(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 925976 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 925976

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C10M163/00
C10M141/10

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **07.04.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **31.12.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **31.12.1992**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **07.04.1992 PCT/US1992/002824**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

01.05.1991 US 694186

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Vinci, James N.,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Adams, Paul Ernest,** Willoughby, OH 44094, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Termisesti stabiileja koostumuksia sekä niitä sisältäviä voiteluaineit a ja toiminnallisia nesteitä

Termiskt stabila kompositioner och dessa innehållande smörjmedel och f unktionella vätskor

Termisesti stabiileja koostumuksia sekä niitä sisältäviä voiteluaineita ja toiminnallisia nesteitä

Keksinnön tekniikan ala

Keksintö koskee koostumuksia, jotka ovat käyttökelpoisia lisäaineina voiteluaineissa ja toiminnallisissa nesteissä. Nämä lisäaineet antavat voiteluaineille ja toiminnallisille nesteille termistä stabiilisuutta ja parantuneet kulumiskesto-, korkean paineen kestävyys-, kuormansieto- ja/tai korroosionesto-ominaisuudet.

Keksinnön esittely

Perinteisesti kulumista kestävät hydrauliset nesteet ovat sisältäneet sinkkiä sinkkiditiofosfaattien muodossa. Näillä hydraulisilla nesteillä on tyypillisesti erinomainen terminen stabiilisuus ja kulumisenesto-ominaisuudet. Viime vuosina on kuitenkin esiintynyt kasvavaa huolta raskasmetallien kuten sinkin kerääntymisestä työpaikoilla ja ympäristössä. Tästä huolesta on ollut seurauksena vaatimus löytää hydraulisia nesteitä, jotka sisältävät ainoastaan tuhkattomia kulumisenestoaineita. Tuhkattomia kulumisenestoaineita on saatavana, mutta usein näitä aineita sisältäviltä nesteiltä puuttuu terminen stabiilisuus. Eräs koe, jolla mitataan voiteluaineen termistä stabiilisuutta, on Cincinnati Milicron -testi.

Hydrokarbyylifosfaatit ovat sellaisia kulumisenestoaineita, jotka ovat käyttökelpoisia sinkkiditiofosfaattien tilalla hydraulisissa nesteissä. Korkean lämpötilan toimintaolosuhteissa fosfiitit kuitenkin muodostavat tuotteita, jotka syövyttävät keltametallikomponentteja hydraulisysteemeissä. Ilman stabilointia fosfiitit ovat tehottomia korvaamaan sinkkiditiofosfaatteja hydraulisissa nesteissä.

PCT-julkaisu WO 89/04 358 koskee koostumusta, joka käsittää (A) neutraalin tai emäksisen suolan tai booria sisältävän neutraalin tai emäksisen metallisuolan vähin-

tään yhdestä happamasta orgaanisesta yhdisteestä, (B) metallin deaktivointiaineen ja (C) rikki- ja/tai fosforipitoisen yhdisteen. Näitä koostumuksia käytetään voiteluaineissa ja toiminnallisissa nesteissä.

Yhteenveto keksinnöstä

Keksintö koskee koostumusta, joka käsittää

(A) vähintään yhden emäksisen alkali- tai maa-alkalimetallisuolan happamasta orgaanisesta yhdisteestä,

(B) vähintään yhden metallideaktivaattorin, joka on muu kuin dimerkaptotiadiatsoli tai sen johdannainen, ja

(C) vähintään yhden hydrokarbyylifosfiitin, jossa (A):n ekvivalenttien suhde kokonaisemäsluvusta laskettuna (C):n ekvivalentteihin nähden fosforiatomeista laskettuna on vähintään yksi,

edellyttäen, että koostumuksessa ei ole sinkkiditiofosfaattia ja

edellyttäen, että (A):n ollessa yliemäksinen magnesiumsalisylaatti koostumus sisältää (D) korkeintaan noin 0,40 paino-% rikki-, fosfori- tai rikki- ja fosforipitoista kulumisenestoainetta. Nämä koostumukset ovat käyttökelpoisia voiteluaineina ja toiminnallisina nesteinä, vaihdeöljyinä, rasvoina ja vastaavina. Tämän erityisen komponenttiyhdistelmän omaavilla voiteluaineilla ja nesteillä on parantunut terminen stabiilisuus eivätkä ne sisällä sinkkiditiofosftaattia. Nämä voiteluaineet ja nesteet eivät myöskään syövytä hydraulisen systeemin komponentteja.

Keksinnön kuvaus

Termi "hydrokarbyyli" sisältää hiilivety- samoin kuin oleelliset hiilivetyryhmät. Oleellinen hiilivety tarkoittaa ryhmiä, jotka eivät sisällä ei-hiilivetysubstituentteja ja jotka eivät muuta ryhmän vallitsevaa hiilivetyluonnetta.

Esimerkkejä hydrokarbyyliryhmistä ovat seuraavat:

(1) hiilivetysubstituentit, toisin sanoen alifaattiset (esim. alkyyli- tai alkenyyli-), alisykliset (esim.

sykloalkyyli-, sykloalkenyyli-) substituentit, aromaattis-, alifaattis- tai alisyklissubstituoidut aromaattiset substituentit ja vastaavat, samoin kuin sykliset substituentit, joissa rengas täyttyy molekyylin toisen osan välityksellä (toisin sanoen esimerkiksi mitkä tahansa kaksi mainittua substituenttia voivat yhdessä muodostaa alisyklisen radikaalin),

(2) substituoidut hiilivetysubstituentit, toisin sanoen substituentit, jotka sisältävät ei-hiilivetyryhmiä, jotka tämän keksinnön yhteydessä eivät muuta vallitsevaa hiilivetysubstituenttia; alan ammattilaiset ovat tietoisia näistä ryhmistä (esim. halo- (erityisesti kloori- ja fluori-), hydroksi-, alkoksi-, merkapto-, alkyylimerkapto-, nitro-, nitroso-, sulfoksiryhmät jne.),

(3) heterosubstituentit, toisin sanoen substituentit, joilla tämän keksinnön yhteydessä on vallitseva hiilivetyluonne, sisältävät muuta kuin hiiltä renkaassa tai ketjussa, joka muutoin koostuisi hiiliatomeista. Sopivat heteroatomit ovat alan ammatilaiselle ilmeisiä ja niitä ovat esimerkiksi rikki-, happi-, typpi- ja senkaltaiset substituentit, kuten esim. pyridyyli, furyyli, tienyyli, imidatsolyyli jne. Yleensä hydrokarbyyliryhmän kutakin kymmentä hiiliatomia kohti läsnä on korkeintaan noin 2, edullisesti korkeintaan noin yksi ei-hiilivetysubstituentti. Tyypillisesti tällaista ei-hiilivetysubstituenttia ei hydrokarbyyliryhmässä ole. Sen vuoksi hydrokarbyyliryhmä on puhtaasti hiilivety.

(A) Emäksiset metallisuolat

Keksinnön mukaiset voiteluainekoostumukset sisältävät (A) vähintään yhden emäksisen alkali- tai maa-alkalimetallisuolan happamasta orgaanisesta yhdisteestä. Näitä suoloja kutsutaan yleisesti yliemäksisiksi aineiksi. Yliemäksiset aineet ovat yksifaasisia, homogeenisia, Newtoniaanisia järjestelmiä, joille on ominaista metallisisällön ylimäärä siihen nähden, mitä olisi stoikiometrian

mukaan läsnä metallin ja tietyn, metallin kanssa reagoineen orgaanisen yhdisteen suolassa.

Ylimäärämetallin määrä esitetään tavallisesti metallisuhteena. "Metallisuhde" on metallin kokonaisekvivalenttien suhde happaman orgaanisen yhdisteen ekvivalentteihin. Neutraalimetallisuolan metallisuhde on 1. Suolassa, jossa metallia on 4,5 kertaisesti normaalisuolaan nähden, metalliylimäärä on 3,5 ekvivalenttia tai suhde on 4,5. Tässä keksinnössä suolojen metallisuhde on edullisesti noin 1,5, edullisemmin noin 3, vielä edullisemmin noin 7 ja korkeintaan noin 40, edullisesti noin 25, edullisemmin noin 20.

Keksinnön mukaisten aineiden emäksisyys esitetään yleensä kokonaisemäslukuna. Kokonaisemäsluku on se (perkloori- tai hypokloori-) hapon määrä, joka tarvitaan neutraloimaan yliemäksisen aineen koko emäksisyys. Hapon määrä esitetään kaliumhydroksidiekvivalentteina. Kokonaisemäsluku määritetään titraamalla yksi gramma yliemäksistä ainetta 0,1 normaalisella suolahappoliuoksella käyttäen indikaattorina bromifenolisinistä. Keksinnön mukaisten yliemäksisten aineiden kokonaisemäsluku on vähintään noin 20, edullisesti noin 100, edullisemmin noin 200. Yliemäksisen aineen kokonaisluku on korkeintaan noin 600, edullisesti noin 500, edullisemmin noin 400. Kokonaisemäsluku on keksinnössä oleellinen, koska keksijät ovat keksineet, että keksinnön mukaisten termisesti stabiilien voiteluainekoostumusten valmistamiseksi yliemäksisen aineen ekvivalenttien suhde kokonaisemäsluvusta laskettuna hydrokarbyylifosfiittiekvivalentteihin nähden fosforiatomeista laskettuna täytyy olla vähintään 1. Yliemäksisen aineen ekvivalentit määritetään seuraavasta yhtälöstä: ekvivalenttipaino = (56 100/kokonaisemäsluku). Esimerkiksi yliemäksisen aineen, jonka kokonaisemäsluku on 220, ekvivalenttipaino on 280,5 (ekvp = 56100/200). Fosfiittiekvivalentit määri-

tetään jakamalla fosfiitin molekyylipaino fosfiitissa olevien fosforiatomien lukumäärällä.

Yliemäksiset aineet (A) valmistetaan saattamalla hapan aine (tyypillisesti epäorgaaninen happo tai alempi karboksyylihappo, edullisesti hiilidioksidi) reagoimaan seoksen kanssa, joka käsittää happaman orgaanisen yhdisteen, reaktioväliaineen, joka sisältää vähintään yhtä mainitulle orgaaniselle aineelle inerttiä orgaanista liuotinta (mineraaliöljy, nafta, tolueeni, ksyleeni jne), stoikiometrisen ylimäärän metalliemästä ja promootteria.

Happamia orgaanisia yhdisteitä, jotka ovat käyttökelpoisia keksinnön mukaisten yliemäksisten koostumusten valmistuksessa, ovat karboksyylihapot, sulfonihapot, fosforipitoiset hapot, fenolit sekä seokset kahdesta tai useammasta näistä. Edullisesti happamat orgaaniset yhdisteet ovat karboksyylihappoja tai sulfonihappoja, sulfoni- ja salisyylihappojen ollessa edullisempia. Kaikkialla tässä hakemuksessa ja patenttivaatimuksissa viittaukset happoihin, kuten karboksyyli- tai sulfonihappoihin, sisältävät niiden happoja tuottavat johdannaiset kuten anhydridit, alemmat alkyyliesterit, asyylihalidit, laktonit ja niiden seokset ellei erityisesti toisin mainita.

Keksinnön mukaisten yliemäksisten suolojen (A) valmistuksessa käyttökelpoiset karboksyylihapot voivat olla alifaattisia tai aromaattisia, mono- tai polykarboksyylihappoja tai happoja tuottavia yhdisteitä. Näitä karboksyylihappoja ovat alhaisen molekyylipainon omaavat karboksyylihapot (esim. karboksyylihapot, joissa on korkeintaan noin 22 hiiliatomia, esimerkiksi hapot, joissa on noin 4 - 22 hiiliatomia, tai tetrapropenyylisubstituoitu meripihkaanhydridi) samoin kuin korkeamman molekyylipainon omaavat karboksyylihapot.

Keksinnössä käyttökelpoiset karboksyylihapot ovat edullisesti öljyliukoisia. Tavallisesti öljyliukoisuuden saamiseen halutuksi hiiliatomien lukumäärän karboksyyliha-

possa tulisi olla vähintään noin 8, edullisemmin vähintään noin 18, vielä edullisemmin vähintään noin 30, vieläkin edullisemmin vähintään noin 50. Yleensä nämä karboksyylihapot eivät sisällä enempää kuin noin 400 hiiliatomia molekyyliä kohti.

Alemman molekyylipainon omaavia monokarboksyylihappoja, jotka soveltuvat käytettäväksi keksinnössä, ovat tyydytetyt ja tyydyttymättömät hapot. Esimerkkejä tällaisista käyttökelpoisista hapoista ovat dodekaanihappo, dekaanihappo, öljyhappo, steariinihappo, linolihappo, mäntyöljyhappo jne. Seoksia kahdesta tai useammasta näistä aineesta voidaan myös käyttää. Laajempi esitys näistä hapoista on esitetty teoksessa Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", 3. painos, 1978, John Wiley & Sons, New York, ss. 814 - 871, jotka sivut esitetään viitteiksi.

Monokarboksyylihappoja ovat isoalifaattiset hapot. Näissä hapoissa on usein pääketju, jossa on noin 14 - 20 tyydytettyä, alifaattista hiiliatomia ja vähintään yksi, mutta tavallisesti korkeintaan noin 4 riippuvaa asyklistä alempaa alkyyliryhmää. Erityisesimerkkejä näistä isoalifaattisista hapoista ovat 10-metyylitetradekaanihappo, 3-etyyliheksadekaanihappo ja 8-metyylioktadekaanihappo. Isoalifaattisia happoja ovat seokset haaraketjuisista hapoista, jotka on valmistettu isomeroimalla kaupallisista rasvahapoista (öljy-, linoli- tai mäntyöljyhapot), joissa on esimerkiksi noin 16 - 20 hiiliatomia.

Myös korkean molekyylipainon omaavia karboksyylihappoja voidaan käyttää keksinnössä. Näissä hapoissa on polyalkeenista johdettu substituenttiryhmä. Polyalkeenille on tunnusomaista se, että se sisältää vähintään noin 30 hiiliatomia, edullisesti vähintään noin 35, edullisemmin vähintään noin 50, ja korkeintaan noin 300 hiiliatomia, edullisesti noin 200, edullisemmin noin 150. Eräässä toteutuksessa polyalkeenille on tunnusomaista Mn-arvo (lukukeskimääräinen molekyylipaino) vähintään noin 500, yleensä

noin 500 - 5 000, edullisesti noin 800 - 2 500. Eräässä toisessa toteutuksessa Mn on välillä 500 - 1 200 tai 1 300.

Polyalkeeneja ovat homopolymeerit ja kopolymeerit polymeroituvista 2 - noin 16-hiilisistä olefiinimonomeereista. Olefiinit voivat olla mono-olefiineja, kuten eteeni, propeeni, 1-buteeni, isobuteeni ja 1-okteeni, tai polyolefiinimonomeereja, edullisesti diolefiinisia monomeerja, kuten 1,3-butadieeni ja isopreeni. Edullisesti monomeerit sisältävät 2 - noin 6 hiiliatomia, edullisemmin 2 - noin 4, edullisemmin 4. Interpolymeereja ovat kopolymeerit, terpolymeerit, tetrapolymeerit ja vastaavat. Edullisesti interpolymeeri on homopolymeeri. Esimerkki edullisesta homopolymeeristä on polybuteeni, edullisesti polybuteeni, jossa noin 50 % polymeeristä on johdettu isobuteenista. Polyalkeenit valmistetaan perinteisillä menetelmillä.

