sodného, připraveného současnou reakcí 1 ekv. produktu z příkladu A-1 s 1 ekv. oxidu siřičitého a 0,4 ekv. síry, a 235 g produktu, který byl připraven reakcí anhydridu kyseliny maleinové s "Ethomeen-em 3/12" (to je produkt firmy Armak, identifikovaný jako bis-(2-

hydroxyethyl)-soyaamin, to v molárním poměru 1 : 1, a přidání 200 ml xylenu se reakční směs zahřívá 3-4 hodiny za míchání na 150-160°C. Rozpouštědlo se potom vydestiluje nasazením vakua a filtrací reakční směsi za použití infusoriové hlínky se získá 1040 g produktu ve formě hnědé pasty. Výsledky korozního testu na měděné destičce (ASTM D-130) 2B (100°C, 3 hodiny, 5%).

Příklad 35

Směs 1029 g bázeického thiosíranu sodného, jež se připraví bezprostředně reakcí 1 ekv. produktu z příkladu A-1 s 1 ekv.oxidu siřičitého a 0,4 ekv. síry, 270 g produktu, který vznikl reakcí anhydridu kyseliny maleinové s 2-ethylhexylaminem a molárním poměru 1 : 1 s následnou úpravou dodecylbenzotriazolém v molárním poměru 1 : 1, a 200 ml xylenu se vyhřeje na 150-160°C za míchání po 3-4 hodiny. Rozpouštědlo se odstraní z reakční směsi nasazením vakua, směs se potom filtruje za použití infusoriové hlínky a ve formě hnědého oleje se získá 1148 g produktu. Výsledek korozního testu na měděném proužku (ASTM D-130) má hodnotu 1A (100°C, 3 hodiny, 5%).

Příklad 36

Směs 1029 g bázeického thiosíranu sodného, který byl připraven v danou dobu reakcí 1 ekv. produktu z příkladu A-1 s 1 ekv.oxidu siřičitého a 0,4 ekv.síry, 250 g produktu, který vznikl reakcí anhydridu kyseliny maleinové s Propo-
meen-em T/12 (je to produkt Azko, který byl identifikován jako bis-(2-hydroxypropyl)-tallowamin v molárním poměru 1:1 a 200 ml xylenu se vyhřeje na 150-160°C a na této teplotě se udržuje za míchání 3-4 hodiny. Směs se potom filtruje za využití infusoriové hlínky a získá se tím 1090 g produktu ve formě hnědého oleje. Výsledek testu koroze na měděném plechu (ASTM D-130) 1A (100°C, 3 hodiny, 5%).

Sířené bázeické produkty v kombinaci s nesířenými bázeickými produkty s obsahem boru

Pokud se sířené bázeické produkty připravují za použití bázeických produktů (A), pak kompozice podle tohoto vynálezu může obsahovat také nejméně jeden nesířený bázeický produkt, obsahující bor. Nesířeným, bázeickým produktem, obsahujícím bor, může být kterýkoli z bázeických produktů (A') obsahujících bor, jak jsou uvedeny zde výše. Takové kompozice lze připravit za použití běžných míchacích postupů. Hmotnostní poměr nesířeného bázeického produktu s obsahem boru k sířenému bázeickému produktu se pohybuje obvykle v rozmezí až asi 20 : 1, s výhodou až asi 10 : 1, ještě výhodněji až asi 5 : 1. Podle jednoho z provedení činí tento poměr od asi 20 : 1 do asi 1 : 20, výhodněji od asi 10 : 1 do asi 1 : 10, ještě výhodněji od asi 5 : 1 do asi 1 : 5, daleko výhodněji od asi 2 : 1 do asi 1 : 2 a nejvýhodněji asi 1 : 1.

Doba mísení se pohybuje typicky od několika sekund asi do 20 hodin a teplota při míchání se může pohybovat asi od teploty místnosti až do nejnižší teploty, za které se začíná n která z reagujících složek nebo očekávaný produkt či produkty rozkládat, s výhodou od asi 20 do asi 150°C. Tyto složky se obvykle a typicky smíchávají během přípravy koncentrátů, mazadel a runčních kapalin, jak o tom bude ještě podrobněji zde jednáno.

V dalším příkladu se popisuje kombinace sířeného bázeického produktu s nesířeným bázeickým produktem s obsahem boru podle tohoto vynálezu.

Příklad 37

Za teploty místnosti se smíchají dohromady:

produkt z příkladu 5	50 hmot. %
produkt z příkladu A-44	50 hmot. %

Sířené bázeické kompozice podle tohoto vynálezu se hodí jako přísady do obvyklých kapalných paliv, mazacích olejů a jiných funkčních kapalin. Mazadla a funkční kapaliny, obsahující sířené bázeické kompozice podle tohoto vynálezu se vyznačují značně zvýšenou stálostí za mimořádně vysokých tlaků, jakož i protioděrovými a/nebo antioxidačními vlastnostmi. Rovněž paliva se vyznačují zvýšenými protioděrovými a/nebo antioxidačními vlastnostmi. Funkční kapaliny mohou být na podkladě olejů či vody.

Koncentráty na podkladě olejů, mazné kompozice a funkční kapaliny na podkladě olejů

Maziva a funkční kapaliny jako kompozice na podkladě olejů podle tohoto vynálezu se zakládají na použití různých olejů s maznou viskozitou, počítaje v to přírodní i syntetické mazací oleje i jejich směsi. Maznými kompozicemi mohou být mazné oleje a tuky, jak jsou užívány v průmyslových aplikacích, hnacích motorech, transmisích a nápravách. Takové mazné kompozice obsahující sířené bázeické kompozice podle tohoto vynálezu se vyznačují použitelnou účinností při četných aplikacích, zahrnujících motorové mazné oleje pro stroje se zapalováním jiskrou i interním kompresním spalováním, počítaje v to automobily i tahače a jejich motory, dvoudobé motory, pístové letecké motory, námořní motory i dieselovy stroje apod. Prospěch z těchto kompozic lze zaznamenat i u automatických transmisních kapalin, mazadel převodovek, ozubených soukolí, při obrábění kovů, dále hydraulických kapalin i u dalších mazacích olejů a kompozic na podkladě tuků. Mazné kompozice jsou zvláště účinné mazací oleje ozubených soukolí a funkční kapaliny jsou zvláště účinné jako řezné kapaliny.

Mazadla a funkční kapaliny, co kompozice podle tohoto vynálezu používají olej o mazné viskozitě, který je tamže obvykle jako větší podíl, tedy v množství hmotnostně nad 50%. S vý-

hodou činí podíl olej o mazné viskozitě nad asi 60%, lépe nad asi 70% či výše nad 80% hmotnostně z celé kompozice. Při jednom z provedení činí tento podíl nad asi 90% hmotnostně.

Podle jednoho z provedení se sířený bázeický produkt podle tohoto vynálezu používá v oleji pro ozubená soukolí a s výhodou přitom odpadá použití dalších činidel, obsahujících fosfor při použití za mimořádně vysokých tlaků, odpadá i použití jiných protioděrových činidel. Takové oleje pro mazání ozubených soukolí obvykle obsahují pod asi 0,5% či méně než 0,25% nebo i méně než 0,1% fosforu (hmotnostně) a podle jednoho z provedení hmotnostně méně než 0,05% fosforu.

Podle jednoho z provedení se volí olej s maznou viskozitou tak, aby se získala mazná kompozice o kinematické viskozitě nejméně asi 3,5 či nejméně asi 4,0 cSt při 100°C. Podle jiného možného provedení se volí olej s maznou viskozitou tak, že se získá mazná kompozice o olejovém viskozitním čísle asi 60 nebo asi 65 či výhodněji asi 75 SAE. Mazné kompozice mohou rovněž mít tzv. vícestupňové univerzální hodnocení, jako je SAE 60W-80, 65W-80, 65W-90, 75W-80, 75W-90, 80W-90, 80W-140 nebo 85W-140. Vícestupňová univerzální maziva mohou obsahovat menší množství látky, jež vylepšuje viskozitu tak, aby se dosáhlo výše uvedených mazných stupňů. Mezi látky, zlepšující viskozitu patří polyolefiny, jako je polybutylen, dále kaučukovité látky jako jsou kopolymery styrenu a butadienu nebo styrenu a isoprenu, dále pak polyakryláty, jako jsou polymethakryláty. Použitelné látky tohoto typu jsou dostupné obchodně pod názvem třeba "Acryloid viscosity improver" od Rohm and Haas, Shellvis rubbers" od Shell Chemical, a "Lubrizol 3174" od The Lubrizol Corporation.

Podle jiného provedení se volí olej s takovou maznou viskozitou, aby se získaly mazné kompozice pro aplikace na úseku motorových olejů, tedy pro stroje na gazolin či diesellovy motory. Typicky se volí mazná kompozice tak, aby se docílilo SAE

motorové viskozitní číslo stupně 10W, 20W nebo 30W. Mazné kompozice mohou mít také tzv. vícestupňové hodnocení, jako je SAE 10W-30, 10W-40, 10W-50 atd. Jak to bylo popsáno výše, mohou obsahovat vícestupňová maziva látky, zlepšující viskozitu, které se zapracovávají do oleje s maznou viskozitou ke zvýšení uvedených mazných stupňů.

Obecně obsahují maziva a funkční kapaliny podle tohoto vynálezu takové množství sířeného bázeického produktu podle tohoto vynálezu, jež dostačuje k dosažení žádaných vlastností maziva či funkční kapaliny, jako je tedy zvýšená antioxidační odolnost, zvýšená stálost za mimořádně vysokých tlaků, tepelná stálost a/nebo protioděrové vlastnosti. Obvykle podíl přísady se bude pohybovat hmotnostně od asi 0,01 do asi 20%, přepočteno na celkovou hmotnost maziva anebo funkční kapaliny. Podle jednoho z provedení činí množství přítomného sířeného bázeického produktu tamže hmotnostně od asi 0,9%, nebo od asi 1%, nebo od asi 2% asi do 10%, nebo asi do 8% nebo asi do 7% z množství mazné kompozice nebo funkční kapaliny. V mazných kompozicích, použitých za mimořádně náročných a nepříznivých podmínek, jako je tomu například v námořních dieselových strojích, může být sířený bázeický produkt podle tohoto vynálezu použit v množství hmotnostně až asi do 30% či více, přepočteno na veškerou hmotnost mazné kompozice.

Sířené bázeické produkty podle tohoto vynálezu se mohou přidávat přímo do maziv, funkčních kapalin a paliv, nebo je lze ředit v podstatě inerčním, obvykle kapalným organickým rozpouštědlem nebo ředidlem, jako je ropa, nafta, benzen, toluen, xylen nebo některé z normálních kapalných paliv, jak jsou popsána zde výše, takže se tak připraví koncentrát s přísadou. Takové koncentráty obsahují obvykle hmotnostně od asi 0,01%, nebo od asi 1% nebo od asi 5% či 10% do asi 70%, nebo 80% nebo i 90% sířeného bázeického produktu podle tohoto vynálezu a mohou obsahovat navíc jednu či více z dalších běžných přísad, obecně známých nebo popisovaných zde.

Podle jednoho provedení se sířené bázecké produkty používají při postupech zpracovávání kovů, kam patří jak řezání, tak i tvarování kovů. Mezi řezání patří i vrtání, vyklepávání, protahování, děrování a prorážení a frézování, mezi tvarování patří ohýbání, lisování, válcování a rolování. Operace lze provádět s železnými i neželeznými kovy. Jako příklady kovů lze jmenovat železo, ocel, měď, hliník, bronz, mosaz a titan. Sířené bázecké produkty se používají typicky v hmotnostních podílech od asi 1%, nebo od asi 2% či 3% do asi 20% či 15%, nebo 10% či 8%, přepočteno na hmotnost maziva. Mazivo pro zpracování kovu obsahuje olej o mazné viskozitě a obvykle to bývá minerální olej o nízké viskozitě, jako je ká-nematická viskozita až asi do 5 nebo do 4,5 cSt při 100°C. Mazi-vo pro zpracování kovu obsahuje základníkapalinu pro zpracování kovu. Mezi ty patří oleje o mazné viskozitě, jak je to uvedeno zde výše. Podle jednoho provedení oleje o mazné viskozitě se označují 100 neutrál nebo 200 neutrál, s výhodou však 100 neutrál-základní oleje.

Přírodní a syntetické oleje

Mezi přírodní oleje, použitelné pro přípravu maziv a funkčních kapalin podle tohoto vynálezu, patří živočišné i rostlinné oleje, například ricinový olej či sádlo, jakož i minerální mazné oleje, jako jsou kapalné podíly z ropy, třeba petrolej a podobná rozpouštědla, nebo minerální mazné oleje, případně po úpravě kyselinami, jako jsou parafinické, naftenické či smíchané parafinickou-naftenické typy. Použitelné jsou rovněž oleje s vhodnou maznou vizkositou, ať již na podkladě uhlí nebo břidlic. Syntetické mazné oleje zahrnují oleje povahy uhlovodíků nebo halogenovaných substitučních derivátů uhlovodíků, jako jsou polymerované a interpolymované olefiny, například polybutyleny, polypropyleny, kopolymery propyleny s isobutylenem, chlorované polybutyleny, dále poly-(1-okteny), poly-(1-deceny) i jejich směsi. Dále

alkylbenzeny, například dodecylbenzeny, tetradecylbenzeny, dinonylbenzeny, di-(2-ethylhexyl)-benzeny atd., polyfenyly, například bifenyly, terfenyly, alkylované polyfenyly atd., alkylované difenylethery a alkylované difenylsulfidy i jejich deriváty, analoga a homologa atd.

Jinou skupinu známých syntetických mazacích olejů, jichž lze také využít, představují alkylenoxidové polymery a interpolymery, jakož i odpovídající deriváty, kde koncová hydroxylová skupina, nebo takové skupiny byly modifikovány esterifikováním, etherifikováním atd. Jako příklad lze uvést oleje, připravené polymerováním ethylenoxidu nebo propylenoxidu, alkyl-ethery a arylethery takových polyoxyalkylenových polymerů, jako je například methylpolyisopropylenglykoether o střední molekulové hmotnosti asi 1000, difenylether polyethylenglykolu o molekulové hmotnosti asi 500-1000, diethylether polypropylenglykolu o molekulové hmotnosti asi 1000-15000, odpovídající estery monokarboxylových a polykarboxylových kyselin, například estery kyseliny octové nebo estery se směsí alifatických kyselin s třemi až osmi atomy uhlíku nebo diestery tetramethylenglykolu s oxokyselinami s třinácti atomy uhlíku.

Jinou vhodnou skupinu syntetických mazacích olejů, kterých lze využít, představují estery dikarboxylových kyselin, například kyseliny italové, jantarové, alkyljantarových, alkenyljantarových, maleinové, azelaové, korkové, sebakové, fumarové, adipové, dimerní linolové, malonové, alkylmalonových, alkenylmalonových kyselin atd. s četnými alkoholy, například butylalkoholem, hexylalkoholem, dodecylalkoholem, 2-ethylhexylalkoholem, ethylenglykolem, diethylenglykolem, jeho monoetherem, propylenglykolem atd. Jako specifické příklady takových esterů lze zde uvést dibutylester kyseliny adipové, di-(2-ethylhexyl)-ester kyseliny sebakové, di-n-hexylester kyseliny fumarové, dioktylester kyseliny sebakové, diisooktylester kyseliny azelaové, diisodecylester kyseliny azelaové, dioktylester kyseliny italové, didecylester kyseliny italové, diheksylester kyseliny sebakové, 2-ethylhexyldiester dimerní kyseliny linolové,

dále složený ester, vzniklý reakcí 1 mol kyseliny sebakové se 2 moly tetraethylenglykolu a 2 moly kyseliny 2-ethylhexanové a podobně.

Estery, hodící se pro syntetické oleje, zahrnují rovněž látky, připravené z monokarboxylových kyselin s pěti až dvanácti atomy uhlíku a polyolů i polyoletherů, jako jsou neopentylglykol, trimethylolpropan, pentaerythritol, dipentaerythritol, tripentaerythritol atd.

Další použitelnou a užitečnou skupinu syntetických mazacích olejů představují oleje na podkladu silikonů, jako jsou polyalkyl-, polyaryl-, polyalkoxy- nebo polyaryloxy-siloxanové oleje, jakož i silikatové oleje, jako jsou třeba tetraethylester kyseliny křemičité, tetraisopropylester kyseliny křemičité, tetra-(2-ethylhexyl)-ester kyseliny křemičité, tetra-(4-methylhexyl)ester kyseliny křemičité, tetra-(p-terc.-butylfenyl)ester kyseliny křemičité, hexyl-(4-methyl-2-pentoxy)-disiloxan, poly(methyl)siloxany, poly-(methylfenyl)-siloxany atd. Další syntetické mazací oleje zahrnují kapalné estery kyselin, obsahujících fosfor, jako je například trikresester nebo trioktylester kyseliny křemičité, diethylester kyseliny dekanfosfonové atd., polymerní tetrahydrofurany apod.

Nerafinované, rafinované nebo regenerované oleje, ať již přírodní nebo syntetické, jakož i směsi dvou či více takových, a to typů, jak jsou zde uvedeny výše, se mohou použít rovněž jako mazadla podle tohoto vynálezu. Nerafinované oleje jsou ty, které se získají přímo z přírodního nebo syntetického zdroje bez jakéhokoli čistění. Tak např. břidlicový olej, jak se přímo získá po destilaci z retorty, ropné frakce získané z primární destilace nebo ester, získaný přímo z postupu esterifikování, ty všechny použité bez jakékoli další úpravy, představují nerafinovaný olej. Rafinovaný olej je podobný předchozím, ale s tím rozdílem, že byl zušlechťen jednou či několika dalšími postupy s úmyslem zlepšit jednu či více z jeho vlastností. Takové četné postupy čistění jsou odborníkům známy a patří sem extrakce rozpouštědlem, sekundární destilace, extrakce kyselinou nebo zásadou, filtrací perkolování atd.

Regenerované oleje se získávají podobnými postupy, jaké se používají k rafinování olejů s tím, že se použijí k regenerování olejů, které již byly použity. Takové regenerované oleje jsou známé, někdy též jako recyklované nebo reprocessní oleje a často se dále ještě upravují různými postupy s úmyslem odstranit vyčerpané přísady nebo produkty, jež vznikly rozkladem olejů.

Kovové deaktivátory

Podle jednoho provedení postupu dle tohoto vynálezu se sířené bázeické produkty používají v kombinaci s nejméně jedním deaktivátorem kovů. V takovém případě je deaktivátor kovů přítomný v mazacím oleji či funkční kapalině a v odpovídajícím přípravku v množství, jež zajišťuje očekávaný deaktiváční účinek. Deaktivátor kovu je tedy v kompozici podle tohoto vynálezu, ať již typu mazacího oleje nebo funkční kapaliny v množství hmotnostně až asi do 20%, a výhodou do 10%, přepočteno na celkovou hmotnost mazacího oleje nebo funkční kapaliny. Typicky je však deaktivátor kovu tamže v množství hmotnostně od asi 0,01% nebo 0,05% nebo 0,08% až asi do 2%, nebo asi 1% nebo asi 0,5%, přepočteno na hmotnost mazacího oleje nebo funkční kapaliny.

