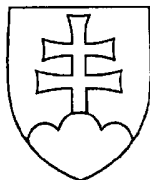


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

- (21) Číslo prihlášky: **949-97**
(22) Dátum podania prihlášky: **11. 7. 1997**
(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **4. 3. 2003**
Vestník ÚPV SR č.: **3/2003**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **1769/96**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **15. 7. 1996**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **CH**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **4. 2. 1998**
Vestník ÚPV SR č.: **02/1998**
(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **10. 1. 2003**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT:
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT:

(11) Číslo dokumentu:

283 148

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

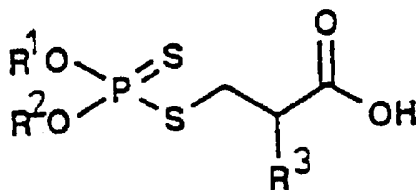
C10M 137/10
C10L 1/26
//C10N 30:06
C10N 40:04
C10N 40:08
C10N 40:25
C10N 40:20

- (73) Majiteľ: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH;**
(72) Pôvodca: **Camenzind Hugo, Dr., Bern, CH;**
Ribeaud Marc, Dr., Delémont, CH;
Fletschinger Michael, Dr., Bad Krozingen-Biengen, DE;
Rohrbach Peter, Dr., Liestal, CH;
(74) Zástupca: **Čechvalová Dagmar, Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Zmes obsahujúca β-ditiofosforylované propiónové kyseliny a spôsob zlepšenia odolnosti mazív, hydraulických kvapalín alebo kvapalín na obrábanie kovov**

(57) Anotácia:

Zmes obsahujúca mazivo, kvapalinu na obrábanie kovov alebo hydraulickú kvapalinu, 0,005 až 1,0 % hmot. zlúčeniny všeobecného vzorca (I), v ktorom R¹ a R² znamenajú nezávisle od seba C₃-C₁₈-alkyl, C₅-C₁₂-cykloalkyl, ku C₅-C₆-cykloalkylmetyl, C₉-C₁₀-bicykloalkylmetyl, C₉-C₁₀-tricykloalkylmetyl, fenyl, C₇-C₂₄-alkylfenyl alebo spolu (CH₃)₂C(CH₂)₂ a R₃ je atóm vodíka alebo metylová skupina a prípadne ďalšie obvyklé aditíva do olejov zo skupiny antioxidantov, deaktivátorov kovov, inhibítorov hrdzavenia, dispergátorov, detergentov, prostriedkov zlepšujúcich index viskozity, prostriedkov znižujúcich teplotu tuhnutia a ďalších aditív na ochranu proti opotrebovaniu.



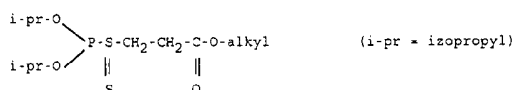
(I)

Oblasť techniky

Vynález sa týka zmesí, ktoré obsahujú mazivo, výhodne priemyselný olej alebo tuk, kvapalinu na obrábanie kovov alebo hydraulickú kvapalinu a najmenej jednu β -ditiofosforylovanú propiónovú kyselinu ďalej uvedeného všeobecného vzorca (I).

Doterajší stav techniky

K moderným mazivám sa pridávajú aditíva, ktoré spĺňajú požiadavky na ochranu proti vysokému tlaku, ochranu proti opotrebovaniu, ochranu proti korózii a na antioxidačný účinok (W.J.Bartz (Editor) a spol., „Additive für Schmierstoffe“ (expert-Verlag 1994)). Zvláštny význam je pritom prisudzovaný dialkylditiofosforečnanom zinočnatým, pri ktorých je zlúčený antioxidačný účinok s ochranným pôsobením proti vysokému tlaku a proti opotrebovaniu. V poslednom čase sa vyvíja snaha nahradiť tieto prísady obsahujúce ťažké kovy zlúčeninami bez kovov, pretože je to z ekologického hľadiska želané a pretože to pozitívne pôsobí na životnosť katalyzátorov výfukových plynov spaľovacích motorov. V priemysle je v súčasnosti cítiť potrebu aditív bez obsahu kovov a bez popola. Estery typu:



je možné získať pod obchodným názvom IrgalubeTM 63. Ďalej sú v US 4,333,841 patente opísané ditiofosforylované merkaptocetové kyseliny a ich soli ako prísady do mazív.

V GB-A 2'267'493 sú opísané deriváty kyseliny bis-ditiofosforečnej ako aditíva do mazív. Na rovnaké použitie sú navrhnuté v EP-A 98,809 (CA-101:55323 s) soli všeobecného vzorca $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{OM}$, kde M znamená Li, K, Na, HNR. US-A 5,362,419 opisuje kyseliny všeobecného vzorca $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ako medziprodukty na výrobu glykolesterov, vhodných ako prísad do mazív, ako napríklad $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{-(CHOH)CH}_2\text{OH}$ (pozri tiež H.Zinke, R.Schumacher, Wear 179 (1-2) (1994) 45-8 (CA 122: 85158 t)).

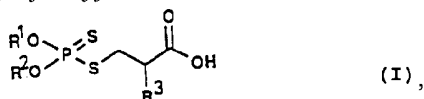
Podstata vynálezu

Zistilo sa, že β -ditiofosforylované kyseliny propiónové, ktoré sú medziproduktami pre uvedené estery propiónovej kyseliny, sú už samé vo veľmi malých koncentráciách vyvíjajúce ochranné prostriedky proti vysokému tlaku a opotrebovaniu.