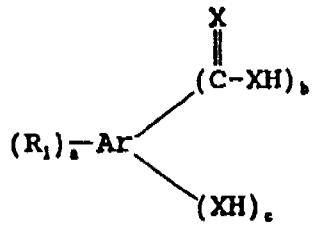
Korkeamman molekyylipainon omaavat mono- ja polykarboksyylihapot, jotka sopivat käytettäviksi yliemäksisten suolojen (A) valmistuksessa, tunnataan alalla hyvin ja niitä on esitetty yksityiskotaisemmin esimerkiksi seuraavissa US-, GB- ja CA-patenteissa: US-patentit 3 024 237, 3 172 892, 3 219 666, 3 245 910, 3 271 310, 3 272 746, 3 278 550, 3 306 907, 3 312 619, 3 341 542, 3 367 943, 3 374 174, 3 381 022, 3 454 607, 3 470 098, 3 630 902, 3 755 169, 3 912 764 ja 4 368 133, GB-patentit 944 136, 1 085 903, 1 162 436 ja 1 440 219 sekä CA-patentti 956 397. Nämä patentit esitetään viitteiksi korkeamman molekyylipainon omaavista mono- ja polykarboksyylihapoista sekä niiden valmistusmenetelmistä.

Kuvaavia karboksyylihappoja ovat palmitiinihappo, stearііnihappo, myristiinihappo, öljyhappo, linolihappo, beheenihappo, heksatriakontanihappo, tetrapropylenyylisubstituoitu glutaarihappo, polybutenyylisubstituoitu meripihkahappo, joka on johdettu polybuteenista (Mn = 200 -

1 500, edullisesto 300 - 1 000), propenyylisubstituoitu meripihkahappo, joka on johdettu polypropeenista (Mn = 200 - 1 000, edullisesti 300 - 900), oktadekyylisubstituoitu adipiinihappo, klooristeariinihappo, 9-metyylistearііinihappo, diklooristeariinihappo, stearyylibentsoehappo, eikosanyylisubstituoitu nafteenihappo, dilauryylidekahydronaftaleenikarboksyylihappo, minkä tahansa näiden happojen seokset, niiden alkali- ja maa-alkalimetallisuolat ja/tai niiden anhydridit. Edullinen alifaattisten karboksyylihappojen ryhmä sisältää tyydytetyt ja tyydyttymättömät rasvahapot, jotka sisältävät noin 12 - 30 hiiliatomia. Kuvaavia tällaisia happoja ovat lauriinihappo, palmitiinihapp, öljyhappo, linolihappo, linoleenihappo, oleostearііinihappo, stearііinihappo, myristiinihappo ja undekaliinihappo, alfa-klooristeariinihappo ja alfa-nitrolauriinihappo.

Eräässä toisessa toteutuksessa karboksyylihappo on alkyylialkyleeniglykolietikkahappo, edullisemmin alkyylipolyetyleeniglykolietikkahappo. Joitain erityisesimerkkejä näistä yhdisteitä ovat: isostearyylipentaetyleeniglykolietikkahappo, isostearyyli-O-$(CH_2CH_2O)_5CH_2CO_2Na$, lauryyli-O-$(CH_2CH_2O)_{2,5}CH_2CO_2H$, lauryyli-O-$(CH_2CH_2O)_{3,3}CH_2CO_2H$, oleyyli-O-$(CH_2CH_2O)_4CH_2CO_2H$, lauryyli-O-$(CH_2CH_2O)_{4,5}CH_2CO_2H$, lauryyli-O-$(CH_2CH_2O)_{10}CH_2CO_2H$, lauryyli-O-$CH_2CH_2O)_{16}CH_2CO_2H$, oktyylifenyyli-O-$(CH_2CH_2O)_8CH_2CO_2H$, oktyylifenyyli-O-$(CH_2CH_2O)_{19}CH_2CO_2H$, 2-oktyylidekanyyli-O-$(CH_2CH_2O)_6CH_2CO_2H$. Näitä happoja on kaupallisesti saatavana Sandoz Chemicalilta kauppanimellä Sandopan-hapot.

Eräässä edullisessa toteutuksessa karboksyylihapot ovat aromaattisia karboksyylihappoja. Eräs käyttökelpoinen ryhmä aromaattisia karboksyylihappoja on seuraavan kaavan mukainen



jossa R_1 on alifaattinen hydrokarbyyliryhmä, jossa edullisesti on noin 4 - 400 hiiliatomia, a on luku väliltä 0 - 4, tavallisesti 1 tai 2, Ar on aromaattinen ryhmä, kukin X on riippumattomasti rikki tai happi, edullisesti happi, b on luku väliltä 1 - noin 4, tavallisesti 1 tai 2, c on luku väliltä 0 - noin 4, tavallisesti 1 tai 2, sillä edellytyksellä, että a:n, b:n ja c:n summa ei ylitä Ar-ryhmän valenssien arvoa. Edullisesti R_1 ja a ovat sellaisia, että R_1-ryhmässä on keskimäärin vähintään noin 8 alifaattista hiiliatomia. Esimerkkejä aromaattisista karboksyylihapoista ovat substituoidut ja substituoimattomat bentsoe-, ftaali- ja salisyylihapot ja -anhydridit.

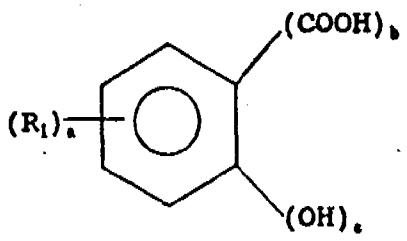
R_1-ryhmä on hydrokarbyyliryhmä, joka on suoraan sitoutunut aromaattiseen ryhmään Ar. R_1 sisältää edullisesti noin 6 - 80 hiiliatomia, edullisesti noin 6 - 30 hiiliatomia, edullisemmin noin 8 - 25 hiiliatomia ja suotavasti noin 8 - 15 hiiliatomia. R_1-ryhmä voi olla johdettu yhdestä tai useammasta edellä esitetystä polyalkeenista. Esimerkkejä R_1-ryhmistä ovat butyyli, isobutyyli, pentyyli, oktyyli, nonyyli, dodekyyli, 5-klooriheksyyli, 4-etoksipentyyli, 3-sykloheksyyliokstyyli, 2,3,5-trimetyyliheptyyli sekä substituentit, jotka on johdettu polymeroiduista olefiineista kuten polyeteeneistä, polypropeeneista, polyisobuteeneista, eteenipropeeni-kopolymeereistä, klooratuista olefiinipolymeereistä, hapetetuista eteeni-propeeni-kopolymeereistä, propeenitetrameeristä ja tri(isobuteenista).

Esimerkkejä R_1-ryhmistä ovat butyyli, isobutyyli, pentyyli, oktyyli, nonyyli, dodekyyli sekä substituentit, jotka on johdettu edellä esitetyistä polyalkeeneista, ku-

ten polyeteeneistä, polypropeeneista, polyisobuteeneista, eteenipropeenikopolymeereista, hapetetuista eteenipropeenikopolymeereista ja vastaavista.

Aromaattisella ryhmällä Ar voi olla sama rakenne kuin millä tahansa edellä esitetyllä aromaattisella ryhmällä Ar. Esimerkkejä keksinnössä käyttökelpoisista aromaattisista ryhmistä ovat polyvalenttiset aromaattiset ryhmät, jotka on johdettu bentseenistä, naftaleenista, antraseenista jne., edullisesti bentseenistä. Erityisesimerkkejä Ar-ryhmistä ovat fenyleenit ja naftyleeni, esim. metyylifenyleenit, etoksifenyleenit, isopropyylifenyleenit, hydroksifenyleenit, dipropoksinaftyleenit, jne.

Tähän aromaattisten happojen ryhmään kuuluvat seuraavan kaavan mukaiset karboksyylihapot



jossa R_1 on määritelty edellä, a on luku väliltä 0 - noin 4, edullisesti 1 - noin 2, b on luku väliltä 1 - noin 4, edullisesti 1 - noin 2, c on luku väliltä 0 - noin 4, edullisesti 1 - noin 2, ja edullisemmin 1, sillä edellytyksellä, että a:n, b:n ja c:n summa ei ole suurempi kuin 6. Edullisesti b ja c ovat kumpikin 1 ja karboksyylihappo on salisyylihappo. Edullisesti R_1 ja a ovat sellaisia, että happomolekyylit sisältävät keskimäärin vähintään noin 12 alifaattista hiiliatomia alifaattisessa hiilivetysubstituentissa yhdessä happomolekyylissä. Edullisesti b ja c ovat kumpikin 1 ja karboksyylihappo on salisyylihappo.

Salisyylihapot voivat olla alifaattisia hiilivetysubstituoituja salisyylihappoja, joissa kukin alifaattinen hiilivetysubstituentti sisältää keskimäärin vähintään noin

8 hiiliatomia molekyylissä. Erityisen käyttökelpoisia ovat yliemäksiset suolat, jotka on valmistettu salisyylihapoista, joissa alifaattiset hiilivetysubstituentit on johdettu edellä esitetyistä polyalkeeneista, erityisesti polymeroiduista alemmista 1-mono-olefiineista kuten polyeteenistä, polypropeenista, polyisobuteenista, eteeni/propeeni-kopolymeerista ja vastaavista ja joiden keskimääräinen hiilipitoisuus on noin 30 - 400 hiiliatomia.

Edelliset aromaattiset karboksyylihapot ovat hyvin tunnettuja ja ne voidaan valmistaa alalla tunnetuilla menetelmillä. Kaavoissa esitetyn tyyppiset karboksyylihapot ja menetelmät niiden neutraalien ja emäksisten metallisuolojen valmistamiseksi tunnetaan hyvin ja niitä on esitetty esimerkiksi US-patenteissa 2 197 832, 2 197 835, 2 252 662, 2 252 664, 2 714 092, 3 410 798 ja 3 595 791.

Keksinnön mukaisten yliemäksisten suolojen (A) valmistuksessa käyttökelpoisia sulfonihappoja ovat sulfoni- ja tiosulfonihapot. Yleensä ne ovat sulfonihapposuoloja. Sulfonihappoja ovat yksi- ja moniytimiset aromaattiset tai sykloalifaattiset yhdisteet. Öljyliukoiset sulfonaatit voidaan esittää enimmäkseen jollain seuraavista kaavoista: R_2-T-$(SO_3)_a$ ja R_3-$(SO_3)_b$, jossa T on syklinen ydin kuten esimerkiksi bentseeni, naftaleeni, antraseeni, difenyleenioksidi, difenyleenisulfidi, petrolinafteeni, jne.; R_2 on alifaattinen ryhmä kuten alkyyli, alkenyyli, alkoksi, alkoksialkyyli jne. (R_2)+T sisältävät yhteensä noin 15 hiiliatomia ja R_3 on alifaattinen hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää vähintään noin 15 hiiliatomia. Esimerkkejä R_3-ryhmistä ovat alkyyli, alkenyyli, alkoksialkyyli, karboalkoksialkyyli jne. Erityisesimerkkejä R_3-ryhmistä ovat ryhmät, jotka on johdettu petrolista, tyydytetystä tai tyydyttymättömästä paraffiinivahasta, sekä edellä esitetyt polyalkeenit. Ryhmät T, R_2 ja R_3 edellisissä kaavoissa voivat sisältää myös muita epäorgaanisia tai orgaanisia substituentteja edellä lueteltujen lisäksi, kuten esimerkiksi hydroksi-, merkap-

to-, halogeeni-, nitro-, amino-, nitroso-, sulfidi-, disulfidi- jne. ryhmiä. Edellisissä kaavoissa a ja b ovat vähintään 1. Eräässä toteutuksessa sulfonihapoissa on substituentti (R_2 tai R_3), joka on johdettu yhdestä edellä esitetystä polyalkeenista.

Kuvaavia esimerkkejä näistä sulfonihapoista ovat monoeikosanyylisubstituoidut naftaleenisulfonihapot, dodekyylibentseenisulfonihapot, didodekyylibentseenisulfonihapot, dinonyylibentseenisulfonihapot, setyylikloori-bentseenisulfonihapot, dilauryyli-beta-naftaleenisulfonihapot, sulfonihapot, jotka on johdettu käsittelemällä polybuteeni, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino (Mn) on alueella 500 - 5 000, edullisesti 800 - 2 000, edullisemmin noin 1 500, kloorisulfonihapolla, nitronaftaleenisulfonihapolla, paraffiinivahasulfonihapolla, setyylisyklopentaanilla, sulfonihapolla, lauryylisykloheksaanisulfonihapoilla, polyetylenyylisubstituoiduilla sulfonihapoilla, jotka on johdettu polyeteenistä (Mn = 300 - 1 000, edullisesti 750), jne. Tavallisesti alifaattiset ryhmät ovat sellaisia alkyyli- ja/tai alkenyyliryhmiä, että alifaattisten hiilien kokonaislukumäärä on vähintään noin 8, edullisesti vähintään noin 12, ja korkeintaan noin 400 hiiliatomia, edullisesti noin 250.

Toinen sulfonihappojen ryhmä on mono-, di- ja trialkyloitu bentseeni- ja naftaleeni- (mukaan luettuna niiden hydrogenoidut muodot) sulfonihapot. Kuvaavia synteettisesti valmistettuja bentseeni- ja naftaleenisulfonihappoja ovat sellaiset, jotka sisältävät noin 8 - 30 hiiliatomia, edullisesti noin 12 - 30 hiiliatomia ja suotavasti noin 24 hiiliatomia. Näitä happoja ovat di-isododekyylibentseenisulfonihappo, polybutenyylisubstituoidut sulfonihapot, jotka on johdettu polypropeenista, jonka Mn = 300 - 1 000, edullisesti 500 - 700, setyylikloori-bentseenisulfonihappo, disetyylinaftaleenisulfonihappo, dilauryylidifenyylieetterisulfonihappo, di-isononyylibentseenisulfoni-

happo, di-iso-oktadekyylibentseenisulfonihappo, stearyylinaftaleenisulfonihappo ja vastaavat.

Erityisesimerkkejä öljyliukoisista sulfonihapoista ovat mahonkisulfonihapot, suodatettu sylinteriöljy -sulfonihapot, sellaisista voiteluöljyfraktioista johdetut sulfonihapot, joiden Saybolt-viskositeetti on noin 100 sekunnista 100 °F:ssa noin 200 sekuntiin 210 °F:ssa, petrolisulfonihapot, mono- ja polyvahasubstituoidut sulfoni- ja polysulfonihapot esim. bentseenistä, naftaleenista, fenolista, difenyylieetteristä, naftaleenidisulfidista jne, muut substituoidut sulfonihapot kuten alkyylibentseenisulfonihapot (joissa alkyyliryhmässä on vähintään 8 hiiltä), setyylifenolimonosulfidisulfonihapot, dilauryylibeta-naftyylisulfonihapot ja alkaryylisulfonihapot, kuten dodekyylibentseeni"pohjien" sulfonihapot.

