

(19)



SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 863285 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **863285**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C10M135/02
C10N 30:06
C10N 30:12

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **06.12.1985**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **13.08.1986**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **13.08.1986**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **06.12.1985 PCT/US1985/002438**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority
14.12.1984 US 681962

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •The Lubrizol Corporation, 29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, OH 44092-2298, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Davis, Kirk Emerson, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Pienen fosfori- ja rikki- ja rikkipitoisuuden omaavia voiteluöljyjä.

Liten fosfor- och svavelhalt innehållande smörjoljor.

Pienen fosfori- ja rikki- pitoisuuden omaavia voiteluöljyjä

Keksinnön tekninen alue

Tämä keksintö koskee voiteluöljykoostumuksia, jotka
 5 sisältävät vähemmän kuin noin 0,1 paino-% fosforia ja pie-
 niä määriä rikin ja Diels-Alder-adduktin reaktiotuotetta.
 Tarkemmin sanoen tämä keksintö koskee vähäfosforisia voi-
 teluaineita, joilla on parantunut suorituskyky, kun ne jou-
 tuvat kosketuksiin nitriilitiivisteiden kanssa.

10 Keksinnön tausta

Lukuisat koostumukset, jotka on valmistettu sulfu-
 roimalla olefiineja ja olefiinipitoisia yhdisteitä, ovat
 alalla tunnettuja samoin kuin myös näitä tuotteita sisältä-
 vät voiteluaineet. Tyypillisiä sulfuroituja koostumuksia,
 15 jotka on valmistettu saattamalla olefiinit kuten isobuteeni,
 di-isobuteeni ja tri-isobuteeni reagoimaan rikin kanssa
 erilaisissa olosuhteissa, on kuvattu esimerkiksi julkaisus-
 sa Chemical Reviews, 65 (1965) s. 237. Toisissa julkaisuis-
 sa kuvataan tällaisten olefiinien ja vetysulfidien välistä
 20 reaktiota, jossa muodostuu etupäässä merkaptaaneja ja lisäk-
 si sivutuotteina myös sulfideja, disulfideja ja korkeampia
 polysulfideja. Tässä suhteessa viitataan julkaisuihin J. Am.
 Chem. Soc., 60 (1938) s. 2452 ja US-patentti 3 419 614.
 Patentissa kuvataan menetelmä, jolla saadaan merkaptaani-
 25 saantoa lisätyksi suorittamalla olefiinin reaktio vety-
 sulfidien ja rikin kanssa korkeassa lämpötilassa erilaisten
 emäksisten aineiden läsnä ollessa.

On myös tiedetty, että Diels-Alder-addukteja voidaan
 sulfuroida, niin että muodostuu rikki- pitoisia koostumuksia,
 30 jotka ovat erityisen käyttökelpoisia suurpainelisiä aineina
 ja kulumista ehkäisevinä lisäaineina erilaisissa voitelu-
 öljyissä. US-patenteissa 3 632 566 ja uusintapainos
 (Reissue) 27 331 kuvataan tällaisia sulfuroituja Diels-
 Alder-addukteja ja näitä addukteja sisältäviä voiteluainei-
 35 ta. Näissä patenteissa rikin suhteen Diels-Alder-adduktiin

on esitetty olevan moolisuhde noin 0,5:1,0 - 10,0:1,0. Patenteissa esitetään, että yleensä on suotavaa liittää yhdisteeseen mahdollisimman paljon stabiilia rikkiä, ja sen vuoksi yleensä käytetään rikin mooliylimäärää. Kuvatut voiteluainekoostumukset voivat sisältää muita lisäaineita, joi-
 5 ta yleensä käytetään parantamaan voiteluainekoostumusten ominaisuuksia, kuten esimerkiksi dispergointiaineita, detergenttejä, suurpainelisäaineita ja lisäksi muita hape- tus- ja korroosioinhibiittoreita jne. Joihinkin voitelu-
 10 tarkoituksiin yllä kuvatut rikkiä sisältävät koostumukset eivät kuitenkaan ole olleet täysin sopivia moniteholisäaineina.

Organofosfori- ja metalliorganofosforiyhdisteitä on käytetty laajalti voiteluöljyissä suurpainelisäaineina ja kulumista ehkäisevinä aineina. Esimerkkejä tällaisista yh-
 15 disteistä ovat mm. fosfosulfuroidut hiilivedyt kuten fosforisulfidin ja tärpätin reaktiotuote; fosforiesterit, joi- hin kuuluvat mm. dihiilivety- ja trihiilivetyfosfiitit; ja metallifosforiditioaatit kuten sinkkidialkyylifosforidi-
 20 tioaatit. Organofosforiyhdisteiden ja erityisesti metalli- dialkyylifosforiditioaattien käyttöön liittyvien myrkylli- syysongelmien vuoksi on tarpeen kehittää voiteluainekoos-
 tumuksia, joiden fosforipitoisuudet ovat pieniä, mutta joil- le on tunnusomaista, että niillä on hyväksyttävät hapettu-
 25 mista inhiboivat ja kulumista estävät ominaisuudet. Voite- luaineet, joiden fosforipitoisuudet ovat pienet, ovat myös sikäli edullisia, että fosforilla on taipumus toimia kata-
 lyyttimyrykkynä katalysaattorikonverttereille, joita käyte-
 tään kontrolloimaan bensiinimoottorien päästöjä.

Yhteenveto keksinnöstä

30 Keksintö koskee voiteluöljykoostumuksia, jotka sisäl- tävät vähemmän kuin noin 0,1 paino-% fosforia, ja nämä voiteluainekoostumukset sisältävät pääaineosanaan öljyä, jolla on voitelutarkoituksiin sopiva viskositeetti, sekä
 35 pienen määrän ainakin yhtä öljyliukoista, rikkiä sisältävää ainetta, joka käsittää rikin ja Diels-Alder-adduktion mooli-
 suhteessa alle 1,7:1 muodostaman reaktiotuotteen, jossa

addukti on ainakin yhden dienofiilin ja ainakin yhden ali-
faattisen konjugoidun dieenin muodostama addukti. Tällai-
silla voiteluöljykoostumuksilla on parantuneet hapettumis-
korroosiota inhiboivat, kulumista estävät ja/tai korkeita
5 paineita kestävät ominaisuudet. Tällaiset voiteluainekoos-
tumukset sopivat myös paremmin yhteen nitriilitiivisteiden
kanssa.

Edullisten toteutusmuotojen yksityiskohtainen
kuvaus

10 Tämän keksinnön mukaiset voiteluöljykoostumukset si-
sältävät vähemmän kuin noin 0,1 paino-% fosforia ja yleensä
vähemmän kuin noin 0,08 paino-% fosforia. Joissakin tapauk-
sissa koostumuksissa ei ole lainkaan fosforia. Yleensä tä-
män keksinnön mukaisissa voiteluöljykoostumuksissa oleva
15 fosfori on fosforiditioaattina ja tarkemmin sanoen ryhmän
II metallien fosforiditioaatteina, orgaanisina fosfaatteina
kuten trialkyylifosfiitteina, jne. Voiteluöljykoostumukset,
joissa on vähemmän kuin noin 0,1 paino-% ja edullisemmin
vähemmän kuin noin 0,08 paino-% fosforia, tunnetaan yleensä
20 "vähäfosforisina voiteluöljyinä".

Tämän keksinnön mukaiset voiteluöljykoostumukset
sisältävät pääaineosanaan öljyä, jolla on voitelutarkoituk-
siin sopiva viskositeetti; tällaisiin kuuluvat luonnon voi-
teluöljyt ja synteettiset voiteluöljyt sekä niiden seokset.

25 Luonnon öljyihin kuuluvat eläinöljyt ja kasviöljyt
(esim. risiiniöljy, laardiöljy) sekä mineraalivoiteluöljyt
kuten nestemäiset raakaöljystä saadut öljyt ja parafiini-
tai nafteenityypiset tai parafiini/nafteeni-sekatyyppiä
olevat liuotin- tai happokäsitellyt mineraalivoiteluöljyt.
30 Voitelutarkoitukseen sopivan viskositeetin omaavat öljyt,
jotka ovat peräisin kivihiilestä tai liuskeesta, ovat myös
käyttökelpoisia. Synteettisiin voiteluöljyihin kuuluu hii-
livityöljyjä ja halogeenisubstituoituja hiilivityöljyjä ku-
ten polymeroituja ja sekapolymeroituja olefiineja (esim.
35 polybuteeneja, polypropeeneja, propeeni-isobuteenikopoly-
meerejä, kloorattuja polybuteeneja jne.); poly-1-hekseenejä,

poly-1-okteeneja, poly-1-dekeenejä jne, sekä niiden seoksia; alkyylibentseenejä (esim. dodekyylibentseenejä, tetradekyylibentseenejä, dinonyylibentseenejä, di(2-etyyliheksyyli)bentseenejä jne); polyfenyylejä (esim. bifenyylit, 5 terfenyylit, alkyloidut polyfenyylit jne); alkyloituja difenyylieettereit ja alkyloituja difenyylisulfideja ja niiden johdannaisia, analogeja ja homologeja yms.

Alkyleenioksidipolymeerit ja sekapolymeerit ja niiden johdannaiset, joiden päätehydroksiryhmät on modifioitu esteröimällä, eetteröimällä jne, muodostavat käyttökelpoisten 10 tunnettujen synteettisten voiteluöljyjen toisen ryhmän. Näistä ovat esimerkkejä öljyt, joita valmistetaan polymeroimalla etyleenioksidia tai propyleenioksidia, näiden polyoksiaalkyleenipolymeerien alkyyli- ja aryylieetterit (esim. 15 metyyliipolyisopropyleeniglykolieetteri, jonka keskimääräinen moolimassa on noin 1000, polyetyleeniglykolin difenyylieetteri, jonka moolimassa on noin 500 - 1000, polypropyleeniglykolin dietylieetteri, jonka moolimassa on noin 1000 - 1500 jne) tai niiden mono- ja polykarboksyylihapo- 20 esterit, esimerkiksi etikkahappoesterit, C₃-C₈-rasvahappojen sekaesterit ja tetraetyleeniglykolin C₁₃-oksohappodiesteri.