Deaktivátory kovů, zde použité snižují korozi kovů, zvláště mědi. Někdy jsou označovány jako pasivátory kovů. Obvykle to jsou heterocyklické sloučeniny, obsahující dusík a/nebo síru, jako jsou dimerkaptothiadiazoly, triazoly, aminomerkaptothiadiazoly, imidazoly, thiazoly, tetrazoly, hydroxychinoliny, oxazoliny, imidazoliny, thiofeny, indoly, imidazoly, chinoliny, benzoxaziny, dithioly, oxazoly, oxatriazoly, pyridiny, piperaziny, triaziny a deriváty kteréhokoli z nich nebo většího počtu z nich. Deaktivátor kovu obsahuje s výhodou nejméně jednu látku ze skupiny triazolu, nesubstituovanou nebo případně substituovanou. Jako příklady vhodných sloučenin lze uvést benzo-

triazol, jeho alkylsubstituční deriváty, tedy například tolyltriazol, ethylbenzotriazol, hexylbenzotriazol, oktylbenzotriazol atd., arylsubstituční deriváty benzotriazolu, například fenylbenzotriazoly atd., dále alkylarylderiváty a arylalkyl-deriváty benzotriazolu, jakož i jinak substituované deriváty benzotriazolu, kde substituentem může být skupina hydroxylová, alkoxylová, halogen, zvláště chlor, nitroskupina, karboxylová skupina a alkoxykarbonylová skupina. S výhodou se použije jako látka ze skupiny triazolu benzotriazol nebo alkylbenzotriazol, kde alkylová skupina obsahuje 1 až asi 20 uhlíkových atomů, s výhodou pak 1 až 8. Použitelnými látkami jsou benzotriazol a tolyltriazol.

Podle jednoho z provedení je deaktivátorem kovu reakční produkt dispersního činidla s dimerkaptothiadiazolem. Dispersní činidlo lze obecně charakterizovat jako reakční produkt karboxylových kyselin s aminy a/nebo alkoholy. Takové reakční produkty se obvykle používají v mazacích olejích jako dispersní činidla a jsou často označovány takto genericky navzdory skutečnosti, že mohou mít i jiné použití při přidávání kromě toho nebo místo toho, že jsou právě dispersními činidly. Patří sem sukcinimidová dispersní činidla, obdobná činidla typu esterů apod. Sukcinimidová dispersní činidla jsou obvykle reakční produkty polyaminu s kyselinou alkenyljantarovou či jejím anhydridem. Dispersní činidla esterového typu jsou reakční produkty kyseliny alkenyljantarové či jejího anhydridu se sloučeninou ze skupiny polyolů. Na reakční produkt lze při další úpravě působit některým aminem, třeba polyaminem. Příklady použitelných dispersních činidel jsou uvedeny v amerických patentových spisech 3 219 666 a 4 234 435, na které se zde odkazuje. Mezi vhodná dispersní činidla patří i bezpopelná, jak se o nich dále diskutuje pod nadpisem "Detergenty a dispersanty". Obecně probíhá reakce mezi dispersantem a dimerkaptothiadiazolem smícháním obch évou složek a následným zahřátím směsi

na teplotu nad asi 100°C . V amerických patentových spisech 4 140 643 a 4 136 043 jsou popsány sloučeniny, připravené reakcí takových dispersních činidel s dimerkaptothiadiazol-
em. Za tyto patentové spisy se zde odkazuje v souvislosti s dispersanty, dimerkaptothiadiazol, reakce těchto dvou látek jakož i se zřetelem na produkty takových reakcí.

Podle jednoho z provedení je deaktivátorem kovu reakční produkt fenolu s aldehydem a dimerkaptothiadiazol. Jako fenol se s výhodou používá alkylfenol s nejméně šesti atomy uhlíku v alkylové části, s výhodou s šesti až asi 24, nejvýhodněji s asi 6, nebo 7 až asi 12 atomy uhlíku. Jako aldehyd se použije s výhodou látka s asi jedním až asi sedmi atomy uhlíku nebo aldehydický synthon, jako je formaldehyd. S výhodou tedy formaldehyd nebo paraformaldehyd. Reakce aldehydu, fenolu a dimerkaptothiadiazolu se typicky provede smícháním za teploty až asi do 150°C , s výhodou v rozmezí asi 50 až 130°C za dodržení molárních poměrů asi 0,5 až asi 2 moly fenolu a asi 0,5 až asi 2 moly aldehydu na mol dimerkaptothiadiazolu. S výhodou se provede reakce těchto tří složek v ekvimolárních množstvích.

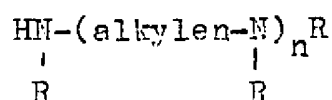
Podle jednoho z provedení je deaktivátorem kovu bis-(hydrokarbyldithio)thiadiazol; každou z hydrokarbylových skupin je s výhodou vzájemně nezávisle skupina alkyllová, aryllová nebo aralkyllová se šesti až asi dvacetičtyřmi atomy uhlíku. Každá hydrokarbylová skupina může být vzájemně nezávisle skupina terc.-oktylová, nonylová, decylová, dodecylová nebo ethylhexalová. Deaktivátorem kovu může být bis-4,5-terc.-oktyldithio-1,3,4-thiadiazol nebo směs této látky s 2-terc.-oktyldithio-5-merkopto-1,3,4-thiadiazolem. Takové materiály jsou dostupné pod obchodním označením Amoco 150 (Amoco Chemical Company). S takových dithiothiadiazolech se mluví jako o složce (B) v PCT-publikaci WO 88/03551, na kterou se zde odkazuje.

Deaktivátorem kovu může být také reakční produkt benzotriazolu s nejméně jedním aminem. A jako amín se může použít

jedna sloučeniny či více ze skupiny monoaminů či polyaminů. A těmi mohou být monoaminy nebo polyaminy primární, sekundární nebo terciární. Použitelné aminy jsou uvedeny v americkém patentovém spise 4 234 435, sloupec 21, ř.4 až sloupec 27, ř.50 a na tyto údaje se zde odkazuje.

Monoaminy obsahují obvykle od 1 do asi 24 uhlíkových atomů, přičemž rozmezí 1 až asi 12 uhlíkových atomů lze označit za výhodné, 1 až 6 nejvýhodnější. Mezi příklady monoaminů, použitelných podle tohoto vynálezu, patří methylamin, ethylamin, propylamin, butylamin, oktylamin a dodecylamin. Jako příklad použitelného sekundárního aminu možno jmenovat dimethylamin, diethylamin, dipropylamin, dibutylamin, methylbutylamin, ethylhexylamin atd. Mezi terciárními lze uvést jako příklad trimethylamin, tributylamin, methyldiethylamin, ethyldibutylamin atd.

Polyaminy mohou být alifatické, cykloalifatické, heterocyklické nebo aromatické a jako příklad lze jmenovat alkylenpolyaminy a heterocyklické polyaminy. Alkylenpolyaminy lze vyjádřit obecným vzorcem



kde n má střední hodnotu mezi asi 1 až asi 10, s výhodou mezi asi 2 až asi 7, přičemž alkylenová skupina obsahuje od 1 do asi 10 uhlíkových atomů, s výhodou od 2 do asi 6 uhlíkových atomů, a R znamená alifatickou skupinu, nebo takovou skupinu substituovanou hydroxylovou skupinou a obsahující až asi do 30 uhlíkových atomů. Mezi alkylenpolyaminy patří methylenpolyaminy, ethylenpolyaminy, butylenpolyaminy, propylenpolyaminy, pentylenpolyaminy atd. Rovněž sem patří vyšší homology a příbuzné heterocyklické aminy, jako jsou látky ze skupiny piperazinu a N-aminoglkylsubstituované piperaziny. Specifickými příklady takových polyaminů jsou ethylenediamin, triethylen-tetramin, tris-(2-aminoethyl)amin, propylenediamin, trimethylen-diamin, tripropylentetramin, tetraethylenpentamin, hexaethylen-

heptamin, pentaethylenhexamin atd.

Podobně jsou použitelné vyšší homology, získané kondenzováním dvou či více z výše uvedených alkylenaminů, jakož i směsi dvou či více z výše uvedených polyaminů.

Vhodné jsou ethylenpolyaminy, jako jsou některé uvedené zde nahoře. Podrobně se o těchto látkách jedná pod záhlavím "Ethylene Amines" v Kirk-Othmer-ově "Encyclopedia of Chemical Technology", 2.vydání, sv.7, str.22-37, Interscience Publishers, New York (1965). Takové polyaminy se nejběžněji připravují reakcí ethylen dichloridu s amoniakem nebo reakcí ethyleniminu za otevření cyklu působením vody, amoniaku atd. Výsledkem takové reakce je komplikovaná směs polyalkylenpolyaminů, obsahující i cyklické kondenzační produkty, jako jsou piperaziny. Směsi ethylenpolyaminů jsou použitelné rovněž.

Z aminů přicházejí v úvahu také heterocyklické polyaminy, mezi nimi pak aziridiny, azetidiny, azolidiny, tetra- a dihydropyridiny, pyrroly, indoly, piperidiny, imidazoly, di- a tetrahydroimidazoly, piperaziny, isoindoly, puriny, morfoliny, thiomorfoliny, N-aminoalkylmorfoliny, N-aminoalkylthiomorfoliny, N-aminoalkylpiperaziny, N,N'-diaminoalkylpiperaziny, azepiny, azociny, azoniny, azeciny a tetra-, di- a perhydroderiváty každého z výše uvedených, jakož i směsi dvou či více z těchto heterocyklických sloučenin. Za výhodné heterocyklické aminy lze označit nasyčené p- a b- a nenasycené heterocyklické aminy, obsahují v heterocyklickém kruhu pouze dusík, kyslík a/nebo síru, zvláště pak piperidiny, piperaziny, thiomorfoliny, morfoliny, pyrrolidiny a pod. Zvláště výhodnými jsou piperidin, aminoalkylsubstituční deriváty piperidinu, piperazin, aminoalkylsubstituované deriváty piperazinu, morfolin, aminoalkylsubstituované deriváty morfolinu, pyrrolidin a jeho aminoalkylsubstituované deriváty. Obvykle je aminoalkylsubstituent na dusíkovém atomu, který je částí

heterocyklického kruhu. Mezi specifické příklady takových heterocyklických aminů patří N-aminopropylmorfolin, N-aminoethylpiperazin a N,N'-diaminoethylpiperazin.

Dalším použitelným typem polyaminových směsí jsou ty, které zůstanou po izolaci výše uvedených polyaminových směsí jako zbytek, často nazývaný "polyaminové spody". Obecně je lze charakterizovat jako podíly, obsahující hmotnostně pod 2%, zpravidla však pod 1% materiálů vroucích asi pod 200°C. Typické vzorky takových podílů lze získat od "Dow Chemical Company, Freeport, Texas" pod označením "E-100", měrná váha 1,0168 při 15°C, hmotnostní obsah dusíku 33,15% a viskozita při 40°C 121 cSt. Podle plynové chromatografie obsahují takové vzorky asi 0,93% lehčích podílů (pravděpodobně diethylentetramin), 21,74% tetraethylenpentaaminu a 76,61% pentaethylenhexaminu i vyšších aminů. V těchto alkylenpolyaminových zradních podílech jsou cyklické kondenzační produkty, jako je piperazin a vyšší analoga diethylentriaminu, triethylentetraminu apod.

Na tyto alkylenpolyaminové zradní podíly lze působit buď jen acylačním činidlem a v tom případě aminová reagující složka sestává v podstatě jen z onch zradních podílů, nebo lze tyto podíly použít s dalšími aminy, polyaminy nebo směsmi takových látek.

Jiným použitelným polyaminem je produkt kondenzační reakce nejméně jedné hydroxysloučeniny s nejméně jedním polyaminem, obsahujícím nejméně jednu primární nebo sekundární aminoskupinu. Jako hydroxysloučeniny se používají s výhodou vícemocné alkoholy a aminy. Vícemocné alkoholy obsahují 2 až asi 10, s výhodou 2 až asi 6, nejvýhodněji 2 až asi 4 hydroxylové skupiny a až do 40ti alifatických uhlíkových atomů, s výhodou od 2 asi do 30, výhodněji od 2 asi do 10. Mezi tyto vícesytné alkoholy patří ethylenglykoly, počítaje v to di-, tri- a tetraethylenglykoly, propylenglykoly, počítaje v to di-, tri- a tetrapropylenglykoly, glycerol, butandiol, hexandiol, sorbitol, arabitol, mannitol, sacharosu, fruktosu, glukosu, cyklohexanol, erythritol a pentaerythritol, zahrnující

i di- a tripentaerythritol. Výhodnými hydroxysloučeninami jsou polyhydroxyaminy, zahrnující produkty výše uvedených monoaminů, zreagovavších s některým alkylenoxidem, například s ethylenoxidem, propylenoxidem, butylenoxidem atd, tedy látkami, obsahujícími dva až asi dvacet uhlíkových atomů, s výhodou však dva až čtyři. Mezi příklady polyhydroxyaminů lze uvést tri-(hydroxypropyl)amin, tris-(hydroxymethyl)-aminomethan, 2-amino-2-methyl-1,3-propandiol, N,N,N',N'-tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylen-diamin a N,N,N',N'-tetrakis-(2-hydroxyethyl)-ethylen-diamin, s výhodou pak tris-(hydroxymethyl)-aminomethan (THAM).

Polyaminové reakční složky, reagující s vícesytným alkoholem nebo aminem za vzniku kondenzačních produktů nebo kondenzovaných aminů jsou popsány výše. Mezi výhodné polyaminy jako reakční složky patří triethylentetramin (TETA), tetraethylen-pentamin (TEPA), pentaethylenhexamin (PEHA) a směsi polyaminů, jako jsou třeba ony zde výše popsané jako aminové zadní podíly.

Kondenzační reakce polyaminu s hydroxysloučeninou se výhodně provádí za zvýšené teploty, obvykle v rozmezí asi 60° do asi 265°C, s výhodou od asi 220°C do asi 250°C za přítomnosti kyselého katalyzátoru.

Kondenzáty aminů a způsoby jejich příprav jsou popsány v PCT publikaci WO 86/05501, a na tu dodatečně odkazujeme jak z hlediska kondenzačních produktů, tak i jejich příprav. Příprava takového kondenzačního produktu polyaminu je popsána vzorově v následujícím příkladu M-1.

Příklad M-1

Směs 1299 g "HPA Taft Amines", což jsou zadní aminové podíly, obchodně dostupné od Union Carbide Co, obsah dusíku hmotnostně typicky 34,1%, rozložení dusíku funkčně 12,3% primárních aminů, 14,4% sekundárních a 7,4% terciárních, a 727 g 40%ního vodného tris-(hydroxymethyl)aminomethanu (THAM) se vyhřeje na 60°C a přidá se 23 g 85%ní kyseliny fosforečné. Reakční směs se potom zahřívá 0,6 hodin na 120°C.

Za neustálého zavádění dusíku se reakční směs dále zahřívá 1,25 hodin na 150°C, hodinu se vyhřívá na 235°C, v rozmezí 230-235°C se udržuje 5 hodin, dále se zahřívá 0,75 hodin na 240°C a v rozmezí 240-245°C se udržuje 5 hodin. Směs se potom ochladí na 150°C a filtrací přes filtr z infusoriové hlínky se získá 1221 g očekávaného produktu.

Deaktivátorem kovu může být rovněž reakční produkt látky ze skupiny triazolu a nejméně jedné sloučeniny ze skupiny acylovaných dusíkatých sloučenin (popsaných výše jako karboxylové dispersanty), hydroxysubstituovaných aminů (popisovaných dále jako aminodispersanty) a produktů Mannich-ovy reakce (popisovaných dále jako Mannich-ovy dispersanty).

Mezi acylované dusíkaté sloučeniny patří reakční produkty aminů s acylačními činidly, odvozenými od karboxylových kyselin, jako jsou ty, popsané zde výše pod záhlavím "Karboxylové kyseliny (A)(I)(a)". Použitelné aminy jsou popsány jako látky, reagující s benzotriazolem za vzniku deaktivátorů kovů. Typicky jde o polyaminy, s výhodou pak ethylenaminy, zadní aminové podíly nebo kondenzační produkty aminů.

Hydrokarbylaminy, které se mohou použít při reakci s triazolem, jsou obeznámeným jasné. Jsou uvedeny v amerických patentových spisech 3 275 554, 3 438 757, 3 454 555, 3 565 804, 3 755 433 a 3 822 289. Z hlediska produktů a jejich příprav se zde na tyto spisy poukazuje.

Hydrokarbyl-substituované aminy se připravují reakcí olefinů a jejich polymerů (polyalkenů) s aminy, a to monoaminy i polyaminy. Polyalkenem může být kterýkoli z výše již popsanych, viz stať "Karboxylové kyseliny (A)(I)(a)". Aminem může být kterýkoli z těch, jež byly popsány jako reaktivní s benzotriazolem za vzniku deaktivátorů kovů. Jako příklady těchto substituovaných aminů lze uvést Poly(propylen)amin, N,N-dimethyl-N-poly(ethylen/propylen)-amin (molární poměr monomerů 50 : 50), polybutenamin, dále N,N-di-(hydroxyethyl)-N-polybutenamin, N-(2-hydroxypropyl)-N-polybutenamin, N-polybutenanilin, N-polybutenmorfolin, N-poly-(buten)ethylendi-

amin, N-poly(propylen)-trimethylendiamin, N-poly(buten)-diethylentriamin, N',N'-poly(buten)-tetraethylenpentamin, N,N-dimethyl-N'-poly(propylen)-1,3-propylendiamin apod.

Je možno také provést reakci triazolu s produktem Mannich-ovy reakce. Ten vzniká reakcí nejméně jednoho aldehydu, nejméně jednoho z výše popsaných aminů a nejméně jedné hydroxyaromatické sloučeniny, jako je třeba fenol. Reakce může proběhnout za teploty místnosti až do teploty asi 225°C, zpravidla v rozmezí od asi 50 do asi 200°C, s výhodou od asi 75 do 125°C, přičemž se množství reagujících složek volí tak, že molární poměr hydroxyaromatické sloučeniny k formaldehydu a k aminu je v rozmezí od asi 1 : 1 : 1 do asi 1 : 3 : 3. Použitelné produkty Mannich-ovy reakce jsou popsány v následujících amerických patentových spisech 3 980 569, 3 877 899 a 4 454 059, na které se zde odkazuje jak z hlediska popisu Mannich-ovy reakce, tak i zmíněného Mannich-ova dispersantu.