Predmetom vynálezu sú teda zmesi, výhodne bez zinku a popola, obsahujúce:

A) mazivo alebo pohonnú látku, kvapalinu na obrábanie kovov alebo hydraulickú kvapalinu, hlavne priemyselný olej alebo tuk, hlavne základný olej zo skupiny minerálnych, rastlinných alebo syntetických olejov (ako napríklad poly- α -olefinových alebo esterových olejov),

B) najmenej jednu zlúčeninu všeobecného vzorca (I)



v ktorom

R^1 a R^2 znamenajú nezávisle od seba alkylovú skupinu obsahujúcu 3 až 18 atómov uhlíka, cykloalkylovú skupinu obsahujúcu 5 až 12 atómov uhlíka, cykloalkylmetylovú skupinu obsahujúcu 5 až 6 atómov uhlíka, bicykloalkylmetylovú skupinu obsahujúcu 9 až 10 atómov uhlíka, tricykloalkylmetylovú skupinu obsahujúcu 9 až 10 atómov uhlíka, fenylovú skupinu, alkylfenylovú skupinu obsahujúcu 7 až 24 atómov uhlíka alebo spolu $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2)_2$ a

R^3 je atóm vodíka alebo metylová skupina, a prípadne

C) ďalšie obvyklé aditíva do olejov, napríklad zo skupiny antioxidantov, deaktivátorov kovov, inhibítorov hrdzavenia, dispergátorov, detergentov, prostriedkov zlepšujúcich index viskozity, prostriedkov znižujúcich bod tuhnutia a ďalších aditív na ochranu proti opotrebovaniu.

Pri komponente B) je výhodné, keď R^1 a R^2 znamenajú nezávisle od seba alkylovú skupinu obsahujúcu 3 až 18 atómov uhlíka, cykloalkylovú skupinu obsahujúcu 5 až 6 atómov uhlíka alebo alkylfenylovú skupinu obsahujúcu 7 až 18 atómov uhlíka.

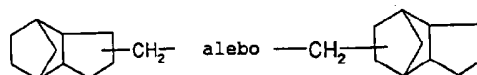
Pri komponente B) je zvlášť výhodné, keď R^1 a R^2 znamenajú izopropyllovú skupinu, izobutyllovú skupinu alebo 2-etylhexylovú skupinu a R^3 je atóm vodíka.

Pokiaľ v uvedenom všeobecnom vzorci (I) R^1 a R^2 predstavujú alkylovú skupinu obsahujúcu 3 až 18 atómov uhlíka, ide pritom o rozvetvené alebo nerozvetvené zvyšky. Ako príklady je možné uviesť propyllovú skupinu, izopropyllovú skupinu, n-butyllovú skupinu, izobutyllovú skupinu, terc.butyllovú skupinu, pentyllovú skupinu, izopentyllovú skupinu, hexyllovú skupinu, heptylovú skupinu, 3-heptylovú skupinu, oktylovú skupinu, 2-etylhexylovú skupinu, nonyllovú skupinu, decyllovú skupinu, undecyllovú skupinu, dodecyllovú skupinu, tridecyllovú skupinu, tetradecyllovú skupinu, pentadecyllovú skupinu, hexadecyllovú skupinu, heptadecyllovú skupinu, oktadecyllovú skupinu, 2-etylbutyllovú skupinu, 1-metylpenyllovú skupinu, 1,3-dimetylbutyllovú skupinu, 1,1,3,3-tetrametylbutyllovú skupinu, 1-metylhexyllovú skupinu, izoheptylovú skupinu, 1-metylheptylovú skupinu, 1,1,3-trimetylhexyllovú skupinu alebo 1-metylundecyllovú skupinu.

R^1 a R^2 môžu vo význame cykloalkylová skupina obsahujúca 5 až 12 atómov uhlíka byť napríklad cyklopentyllová skupina, cyklohexyllová skupina, cykloheptylová skupina, cyklooktylová skupina alebo cyklododecyllová skupina. Výhodná je cyklopentyllová skupina a cyklohexyllová skupina, hlavne cyklohexyllová skupina.

Pokiaľ R^1 a R^2 znamenajú cykloalkylmetylovú skupinu obsahujúcu 5 až 6 atómov uhlíka, je potrebné pod týmto výrazom rozumieť cyklopentylmetylovú skupinu a predovšetkým cyklohexylmetylovú skupinu.

Vo význame bicykloalkylmetylová skupina obsahujúca 9 až 10 atómov uhlíka znamenajú R^1 a R^2 napríklad dekalylmetylovú skupinu. Ako tricykloalkylmetylová skupina obsahujúca 9 až 10 atómov uhlíka znamenajú R^1 a R^2 výhodne skupinu vzorca



Ako príklady pre alkylfenylovú skupinu je možné uviesť metylfenylovú skupinu, dimetylfenylovú skupinu, trimetylfenylovú skupinu, etylfenylovú skupinu, izopropylfenylovú skupinu, terc.butylfenylovú skupinu, di-terc.butylfenylovú skupinu alebo 2,6-di-terc.butyl-4-metylfenylovú skupinu.

Predmetom vynálezu je tiež použitie komponentu B) ako aditíva do mazív (do priemyselných olejov alebo tukov), do hydraulických kvapalín alebo kvapalín na obrábanie kovov, výhodne do hydraulických olejov a prevodových olejov. Použitie podľa vynálezu zahŕňa ochranu kovových dielov, ktoré majú byť mazané, pred mechanickým opotrebovaním (ochrana proti vysokému tlaku a proti oteru), ako aj ochranné pôsobenie proti korózii. Predmetom vynálezu je teda tiež spôsob zlepšenia odolnosti mazív, kvapalín na obrábanie kovov a hydraulických kvapalín pri upotrebovaní, spočívajúce v tom, že sa im pridávajú zlúčeniny všeobecného vzorca (I).