Dodekyylibentseeni"pohja"-sulfonihapot ovat aineita, jotka jäävät jäljelle dodekyylisulfonihappojen poiston jälkeen ja joita käytetään kotitalouspesuaineissa. Nämä aineet ovat yleensä alkyloituneet korkeammilla oligomeereilla. Pohjat voivat olla suoraketjuisia tai haaroittuneita alkylaatteja, suoraketjuisten dialkylaattien ollessa edullisia.

Sulfonaattien valmistus pesuainevalmistuksen sivutuotteista reaktiossa esim. SO_3:n kanssa on alan ammattilaisille hyvin tuttu. Katso esimerkiksi artikkeli "Sulfonates" teoksessa Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", 2. painos, vol. 19 ss. 291 alkaen, julkaisija John Wiley & Sons, N.Y. (1969).

Keksinnön mukaisten emäksisten metallisuolojen (A) valmistuksessa käyttökelpoisia fosforipitoisia happoja ovat kaikki fosforihapot, kuten fosforihappo tai -esteri sekä tiofosforihappo tai -esterit, mukaan luettuna mono- ja ditiofosforihapot tai -esterit. Edullisesti fosforihapot tai -esterit sisältävät vähintään yhden, edullisesti kaksi hydrokarbyyliryhmää, jotka sisältävät 1 - noin 50

hiiliatomia, tyypillisesti 1 - noin 30, edullisesti 3 - noin 18, edullisemmin noin 4 - 8.

Eräässä toteutuksessa fosforipitoiset hapot ovat ditiofosforihappoja, jotka on helppo valmistaa fosforipentasulfidin (P_2S_5) ja alkoholin tai fenolin reaktiossa. Reaktiossa sekoitetaan noin 20 - 200 °C:n lämpötilassa 4 moolia alkoholia tai fenolia yhden fosforipentasulfidimoolin kanssa. Reaktiossa vapautuu vetysulfidia. Näiden happojen happianalogit on käytännöllistä valmistaa käsittelemällä ditiohappo vedellä tai höyryllä, jolloin toinen tai molemmat rikkiatomit korvautuvat tehokkaasti hapella.

Eräässä toisessa toteutuksessa fosforipitoinen happo on reaktiotuote edellisestä polyalkeenista ja fosforisulfidista. Käyttökelpoisia fosforisulfidipitoisia lähteitä ovat fosforipentasulfidi, fosforiseskvisulfidi, fosforiheptasulfidi ja vastaavat.

Polyalkeenin ja fosforisulfidin reaktio voi yleensä tapahtua yksinkertaisesti sekoittamalla nämä kaksi ainetta yli 80 °C:n lämpötilassa, edullisesti 100 - 300 °C:ssa. Tuotteiden fosforipitoisuus on yleensä noin 0,05 - 10 %, edullisesti noin 0,1 - 5 %. Fosforoivan aineen suhteellinen osuus olefiinipolymeeriin on yleensä 0,1 - 50 osaa fosforoivaa ainetta 100 olefiinipolymeeriosaa kohti.

Keksinnössä käyttökelpoisia fosforipitoisia happoja on esitetty US-patentissa 3 232 883, hakija Le Suer. Julkaisu esitetään viitteenä fosforipitoisista hapoista ja menetelmistä niiden valmistamiseksi.

Keksinnön mukaisten yliemäksisten suolojen (A) valmistuksessa käyttökelpoiset fenolit voidaan esittää kaavalla $(R_1)_a$-Ar-$(OH)_b$, jossa R_1 on määritelty edellä, Ar on aromaattinen ryhmä, a ja b ovat vähintään yhden suuruisia riippumattomia lukuja, a:n ja b:n summan ollessa kahdesta Ar-ryhmän aromaattisessa ytimessä tai ytimissä olevien korvautuvien vetyjen lukumäärään. Edullisesti a ja b ovat riippumattomasti lukuja 1 - 4, edullisemmin 1 - noin 2. R_1

ja a ovat edullisesti sellaisia, että R_1 tuo kuhunkin fenoliyhdisteeseen keskimäärin vähintään noin 8 alifaattista hiiliatomia.

Vaikka hakemuksessa käytetäänkin sanaa "fenoli", tulee ymmärtää, ettei termiä ole tarkoitettu rajoittamaan fenolin aromaattista ryhmää bentseeniksi. Näin ollen tulee ymmärtää, että lyhenteellä "Ar" merkitty aromaattinen ryhmä, samoin kuin toisissa kaavoissa muualla tässä selityksessä ja patenttivaatimuksissa mainitut aromaattiset ryhmät voivat olla yksiytimisiä kuten fenyyli, pyridyyli tai tienyyli tai moniytimisiä. Moniytimiset ryhmät voivat olla yhteenliittynyttä tyyppiä, jossa aromaattinen ydin on liittynyt kahdessa kohtaa toiseen ytimeen, kuten havaitaan naftyylissä, antranyylissä jne. Moniytiminen ryhmä voi olla myös silloittunutta tyyppiä, jossa vähintään kaksi ydintä (joko yksiytimistä tai moniytimistä) on liittynyt siltasidosten välityksellä toisiinsa. Siltasidokset voivat olla seuraavista ryhmistä: alkyleenisidokset, eetterisidokset, ketosidokset, sulfidisidokset, polysulfidisidokset, joissa on 2 - 6 rikkiatomia jne.

Ar-ryhmässä aromaattisten ytimien lukumäärällä, yhteenliittymisellä, silloittumisella tai molemmilla voi olla merkitystä määritettäessä a:n ja b:n kokonaislukuarvoja. Kun esimerkiksi Ar sisältää yhden aromaattisen ytimen, a:n ja b:n summa on 2 - 10. Kun Ar sisältää kaksi aromaattista ydintä, a:n ja b:n summa on 2 - 10. Kolmiytimisessä Ar-osuudessa a:n ja b:n summa on 2 - 15. a:n ja b:n summan arvoa rajoittaa se seikka, ettei se voi ylittää Ar:n aromaattisessa ytimessä tai ytimissä olevien korvautuvien vetyjen kokonaislukumäärää.

Emäksisten metallisuolojen (A) valmistuksessa käyttökelpoiset metalliyhdisteet ovat yleensä mitä tahansa ryhmän I tai ryhmän II metalliyhdisteitä (jaksollisen alkuainejärjestelmän CAS-versio). Metalliyhdisteen ryhmään I kuuluvia metalleja ovat alkalimetallit (natrium, kalium,

litium jne.) samoin kuin ryhmän IB metallit kuten kupari. Ryhmän I metalli on edullisesti natrium, kalium, litium tai kupari, edullisemmin natrium tai kalium ja edullisemmin natrium. Metalliyhdisteen ryhmään II kuuluvia metalleja ovat maa-alkalimetallit (magnesium, kalsium, barium jne.) samoin kuin ryhmän IIB metallit kuten sinkki tai kadmium. Edullisia ryhmän II metalleja ovat magnesium, kalsium tai sinkki, edullisesti magnesium tai kalsium, edullisemmin magnesium. Metalliyhdiste tuodaan tavallisesti metallisuolana. Suolan anioninen osa voi olla hydroksyyli, oksidi, karbonaatti, boraatti, nitraatti jne.

Hapanta ainetta käytetään emäksisen metallisuolan (A) muodostukseen. Hapan aine voi olla nestemäinen, kuten muurahaishappo, etikkahappo, typpihappo, rikkihappo jne. Etikkahappo on erityisen käyttökelpoinen. Myös epäorgaanisia happamaia aineita voidaan käyttää, esimerkiksi HCl, SO_2, SO_3 CO_2, H_2S jne., edullisesti CO_2:a. Edullinen yhdistelmä happamista aineista on hiilidioksidi ja etikkahappo.

Promootteri on kemikaali, jota käytetään helpottamaan metallin tuomista emäksiseen metallikoostumukseen. Promootterina käyttökelpoisia kemikaaleja ovat muun muassa vesi, ammoniumhydroksidi, korkeintaan noin 8-hiiliset orgaaniset hapot, typpihappo, rikkihappo, suolahappo, metallia kompleksoivat aineet, kuten alkyylisalisyylialdoksiimi ja alkalimetallihydroksidit, kuten litiumhydroksidi, natriumhydroksidi ja kaliumhydroksidi sekä korkeintaan noin 30-hiiliset mono- ja polyhydriset alkoholit. Esimerkkejä alkoholeista ovat metanoli, etanoli, isopropanoli, dodekanoli, behenyylialkoholi, etyleeniglykoli, etyleeniglykolin monometyylieeteri, heksametyleeniglykoli, glyseroli, pentaerytritoli, bentsyylialkoholi, fenyylietyylialkoholi, aminoetanoli, sinnamyylialkoholi, allyylialkoholi ja vastaavat. Erityisen käyttökelpoisia ovat monohydriset alkoholit, joissa on korkeintaan noin 10 hiiliatomia, sekä seokset metanolista ja korkeammista alkoholeista.

Patentteja, joissa erityisesti kuvataan menetelmiä edellä esitettyjen sulfonihappojen, karboksyylihappojen ja minkä tahansa kahden tällaisen seoksen valmistamiseksi, ovat US-patentit 2 501 731, 2 616 905, 2 616 911, 2 616 925, 2 777 874, 3 256 186, 3 384 585, 3 365 396, 3 320 162, 3 318 809, 3 488 284 ja 3 629 109. Nämä patentit sisällytetään esillä olevaan hakemukseen viitteiksi tässä yhteydessä samoin kuin viitteeksi erityisistä sopivista emäksisistä metallisuoloista.

(B) Metallideaktivaattori

Koostumus sisältää myös (B) vähintään yhtä metallideaktivaattoria, joka on muu kuin dimerkaptotiadiatsoli tai sen johdannainen. Metallideaktivaattorit vähentävät metallien kuten kuparin korroosiota. Metallidekativaattoreita kutsutaan myös metallia passivoiviksi aineiksi. Metallideaktivaattorit ovat tyypillisesti typpi- ja/tai rikkipitoisia heterosyklisiä yhdisteitä, esimerkkeinä triatsolit, aminomerkaptotiadiatsolit, imidatsolit, tiatsolit, tetratsolit, hydrokinoliinit, oksatsolinit, imidatsolinit, tiofeenit, indolit, indatsolit, kinoliinit, bentsoksatsiinit, ditiolit, oksatsolit, oksatriatsolit, pyridiinit, piperatsiinit, triatsiinit sekä johdannaiset mistä tahansa yhdestä tai useammasta mainitusta. Metallideaktivaattori käsittää edullisesti vähintään yhden triatsolin, joka voi olla substituoitu tai substituoimaton. Esimerkkejä sopivista yhdisteistä ovat bentsotriatsoli, alkyylisubstituoitu bentsotriatsoli (esim. tolyylitriatsoli, etyylibentsotriatsoli, heksyylibentsotriatsoli, oktyylibentsotriatsoli jne), aryylisubstituoitu bentsotriatsoli (esim. fenolibentsotriatsolit jne.) ja alkyyliaryyli- tai aryylialkyylisubstituoitu bentsotriatsoli sekä substituoidut bentsotriatsolit, joissa substituentti voi olla hydroksi, alkoksi, halo (erityisesti kloori), nitro, karboksi tai karboksialkoksi. Edullisesti triatsoli on bentsotriatsoli tai alkyylibentsotriatsoli, jossa alkyyliryhmä sisältää 1 -

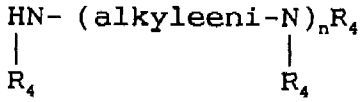
noin 20 hiiliatomia, edullisesti 1 - noin 8 hiiliatomia. Bentsotriatsoli ja tolyylitriatsoli ovat erityisen edullisia.

Metallideaktivaattori (B) voi olla myös reaktiotuote vähintään yhdestä edellisestä bentsotriatsolista ja vähintään yhdestä amiinista. Amiini voi olla yksi tai useampi mono- tai polyamiini. Monoamiinit ja polyamiinit voivat olla primaarisia amiineja, sekundaarisia amiineja tai tertiaarisia amiineja.

Monoamiini sisältää yleensä 1 - noin 24 hiiliatomia, edullisemmin 1 - noin 12 hiiliatomia, vielä edullisemmin 1 - noin 6. Esimerkkejä keksinnössä käyttökelpoisista monoamiineista ovat metyyliamiini, etyyliamiini, propyyliamiini, butyyliamiini, oktyyliamiini ja dodekyyliamiini. Esimerkkejä sekundaarisista amiineista ovat dimetyyliamiini, dietyyliamiini, dipropyyliamiini, dibutyyliamiini, metyylibutyyliamiini, etyyliheksyyliamiini jne. Tertiaarisia amiineja ovat trimetyyliamiini, tributyyliamiini, metyylidietyyliamiini, etyylidibutyyliamiini jne.

Polyamiinit voivat olla alifaattisia, sykloalifaattisia, heterosyklisiä tai aromaattisia. Esimerkkejä polyamiineista ovat alkyleenipolyamiinit ja heterosykliset polyamiinit.

Alkyleenipolyamiineilla on kaava



jossa n:n keskimäärinen arvo on 1 - noin 10, edullisesti noin 2 - 7 ja "alkyleeni"-ryhmässä on 1 - noin 10 hiiliatomia, edullisesti noin 2 - 6. Kuten aiemmin on huomautettu R_4 on edullisesti alifaattinen tai hydroksisubstituoitu alifaattinen ryhmä, jossa on korkeintaan noin 30 hiiliatomia.

Näitä alkyleenipolyamiineja ovat metyleenipolyamiinit, etyleenipolyamiinit, butyleenipolyamiinit, propyleenipolyamiinit, pentyleenipolyamiinit jne. Mukaan luetaan myös korkeammat homologit ja vastaavat heterosykliset amiinit, kuten piperatsiinit ja N-aminoalkyylisubstituoidut piperatsiinit. Erityisesimerkkejä näistä polyamiineista ovat etyleenidiamiini, trietyleenitetramiini, tris-(2-amino-etyyli)amiini, propyleenidiamiini, trimetyleenidiamiini, tripropyleenitetramiini, tetraetyleenipentamiini, heksaetyleeniheptamiini, pentaetyleeniheksamiini jne.

Korkeammat homologit, jotka on saatu kondensoimalla kahdesta tai useammasta edellä esitetystä alkyleeniamiinista, ovat samoin käyttökelpoisia kuten myös seokset kahdesta tai useammasta edellä esitetystä polyamiinista.

Etyleenipolyamiinit, kuten edellä mainitut, ovat käyttökelpoisia. Näitä polyamiineja on esitetty yksityiskohtaisesti otsikon "Ethylene Amines" alla teoksessa Kirk Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", 2. painos, vol. 7, ss. 22 - 37, Interscience Publishers, New York (1965). Nämä polyamiinit valmistetaan mukavimmin etyleenidikloridin reaktiossa ammoniakin kanssa tai etyleeniimiinin reaktiossa renkaan avaavan reagenssin kuten veden, ammoniakin jne. kanssa. Näistä reaktioista on tuloksena monimutkainen seos polyalkyleenipolyamiineista, mukaan luettuna sykliset kondensaatiotuotteet kuten edellä esitetyt piperatsiinit. Etyleenipolyamiiniseokset ovat käyttökelpoisia.