Triazolamin, acylovaný i substituovaný uhlovodíkovým zbytkem, jakož i produkt z reakce triazolu s produktem Mannich-ovy reakce se může připravit smícháním reakčních složek s následným provedením vlastní reakce, jež může proběhnout v rozmezí od asi 15 do asi 160°C, přičemž výhodným teplotním rozmezím je rozsah od asi 60 do asi 140°C. Reakce uvedených složek může proběhnout v jakémkoli poměru vzájemně reagujících látek, ale s výhodou se používá ekvivalentní poměr.

Protioděrová činidla s obsahem fosforu

Podle jednoho z provedení se sířené bázecké produkty podle tohoto vynálezu používají v kombinaci s nejméně jedním protioděrovým činidlem, obsahujícím fosfor. Při tomto provedení je takové činidlo v mazném oleji či v jiné funkční kapalině v dostatečném množství, aby se dosáhlo u použitých látek vhodných protioděrových vlastností. Takže tato činidla s obsahem fosforu jsou v mazivech a funkčních kapalinách hmotnostně až asi do 20%, s výhodou až asi do 10%, přepočteno

na celkovou hmotnost použitého prostředku. Typicky je však takové činidlo s obsahem fosforu obsaženo v maziích nebo funkčních kapalinách podle tohoto vynálezu hmotnostně v množství od asi 0,01, nebo asi 0,05 nebo asi 0,08 do asi 2%, nebo asi 1% nebo asi 0,5%.

Mezi protioděrová činidla s obsahem fosforu, která jsou v tomto směru použitelná, patří kyselina fosforečná, její estery, soli nebo odpovídající deriváty, ovšem také kyseliny fosfonové, fosfinové, thiofosforečná, zahrnující dithiofosforečnou jakož i monothiofosforečnou, thiofosfinovou a thiofosfonovou i odpovídající deriváty, jak jsou uvedeny výše.

Podle jednoho z provedení je protioděrovým činidlem, obsahujícím fosfor, ester fosforečné kyseliny, připravený reakcí kyseliny nebo jejího anhydridu s alkoholem, obsahujícím od jednoho nebo asi tří atomů uhlíku do třiceti, nebo dvacetičtyř nebo asi dvanácti uhlíkových atomů. Jako kyselina, obsahující fosfor či její anhydrid se obvykle použije anorganická sloučenina, jako je kysličník fosforečný, fosforitý, fosforičitý, samakyselina fosforečná, její halogenid či nižší ester apod. Nižší estery kyseliny fosforečné obsahují 1 až asi 7 atomů uhlíku v každé esterové skupině a z esterů to může být odpovídající monoester, diester nebo triester.

Mezi alkoholy, použitelné k přípravě esterů, patří butylalkohol, amylalkohol, hexylalkohol, oktylalkohol, oleylalkohol, i kresoly. Použitelné jsou rovněž i vyšší syntetické jednosytné alkoholy typů, jak vznikají tzv. oxo-procesem (tedy například 2-ethylhexylalkohol) nebo produkty aldolové kondenzace nebo produkty oligomerování α -olefinů, zvláště ethyleny, získané katalyzou organohlinitými katalyzátory, pak s následující oxidací a hydrolyzou. Jako příklady výhodných jednosytných alkoholů nebo jejich směsí lze uvést alkoholy, dostupné pod obchodním označením "Alfol" od "Continental Oil Corporation". Alfol 810 je směs alkoholů hlavně s rovným ře-

tězcem, vesměs primárních s 8 až 10 atomy uhlíku. Alfol 12 je směs, obsahující hlavně alifatické alkoholy s 12 atomy uhlíku. Alfol 1218 je směs syntetických primárních alkoholů hlavně s přímým řetězcem, obsahující ponejvíce 12 až 18 atomů uhlíku. Alfol 20+ je směs primárních alkoholů s 18 až 28 uhlíkových atomů, obsahující podle plynové chromatografie hlavně alkoholy s 20ti atomy uhlíku. Alfol 22+ tvoří směs alkoholů, primárních, s 18 až 28 atomy uhlíku, obsahující hlavně primární alkoholy s 22 atomy uhlíku. Tyto alkoholy s označením "Alfol" mohou obsahovat poměrně vysoké procento, hmotnostně až 40%, parafinických sloučenin, které lze před reakcí odstranit, je-li to vhodné a třeba.

Jiným příkladem obchodně dostupné směsi alkoholů je Adol 60, obsahující hmotnostně asi 75% primárních alkoholů s rovným řetězcem s asi 22 atomů uhlíku, asi 15% primárních alkoholů s 20 atomů uhlíku a asi 8% alkoholů s 18 a 24 atomy uhlíku. Adol 320 obsahuje převážně oleylalkohol. Jsou to produkty firmy "Ashland Chemical".

Různé směsi jednosytných alifatických alkoholů jsou dostupné od "Procter and Gamble Company", vesměs to jsou alkoholy z přírodních triglyceridů o délce řetězce 8 až 18 atomů uhlíku, a jejich směsi obsahují měnící se množství alifatických alkoholů s obsahem 12, 14, 16 nebo 18 atomů uhlíku. Tak např. CO-1214 je směs alifatických alkoholů, obsahující 0,5% alkoholu C_{10} , 66,0% alkoholu C_{12} , 26,0% alkoholu C_{14} a 6,5% alkoholu C_{16} .

Jinou skupinu obchodně dostupných směsí jsou produkty "Neodol", dostupné u Shell Chemical Co. Tak například Neodol 23 je směs alkoholů C_{12} a C_{13} , Neodol 25 je směs alkoholů C_{12} a C_{15} a Neodol 45 je směs lineárních alkoholů C_{14} až C_{15} . Neodol 91 je směs alkoholů s 9, 10 a 11 atomy uhlíku.

Použitelné jsou rovněž vicinální alifatické dioly, a patří sem dioly, dostupné od "Ashland Oil" pod obecným označením Adol 114 a Adol 158. Prvý z nich se zakládá na <-olefinické frakci s C_{11} - C_{14} s přímým řetězcem, druhý z nich na obdobné frakci s C_{15} - C_{18} .

Příklady použitelných esterů kyseliny fosforečné zahrnují také estery kyseliny fosforečné, připravené reakcí této kyseliny nebo odpovídajícího anhydridu s kresoly, a jako příklad může sloužit trikresolfosfát.

Podle jednoho z provedení je esterem fosforečné kyseliny ester kyseliny monothiofosforečné nebo monothiofosfát. Monothiofosfáty se připravují reakcí zdroje síry a dihydrokarbylfosfitu. Zdrojem síry může být síra jako taková nebo jedna či více ze sloučenin síry, jak jsou popsány zde výše pod záhlavím "Síra a zdroje síry (B)". Zdrojem síry může být monosulfid, jako je olefin s navázanou sírou nebo dithiofosfát s navázanou sírou. Jako výhodný zdroj lze označit síru jako takovou. Příprava monothiofosfátů je popsána v americkém patentovém spise 4 755 311 a PCT-publikaci WO 87/07638, na které se zde odkazuje se zřetelem na monothiofosfáty, zdroje síry pro přípravu monothiofosfátů a způsobů výroby monothiofosfátů.

Monothiofosfáty se mohou také tvořit v mazné směsi přidáním dihydrokarbylfosfitu do mazné směsi, obsahující zdroj síry. Fosfit pak může reagovat se zdrojem síry za podmínek míchání (tj. za teplot od asi 30 do asi 100°C či výše) za vzniku monothiofosfátu. Rovněž je možné, že se monothiofosfáty tvoří za podmínek, kdy se dostává mazná kompozice do pracovního stroje.

Podle jednoho provedení je protioděrovým činidlem, obsahujícím fosfor, kyselina dithiofosforečná nebo fosfordithiová, a ta může reagovat s epoxidem nebo glykolem za vzniku meziprojektu. Na ten se pak působí kyselinou fosforečnou, jejím anhydridem nebo nižším esterem. Epoxidem je obecně alifatický epoxid nebo styrenový epoxid. Příklady použitelných epoxidů zahrnují ethylenoxid, propylenoxid, butenoxid, oktenoxid, dodekanoxid, styrenoxid atd. Za výhodnou látku lze označit propylenoxid. Jako glykoly se mohou

použít alifatické glykoly s 1 až 12, s výhodou asi 2 až asi 6, výhodněji 2 nebo 3 atomy uhlíku nebo aromatické glykoly. Pod pojmem alifatické glykoly lze rozumět ethylenglykol, propylenglykol, triethylenglykol a podobné látky. Aromatické dihydroxysloučeniny zahrnují hydrochinon, pyrokatechin, resorcin a podobné látky. Ty jsou popsány v americkém patentovém spise 3 197 405, na který se zde odkazuje jak na dithiofosforečné kyseliny, glykoly, epoxidy, anorganická činidla s obsahem fosforu a na způsoby reakcí těchto.

Další příklady P-1 až P-2 jsou uvedeny zde, aby ozřejmily přípravu použitelných esterů kyseliny fosforečné.

Příklad P-1

Během 45 minut se přidává za teploty 58°C 64 g oxidu fosforečného do 514 g hydroxypropylesteru kyseliny 0,0-di-(4-methyl-2-pentyl)-fosforodithiové (přípraveného reakcí kyseliny di-(4-methyl-2-pentyl)-fosforodithiové s 1,3 molů propylenoxidu za teploty 25°C. Směs se zahřívá 2,5 hodin na 75°C, smísí se s infusoriovou hlinkou a filtruje se za teploty 70°C. Filtrát je charakterisován hmotnostním obsahem fosforu 11,8%, obsahem síry 15,2% a číslem kyselosti 87 (za použití bromfenolové modři jako indikátoru).

Příklad P-2

Směs 667 g oxidu fosforečného a reakční produkt 3514 g diisopropylesteru kyseliny fosforodithiové s 986 g propylenoxidu, získaný za teploty 50°C se zahřívá 3 hodiny na 85°C a filtruje se. Filtrát je charakterizován hmotnostním obsahem fosforu 15,3%, obsahem síry 19,6% a číslem kyselosti 126 (bromfenolová modř jako indikátor).

Pokud jsou estery fosforečné kyseliny kyselé povahy, lze je dále zpracovávat aminem nebo kovovou bází na odpovídající soli aminů nebo kovů. Takové soli lze připravit samostatně a lze potom přidat sůl esteru fosforečné kyseliny do mazné kompozice. Jinak se takové soli mohou tvořit při smíchání esteru fosforečné kyseliny s dalšími složkami za vzniku mazné kompo-

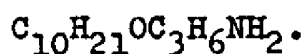
zice. Ester fosforečné kyseliny může potom vytvořit soli s bázeckými materiály, které jsou funkční v mazné kompozici jako zásadité sloučeniny, obsahující dusík (například karboxylové disperzanty) a zásadité materiály.

Soli aminů a esterů fosforečné kyseliny se mohou tvořit za použití amoniaku, primárních, sekundárních nebo terciárních aminů či jejich směsí. Primární aminy jsou popsány zde výše v kapitole "deaktivátory kovů".

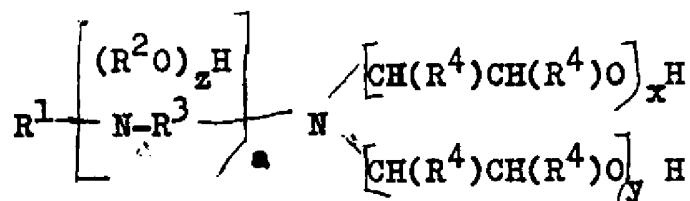
Sekundární aminy zahrnují dialkylaminy se dvěma z výše uvedených alkylových skupin, popsaných pro primární aminy s tím, že zahrnují alifatické sekundární aminy, jako jsou Armeen aminy, popsané zde výše a rovněž směsi dialkylaminů, kde například jednou alkylovou skupinou může být alifatický amin a druhou alkylová skupina, tedy nižší s 1 až 7 atomy uhlíku, jako je skupina methylová, ethylová, n-propylová, isopropylová, butylová atd., a další alkylovou skupinou může být alkylová skupina s dalším nereaktivním nebo polárním substituentem, jako je skupina CN, alkylová, karboxylová, amidová, etherová, thioetherová, halogen, sulfoxidová, sulfonová) a to tak, že v podstatě uhlovodíkový charakter takové skupiny není narušen.

Další použitelné primární aminy jsou primární ether-aminy $R''OR'NH_2$, kde R' znamená dvojvaznou alkylenovou skupinu se dvěma až asi šesti atomy uhlíku a R'' znamená uhlovodíkovou skupinu s asi 5 až asi 150 atomy uhlíku. Takové primární ether-aminy se obecně připravují reakcí alkoholu obecného vzorce $R''OH$ s nenasyceným nitrilem. Skupina R'' alkoholu může být uhlovodíková skupina, mající až asi 150 uhlíkových atomů. Typicky a z hlediska ekonomie je alkoholem lineární nebo větvený alifatický alkohol s tím, že R'' obsahuje až asi do 50 atomů uhlíku, s výhodou až asi do 26 atomů uhlíku, nejvýhodněji od asi 6 do asi 20 atomů uhlíku. Nitrilová reakční složka může obsahovat od asi 2 do asi 6 atomů uhlíku, přičemž nitril kyseliny akrylové je složkou výhodnou. Jako ether-aminy lze uvést komerční produkty, známé pod označením SURFAM^R jako vý-

robek firmy Mars Chemical Company, Atlanta, Georgia, USA. Jako typické z takových aminů lze uvést ty s molekulární hmotností od asi 150 do asi 400. Jako výhodné etheraminy lze uvést ty, které jsou označeny jako SURFAM P14B (decyloxypropylamin), SURFAM P16A (lineární C₁₆) a SURFAM P17B (tridecyloxypropylamin). Délka uhlíkatého řetězce, tedy C₁₄ atd. výše popsaného SURFAM-u a dále použitého je přibližná a zahrnuje kyslíkatou etherickou vazbu. Tak například C₁₄-SURFAM může mít následující obecný vzorec



Aminy, použité při přípravě solí aminů, mohou být hydroxyaminy a při jednom z provedení jsou tyto hydroxyaminy reprezentovány obecným vzorcem:



kdeže R¹ znamená uhlovodíkovou skupinu s asi 6 až asi 30 atomy uhlíku, R² znamená ethylenovou nebo propylenovou skupinu, R³ je alkylová skupina až do asi 5ti uhlíkových atomů, a znamená 0 nebo 1, každý ze symbolů R⁴ znamená vodík nebo nižší alkylovou skupinu a x, y a z vzájemně nezávisle znamenají číslo od 0 do asi 10 za předpokladu, že nejméně jeden ze symbolů x, y a z znamená nejméně 1.

Takové hydroxyaminy lze připravovat postupy, které jsou jako takové známé a četné z podobných hydroxyaminů jsou obecně dostupné. Tak například je možno působit na primární aminy, obsahující nejméně 6 atomů uhlíku, různými množstvími alkylenoxidů, jako je ethylenoxid, propylenoxid atd. Primární aminy zahrnují pod tímto pojmem i směsi aminů, jak je lze získat hydrolyzou mastných olejů, např. talového, vorveninového, kokosového atd. Specifické příklady masných aminů s obsahem od asi 6 do asi 31 atomů uhlíku zahrnují nenasycené, tak i nenasycené alifatické aminy, jako je oktylamin, decyl-

amin, laurylamin, stearylamin, oleylamin, myristylamin, palmitylamin, dodecylamin a oktadecylamin.

Použitelná skupina hydroxyaminů, kde *a* ve výše uvedeném obecném vzorci znamená 0, zahrnují 2-hydroxyethylamin, 2-hydroxyethyl-oktylamin, 2-hydroxyethyl-pentadecylamin, 2-hydroxyethyl-oleylamin, 2-hydroxyethyl-soyamin, bis-(2-hydroxyethyl)-hexylamin, bis-(2-hydroxy)-oleylamin a jejich směsi. Zahrnutý jsou rovněž sloučeniny, kde ve výše uvedeném vzorci nejméně jeden ze symbolů *x, y* znamená nejméně 2, jako je tomu například u 2-hydroxyethoxyethylhexylaminu.

Určitý počet hydroxyaminů, kde *a* ve výše uvedeném obecném vzorci znamená 0, je dostupný od Azmak Chemical Division of Akzona, Inc., Chicago, Illinois a to pod obecným označením "Ethomeen" a "Propomeen". Jako specifické příklady lze uvést "Ethomeen C/15", což je kondenzační produkt ethylenoxidu s mastnou kyselinou z kokosového oleje, obsahující asi 5 molů ethylenoxidu, dále Ethomeen C/20 a C/25, což je kondenzační produkt ethylenoxidu s mastnými kyselinami z kokosového oleje obsahující asi 10 a 15 molů ethylenoxidu v tom kterém případě, dále Ethomeen O/12, což je kondenzační produkt ethylenoxidu s oleylaminem, obsahující asi 2 moly ethylenoxidu na mol aminu, Ethomeen S/15 a S/20, což je kondenzační produkt ethylenoxidu se stearylaminem, obsahující asi 5 a 10 molů ethylenoxidu na mol aminu v tom kterém případě, dále Ethomeen T/12, T/15 a T/25, což jsou kondenzační produkty talovaminu, obsahující asi 2,5 a 15 molů ethylenoxidu na mol aminu v tom kterém případě, dále Propomeen O/12, a to je kondenzační produkt jednoho molu oleylaminu na 2 moly propylenoxidu.

Obchodně dostupné alkoxylované aminy, kde *a* ve výše uvedeném obecném vzorci *l* znamená 1, jsou Ethoduomeen T/13 a T/2P, což jsou kondenzační produkty ethylenoxidu na *N*-talov-trimethyldiamin, tedy amin izolovaný z oleje s obsahem 3 a 10 molů ethylenoxidu na mol diaminu v tom kterém případě.

Alifatické polyaminodiaminy zahrnují mono- nebo dialkyl-, symetrické nebo asymetrické ethylendiaminy, propandiaminy (1,2 nebo 1,3) a polyaminová analoga, jak jsou uvedena výše. Vhodné a obchodně dostupné polyaminy jsou Duomeen C (N-Koko-1,3-diaminopropan), Duomeen S (N-soja-1,3-diaminopropan, Duomeen T (N-talov-1,3-diaminopropan) a Duomeen O (N-oley-1,3-diaminopropan).

"Duomeeny" jsou obchodně dostupné diaminy, popsané v "Product Data Bulletin No.7-10R1" firmy Armac Chemical Co., Chicago, Illinois, USA. Podle jednoho z provedení mohou být sekundárními aminy látky cyklické, jako je piperidin, piperazin, morfolin atd.