Uvedené mazivá alebo pohonné látky, ako napríklad priemyselné oleje a tuky, kvapaliny na obrábanie kovov a hydraulické kvapaliny komponentu A) sú založené napríklad na minerálnych alebo syntetických olejoch alebo ich zmesiach. Mazivá sú pre odborníka bežne známe a v príslušnej literatúre, ako napríklad v Dieter Klamann, „Schmierstoffe und verwandte Produkte“ (Verlag Chemie, Weinheim, 1982), v Schewe-Kobek, „Das schmiermittel-taschenbuch“ (Dr. Alfred Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1974) a v „Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie“ zväzok 13, strany 85 až 94 (Verlag Chemie, Weinheim, 1977) opísané.

Mazivá sú hlavne oleje a tuky, napríklad na báze minerálneho oleja. Prednosť sa dáva olejom.

Ďalšia skupina mazív, ktoré sa môžu použiť, sú rastlinné alebo zvieracie oleje, tuky, loje a vosky alebo ich vzájomné zmesi alebo zmesi s uvedenými minerálnymi alebo syntetickými olejmi. Rastlinné a zvieracie oleje, tuky, loje a vosky sú napríklad olivový olej a jeho zmesi, rybacie oleje, loje jatočných zvierat ako hovädzí loj, paznechtový tuk a kostný olej, ako aj ich modifikované, epoxidované a sulfoxidované formy, napríklad epoxidovaný sójový olej. Minerálne oleje sú založené hlavne na uhľovodíkových zlúčeninách.

Príklady syntetických mazív zahŕňajú mazivá na báze alifatických alebo aromatických esterov karboxylových kyselín, polymérnych esterov, polyalkylénoxidov, esterov kyseliny fosforečnej, poly- α -olefinov alebo silikónov, diesterov dvojmočnej kyseliny s jednomocným alkoholom, ako napríklad dioktylsebacátu alebo dinonyladipátu, triesteru trimetylolpropánu s jednomocnou kyselinou alebo zo zmesou týchto kyselín, ako napríklad trimetylolpropántripelargonátu, trimetylolpropántrikaprylátu alebo ich zmesi, tetraesteru pentaerytritolu a jednomocnou kyselinou alebo zo zmesi týchto kyselín, ako napríklad pentaerytritolotetrakaprylátu, alebo komplexného esteru jednomocných a dvojmočných kyselín s viacmocnými alkoholmi, napríklad komplexného esteru trimetylolpropánu s kaprylovou kyselinou a sebakovou kyselinou alebo s ich zmesou. Vhodné vedľa minerálnych olejov sú napríklad poly- α -olefiny, mazivá na báze esterov, fosfáty, glykoly, polyglykoly a polyalkylénglykoly, ako aj ich zmesi s vodou.

Priemyselné oleje, tuky, kvapaliny na obrábanie kovov a hydraulické kvapaliny sa môžu vyrobiť na báze rovnakých látok, ako bolo opísané pre mazivá. Často pritom ide tiež o emulzie týchto látok vo vode alebo v iných kvapalinách.

Zmesi mazív podľa vynálezu sa môžu použiť napríklad v spaľovacích motoroch v automobiloch vybavených napríklad benzínovým motorom, dieslovým motorom, dvojtaktným motorom, rotačným motorom typu Wankel alebo motorom orbitálneho typu.

Komponent B) sa hodí tiež ako aditívum do pohonných hmôt do automobilov, ktoré sú vybavené motormi uvedeného typu.

Zlúčeniny všeobecného vzorca (I) sú dobre rozpustné v mazivách, pohonných látkach, kvapalinách na obrábanie kovov a v hydraulických kvapalinách, a preto sa zvlášť dobre hodia ako prísady do mazív, kvapalín na obrábanie kovov a hydraulických kvapalín.

Zmesi obsahujú výhodne 0,005 až 1,0 % hmotnostného, výhodne 0,005 až 0,1 % hmotnostného, hlavne 0,005 až 0,05 % hmotnostného zlúčeniny všeobecného vzorca (I).

Zlúčeniny všeobecného vzorca (I) sa môžu primiešať k mazivám alebo k pohonným látkam osebe známym spôsobom. Tieto zlúčeniny sú dobre rozpustné napríklad v olejoch. Je možné pripraviť predzmes, ktorá sa môže zriediť podľa miery spotreby na príslušné koncentrácie zodpovedajúcim mazivom. V takýchto prípadoch sú možné aj koncentrácie nad 1 % hmotnostné.

Mazivá alebo pohonné látky, kvapaliny na obrábanie kovov a hydraulické kvapaliny, stabilizované podľa vynálezu, môžu obsahovať dodatočne iné aditíva, ktoré sa pridávajú, aby sa ich základné vlastnosti ešte ďalej zlepšili. K nim patria: antioxidanty, prostriedky na pasiváciu kovov, ďalšie inhibitory korózie, prostriedky zlepšujúce viskozny index, depresanty, tuhé mazivá, dispergátory, detergenty, odpeňovacie prostriedky, ďalšie prísady na vysoké tlaky, aditíva proti opotrebovaniu a prostriedky znižujúce koeficient trenia. Tieto aditíva sa pridávajú v príslušných množstvách v rozmedzí približne 0,01 až 10,0 % hmotnostných.

Fenolické antioxidanty:

1.1. Alkylované monofenoly, napríklad 2,6-diterc.butyl-4-metylphenol, 2-butyl-4,6-dimetylphenol, 2,6-diterc.butyl-4-etylphenol, 2,6-diterc.butyl-4-n-butylphenol, 2,6-diterc.butyl-4-izobutylphenol, 2,6-dicyklopentyl-4-metylphenol, 2-(α -metylcyklohexyl)-4,6-dimetylphenol, 2,6-dioktadecyl-4-metylphenol, 2,4,6-tricyklohexylphenol, 2,6-diterc.butyl-4-metoxymetylphenol, nonylphenoly, ktoré sú v postranných reťazcoch lineárne alebo rozvetvené, napríklad 2,6-dinonyl-4-metylphenol, 2,4-dimetyl-6-(1'-metylundec-1'-yl)phenol, 2,4-dimetyl-6-(1'-metylheptadec-1'-yl)phenol, 2,4-dimetyl-6-(1'-metyltridec-1'-yl)phenol a ich zmesi.