Amiini voi olla myös heterosyklinen polyamiini. Heterosyklisiä polyamiineja ovat atsiridiinit, atsetidiinit, atsolidiinit, tetra- ja dihydropyridiinit, pyrrolit, indolit, piperidiinit, imidatsolit, di- ja tetrahydroimidatsolit, piperatsiinit, isoindolit, puriinit, morfoliinit, tiomorfoliinit, N-aminoalkyylimorfoliinit, N-aminoalkyylitiomorfoliinit, N-aminoalkyylipiperatsiinit, N,N'-diaminoalkyylipiperatsiinit, atsepiinit, atsosiinit, at-

soniinit, atsesiinit sekä tetra-, di- ja perhydrojohdannaiset kustakin edellisestä ja seokset kahdesta tai useammasta tällaisesta heterosyklisestä amiinista. Edullisia heterosyklisiä amiineja ovat tyydytetyt 5- ja 6-atomiset heterosykliset amiinit, jotka sisältävät vain typpeä, happea ja/tai rikkiä heterorenkaassa, erityisesti piperidiinit, piperatsiinit, tiomorfoliinit, morfoliinit, pyrrolidiinit ja vastaavat. Piperidiini, aminoalkyylisubstituoidut piperidiinit, piperatsiinit, aminoalkyylisubstituoidut piperatsiinit, morfoliini, aminoalkyylisubstituoidut morfoliinit, pyrrolidiini ja aminoalkyylisubstituoidut pyrrolidiinit ovat erityisen edullisia. Aminoalkyylisubstituentit ovat tavallisesti substituoituneet typpiatomiin, joka muodostaa osan heterorenkaasta. Erityisesimerkkejä tällaisista heterosyklisistä amiineista ovat N-aminopropyylimorfoliini, N-aminoetyylipiperatsiini ja N,N'-diaminoetyylipiperatsiini.

Muita käyttökelpoisia polyamiiniseoksia ovat sellaiset, jotka on saatu strippaamalla edellä mainituista polyamiiniseoksista, mistä jäljelle jäävää jäännöstä kutsutaan usein "polyamiinipohjiksi". Yleisesti alkyleenipolyamiinipohjia voidaan luonnehtia siten, että niissä on vähemmän kuin 2, tavallisesti vähemmän kuin 1 % (painon mukaan) ainetta, joka kiehuu alle noin 200 °C:ssa. Tyypillisen tällaisen etyleenipolyamiinipohjanäytteen, jota myy Dow Chemical Company, Freeport, Texas nimellä "E-100", ominaispaino 15,6 °C:ssa on 1,0168, typpipaino-% 33,15 ja viskositeetti 40 °C:ssa 121 senttistokea. Näiden näytteiden kaasukromatografianalyysi sisältää noin 0,93 % "kevyitä jäänteitä" (useimmiten DETA), 0,72 % TETA, 21,74 % tetraetyleenipentamiinia ja 76,61 % pentaetyleeniheksamiinia ja korkeampia (painosta laskettuna). Näitä alkyleenipolyamiinipohjia ovat sykliset kondensaatiotuotteet, kuten piperatsiini ja dietyleenitriamiinin, trietyleeniglykolin korkeammat homologit ja vastaavat.

Nämä alkyleenipolyamiinipohjat voidaan saattaa reagoimaan pelkän asylointiaineen kanssa tai niitä voidaan käyttää muiden amiinien, polyamiinien tai niiden seosten kanssa.

Keksinnössä käyttökelpoisia amiineja on esitetty US-patenteissa 3 219 666 ja 4 324 435 ja nämä patentit esitetään viitteiksi amiineista.

Eräs toinen käyttökelpoinen polyamiini on kondensaatioreaktiotuote vähintään yhden hydroksiyhdisteen ja vähintään yhden polyamiinireagenssin, joka sisältää vähintään yhden primaarisen tai sekundaarisen aminoryhmän, välillä. Hydroksiyhdisteet ovat edullisesti polyhydrisiä alkoholeja ja amiineja. Polyhydriset alkoholit sisältävät 2 - noin 10, edullisesti 2 - noin 6, edullisemmin 2 - noin 4 hydroksyyliryhmää ja korkeintaan noin 40 alifaattista hiiliatomia, edullisesti 2 - noin 30, edullisemmin 2 - noin 10. Polyhydrisiä alkoholeja ovat etyleeniglykolit, mukaan lukien di-, tri- ja tetraetyleeniglykolit, propyleeniglykolit, mukaan lukien di-, tri- ja tetrapropyleeniglykolit, glyseroli, butaanidioli, heksaanidioli, sorbitoli, arabitoli, mannitoli, sakkaroosi, fruktoosi, glukoosi, sykloheksaanidioli, erytritoli sekä pentaerytritolit mukaan lukien di- ja tripentaerytritoli. Edullisesti hydroksyyliyhdisteet ovat polyhydrisiä amiineja. Polyhydrisiä amiineja ovat reaktiotuotteet kaikista edellä mainituista monoamiineista ja alkyleenioksideista (esim. etyleenioksidi, propyleenioksidi, butyleenioksidi jne.), joissa on 2 - noin 20 hiiliatomia, edullisesti 2 - noin 4. Esimerkkejä polyhydrisistä amiineista ovat tri-(hydroksipropyyli)amiini, tris-(hydroksimetyyli)aminometaani, 2-amino-2-metyyli-1,3-propaanidioli, N,N,N',N'-tetrakis-(2-hydroksipropyyli)etyleenidiamiini ja N,N,N',N'-tetrakis-(2-hydroksietyyli)etyleenidiamiini, edullisesti tris(hydroksimetyyliaminometaani (THAM).

Polyamiinireaktantit, jotka reagoivat polyhydrisen alkoholin tai amiinin kanssa muodostaen kondensaatiotuotteita tai kondensoituneita amiineja, on esitetty edellä. Edullisia polyamiinireaktantteja ovat trietyleenitetramiini (TETA), tetraetyleenipentamiini (TEPA), pentaetyleeniheksamiini (PEHA) sekä polyamiinien seokset kuten edellä esitetty "polyamiinipohjat".

Polyamiinireaktantin ja hydroksiyhdisteen kondensaatioreaktio suoritetaan korotetussa lämpötilassa, tavallisesti noin 60 - 265 °C:ssa (edullisesti noin 220 - 250 °C:ssa) happokatalyytin läsnä ollessa.

Amiinikondensaatteja ja menetelmiä niiden valmistamiseksi on esitetty PCT-julkaisussa WO 86/05501, joka esitetään viitteeksi kondensaatiotuotteista ja valmistusmenetelmistä. Polyamiinikondensaattien valmistus voi tapahtua seuraavasti: 4-kaulaiseen 3 litran pyörökolviin, jossa on lasisekoittaja, lämpölähde, pinnan alle johdettu N_2-virtaus, Dean-Stark-kokooja ja Friedrich-jäähdyttäjä, pannaan: 1 299 g HPA Taft -amiineja (amiinipohja, jota myy Union Carbide Co ja jossa on tyypillisesti typpeä 34,1 paino-% ja typpijakautumasta 12,3 paino-% on primaarista amiinia, 14,4 paino-% sekundaarista amiinia ja 7,4 paino-% tertiaarista amiinia) ja 727 g tris(hydroksimetyyli)aminometaanin (THAM) 40 % vesiliuosta. Seos kuumennetaan 60 °C:seen ja lisätään 23 g 85 % H_3PO_4:a. Seos kuumennetaan sitten 120 °C:seen 0,6 tunnissa. N_2-pyyhkäisyllä seos kuumennetaan sitten 150 °C:seen 1,25 tunnissa, sitten 235 °C:seen vielä 1 tunnissa, sitten pidetään 230 - 235 °C:ssa 5 tuntia, sitten kuumennetaan 240 °C:seen 0,75 tunnissa ja pidetään 240 - 245 °C:ssa 5 tuntia. Tuote jäähdytetään 150 °C:seen ja suodatetaan piimaasuodatusapuaineen läpi. Saanto: 84 % (1 221 grammaa).

Metallideaktivaattori voi olla myös reaktiotuote yhdestä tai useammasta edellisestä triatsolista ja vähintään yhdestä yhdisteestä, joka on asyloitu typpiyhdiste,

hydroksikarbyylisubstituoitu amiini tai Mannich-reaktiotuote.

Asyloituja typpiyhdisteitä ovat reaktiotuotteet amiineista, hydrokarbyylisubstituoiduista karboksyyliasylointiaineista, kuten substituoiduista karboksyylihapoista tai niiden johdannaisista. Amiineja on esitetty edellä, tyypillisesti amiinit ovat polyamiineja, edullisesti amiinit ovat etyleeniamiineja, amiinipohjia tai amiinikondensaatteja.

Hydrokarbyylisubstituoitu karboksyyliasylointiaine voi olla johdettu monokarboksyylihaposta tai polykarboksyylihaposta. Polykarboksyylihapot ovat yleensä edullisia. Asylointiaine voi olla karboksyylihappo tai karboksyylihappojohdannainen kuten halidi, esteri, anhydridi jne., edullisesti happo, esteri tai anhydridi, edullisemmin anhydridi. Edullisesti karboksyyliasylointiaine on meripihka-asylointiaine.

Hydrokarbyylisubstituoituja karboksyyliasylointiaineita ovat aineet, joissa hydrokarbyyliryhmä on peräisin aiemmin esitetystä polyalkeenista.

Eräässä toisessa toteutuksessa hydrokarbyyliryhmät on johdettu polyalkeeneista, joiden Mn-arvo on vähintään noin 1 300:sta korkeintaan noin 5 000:teen ja Mw/Mn-arvo on noin 1,5 - 4, edullisesti noin 1,8 - 3,6, edullisemmin noin 2,5 - 3,2. Sellaisten meripihka-asylointiaineiden käyttö, joissa substituentti on peräisin polyalkeeneista, on esitetty US-patentissa 4 234 435, jonka mukainen keksintö esitetään viitteeksi.

Hydrokarbyylisubstituoidut karboksyyliasylointiaineet valmistetaan yhden tai useamman polyalkeenin reaktiossa yhden tai useamman tyydyttymättömän karboksyylireagenssin kanssa. Tyydyttymätön karboksyylireagenssi sisältää yleensä alfa-beta-olefiinista tyydyttymättömyyttä. Karboksyylireagenssi voi olla pelkkä karboksyylihappo tai sen funktionaalinen johdannainen, kuten anhydridi, esteri,

amidi, imidi, suola, asyylihalidi tai nitriili. Nämä karboksyylihapporeagenssit voivat olla luonteeltaan joko yksiemäksisiä tai moniemäksisiä. Kun ne ovat moniemäksisiä ne ovat edullisesti dikarboksyylihappoja, joskin tri- ja tetrakarboksyylihappoja voidaan käyttää. Erityisesimerkkejä käyttökelpoisista yksiemäksisistä tyydyttymättömistä karboksyylihapoista ovat akryylihappo, metakryylihappo, kanelihappo, krotonihappo, 2-fenyylipropaanihappo jne. Esimerkinomaisia moniemäksisiä happoja ovat maleiinihappo, fumaarihappo, mesakonihappo, itakonihappo ja sitrakonihappo. Yleensä tyydyttymätön karboksyylihappo tai -johdannainen on maleiinianhydridi tai maleiini- tai fumaarihappo tai -esteri, edullisesti maleiinihappo tai -anhydridi, edullisemmin maleiinianhydridi.

Polyalkeeni voi reagoida karboksyylireagennsin kanssa siten, että vähintään yksi mooli reagenssia reagoi kutakin polyalkeenimoolia kohti. Edullisesti käytetään reagenssiylimäärää. Ylimäärä on tavallisesti noin 5 - 25 %.

Eräässä toisessa toteutuksessa asylointiaineet valmistetaan saattamalla edellä esitetty polyalkeeni reagoimaan maleiinianhydridiylimäärän kanssa, jolloin saadaan substituoitu meripihka-asylointiaine, jossa meripihkaryhmien lukumäärä kutakin substituenttiryhmän painoekvivalenttia kohti on vähintään 1,3. Maksimilukumäärä ei saa ylittää 4,5:ttä. Sopiva alue on noin 1,4 - 3,5 ja tarkemmin sanoen noin 1,4 - 2,5 meripihkaryhmää substituenttiryhmien painoekvivalenttia kohti. Tässä toteutuksessa polyalkeenin Mn on edullisesti noin 1 300 - 5 000 ja Mw/Mn on vähintään 1,5, kuten edellä esitettiin, edullisesti Mn-arvo on noin 1 300 - 5 000. Edullisempi Mn-alue on noin 1 500 - 2 800 ja edullisimmat Mn-arvot ovat noin 1 500 - 2 400.

Olosuhteet, ts. lämpötila, sekoitus, liuottimet ja vastaavat happoreaktantin saattamiseksi reagoimaan poly-

alkeenin kanssa ovat alalla tunnettuja. Esimerkkejä patenteista, joissa esitetään erilaisten käyttökelpoisten asylointiaineiden valmistusta, ovat US-patentit 3 215 707 (Rense), 3 219 666 (Norman et al), 3 231 587 (Rense), 3 912 764 (Palmer), 4 110 349 (Cohen) ja 4 234 435 (Meinhardt et al) sekä GB 1 440 219. Näiden patenttien mukaiset keksinnöt esitetään viitteiksi.

Hydrokarbyylisubstituoidut amiinit, jotka voidaan saattaa reaktioon triatsolin kanssa, ovat alan ammattilaisten hyvin tuntemia. Näitä amiineja on esitetty US-patenteissa 3 275 554, 3 438 757, 3 454 555, 3 565 804, 3 755 433 ja 3 822 289. Nämä patentit esitetään viitteiksi hydrokarbyyliamiineista ja niiden valmistusmenetelmistä.

Tyypillisesti hydrokarbyylisubstituoidut amiinit valmistetaan saattamalla olefiinit ja olefiinipolymeerit (polyalkeenit) reagoimaan amiinien kanssa (mono- ja polyamiinien). Polyalkeeni voi olla jokin edellä esitetty polyalkeeni. Amiini voi olla jokin edellä esitetty amiini. Esimerkkejä näistä substituoiduista amiineista ovat poly(propeeni)amiini, N,N-dimetyyli-N-poly(eteeni/propeeni)-amiini (monomeerien moolisuhde 50:50), polybuteeniamiini, N,N-di(hydroksietyyli)-N-polybuteeniamiini, N-(2-hydroksipropyyli)-N-polyubuteeniamiini, N-polybuteenianiliini, N-polybuteenimorfoliini, N-poly(buteeni)etyleenidiamiini, N-poly(propeeni)trimetyleenidiamiini, N-poly(buteeni)dietyleenitriamiini, N',N'-poly(buteeni)tetraetyleenipentamiini,N,N-dimetyyli-N'-poly(propeeni)-1,3-propeenidiamiini ja vastaavat.

Triatsoli voi reagoida myös Mannich-reaktiotuotteen kanssa. Mannich-reaktiotuotteet muodostetaan vähintään yhden aldehydin, vähintään yhden edellä esitetyn amiinin ja vähintään yhden hydroksiaromaattisen yhdisteen reaktiossa. Reaktio voi tapahtua huoneenlämpötilasta 225 °C:seen asti, tavallisesti 50 - 200 °C:ssa (edullisin 75 - 125 °C) reagenssimäärien ollessa sellaiset, että hydrok-

siaromaattisen yhdisteen moolisuhde formaldehydiin ja amiiniin on noin 1:1:1 - 1:3:3.