Soli kovů a esterů kyselin, obsahujících fosfor, se připravují reakcí kovové báze s odpovídajícím esterem kyseliny, obsahující fosfor. Kovovou bázi může být jakákoli vhodná forma, jako je oxid, hydroxid, uhličitán, síran, boritan či pod. Mezi použitelné kovy takových bází patří kovy ze skupin IA, IB až VIIB a VIII (podle verze Chem.Abstacts periodické soustavy prvků). Zahrnuje to alkalické kovy, kovy žíravých zemin a přechodné kovy. Podle jednoho z provedení je kovem ze skupiny IIA kov, jako vápník či hořčík, ze skupiny IIB zinek, nebo ze skupiny VIIB mangan. S výhodou se používá kov jako je hořčík, vápník, mangan nebo zinek, s výhodou hořčík, vápník nebo zinek, nejvýhodněji hořčík nebo zinek. Specifické příklady použitelných kovových bází jsou ty, jež jsou popsány zde výše pod záhlavím "Kovové báze (A)(III)".

V dalších příkladech P-3 až P-6 je popsána příprava použitelných solí esterů kyselin, obsahujících fosfor.

Příklad P-3

K 217 g filtrátu z příkladu P-1 se přidává během 20ti minut za teploty 25-60°C 66 g obchodně dostupného alifatického primárního aminu se střední molekulovou hmotností 191, ve kterém alifatický podíl je směsí terc.-alkylových radikál s 11 až 14 atomy uhlíku. Získaný produkt obsahuje hmotnostně 10,2%

fosforu, 1,5 % dusíku, číslo kyselosti = 26,3.

Příklad P-4

1752 g filtrátu z příkladu P-2 se smíchá za teploty 25-82°C s 764 g alifatického ^přemárního aminu, jak byl použit v příkladu P-3. Takto získaný produkt obsahuje hmotnostně 9,95% fosforu, 2,72 % dusíku a 12,6% síty.

Příklad P-5

(a) Během 3 hodin se vnese do 2340 g isooktylalkoholu 852 g oxidu fosforečného, teplota se samovolně zvyšuje z teploty místnosti, ale udržuje se pod 65°C. Po skončeném přidávání se reakční směs vyhřeje na 90°C, udržuje se na této teplotě po 3 hodiny, přidá se 30 g pomocného filtračního prostředku na podkladu oxidu křemičitého a směs se filtruje. Obsah fosforu ve filtrátu hmotnostně činí 12,4%, neutralizační číslo kyselosti na bromfenolovou modř činí 192 a neutralizační číslo kyselosti na fendlftalein 290.

(b) Filtrát z části (a) se smíchá s 200 g toluenu, 130 g minerálního oleje, 1 g octové kyseliny, 10 g vody a 45 g oxidu zinečnatého a vše se vyhřeje na 60-70°C za tlaku 40 mbar. Získaný produkt se filtruje za pomoci filtračního křemičitého pomocného prostředku, filtrát pak obsahuje zinek v množství hmotnostně 8,58%, fosfor 7,03%.

Příklad P-6

208 g oxidu fosforečného se přidává za teploty 30-60°C do produktu, připraveného reakcí 280 g propylenoxidu s 1184 g kyseliny 0,0'-diisobutylfosfodithiové, teplota přitom vystoupí na 50-60°C a získaná reakční směs se vyhřeje na 80°C a na této teplotě udržuje 2 hodiny. Potom se za teploty 30-60°C přidává 384 g obchodně dostupného alifatického ^přemárního aminu, jak byl uveden v příkladu 3, reakční směs se filtruje, a obsah

fosforu ve filtrátu činí hmotnostně 9,31%, obsah síry 11,37% obsah dusíku 2,50%. Číslo zásaditosti (indikátor bromfenolová modř): 6,9.

Protioděrovými činidly, obsahujícími fosfor, mohou být též fosforitany. Podle jednoho z provedení se používá di- nebo trihydrokarbylfosfit. S výhodou obsahuje každá uhlovodíková skupina 1 až asi 24 atomů uhlíku, výhodněji asi 1 až asi 18, nejvýhodněji 2 až asi 8. Každá z nich může být nezávisle alkylová, alkenylová nebo arylová, a pokud jde o arylovou, pak obsahuje nejméně asi 6 atomů uhlíku, s výhodou asi 6 až asi 18. Jako příklady alkylových nebo alkenylových skupin lze uvést skupiny propylovou, butylovou, hexylovou, heptylovou, oleylovou, linoleylovou, stearylovou atd. Mezi příklady arylových skupin patří skupina fenylová, naftylová, heptylfenolová atd. S výhodou každá z uhlovodíkových skupin znamená vzájemně nezávisle skupinu propylovou, butylovou, pentylovou, hexylovou, heptylovou, oleylovou nebo fenylovou, s výhodou butylovou, oleylovou nebo fenylovou a nejvýhodněji butylovou nebo oleylovou. Fosforitany a jejich přípravy jsou detaily obecně známé a četné fosforitany jsou dostupné obchodně. Zvláště použitelnými jsou odpovídající dibutylhydrogenester, trioleylester a trifenylester.

Podle jednoho z provedení může být protioděrovým činidlem obsahujícím fosfor, amid s obsahem fosforu. Takové amidy s obsahem fosforu lze připravovat reakcí kyseliny, obsahující fosfor, s výhodou kyseliny dithiofosforečné, jak je to uvedeno výše, s nenasyceným amidem. Jako příklad nenasyceného amidu lze uvést amid kyseliny akrylové, N,N'-methylenbisakrylamid, methakrylamid, amid kyseliny krotonové a podobné látky. Reakční produkt kyseliny s obsahem fosforu s nenasyceným amidem lze dále upravovat pomocí zesíťující nebo kondenzující se sloučeniny, jako je formaldehyd nebo paraformaldehyd za vzniku komplikovanějších sloučenin. Amidy, obsahující fosfor, jsou na tomto úseku známé, viz americké patentové spisy 4 876 374 a 4 770 807, dále 4 670 169, na které se zde odkazem upozorňuje.

V dalších příkladech P-7 a P-8 se popisuje příprava použitelných amidů s obsahem fosforu.

Příklad P-7

Pod dusíkem se přidá do 213 g amidu kyseliny akrylové 1017 g bis-(4-methyl-2-pentyl)esteru kyseliny fosfodithiové, exothermní reakcí se teplota zvýší v reakční směsi na 65°C a v rozmezí 65-75°C se udržuje 1-3 hodiny. Za pomoci infusoriové hlinky se reakční směs filtruje, a filtrát, kterým je očekávaný reakční produkt, má hmotnostní obsah fosforu 7,65%, obsah dusíku 3,51% a obsah síry 16,05%.

Příklad P-8

Ke směsi 1494 g bis-isooktylesteru kyseliny fosfodithiové a 800 g toluenu se přidává pod dusíkem 537 g 50%ního vodného roztoku (hmotnostně) amidu kyseliny akrylové a to během hodiny. Reakce je exothermní, teplota vystoupí asi na 53°C, přidá se 64 dílů paraformaldehydu a 18 g hydrátu kyseliny p-toluensulfonové, dále pak se reakční směs zahřívá 4 hodiny na teplotu varu pod zpětným chladičem (91-126°C) a oddestiluje se tím 305 g vody. Směs se ochladí na 90°C, přidá se 7,6 g 50%ního (hmotnostně) vodného roztoku hydroxidu sodného, reakční směs se ochladí asi na 30°C a použitím vakua (18 mbar) se vydestiluje toluen za zvyšování teploty na 110°C. Zbytek se filtruje infusoriovou hlinkou, jako filtrát se získá očekávaný produkt. Je charakterizován obsahem fosforu (hmotnostně) 6,90% a obsahem dusíku 2,92%.

Podle jednoho z provedení je protioděrovým činidlem, obsahujícím fosfor, ester karboxylové kyseliny, obsahující fosfor. Takové estery karboxylových kyselin, obsahující fosfor, se mohou připravovat reakcí jedné z výše popsaných kyselin, obsahujících fosfor, jako je kyselina dithiofosforečná, s nenasyce-

nou karboxylovou kyselinou či jejím esterem, jako je některý vinylester či allylester. Použije-li se karboxylová kyselina, pak ester může vznikat následnou reakcí s alkoholem.

Vinylester karboxylové kyseliny lze vyjádřit obecným vzorcem



kde R znamená vodík nebo uhlovodíkovou skupinu s 1 až asi 30 atomy uhlíku, s výhodou pak vodík nebo uhlovodíkovou skupinu s 1 až asi 12 atomy uhlíku, ještě výhodněji vodík a R' znamená uhlovodíkovou skupinu s 1 až asi 30 atomy uhlíku, s výhodou 1 až asi 12, nejvýhodněji 1 až asi 8. Jako příklady vinylesterů lze uvést vinylestery kyseliny octové, 2-ethylhexanové, máslé a krotonové.

Podle jednoho z provedení je nenasycený ester karboxylové kyseliny ester nenasycené kyseliny, jako je kyselina maleinová, fumarová, akrylová, methakrylová, itakonová, citrokanová a podobné. Ester lze vyjádřit obecným vzorcem



kde každé R vzájemně nezávisle znamená uhlovodíkovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, s výhodou 1 až asi 12, nejvýhodněji 1 až asi 8 atomy uhlíku.

Jako příklady nenasycených karboxylových kyselin, použitelných ve smyslu tohoto vynálezu, lze jmenovat tyto estery: methylester, ethylester, 2-ethylhexylester, 2-hydroxyethylester kyseliny akrylové, ethylester, 2-hydroxyethylester, 2-hydroxypropylester kyseliny methakrylové, 2-hydroxypropylester kyseliny akrylové, ethylester, butylester a 2-ethylhexylester kyseliny maleinové. Výše uvedený výčet zahrnuje jak monoestery, tak i diestery kyseliny maleinové, fumarové a citrakonové.

Podle jednoho z provedení je protioděrovým činidlem, obsahujícím fosfor, reakční produkt kyseliny, obsahující fosfor a vinyletheru. Vinylether je obecně vyjádřen vzorcem

$R-CH=CH-OR'$, kde R znamená vodík nebo uhlovodíkovou skupinu s 1 až asi 30 atomy uhlíku, s výhodou 1 až asi 24, a

nejvýhodněji 1 až asi 12 atomů uhlíku. Jako příklady vinyl-etherů lze uvést vinylmethylether, viňylpropylether, vinyl-2-ethylhexylether a podobné látky.

Detergenty a disperzanty

Mazné kompozice a funkční kapaliny podle tohoto vynálezu mohou obsahovat jednu či více látek ze skupiny detergentů a disperdantů, ať již látek, ze kterých vzniká popel či opačných, (tedy bez popele). Detergenty se vznikem popele lze charakterizovat jako neutrální či bázičké soli - rozpustné v olejích - alkalických kovů nebo kovů žíravých zemin s kyselinami, jako jsou sulfonové, karboxylové, nebo organické s obsahem fosforu, charakterizované tím, že nejméně jedná přímá vazba uhlíku na fosfor je toho druhu, jak se používají při přípravě olefinického polymeru (například polyisobutenu s molekulovou hmotností asi 1000) za použití látky s obsahem fosforu, jako je chlorid fosforitý, heptasulfid a pentasulfid fosforu, směs chloridu fosforitého a síry, bílý fosfor a halogenid síry, nebo chlorid kyseliny fosfodithiové. Mezi nejpožitelnější soli takových kyselin patří soli sodné, draselné, lithné, vápenaté, hořečnaté, strontnaté a barnaté. Detergenty s produkcí popele jsou popsány podrobněji výše, protože byly používány v případě bázičkých produktů (A) při přípravě sířených bázičkých produktů podle tohoto vynálezu.

Detergenty a disperzanty bez vzniku popele jsou takto označovány navzdory tomu, že v závislosti na struktuře může při spalování disperzantu vznikat netěkavý materiál, jako je kyselina boritá nebo oxid fosforečný. Avšak taková látka neobsahuje obvykle kov, takže spálením nevzniká popel s obsahem kovu.

Na tomto úseku je známo mnoho takových typů a některé z nich jsou vhodné k použití v mazných prostředcích podle tohoto vynálezu. Dále jsou uvedeny možné příklady:

(a) Reakční produkty karboxylových kyselin (nebo jejich derivátů), obsahující nejméně asi 34 a s výhodou nejméně asi 54 atomů uhlíku s látkami, obsahujícími dusík, jako je některý amin, s organickými hydroxy-sloučeninami, jako jsou fenoly a alkoholy a/nebo báze s anorganickými materiály. Příklady takových "karboxylových dispersních prostředků" jsou popsány v britském patentovém spise 1 306 529 a v četných amerických patentových spisech, mezi nimiž lze uvést tyto

3 163 603	3 351 552	3 541 012
3 184 474	3 381 022	3 543 678
3 215 707	3 399 141	3 542 680
3 219 666	3 415 750	3 567 637
3 271 310	3 433 744	3 574 101
3 272 746	3 444 170	3 576 743
3 281 357	3 448 048	3 630 904
3 306 908	3 448 049	3 632 510
3 311 558	3 451 933	3 632 511
3 316 177	3 454 607	3 697 428
3 340 281	3 467 668	3 725 441
3 341 542	3 501 405	4 234 435
3 346 493	3 522 179	4 938 881

Re 26 433

(b) Reakční produkty alifatických nebo alicyklických halogenidů o poměrně vysoké molekulární hmotnosti s aminy, s výhodou oxyalkylenpolyaminy. Takové látky lze charakterizovat jako "aminové disperzanty" a příklady takových látek jsou popsány například v následujících amerických patentových spisech.

3 275 554	3 454 555
3 438 757	3 565 804

(c) Reakční produkty alkylfenolů, kde alkylová skupina obsahuje nejméně asi 30 atomů uhlíku, s aldehydy, zvláště s formaldehydem a aminy, zvláště polyalkylenpolyaminy, které lze charakterizovat jako "Mannichovy dispersanty". Doklady mohou být materiály, uvedené v amerických patentových spisech

2 459 112	3 442 808	3 591 598
2 962 442	3 448 047	3 600 372
2 984 550	3 454 497	3 634 515
3 036 003	3 459 661	3 649 229
3 166 516	3 461 172	3 697 574
3 236 770	3 493 520	3 725 277
3 355 270	3 539 633	3 725 480
3 368 972	3 558 743	3 726 882
3 413 347	3 586 629	3 980 369

(d) Produkty, které lze získat následnou úpravou aminu nebo Mannichova dispersantu za použití látek, jako je močovina, thiomčovina, sírouhlík, aldehydy, ketony, karboxylové kyseliny, anhydridy jantarových kyselin, substituovaných uhlovodíkovými zbytky, nitrily, epoxidy, sloučeniny boru, sloučeniny s obsahem fosforu a další. Příklady takových látek jsou popsány v dále uvedených amerických patentových spisech:

3 036 003	3 282 955	3 493 520	3 639 242
3 087 936	3 312 619	3 502 677	3 649 229
3 200 107	3 366 569	3 513 093	3 649 659
3 216 936	3 367 943	3 533 945	3 658 836
3 254 025	3 373 111	3 539 633	3 697 574
3 256 185	3 403 102	3 573 010	3 702 757
3 278 550	3 442 808	3 579 450	3 703 536
3 280 234	3 455 831	3 591 598	3 704 308
3 281 428	3 455 832	3 600 372	3 708 422

(e) Interpolymery monomerů, způsobujících rozpustnost v oleji, jako je decylester kyseliny methakrylové, vinyldecylether a vysokomolekulární olefiny s monomery obsahujícími polární substituenty, jako jsou například aminoalkylakryláty nebo akrylamidy a poly-(oxyethylen)-substituované akryláty. Ty lze charakterizovat jako "polymerní disperzanty" a příklady jsou uvedeny v následujících

amerických patentových spisech

3 329 658	3 666 730
3 449 250	3 687 849
3 519 565	3 702 300

Výše uvedené patentové spisy jsou zde připojeny jako odkaz se zřetelem na jejich použití v případě látek typu dispersanty bez popele.

Pomocná činidla při extrémních tlacích a/nebo činidla proti-
oděrová, zabraňující korozi i oxidaci.

Mazné kompozice a funkční kapaliny podle tohoto vynálezu mohou obsahovat jedno či více činidel, funkčních za extrémních tlaků, a/nebo protioděrových činidel, dále inhibitory koroze a/nebo inhibitory oxidace. Činidla pro extrémní tlaky, jakož i činidla, zabraňující korozi a oxidaci, která se mohou použít v mazacích olejích a funkčních kapalinách podle tohoto vynálezu jsou například chlorované alifatické uhlovodíky, jako je chlorovaný vosk, dále organické sulfidy a polysulfidy, jako je benzylsulfid, benzyldisulfid, di-(chlorbenzyl)-disulfid, dibutyltetrasulfid, sířené methylestery olejové kyseliny, sířené alkylfenoly, sířené dipenteny a sířené terpeny. Dále fosfosířené uhlovodíky jako reakční produkty sířníku fosforečného s terpentýnem a methylesterem kyseliny olejové, estery kyselin, obsahujících fosfor, hlavně estery kyseliny fosforité se dvěma nebo třemi uhlovodíkovými zbytky, jako jsou třeba dibutylester, diheptylester, dicyklohexylester, pentylfenylester, dipentylfenylester, tridecylester, distearylester, dimethylnaftylester, oleyl-4-pentylfenylester, polypropylen (molhmotnost 500)-fenylester kyselin fosforité, dále obdobný diisobutyl-substituovaný fenylester; kovové thiokarbamáty, jako je zinečnatá sůl dioktylesteru kyseliny dithiokarbamové, barnatá sůl heptylphenylesteru kyseliny dithiokarbamové, dále dithiokarbamáty, lépe jejich estery jako reakční produkty kyseliny dithiokarbamové s estery kyseliny akrylové, methakrylové, maleinové, fumarové nebo ita-

konové, amidy ze skupiny kyseliny dithiokarbamové, připravené například z kyseliny dithiokarbamové a arylamidu, dále dithiokarbamády propojené alkylenovými zbytky nebo sírou. Dále fosfoditábioáty kovů II.skupiny, jako je zinečnatá sůl kyseliny dicyklohexylfosfodithiové, zinečnatá sůl kyseliny dioktylfosfodithiové, barnatá sůl diheptylfenylesteru kyseliny fosfodithiové, kademnatá sůl kyseliny dinonylfosfodithiové, které byly připraveny reakcí siřníku fosforečného s ekvimolárním množstvím alkoholu, například v případě společného použití isopropylalkoholu a n-hexylalkoholu ve směsi.

Četné z výše uvedených činidel, použitelných za extrémních tlaků a jako korozně-oxidační inhibitory slouží současně jako protioděrová činidla. Jako velmi dobře známý příklad lze uvést zinečnatou sůl dialkylfosfodithiové kyseliny.

Další možné přísady.

Mazné kompozice a funkční kapaliny mohou podle tohoto vynálezu obsahovat jednu či více látek ze skupiny, kterou tvoří látky, snižující bod tuhnutí, stabilizátory barvy a/nebo činidla proti tvorbě pěny. Jako zvláště výhodný typ přísad lze uvést látky snižující bod tuhnutí, které se velmi často přidávají do mazných olejů, jak jsou zde popisovány. Použití takových činidel snižujících bod tuhnutí v kompozicích na podkladě olejů s úmyslem zlepšit vlastnosti olejů za nízkých teplot je dobře známo. Viz tady například str.8 v "Lubricant Additives", C.V.Dmalheer a R.Kennedy Smith, Leznus-Hiles Co., Publisher, Cleveland, OHio, USA, 1967.