1.2. Alkyltiometylphenoly, napríklad 2,4-dioktyltiometyl-6-terc.butylphenol, 2,4-dioktyltiometyl-6-metylphenol, 2,4-di-oktyltiometyl-6-metylphenol, 2,4-dioktyltiometyl-6-etylphenol, 2,6-didodecyltiometyl-4-nonylphenol.

1.3. Hydrochinóny a alkylované hydrochinóny, napríklad 2,6-diterc.butyl-4-metoxifenol, 2,5-diterc.butylhydrochinón, 2,5-diterc.amylhydrochinón, 2,6-difenyl-4-oktadecyloxyfenol, 2,6-diterc.butylhydrochinón, 2,5-diterc.butyl-4-hydroxyanizol, 3,5-diterc.butyl-4-hydroxyanizol, 3,5-diterc.butyl-4-hydroxy-fenyl-stearát, bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)-adipát.

1.4. Tokoferoly, napríklad α -tokoferol, B-tokoferol, gamatokoferol, δ -tokoferol a ich zmesi (vitamín E).

1.5. Hydroxylované tiodifenylétery, napríklad 2,2'-tiobis(6-terc.butyl-4-metylphenol), 2,2'-tiobis(4-oktylphenol), 4,4'-tiobis(6-terc.butyl-3-metylphenol), 4,4'-tiobis(6-terc.butyl-2-metylphenol), 4,4'-tiobis(3,6-disek.amylphenol), 4,4'-bis(2,6-dimetyl-4-hydroxyfenyl)disulfid.

1.6. Alkylidénbisfenoly, napríklad 2,2'-metylénbis(6-terc.butyl-4-metylphenol), 2,2'-metylénbis(6-terc.butyl-4-etylphenol), 2,2'-metylénbis[4-metyl-6-(α -metylcyklohexyl)fenol], 2,2'-metylénbis(4-metyl-6-cyklohexylphenol), 2,2'-metylénbis(6-nonyl-4-metylphenol), 2,2'-metylénbis(4,6-di-

-terc.butylfenol), 2,2'-etylidénbis(4,6-diterc.butylfenol), 2,2'-etylidénbis(6-terc.butyl-4-izobutylfenol), 2,2'-metylénbis-[6-(α -metylbenzyl)-4-nonylfenol], 2,2'-metylénbis[6-(α , α -dimetylbenzyl)-4-nonylfenol], 4,4'-metylénbis(2,6-diterc.butylfenol), 4,4'-metylénbis(6-terc.butyl-2-metylfenol), 1,1-bis(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-metylfenyl)bután, 2,6-bis(terc.butyl-5-metyl-2-hydroxybenzyl)-4-metylfenol, 1,1,3-tris(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-metylfenyl)bután, 1,1-bis-(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-metylfenyl)-3-n-dodecylmerkaptobután, etylénglykol-bis[3,3-bis(3'-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)butyrát], bis(3-terc.butyl-4-hydroxy-5-metylfenyl)dicyklopentadién, bis-(2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'-metylbenzyl)-6-terc.butyl-4-metylfenyl)tereftalát, 1,1-bis(3,5-dimetyl-2-hydroxyfenyl)bután, 2,2-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)-propán, 2,2-bis(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-metylfenyl)-4-n-dodecylmerkaptobután, 1,1,5,5-tetra-(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-metylfenyl)pentán.

1.7. O-, N- a S-benzylové zlúčeniny, napríklad 3,5,3'5'-tetraterc.butyl-4,4'-dihydroxydibenzyléter, okta-decyl-3,5-dimetylbenzylmerkaptacetát, tridecyl-4-hydroxy-3,5-diterc.butylbenzylmerkaptacetát, tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)amín, bis(4-terc.butyl-3-hydroxy-2,6-dimetylbenzyl)ditiotereftalát, bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid, izooktyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylmerkaptacetát.

1.8. Hydroxybenzylované malonáty, napríklad diokta-decyl-2,2-bis(3,5-diterc.butyl-2-hydroxybenzyl)malonát, diokta-decyl-2-(3-terc.butyl-4-hydroxy-5-metylbenzyl)malonát, didodecylmerkaptetyl-2,2-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonát, di-[4-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)fenyl]-2,2-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonát.

1.9. Hydroxybenzyl-aromáty, napríklad 1,3,5-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimetylbenzol, 1,4-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetrametylbenzol, 2,4,6-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)fenol.

1.10. Triazínové zlúčeniny, napríklad 2,4-bis(oktylmerkapt-6-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazín, 2-oktylmerkapt-4,6-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazín, 2-oktylmerkapt-4,6-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenoxi)-1,3,5-triazín, 2,4,6-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenoxi)-1,2,3-triazín, 1,3,5-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)izokyanurát, 1,3,5-tris(4-terc.butyl-3-hydroxy-2,6-dimetylbenzyl)izokyanurát, 2,4,6-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyletyl)-1,3,5-triazín, 1,3,5-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexahydro-1,3,5-triazín, 1,3,5-tris-(3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl)izokyanurát.

1.11. Benzylfosfonáty, napríklad dimetyl-2,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, dietyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, diokta-decyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, diokta-decyl-5-terc.butyl-4-hydroxy-3-metylbenzylfosfonát, vápenatá soľ monoylesteru 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzylfosfónovej kyseliny.

1.12. Acylaminofenoly, napríklad 4-hydroxylauranilid, 4-hydroxystearanilid, oktylester N-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)karbamovej kyseliny.