Ensimmäinen reagenssi on hydroksiaromaattinen yhdiste. Käsite sisältää fenolit (jotka ovat edullisia), hiili-, rikki- ja typpisilloitetut fenolit ja vastaavat samoin kuin fenolit, jotka ovat suoraan yhdistyneet kovalenttisidoksilla (esim. 4,4'-bis(hydroksi)bifenyyli), hydroksiyhdisteet, jotka on johdettu yhteenliittyneen renkaan sisältävistä hiilivedyistä (esim. naftolit ja vastaavat) ja polyhydroksiyhdisteet kuten katekoli, resorsinoli ja hydrokinoni. Hydroksiaromaattinen yhdiste voi olla jokin edellä esitetyistä fenoleista. Seoksia yhdestä tai useammasta hydroksiaromaattisesta yhdisteestä voidaan käyttää ensimmäisenä reagenssina.

Hydroksiaromaattinen yhdiste on edullisesti jokin edellä esitetyistä fenoleista. Eräässä toteutuksessa hydroksiaromaattinen yhdiste on fenoli, joka on substituoitu alifaattisella tai alisykisellä hiilivetypohjaisella ryhmällä, jonka Mn on noin 420 - 10 000.

Toinen reagenssi on hiilivetypohjainen aldehydi, edullisesti alempi alifaattinen aldehydi. Sopivia aldehydejä ovat formaldehydi, bentsaldehydi, asetaldehydi, butyyrialdehydit, hydroksibutyyrialdehydit ja heptanaalit samoin kuin aldehydiprekursorit, jotka reagoivat aldehydien kanssa reaktio-olosuhteissa, kuten paraformaldehydi, paraldehydi, formaliini ja metanaali. Formaldehydi ja sen prekursorit (esim. paraformaldehydi, trioksaani) ovat edullisia. Aldehydiseoksia voidaan käyttää toisena reagenssina.

Kolmas reagenssi on jokin edellä esitetty amiini. Edullisesti amiini on edellä esitetty polyamiini.

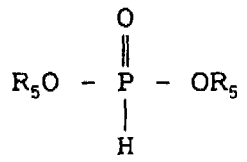
Mannich-reaktiotuotteita on esitetty seuraavissa patenteissa: US-patentti 3 980 569, US-patentti 3 877 899 ja US-patentti 4 454 059 (esitetään viitteiksi Mannich-

reaktiotuotteista, joita kutsutaan myös Mannich-dispergointiaineiksi).

Triatsoliamiini, -asyloitu amiini, -hydrokarbyylisubstituoitu amiini ja -Mannich-reaktiotuotteet voidaan valmistaa sekoittamalla reagenssit ja antamalla reaktion edetä. Reaktio voi tapahtua niinkin alhaisessa lämpötilassa kuin 15 °C, korkeintaan noin 160 °C:ssa, lämpötila-alueen 60 - 140 °C ollessa edullinen. Triatsoliamiini, asyloitu typpiyhdiste, hydrokarbyylisubstituoitu amiini ja Mannich-reaktiotuotteet voivat reagoida missä tahansa suhteessa, mutta edullisesti ne reagoivat ekvivalenttisuhteessa.

(C) Hydrokarbyylifosfiitit

Keksinnön mukaiset koostumukset sisältävät myös (C) hydrokarbyylifosfiittia. Fosfiitti voidaan esittää seuraavalla kaavalla:



tai

$$(R_5O)_3P$$

jossa kukin R_5 on riippumattomasti vety tai hydrokarbyyliryhmä edellyttäen, että vähintään yksi R_5 on hydrokarbyyli.

Edullisesti kumpikin R_5 on riippumattomasti vety tai hydrokarbyyliryhmä, jossa on 1 - noin 24, edullisemmin 1 - noin 18 ja edullisemmin noin 2 - 8 hiiliatomia. Kumpikin R_5 voi riippumattomasti olla alkyyli, alkenyyli tai aryyli. Kun R_5 on aryyli, se sisältää vähintään 6 hiiliatomia, edullisesti 6 - noin 18 hiiliatomia. Esimerkkejä alkyyli- tai alkenyyliryhmistä ovat propyyli, butyyli, hek-

syyli, heptyyli, oktyyli, oleyyli, linoleyyli, stearyyli jne. Esimerkkejä aryyliryhmistä ovat fenyyli, naftyyli, heptyylifenoli jne. Edullisesti kumpikin R_5 on riippumattomasti propyyli, butyyli, pentyyli, heksyyli, heptyyli, oleyyli tai fenyyli, edullisemmin butyyli, oleyyli tai fenyyli ja vielä edullisemmin butyyli tai oleyyli.

R_5-ryhmät voivat käsittää myös seoksen hydrokarbyyliryhmistä, jotka on johdettu kaupallisista alkoholeista. Esimerkkejä monohydrisistä alkoholeista ja alkoholiseoksista ovat kaupalliset "Alfol"-alkoholit, joita markkinoi Continental Oil Corporation. Alfol 810 on seos, joka sisältää sellaisia alkoholeja, jotka koostuvat oleellisesti suoraketjuisista, primaarisista alkoholeista, joissa on 8 - 10 hiiliatomia. Alfol 812 on seos, joka sisältää suurimmaksi osaksi C_{12}-rasva-alkoholeja. Alfol 1218 on seos synteettisistä suoraketjuisista alkoholeista, joissa on 12 - 18 hiiliatomia. Alfol 20+-alkoholit ovat seos 18 - 28-primaarisista alkoholeista, jotka enimmäkseen ovat alkoholista laskettuna C_{20}-alkoholeja GLC:lla (kaasu-nestekromatografia) määritettynä.

Toinen kaupallinen alkoholiseosten ryhmä on Shell Chemical Companyn "Neodol"-tuotteet. Esimerkiksi Neodol 23 on seos C_{12}- ja C_{13}-alkoholeista, Neodol 25 on seos C_{12}- ja C_{15}-alkoholeista ja Neodol 45 on seos C_{14}- ja C_{15}-lineaarisista alkoholeista. Neodol 91 on seos C_9-, C_{10}- ja C_{11}-alkoholeista.

Fosfiitit ja niiden valmistus tunnetaan ja monia fosfiitteja on saatavana kaupallisesti. Erityisen käyttökelpoisia fosfiitteja ovat dibutyylivetyfosfiitti, trioleyylifosfiitti ja trifenyylifosfiitti. Fosfiittiesterit ovat yleensä dialkyylivetyfosfiitteja.

Monet dialkyylivetyfosfiitit ovat kaupallisia, esimerkiksi alemmat dialkyylivetyfosfiitit, jotka ovat edullisia. Alempia dialkyylivetyfosfiitteja ovat dimetyyli-, dietyyli-, dipropyyli-, dibutyyli-, dipentyyli- ja dihek-

syylivetyfosfiitit. Myös alkyylivetyfosfiittiseokset ovat keksinnössä käyttökelpoisia. Esimerkkejä alkyylivetyfosfiittiseoksista ovat etyyli-, butyyli-; propyyli-, pentyyli-; ja metyyli-, pentyylivetyfosfiitit.

(D) Rikki-, fosfori- tai rikki- ja fosforipitoiset kulumisenestoaineet

Keksinnön mukainen koostumus voi sisältää täydentäviä rikki-, fosfori- tai rikki- ja fosforipitoisia kulumisenestoaineita, joskaan ei välttämättä. Termiä kulumisenestoaine käytetään selityksessä ja patenttivaatimuksissa yhdisteistä, joilla voiteluöljykoostumuksille ja toiminnallisille nesteille saadaan kulumiselta suojaavia ominaisuuksia. Kulumisenestoaine on käyttökelpoinen kulumisen kontrolloinnissa ja se voi toimia myös paineen kestävänä aineena. Kulumisenestoaineita ovat (D-1) rikitetyt orgaaniset yhdisteet, (D-2) hydrokarbyylifosfaatit, (D-3) fosforipitoiset amidit, (D-4) fosforipitoiset karboksyyliesterit, (D-5) fosforipitoiset esterit ja (D-6) ditiokarbamaattipitoiset yhdisteet. Edellisillä kulumisenestoaineilla voidaan saavuttaa tietenkin muitakin hyödyllisiä ominaisuuksia, esimerkkinä kitkamodifiointi.

(D-1) Rikitetyt orgaaniset yhdisteet

Eräässä toteutuksessa kulumisenestoaine (D) on rikitetty orgaaninen yhdiste (D-1), edullisesti rikitetty olefiini, edullisemmin mono- tai disulfidi tai näiden seos. Keksinnössä käyttökelpoisille rikitetyille orgaanisille yhdisteille on yleensä ominaista, että niiden sulfidisilloissa on noin 1 - 10 rikkiatomia, edullisesti noin 1 - 4, edullisemmin noin 1 - 2.

Aineita, jotka voidaan rikittää keksinnön mukaisten rikitettyjen orgaanisten koostumusten valmistamiseksi, ovat öljyt, rasvahapot tai esterit, olefiinit tai niistä valmistetut polyolefiinit tai Diels-Alder-adduktit.

Rikitettävät öljyt ovat luonnon tai synteettistä öljyjä mukaan luettuna mineraaliöljyt, laardiöljyt, kar-

boksyylihappoesterit, jotka on johdettu alifaattisista alkoholeista ja rasvahapoista tai alifaattisista karboksyylihapoista (esim. myristyylioleaatti ja oleyylioleaatti), valaanpääöljyt, synteettiset valaanpääöljykorvikkeet ja synteettiset tyydyttymättömät esterit tai glyseridit.

Rasvahapot sisältävät yleensä noin 4 - 22 hiiliatomia. Tyydyttymättömiä rasvahappoja sisältyy tavallisesti luonnossa esiintyviin kasvi- ja eläinrasvoihin, öljyt voivat sisältää yhden tai useamman kaksoissidoksen, ja näitä happoja ovat palmitoleiinihappo, linolihappo, linoleenihappo ja erukahappo. Tyydyttymättömät rasvahapot voivat käsittää seoksen hapoista, esimerkiksi sellaisista, jotka on saatu luonnossa esiintyvistä eläin- ja kasviöljyistä, mukaan luettuna laardiöljy, mäntyöljy, pähkinäöljy, soijaöljy, puuvillansiemenöljy, auringonkukkaöljy tai vehnänalkioöljy. Mäntyöljy on seos hartsihapoista, pääasiassa abietiinihaposta, ja tyydyttymättömistä rasvahapoista, pääasiassa öljy- ja linolihapoista. Mäntyöljy on sivutuote massanvalmistuksen sulfaattiprosessista.

Kaikkein edullisimpia tyydyttymättömiä rasvahappoja, jotka ovat käyttökelpoisia keksinnössä, ovat rasvaöljyt, toisin sanoen luonnossa esiintyvät glyserolin ja edellä esitettyjen rasvahappojen esterit ja samankaltaisen rakenteen omaavat synteettiset esterit. Esimerkkejä luonnossa esiintyvistä tyydyttymättömyyttä sisältävistä rasvoista ja öljyistä ovat eläinrasvat, kuten sorkkaöljy, laardiöljy, varastorasva, naudantali jne. Esimerkkejä luonnossa esiintyvistä kasviöljyistä ovat puuvillansiemenöljy, maissiöljy, unikonsiemenöljy, safloriöljy, sesamöljy, soijaöljy, auringonkukkaöljy ja vehnänalkioöljy.

Rasvahappoesterit voidaan valmistaa myös sen tyyppisistä alifaattisista olefiinisista hapoista kuin edellä on esitetty, esimerkiksi öljyhaposta, linolihaposta, linoleenihaposta ja beheenihaposta reaktiossa jonkin edellä esitetyn alkoholin tai polyolin kanssa. Esimerkkejä ali-

faattisista alkoholeista, jotka voivat reagoida edellä esitettyjen happojen kanssa, ovat monohydriset alkoholit kuten metanoli, etanoli, n-propanoli, isopropanoli, butanolit jne. sekä polyhydriset alkoholit mukaan luettuna etyleeniglykoli, propyleeniglykoli, trimetyleeniglykoli, neopentyyliglykoli, glyseroli jne.

Rikitettävät olefiiniset yhdisteet ovat luonteeltaan hajanaisia. Ne sisältävät vähintään yhden olefiinisen kaksoissidoksen, joka määritellään ei-aromaattiseksi kaksoissidokseksi, toisin sanoen sidos yhdistää kaksi alifaattista hiiliatomia. Laajimmillaan olefiini voidaan määrittää kaavalla $R^{*1}R^{*2}C=CR^{*3}R^{*4}$, jossa kukin R^{*1}, R^{*2}, R^{*3} ja R^{*4} on vety tai orgaaninen ryhmä. Yleisesti kukin sellainen R^{*}-ryhmä edellisessä kaavassa, joka ei ole vety, voi olla tyydyttynyt sellaisilla ryhmillä kuin $-C(R^{*5})_3$, $-COOR^{*5}$, $-CON(R^{*5})_2$, $-COON(R^{*5})_4$, -COOM, -CN, -X, $-YR^{*5}$ tai -Ar, joissa:

kukin R^{*5} on riippumattomasti vety, alkyyli, alkenyyli, aryyli, substituoitu alkyyli, substituoitu alkenyyli tai substituoitu aryyli edellyttäen, että mitkä tahansa kaksi R^{*5}-ryhmistä voi olla alkyleeni tai substituoitu alkyleeni, jolloin muodostuu korkeintaan noin 12-hiilinen rengas;

M on yksi metallikationiekvivalentti (edullisesti I- tai II-ryhmästä, esim. natrium, kalium, barium, kalsium),

X on halogeeni (esim. kloori, bromi tai jodi),

Y on happi tai kaksiarvoinen rikki,

Ar on aryyli- tai substituoitu aryyliryhmä, jossa on korkeintaan noin 12 hiiliatomia.

Mitkä tahansa kaksi R^{*1}, R^{*2}, R^{*3} tai R^{*4} voivat myös yhdessä muodostaa alkyleeni- tai substituoidun alkyleeniryhmän, ts. olefiininen yhdiste voi olla alisyklinen.

Olefiininen yhdiste on tavallisesti sellainen, jossa kukin R-ryhmä, joka ei ole vety, on riippumattomasti

alkyyli-, alkenyyli- tai aryyliryhmä. Mono-olefiiniset ja diolefiiniset yhdisteet, varsinkin edelliset, ovat edullisia ja erityisesti terminaaliset mono-olefiiniset hiilivedyt; ts. sellaiset yhdisteet, joissa R^{*3} ja R^{*4} ovat vetyjä ja R^{*1} ja R^{*2} ovat alkyylejä tai aryylejä, erityisesti alkyylejä (ts. olefiini on alifaattinen), jossa on 1 - noin 30, edullisesti 1 - noin 16, edullisemmin 1 - noin 8 ja vielä edullisemmin 1 - noin 4 hiiliatomia. Erityisen suositeltavia ovat olefiiniset yhdisteet, joissa on noin 3 - 30 ja erityisesti noin 3 - 16 (useimmin alle 9) hiiliatomia.

Isobuteeni, propeeni ja niiden dimeerit, trimeerit ja tetrameerit sekä niiden seokset ovat erityisen edullisia olefiinisia yhdisteitä. Näistä yhdisteistä isobuteeni ja di-isobuteeni ovat erityisen suositeltavia saatavuutensa ja niistä valmistettavien koostumusten erityisen korkean rikkipitoisuuden vuoksi.