Jako použitelných látek v tomto směru lze použít: polymethakrylátů, polyakrylátů, polyakrylamidů, dále pak jsou použitelné kondenzační produkty vosků na podkladě halogenovaných parafinů s aromatickými sloučeninami, vinylkarboxylátové polymery, jakož i terpolymery z dialkylesterů kyseliny fumarové, vinylesterů alifatických kyselin a alkylvinyletherů. Látky, snižující bod tuhnutí, vhodné pro účely tohoto vynálezu, způsobí

jejich příprav, jakož i případné použití jsou popsány v těchto dále uvedených patentových amerických spisech:

2 387 501 2 015 748 2 655 479 2 815 022
2 191 498 2 666 746 2 721 878 3 250 715

a na tyto spisy se zde pro další informace odkazuje.

Činidla proti tvorbě pěny se používají buď ke snížení nebo k znemožnění tvorby pěny, hlavně stálé, a mezi typická taková činidla patří silikony nebo organické polymery. Taková činidla jsou uvedena v "Foam Control Agents", Henry T. Kerner, Noyer Data Corporation 1976, str. 125-162.

Tuhá maziva

Mazné kompozice podle tohoto vynálezu mohou být i velice vhodné ve formě tuhých maziv, ve kterých může být kterýkoli z výše popsaných olejů o vhodné mazné viskozitě použit jako nosič. Je-li mazný prostředek použit ve formě tuhého maziva, pak mazný olej se použije obvykle v množství dostačujícím k balancování celkové mazné kompozice a obvykle pak mazná kompozice obsahuje určitá množství zhušťovadel a dalších přísad k zajištění potřebných vlastností. Obecně pak tuhé mazivo bude obsahovat hmotnostně od asi 0,01 do asi 20 či 30% sířeného bázeického produktu podle tohoto vynálezu.

Při výrobě tuhých maziv podle tohoto vynálezu se může používat velké množství různých zhušťovatel. Mezi nimi možno jmenovat kovová mýdla typu solí mastných kyselin a alkalických kovů nebo kovů žíravých zemin a alifatické materiály s od asi 12 do asi 30 atomů uhlíku. Jako typické kovy v tomto směru lze uvést sodík, lithium, vápník a baryum. Jako příklady alifatických materiálů pak kyselinu stearovou, hydroxystearovou, stearin, kyselinu olejovou, palmitovou a myristovou, kyseliny z oleje z bavlníkových semen a hydrogenované rybí tuky.

Mezi další zhušťovadla patří soli a jejich komplexy formy mýdel, jako je vápenatá sůl kyseliny stearové a octové (americký patentový spis 2 197 265), barnatá sůl kyseliny stearové a octové (americký patentový spis 2 564 561), vápenatá sůl směsí

kyselin stearové, kaprylové a octové (americký patentový spis 2 999 065), vápenatou sůl kyseliny kaprylové a octové (americký patentový spis 2 999 066 a vápenaté soli či mýdla kyselin o nízké, střední a vysoké molekulové hmotnosti, jakož i kyselin z kokosového oleje.

Zvláště vhodná zhušťovadla, používaná v tuhých mazivech, jsou v podstatě hydrofilního charakteru, ale jsou převáděna na hydrofobní zavedením uhlovodíkových radikálů s dlouhým řetězcem na povrch částíček hlínky před vlastním použitím jako složka mazné kompozice,, takže například se nejprve upraví organickým, kationtovým povrchově aktivním činidlem, jako je některá -oniová sloučenina. Sem patří tetraalkylamoniumchloridy, jako je dimethyldioktadecylamoniumchlorid, dimethyldibenzylamoniumchlorid a jejich směsi. Má se za to, že způsob takové konverze je odborníkům znám a není zde třeba dalšího rozboru. Přesněji řečeno, hlínky, které jsou použitelné jako výchozí látky při přípravě zhušťovadel pro tuhá maziva, mohou být charakteru kterékoli přírodní nemodifikované hlínky. Jsou to krystalické složité křemičitan_y, jejichž přesné složení není předmětem popisu zde, protože struktura se mění od jednoho přírodního zdroje ke druhému. Hlínky lze charakterizovat jako komplexní anorganické křemičitan_y, tedy hliníku, hořčíku, barya a pod, obsahující navíc v křemičitanové mřížce měnící se množství skupin se zaměnitelnými kationty, jako je třeba sodík. Hydrofilní hlínky, které se zvláště hodí k použití a převedení na potřebná zhušťovadla zahrnují montmorilonitové hlínky, jako je bentonit, attapulgit, hektorit, illit, saponit, sepiolit, biotit, vermikulit, zeolyty vůbec a pod. Zhušťovadlo se používá v množství hmotnostně od asi 0,5 do asi 30 a s výhodou od asi 3 do asi 15% přepočteno na celkovou hmotnost mazné kompozice.

Příklady mazných a funkčních kapalin

V dalších příkladech je složení mazných a funkčních kapalin podle tohoto vynálezu. V tabulce I jsou všechny číselné hodnoty míněny v hmotnostních %.

T a b u l k a I

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Produkt, pokus2	6	--	--	--	--	--	--	--
3	--	6	--	--	--	6	6	6
4	--	--	6	--	--	--	--	--
5	--	--	--	6	--	--	--	--
8	--	--	--	--	6	--	--	--
DMTD +), naváza- ný formaldehydem na heptylphenol in situ	0,2	0,2	0,2	0,15	0,2	--	--	--
Kopolymer ethyl- esteru kys.akry- lové a 2-ethylhe- xylesteru kys. akrylové	.075	.075	.075	.075	.075	.075	.075	.075
Medicí olej	.275	.275	.275	.275	.225	.225	.225	.225
Di-terc.-nonyl- DMTD	--	--	--	--	--	.035	.010	--
Mono-terc.-no- nyl DMTD	--	--	--	--	--	--	--	0,35
SAE 80W-90 základní olej	zb ⁺⁺)	zb	zb	zb	zb	zb	zb	zb

+) DMTD = dimerkaptotiadiazol

++) zb = zbytek

Přípravky z příkladů II, IV a V byly testovány použitím L-37 testem vysokého kroutícího momentu a L-42 nárazového testu za vysoké rychlosti. Test L-37 se provádí za nízké rychlosti, ale vysokého kroutícího momentu a vyhodnocuje použitelnost pro nákladní hnací nápravy, test L-42 je standartizovaný průmyslový

test pro vyhodnocení výkonnosti přísad za extrémních tlaků proti poškrábání v převodovkách s mazadly za vysoké rychlosti a nárazových podmínek. Přípravky podle příkladů II, IV a V při těchto testech obstály, výsledky jsou tyto:

	Příklad II	IV	V
L-37 celkově	2/0,51	2/1	2/1
L-42 kroužky	2%	1%	3%
L-42 pastorek	2%	2%	5%

Podstatné u těchto výsledků je skutečnost, že mazné kompozice podle tohoto vynálezu v uvedených přípravcích obstály při testech L-37 i L-42 a přesto neobsahují fosforové a sířené olefiny jako protioděrové systémy, o kterých se dosud mělo za to, že jsou nutné, aby se obstálo při těchto testech.

Příklad IX

Připraví se mazná kompozice s tímto složením: hmotnostně 6,0% produktu z příkladu 3, 0,20% dimerkaptothiadiazolu, navázaného in situ na heptylfenol, 1,0% kopolymeru styrenu a anhydridu kyseliny maleinové, esterifikovaného a dále ještě upraveného N-aminopropylmorfolinem, 0,075% ředícího oleje, 0,35 % olej-aminu, přičemž zbytek tvoří olej SAE 80W-90 jako podklad.

Příklad X

Připraví se mazná kompozice s tímto hmotnostním složením: 6,0% produktu z příkladu 3, 0,20% dimerkaptothiadiazolu, navázaného in situ na heptylfenol, 1,0% kopolymeru styrenu a anhydridu kyseliny maleinové, esterifikovaného a potom ještě upraveného N-aminopropylmorfolinem, 0,075% ředícího oleje, 0,25 % C₁₂-jantarové kyseliny, zbytek tvoří olej SAE 80W-90 jako podklad.

Příklad XI

? Připraví se mazná kompozice s tímto složením, hmotnostně: 6,0% produktu z příkladu 3, 0,20% dimerkaptothiadiazolu, navázaného in situ formaldehydem na heptylphenol, 1% kopolymeru styrenu a anhydridu kyseliny maleinové s následným esterifikováním a úpravou N-aminopropylmorfolinem, 0,075% ředícího oleje a 0,030% monoisopropanolaminu, přičemž zbytek tvoří olej SAE 80W-90 jako podklad.

Příklad XII

Připraví se mazná kompozice s následujícím hmotnostním složením: 6,0% produktu z příkladu 3, 0,20% dimerkaptothiadiazolu, navázaného in situ na heptylphenol, 1,0% kopolymeru styrenu a anhydridu kyseliny maleinové, esterifikovaného s následnou úpravou N-aminopropylmorfolinem 0,075% ředícího oleje, 0,10% 1-hydroxyethyl-2-heptadecenylimidazolinu, 0,02% látky "Tolad 7", což je produkt "Petro-lite", identifikovaný jako polyether v aromatickém rozpouštědle, přičemž zbytek tvoří olej SAE 80W-90 jako podklad.

Příklad XIII

Připraví se mazná kompozice s následujícím složením: hmotnostně 6,0% produktu z příkladu 3, 0,20% dimerkaptothiadiazolu, spojeného in situ s heptylalkoholem, 1,0% kopolymeru styrenu a anhydridu kyseliny maleinové, esterifikovaného s následnou úpravou N-aminopropylmorfolinem, 0,075% ředícího oleje, 0,20% ethoxylovaného nonylphenolu, zbytek pak tvoří olej SAE 80W-90 jako základ.

Příklad XIV

Připraví se mazná kompozice s následujícím složením: hmotnostně 6,0% produktu z příkladu 3, 0,20% dimerkaptothiadiazolu, spojeného in situ s heptylphenolem, 1,0% kopolymeru styrenu a anhydridu kyseliny maleinové, esterifikovaného s následnou úpravou N-aminopropylmorfolinem, 0,075%

ředícího oleje, 0,20% oleylamidu, přičemž zbytek tvoří olej SAE 80W-90 jako podklad.

Příklad XV

Připraví se mazná kompozice s následujícím složením, hmotnostně: 6,0% produktu z příkladu 3, 0,20% dimerkaptotthiadiazolu, spojeného in situ s heptylalkoholem, 1,0% kopolymeru styrenu s anhydridem kyseliny maleinové, esterifikovaného s následnou úpravou N-aminopropylmorfolinem, 0,075% ředícího oleje, 0,05% Polyglycol-u 112-2 (produkt Dow Chemical, identifikovaný jako ethoxylovaný a propoxylovaný glykol, přičemž zbytek tvoří olej SAE 80W-90 jako podklad.

Příklad XVI

Připraví se mazná kompozice s následujícím složením, hmotnostně: 6,0% produktu z příkladu 3, 0,20% dimerkaptotthiadiazolu, spojeného in situ s heptylfenolem, 1,0% kopolymeru styrenu a anhydridu kyseliny maleinové, esterifikovaného s následnou úpravou N-aminopropylmorfolinem, 0,075% ředícího oleje, 0,05% "Pluronic L 101" (produkt Wyandotte, identifikovaný jako poly(propoxy-ethoxy)alkohol), přičemž zbytek tvoří olej SAE 80W-90 jako podklad.

Příklad XVII

Připraví se mazná kompozice s následujícím hmotnostním složením: 3,0% produktu z příkladu 5, 3,0 % produktu z příkladu A-54, 0,15 % dimerkeptotthiadiazolu, spojeného in situ fosmaldehydem s heptylfenolem, 0,75% kopolymeru ethylesteru kyseliny akrylové a 2-ethylhexylesteru kyseliny akrylové, 0,275 % ředícího oleje, přičemž zbytek tvoří olej SAE 80W-90 jako podklad. Tento přípravek byl testován za použití postupů testů L-37 a L-42 s těmito výsledky při kterémkoli průchodu:

L-37 2/0,51

L-42

kroužky 0%

pastorek 1%

Příklady XVIII-XXI

Byly připraveny tyto dále uvedené traktorové hydraulické kapaliny (všechny číselné hodnoty jsou míněny hmotnostně):

	XVIII	XIX	XX	XXI
produkt z				
příkladu 2	3,00	--	--	--
3	--	3,00	--	--
22	--	--	3,00	
26	--	--	--	3,00
kopolymer styrenu a anhydridu kys.malei- nové, esterifikován alkoholy s 4-18 atomy uhlíku s následnou úpravou aminopropyl- morfolinem a obsahující blokovaný fenol jako antiox.čínidlo	6,60	6,60	6,60	6,60
esterifikované kopoly- mery anhydridu kys.malei- nové s následnou úpra- vou aminopropylmorfo- linem	0,30	0,30	0,30	0,30

./.

	XVIII	XIX	XX	XXI
silikonové činidlo proti pění	0,02	0,02	0,02	0,02
podkladový olej 60% 60-70 N 30% 160 N 10% naftenového 60N	90,08	90,08	90,08	90,08

Příklad XXII

Připraví se mazná kompozice s tímto složením (hmotnostně):
3% produktu z příkladu 3, 2,7 % zinečnaté soli fosfodithiové kyseliny, připravené reakcí sirníku fosforečného se směsí alkoholů (60 mol% 4-methyl-2-pentanolu a 40 mol% isopropylalkoholu), 1% bázeické vápenaté soli mastné karboxylové kyseliny, 0,2% "Duomeen-u T" (produkt Akzo, identifikovaný jako lojový trimethylendiamin, 0,075% silikonového protipěnového činidla, 0,225% ředícího oleje, přičemž zbytek tvoří olej SAE 80W-90 jako podklad. Při korozním testu na měděném proužku (ASTM D 130) při 100°C: 1A.

Příklad XXIII

Připraví se řezná kapalina s tímto složením

	% hmotnostně
produkt z příkladu 5	5
100 neutrální olej jako podklad	95

Tato řezná kapalina se testuje za použití řezného testu č. 035.003.04 s těmito výsledky:

Účinnost řezu v %	
měkká ocel	nerezová ocel
148	112

Složení paliva:

Složení paliva při postupu podle tohoto vynálezu: větší podíl je normální kapalně palivo, obvykle petrolejový desti-

lát uhlovodíkové povahy, jako je gazolin "ASTM Spec. D 439, nebo Diesel-úv olej nebo palivový olej dle ASTM Spec. D 396. Normální kapalná paliva a palivové přípravky, obsahující materiály neuhlovodíkové povahy, jako jsou alkoholy, ethery, organické nitrosloučeniny a pod., (tedy například methanol, ethanol, diethylether, methylethylether, nitromethan) spadají rovněž do rozsahu tohoto vynálezu, jakož i kapalná paliva z rostlinných nebo minerálních zdrojů, jako je kukuřice, alfalfa, břídlíce a uhlí. Zahrnuty jsou sem rovněž normální kapalná palivová prostředky, jakož i jejich směsi, obsahující jedno či více uhlovodíkových paliv a jeden či více z neuhlovodíkových materiálů. Jako příklady takových směsí lze uvést kombinace petroleje a ethanolu, dieselova paliva a etheru. Zvláště výhodnou látkou je patrolej či benzin, tedy směs uhlovodíků s destilačním rozmezím ASTM od asi 60 °C (10%) do asi 205 °C (90%).

Obvykle tyto palivové kompozice se vyznačují vlastností, že totiž zvyšují účinnost sířeného bázeického produktu podle tohoto vynálezu. Obvykle činí toto množství hmotnostně od asi 1 do asi 50.000, s výhodou od asi 4 do asi 5000 sířeného bázeického produktu podle tohoto vynálezu na milion dílů paliva.

Palivové kompozice mohou obsahovat navíc ve srovnání s kompozicemi podle tohoto vynálezu další přísady, které jsou obecně známým na tomto úseku běžné. Patří sem antidetonátory, jako jsou látky typu tetraalkylolova, látky zachycující olovo, jako jsou halogenované alkany, třeba ethylendichlorid a ethylen-dibromid, látky, jež předcházejí usazeninám nebo případné modifikátory, jako jsou triarylestery kyseliny fosforečné, barviva, látky zvyšující cetanové číslo, antioxidancia, jako je 2,6-di-terc.-butyl-4-methylfenol, přísady proti vzniku rzi, jako jsou alkylované deriváty jantarové kyseliny a odpovídající anhydridy, bakteriostatika, inhibitory tvorby gumovitých usazenin, deaktivátory kovů, demulsifikátory, maziva pro horní čás-

ti válců a činidla proti předčasnému zážehu ve válci.

Emulze vody v oleji, koncentráty na základě vody a funkční kapaliny na podkladě vody

Vynález rovněž zahrnuje emulze vody v oleji, koncentráty na podkladě vody, jakož i funkční kapaliny na podkladě vody, obsahující sířené bázecké produkty podle tohoto vynálezu. Zmíněnými emulsemi mohou být emulze vody v oleji nebo oleje ve vodě. Výraz "olej ve vodě" se vztahuje k emulsím, kde kontinuální fáze je vodná a diskontinuální fáze je organická, přičemž ta je dispergována v kontinuální vodné fázi. Výraz "voda v oleji" se týká emulsí, kde kontinuální fáze je organická a diskontinuální fáze je vodná, takže tato diskontinuální vodná fáze je dispergována v kontinuální organické fázi. Koncentráty obsahují obecně hmotnostně asi 20% až asi 80% vody. Funkční kapaliny na podkladě vody obsahují hmotnostně nad asi 80% vody. Emulze vody v oleji a funkční kapaliny na podkladě vody obsahují obecně od asi 0,05% do asi 20% hmotnostně sířených bázeckých produktů podle tohoto vynálezu. Emulze vody v oleji obsahují obvykle od asi 1% do asi 80% hmotnostně vody a od asi 20% do asi 99% hmotnostně oleje. Funkční kapaliny na podkladě vody obsahují obecně méně než asi 15%, s výhodou méně než asi 5% a nejvýhodněji méně než asi 2% oleje. Použitelné oleje jsou popsány výše v kapitole pod záhlavím "Přírodní a syntetické oleje".

Tyto emulze, koncentráty a funkční kapaliny na podkladě vody mohou případně obsahovat další vhodné přísady, jak jsou běžně používány v emulzích voda/olej a ve funkčních kapalinách na podkladě vody. Mezi tyto další přísady patří emulsifikátory nebo dispersanty, povrchově aktivní látky, zhušťovadla, funkční přísady, rozpustné v oleji, ale nerozpustné ve vodě, jako jsou protioděrová činidla, činidla pro mimořádně vysoké tlaky, jakož

další přísady, jako jsou inhibitory koroze, jakož i činidla stabilizující odolnost ve stříhu, baktericida, barviva, změkčovadla vody nebo maskovací činidla, činidla proti tvorbě pěny apod.