Vielä eräs sopiva käyttökelpoisten synteettisten voiteluöljyjen ryhmä käsittää dikarboksyylihappojen (esim. 25 ftaalihapon, meripihkahapon, alkyylimeripihkahappojen, alkenyylimeripihkahappojen, maleiinihapon, atselaiinihapon, korkkihapon, sebasiinihapon, fumaarihapon, adipiinihapon, linolihapon dimeerin, malonihapon, alkyylimalonihappojen, alkenyylimalonihappojen jne) esterit lukuisten alkoholien 30 (esim. butyylialkoholin, heksyylialkoholin, dodekyylialkoholin, 2-etyyliheksyylialkoholin, etyleeniglykolin, dietyleeniglykolin monoetterin, propyleeniglykolin jne) kanssa. Erityisiä esimerkkejä näistä estereistä ovat mm. dibutyylidipaatti, di-(2-etyyliheksyyli)sebasaatti, di-n-heksyyli- 35 fumaraatti, dioktyylisebasaatti, di-iso-oktyyliatselaatti,

di-isodekyyliatselaatti, dioktyyliftalaatti, didekyyliftalaatti, dieikosyylisebasaatti, linolihappodimeerin 2-etyyliheksyyliidiesteri, kompleksiesteri, joka on muodostettu saat-
 5 tamalla mooli sebasiinihappoa, kaksi moolia tetraetyleeniglykolia ja kaksi moolia 2-etyyliheksaanihappoa reagoimaan keskenään, sekä niiden kaltaiset.

Synteettisinä öljyinä käyttökelpoisiin estereihin kuuluvat myös C_5 - C_{12} -monokarboksyylihapoista ja polyoleista tai polyolieettereistä kuten neopentyyliglykolista, trimety-
 10 lolipropaanista, pentaerytritolista, dipentaerytritolista, tripentaerytritolista jne. tehdyt esterit.

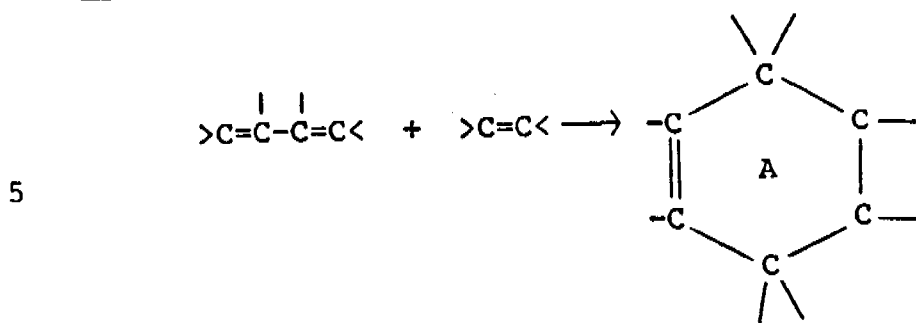
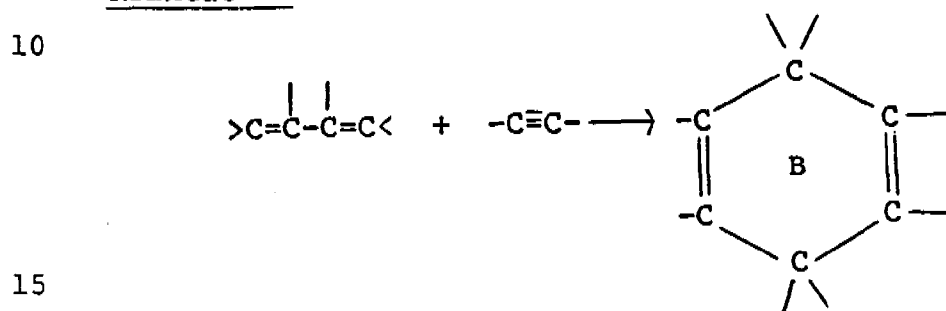
Silikoniperustaiset öljyt kuten polyalkyyli-, polyaryyli-, polyalkoksi- tai polyaryylioksisiloksaaniöljyt ja silikaattiöljyt muodostavat vielä yhden käyttökelpoisten
 15 synteettisten voiteluaineiden ryhmän (esim. tetraetyylisilikaatti, tetraisopropyylisilikaatti, tetra-(2-etyyliheksyyli)silikaatti, tetra-(4-metyyliheksyyli)silikaatti, tetra-(p-tert-butyylifenyylisilikaatti, heksyyli-(4-metyyli-2-pentoksi)disiloksaani, poly(metyyli)siloksaanit, poly-
 20 (metyylifenyylisiloksaanit jne.). Muita synteettisiä voiteluöljyjä ovat mm. fosforipitoisten happojen nestemäiset esterit (esim. trikresyylifosfaatti, trioktyylifosfaatti, dekaanifosfonihapon dietyyliesteri jne.), polymeeriset tetrahydrofuraanit ja niiden kaltaiset.

Puhdistamattomia, puhdistettuja ja uudelleenpuhdistet-
 25 tuja öljyjä, jotka ovat edellä esitetyn tyyppisiä luonnonöljyjä tai synteettisiä öljyjä (tai yhden tai useamman tällaisen öljyn muodostamia seoksia), voidaan käyttää tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa. Puhdistamattomat öljyt
 30 ovat öljyjä, jotka saadaan suoraan luonnosta tai synteetisestään ilman lisäpuhdistuskäsittelyä. Esimerkiksi liuskeöljy, joka on saatu suoraan retorttiprosesseista, raakaöljys-
 35 tä suoraan primaaritislauksella saatu öljy tai suoraan esterointiprosessista saatu esteriöljy, joita käytetään ilman lisäpuhdistusta, ovat puhdistamattomia öljyjä. Puhdistetut

5 öljyt ovat puhdistamattomien kaltaisia, paitsi että niitä
 on käsitelty vielä yhdessä tai useammassa puhdistusvaiheessa
 niiden yhden tai useamman ominaisuuden parantamiseksi. Monet
 tällaiset puhdistustekniikat ovat alan ammattimiehen tunte-
 10 mia, kuten esimerkiksi liuotinuutto, sekundaaritislaus, hap-
 po- tai emäsuutto, suodatus, perkolaatio, jne. Uudelleen-
 puhdistettuja öljyjä saadaan samankaltaisilla menetelmillä
 kuin puhdistettuja öljyjä; näitä menetelmiä sovelletaan täl-
 töin jo käytössä olleisiin puhdistettuihin öljyihin. Tällai-
 15 set öljyt tunnetaan myös regeneroituina tai uudelleenproses-
 soituina öljyinä, ja niitä käsitellään usein lisäksi menetel-
 millä, jotka kohdistuvat jäljellä olevien lisäaineiden ja
 öljyn hajoamistuotteiden poistamiseen.

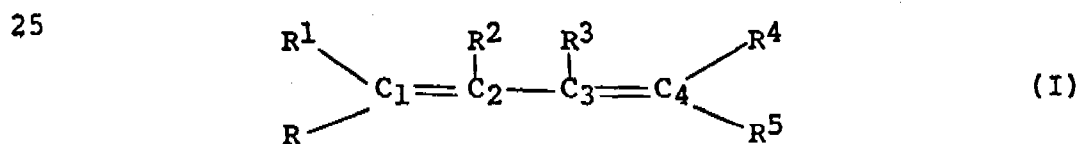
15 Tämän keksinnön mukaiset voiteluöljykoostumukset
 sisältävät myös vähäisen määrän ainakin yhtä öljyliukoista
 rikkipitoista ainetta, joka käsittää rikin ja Diels-Alder-
 adduktin moolisuhteessa alle 1,7:1 muodostaman reaktiotuot-
 teen. Diels-Alder-adduktit ovat alalla hyvin tunnettu ryhmä-
 yhdisteitä, jotka on valmistettu dieenisynteesillä eli
 20 Diels-alder-reaktiolla. Tätä yhdisteryhmää koskevasta tun-
 netusta tekniikasta on esitetty yhteenveto neuvostoliitto-
 laisessa erikoistutkielmassa Dienovyi Sintes, Izdatelstwo
 Akademii Nauk SSSR, 1963, jonka tekijä on A.S. Onischenko.
 (L. Mandel kääntynyt englanniksi julkaisuna: Onischenko,
 25 A.S., Diene Synthesis, Daniel Davey and Co., Inc., New York
 1964). Tämä erikoistutkielma ja siinä mainitut kirjallisuus-
 viitteet esitetään viitejulkaisuna tässä selityksessä.

30 Dieenisynteesi (Diels-Alder reaktio) sisältää perus-
 piirteensä ainakin yhden konjugoidun dieenin, $>C=C=C<$,
 reaktion, ainakin yhden etyleenisesti tai asetyleenisesti
 tyydyttämättömän yhdisteen, $>C=C<$ tai $-C=C-$, kanssa; joista
 viime mainitut tunnetaan dienofiileina. Reaktio voidaan
 esittää seuraavasti:

Reaktio 1:Reaktio 2:

Reaktiotuotteita A ja B nimitetään yleensä Diels-Alder-
addukteiksi. Näitä addukteja käytetään lähtöaineina valmis-
tettaessa tämän keksinnön mukaisesti käytettyjä sulfuroituja
20 Diels-Alder-addukteja.

Esimerkkejä tällaisista 1,3-dieeneistä ovat mm.
alifaattiset konjugoidut diolefiinit eli dieenit, joilla on
kaava



30 jossa substituentit R - R⁵ on toisistaan riippumatta valittu
ryhmästä, jonka muodostavat halogeeni, alkyylili, halogeeni,
alkoksi, alkenyyli, alkenyylioksi, karboksi, syaani, amino,
alkyyliamino, dialkyliamino, fenyyli ja substituoitu fenyyli,
35 jossa on 1 - 3 substituenttia, jotka vastaavat ryhmiä
R - R⁵, sillä edellytyksellä, että vierekkäisiin hiiliatomei-

hin liittyneet R-substituentit eivät muodosta dieeniin lisäkaksoissidosta. Edullisesti enintään kolme vaihtoehtoista R-ryhmistä on muita kuin vetyjä ja vähintään yksi on vety. Normaalisti dieenin kokonaishiilimäärä on enintään

5 20. Keksinnön eräässä edullisessa toteutusmuodossa käytetään addukteja, joissa sekä R^2 että R^3 on vety ja ainakin yksi muista vaihtoehtoisista R-ryhmistä on myös vety. Näiden vaihtoehtoisten R-ryhmien ollessa muita kuin vetyjä, niiden hiilimäärä on enintään 7. Tästä edullisimmasta tällais-

10 ten yhdisteiden ryhmästä ovat erityisen käyttökelpoisia dieenit, joissa R, R^1 , R^4 ja R^5 ovat vety, kloori tai alempi alkyyli. Erityisiä esimerkkejä vaihtoehtoisista R-ryhmistä ovat mm. seuraavat ryhmät: metyyli, etyyli, fenyyli, HOOC-, N=C-, CH_3O- , CH_3COO- , CH_3CH_2O- , $CH_3C(O)-$, HC(O)-, Cl, Br,

15 tert-butyli, CF_3 , tolyyli jne. Piperyleeni, isopreeni, metyyli-isopreeni, kloropreeni ja 1,3-butadieeni kuuluvat Diels-Alder-adduktien valmistuksessa käytettäviin edullisiin dieeneihin.