Eräässä toisessa toteutuksessa rikitetty orgaaninen yhdiste (D-1) on rikitetty terpeeniyhdiste. Selityksessä ja patenttivaatimuksissa käytetyllä termillä "terpeeniyhdiste" tarkoitetaan erilaisia isomeerisia terpeenihiilivetyjä, joiden empiirinen kaava on $C_{10}H_{16}$ ja joita sisältyy tärpättiin, mäntyöljyyn ja dipenteeneihin, ja erilaisia synteettisiä ja luonnossa esiintyviä happipitoisia johdannaisia. Yleensä voidaan käyttää seoksia näistä erilaisista yhdisteistä, erityisesti jos käytetään luonnontuotteita kuten mäntyöljyä ja tärpättiä. Esimerkiksi mäntyöljy, joka on saatu jätemännystä kuiviin tislaamalla ylikuumennetulla höyryllä, käsittää seoksen terpeenijohdannaisista kuten alfa-terpineolista, beta-terpineolista, alfa-fenkolista, kamferista, borneoli/isoborneolista, fenkonista, estragolista, dihydro-alfa-terpineolista, anetolista ja muista monoterpeenihiilivedyistä. Eri komponenttien suhteet ja määrät tietyssä mäntyöljyssä riippuvat materiaalin alkuperästä ja puhdistusasteesta. Ryhmä mäntyöljystä johdettuja

tuotteita on kaupallisesti saatavana Hercules Incorporatedilta. On todettu, että Hercules Incorporatedin myymät mäntyöljytuotteet, jotka yleisesti tunnetaan terpeenialkoholeina, ovat erityisen käyttökelpoisia keksinnön mukaisten rikitettyjen tuotteiden valmistuksessa. Esimerkkejä näistä tuotteista ovat alfa-Terpineoli, joka sisältää noin 95 - 97 % alfa-terpineolia, erittäin puhdasta tertiaarista terpeenialkoholiseosta, joka tyypillisesti sisältää 96,3 % tertiaarisia alkoholeja; Terpineol 318 prime, joka on seos isomeerisistä terpineoleista, jotka on saatu dehydraamalla terpeenihydraattia ja joka sisältää noin 60 - 65 paino-% alfa-terpineolia ja 15 - 20 % beta-terpineolia ja 18 - 20 % muita tertiaarisia terpeenialkoholeja. Hercules myy myös muita käyttökelpoisia mäntyöljytuoteseoksia ja -laatuja sellaisilla kauppanimillä kuin Yarmor 302, Herco-mäntyöljy, Yarmor 302W, Yarmor F ja Yarmor 60.

Eräässä toteutuksessa rikitetyt olefiinit valmistetaan (1) saattamalla rikkimonokloridi reagoimaan stoikiometrisen ylimäärän kanssa matalahiilistä olefiinia, (2) käsittelemällä saatu tuote alkalimetallisulfidilla vapaan rikin läsnä ollessa vähintään 2:1-moolisuhteessa alkoholivesiliuottimessa, ja (3) saattamalla tuote reagoimaan epäorgaanisen emäksen kanssa. Menetelmä on esitetty US-patentissa 3 471 404, ja US-patentti 3 471 404 esitetäänkin viitteeksi rikitettyjen olefiinien valmistuksesta ja näin valmistetuista olefiineista. Yleensä olefiinireagenssi sisältää noin 2 - 5 hiiliatomia ja esimerkkejä näistä ovat eteeni, propeeni, buteeni, isobuteeni, amyleeni jne.

Rikitetyt olefiinit, jotka ovat käyttökelpoisia keksinnön mukaisissa koostumuksissa, voidaan valmistaa myös olefiinisten yhdisteiden reagoidessa korkeassa paineessa rikin ja vetysulfidin seoksen kanssa katalyytin läsnä ollessa, mitä seuraa alhaalla kiehuvien aineiden poistaminen. Tätä keksinnössä käyttökelpoisten rikitetty-

jen olefiinien valmistusmenetelmää on esitetty US-patentissa 4 191 659, joka esitetään viitteksi käyttökelpoisten rikitettyjen koostumusten valmistuksesta.

Eräässä toisessa toteutuksessa rikitetty orgaaninen koostumus (D-1) on vähintään yksi rikkipitoinen aine, joka käsittää reaktiotuotteen rikkilähteestä ja vähintään yhdestä Diels-Alder-adduktista moolisuhteessa vähintään 0,75:1. Yleensä rikkilähteen moolisuhde Diels-Alder-adduktiin on noin 0,75 - 4,0, edullisesti noin 1 - 2,0, edullisemmin noin 1 - 1,8. Eräässä toteutuksessa rikki:adduktti-moolisuhde on noin 0,8:1 - 1,2:1.

Diels-Alder-adduktit ovat hyvin tunnettu, alalla tuttu yhdisteryhmä, joka valmistetaan dieenisynteesillä eli Diels-Alder-reaktiolla. Yhteenveto tätä yhdisteryhmää koskevasta tekniikan tasosta on löydettävissä venäläisestä tutkielmasta, Dievonyi Sintes, Izdatelstwo Akademm Nauk SSSR, 1963, kirjoittaja A.S. Onischenko. (Englanninkielelle kääntäneet L- Mandel ja A.S. Onischenko, Diene Synthesis, N.Y., Daniel Davey ja Co, Inc., 1964). Tutkielma ja siinä mainitut viitteet esitetään viitteiksi tähän hakemukseen.

Pohjimmiltaan dieenisynteesiin (Diels-Alder-reaktioon) sisältyy vähintään yhden konjugoidun dieenin reaktio vähintään yhden eteenisesti tai asetyleenisesti tyydyttymättömän yhdisteen kanssa, joka viime mainittu yhdiste tunnetaan nimellä dienofiilit. Piperyleeni, isopreeni, metyyli-isopreeni, kloropreeni ja 1,3-butadieeni ovat muun muassa edullisia dieenejä käytettäväksi Diels-Alder-adduktien valmistuksessa.

Näiden lineaaristen, 1,3-konjugoitujen dieenien lisäksi myös sykliset dieenit ovat käyttökelpoisia reagensseina Diels-Alder-adduktien muodostamisessa. Esimerkkejä syklisistä dieeneistä ovat syklopentadieenit, fulveenit, 1,3-sykloheksadieenit, 1,3-sykloheptadieenit, 1,3,5-sykloheptatrieenit, syklo-oktatetraeeni ja 1,3,5-syklono-

natrieenit. Näiden yhdisteiden erilaisilla substituoiduilla johdannaisilla päästään dieenisynteesiin.

Dienofiileja, jotka ovat käyttökelpoisia Diels-Alder-adduktien valmistuksessa, ovat dienofiilit, joissa on vähintään yksi elektronin vastaanottava ryhmä, joka on formyyli, syano, nitro, karboksi, karbohydrokarbyloksi, hydrokarbyylikarbonyyli, hydrokarbyylisulfonyyli, karbamyyli, asyylikarbamyyli, N-asyyli-N-hydrokarbyylikarbamyyli, N-hydrokarbyylikarbamyyli ja N,N-dihydrokarbyylikarbamyyli. Dienolfiileja ovat: nitroalkeenit, alfa,beta-eteenisesti tyydyttymättömät karboksyyliesterit, -hapot ja -amidit, eteenisesti tyydyttymättömät aldehydit ja vinyyliketonit. Erityisesimerkkejä dienofiileista ovat 1-nitrobuteeni-1, alkyyliakrylaatit, akryyliamidi, dibutyyliakryyliamidi, metakryyliamidi, krotonaldehydi, krotonihappo, dimetyylidivinyyliketoni, metyylivinyyliketoni ja vastaavat.

Eräs toinen dienofiiliryhmä on sellainen, jossa vähintään yhdellä karboksyyliesteriryhmällä on kaava $-C(O)O-R_o$, jossa R_o on jäännös tyydytetystä alifaattisesta alkoholista, jossa on korkeintaan noin 40 hiiliatomia, alifaattinen alkoholi, josta $-R_o$ on johdettu, voi olla mikä tahansa mono- tai polyhydrinen alkoholi, esimerkiksi alkyleeniglykoli, alkanoli, aminoalkanoli, alkoksisubstituoitu alkanoli, etanoli, etoksietanoli, propanoli, beta-dietyyliaminoetanoli, dodekyylialkoholi, dietyleeniglykoli, tripropyleeniglykoli, tetrabutyleeniglykoli, heksanoli, oktanoli, iso-oktyylialkoholi tai vastaava. Tässä erityisen edullisessa dienofiilien ryhmässä on korkeintaan kaksi $-C(O)-O-R_o$ -ryhmää, edullisesti vain yksi $-C(O)-O-R_o$-ryhmä.

Eteenisesti tyydyttymättömien dienofiilien lisäksi on monia asetyleenisesti tyydyttymättömiä dienofiileja, kuten propiolaldehydi, metyylietynyyliketoni, propyylietynyyliketoni, propeenyylietynyyliketoni, propiolihappo, propiolihapponitriili, etyylipropiolaatti, tetrolihappo,

propargyylialdehydi, asetyleenidikarboksyylihappo, asetyleenidikarboksyylihapon dimetyyliesteri, dibentsoyyliasetyleeni ja vastaavat.

Syklisiä dienofiileja ovat syklopenteenidioni, kumariini, 3-syanokumariini, dimetyylimaleiinianhydridi, 3,6-endometyleenisyklohekseenidikarboksyylihappo jne. Poikkeuksena ne tyydyttymättömät dikarboksyylianhydridit, jotka on johdettu lineaarisista dikarboksyylihapoista (esim. maleiinianhydridi, metyylimaleiinianhydridi, kloorimaleiinianhydridi) tällä dienofiiliryhmällä on rajoituksena kaupallinen käyttökelvottomuus, mikä johtuu niiden rajoitetusta saatavuudesta ja muista taloudellisista näkökohdista.

Tavallisesti adduktioon sisältyy ekvimolaaristen dieeni- ja dienofiilimäärien reaktio. Jos dienofiilissa kuitenkin on enemmän kuin yksi eteeninen sidos, on suuremman dieenimäärän reagoiminen mahdollista, jos sitä on mukana reaktioseoksessa.

Rikkipitoiset Diels-Alder-adduktit on helppo valmistaa kuumentamalla rikkilähtöaineseosta, edullisesti rikkiä, ja vähintään yhtä edellä esitettyä Diels-Alder-adduktia lämpötilassa, joka on noin 110 °C:sta juuri Diels-Alder-adduktien hajoamislämpötilan alapuolelle saakka. Tavallisesti käytetään noin 110 - 200 °C:en lämpötiloja.

Reaktio voi tapahtua sopivan inertin orgaanisen liuottimen, esimerkiksi mineraaliöljyn, 7 - 18-hiilisen alkaanin, jne. läsnä ollessa, joskaan liuotin ei yleensä ole välttämätön. Reaktion mentyä loppuun reaktiomassa voidaan suodattaa ja/tai puhdistaa muulla tavallisella puhdistusmenetelmällä.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksinnössä käyttökelpoisten rikitettyjen orgaanisten yhdisteiden valmistusta. Ellei toisin mainita on seuraavissa esimerkeissä samoin kuin muuallakin hakemuksessa ja patenttivaatimuk-

sissa lämpötila celsiusasteina, osat ja prosentit painon mukaisia ja paineena ilmapaine.

Esimerkki 1

Reaktioseosta, joka sisälsi 1 175 osaa (6 moolia) butyyliakrylaatin ja isopreenin Diels-Alder-adduktia ja 384 osaa (12 moolia) rikkikiteitä, kuumennettiin 108 - 110 °C:ssa 0,5 tuntia ja sitten 155 - 165 °C:ssa 6 tuntia samalla kuplittaen typpikaasua reaktioseoksen läpi nopeudella 0,25 - 0,5 SCFH. Kuumennusjakson lopussa reaktioseoksen annettiin jäähtyä ja se suodatettiin huoneenlämpötilassa. Tuotteen annettiin seistä huoneenlämpötilassa yhden päivän ja sitten se suodatettiin uudelleen. Suodos, joka oli haluttu tuote, painoi 1 278 osaa.

Esimerkki 2

Seos, jossa oli 910 osaa (5 moolia) esimerkissä 7 valmistettua butyyliakrylaattibutadieeni-adduktia, 128 osaa (4 moolia) rikkiä ja 9 osaa trifenyylifosfiittia, valmistettiin ja kuumennettiin sekoittaen samalla typellä pyyhkäisten 142 °C:n lämpötilaan noin 1 tunnin aikana. Kuumennusta jatkettiin 185 - 186 °C:seen noin 2 tunnin ajan ja seosta pidettiin 185 - 187 °C:ssa 3,2 tuntia. Kun reaktioseoksen oli annettu jäähtyä 96 °C:seen, se suodatettiin suodatusapuaineen läpi ja suodos, joka oli haluttu tuote, sisälsi 12,0 % rikkiä.

Esimerkki 3

Toistettiin esimerkin 2 mukainen yleinen menettely sillä poikkeuksella, että seos sisälsi 259 osaa (8,09 moolia) rikkiä. Tällä tavoin saatu tuote sisälsi 21,7 % rikkiä.

Esimerkki 4

Rikki (526 osaa, 16,4 moolia) pantiin vaipalliseen korkeapainereaktoriin, johon oli sovitettu sekoittaja ja sisäiset jäähdytyskierukat. Kierukoissa kierrätettiin jäähdytettyä suolavettä reaktorin jäähdyttämiseksi ennen kaasumaisten reaktanttien tuomista. Reaktorin tiivistämi-

sen ja evakuoinnin noin 2 torriin ja jäähdytyksen jälkeen reaktoriin pantiin 920 osaa (16,4 moolia) isobuteenia ja 279 osaa (8,2 moolia) vetysulfidia. Reaktori kuumennettiin noin 182 °C:seen noin 1,5 tunnissa käyttäen ulkovaipassa höyryä. Maksimipaine 1350 psig saavutettiin noin 168 °C:ssa kuumennuksen aikana. Ennen huippureaktiolämpötilan saavuttamista paine alkoi laskea ja jatkoi laskuaan tasaisesti sitä mukaa kun kaasumaisia reaktantteja kului. Noin 10 tunnin kuluttua noin 182 °C:n reaktiolämpötilassa paine oli 310 - 340 psig ja paineen vaihtelunopeus noin 5 - 10 psig tunnissa. Reagoimaton vetysulfidi ja isobuteeni poistettiin talteenottojärjestelmään. Kun paine reaktorissa oli laskenut ilman paineen tasolle, rikitetty seos otettiin talteen nesteenä.

Seosta puhallettiin typellä noin 100 °C:ssa alhaalla kiehuvien aineiden, mukaan luettuna reagoimaton isobuteeni, merkaptaanit ja monosulfidit, poistamiseksi. Typpipuhalluksen jälkeistä jäännöstä sekoitettiin 5 % Super Filtrolilla ja suodatettiin käyttäen suodatusapuaineena piimaata. Suodos oli haluttu rikitetty koostumus, joka sisälsi 42,5 % rikkiä.

Esimerkki 5

Rikkimonokloridi (2 025 osaa, 15,0 moolia) kuumennettiin 45 °C:seen. Pinnan alla olevan kaasuvirtauksen kautta reaktoriin syötettiin 1 468 osaa (26,2 moolia) isobuteenikaasua 5 tunnin aikana. Lämpötila pidettiin välillä 40 - 45 °C. Virtauksen lopussa reaktioseoksen paino nousi 1 352 osaa.