Koncentráty jsou obdobné emulsím, jakož i funkčním kapalinám na podkladě vody s tou výjimkou, že obsahují méně vody a tím pádem úměrně více dalších složek. Koncentráty lze převést na emulze nebo na funkční kapaliny na podkladě vody zředěním vodou. Tažové zředění se obvykle provádí běžnými postupy míchání. Toto je často vhodný postup, protože koncentrát se může přepravit na místo použití, aniž by se předtím přidávala voda. Takže se tím ušetří náklady za přepravu podstatných množství vody do konečné emulze nebo do konečných funkčních kapalin na podkladě vody. Je pouze třeba přepravit vodu k získání koncentrátu, jak je to dáno hlavně faktorem přepravy.

Obecně řečeno, tyto emulze a funkční kapaliny na podkladě vody se mohou tvořit ředěním koncentrátů vodou, kdeže poměr vody k koncentrátu je obvykle v rozsahu 1 : 100 až asi 100 : 1.

Podle jednoho provedení postupu podle tohoto vynálezu jsou funkční kapaliny na podkladě vody ve formě roztoků, které jsou ve formě buněčných disperzí nebo mikroemulsí, jež se objevují v pravém roztoku. Ať již vzniká roztok, disperze micel nebo mikroemulze, je to závislé na té či oné členité použité částici.

Rovněž zahrnuty jsou do rozsahu tohoto vynálezu způsoby přípravy emulsí, koncentrátů a funkčních kapalin na vodném podkladu, s obsahem dalších běžných přísad, jak se obvykle používají v emulsích voda/olej, jakož i v funkčních kapalinách na podkladě vody. Tyto postupy zahrnují

(1) mísení šířených základních produktů podle tohoto vynálezu s dalšími vhodnými přísadami, ať již okamžitě nebo následně za vzniku disperze nebo roztoku, případně

(2) Smísení řečené disperse či roztoku s vodou (a případně olejem při přípravě emulze) za vzniku koncentráту, a/nebo

(3) zředění řečené disperse nebo roztoku nebo koncentráту vodou (a případně olejem při přípravě emulze), kdy se použije celkové množství vody v takové míře, že se dosáhne očekávané koncentrace složek podle tohoto vynálezu i dalších funkčních přísad v řečených koncentrátech nebo emulsích nebo funkčních kapalinách na podkladě vody.

Uvedené stupně mísení se provádějí za použití běžných zařízení, obvykle za teploty místnosti nebo mírně zvýšené, obvykle do 100°C a často i pod 50°C. Jak to již bylo uvedeno zde výše, je možno vyrobit koncentrát kdekoliv s následným přepravením na místo užití, kde se pak zředí vodou a případně olejem na potřebnou emulsi nebo funkční kapalinu na podkladě vody. Jinak lze konečnou emulsi nebo funkční kapalinu na podkladě vody připravit ve stejném zařízení, jež bylo použito k přípravě koncentráту nebo disperse či roztoku.

Dispersní činidla nebo emulsifikátory, používané ve shodě s tímto vynálezem obsahují solubilizátory povahy karboxylových kyselin, obsahujících dusík, nikoli však fosfor, jak je to uvedeno v amerických patentových spisech 4 329 249, 4 368 133, 4 435 297, 4 447 348 a 4 408 703, na které se zde odkazuje. Křátce řečeno se připravují taková dispersní činidla reakcí

(1) nejméně jednoho acylačního činidla povahy karboxylové kyseliny, kde uhlovodíková část obsahuje od asi 12 do 500 atomů uhlíku, s

(2) nejméně jedním

(a) hydrokarbylamínem, substituovaným hydroxylovou skupinou,

(b) nejméně jedním poly(hydroxykarbyloxy)-derivátem výše uvedeného aminu (a) nebo

(c) směsí (a) a (b). Jako výhodná acylační činidla lze zde uvést substituované deriváty kyseliny jantarové či odpovídající anhydridy, jako výhodné aminy lze uvést primární,

sekundární nebo terciární alkanolaminy či jejich směsi. Taková dispersní činidla se užívají s výhodou v účinných množstvích, jak je to třeba k dispergování nebo rozpuštění různých přísad, zvláště funkčních přísad, o kterých ještě bude řeč, v tom či onom koncentrátu, emulsi a/nebo funkčních kapalinách na základě vody podle tohoto vynálezu. Podle jednoho z provedení se používá jako dispersní činidlo reakční produkt anhydridu polyisobutenyljantarové kyseliny (střední mol.hmotnost polyisobutenylové skupiny 950) s diethylethanolaminem.

Použitelné povrchově aktivní látky mohou být povahy kationtové, aniontové nebo amfoterní. Hodně z nich je obecně známo, viz například "Emulsifiers and Detergents", McCutcheon, 1981, North American Edition, Mc Publishing Co., Glen Rock, New Jersey, USA, a na tuto publikaci se zde odkazuje.

Mezi povrchově aktivní látky neiontového typu patří sloučeniny, získané po reakci alkylenoxidů, jako jsou produkty reakce ethylenoxidu s fenoly, alkoholy, estery, aminy a amidy. V tomto smyslu jsou použitelné i blokované kopolymery ethylenoxidu s propylenoxidem. Dalšími známými povrchově aktivními látkami neiontového typu jsou estery glycerolu a sacharidů a jako dobře použitelnou skupinu typických neiontových povrchově aktivních látek ve smyslu tohoto vynálezu lze uvést produkty fenolů s alkylenoxidy, jako je kondenzační produkt alkylfenolů s ethylenoxidem, prodáváný firmou Rohm and Haas Co. Specifickým příkladem je Triton X-100, obsahující v průměru 9-10 ethylenoxidových jednotek na molekulu. Hodnota HLB je asi 13,5, molekulová hmotnost asi 628. Jsou známa četná další povrchově aktivní činidla neiontového typu, viz například údaje ve výše zmíněné knize McCutcheon-a jakož i v pojednání "Non-Ionic Surfactants", Martin J.Schick, M.Dekker Co., New York, 1967, na kteréžto zdroje se zde pro úplnost odkazuje.

Jak to již bylo výše uvedeno, mohou se použít také povrchově aktivní látky kationtového, aniontového nebo amfoterního

typu. Zpravidla to jsou hydrofilní látky. Aniontově-aktivní povrchově účinné látky obsahují záporně nabitou polární skupinu či takové skupiny, zatím co kationtově aktivní látky obsahují kladně nabitě polární skupiny. Amfoterní sloučeniny obsahují oba typy polárních skupin v téže molekule a přehled v tomto směru lze nalézt v Kirk-Othmer-ově "Encyclopedia of Chemical Technology", 2.vydání, sv. 19, str. 507 a další, 1969, John Wiley and Son, New York, jakož i kompilace v knize McCutcheon-a. Na tyto zdroje se zde odkazuje.

Mezi použitelnými aniontovými povrchově-aktivními typy jsou dlouho známa karboxylátová mýdla, organické sírany, sulfonany, sulfokarboxylové kyseliny a jejich soli, jakož i fosforečnany. Použitelné kationtové povrchově aktivní látky zahrnují dusíkaté sloučeniny, jako jsou amin-oxidy a dobře známé kvarterní amoniové soli. Amfoterní povrchově aktivní látky zahrnují materiály typu aminokyselin a podobné látky. Dispersní činidla povahy kationtové, aniontové i amfoterní jsou dostupná obchodně, zvláště od Rohm and Haas, jakož i Union Carbide Corporation, v obou případech USA. Další zdroje informací jsou v "Anionic Surfactants," díl II a III, W.M.Linfield, Marcel Dekker, Inc., New York, 1976, a "Cationic Surfactants" E.Jungermann, Marcel Dekker, Inc., New York, 1976. Na tyto literární zdroje se zde pro úplnost odkazuje.

Uvedené povrchově aktivní látky, pokud se použijí, tak v množství, jež účinně napomáhá dispergování různých přísad, zvláště funkčních přísad, dále diskutovaných, v koncentrátech, emulsích a funkčních kapalinách na vodném podkladu dle tohoto vynálezu. S výhodou obsahují koncentráty hmotnostně až asi do 75%, s výhodou od asi 10 do 75% jedné takové povrchově aktivní látky či více z nich. Emulze a funkční kapaliny na vodném podkladu mohou obsahovat hmotnostně až asi do 15%, s výhodou od asi 0,05 do asi 150 jednoho či více z

uvedených povrchově aktivních činidel.

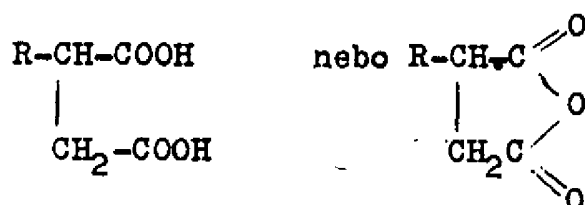
Emulze nebo funkční kapaliny na vodném podkladu podle tohoto vynálezu obsahují často nejméně jedno zhušťovadlo pro zhuštění takové kompozice. Obvykle to jsou polysacharidy, syntetické zhušťující polymery nebo směsi či více takových látek. Mezi použitelnými polysacharidy je možno jmenovat přírodní gumy, jako jsou ty, uvedené v "Industrial Gums", Whistler a B. Miller, Acad. Press 1959. Na tuto knihu se zde odkazuje. Specifickými příklady gum jsou gumy agarová, guarová, arabská, dále algináty, dextrany, xanthanová guma spod. Mezi polysacharidickými látkami, jež jsou použitelné jako zhušťovadla vodných kompozic podle tohoto vynálezu, lze uvést ethery a estery celulosy, počítaje v to hydroxyhydrokarbyl- a hydrokarbylhydroxy-deriváty celulosy, i odpovídající soli. Jako specifické příklady takových zhušťovadel lze uvést hydroxyethylcelulosu a sodnou sůl karboxymethylcelulosy. Použitelné jsou i směsi dvou či více takových zhušťovadel.

Podle jednoho z provedení je třeba, aby se zhušťovadlo rozpouštělo jak ve studené vodě (10°C), tak i horké (asi 90°C). To vylučuje látky, jako je methylcelulosa, jež se rozpouští ve studené, nikoli však horké vodě. Avšak takové materiály, nerozpustné v horké vodě, lze použít s tím, že převezmou jinou funkci, například mazivost.

Jako zhušťovadla se mohou použít i syntetické polymery. Odborníkům jsou jasné a jako příklady lze uvést polyakryláty, polyakrylamidy, hydrolyzované vinylestery, ve vodě rozpustné homo- a interpolymery akrylamidoalkansulfonátů, obsahujících 50-mol% nejméně jednoho akryloamidoalkansulfonátu a další komonomery, jako je akrylonitril, styren apod. Rovněž se mohou jako zhušťovadla použít poly-N-vinylpyrrolidony, homo- a kopolymery jakož i ve vodě rozpustné soli kopolymerů styrenu s anhydridem kyseliny maleinové nebo anhydridem kyseliny isobutylenmaleinové.

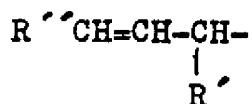
Další použitelná zhušťovadla jsou odborníkům v tomto oboru známá a četná z nich se dají nalézt v publikaci, již zmíněné McCutcheon-a "Functional Materials", 1976, str. 135-147. Na tu se zde odkazuje hlavně se zřetelem na polymerní, ve vodě rozpustná zhušťovadla.

Velmi vhodná zhušťovadla, zvláště požaduje-li se kompozice, jež by byla stálá při použití za vysokých střižných sil, jsou ve vodě dispergovatelné produkty, vznikající reakcí nejméně jedné jantarové kyseliny, substituované uhlovodíkovým zbytkem a/nebo odpovídajícího anhydridu obecného vzorce



kde R znamená uhlovodíkovou skupinu od asi 8 do asi 40 atomů uhlíku,

s nejméně jedním ve vodě dispergovatelným poly(oxyalkylenem) s koncovou aminoskupinou nebo nejméně jednou podobnou látkou, dispergovatelnou ve vodě, s koncovou hydroxylovou skupinou. R obsahuje s výhodou od asi 8 do asi 30 atomů uhlíku, výhodněji od asi 12 do asi 24 a ještě výhodněji od asi 16 do asi 18 atomů uhlíku. Ve výhodném případě znamená R skupinu vzorce



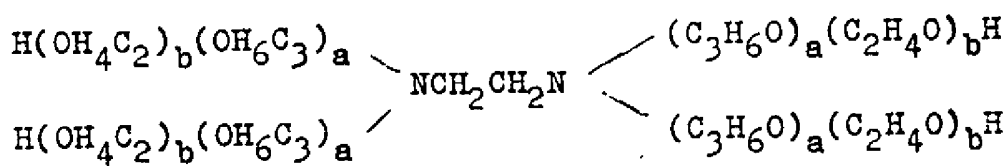
kde R' a R'' vzájemně nezávisle znamenají vodík nebo uhlovodíkovou skupinu s přímým nebo v podstatě s přímým řetězcem, to za předpokladu, že celkový počet atomů uhlíku ve skupinách R je ve výše uvedeném rozsahu. S výhodou R' a R'' jsou alkylové nebo alkenylové skupiny a podle zvláště výhodného provedení obsahuje R od asi 16 do asi 18 uhlíkových atomů, R' znamená vodík nebo alkylovou skupinu od 1 do asi 7 atomů uhlíku nebo alkenylovou skupinu od asi 2 do asi 7 uhlíkových atomů, a R''

znamená alkylovou nebo alkenylovou skupinu s asi 5 až asi 15 atomy uhlíku.

Poly(oxyalkyleny) s koncovou aminoskupinou, lépe skupinami jsou s výhodou α, ω -diaminopoly(oxyethyleny), dále α, ω -diaminopoly(oxypropylen)-poly(oxyethylen)-poly(oxypropyleny) nebo α, ω -diaminopoly(oxyethyleny) s krycí vrstvou propylenoxidu. Mezi látky tohoto typu patří také kondenzační produkty močoviny s takovými α, ω -diaminopoly(oxyethyleny), α, ω -diamino-poly(oxypropylen)-poly(polyoxyethylen)-poly(oxypropyleny) nebo α, ω -diaminopoly(oxyethyleny) s krycí vrstvou polypropylenoxidu. Mezi poly(oxyalkyleny) s koncovou aminoskupinou patří také polyaminopolyoxyalkyleny, tedy například takové triaminoderiváty, tetraaminoteridáty atd., to za předpokladu, že látku s koncovou aminoskupinou je možno dispergovat ve vodě.

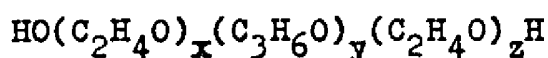
Příklady látek tohoto typu ve shodě s tímto vynálezem lze nalézt v amerických patentových spisech 3 021 232, 3 108 011, 4 444 566 a Re 31 522, na ty se zde pro úplnost odkazuje. Obchodně jsou tyto látky dostupné od Texaco Chemical Company pod názvem "Jeffamin".

Polyoxyalkylenovými deriváty s koncovou hydroxylovou skupinou jsou ve vodě dispergovatelné blokové polymery propylenoxidu a ethylenoxidu a jejich základ se odvozuje od organických sloučenin, obsahujících větší počet reaktivních vodíkových atomů. Blokové polymery jsou napojeny na takové základy v místech reaktivních vodíkových atomů. Jako příklady takových sloučenin lze uvést polyoxyalkyleny s koncovými hydroxylovými skupinami ve smyslu obecného vzorce



kde a i b jsou taková čísla, že souhrnná molekulová hmotnost

všech oxypropylenových řetězců činí od asi 900 do asi 25.000 a souhrnná molekulová hmotnost všechoxyethylenových řetězců představuje od asi 20 do asi 90%, s výhodou od asi 25 do asi 55% hmotnosti sloučeniny. Takové látky jsou obchodně dostupné od BASF Wyandotte Corporation pod označením "Tetronic". Další příklady zahrnují polyoxyalkyleny s koncovou hydroxylovou skupinou obecného vzorce



kde Y znamená takové číslo, že molekulová hmotnost oxypropylenového řetězce činí nejméně asi 900, a x i z jsou čísla volená tak, že souhrnná hmotnost oxyethylenových řetězců představuje od asi 20 do asi 90% celkové hmotnosti sloučeniny. Takové látky mají s výhodou molekulovou hmotnost v rozsahu od asi 1100 do asi 14.000 a jsou dostupné od BASF Wyandotte Corporation pod označením "Pluronic". Viz v tomto směru americké patentové spisy 2 674 619 a 2 979 528, na které se zde pro úplnost odkazuje.

Reakce mezi činidlem s karboxylovou skupinou a polyoxyalkylenem s koncovou aminoskupinou nebo hydroxylovou skupinou se provádí v teplotním rozsahu od nejvyšší teploty roztažení reakčních složek až do nejnižší teploty rozkladu reakčních složek či produktů. Obecně jde o rozmezí od asi 60°C do asi 160°C, s výhodou od asi 120 do asi 160°C. Poměr ekvivalentů činidla s karboxylovou skupinou k polyoxyalkylenu činí s výhodou od asi 0,1 : 1 až asi do 8 : 1, s výhodou od asi 1 : 1 do asi 4 : 1, a nejvýhodněji asi 2 : 1. Hmotnostní ekvivalent látky s karboxylovou skupinou lze stanovit dělením molekulové hmotnosti počtem přítomných funkčních karboxylových skupin. Hmotnostní ekvivalent polyoxyalkylenu s koncovou aminoskupinou se dá stanovit dělením molekulové hmotnosti počtem přítomných koncových aminoskupin. Hmotnostní ekvivalent polyalkoxyethylenů s koncovou hydroxylovou skupinou se dá podobně stanovit dělením molekulové hmotnosti počtem přítomných koncových hydroxylových skupin. Přitom počet koncových aminoskupin a hydro-

xylových skupin se dá obvykle odvodit ze strukturního vzorce polyoxyalkylenu nebo to lze empiricky stanovit známými postupy. Amido-kyseliny a ester-kyseliny, jež vznikají reakcí látky s karboxylovou skupinou a polyoxyalkylenem s koncovou aminoskupinou nebo hydroxyskupinou je možno neutralizovat, například alkalickým kovem nebo větším počtem takových kovů, jedním či více aminů nebo i odpovídajícími směsmi, takže tak vznikají soli amidů nebo esterů. Jinak je možno takové amido-kyseliny nebo ester-kyseliny přidávat do koncentrátů nebo funkčních kapalin, obsahujících alkalické kovy či aminy, takže soli amidů nebo esterů se tvoří přímo na místě.