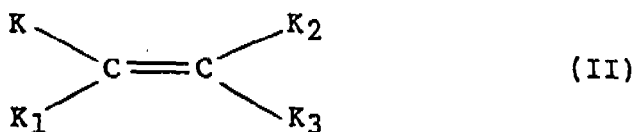
Näitä lineaaristen 1,3-konjugoitujen dieenien lisäksi

20 myös sykliset dieenit ovat käyttökelpoisia reaktiokomponenteiksi Diels-Alder-adduktien muodostamiseksi. Esimerkkejä näistä syklisistä dieeneistä ovat syklopentadieeni, fulveeni, 1,3-sykloheksadieeni, 1,3-sykloheptadieeni, 1,3,5-sykloheptatrieni, syklo-oktatetraeni ja 1,3,5-syklonatrieni.

25 Monet näiden yhdisteiden substituoidut johdannaiset reagoivat dieenisynteesissä.

Dienofiilit, jotka sopivat reagoimaan yllä mainittujen dieenien kanssa, niin että muodostuu reaktiokomponenteina käytettäviä addukteja, voidaan esittää kaavalla

30



35

jossa vaihtoehtoiset K-substituentit ovat samoja kuin edellä mainitut kaavan I vaihtoehtoiset R-substituentit sillä edellytyksellä, että kaksi K:ta voi muodostaa hiiliatomien välille lisäsidoksen, so. yhdisteen $K-C=C-K_2$, mutta ne eivät välttämättä muodosta tätä.

Edullisen ryhmän dienofiilejä muodostavat yhdisteet, joissa ainakin yksi ryhmistä K on valittu elektroneja puoleensa vetävistä ryhmistä kuten formyyl, syaani, nitro, karboksi, hiilivetyradikaalilla substituoitu oksikarbonyyli, hiilivetyradikaalilla substituoitu karbonyyli, hiilivetyradikaalilla substituoitu sulfonyyli, karbamyyl, asyylikarbamyyl, hiilivetyradikaalilla N-substituoitu N-asyylikarbamyyl, hiilivetyradikaalilla N-substituoitu karbamyyl ja hiilivetyradikaalilla N,N-disubstituoitu karbamyyl. K-ryhmiä, jotka eivät vedä puoleensa elektroneja, ovat vety, hiilivetyradikaali ja substituoidut hiilivetyradikaalit. Tavallisesti hiilivetyradikaalit ja substituoidut hiilivetyradikaalit sisältävät kukin enintään 10 hiiliatomia.

N-substituentteina olevat hiilivetyradikaalit ovat edullisesti alkyyliryhmiä, jotka sisältävät 1 - 30 ja erityisesti 1 - 10 hiiliatomia. Esimerkkejä tämän ryhmän dienofiileistä ovat seuraavat: nitroalkeenit, esim. 1-nitrobuteeni-1, 1-nitropenteeni-1, 3-metyyli-1-nitrobuteeni-1, 1-nitrohepteeni-1, 1-nitro-okteeni-1, 4-etoksi-1-nitrobuteeni-1; α, β -etyleenisesti tyydyttämättömät alifaattiset karboksyylihappojen esterit, esim. alkyyliakrylaatit ja α -metyylialkyylakrylaatit (so. alkyylimetakrylaatit) kuten butyyliakrylaatti ja butyyylimetakrylaatti, dekyylakrylaatti ja dekyylimetakrylaatti, di-n-butyylimaleaatti, di-tert-butyylimaleaatti; akrylonitriili, metakrylonitriili, β -nitrostyreeni, metyylivinyyliisulfoni, akroleiini, akryylihapo; α, β -etyleenisesti tyydyttämättömät alifaattisten karboksyylihappojen amidit, esim. akryyliamidi, N,N-dibutyyliakryyliamidi, metakryyliamidi, N-dodekyylimetakryyliamidi, N-pentyylikrotonamidi; krotonaldehydi, krotonhapo, β, β -dimetyylidivinyyliketoni, metyylivinyyliketoni, N-vinyyli-pyrrolidoni, alkenyylihalogenidit ja niiden kaltaiset.

Yhden edullisen dienofiilien ryhmän muodostavat dienofiilit, joissa vähintään yksi mutta enintään kaksi ryhmistä K on $-C(O)O-R_O$, jossa R_O tyydyttymättömän enintään noin 40 hiiliatomia sisältävän alifaattisen alkoholin tähde; esimerkiksi ainakin yksi K on hiilivetyradikaalilla substituoitu oksikarbonyyli kuten etoksikarbonyyli, butoksikarbonyyli jne.; alifaattinen alkoholi, josta $-R_O$ on peräisin, voi olla mono- tai polyhydrinen alkoholi, jollaisia ovat alkyleeniglykolit, alkanolit, aminoalkanolit, alkoxisubstituoidut alkanolit, etanoli, etoksietanoli, propanoli, β -dietyyliaminoetanoli, dodekyylialkoholi, dietyleeniglykoli, tripropyleeniglykoli, tetrabutyleeniglykoli, heksanoli, oktanoli, iso-oktyylialkoholi ja niiden kaltaiset. Tässä erityisen edullisessa dienofiilien ryhmässä enintään kaksi ryhmistä K on $-C(O)-O-R_O$ -ryhmiä ja muut ryhmät K ovat vety tai alempi alkyyli, esim. metyyli, etyyli, propyyli, isopropyyli tai niiden kaltainen.

Erityisiä esimerkkejä yllä kuvatun tyyppisistä dienofiileistä ovat yhdisteet, joissa ainakin yksi radikaaleista K on joku seuraavista ryhmistä: vety, metyyli, etyyli, fenyyli, $HOOC-$, $HC(O)-$, $CH_2=CH-$, $HC=C-$, $CH_3C(O)O-$, $ClCH_2-$, $HOCH_2-$, α -pyridyyli, $-NO_2$, Cl, Br, propyyli, isobutyli jne.

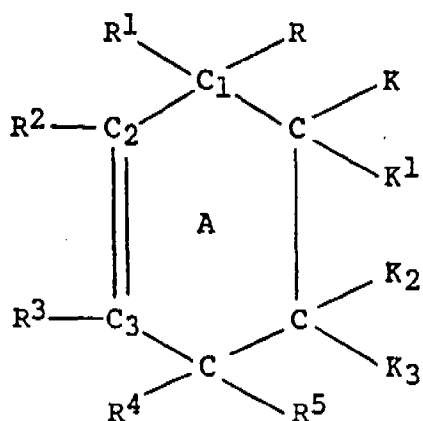
Etyleenisesti tyydyttymättömien dienofiilien lisäksi on useita käyttökelpoisia asetyleenisesti tyydyttymättömiä dienofiilejä kuten propyynialdehydi, metyylietynyliketoni, propyylietynyliketoni, propenylietynyliketoni, propyynihappo, propyynihaponitriili, propyynihapon etyyliesteri, butyynihappo, propargyylialdehydi, asetyleenidikarboksylihappo, asetyleenidikarboksylihapon dimetyyliesteri, dibentsoyliasetyleni ja niiden kaltaiset.

Syklisiin dienofiileihin kuuluvat mm. syklopenteeni-dioni, kumariini, 3-syaanikumariini, dimetyyliamaleiinihappoanhydridi, 3,6-endometyleenisyklohekseenidikarboksylihappo jne. Lineaarisista dikarboksylihappoista johdettujen tyydyttämättömiä dikarboksylihappoanhydridejä (esim. maleiini-

happoanhydridiä, metyylimaleiinihappoanhydridiä, kloori-
maleiinihappoanhydridiä) lukuunottamatta tämän syklisten
dienofiilien ryhmän kaupallinen käyttökelpoisuus on rajoit-
tunutta niiden rajoitetun saatavuuden ja muiden taloudel-
listen syiden vuoksi.

Näiden dieenien ja dienofiilien reaktiotuotteet vas-
taavat yleisiä kaavoja

10

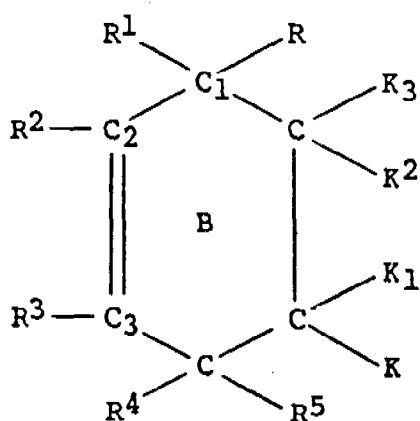


15

ja

(III)

20



25

30

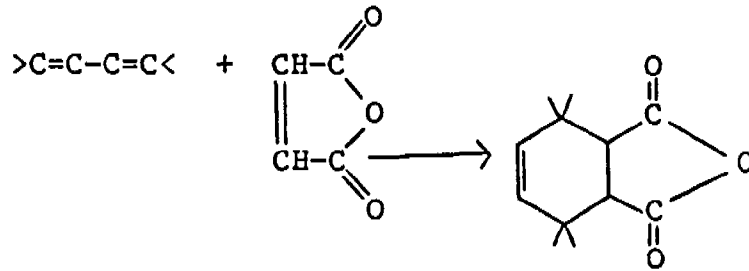
joissa substituentit R - R⁵ ja K - K³ ovat edellä määritellyt.
Jos reaktioon osallistuva dienofiilinen osa on asetyleeninen
eikä etyleeninen, kaksi K:ta, yksi kumpaankin hiiliatomiin
liittyneistä, muodostavat lisäkaksoissidoksen. Kun dieeni

35

ja/tai dienofiili sinänsä on syklinen, on selvää, että ad-
dukti on bisyklinen, trisyklinen, fuusioitunut jne. kuten
seuraavissa esimerkeissä on osoitettu:

Reaktio 3:

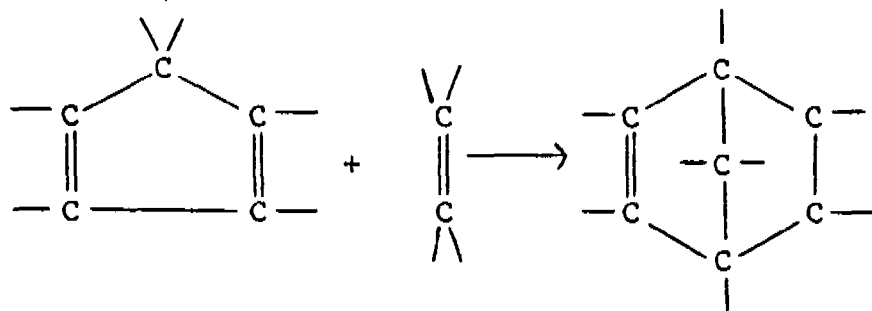
5



10

Reaktio 4:

15



20

Normaalisti adduktit käsittävät dieenin ja dieno-
fiilin ekvimolaaristen määrien reaktion. Mutta jos dieno-
fiilissä on useampi kuin yksi etyleeninen sidos, on mahdol-
lista, että lisää dieeniä reagoi, mikäli sitä on läsnä
reaktioseoksessa.