Erillisessä reaktioastiassa lisättiin 2 150 osaa (16,5 moolia) 60 % natriumsulfidihiutaleita, 240 osaa (7,5 moolia) rikkiä ja 420 ml isopropanoliliuosta 4 000 ml vettä. Sisältö kuumennettiin 40 °C:seen. Ennalta valmistettu rikkimonokloridin ja isobuteenin addukti lisättiin 45 minuutin aikana samalla kun lämpötilan annettiin nousta 75 °C:seen. Reaktioseosta refluksoitiin 6 tuntia ja jälkikä-

teen seoksen annettiin muodostua erillisiksi kerroksiksi. Alempi vesikerros poistettiin. Ylempi orgaaninen kerros sekoitettiin kahden litran kanssa 10 % natriumhydroksidin vesiliuosta ja seosta refluksoitiin 6 tuntia. Orgaaninen kerros poistettiin taaskin ja pestiin yhdellä litralla vettä. Pesty tuote kuivattiin kuumentamalla 90 °C:ssa ja 30 mmHg paineessa. Jäännös suodatettiin piimaasuodatusapuaineen läpi, jolloin saatiin 2 070 osaa lkirkasta keltaoranssia nestettä.

Esimerkki 6

Seos, jossa oli 100 osaa soijaöljyä ja 50 osaa kaupallista C_{16}-α-olefiinia, kuumennettiin 175 °C:seen typessä ja 17,4 osaa rikkiä lisättiin vähitellen, jolloin eksoterminen reaktio sai lämpötilan nousemaan 205 °C:seen. Seosta kuumennettiin 188 - 200 °C:ssa 5 tuntia, annettiin jäähtyä vähitellen 90 °C:seen ja suodatettiin, jolloin saatiin haluttu tuote, joka sisälsi 10,13 % rikkiä.

Esimerkki 7

Seos, jossa oli 100 osaa soijaöljyä, 3,7 osaa mäntyöljyhappoa ja 46,3 osaa kaupallisia C_{15-18}-α-olefiineja, kuumennettiin 165 °C:seen ja 17,4 osaa rikkiä lisättiin. Seoksen lämpötila nousi 191 °C:seen. Se pidettiin 165 - 200 °C:ssa 7 tuntia ja jäähdytettiin sitten 90 °C:seen ja suodatettiin. Tuote sisälsi 10,13 % rikkiä.

(D-2) Hydrokarbyylifosfaatti

Eräässä toteutuksessa kulumisenestoaine (D) on hydrokarbyylifosfaatti (D-2). Fosfaatti voi olla mono-, di- tai trihydrokarbyylifosfaatti. Kukin hydrokarbyyliryhmistä sisältää riippumattomasti 1 - noin 30 hiiliatomia, edullisesti 1 - noin 24 hiiliatomia, edullisemmin 1 - noin 12 hiiliatomia. Edullisessa toteutuksessa kukin hydrokarbyyli on riippumattomasti alkyyli- tai aryyliryhmä. Jos jokin ryhmä on aryyliryhmä se sisältää 6 - noin 24 hiiliatomia, edullisemmin 6 - noin 18 hiiliatomia. Esimerkkejä hydrokarbyyliryhmistä ovat butyyli-, amyyli-, heksyyli-, oktyy-

li-, oleyyli- tai kresyyli, oktyylin ja kresyylin ollessa edullisia.

Keksinnön mukaiset hydrokarbyylifosfaatit (D-2) voidaan valmistaa saattamalla fosforihappo tai -anhydridi, edullisesti fosforipentaoksidi, reagoimaan alkoholin kanssa noin 30 - 200 °C:en lämpötilassa, edullisesti 80 - 150 °C:ssa. Fosforihappo saatetaan yleensä reaktioon alkoholin kanssa suhteessa noin 1:3,5, edullisesti 1:3.

Hydrokarbyyliryhmät voivat olla peräisin hydrokarbyyliryhmien seoksesta, joka on johdettu edellä esitetyistä kaupallisista alkoholeista (katso fosfiitti). Käyttökelpoisia Alfol 22+-alkoholeista johdettuja hydrokarbyyliryhmiä ovat primaariset C_{18-24}-alkoholit, joiden alkoholeista suurin osa on C_{22}-alkoholeja. Nämä Alfol-alkoholit voivat sisältää melko suuren osuuden (korkeintaan 40 paino-%) paraffiinisia yhdisteitä, jotka haluttaessa voidaan poistaa ennen reaktiota.

Toinen esimerkki kaupallisesta alkoholiseoksesta on Adol 60, joka käsittää noin 75 paino-% suoraketjuitia primaarista C_{22}-alkoholia, noin 15 % primaarista C_{20}-alkoholia ja noin 8 % C_{18}- ja C_{24}-alkoholeja. Adol 320 käsittää pääasiassa oleyylialkoholia. Adol-alkoholeja myy Ashland Chemical.

Procter & Camble Company myy lukuisia seoksia monohydrisistä rasva-alkoholeista, jotka on johdettu luonnossa esiintyvistä triglyserideistä ja joiden ketjunpituus on välillä C_8 - C_{18}. Seokset sisältävät erilaisia määriä rasva-alkoholeja, jotka sisältävät pääasiassa 12, 14, 16 tai 18 hiiliatomia. Esimerkiksi CO-1214 on rasva-alkoholiseos, joka sisältää 0,5 % C_{10}-alkoholia, 66,0 % C_{12}-alkoholia, 26,0 % C_{14}-alkoholia ja 6,5 % C_{16}-alkoholia. Toinen ryhmä kaupallisia seoksia on edellä esitetty "Neodol"-tuotteet, joita myy Shell Chemical Co.

Visinaaliset rasvadiolit ovat myös käyttökelpoisia ja niitä ovat Ashland Oilin yleisillä kauppanimillä Adol

114 ja Adol 158 myymät diolit. Ensin mainittu on johdettu suoraketjuisesta C_{11-14}-alfa-oefiinifraktiosta ja jälkimmäinen on johdettu C_{15-18}-fraktiosta.

Eräässä toisessa toteutuksessa hydrokarbyylifosfaatti (D-2) voi olla hydrokarbyylitiofosfaatti. Tiofosfaatit voivat sisältää 1 - 3 riikiatomia, edullisesti 1 - 2 rikkiatomia. Tiofosfaateissa voi olla sama hydrokarbyyliryhmä kuin edellä esitettiin. Tiofosfaatit valmistetaan saattamalla yksi tai useampi edellä esitetty fosfiitti reagoimaan rikitysaineen kanssa, mukaan luettuna rikki, rikkihalidit ja rikkipitoiset yhdisteet, kuten rikitetyt olefiinit, rikitetyt rasvat, merkaptaanit ja vastaavat.

Seuraavat esimerkit koskevat tiofosfaattien valmistusta.

Esimerkki 8

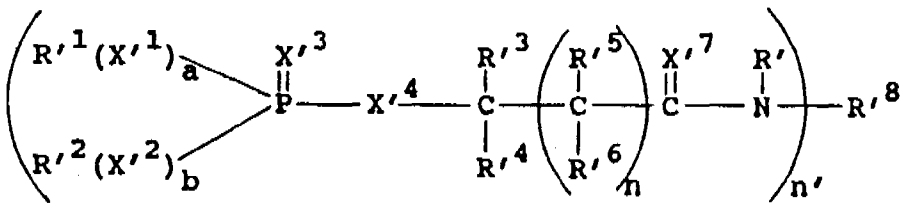
Reaktioastiaan pantiin 1 204 osaa (3,69 ekvivalenttia) trifenyylifosfiittia. Fosfiitti kuumennettiin 160 °C:seen ja 112 osaa (3,51 ekvivalenttia) rikkiä lisättiin kolmen tunnin kuluessa. Reaktiolämpötila pidettiin 160 °C:ssa 4 tuntia. Seos suodatettiin piimaan läpi ja suodos oli haluttu tuote. Suodos sisälsi 8,40 % fosforia (teoreettinen 8,7 %) ja 8,4 % rikkiä (teoreettinen 8,50 %).

(D-3) Fosforipitoiset amidit

Eräässä toisessa toteutuksessa kulumisenestoaine (D) voi olla fosforipitoinen amidi (D-3). Fosforipitoiset amidit valmistetaan yleensä saattamalla yksi edellä esitetyistä fosforihapoista, kuten fosfori-, fosfoni-, fosfiini-, tiofosfori-, mukaan luettuna ditiofosfori- samoin monotiofosfori-, tiofosfiini- tai tiofosfonihapot reagoimaan tyydyttymättömän amidin kuten akryyliamidin kanssa. Edullisesti fosforihappo on ditiofosforihappo, joka valmistetaan saattamalla fosforisulfidi reagoimaan alkoholin tai fenolin kanssa, jolloin muodostuu dihydrokarbyylidi-

tiofosforihappo. Hydrokarbyyliryhmät voivat olla sellaisia kuin on esitetty edellä hydrokarbyylifosfaateille.

Eräässä toteutuksessa kulumisenestoaine (D) on fosforipitoinen amidi (D-3), jolla on kaava:



jossa

kukin X'^1, X'^2, X'^3, X'^4 ja X'^5 on riippumattomasti happi tai rikki;

kukin R'^1 ja R'^2 on riippumattomasti hydrokarbyyliryhmä;

kukin R'^3, R'^4, R'^5, R'^6 ja R'^7 on riippumattomasti vety, halogeeni tai hydrokarbyyliryhmä;

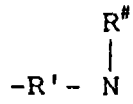
a ja b ovat riippumattomasti 0 tai 1;

n on 0 tai 1;

n' on 1, 2 tai 3;

sillä edellytyksellä, että:

(1) kun n' on 1, R'^8 on vety, $-R^{\#}$, -ROH, -ROR, -RSR tai

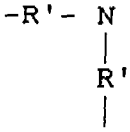


(2) kun n' on 2, R'^8 on jokin seuraavista kytkentäryhmistä: -R'-, -R*-, -R'-O-R'-, -R'-S-R'-,



ja

(3) kun n' on 3 R'^8 on kytkentäryhmä



joissa kukin $R^{\#}$ on riippumattomasti 1 - noin 12-hiilinen hydrokarbyyliryhmä, ja kukin R'on riippumattomasti aryleeni- tai alkyleeni- tai alkylideeniryhmä, jossa on 1 - noin 12 hiiliatomia.

X'^1, X'^2 ja X'^5 ovat edullisesti happia. X'^3 ja X'^4 ovat edullisesti rikki ja a sekä b ovat edullisesti 1.

Kukin R'^1 ja R'^2 on riippumattomasti 1 - noin 50-hiilinen hydrokarbyyliryhmä, edullisemmin 1 - noin 30-hiilinen, vielä edullisemmin noin 3 - 18-hiilinen, vieläkin edullisemmin noin 4 - 8-hiilinen. Kukin R'^1 ja R'^2 on edullisesti alkyyliryhmä. Esimerkkejä R'^1- ja R'^2-ryhmistä ovat riippumattomasti t-butyyli-, isobutyyli-, amyyli-, isooktyyli-, dekyyli-, dodekyyli-, eikosyyli-, 2-pentenyyli-, dodekenyyli-, fenyyli-, naftyyli-, alkyylifenyyli-, alkyylinaftyyli-, fenyylialkyyli-, naftyylialkyyli-, alkyylifenyylialkyyli-, alkyylinaftyylialkyyliryhmät ja vastaavat.

Kukin R'^3, R'^4, R'^5, R'^6 ja R'^7 on riippumattomasti vety tai 1 - noin 50-hiilinen hydrokarbyyliryhmä, edullisemmin 1 - noin 30-hiilinen, vielä edullisemmin 1 - noin 18-hiilinen, vieläkin edullisemmin 1 - noin 8-hiilinen. Edullisesti kukin R'^3, R'^4, R'^5, R'^6 ja R'^7 on riippumattomasti vety, 1 - noin 22-hiilinen alkyyliryhmä, noin 4 - 22-hiilinen sykloalkyyliryhmä tai aromaatti-, alkyylisubstituoitu aromaatti- tai aromaattisubstituoitu alkyyliryhmä, jossa on noin 4 - 34 hiiliatomia.

Edullisesti kukin R' on riippumattomasti alkyleeni- tai alkylideeniryhmä, jossa on 1 - noin 12, edullisemmin 1 - noin 6, vielä edullisemmin 1 hiiliatomi. R' on edullisesti metyleeni, etyleeni tai propyleeni, edullisesti metyleeni.

Fosforipitoiset amidit (D-3) voidaan valmistaa fosforipitoisen hapon, edullisesti edellä esitetyn ditiofosforihapon reaktiolla akryyliamidin, kuten N,N'-metyleenibisakryyliamidin, metakryyliamidin, krotonamidin tai vas-

taavan kanssa. Saatu reaktiotuote voidaan edelleen saattaa reagoimaan silloittavien tai kytkevien yhdisteiden kanssa, esimerkiksi formaldehydin tai paraformaldehydin kanssa, kytkettyjen yhdisteiden muodostamiseksi.

Fosforipitoiset amidit tunnetaan alalla ja niitä on esitetty US-patenteissa 4 876 374, 4 770 807 ja 4 670 169, jotka esitetään viitteiksi fosforiamideista ja niiden valmistuksesta.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksinnön mukaisia fosforipitoisia amideja (D-3).

Esimerkki 9

1 017 osaan (3,0 ekvivalenttia) typessä olevaa O,O-di-4-metyyli-2-pentyylifosforiditiohappoa lisättiin 213 osaa (3,0 ekvivalenttia) akryyliamidia. Reaktion eksotermi oli 65 °C ja sitä pidettiin yhdestä kolmeen tuntia 65 - 75 °C:ssa. Tuote suodatettiin piimaan läpi ja suodos oli haluttu tuote. Tuote sisälsi 7,65 % fosforia (teoreettinen 7,82 %), 3,51 % typpeä (teoreettinen 3,50 %) ja 16,05 % rikkiä (teoreettinen 16,06 %).

Esimerkki 10

Seokseen, jossa oli 1 494 osaa (3,79 ekvivalenttia) O,O-di-iso-oktyylifosforiditiohappoa ja 800 osaa tolueenia typpikaasukehässä, lisättiin 537 osaa (3,79 ekvivalenttia) 50 % akryyliamidin vesiliuosta 1 tunnin luluessa. Reaktioseoksen eksotermi oli noin 53 °C ja 64 osaa (1,93 ekvivalenttia) paraformaldehydiä ja 18 osaa (0,095 ekvivalenttia) p-tolueenisulfonihydraattia lisättiin. Kuumennusta jatkettiin refluksoiden (91 - 126 °C) 4 tuntia kooten samalla 305 osaa vettä. Seos jäähdytettiin noin 90 °C:seen ja 7,6 osaa (0,095 ekvivalenttia) natriumhydroksidin 50 % vesiliuosta lisättiin. Jäähdytystä jatkettiin 30 °C:seen ja vakuumia käytettiin (15 mmHg). Tolueeniliuotin poistettiin samalla nostaen lämpötila 110 °C:seen. Jäännös suodatettiin piimaan läpi ja suodos oli haluttu tuote. Tuote

sisälsi 6,90 % fosforia (teoreettinen 6,75 %) ja 2,92 % typpeä (teoreettinen 2,97 %).