Uvést je možno americké patentové spisy 4 659 492, 4 661 275, 4 664 834 a 4 749 500 se zřetelem na jejich obsahy zaměřené na použití reakčních produktů z kyseliny jantarové, substituované uhlovodíkovými zbytky, nebo z odpovídajícího anhydridu a polyalkylenů s koncovými hydroxylovými skupinami a/nebo aminoskupinami jako zhušťovadel vodných kompozic.

Pokud se zhušťovadlo tvoří za použití poly(oxyalkylenu) s koncovými aminoskupinami, pak zhušťovací schopnosti lze zvýšit kombinováním této látky s nejméně jednou povrchově aktivní složkou. V tomto směru lze použít kteroukoli látku, jak jsou uvedeny výše pod nadpisem "Povrchově aktivní látky". A pokud se takové látky použijí, pak hmotnostní poměr zhušťovadla k povrchově aktivní látce je obecně v rozmezí od asi 1 : 5 do asi 5 : 1, s výhodou od asi 1 : 1 do asi 3 : 1.

Ve vodné kompozici podle tohoto vynálezu je typicky přítomno zhušťovadlo v potřebném zahušťovacím množství, a použije-li se, pak s výhodou hmotnostně do asi 70%, s výhodou od asi 20% do asi 50%, přepočteno na hmotnost koncentráту podle tohoto vynálezu. Zhušťovadlo je s výhodou přítomno v množství od asi 1,5% do asi 10% hmotnostně, s výhodou od asi 3% do asi 6%, přepočteno na hmotnost funkčních kapalin podle tohoto vynálezu.

Funkční přísady, kterých je možno použít v emulzích voda/olej a ve funkčních kapalinách na podkladě vody, jsou typicky látky, rozpustné v oleji a nerozpustné ve vodě, které přebírají funkci v běžných systémech na podkladě olejů jako činidla, funkční za extrémních tlaků, protioděrová činidla proti zátěži, dispersní činidla, modifikátory tření, maziva atd. Mohou se rovněž použít ve funkci protiposunových činidel, podkladů pro tvorbu filmu a modifikátorů tření. Jak je to dobře známo, takové přísady mohou být funkčně prospěšné ve dvou či více z výše zmíněných cest. Takže například činidla, působící za extrémních tlaků, mohou převzít funkci zatěžovacích činidel.

Výraz "funkční přísada, rozpustná v oleji, ale nerozpustná ve vodě", se vztahuje k funkčním přísadám, které se nerozpouštějí ve vodě nad hladinu asi 1 g na 100 ml vody za teploty 25°C, ale rozpouštějí se v minerálním oleji v rozsahu nejméně asi 1 g na litr při 25°C.

Tyto funkční přísady mohou rovněž zahrnovat četná pevná maziva, jako je grafit, sirhík molybdeničitý a polytetrafluorethylen a podobné pevné polymery. Krátce řečeno, jsou to materiály pro vznik potenciálních polymerů, dispergované v kapalném nosiči za nízké koncentrace, které se pak polymerují na třecích či kontaktních površích za vzniku ochráněného polymerního filmu na povrchu. Má se za to, že takové polymerizace jsou výsledkem teploty, jež vzniká třením, jakož i - možné to jest - katalytických a/nebo chemických akcí na čerstvě exponovaném povrchu. Jako specifický příklad takových materiálů lze uvést kombinaci dilinolenové kyseliny a ethylenglykolu, ze kterých může vznikat polyesterový třecí polymerní film. Takové materiály jsou známy a jejich popisy lze nalézt, viz například časopis "Wear", sv.26, str. 369-392, jakož i západoněmecká patentová přihláška 2 339 065. Na tyto podklady se zde odkazuje.

Tyto funkční přísady jsou typicky známe co soli kovů nebo aminů organických sirných, fosforečných, boritých či karboxylových kyselin, které jsou stejné, jako ony téhož typu použité v kapalinách na podkladě olejů. Typicky takové soli jsou soli karboxylových kyselin s 1 až 22 atomy uhlíku, počítaje v to aromatické i alifatické kyseliny, kyseliny, obsahující síru, jako jsou alkyl- a aromatické sulfonové kyseliny a pod., kyseliny obsahující fosfor, jako jsou kyseliny fosforečná, fosfinová, kyselé estery fosforečné kyseliny a analogické homology síry, jako je kyselina thiofosforečná a dithiofosforečná i jejich estery, dále kyseliny, obsahující bor, počítaje v to boritou kyselinu, kyselé boritany a pod. Použitelné funkční přísady zahrnují rovněž dithiokarbamáty kovů, jako je molybden a antimon, jakož i sirník dibutylcínitý, oxid dibutylcínitý, fosforečnany a fosforitany, dále soli kyseliny borité a aminů, chlorované vosky, oxidy trialkylcínitě, fosforečnany molybdenu a chlorované vosky.

Četné z takových funkčních přísad jsou na tomto úseku známe. Tak například popis přísad k použití v běžných systémech na podkladě olejů a ve vodných soustavách podle tohoto vynálezu lze nalézt v "Advances in Petroleum Chemistry and Refining", sv.8, vydavatel John J. McKetta, Interscience Publishers, New York, 1963, str. 31-38, dále v Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", sv. 12, 2.vydání, Interscience Publishers, New York, 1967, str.575 a další, dále "Lubricant Additives", M.W.Ranney, Noyes Data Corporation, Park Ridge, N.J., USA, 1973, a "Lubricant Additives", C.V.Smalheer a R.K.Smith, The Lezius-Hiles Co., Cleveland, Ohio, USA. Tyto literární podklady jsou zde pouze jako doplněk a odkaz.

Podle jednoho z provedení je funkční přísadou činidlo s obsahem síry nebo chloru a síry, vhodné za extrémních tlaků. Takové známé materiály zahrnují chlorované alifatické uhlovodíky, jako jsou chlorované vosky, organické sulfidy a polysulfidy, jako je benzyldisulfid, bis-(chlorbenzyl)-disulfid,

dibutyltetrasulfid, sířený vorvaninový olej, sířený methyl-ester olejové kyseliny, sířený alkylfenol, sířený dipenten, sířený terpen jakož i sířené adžichí produkty Diels-alderovy reakce, fosfosířené uhlovodíky, jako je reakční produkt sirníku fosforečného s terpentinem nebo methylesterem kyseliny olejové, estery kyselin, obsahujících fosfor, jako jsou di- a triestery kyseliny fosforité, například dibutylfosfit, diheptylfosfit, dicyklohexylfosfit, pentylfenylfosfit, dipentylfenylfosfit, tridecylfosfit, distearylfosfit a polypropylenově substituované fenylfosfity, dále kovové soli thiokarbamové kyseliny, jako je zinečnatá sůl kyseliny dioktyldithiokarbamové a barnatá sůl kyseliny heptylfenylldithiokarbamové. Dále soli kovů II.skupiny a kyseliny fosfodithiové, jako je zinečnatá sůl kyseliny dicyklohexylfosfodithiové.

Dalšími funkčními přísadami mohou být také látky tvořící film, jako jsou syntetické nebo přírodní latexy nebo jejich emulze s vodou. Takové latexy zahrnují přírodní gumové latexy i syntetické latexy povahy polystyren-butadien.

A dalšími přísadami mohou být přísady proti chvění a proti hluku. Jako příklady prvních z nich lze uvést kombinace amidů a kovových solí dithiofosforečné kyseliny, jak je to popsáno v západoněmeckém patentovém spise 1 109 302, kombinace solí aminů a azomethanu, jak je to uvedeno v britském patentovém spise 893 977, nebo soli aminů a dithiofosforečné kyseliny, jak je to popsáno v americkém patentovém spise 3 002 014. Příklady přísad proti hlučnosti jsou třeba N-acyl-sarkosiny a jejich deriváty, viz například americké patentové spisy 3 156 652 a 3 156 653, sířené mastné kyseliny a jejich estery, viz americké patentové spisy 2 913 415 a 2 982 734, a estery dimerizovaných mastných kyselin, jak je to popsáno v americkém patentovém spise 3 039 967. Tyto údaje jsou zde připojeny s úmyslem objasnit povahu činidel proti chvění i proti hlučnosti jako přísad do emulzí a funkčních kapalin na vodném podkladě podle tohoto vynálezu.

Typicky se přidává do emulsí a funkčních kapalin na vodném podkladu "funkčně účinné množství funkční přísady. Výraz "funkčně účinné množství" se vztahuje k dostatečnému množství přísady, aby se tím docílily potřebné vlastnosti, zamýšlené přidáním řečené přísady. Takže například pokud je přísadou inhibitor tvorby rzi, pak funkčně účinné množství řečeného inhibitoru bude ono množství, jež dostačuje k zvýšení protirzivých vlastností kompozice, kam se tato přísada přidává. Podobně je-li přísadou protioděrové činidlo, pak funkčně účinné množství řečeného činidla bude ono množství, jež zlepší protioděrové vlastnosti kompozice, do které se toto činidlo přidává.

Emulze a funkční kapaliny na vodném podkladu podle tohoto vynálezu obsahují často nejméně jeden inhibitor koroze kovů. Tyto inhibitory mohou předejít korozi buď železných nebo ne-železných kovů, jako je například měď, bronz, mosaz, titan, hliník a pod., či několika z nich. Inhibitor může být povahy anorganické nebo přírodní. Obvykle je dostatečně rozpustný ve vodě, aby se tak docílila uspokojující inhibiční účinnost ačkoliv se může projevit jako antikorozní inhibitor, aniž by se rozpouštěl ve vodě, není tedy třeba, aby byl rozpustný ve vodě. Četné a vhodné anorganické inhibitory k použití ve vodné soustavě podle tohoto vynálezu jsou odborníkům známe, patří sem ty, které jsou popsány v "Protective Coatings for Metals", Burns a Bradley, Reinhold Publishing Corporation, 2.vydání, kapitola 13, str.596-605. Údaje se zřetelem na takové inhibitory se zde proto připojují. Specifické příklady použitelných anorganických inhibitorů zahrnují dusitaný alkalických kovů, di- a tripolyfosforečnany sodíku, kalium a dikaliumfosfát, boritany alkalických kovů a jejich směsí. Odborníkům na tomto úseku jsou známe i četné organické vhodné inhibitory a jako specifické příklady lze uvést aminy a jejich hydroxy-deriváty, neutralizované kyselinami, jako jsou neutralizované fosforečnany a estery fosforečné kyseliny, neutralizované alifatické mastné kyseliny, tedy obsahující asi 8 až asi 22 atomů uhlíku,

neutralizované aromatické karboxylové kyseliny, například 4-terc.-butylbenzoová kyselina, neutralizované naftenové kyseliny a neutralizované alkylsulfonáty. Použitelné jsou rovněž smíšené soli esterů alkylderivátů imidu jantarové kyseliny. Mezi zvláště použitelné aminy patří alkanolaminy, jako je ethanolamin, diethanolamin. Směsi dvou či více z výše uvedených korozních inhibitorů se mohou rovněž použít. Korozní inhibitor je zde obvykle v množství, jež je dostatečně účinné, aby zabránilo korozi kovů, se kterými vodná kompozice přichází do styku.

Některé z emulzí a funkčních kapalin na vodném podkladu podle tohoto vynálezu, zvláště ty, které se používají při řezání nebo tvarování kovů, mohou rovněž obsahovat nejméně jeden polyol s opačnou rozpustností ve vodě. Takovými polyoly jsou ty, jejichž rozpustnost ve vodě klesá, jak se teplota vody zvyšuje. Takže mohou posloužit jako činidla, mazající povrch během řezání nebo zpracovávání vůbec, protože se totiž tekutina vyhřívá v důsledku tření mezi povrchem kovu a vrtacím zařízením; polyol se potom se zřetelem na sníženou rozpustnost vyloučí na povrchu zařízení a tím zlepšuje mazné vlastnosti.

Emulze a funkční kapaliny na vodném podkladě mohou podle tohoto vynálezu obsahovat nejméně jeden baktericidní prostředek. Baktericida jsou na tomto úseku dobře známa a specifické příklady lze nalézt ve výše citované publikaci McCutcheon-a "Functional Materials" pod nadpisem "Antimicrobials", str.9-20. Zde se pouze na tyto údaje odkazuje, protože tamže jsou uvedena vhodná baktericida k použití ve vodných přípravcích podle tohoto vynálezu. Obvykle jsou tato baktericida rozpustná ve vodě, při nejmenším v takové míře, aby mohla sloužit jako baktericida.

Emulze a funkční kapaliny na vodném podkladu mohou podle tohoto vynálezu obsahovat další materiály, jako jsou barviva, například kyselé zelené, změkčovadla vody, například sodnou sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové nebo kyselinu nitrilotrioctovou,, dále činidla, zastírající zápach, jako je citro-

nellová silice, olej z citronů apod., nebo činidla proti tvorbě pěny, jako jsou jinak známé silikony.

Emulse a funkční kapaliny na vodném podkladu podle tohoto vynálezu mohou rovněž obsahovat protimrznoucí přísady, je-li nutné použití kompozice za nízké teploty. Mohou se použít látky, jako je ethylenglykol a podobné polyoxyalkylenpolyoly. Množství bude potom jasně záležet na stupni ochrany proti zmrznutí, což je odborníkům zcela jasné.

Je třeba poznamenat, že četné ze složek, zde popisovaných k použití při výrobě emulsí a funkčních kapalin na vodném podkladu jsou známé, jsou to průmyslové výrobky, které mohou mít a i více vlastností, vhodných pro takové emulse a funkční kapaliny. Takže jedna jediná složka může zastat několik funkčních vlastností, čímž pak odpadá nutnost použití několika dalších složek. Tak například oxid tributylcínu, použitý jako činidlo vhodné za extrémních tlaků, může převzít i funkci baktericida.

Byť byl vynález vyložen se zřetelem na výhodná provedení, má se za to, že jsou zde možné četné modifikace, které jsou odborníkům ihned jasné a má se tedy za to, že tyto modifikace spadají do rozsahu připojených nároků.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

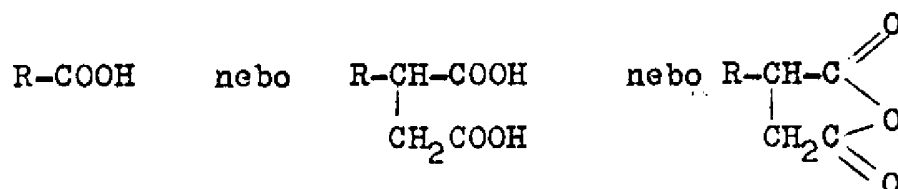
1. Kompozice obsahující nejméně jeden sířený bázi-
ký produkt vyrobený stykem (A) nejméně jednoho bázi-
ckého produktu nebo (A') nejméně jednoho bázi-
ckého produktu s obsa-
hem boru s (B) sírou a/nebo nejméně jedním zdrojem síry,
přičemž řečený bázi-
cký produkt (A) a řečený bázi-
cký produkt
s obsahem boru (A') se připraví za použití (A)(I) nejméně
jednoho materiálu, který se má převést do bázi-
cké formy a
(A)(V) nejméně jednoho kyselého materiálu, to za omezení, že
pokud řečený kyselý materiál je jiný než oxid siřičitý nebo
jeho zdroj, pak se uvedený bázi-
cký produkt (A) nebo uvedený
bázi-
cký produkt s obsahem boru (A') uvádí do styku s účinným
množstvím oxidu siřičitého nebo zdroje oxidu siřičitého, jímž
se nahradí nejméně část řečeného kyselého materiálu.

2. Kompozice podle nároku 1, kde se řečený organický
materiál, který se má převést do bázi-
cké formy (A)(I) volí ze
skupiny, sestávající

- (a) z nejméně jedné karboxylové kyseliny,
- (b) nejméně jedné kyseliny, obsahující síru,
- (c) nejméně jedné kyseliny, obsahující fosfor,
- (d) nejméně jedné funkčně substituované aromatické slou-
čeniny,
- (e) nejméně jedné sloučeniny s aktivní methylenovou sku-
pinou,
- (f) nejméně jedné funkčně substituované organické slou-
čeniny s navázanou sírou,
- (g) z látek jako předchůdců (a) - (f) nebo
- (h) směsi dvou či více látek (a))(f) či jejich předchůdců.

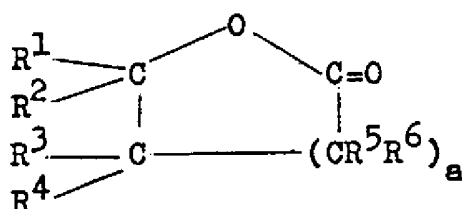
3. Kompozice podle nároku 1, kde se řečený organický
materiál, který se má převést do bázi-
cké formy (A)(I) volí ze
skupiny, sestávající

(i) z nejméně jedné karboxylové kyseliny nebo odpovídajícího anhydridu obecného vzorce



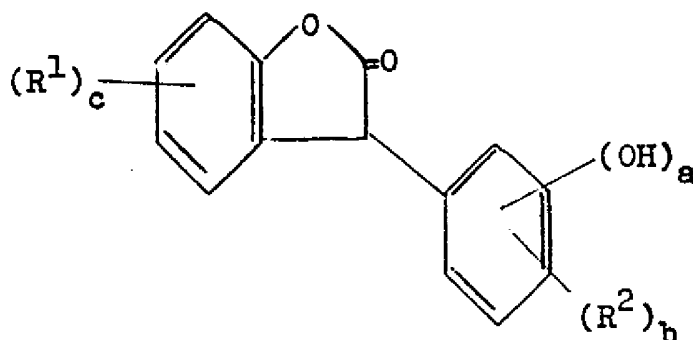
kde R znamená uhlovodíkovou skupinu,

(ii) z nejméně jedné sloučeniny obecného vzorce



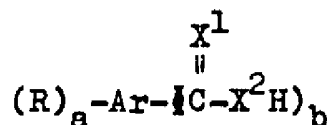
kde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 a R^6 znamenají vzájemně nezávisle vodík nebo uhlovodíkovou skupinu, R^2 a R^3 mohou být spojeny dohromady za vzniku alifatického nebo aromatického kruhu, a a je číslo v rozsahu od 0 asi do 4, a

(iii) z nejméně jedné sloučeniny obecného vzorce

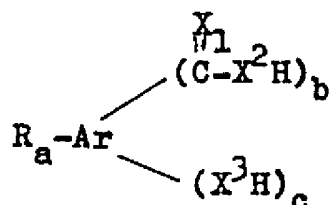


kde R^1 a R^2 jsou alifatické uhlovodíkové skupiny, a a b jsou čísla v rozsahu od 0 do 5 za omezení, že součet a a b činí nejvýše 5, c je číslo v rozmezí od 0 do 4,

(iv) z nejméně jedné sloučeniny obecného vzorce

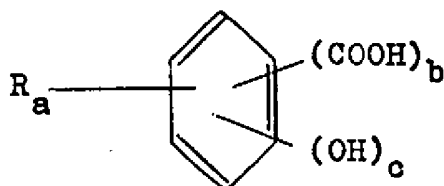


kde R znamená alifatickou uhlovodíkovou skupinu, Ar znamená aromatickou skupinu, X^1 a X^2 znamenají vzájemně nezávisle kyslík nebo síru, a znamená číslo v rozsahu 0 až asi 4 a b znamená číslo v rozsahu od 1 do asi 4, to za omezení, že součet a a b odpovídá nejvýše počtu nahraditelných vodíkových atomů na aromatickém jádře Ar anebo aromatických jádrech Ar,
(v) z nejméně jedné sloučeniny obecného vzorce



kde R znamená alifatickou uhlovodíkovou skupinu, Ar znamená aromatickou skupinu, X^1 , X^2 a X^3 znamenají vzájemně nezávisle kyslík nebo síru, a je číslo v rozsahu od 0 do asi 4, b je číslo v rozsahu od 1 do asi 4 a c je číslo v rozsahu od 1 do asi 4, to za omezení, že součet a + b + c odpovídá nejvýše počtu nahraditelných vodíků na aromatickém jádře nebo aromatických jádrech Ar,

(vi) z nejméně jedné sloučeniny obecného vzorce



kde R znamená alifatickou uhlovodíkovou skupinu, a je číslo v rozsahu od 0 asi do 4, b je číslo v rozsahu od 1 asi do 4, c je číslo v rozsahu od 1 asi do 4, to za omezení, že součet a + b + c činí nejvýše 6, nebo

(vii) z jejich směsí.