25

Addukteja ja menetelmiä adduktien valmistamiseksi
havainnollistetaan edelleen seuraavilla esimerkeillä. Näissä
esimerkeissä ja tämän selityksen muissa osissa sekä ohei-
sissa patenttivaatimuksissa kaikki osat ja prosentuaaliset
osuudet on laskettu painosta, mikäli toisin ei ole ilmoi-
tettu.

30

Esimerkki A

Seos, jossa on 400 osaa tolueenia ja 66,7 osaa alumiinikloridia, mitataan kahden litran pulloon, jossa on sekoitin, typen syöttöputki ja kiinteä hiilidioksidijähdytteinen palautusjäähdytin. Toinen seos, jossa on 640 osaa (5 moolia) butyyliakrylaattia ja 240,8 osaa tolueenia, lisätään AlCl_3 -lietteeseen ja pidetään lämpötilalisäyksen aikana alueella $37 - 58^\circ\text{C}$ 0,25 tunnin ajan. Tämän jälkeen seokseen lisätään 313 osaa (5,8 moolia) butadieenia 2,75 tunnin aikana ja samalla pidetään reaktiomassan lämpötila $50 - 61^\circ\text{C}$:ssa ulkopuolisen jäähdytyksen avulla. Reaktiomassaan puhalletaan typpeä noin 0,33 tuntia ja se siirretään sitten neljän litran erotussuppiloon ja pestään liuoksella, jossa on 150 osaa väkevää vetykloridihappoa 1100 osassa vettä. Sen jälkeen tuote pestään vielä kaksi kertaa vedellä käyttäen kummassakin pesussa 1000 osaa vettä. Seuraavaksi pesty reaktiotuote tislataan reagoimattoman butyyliakrylaatin ja tolueenin poistamiseksi. Tämän ensimmäisen tislausvaiheen jäännös tislataan vielä 9 - 10 elohopeamillimetrin paineessa, jolloin 785 osaa haluttua tuotetta otetaan talteen $105 - 115^\circ\text{C}$:n lämpötilassa.

Esimerkki B

Isopreenin ja akrylonitriilin addukti valmistetaan sekoittamalla 136 osaa isopreeniä, 106 osaa akrylonitriiliä ja 0,5 osaa hydrokinonia (polymerisaatioinhibiittori keinuvassa autoklaavissa ja lämmittämällä seosta sen jälkeen 16 tuntia 130 - 140°C:n lämpötila-auelella. Autoklaavin paineentausausventtiili avataan ja sisältö dekantoidaan, jolloin saadaan 240 osaa vaaleankeltaista nestettä. Neste tislataan 90°C:n lämpötilassa 10 elohopeamillimetrin paineessa, jolloin haluttu nestemäinen tuote saadaan jäännöksenä.

Esimerkki C

Käyttämällä esimerkin B menettelyä 136 osaa isopreeniä, 172 osaa metyyliakrylaattia ja 0,9 osaa hydrokinonia muutetaan isopreenimetyyliakrylaattiadduktiksi.

Esimerkki D

Seuraamalla esimerkin B menettelyä 104 osaa nestemäistä butadieenia, 166 osaa metyyliakrylaattia ja 1 osa hydrokinonia mitataan keinuvaan autoklaaviin ja kuumennetaan 130 - 135°C:ssa 14 tunnin ajan. Seuraavaksi tuote dekantoidaan ja tislataan, jolloin saadaan 237 osaa adduktia.

Esimerkki E

Isopreenin ja metyyylimetakrylaatin addukti valmistetaan siten, että 745 osaa isopreeniä saatetaan reagoimaan 1095 osan kanssa metyyylimetakrylaattia, kun läsnä on 5,4 osaa hydrokinonia, keinuvassa autoklaavissa seuraamalla yllä olevan esimerkin B menettelyä. Saanto on 1490 osaa adduktia.

Esimerkki F

Butadieenin ja dibutyylimaleaatin addukti (810 osaa) valmistetaan siten, että 915 osaa dibutyylimaleaattia, 216 osaa nestemäistä butadieeniä ja 3,4 osaa hydrokinonia saatetaan reagoimaan keinuvassa autoklaavissa esimerkissä B esitetyn menettelyn mukaisesti.

Esimerkki G

Reaktioseos, jossa on 378 osaa butadieenia, 778 osaa N-vinyylipyrrolidonia ja 3,5 osaa hydrokinonia, lisätään keinuvaan autoklaaviin, joka on ensin jäädytetty -35°C :seen. Tämän jälkeen autoklaavi kuumennetaan $130 - 140^{\circ}\text{C}$:n lämpötilaan 15 tunnin ajaksi. Avataan paineen tasausventtiili ja dekantoidaan ja tislataan reaktiomassa, jolloin saadaan 75 osaa haluttua adduktia.

Esimerkki H

Esimerkin B menetelmää seuraten 270 osaa nestemäistä butadieeniä, 1060 osaa isodekyyliakrylaattia ja 4 osaa hydrokinonia saatetaan reagoimaan keinuvaan autoklaavissa $130 - 140^{\circ}\text{C}$:n lämpötilassa noin 11 tunnin ajan. Dekantoinnin ja tislauksen jälkeen adduktia saadaan 1136 osaa.

Esimerkki I

Esimerkin A samaa yleistä menetelmää seuraten 132 osaa (2 moolia) syklopentadieeniä, 256 osaa (2 moolia) butyyliakrylaattia ja 12,8 osaa alumiinikloridia saatetaan reagoimaan halutun adduktin valmistamiseksi. Butyyliakrylaatti ja alumiinikloridi lisätään ensin kahden litran pulloon, johon on kiinnitetty sekoitin ja palautusjäähdytin. Samalla, kun reaktiomassaa lämmitetään, niin että sen lämpötila on alueella $59 - 52^{\circ}\text{C}$, lisätään syklopentadieeni pulloon 0,5 tunnin aikana. Tämän jälkeen reaktiomassaa kuumennetaan noin 7,5 tunnin ajan $95 - 100^{\circ}\text{C}$:n lämpötilassa. Tuote pestään liuoksella, jossa on 400 osaa vettä ja 100 osaa väkevää vetykloridihappoa, ja vesipitoinen kerros erotetaan. Tämän jälkeen reaktiomassaan lisätään 1500 osaa bentseeniä ja bentseeniliuos pestään 300 osalla vettä ja vesipitoinen faasi poistetaan. Bentseeni poistetaan tislamalla ja jäännös tislataan 0,2 elohopeaosassa, jolloin saadaan addukti tisleenä.

Esimerkki J

Esimerkin B menetelmää seuraten valmistetaan butadieenin ja allyylikloridin addukti käyttäen kaksi moolia kumpaakin reaktiokomponenttia.

Esimerkki K

139 osaa (1 mooli) butadieenin ja metyyliakrylaatin adduktia vaihtoesteröidään 158 osalla (1 mooli) dekyyli-alkoholia. Reagoivat aineet mitataan reaktiopulloon ja lisätään 3 osaa natriummetoksidia. Tämän jälkeen reaktioseosta kuumennetaan 190 - 200°C:n lämpötilassa 7 tuntia. Reaktiomassa pestään 10-%:isella natriumhydroksidiliuoksella ja sen jälkeen siihen lisätään 250 osaa naftaa. Naftaliuos pestään vedellä. Pesun jälkeen lisätään 150 osaa toluenia ja reaktiomassa tislataan 150°C:ssa 28 elohopeaosan paineessa. Saadaan tummanruskea nestemäinen tuote (225 osaa). Tämä tuote fraktioidaan alipaineessa, jolloin saadaan 178 osaa tuotetta, joka kiehuu alueella 130 - 133°C 0,45 - 0,6 elohopeaosan paineessa.

Esimerkki L

Toistetaan esimerkin A yleinen menettely, paitsi että reaktioseokseen lisätään ainoastaan 270 osaa (5 moolia) butadieeniä.

Tämän keksinnön mukaisia rikkiä sisältäviä yhdisteitä valmistetaan helposti lämmittämällä rikin ja ainakin yhden edellä kuvatun tyyppisten Diels-Alder-adduktien seosta lämpötila-alueella, joka alkaa noin 110°C:sta ja ulottuu juuri Diels-Alder-adduktien hajoamislämpötilan alapuolelle. Yleensä käytetään lämpötiloja, jotka ovat noin 110 - 200°C:n alueella. Tästä reaktiosta saadaan tuotteiden seos; näistä tuotteista joitakin on identifioitu. Rakenteeltaan tunnetuissa yhdisteissä rikki reagoi substituoitujen tyydyttymättömien sykloalifaattisten reaktiokomponenttien kanssa tyydyttymättömän reaktiokomponentin molekyyllissä olevaan kaksoissidokseen.

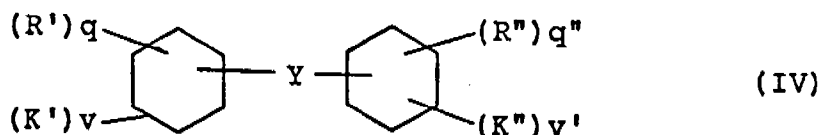
Rikkiä sisältäviä koostumuksia valmistettaessa käytettävä rikin molaarinen suhde Diels-Alder-adduktiin on pienempi kuin 1,7:1. Yleensä rikin molaarinen suhde tyydyttymättömään reaktiokomponenttiin on noin 0,5:1 - 1,7:1 ja eräässä edullisessa toteutusmuodossa suhde on pienempi kuin 1:1.

Reaktio voidaan suorittaa sopivien inerttien orgaanisten liuottimien, kuten mineraaliöljyjen, 7 - 8 hiiltä sisältävien alkaanien jne., läsnäollessa, vaikka liuotin ei yleensä ole välttämätöntä. Reaktion päätyttyä reaktiomassa voidaan suodattaa ja/tai puhdistaa muilla tavanomaisilla menetelmillä. Erilaisten rikkiä sisältävien tuotteiden erottaminen ei ole tarpeen, koska niitä voidaan käyttää reaktioseoksena, jossa on rakenteeltaan tunnettuja ja tuntemattomia yhdisteitä.