1.13. Estery β -(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propiónovej kyseliny, estery β -(5-terc.butyl-4-hydroxy-3-metylfenyl)propiónovej kyseliny, estery β -(3,5-dicyklohexyl-4-hydroxyfenyl)propiónovej kyseliny alebo estery β -(5-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)-3-tiamaslovej kyseliny s jed-

nomocnými alebo viacmocnými alkoholmi, napríklad s metanolom, etanolom, n-oktanolom, izooktanolom, okta-dekanolom, 1,6-hexándiolom, 1,9-nonándiolom, etylénglykolom, 1,2-propándiolom, neopentylglykolom, tiodietylénglykolom, dietylénglykolom, trietylénglykolom, pentaerytritolom, tris(hydroxyetyl)izokyanurátom, diamidom N,N'-bis-(hydroxyetyl)šřavelovej kyseliny, 3-tiaundekanolom, 3-tiapentadekanolom, trimetylhexándiolom, trimetylolpropánom, 4-hydroxymetyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo[2,2,2]oktánom, glycerolom a produkty reesterifikácie na báze prírodných triglyceridov napríklad z kokosového tuku, repkového oleja alebo slnečnicového oleja.

1.14. Amidy β -(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)propiónovej kyseliny, napríklad N,N'-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexametyléndiamín, N,N'-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)trimetyléndiamín, N,N'-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazín.

1.15. Kyselina askorbová (vitamín C).

1.16. Antioxidanty na báze aminorov, ako napríklad N,N'-diizopropyl-p-fenyléndiamín, N,N'-disek.butyl-p-fenyléndiamín, N,N'-bis(1,4-dimetylpenyl)-p-fenyléndiamín, N,N'-bis(1-etyl-3-metylpenyl)-p-fenyléndiamín, N,N'-bis(1-metylheptyl)-p-fenyléndiamín, N,N'-dicyklohexyl-p-fenyléndiamín, N,N'-difenyl-p-fenyléndiamín, N,N'-di(2-naftyl)-p-fenyléndiamín, N-izopropyl-N'-fenyl-p-fenyléndiamín, N-(1,3-dimetylbutyl)-N'-fenyl-p-fenyléndiamín, N-(1-metylheptyl)-N'-fenyl-p-fenyléndiamín, N-cyklohexyl-N'-fenyl-p-fenyléndiamín, 4-(p-toluénsulfamoyl)difenyldiamín, N,N'-dimetyl-N,N'-disek.butyl-p-fenyléndiamín, difenyldiamín, N-alyldifenyldiamín, 4-izopropoxydifenyldiamín, N-fenyl-1-naftylamin, N-(4-terc.oktylfenyl)-1-naftylamin, N-fenyl-2-naftylamin, oktylovaný difenyldiamín, napríklad p,p'-di-terc.oktyldifenyldiamín, 4-n-butylaminofenol, 4-butyrylamínofenol, 4-nonanoylamínofenol, 4-dodekanoylamínofenol, 4-oktadekanoylamínofenol, di(4-metoxifenyl)amín, 2,6-diterc.butyl-4-dimetylaminometylfenol, 2,4'-diaminodifenyldimetylmetán, 4,4'-diaminodifenyldimetylmetán, N,N,N',N'-tetrametyl-4,4'-diamino-difenyldimetylmetán, 1,2-di[(2-metylfenyl)amino]etán, 1,2-di(fenylamino)propán, (o-tolyl)biguanid, di[4-(3'-dimetylbutyl)fenyl]amín, terc.oktylovaný N-fenyl-1-naftylamin, zmes mono- a dialkylovaných terc.butyl/terc.oktyldifenyldiamínov, zmes mono- a dialkylovaných nonyldifenyldiamínov, zmes mono- a dialkylovaných dodecylidifenyldiamínov, zmes mono- a dialkylovaných izopropyl/izohexyldifenyldiamínov, zmes mono- a dialkylovaných terc.butylidifenyldiamínov, 2,3-dihydro-3,3-dimetyl-4H-1,4-benzotiazín, fenotiazín, zmes mono- a dialkylovaných terc.oktylfenotiazínov, zmes mono- a dialkylovaných terc.oktylfenotiazínov, N-alylfenotiazín, N,N,N',N'-tetrafenyl-1,4-diaminobut-2-én, N,N-bis(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)hexametyléndiamín, bis(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)sebakát, 2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-ón, 2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-ol.

Priklady ďalších antioxidantov:

Alifatické alebo aromatické fosfity, estery tiodipropiónovej kyseliny alebo tiodioctovej kyseliny alebo soli kyseliny ditiokarbamidovej alebo ditiiofosforečnej, 2,2,12,12-tetrametyl-5,9-dihydroxy-3,7,11-tritriatridekan a 2,2,15,15-tetrametyl-5,12-dihydroxy-3,7,10,14-tetratriaheksadekan.

Príklady deaktivátorov kovov, napríklad medi:

a) Benzotriazoly a ich deriváty, napríklad 4- alebo 5-alkylbenzotriazoly (napríklad tolutriazol) a ich deriváty, 4,5,6,7-tetrahydrobenzotriazol, 5,5'-metylénbisbenzotriazol, Manichove zásady benzotriazolu alebo tolutriazolu, ako 1-(di(2-etylhexyl)aminometyl)tolutriazol a 1-(di(2-etylhexyl)aminometyl)benzotriazol, alkoxyalkylbenzotriazoly, ako 1-(nonyloxyetyl)benzotriazol, 1-(1-butoxyetyl)benzotriazol a 1-(1-(1-cyklohexyloxybutyl)tolutriazol.