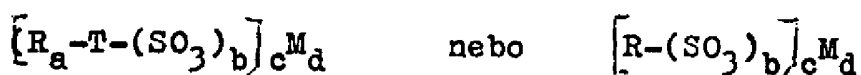
4. Kompozice podle nároku 1, kde řečeným organickým materiálem, který se má převést do bázecké formy (A)(I) je nejméně jedna substituovaná jantarová kyselina nebo její anhydrid, zvolený ze skupiny sestávající

- (i) z nejméně jedné substituované jantarové kyseliny nebo jejího anhydridu, sestávající či sestávajícího ze substituujících skupin a skupin kyseliny jantarové, kdeže substituující skupiny jsou odvozeny od polyalkenu, kdeže řečená kyselina nebo její anhydrid jsou charakterizovány přítomností v průměru nejméně 0,9 skupin kyseliny jantarové na každý hmotnostní ekvivalent substituující skupiny ve své struktuře,
- (ii) z nejméně jedné substituované kyseliny jantarové či jejího anhydridu, sestávající či sestávajícího ze substituujících skupin a skupin kyseliny jantarové, kdeže substituující skupiny jsou odvozeny od polybutenu, kdeže nejméně asi 50% z veškerých butenových skupin je odvozeno od isobutylenu, přičemž řečený polybuten je charakterizován hodnotou středního molekulového čísla asi 1500 až asi 2000 a poměrem molekulové hmotnosti k molekulovému číslu od asi 3 do asi 4, přičemž řečená kyselina či její anhydrid jsou ve své struktuře charakterizovány v průměru asi 1,5 až asi 2,5 skupin kyseliny jantarové na každou ekvivalentní hmotnost substituujících skupin
- (iii) z nejméně jedné substituované jantarové kyseliny či odpovídajícího anhydridu, složeného ze substituujících skupin a skupin jantarové kyseliny, kde jsou substituující skupiny odvozeny od polybutenu, kde asi 50% z veškerých jednotek, odvozených od butenu, se odvozuje od isobutylenu,

příčemž řečený polybuten je charakterizován hodnotou středního molekulového čísla asi 800 až asi 1200 a hodnotou poměru střední molekulové hmotnosti k střednímu molekulovému číslu asi 2 až asi 3 a řečená kyselina či její anhydrid jsou charakterizovány ve struktuře přítomností v průměru asi 0,9 až asi 1,2 skupin jantarové kyseliny na každou ekvivalentní hmotnost substituujících skupin.

5. Kompozice podle nároku 1, kde řečeným organickým materiálem, který se má převést do bážické formy (A)(I) je nejméně jedna kyselina sulfonová, sulfamová, thiosulfonová, sulfinová, sulfenová, poloester kyseliny sírové, kyselina siřičitá nebo thiosírová.

5. Kompozice podle nároku 1, kde řečeným organickým materiálem, který se má převést do bážické formy (A)(I) je nejméně jedna sloučenina obecného vzorce



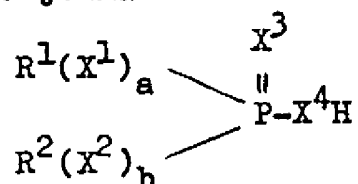
kde R znamená alicyklickou uhlovodíkovou skupinu, T znamená cyklickou uhlovodíkovou skupinu, M znamená vodík nebo kation kovu a každé z čísel a, b, c a d znamená nejméně 1.

7. Kompozice podle nároku 1, kde řečený produkt, bážický (A) nebo řečený bážický produkt, obsahující bor (A') se připravuje za použití nejméně jednoho organického materiálu, který se má převést do bážické formy, přičemž též se volí ze skupiny, jež sestává z jedné či více dále uvedených kyselin nebo jejich kovových solí: olejorozpustné sulfonaftenové kyseliny, tzv. "mahagonové kyseliny", sulfonové kyseliny těžkých složek, sulfonové kyseliny jako deriváty mazných olejových frakcí o viskozitě (Saybolt) od asi 100 sekund za teploty 38°C do asi 200 sekund za teploty 100°C, dále sulfonové kyseliny z přírodní vazeliny, mono- a polyvoskovými podíly substituované sulfonové a polysulfonové kyseliny z řady benzenu, naftalenu, fenolu, difenyletheru, naftalendisulfidu, difenylaminu, thiofenu nebo α-chlornaftalenu, dále alkyl-

benzensulfonové kyseliny se 4 až 40 atomy uhlíku v alkylové části, cetylphenolmonosulfidsulfonová kyselina, dicetylthianthrendisulfonová kyselina, dilauryl- β -naftylsulfonová kyselina, jakož i dikaprylnitronaftalensulfonová kyselina.

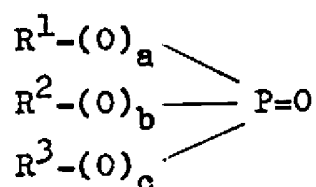
8. Kompozice podle nároku 1, kde řečeným organickým materiálem, který se má převést do bázecké formy (A)(I) je

(i) nejméně jedna sloučenina obecného vzorce



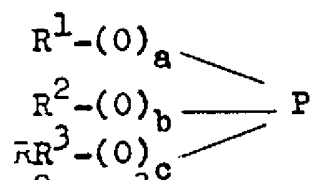
kde X^1 , X^2 , X^3 a X^4 znamenají vzájemně nezávisle kyslík, síru nebo skupinu NR^3 , a i a b znamenají vzájemně nezávisle 0 nebo 1, a R^1 , R^2 a R^3 znamenají vzájemně nezávisle uhlovodíkové skupiny, s tím, že R^3 může znamenat vodík,

(ii) nejméně jeden derivát pětímocného fosforu obecného vzorce



kde R^1 , R^2 a R^3 znamenají vzájemně nezávisle uhlovodíkovou skupinu, a a , b i c znamenají vzájemně nezávisle 0 nebo 1, nebo

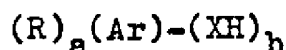
(iii) nejméně jeden derivát trojmocného fosforu vzorce



kdeže R^1 , R^2 a R^3 znamenají vzájemně nezávisle uhlovodíkové skupiny, a a , b i c znamenají vzájemně nezávisle 0 nebo 1.

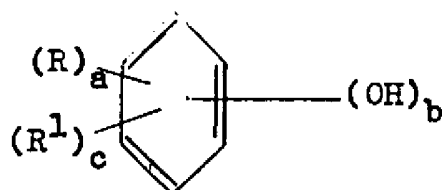
9. Kompozice podle nároku 1, kde řečeným organickým materiálem, který se má převést do bázecké formy (A)(I) je

(i) nejméně jedna sloučenina obecného vzorce



kde R znamená alifatickou uhlovodíkovou skupinu, Ar znamená

aromatickou skupinu, X znamená kyslík, síru, skupinu CH_2O nebo CH_2NR^1 , kde R^1 znamená vodík nebo uhlovodíkovou skupinu a a i b jsou čísla, v každém případě nejméně 1, a
(ii) nejméně jedna sloučenina obecného vzorce



kde R znamená uhlovodíkovou skupinu s asi 4 až asi 400 atomy uhlíku,

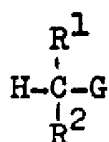
R^1 znamená nižší alkylovou, nižší alkoxylovou skupinu, aminoskupinu, aminomethyllovou skupinu, merkaptoskupinu, amidoskupinu, thioamidoskupinu, nitroskupinu nebo halogen,

a znamená číslo v rozsahu 1 až asi 3,

b znamená 1 nebo 2 a

c znamená 0 nebo 1

(iii) nejméně jedna sloučenina obecného vzorce

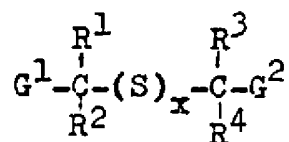


kde G znamená

$\text{C}(\text{X})\text{R}$, COOR , CN , $\text{R}^3\text{C}=\text{NR}^4$, $\text{CXN}(\text{R})_2$, $\text{S}(\text{O})\text{R}$, SO_2R , $\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^4\text{R}^5$, C_6H_5 nebo NO_2 , kdež X znamená kyslík nebo síru, a R, R^3 , R^4 a R^5 znamenají vzájemně nezávisle vodík nebo uhlovodíkovou skupinu a pokud R^3 a R^4 znamenají uhlovodíkové skupiny, pak mohou být spojeny dohromady za vzniku cyklické skupiny, a

R^1 i R^2 vzájemně nezávisle znamenají vodík, uhlovodíkovou skupinu nebo G, a pokud R^1 a R^2 jsou uhlovodíkové skupiny, pak mohou být spojeny dohromady za vzniku cyklické skupiny nebo

(iv) nejméně jedna sloučenina obecného vzorce



kde

R^1 , R^2 , R^3 a R^4 znamenají vzájemně nezávisle vodík nebo uhlovodíkovou skupinu,

R^1 a/nebo R^3 mohou být G^1 nebo G^2 ;

R^1 a R^2 a/nebo R^3 a R^4 mohou vzájemně znamenat alkylénové skupiny s 4 až 7 atomy uhlíku,

G^1 a G^2 vzájemně nezávisle znamenají $\text{C}(\text{X})\text{R}$, COOR , $-\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{R}^5-\text{C}=\text{NR}^6$, $\text{CON}(\text{R})_2$ nebo NO_2 , a G^1 může rovněž znamenat CH_2OH , přičemž X znamená kyslík nebo síru a každý ze symbolů R , R^1 a R^6 znamená vzájemně nezávisle vodík nebo uhlovodíkovou skupinu,

pokud G^1 a G^2 znamenají $\text{R}^5\text{C}=\text{NR}^6$, pak dvě skupiny R^6 mohou tvořit dohromady alkylénovou skupinu, spojující oba dva dusíkové atomy,

pokud G^1 znamená skupinu CH_2OH a G^2 znamená COOR , může se tvořit lakton intramolekulární kondenzací G^1 a G^2 , a

x znamená číslo od 1 do asi 8,

10. Kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 až 9 kdeže se řečený bázecký produkt (A) a řečený bázecký produkt, obsahující bor (A) připravují za použití (A)(III) nejméně jedné báze kovu, přičemž tato báze kovu (A)(III) obsahuje kov ze skupiny, kterou tvoří alkalické kovy, kovy žíravých zemin, titan, zirkon, molybden, železo, měď, zinek, hliník nebo směs dvou či více z nich.

11. Kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 - 9, kdeže

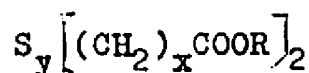
se řečený bázeický produkt (A) a řečený bázeický produkt, obsahující bor (A') připravují za použití nejméně jedné báze kovu (A)(III), jež obsahuje jako kov lithium, sodík nebo draslík.

12. Kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 - 11, kdeže řečený kyselý materiál se volí ze skupiny kyselin, jež zahrnuje kyseliny karbamovou, octovou, mravenčí, boritou, dále trinitromethan, oxid siřičitý, oxid uhličitý, zdroje uvedených kyselin, jakož i za použití směsí dvou či více z uvedených kyselin či jejich směsí.

13. Kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 - 11, kdeže se jako uvedený kyselý materiál použije oxid siřičitý nebo jeho zdroj, či oxid uhličitý nebo jeho zdroj.

14. Kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 - 13, kde se jako složka B použije

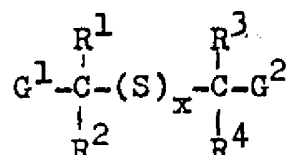
- (i) síra,
- (ii) nejméně jeden halogenid síry nebo sirník fosforu,
- (iii) směs síry nebo nejméně jednoho ^{oxidu} síry se sirovodíkem nebo nejméně jeden aromatický sirník či alkylsulfid,
- (iv) nejméně jeden sířený olefin,
- (v) nejméně jeden sířený ester mastné kyseliny,
- (vi) nejméně jeden sířený alifatický ester nejméně jedné olefinické mono- nebo dikarboxylové kyseliny,
- (vii) nejméně jedna sloučenina obecného vzorce



kde x znamená číslo v rozsahu od asi 2 do asi 5, y znamená číslo v rozsahu od 1 do asi 6, a R znamená alkylovou skupinu od asi 4 do asi 20 atomů uhlíku,

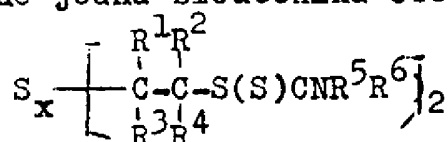
- (viii) nejméně jeden sířený produkt Diels-Alderovy reakce,

- (ix) nejméně jeden sířený terpen nebo směs připravená sířením směsi nejméně jednoho terpenu a nejméně jedné další olefinické sloučeniny,
 (x) nejméně jedna sloučenina obecného vzorce



kde R^1 , R^2 , R^3 a R^4 znamenají vzájemně nezávisle vodík nebo uhlovodíkovou skupinu, R^1 a/nebo R^3 mohou být G^1 nebo G^2 , R^1 a R^2 a/nebo R^3 a R^4 dohromady mohou znamenat alkylenovou skupinu, obsahující asi 4 až asi 7 uhlíkových atomů, G^1 a G^2 znamenají vzájemně nezávisle skupiny $\text{C}(\text{X})\text{R}$, COOR , $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{R}^5-\text{C}=\text{NR}^6$, $\text{CON}(\text{R})_2$ nebo NO_2 a G^1 může znamenat CH_2OH , kdeže X znamená kyslík nebo síru a každý ze symbolů R , R^5 a R^6 znamená vzájemně nezávisle vodík nebo uhlovodíkovou skupinu, a pokud G^1 a G^2 znamenají $\text{R}^5\text{C}=\text{NR}^6$, pak dvě skupiny R^6 mohou tvořit dohromady hydrokarbylenovou skupinu, spojující dva dusíkové atomy, pokud G^1 znamená CH_2OH a G^2 COOR , pak se může tvořit lakton intramolekulární kondenzací G^1 a G^2 , a x znamená číslo od 1 do asi 8, nebo

- (xi) nejméně jedna sloučenina obecného vzorce



kde R^1 , R^2 a R^3 znamenají vzájemně nezávisle vodík nebo uhlovodíkovou skupinu, R^4 znamená vodík, hydroxylovou skupinu nebo uhlovodíkovou skupinu, R^5 a R^6 znamenají vzájemně nezávisle

vodík, uhlovodíkovou skupinu, případně substituovanou hydroxylovou skupinou, nebo R^3 a R^4 dohromady a/nebo R^5 a R^6 dohromady a/nebo R^1 a R^3 dohromady a/nebo R^2 a R^4 dohromady mohou tvořit cyklické skupiny, a x znamená číslo od 1 do asi 8.

15. Kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 - 14, kde se řečený sířený bázeický produkt uvádí do styku s účinným množstvím nejméně jednoho činidla, snižujícího obsah aktivní síry, aby se tím zredukoval obsah aktivní síry v řečeném sířeném bázeickém produktu, přičemž jako činidlo, snižující obsah aktivní síry se používá vzduch v kombinaci s aktivním uhlím nebo párou, jedna či více ze sloučenin boru, jeden či více fosforitanů, jeden či více olefinů, reakční produkt jedné či více karboxylových kyselin nebo jejich derivátů s jednou či více sloučenin, obsahujících dusík nebo s jednou či více organických hydroxysloučenin, dále právě uvedené reakční produkty s následnou úpravou jedním či více činidly pro takovou úpravu, nebo nejméně jedna sůl kyseliny fosfodithiové s kovem II. skupiny.

16. Kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 - 14, kde se sířený bázeický produkt uvádí do styku s účinným množstvím kyseliny borité nebo nejméně jednoho fosforitanu s úmyslem snížit obsah aktivní síry v řečeném bázeickém sířeném produktu.

17. Kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 - 16, kdy se bázeický produkt (A) nebo bázeický produkt (A') obsahující bor, uvádí do styku s oxidem siřičitým nebo jeho zdrojem před vlastním stykem se složkou (B).

18. Kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 - 16, kde se bázeický produkt (A) nebo bázeický produkt s obsahem boru (A') uvádí do styku s oxidem siřičitým nebo jeho zdrojem současně se složkou (B).

19. Kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 - 18, obsahující navíc nejméně jeden nesířený bázeický produkt, obsahující bor a kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 - 18, kde kompozice navíc obsahuje dále ještě jeden deaktivátor kovů nebo nejméně jedno protioděrové činidlo, obsahující fosfor.

Koncentrát, obsahující hmotnostně od asi 0,01% do kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 - 19 a nejméně podstatě inertní, za obvyklých okolností kapalně rozpouštědlo či ředidlo.

Mazivo nebo funkční kapaliny, obsahující větší oleje o mazné viskozitě a menší podíl kompozice podle 1 - 19, zlepšující potřebné vlastnosti.

Kompozice charakteru mazacího tuku, obsahující olej o mazné viskozitě, zhušťovací množství nejvyššího zhušťovadla a menší množství kompozice podle 1 - 19, zlepšující potřebné vlastnosti.

Palivová kompozice, obsahující jako hlavní podíl kapalně palivo a menší podíl kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 - 19, zlepšující potřebné vlastnosti.

Funkční kapalina na podkladě vodném, obsahující méně vody a menší podíl kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 - 19, zlepšující potřebné vlastnosti.

Emulze voda/olej, obsahující hmotnostně od asi 80% vody, od asi 20 do asi 90% oleje a menší množství kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 - 19, zlepšující potřebné vlastnosti.

JUDr. Petr Kalenský

SPOLUPRÁVNÍK KANCELÁŘ
VŠECHNÝCH PRÁVNÍCH
HÁLKOVÝ
120 00 Praha 2