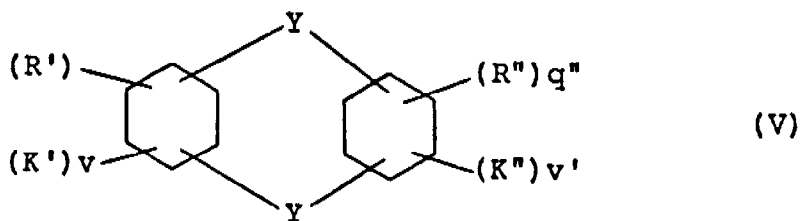
Koska vetysulfidi on haitallinen epäpuhtaus, on edullista käyttää tavanomaisia menetelmiä, jotka yhdistävät H_2S :n poistumista tuotteista. H_2S :n poistumista edistää höyryn, alkoholien, ilman tai typpikaasun puhaltaminen seokseen samoin kuin lämmittäminen alipaineessa samanaikaisesti puhalluksen kanssa tai ilman sitä.

Jos Diels-Alder-addukti on kaavassa III (A) tai (B) esitetyn tyyppinen, rikkiä sisältävät tuotteet, joiden rakenne tunnetaan, vastaavat seuraavia yleiskaavoja:

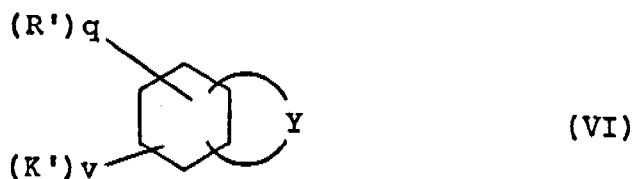
20



25



30



joissa R' ja R'' ovat samat kuin edellä esitetyt R - R⁵ ja K' ja K'' ovat samat kuin edellä esitetyt K - K₃. Y on divalenttinen rikkiryhmä. Muuttujat q ja q'' ovat nolla tai positiivinen kokonaisluku 1 - 6, kun taas v ja v' ovat nolla tai positiivinen kokonaisluku 1 - 4, jolloin ainakin yksi radikaaleista R', R'', K' ja K'' kussakin yhdisteessä on muu kuin vety tai tyydyttynyt alifaattinen hiilivetyryhmä. Yleensä enintään viisi kuhunkin renkaaseen liittyneistä R- ja K-substituenteista on muu kuin vety. Edullisesti vähintään yksi K kussakin yhdisteessä on yllä mainitun tyyppinen elektroneja puoleensa vetävä ryhmä. Substituenttien edullinen ryhmä, jota käsiteltiin edellä Diels-Alder-adduktien valmistuksessa käytettävissä välituotteissa ja itse addukteissa olevien vaihtoehtoisten K- ja R-substituenttien osalta, koskee ilmeisesti myös välituotteista valmistettuja lopputuotteita.

Erityisen edullisen ryhmän sulfuroituja Diels-Alder-addukteja, jotka kuuluvat kaavojen IV - VI piirin, muodostavat tuotteet, joissa ainakin yksi vaihtoehtoisisista K-substituenteista on elektroneja puoleensa vetävä radikaali ryhmästä, jonka muodostavat



25

jossa W'' on happi tai kaksivalenssinen rikki ja R₇ on vety, halogeeni, 1 - 30 hiiliatomia sisältävä alkyyli, 1 - 30 hiiliatomia sisältävä alkenyyli, hydroksi, 1 - 30 hiiliatomia sisältävä alkoksi, 1 - 30 hiiliatomia sisältävä alkenyylioksi, amino tai alkyyliamino- tai dialkyyliaminoryhmä, jonka alkyyliosassa on 1 - 30 hiiliatomia ja edullisesti 1 - 10 hiiliatomia. Edullisesti W'' on happi. Kun R₇ on halogeeni, niin kloori on edullinen. Erityisen käyttökelpoisia ovat yhdisteet, joissa R-substituentit ovat vety tai alempi alkyyli ja yksi K-substituentti on enintään 31

35

hiiliatomia sisältävä alkoksikarbonyyli muiden K-substituenttien ollessa vety, alempi alkyyli tai muu elektroneja puoleensa vetävä ryhmä. Tästä viime mainitusta tuotteiden ryhmästä yhdisteet, joissa alkoksikarbonyyliryhmä on n-butoksikarbonyyli, antavat erinomaisia tuloksia voiteluaineiden lisäaineina.

Toisinaan on edullista lisätä reaktioseokseen aineita, jotka ovat käyttökelpoisia sulfurointikatalyytteinä. Nämä aineet voivat olla happamia, emäksisiä tai neutraaleja. Käyttökelpoisiin neutraaleihin ja happamiin aineisiin kuuluvat hapotetut savet kuten "Super Filtrol", p-tolueenisulfonihappo, dialkyylifosforiditiopot, fosforisulfidit kuten fosforipentasulfidi ja fosfiitit kuten triaryylifosfiitit (esim. trifenyylifosfiitti).

Emäksiset aineet voivat olla epäorgaanisia oksideja ja suoloja kuten natriumhydroksidi, kalsiumoksidi ja natriumsulfidi. Edullisimpia emäksisiä katalyyttejä ovat kuitenkin typpiemäkset, joita ovat mm. ammoniakki ja amiinit. Amiineihin kuuluu primaarisia, sekundaarisia ja tertiäarisia hiilivetyradikaaleilla substituoituja amiineja, joissa hiilivetyradikaalit ovat alkyyli-, aryyli-, aralkyyli- tai alkyyliryhmiä tai niiden kaltaisia ja sisältävät noin 1 - 20 hiiliatomia. Sopivia amiineja ovat mm. aniliini, bentsyyliamiini, dibentsyyliamiini, dodekyyliamiini, naftyyliamiini, taliamiinit, N-etyylidipropyliamiini, N-fenylibentsyyliamiini, N,N-dietylibutyliamiini, m-toluidiini ja 2,3-ksylidiini. Käyttökelpoisia ovat myös heterosykliset amiinit kuten pyrrolidiini, N-metyyli-pyrrolidiini, piperidiini, pyridiini ja kinoliini.

Edullisiin emäksisiin katalyytteihin kuuluvat ammoniakki ja primaariset, sekundaariset ja tertiäariset amiinit, joiden alkyyliradikaaleissa on noin 1 - 8 hiiliatomia. Esimerkkejä tämän tyyppisistä amiineista ovat metyyliamiini, dimetyyliamiini, trimetyyliamiini, etyyliamiini, dietyyliamiini, trietyyliamiini, di-n-butyliamiini, tri-n-butyli-

amiini, tri-sek-heksyyliamiini ja tri-n-oktyyliamiini. Näiden amiinien seoksia voidaan käyttää samoin kuin myös ammoniakkin ja amiinien seoksia.

5 Silloin kun katalyyttiä käytetään, sen määrä on yleensä noin 0,05 - 2,0 % adduktin painosta.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat tässä keksinnössä käytettävien uusien rikki-pitoisten yhdisteiden valmistusta.

Esimerkki I

10 255 osaa (1,65 moolia) esimerkin C isopreenimetakrylaattiadduktia kuumennetaan 110 - 120°C:n lämpötilaan ja siihen lisätään 53 osaa (1,65 moolia) rikkikukkaa 45 minuutin kuluessa. Kuumentamista jatketaan 4,5 tuntia lämpötila-alueella 130 - 160°C. Kun reaktioseos on jäähtynyt
15 huoneen lämpötilaan, se suodatetaan keskikarkean lasisinterisuppilon läpi. Suodoksen muodostaa 301 osaa haluttuja rikkipitoisia tuotteita.

Esimerkki II

20 Reaktioseosta, jonka muodostavat 1175 osaa (6 moolia) butyyliakrylaatin ja isopreenin Diels-Alder-adduktia ja 192 osaa (6 moolia) rikkikukkaa, kuumennetaan 0,5 tuntia 108 - 110°C:ssa ja sitten 155 - 165°C:ssa 6 tuntia samalla, kun reaktioseoksen läpi kuplitetaan typpikaasua nopeudella 7,1 - 14,2 dm³ (0,25 - 0,5 vakiokuutiojalkaa) tunnissa. Kuumennus-
25 jakson jälkeen reaktioseoksen annetaan jäähtyä ja se suodatetaan huoneenlämmössä. Sen jälkeen tuotteen annetaan seistä 24 tuntia ja se suodatetaan uudelleen. Suodos on haluttu tuote.

Esimerkki III

30 Rikkiä (4,5 moolia) ja isopreeni/metyylimetakrylaatti-adduktia (4,5 moolia) sekoitetaan huoneen lämmössä ja kuumennetaan sitten tunnin ajan 110°C:ssa puhaltaen samalla reaktiomassan läpi tyypeä nopeudella 7.1 - 14,2 dm³ tunnissa. Sen jälkeen reaktioseoksen lämpötila nostetaan
35 150 - 155°C:seen 6 tunniksi, jolloin samalla jatketaan

typen puhaltamista. Kuumentamisen jälkeen reaktiomassan annetaan seistä useita tunteja ja samalla jäähtyä huoneen lämpötilaan, minkä jälkeen se suodatetaan. Suodos koostuu 842 osasta haluttua rikkipitoista tuotetta.

5 Esimerkki IV

Yhden litran pulloon, johon on kiinnitetty sekoitin, palautusjäähdytin ja typenjohtoputki, mitataan 256 osaa (1 mooli) butadieenin ja isodekyyliakrylaatin adduktia ja 51 grammaa (1,6 moolia) rikkikukkaa, ja sen jälkeen seosta
10 kuumennetaan 12 tuntia lämpötilassa, sen annetaan seistä 21 tuntia ja suodatetaan huoneenlämmössä, jolloin haluttu tuote saadaan suodoksena.

Esimerkki V

15 1703 osasta (9,4 moolista) butyyliakrylaatti/butadieeni-adduktia, joka on valmistettu kuten esimerkissä L, 280 osasta (8,8 moolista) rikkiä ja 17 osasta trifenyylifosfiittia valmistetaan reaktioastiaan seos ja kuumennetaan se vähitellen kahden tunnin kuluessa noin 185°C:n lämpötilaan samalla sekoittaen ja huuhtoen typellä. Lämpötilan
20 160 - 170°C lähellä reaktio on eksoterminen ja seos pidetään noin 185°C:ssa 3 tuntia. Seos jäähdytetään 90°C:seen kahden tunnin kuluessa ja suodatetaan käyttäen suodatusapuainetta. Suodos on haluttu tuote ja se sisältää 14,0 % rikkiä.

Esimerkki VI

25 Esimerkin V menettely toistetaan, paitsi että trifenyylifosfiitti jätetään pois reaktioseoksesta.

Esimerkki VII

30 Esimerkin V menettely toistetaan, paitsi että trifenyylifosfiitti korvataan sulfurointikatalyyttinä käytettävällä 2,0 osalla triamyliamiinia.