b) 1,2,4-Triazoly a ich deriváty, napríklad 3-alkyl (alebo aryl)-1,2,4-triazoly, Manichove zásady 1,2,4-triazolov, ako 1-(di(2-etylhexyl)aminometyl)-1,2,4-triazol, alkoxyalkyl-1,2,4-triazoly, ako 1-(1-butoxyetyl)-1,2,4-triazol, acylované 3-amino-1,2,4-triazoly.

c) Imidazolové deriváty, napríklad 4,4'-metylénbis(2-undecyl-5-metylimidazol), bis(N-metyl)imidazol-2-yl)karbinoloktyléter.

d) Heterocyklické zlúčeniny obsahujúce dusík, napríklad 2-merkaptobenzotriazol, 2,5-dimarkapto-1,3,4-tiazol, 2,5-dimarkaptobenzotriadiazol a ich deriváty, 3,5-bis(di(2-etylhexyl)aminometyl)-1,3,4-tiadiazolín-2-ón.

e) Aminozlúčeniny, napríklad salicylidénpropyléndiamín, salicylaminoguanidín a ich soli.

Príklady inhibítorov hrdzavenia:

a) Organické kyseliny, ich estery, soli kovov, soli amínov a anhydridy, napríklad alkyljantárové kyseliny a alkenyljantárové kyseliny a ich parciálne estery s alkoholmi, diolén alebo hydroxykarboxylové kyseliny, parciálne amidy alkyljantárových kyselín a alkylénjantárových kyselín, 4-nonylfenoxyoctová kyselina, alkoxykarboxylové kyseliny a alkoxyetoxykarboxylové kyseliny, ako dodecyloxyoctová kyselina, dodecyloxy(etoxy)octová kyselina a ich soli s amínmi, ďalej N-oleoysarkozín, sorbitanmonooleát, nafténat olovnatý, anhydridy jantárovej kyseliny, napríklad anhydrid kyseliny dodecenylylantárovej, 2-karboxyetyl-1-dodecyl-3-metylglycerol a jeho soli, hlavne sodná soľ a trietanolaminová soľ.

b) Zlúčeniny obsahujúce dusík, napríklad:

i. Primárne, sekundárne alebo terciárne alifatické alebo cykloalifatické amíny a soli amínov organických a anorganických kyselín, napríklad alkylamóniumkarboxyláty rozpustné v oleji, ďalej 1-(N,N-bis(2-hydroxyetyl)amino)-3-(4-nonylfenoxy)propán-2-ol.

ii. Heterocyklické zlúčeniny, napríklad substituované imidazoly a oxazolíny, 2-heptadecenyl-1-(2-hydroxyetyl)-imidazolín.

c) Zlúčeniny obsahujúce fosfor, napríklad:

Soli amínov parciálnych esterov kyseliny fosforečnej alebo parciálnych esterov kyseliny fosfónovej, dialkylditiofosfáty zinočnaté.

d) Zlúčeniny obsahujúce síru, napríklad:

Dinonylnaftalénsulfonáty barnaté, petroleum sulfonáty vápenaté, alkyltiosubstituované alifatické karboxylové kyseliny, estery alifatických 2-sulfokarboxylových kyselín a ich soli.

e) Deriváty glycerolu, napríklad:

Glycerolmonooleát, 1-(alkylfenoxy)-3-(2-hydroxyetyl)glycerol, 1-(alkylfenoxy)-3-(2,3-dihydroxypropyl)glycerol, 2-karboxyalkyl-1,3-dialkylglycerol.

Príklady prostriedkov zlepšujúcich viskózný index:

Polyakryláty, polymetakryláty, kopolyméry vinylpyrolidónu a metakrylátu, polyvinylpyrolidón, polybutén, kopolyméry olefinu, kopolyméry styrolu s akrylátom, polyétery.

Príklady prostriedkov znižujúcich bod tuhnutia:

Polymetakrylát, alkylované deriváty naftalénu.

Príklady dispergačných prostriedkov/tenzidov:

Amidy alebo imidy polybutenyljantárovej kyseliny, deriváty polybutenylfosfónovej kyseliny, zásadité sulfonáty a fenoláty horečnaté, vápenaté a barnaté.

Príklady odpeňovacích prostriedkov:

Silikónové oleje a polymetakrylén.

Príklady tuhých mazív:

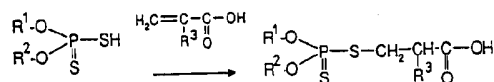
TeflónTM alebo sírnik molybdénu.

Príklady aditív chrániacich proti opotrebovaniu:

Zlúčeniny obsahujúce síru a/alebo fosfor a/alebo halogén, ako napríklad olefiny a rastlinné oleje s obsahom síry, dialkylfosfáty zinočnaté, tritolylfosfát, trikretylfosfát, chlôrované parafríny, alkyldisulfidy, arylidisulfidy, alkyltrisulfidy a aryltrisulfidy, soli amínov monoalkylfosfátov a dialkylfosfátov, soli amínov metylfosfónovej kyseliny, dieta- nolinometyltolyltriazol, di(2-etylhexyl)aminometyltolyl-triazol, deriváty 2,5-dimarkapto-1,3,4-tiadiazolu, etylester 3-((bisizopropoxyfosfinotioyl)tio)propiónovej kyseliny, trifenyliofosfát (trifenylylfosforotioát), tris(alkylfenyl)fosforotioát a ich zmesi, (napríklad tris(izononylfenyl)fosforotioát), difenylmonononylfenylfosforotioát, izobutylfenyldifenyl-fosforotioát, dodecylaminová soľ 3-hydroxy-1,3-tiafosfetan-3-oxidu, 5,5,5-tris(2-izooktylacetátu) tritiofosforečnej kyseliny, deriváty 2-merkaptobenzotriazolu, ako napríklad 1-(N,N-bis(2-etylhexyl)aminometyl)-2-merkaptio-1H-1,3-benzotriazol, etoxykarbonyl-5-oktylditiokarbamat.

Zlúčeniny všeobecného vzorca (I) a ich výroba sú známe. Slúžia v prvom rade ako medziprodukty na rôzne produkty a použitie, napríklad, ako je opísané vo V. V. Ovchinnikov a spol., Org. React (Tartu) 15(2) (1978), 194 až 203 (angl.) (CA 90: 120801s) ako aj v L. A. Belova a spol. Zh. Obshch. Khim 51 (9) (1981) 1982 až 88 (rus.) (CA 96: 103597 m).

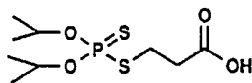
Výroba zlúčenín podľa vynálezu sa uskutočňuje napríklad podľa nasledujúcej schémy:



Táto syntéza β-ditiofosforylovanej kyseliny propiónovej adíciou ditiofosforečnej kyseliny na akrylovú kyselinu alebo metakrylovú kyselinu je známa a opísaná napríklad v US patente 5,362,419 (príklady 1 až 11). Nasledujúce príklady 1 až 3 dokumentujú syntézu niektorých, v zmesiach podľa vynálezu použitých β-ditiofosforylovaných propiónových kyselín. Údaje o dieloch a percentách sa vzťahujú, pokiaľ nie je uvedené inak, na hmotnosť.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1



[MG 286.34]

K 21,4 g (0,1 mol) O,O-diizopropylthiofosforečnej kyseliny v 50 ml toluénu sa počas 20 minút pri 80 °C pridá po kvapkách 7,2 g (0,1 mol) kyseliny akrylovej. Mieša sa ďalej 5 hodín pri 80 °C. Po odtiahnutí rozpúšťadla na rotačnej odparke sa zvyšok frakcionuje v chromatografickej kolóne na silikagéli. Získa sa 11,8 g žltého, kvapalného hlavného produktu (41 % teórie).

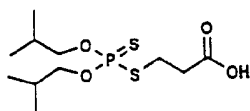
Analýza:

Vypočítané: 37,75 % C, 6,69 % H, 22,39 % S, 10,82 % P

Nájdene: 37,99 % C, 6,76 % H, 22,17 % S, 10,80 % P

³¹P-NMR (vzhľadom k H₃PO₄): 91,84 ppm

Príklad 2



[MG 314.4]

K 252,4 g (0,1 mol) O,O-diizobutylthiofosforečnej kyseliny sa pri 70 °C počas 1 hodiny pridá po kvapkách 81,4 g (1,1 mol) akrylovej kyseliny a mieša sa ďalej 4 hodiny pri 70 °C. Surový produkt sa rozpustí v 500 ml 2N hydroxidu sodného a premyje sa dvakrát 300 ml technického benzínu s teplotou varu 80 až 110 °C. Potom sa okyslí koncentrovanou kyselinou soľnou na pH 1 a extrahuje sa asi so 150 ml technického benzínu. Organická fáza sa premyje vodou a zahusť sa na rotačnej odparke. Získa sa 287,6 g číreho, stredne viskózneho, svetložltého oleja (91 % teórie).

Analýza:

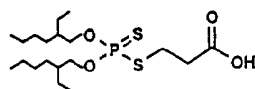
Vypočítané: 42,62 % C, 7,37 % H, 20,40 % S, 9,85 % P

Nájdene: 42,02 % C, 7,29 % H, 20,29 % S, 10,2 % P

n_D²⁰: 1,5006

¹H-NMR (v roztoku CDCl₃, vzhľadom k tetrametylsilanu): 1,02 ppm (d, 12H), 2,05 ppm (hept, 2H), 2,86 ppm (t, 2H), 3,17 ppm (d x t, 2H), 3,89 ppm (d x hept, 4H)

Príklad 3



[MG 426.6]

K 35,5 g (0,1 mol) O,O-di(2-ethylhexyl)thiofosforečnej kyseliny v 50 ml toluénu sa pri 75 °C počas 15 minút pridá po kvapkách 7,21 g (1,1 mol) kyseliny akrylovej. Mieša sa ďalej 5 hodín pri 75 °C. Konečné spracovanie sa uskutoční ako v príklade 1 a získa sa 21,8 g nažltlého oleja (51 % teórie).

Analýza:

Vypočítané: 53,62 % C, 9,0 % H, 15,07 % S, 7,26 % P

Nájdene: 53,86 % C, 9,23 % H, 15,77 % S, 7,3 % P

Výhody zmesi spočívajú v dobrej ochrane proti opotrebovaniu a hlavne vo veľmi dobrých vlastnostiach pri záťaži - špeciálne pre hydraulické a prevodové oleje, pričom postačí prekvapujúco relatívne malé množstvo β-ditiofosforylovaných propiónových kyselín. To umožňuje minimalizovať eventuálne negatívne sprievodné účinky ako korozivitu proti medi a neznášanlivosť prípadne prítomných zlúčenín vápnika (zrážacie reakcie). Ďalej je prítomný dodatočný ochranný potenciál proti korózii.

Pre hydraulické, ako aj prevodové oleje je požadovaná tak veľmi dobrá ochrana proti opotrebovaniu, ako aj veľmi dobrá odolnosť pri záťaži (extrémny tlak).

Vynikajúce hodnoty v teste FZG (stupeň zaťaženia chybami >12) sa len ťažko dosiahnu obvyklými aditívami na ochranu proti opotrebovaniu. Prekvapujúco sa však dosiahne s pomerne malými koncentraciami zlúčenín všeobecného vzorca (I) (už 0,005 až 0,05 %) veľmi dobrých až vynikajúcich hodnôt FZG (pozri tabuľka, ôsmy a desiaty stĺpec).