Esimerkki VIII

35 547 osasta butyyliakrylaatti/butadieeni-adduktia, joka on valmistettu kuten esimerkissä L, ja 5,5 osasta trifenyylifosfiittia valmistetaan reaktioastiaan seos, joka kuumennetaan samalla sekoittaen 50°C:n lämpötilaan, minkä

jälkeen listäään 94 osaa rikkiä 30 minuutin aikana. Seos kuumennetaan 150°C:seen 3 tunnissa samalla kun sitä huuhdotaan typellä. Sen jälkeen seos kuumennetaan noin 185°C:seen suunnilleen yhdessä tunnissa. Reaktio on ekso-terminen ja lämpötila pidetään noin 185°C:ssa kylmävesivaipan avulla noin 5 tunnin ajan. Tämän jälkeen reaktioastian sisältö jäädytetään 85°C:seen ja lisätään 33 osaa mineraaliöljyä. Seos suodatetaan tässä lämpötilassa ja suodos on haluttu tuote, jossa rikin suhde adduktiin on 0,98:1.

10 Esimerkki IX

Toistetaan esimerkin VIII yleinen menettely, paitsi että reaktioseokseen ei sisällytetä trifenyylifosfiittia.

Esimerkki X

500 osasta (2,7 moolista) butyyliakrylaatti/butadieni-
15 eeni-adduktia, joka on valmistettu kuten esimerkissä L, ja
109 osasta (3,43 moolista) rikkiä valmistetaan seos ja
kuumennetaan se 180°C:seen ja pidetään noin 180 - 190°C:n
lämpötilassa noin 6,5 tuntia. Seos jäädytetään samalla
kun sitä huuhdotaan typpikaasulla vetysulfidin hajun poista-
20 miseksi. Reaktioseos suodatetaan ja suodos on haluttu tuote,
joka sisältää 15,8 % rikkiä.

Esimerkki XI

728 osasta (4,0 moolista) butyyliakrylaatti/butadieni-
25 adduktia, joka on valmistettu kuten esimerkissä L,
218 osasta (6,8 moolista) rikkiä ja 7 osasta trifenyylifosfiittia valmistetaan seos ja kuumennetaan se samalla sekoit-
taen noin 181°C:n lämpötilaan 1,3 tunnin kuluessa. Seosta
huuhdellaan typellä ja se pidetään 181 - 187°C:n lämpötilas-
sa 3 tuntia. Kun seoksen on annettu jäähtyä noin 85°C:seen
30 1,4 tunnin kuluessa, se suodatetaan käyttäen suodatusapua-
netta ja suodos on haluttu tuote, joka sisältää 23,1 % rikkiä.

Esimerkki XII

910 osasta (5 moolista) butyyliakrylaatti/butadieni-
35 adduktia, joka on valmistettu kuten esimerkissä L, 208
osasta (6,5 moolista) rikkiä ja 9 osasta trifenyylifosfiittia.

fosfiittia valmistetaan seos ja kuumennetaan se samalla sekoittaen ja huuhtoen tyypellä noin 140°C :n lämpötilaan 1,3 tunnin kuluessa. Kuumentamista jatketaan, niin että lämpötila kohoaa 187°C :seen 1,5 tunnissa ja seos pidetään 5 183 - 187°C :ssa 3,2 tuntia. Kun seos on jäähdytetty 89°C :seen, se suodatetaan käyttäen suodatusapuainetta ja suodos on haluttu tuote, joka sisältää 18,2 % rikkiä.

Esimerkki XIII

10 910 osasta (5 moolista) butyyliakrylaatti/butadieeni-
adduktia, joka on valmistettu kuten esimerkissä L, 128
osasta (4 moolista) rikkiä ja 9 osasta trifenyylifosfiittia
valmistetaan seos ja kuumennetaan se samalla sekoittaen ja
tyypellä huuhtoen 142°C :n lämpötilaan noin tunnin kuluessa.
Kuumentamista jatketaan, niin että lämpötila nousee 15
185 - 186°C :seen noin kahdessa tunnissa ja seos pidetään 185 -
 187°C :ssa 3,2 tuntia. Kun reaktioseoksen on annettu jäähtyä
96 $^{\circ}\text{C}$:seen, se suodatetaan käyttäen suodatusapuainetta, ja
suodos on haluttu tuote, joka sisältää 12,0 % rikkiä.

Esimerkki XIV

20 Esimerkin XIII yleinen menettely toistetaan, paitsi
että seos sisältää 259 osaa (8,09 moolia) rikkiä. Tällä
tavalla saatu tuote sisältää 21,7 % rikkiä.

On todettu, että jos tämän keksinnön mukaisia rikki-
pitoisia tuotteita käsitellään natriumsulfidin vesiliuoksella,
25 la, joka sisältää noin 5 paino-%:sta noin 75 paino-%:iin
 Na_2S , niin käsitellyllä tuotteella on vähäisempi taipumus
tummentaa juuri kiillotettua kuparimetallia.

Tässä käsittelyssä sulfuroitu reaktiotuote ja natrium-
sulfidiliuos sekoitetaan yhteen ajaksi, joka riittää reagoi-
30 mattoman rikin poistamiseen; tavallisesti tämä aika on muuta-
mista minuuteista useihin tunteihin riippuen reagoimattoman
rikin määrästä, ja natriumsulfidiliuoksen määrästä ja kon-
sentraatiosta. Lämpötila ei ole ratkaiseva, mutta normaali-
listi se on alueella noin 20°C - noin 100°C . Käsittelyn
35 jälkeen muodostunut vesifaasi erotetaan orgaanisesta

faasista tavanomaisilla menetelmillä, so. dekantoinnalla jne. Muita alkalimetallisulfideja M_2S_x , jossa M on alkalimetalli ja x on 1, 2 tai 3, voidaan käyttää reagoimattoman rikin poistamiseksi, mutta sulfidit, joissa x on suurempi kuin 1, eivät ole läheskään niin tehokkaita. Natriumsulfidiliuokset ovat suositeltavia taloudellisuus- ja tehokkuussyistä. Tämä menetelmä on kuvattu yksityiskohtaisemmin US-patenttijulkaisussa 3 498 915.

On myös osoitettu, että reaktiotuotteiden käsittely kiinteillä liukenemattomilla happamilla aineilla kuten hapotetuilla savilla tai happamilla hartseilla ja sitä seuraava sulfuroidun reaktiomassan suodattaminen parantavat tuotetta värin ja liukoisuusominaisuuksien suhteen. Tässä käsittelyssä reaktioseokseen lisätään noin 0,1 paino-%:sta noin 10 paino-%:iin kiinteää hapanta ainetta ja sekoitetaan perusteellisesti noin 25 - 150°C:n lämpötilassa ja sen jälkeen suodatetaan tuote.

Kuten edellä on mainittu, ei ole tarpeen erottaa yllä kuvatuissa reaktioissa muodostuneita rikkiä sisältäviä tuotteita. Reaktiotuote on seos, joka sisältää yhdisteitä, joiden rakenne on määritetty, mutta myös rakenteeltaan tuntemattomia yhdisteitä. Koska reaktioseoksen aineosien erottaminen ei ole taloudellisesti mielekäästä, niitä käytetään yhdessä rikkiä sisältävien yhdisteiden seoksena.

Viimeistenkin epäpuhtausjätteiden poistamiseksi reaktioseoksesta, varsinkin silloin kun käytetty addukti on valmistettu käyttäen Lewis-happokatalyyttiä (esim. $AlCl_3$), on joskus suositeltavaa lisätä nestemäiseen reaktiotuotteeseen inerttiä orgaanista liuotinta ja huolellisen sekoittamisen jälkeen suodattaa aine uudelleen. Sen jälkeen liuotin tislataan pois tuotteesta. Sopivia liuottimia ovat edellä mainittujen liuottimien tyyppiset liuottimet kuten bentseeni, tolueni, ylemmät alkaanit jne. Erityisen käyttökelpoisen liuotinyhdyksen muodostavat tekstiilialkoholit.

Lisäksi muita tavanomaisia puhdistusmenetelmiä voidaan menestyksellisesti käyttää puhdistettaessa tämän

keksinnön mukaisia sulfuroituja tuotteita. Aineisiin voidaan esimerkiksi lisätä kaupallisia suodatusapuaineita ennen suodattamista suodatustehokkuuden parantamiseksi. Suodattaminen piimaan läpi on erityisen käyttökelpoinen
 5 silloin, kun suunniteltu käyttö edellyttää oleellisesti kaikkien kiinteiden aineiden poistamista. Tällaiset lisäaineet ovat kuitenkin alan ammattimiesten hyvin tuntemia eikä niiden tarkempi kuvaaminen tässä ole tarpeen.

Tämän keksinnön mukaisia rikkiä sisältäviä tuotteita
 10 käytetään normaalisti tämän keksinnön mukaisissa voiteluaine-koostumuksissa määrinä, jotka riittävät aikaansaamaan voiteluaineelle halutut hapetuskorroosiota inhiboivat, kulumista estävät ja/tai erittäin suuria paineita kestävät ominaisuudet. Yleisemmin tämä määrä on noin 0,001 paino-%:sta
 15 noin 20 paino-%:iin kulloinkin kyseessä olevasta öljystä, jossa niitä käytetään. Tietyssä koostumuksessa käytettävä optimimäärä riippuu kyseessä olevan voiteluaine-koostumuksen aineosista, toimintaolosuhteista, joissa sitä käytetään sekä kussakin tapauksessa käytetyistä lisäaineista. Kun
 20 keksinnön mukaisia rikkiä sisältäviä koostumuksia käytetään hapetuskorroosioinhibiittoreina polttomoottoreissa, niitä käytetään siten määrinä, joka on noin 0,05 - noin 5 paino-%. Suurpainelisäaineina käytettäessä, kuten esimerkiksi vaihteistoöljyissä, rikkiä sisältäviä yhdisteitä käytetään määrinä
 25 noin 1 - noin 10 paino-% tai jopa tätäkin enemmän. Voiteluaine-koostumuksissa, joita käytetään äärimmäisen hankalissa olosuhteissa, kuten laivojen dieselmootoreiden voiteluaine-koostumuksissa, rikkiä sisältäviä koostumuksia voi olla jopa
 30 noin 30 paino-% tai tätäkin enemmän laskettuna voiteluaine-koostumuksen kokonaispainosta.