Príklad 4

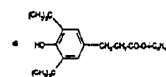
Uvedené zmesi boli testované v prevodovom teste FZG (opis je v DIN 51.354, A/8.3/90) (tabuľka 1). V tomto teste sa hodnotí odolnosť mazív v záťaži na použitie ako prevodových olejov. Pri spôsobe mazania brodením bežia definované ozubené kolesá pri konštantnom počte otáčok a stanovenej počiatočnej teplote oleja v mazacom oleji, ktorý má byť testovaný. Zaťaženie ozubených kolies sa postupne zvyšuje. Počínajúc stupňom sily 4 sa po každom stupni sily zachytí zmena bokov zubov opisom a prípadne fotografiou meraním drsnosti alebo odtlačkom kontrastu. Hraničný stupeň zaťaženia leží jeden stupeň pod tzv. stupňom chybného zaťaženia, pri ktorom boky najmenej dvoch ozubených kolies majú jednoznačné poškodenie (trhliny alebo podobne).

	Ozubené kolesá typu A, 8,3 m/ssek., 90 °C									
	Prísady (diely)									
Základný olej ¹	100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
Základná zmes		0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51
AW 1 ²			0,5							
AW 2 ³					0,5					
AW 3 ⁴							0,56	0,56		
AW 4 ⁵									0,4	0,4
Príklad 2				0,005	0,05			0,02		0,02
FZG-hraničný stupeň zaťaženia	7	7	8	10	12	11	8	>12	8	12

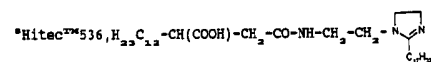
Základná zmes: Irganox™L135*:0,3%; Irganox™L57*:0,1%;

Hitec™536*:0,07%;

Irgamet™39*:0,04%.

¹Základný olej: ISO VG 46 ex Texaco²AW 1: Irgalube™TPPT (trifenylationofosfát)³AW 2: Irgalube™63 (etylester[3-(bisizopropoxyfosfinitioyl)tio]propionovej kyseliny)⁴AW 3: kvapalná zmes tri(alk)aryl)tionofosfátov, pozostávajúca v podstate z tri(nonylfenyl)tionofosfátu (ako je opísané v EP368803)⁵AW 4: bis(0,0-dialkylditiofosfát)

⁷Zmes difenylaminových zlúčenín, komerčne dostupných ako Irganox™L-57, viď US patent 5,073.278, stl.2, r.50

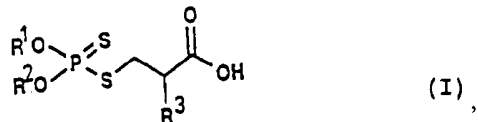
⁸1-[bis(2-ethylhexyl)aminometyl]-4-metylbenzotriazol

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Zmes, v y z n a č u j ú c a s a t ý m , že obsahuje

A) mazivo alebo pohonnú látku, kvapalinu na obrábanie kovov alebo hydraulickú kvapalinu, a

B) najmenej jednu zlúčeninu všeobecného vzorca (I)



v ktorom

R^1 a R^2 znamenajú nezávisle od seba alkylovú skupinu obsahujúcu 3 až 18 atómov uhlíka, cykloalkylovú skupinu obsahujúcu 5 až 12 atómov uhlíka, cykloalkylmetylovú skupinu obsahujúcu 5 až 6 atómov uhlíka, bicykloalkylmetylovú skupinu obsahujúcu 9 až 10 atómov uhlíka, tricykloalkylmetylovú skupinu obsahujúcu 9 až 10 atómov uhlíka, fenylovú skupinu, alkylfenylovú skupinu obsahujúcu 7 až 24 atómov uhlíka alebo spolu $(CH_3)_2C(CH_2)_2$ a R^3 je atóm vodíka alebo metylová skupina.

2. Zmes podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m , že ďalej obsahuje ako komponent C) ďalšie obvyklé aditíva do olejov.

3. Zmes podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m , že obsahuje 0,005 až 0,01 % hmotnostných zlúčeniny všeobecného vzorca (I).

4. Zmes podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m , že obsahuje 0,005 až 0,05 % hmotnostných zlúčeniny všeobecného vzorca (I).

5. Zmes podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m , že komponent A je priemyselný olej alebo tuk.

6. Zmes podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m , že komponent A je základný olej zo skupiny minerálnych, rastlinných alebo syntetických olejov.

7. Zmes podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m , že R^1 a R^2 znamenajú nezávisle od seba alkylovú skupinu obsahujúcu 3 až 18 atómov uhlíka, cykloalkylovú skupinu obsahujúcu 5 až 6 atómov uhlíka alebo alkylfenylovú skupinu obsahujúcu 7 až 18 atómov uhlíka.

8. Zmes podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m , že R^1 a R^2 znamenajú izopropylovú skupinu, izobutylovú skupinu alebo 2-etylhexylovú skupinu a R^3 znamená atóm vodíka.

9. Zmes podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c a s a t ý m , že dodatočný komponent C) sú ďalšie aditíva do olejov zo skupiny antioxidantov, deaktivátorov kovov, inhibítorov hrdzavenia, dispergátorov, detergentov, prostriedkov zlepšujúcich index viskozity, prostriedkov znižujúcich bod tuhnutia a ďalších aditív na ochranu proti opotrebovaniu.

10. Spôsob zlepšenia odolnosti mazív, hydraulických kvapalín alebo kvapalín na obrábanie kovov pri používaní, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa k nim pridá najmenej jedna zlúčenina všeobecného vzorca (I) podľa nároku 1.

11. Zmes podľa nároku 1 bez zinku.

12. Zmes podľa nároku 1 v podstate bez popola.

13. Použitie komponentu B), ktorým je zlúčenina všeobecného vzorca (I) opísaná v nároku 1 ako prísady pre mazivá, hydraulické kvapaliny alebo kvapaliny na obrábanie kovov.