Keksinnön mukaisesti on suunniteltu myös muiden
 lisäaineiden käyttö yhdistelmänä tämän keksinnön mukaisten sulfuroitujen koostumusten kanssa. Tällaisiin lisäaineisiin
 kuuluvat mm. detergentit ja dispergointiaineet, jotka
 35 ovat tuhkaa muodostavaa tai tuhkatonta tyyppiä, korroosiota ja hapettumista inhiboivat aineet, valumispistettä alentavat

aineet, suurpainelisäaineet, kulutusta estävät aineet, väristabilisaattorit ja vaahdonestoaineet.

Tuhkaa muodostavista detergenteistä ovat esimerkkejä öljyliukoiset neutraalit ja emäksiset alkalimetallien suolat sulfonihappojen tai karboksyylihappojen kanssa. Näiden happojen yleisimmin käytettyjä suoloja ovat natrium-, kalium-, litium-, kalsium-, magnesium-, strontium- ja bariumsuolat.

Termiä "emäksinen suola" käytetään tarkoittaessa metallisuoloja, joissa on metallia stoikiometrisesti suurempina määrinä kuin orgaanista happoryhmää. Yleisesti käytettyjä metetelemiä emäksisten suolojen valmistamiseksi on mm. hapon mineraaliöljyliuoksen kuumentaminen yhdessä stoikiometrisesti ylimäärin käytetyn neutraloivan metalliyhdisteen kuten metallioksidin, -hydroksidin, -karbonaatin, -vetykarbonaatin tai -sulfidin kanssa noin 50°C:n lämpötilassa ja muodostuvan massan suodattaminen. On tunnettua myös käyttää mukana "edistintä" (promoter) neutralointivaiheessa auttaamaan suuren metalliylimäärän liittämistä yhdisteeseen. Edistiminä käyttökelpoisista yhdisteistä ovat esimerkkejä mm. fenoliset aineet kuten fenoli, naftoli, alkyylifenoli, tiofenoli, sulfuroitu alkyylifenoli sekä formaldehydin ja fenolisen aineen kondensaatiotuotteet; alkoholit kuten metanoli, 2-propanoli, oktyyialkoholi, sellosolve, karbitoli, etyleeniglykoli, stearyylialkoholi ja sykloheksyylialkoholi; ja miinit kuten aniliini, fenyleenidiamiini, fenotiatsiini, fenyyli-β-naftyylimiamiini ja dodekyylimiamiini. Erityisen tehokkaassa menetelmässä emäksisten suolojen valmistamiseksi happo sekoitetaan yhteen neutraloivan emäksen maa-alkalimetalliyhdisteen ja ainakin yhden alkoholiedistimen kanssa, ja seosta karbonoidaan kohotetussa lämpötilassa, kuten 60 - 200°C:ssa.

Tuhkattomia detergenttejä ja dispergointiaineita kutsutaan tällä nimellä siitä huolimatta, että koostumukseltaan riippuen dispergointiaine voi muodostaa palamisen aikana haihtumatonta ainesta kuten boorioksidia; tavallisesti

se ei kuitenkaan sisällä metallia eikä sen vuoksi muodosta palamisen aikana metallipitoista tuhkaa. Alalla tunnetaan useita tällaisten aineiden tyyppisiä ja mikä tahansa niistä sopii käytettäväksi tämän keksinnön mukaisissa voiteluainekoostumuksissa. Seuraavat yhdistetyypit havainnollistavat näitä aineita:

1) Vähintään noin 34 hiiliatomia ja edullisesti vähintään noin 54 hiiliatomia sisältävien karboksyylihappojen (tai niiden johdannaisten) reaktiotuotteet tyypipitoisten yhdisteiden kuten amiinin, orgaanisten hydroksiyhdisteiden kuten fenolien ja alkoholien ja/tai emäksisten epäorgaanisten aineiden kanssa. Esimerkkejä näistä "karboksyylidispergointiaineista" on kuvattu GB-patenttijulkaisussa 1 306 529 ja useissa US-patenttijulkaisuissa, mm. seuraavissa US-patenttijulkaisuissa:

	3,163,603	3,351,552	3,541,012
	3,215,707	3,399,141	3,542,680
	3,271,310	3,433,744	3,574,101
	3,281,357	3,448,048	3,630,904
20	3,311,558	3,451,933	3,632,511
	3,340,281	3,467,668	3,725,441
	3,346,493	3,522,179	Re 26,433

2) Suhteellisen suuren molekyylipainon omaavien alifaattisten tai alisyklisen halogenidien reaktiotuotteet amiinien, edullisesti polyalkyleenipolyamiinien kanssa. Näitä voidaan karakterisoida "amiinidispergointiaineina" ja esimerkkejä niistä on kuvattu esimerkiksi seuraavissa US-patenttijulkaisuissa:

30	3,275,554	3,454,555
	3,438,757	3,565,804

3) Reaktiotuotteet reaktiosta, jossa alkyylifenolit, joiden alkyyliryhmä sisältää vähintään noin 30 hiiliatomia, reagoivat aldehydien (erityisesti formaldehydin) ja amiinien (erityisesti polyalkyleenipolyamiinien) kanssa; näitä

voidaan karakterisoida "Mannich-dispergointiaineina".

Esimerkkejä näistä ovat aineet, joita on kuvattu seuraavissa US-patenttijulkaisuissa:

5	2,459,112	3,442,808	3,591,598
	2,984,550	3,454,497	3,634,515
	3,166,516	3,461,172	3,697,574
	3,355,270	3,539,633	3,725,480
	3,413,347	3,586,629	3,980,569

10 4) Tuotteet, jotka on saatu jälkikäsittelemällä karboksyyli-, amiini- tai Mannich-dispergointiaineita urealla, tiourealla, hiilidisulfidilla, alkdehydeillä, ketoneilla, karboksyylihapoilla, hiilivetysubstituoiduilla meripihkahappoanhydrideillä, nitriileillä, epoksiedeillä, booriyhdisteillä tai niiden kaltaisilla. Esimerkkejä tämän tyyppisistä aineista on kuvattu seuraavissa US-patenttijulkaisuissa:

	3,036,003	3,282,955	3,493,520	3,639,242
	3,200,107	3,366,569	3,513,093	3,649,659
20	3,254,025	3,373,111	3,539,633	3,697,574
	3,278,550	3,442,808	3,579,450	3,703,536
	3,281,428	3,455,832	3,600,372	3,708,422

25 5) Öljyyn solubilisoivien monomeerien kuten dekyyli-metakrylaatin, vinyylidekyylieetterin ja suurimolekyylipainoisten olefiinien sekapolymeerit monomeerien kanssa, jotka sisältävät poolisia substituentteja, esim. aminoalkyyliakrylaattien tai akryyliamidien tai poly(oksyetyleni)-substituoitujen akrylaattien kanssa. Näitä voidaan karakterisoida "polymeeridispergointiaineina" ja esimerkkejä niistä on kuvattu seuraavissa US-patenttijulkaisuissa:

	3,329,658	3,666,730
	3,449,250	3,687,849
35	3,519,565	3,702,300

Yllä mainitut patenttijulkaisut esitetään tässä viitejulkaisuina niiden tuhkattomia dispergointiaineita sisältävien kuvausten vuoksi.

Lisäksi käytettävistä suurpainelisäaineista ja korroosio- ja hapetusinhibiittoreista, joita voidaan sisällyttää keksinnön mukaisiin voiteluaineisiin, ovat esimerkkejä klooratut alifaattiset hiilivedyt kuten kloorattu vaha; orgaaniset sulfidit ja polysulfidit kuten bentsyyli-disulfidi, bis(klooribentsyyli)disulfidi, dibutyylitetrasulfidi, öljyhapon sulfuroitu metyyliesteri, sulfuroitu alkyyli-fenoli, sulfuroitu dipenteeni ja sulfuroitu terpeeni. Ryhmän II metallien fosforiditioaatteja voidaan sisällyttää voiteluaineeseen pieninä määrinä edellyttäen, että voiteluaineen kokonaisfosforipitoisuus on alle 0,1 % ja edullisesti alle 0,08 %. Esimerkkejä käyttökelpoisista fosforiditioaateista ovat mm. sinkkidisykloheksyyli-fosforiditioaatti, sinkkidioktyyli-fosforiditioaatti, bariumdi-(heptyyli-fenyyli)fosforiditioaatti, kadmiumdinonyyli-fosforiditioaatti ja sinkin fosforiditiohapon suola, joka on valmistettu fosforipentasulfidin reaktiolla isopropyyli-alkoholin ja n-heksyylialkoholin ekvimolaarisen seoksen kanssa.

Monet edellä mainituista lisäksi käytettävistä suurpainelisäaineista ja korroosio-hapetusinhibiittoreista toimivat myös kulutusta estävinä aineina. Sinkkidialkyyli-fosforiditioaatit ovat hyvin tunnettuja esimerkkejä näistä.

Jähmepistettä alentavat aineet ovat erityisen hyödyllinen lisäaineryhmä; näitä sisällytetään usein tässä kuvattuihin voiteluöljyihin. Näiden jähmepistettä alentavien aineiden käyttö öljyperustaisissa koostumuksissa näiden koostumusten ominaisuuksien parantamiseksi alhaisissa lämpötiloissa on alalla hyvin tunnettua. Ks. esimerkiksi Smalheer, C.V. ja Smith, R.K., Lubricant additives, Lezius-Hiles Co. publishers, Cleveland, Ohio, 1967, s. 8.

Esimerkkejä käyttökelpoisista jähmepistettä alentavista aineista ovat polymetakrylaatit, polyakrylaatit, polyakryyliamidit, halogeeniparafiinivahojen ja aromaattisten yhdisteiden kondensaatiotuotteet, vinyylkarboksylaattipolymeerit ja dialkyyllifumaraattien, rasvahappojen vinyyl-
 5 liesterien ja alkyylivinyylieetterien terpolymeerit. Tämän keksinnön tarkoituksiin sopivia jähmepistettä alentavia aineita, niiden valmistusmenetelmiä ja niiden käyttöä on kuvattu US-patenttijulkaisuissa 2 387 501, 2 015 748, 2 655 479, 1 815 022, 2 191 498, 2 666 746, 2 721 877,
 10 2 721 878 ja 3 250 715, jotka esitetään tässä viitejulkaisuina niiden asiaan liittyvien kuvausten osalta.

Vaahdonestoaineita käytetään stabiilin vaahdon muodostumisen vähentämiseksi tai estämiseksi. Tyypillisiä vaahdonestoaineita ovat mm. silikonit tai orgaaniset polymeerit. Muita vaahdonestoaineita on kuvattu julkaisussa
 15 Kerner, H. T., Foam control agents, Noyes Data Corporation, 1976, s. 125 - 162.

Tämän keksinnön mukaisia sulfuroituja koostumuksia voidaan lisätä suoraan voiteluaineeseen. Edullisesti ne
 20 kuitenkin laimennetaan oleellisesti inertillä, normaalisti nestemäisellä orgaanisella laimentimella kuten mineraaliöljyllä, naftalla, bentseenillä, tolueenilla tai ksyleenillä lisäainekonsentraatin muodostamiseksi. Nämä konsentraatit sisältävät tavallisesti noin 20 - noin 90 paino-% tämän
 25 keksinnön mukaisia sulfuroituja koostumuksia ja ne voivat sisältää lisäksi yhtä tai useampaa muuta alalla tunnettua tai edellä kuvattua lisäainetta. Konsentraatin loppuosa on oleellisesti inerttiä, normaalisti nestemäistä orgaanista laimenninta.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksinnön mukaisia voiteluainekoostumuksia, (jotka sisältävät lisäainekonsentraatteja): Kaikki prosentuaaliset osuudet on annettu laskettuina koko koostumuksen painosta.

Seuraavat ovat havainnollistavia esimerkkejä tämän
 35 keksinnön mukaisista voiteluainekoostumuksista. Kaikki osat ja prosentuaaliset osuudet on annettu laskettuina koko koostumuksen painosta, ellei toisin ole ilmoitettu.

Esimerkki 1

SAE 10W-30 -mineraalivoiteluöljy, joka sisältää
1 % esimerkin III tuotetta.

Esimerkki 2

5 SAE 10W-30 -mineraalivoiteluöljy, joka sisältää
3 % esimerkin V tuotetta.

Esimerkki 3

10 SAE 10W-30 -mineraalivoiteluöljy, joka sisältää 5 %
esimerkin IV tuotetta, 0,05 % fosforia sinkkidi-n-oktyyli-
fosforiditioaattina, 10 % kloorattua parafiinivahaa, jonka
klooripitoisuus on 40 %, 0,003 % poly(alkyyli-siloksaania)
vaahdonestoaineena, 0,02 % valumispistettä alentavaa ainetta
ja 3 % viskositeetti-indeksiä parantavaa ainetta.

15 Tämän keksinnön mukaisten voiteluainekoostumusten
korroosionesto-ominaisuuksia on havainnollistettu näiden
voiteluaineiden moottoritestillä. CRC L-38 - testi on
vakiokoe teollisuudessa; tässä kokeessa tutkittava voitelu-
aine pannaan moottoriin, joka on varustettu erityisillä
kupari-lyijylaakereilla, ja moottoria käytetään 40 tuntia.
20 40 tunnin jakson päätyttyä laakerit punnitaan koneen käyn-
nin aikana tapahtuneiden metallihäviöiden määrittämiseksi
ja voiteluainekoostumuksen katsotaan omaavan tehokkaat
korroosiohapetusinhibiittoriominaisuudet tässä kokeessa,
jos painohäviö on 40 milligrammaa tai sitä vähemmän.

25 Kun CRC L-38 -testissä käytetään tämän keksinnön
mukaisia voiteluöljykoostumuksia, jotka sisältävät alle
0,1 % fosforia ja joissa rikkipitoinen aine käsittää rikin
ja Diels-Alder-adduktin 1,7:1 -moolisuhteisen reaktio-
tuotteen, tällaiset voiteluaineet läpäisevät kokeen.

30 On myös havaittu, että hyvä yhteensopivuus nitriili-
tiivisteiden kanssa aikaansaadaan, kun tämän keksinnön
mukaiset voiteluöljykoostumukset sisältävät sulfuroitua
Diels-Alder -adduktia, jossa rikin moolisuhde adduktiin
on alle 1:1 (ja erityisesti 0,93:1).

Patenttivaatimukset

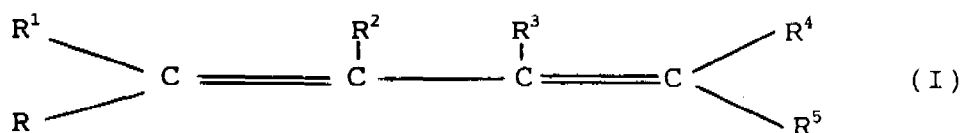
1. Voiteluöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vähemmän kuin noin 0,1 paino-% fosforia ja käsittää pääaineosanaan öljyä, jolla on voitelutarkoituksiin sopiva viskositeetti, sekä pienen määrän ainakin yhtä öljyliukoista rikkipitoista ainetta, joka käsittää rikin ja Diels-Alder-adduktin moolisuhteessa alle 1,7:1 muodostaman reaktiotuotteen, jolloin addukti on ainakin yhden dienofiilin ja ainakin yhden alifaattisen konjugoidun dieenin muodostama addukti.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen voiteluöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vähemmän kuin noin 0,1 paino-% fosforia fosforiditioaattina.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen voiteluöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vähemmän kuin noin 0,08 paino-% fosforia.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen voiteluöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että dienofiili on α,β -etyleenisesti tyydyttymätön alifaattinen karboksyylihap-poesteri, α,β -etyleenisesti tyydyttymätön alifaattinen karboksyylihapoamidi, α,β -etyleenisesti tyydyttymätön alifaattinen halogenidi tai niiden seos.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen voiteluöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että alifaattisen konjugoidun dieenin kaava on



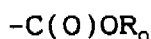
jossa R - R⁵ tarkoittavat toisistaan riippumatta vetyä, alkyyliä, halogeenia, alkoksia, alkenyyliä, alkenyylilioksia, karboksia, syanoa, amina, alkyyliaminoa, dialkyylia-

noa, fenyyliä tai fenyyliiryhmää, joka on substituoitu 1 -
3 substituentilla, jotka vastaavat ryhmiä R - R⁵.

5 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen voiteluöljykoos-
tumus, t u n n e t t u siitä, että rikin moolisuhde
Diels-Alder-adduktiin on pienempi kuin 1:1.

7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen voiteluöljykoos-
tumus, t u n n e t t u siitä, että R² ja R³ tarkoittavat
vetyä ja R, R¹, R⁴ ja R⁵ tarkoittavat toisistaan riip-
pumatta vetyä, klooria tai alempaa alkyyliä.

10 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen voiteluöljykoos-
tumus, t u n n e t t u siitä, että dienofiili sisältää
vähintään yhden mutta enintään kaksi ryhmää



15

jossa R₀ on tyydyttyneen alifaattisen enintään 40 hiili-
atomia sisältävän alkoholin tähde.

20 9. Patenttivaatimuksen 5 mukainen voiteluöljykoos-
tumus, t u n n e t t u siitä, että dieeni on piperylee-
ni, isopreeni, metyyli-isopreeni, kloropreeni, 1,3-buta-
dieeni tai niiden seoksia.

10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen voiteluöljy-
koostumus, t u n n e t t u siitä, että sanottu dienofii-
li on akryylihapon tai metakryylihapon esteri.

25 11. Patenttivaatimuksen 9 mukainen voiteluöljy-
koostumus, t u n n e t t u siitä, että dieeni on 1,3-bu-
tadieeni.

30 12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen voiteluöljyk-
oostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää öljy-
liukoista rikkiptoista koostumusta määrän, joka riittää
antamaan voiteluöljykoostumukselle hapetuskorroosiota in-
hiboivat, kulumista estävät ominaisuudet ja/tai erityisen
suurien paineiden kestävyys.

Patentkrav

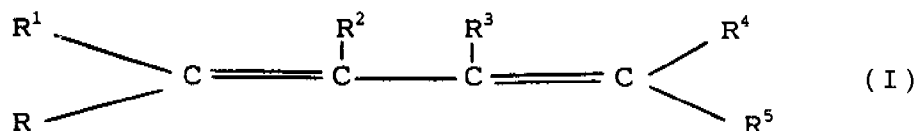
1. Smörjoljekomposition, k ä n n e t e c k n a d
 därav, att den innehåller mindre än cirka 0,1 vikt-% fos-
 5 for och omfattar såsom huvudbeståndsdel en olja med en
 försmörjningsändamål lämplig viskositet samt en mindre
 mängd av åtminstone ett oljelösligt, svavelhaltigt mate-
 rial omfattande en reaktionsprodukt mellan svavel och en
 10 Diels-Alder-addukt i ett molförhållande under 1,7:1, var-
 vid addukten utgörs av en addukt av åtminstone en dieno-
 fil och åtminstone ett alifatiskt, konjugerat dien.

2. Smörjoljekomposition enligt patentkravet 1,
 k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller mindre
 än cirka 0,1 vikt-% fosfor i form av ett fosforditioat.

3. Smörjoljekomposition enligt patentkravet 1,
 k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller mindre
 än cirka 0,08 vikt-% fosfor.

4. Smörjoljekomposition enligt patentkravet 1,
 k ä n n e t e c k n a d därav, att dienofilen utgörs av
 20 en α,β -etyleniskt omättad, alifatisk karboxylsyraamid, en
 α,β -etyleniskt omättad, alifatisk halogenid eller en
 blandning av dessa.

5. Smörjoljekomposition enligt patentkravet 1,
 k ä n n e t e c k n a d därav, att det alifatiska, kon-
 25 jugerade dietet har formeln

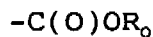


30
 35
 vari R - R⁵ oberoende av varandra betecknar väte, alkyl,
 halogen, alkoxi, alkenyl, alkenyloxi, karboxi, cyano,
 amino, alkylamino, dialkylamino, fenyl eller en fenyl-
 grupp substituerad med 1-3 substituenten, vilka motsvarar
 grupperna R - R⁵.

6. Smörjoljekomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att molförhållandet av svavel till Diels-Alder-addukt understiger 1:1.

5 7. Smörjoljekompositon enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att R^2 och R^3 betecknar väte och R, R^1 , R^4 och R^5 oberoende av varandra betecknar väte, klor eller lägre alkyl.

10 8. Smörjoljekomposition enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a d därav, att dienofilen innehåller minst en men högst två grupper



15 vari R_0 är resten av en mättad alifatisk alkohol innehållande högst 40 kolatomer.

9. Smörjoljekomposition enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att dietet utgörs av piperlylen, isopren, metylisopren, kloropren, 1,3-butadien eller en blandning av dessa.

20 10. Smörjoljekomposition enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a d därav, att dienofilen utgörs av en ester av akrylsyra eller metakrylsyra.

25 11. Smörjoljekomposition enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a d därav, att dietet utgörs av 1,3-butadien.

30 12. Smörjoljekomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller den oljelösliga, svavelhaltiga kompositionen i en mängd tillräcklig att förläna åt smörjoljekompositionen oxidationskorrisonhämmande, slitning förhindrande egenskaper och/eller beständighet mot extremt höga tryck.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökninga:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US P 3 632 566 (07g 17/00)

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Allekirjoitus