(D-4) Fosforipitoinen karboksyyliesteri

Eräässä toteutuksessa kulumisenestoaine (D) on fosforipitoinen karboksyyliesteri (D-4). Fosforipitoiset esterit voidaan valmistaa yhden edellä esitetyn fosforihapon, esimerkiksi ditiofosforihapon, ja alfa,beta-tyydyttymättömän karboksyyliyhdisteen, kuten akryyli- tai metakryylihapon tai -esterin, reaktiossa. Jos käytetään karboksyylihappoa esteri voidaan muodostaa sitten myöhemmässä reaktiossa alkoholin kanssa. Tyydyttymättömät karboksyyliesterit voivat sisältää noin 4 - 40 hiiliatomia, edullisesti 4 - noin 12. Edullisesti tyydyttymätön karboksyylihappo on karboksyylihapon allyyli- tai vinyyliesteri tai tyydyttymättömän karboksyylihapon esteri.

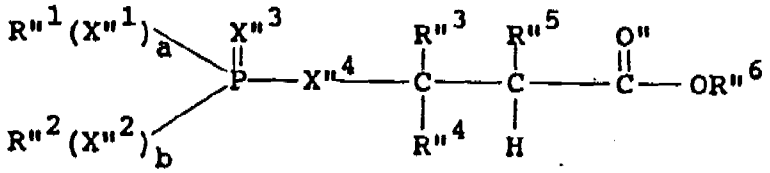
Karboksyylihapon vinyyliesteri voidaan esittää kaavalla $R_6CH=CH-O(O)CR_7$, jossa R_6 on vety tai 1 - noin 30-hiilinen hydrokarbyyliryhmä, edullisesti vety tai 1 - noin 12-hiilinen hydrokarbyyliryhmä, edullisemmin vety, ja R_7 on 1 - noin 30-hiilinen, edullisesti 1 - noin 12-hiilinen, edullisemmin 1 - noin 8-hiilinen hydrokarbyyliryhmä. Esimerkkejä vinyyliestereistä ovat vinyyliasetaatti, vinyyli-2-etyyliheksanaatti, vinyylibutanaatti, vinyylikrotonaatti.

Eräässä toisessa toteutuksessa tyydyttymätön karboksyyliesteri on esteri tyydyttymättömästä karboksyylihaposta kuten maleiini-, fumaari-, akryyli-, metakryyli-, itakoni-, sitrakonihaposta tai vastaavasta. Eräässä toteutuksessa esterillä on kaava $R_8O-(O)C-HC=CH-C(O)OR_8$, jossa kukin R_8 on riippumattomasti 1 - noin 18-hiilinen, edullisesti 1 - noin 12-hiilinen, edullisemmin 1 - noin 8-hiilinen hydrokarbyyliryhmä.

Esimerkkejä tyydyttymättömistä karboksyylieste-reistä, jotka ovat käyttökelpoisia keksinnössä, ovat metyyliakrylaatti, etyyliakrylaatti, 2-etyyliheksyyliakry-

laatti, 2-hydroksietyyliakrylaatti, etyylimetakrylaatti, 2-hydroksietyylimetakrylaatti, 2-hydroksipropyylimetakrylaatti, 2-hydroksipropyyliakrylaatti, etyylimaleaatti, butyylimaleaatti ja 2-etyyliheksyylimaleaatti. Edellinen luettelo sisältää mono- ja diesterit maleiini-, fumaari- ja sitrakonihapoista.

Eräässä toteutuksessa fosforipitoisella karboksyyliesterillä (D-4) on kaava:



jossa

kukin $X"^1$, $X"^2$, $X"^3$ ja $X"^4$ on riippumattomasti happi tai rikki,

$R"^1$ ja $R"^2$ ovat riippumattomasti hydrokarbyyliryhmiä,

$R"^3$, $R"^4$ ja $R"^5$ ovat riippumattomasti vetyjä tai hydrokarbyyliryhmiä,

a ja b ovat riippumattomasti 0 tai 1.

$X"^1$ ja $X"^2$ ovat edullisesti happia ja $X"^3$ ja $X"^4$ ovat edullisesti rikkiä.

$R"^1$ ja $R"^2$ ovat kumpikin riippumattomasti 1 - noin 50-hiilinen, edullisesti 1 - noin 30-hiilinen, edullisemmin 3 - noin 18-hiilinen, vielä edullisemmin 4 - noin 8-hiilinen hydrokarbyyliryhmä. $R"^1$ ja $R"^2$ ovat kumpikin edullisesti riippumattomasti alkyyliryhmiä. Esimerkkejä $R"^1$- ja $R"^2$-ryhmistä ovat riippumattomasti t-butyyli-, isobutyyli-, amyyli-, iso-oktyyli-, dekyyli-, dodekyyli-, eikosyyli-, 2-pentenyyli-, dodekenyyli-, fenyyli-, naftyyli-, alkyylifenyyli-, alkyylinaftyyli-, fenyylialkyyli-, naftyylialkyyli-, alkyylifenyylialkyyli-, alkyylinaftyyli-alkyyliryhmät ja vastaavat.

Edullisesti kukin $R"^3$, $R"^4$ ja $R"^5$ ovat riippumattomasti vety tai 1 - noin 50-hiilinen hydrokarbyyliryhmä. Edullisemmin kukin $R"^3$, $R"^4$ ja $R"^5$ on riippumattomasti vety, 1 - noin 22-hiilinen alkyyliryhmä, noin 4 - 22-hiilinen sykloalkyyliryhmä tai aromaattinen, alkyylisubstituoitu aromaattinen tai aromaattisubstituoitu alkyyliryhmä, jossa on noin 4 - 34 hiiliatomia.

$R"^6$ on edullisesti 1 - noin 22-hiilinen alkyyliryhmä, noin 4 - 22-hiilinen sykloalkyyliryhmä tai aromaattinen, alkyylisubstituoitu aromaattinen tai aromaattisubstituoitu alkyyliryhmä, jossa on noin 4 - 34 hiiliatomia.

Erityisen edullisessa toteutuksessa $R"^1$ ja $R"^2$ ovat kumpikin riippumattomasti noin 3 - 18-hiilinen alkyyliryhmä, $X"^1$ ja $X"^2$ ovat happia, X" ja $X"^4$ ovat rikki, $R"^3$, $R"^4$ ja $R"^5$ ovat riippumattomasti vety tai metyyli ja n" on 1.

(D-5) Fosforipitoinen eetteri

Eräässä toteutuksessa kulumisenestoaine (D) on reaktiotuote fosforihaposta ja vinyylieetteristä. Vinyylieetterillä on kaava R_8-CH_2=CH-OR_9, jossa kukin R_8 on vety tai 1 - noin 30-hiilinen, edullisesti 1 - noin 24-hiilinen, edullisemmin 1 - noin 12-hiilinen hydrokarbyyliryhmä, ja R_9 on 1 - noin 30-hiilinen, edullisesti 1 - noin 24-hiilinen, edullisemmin 1 - noin 12-hiilinen hydrokarbyyliryhmä. Esimerkkejä vinyylieettereistä ovat vinyylimetyylieetteri, vinyylipropyylieetteri, vinyyli-2-etyyliheksyylieetteri ja vastaavat.

(D-6) Ditiokarbamaattiyhdisteet

Eräässä toteutuksessa kulumisenestoaine (D) on ditiokarbamaattipitoinen yhdiste (D-6). Ditiokarbamaattipitoisia yhdisteitä voivat olla ditiokarbamaattiesterit, ditiokarbamaattiamidit, ditiokarbaamiesterit tai alkyleenikytketyt ditiokarbamaatit. Ditiokarbamaattiamidit, -eetteri ja -esterit valmistetaan samoin kuin esitettiin edellä fosforipitoisille amideille ja estereille. Yleisesti ditiokarbaamihappo saatetaan reagoimaan tyydyttymättömän

amidin, eetterin tai esterin kanssa, jolloin muodostuu ditiokarbamaattipitoisia yhdisteitä.

Ditiokarbamaattipitoisen yhdisteen valmistuksessa käytettävät ditiokarbamaatit valmistetaan amiinin ja hiilidisulfidin tai karbonyylisulfidin reaktiossa. Amiini on yleensä jokin edellä esitetty amiini. Edullisesti amiinit ovat sekundaarisia amiineja. Erityisiä amiineja ovat dimetyyliamiini, dietyyliamiini, dipropyyliamiini, dibutyyliamiini, diamyyliamiini, diheksyyliamiini ja diheptyyliamiini. Myös epäsymmetrisiä amiineja voidaan käyttää ja niitä ovat metyylietyyliamiini, etyylibutyyliamiini, etyyliamyyliamiini ja vastaavat. Tyydyttymätön amidi, eetteri tai esteri on edullisesti alfa,beta-tyydyttymätön yhdiste. Näitä yhdisteitä on esitetty edellä. Edullisesti näitä yhdisteitä ovat metyyliakrylaatti, etyyliakrylaatti, 2-etyyliheksyyliakrylaatti, 2-hydroksietyyliakrylaatti, etyylimetakrylaatti, 2-hydroksietyylimetakrylaatti, 2-hydroksipropyylimetakrylaatti, 2-hydroksipropyyliakrylaatti, akryyliamidi ja akrylonitriili, edullisesti akryyliamidit. Akryyliamideja ovat akryyliamidi, metakryyliamidi, bisakryyliamidi, bismetakryyliamidi, bismetyleeniakryyliamidi, N-hydroksimetyyliakryyliamidi, N-merkaptometyyliakryyliamidi, N-(metyyli,etyyli,bioeetteri)akryyliamidi ja N-(metyyli,etyyli,eetteri)akryyliamidi.

Ditiokarbamaatit saatetaan reagoimaan tyydyttymättömien yhdisteiden kanssa noin 25 - noin 125 °C:n lämpötilassa, edullisesti noin 50 - noin 100 °C:ssa, edullisemmin 70 - noin 90 °C:ssa. Reaktio voidaan suorittaa liuottimen läsnä ollessa tai ilman sitä. Liuottimia ovat hiilivedyt, kuten tolueeni, ksyleeni, heksaani, heptaani, keroseeni, bensiinit tai voiteluviskositeetin omaavat öljyt samoin kuin kloorihiilivedyt mukaan luettuna kloroformi, hiilitetrakloridi ja vastaavat. Myös alkoholeja voidaan käyttää, esimerkiksi metanolia, etanolia, propanolia, butanolia, 2-etyyliheksanolia ja vastaavia.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksinnön mukaisia ditiokarbamaattipitoisia yhdisteitä (D-6).

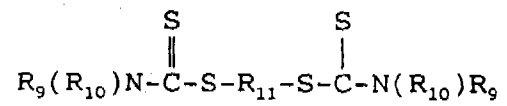
Esimerkki 11

1 litran pulloon pantiin 71 g akryyliamidia ja 60 g 95 % etanolia. Seosta sekoitettiin huoneenlämpötilassa 3/4 tuntia. Lisättiin vielä 40 g 95 % etanolia akryyliamidin liuottamiseksi kokonaan. Liuokseen lisättiin 76 g CS_2:a. Diamyyliamiini (157 g) lisättiin 1,23 tunnin kuluessa. Eksotermisyyttä esiintyi 41 °C:seen. Seosta kuumennettiin ja lämpötila pidettiin 50 - 55 °C:ssa kolme tuntia. Seos stripattiin sitten vakuumissa 91 °C:ssa ja 20 mmHg:ssa, jolloin tislettä saatiin 113 g. Jäännös suodatettiin piimaasuodatusapuaineen läpi, jolloin suodoksena saatiin 281 g kirkasta, keltaista, viskoottista nestettä.

Esimerkki 12

1 litran pulloon pantiin 172 g metyyliakrylaattia ja 156 g CS_2:a. Seosta sekoitettiin huoneenlämpötilassa ja 146 g dietyyliamiinia lisättiin 2 3/4 tunnissa, jolloin eksotermi oli 62 °C. Seos pidettiin sitten 55 °C:ssa 2 1/2 tuntia ja sitten sen annettiin jäähtyä seisottaen yön yli. Reaktioseosta sekoitettiin sitten ja se kuumennettiin noin 55 °C:seen ja pidettiin tässä lämpötilassa kaksi tuntia. Seos stripattiin sitten vakuumissa 73 °C:ssa 9 mmHg:ssa. Jäännös suodatettiin sitten piimaasuodatusapuaineen läpi, jolloin saatiin 447 g kirkasta, ruskeaa suodosta.

Eräässä toteutuksessa ditiokarbamaattipitoinen yhdiste (D-6) on alkyleenikytketty ditiokarbamaatti. Alkyleenikytketyt ditiokarbamaatit voidaan esittää kaavalla



jossa R_9, R_{10} ja R_{11} on määritelty edellä.

Kukin R_9 on riippumattomasti vety, 1 - noin 18-hiilinen, edullisesti 1 - noin 10-hiilinen, edullisemmin 1 - noin 6-hiilinen hydrokarbyyli, tai R_9 yhdessä RR_{10}:n ja typpiatomin kanssa muodostaa viisi-, kuusi- tai seitsenatomisen heterosyklisen ryhmän. Edullisesti kukin R_9 on vety tai alkyyliryhmä, edullisemmin vety tai propyyli-, butyyli-, amyyli- tai heksyyliryhmä, edullisemmin butyyliryhmä. Edelliseen luetteloon sisältyvät näiden ryhmien kaikki stereojärjestykset, mukaan luettuna isopropyyli, n-propyyli, sek-butyyli, isobutyyli ja n-butyyli.

Kukin R_{10} on riippumattomasti 1 - noin 18-hiilinen hydrokarbyyliryhmä tai R_{10} yhdessä R_9:n ja typpiatomin kanssa muodostaa viisi-, kuusi- tai seitsenatomisen heterosyklisen ryhmän. Kun R_{10} on hydrokarbyyliryhmä, se määritellään samoin kuin R_9:n ollessa hydrokarbyyliryhmä.

Kun R_9 ja R_{10} yhdessä typpiatomin kanssa muodostavat viisi-, kuusi- tai seitsenatomisen heterosyklisen ryhmän, hetrosyklinen ryhmä on pyrrolidinyyli-, piperidinyyli-, morfolinyyli- tai piperatsinyyliryhmä. Heterosyklinen ryhmä voi heterosyklisessä renkaassa sisältää yhden tai useamman, edullisesti 1 - 3 alkyylisubstituenttia. Alkyylisubstituentit sisältävät edullisesti noin 1 - 6 hiiliatomia. Esimerkkejä heterosyklisistä ryhmistä ovat 2-metyylimorfolinyyli-, 3-metyyli-5-etyylipiperidinyyli-, 3-heksyylimorfolinyyli-, tetrametyylipyrrolidinyyli-, piperatsinyyli-, 2,5-dipropyylipiperatsinyyli-, piperidinyyli-, 2-butyylipiperatsinyyli-, 3,4,5-trietyylipiperidinyyli-, 3-heksyylipyrrolidinyyli- ja 3-etyyli-5-isopropyylimorfolinyyliryhmät. Edullisesti heterosyklinen ryhmä on pyrrolidinyyli- tai piperidinyyliryhmä.

Eräässä toteutuksessa R_9 on riippumattomasti vety tai hydrokarbyyliryhmä ja kukin R_{10} on riippumattomasti hydrokarbyyliryhmä. Eräässä toisessa toteutuksessa toinen R_9 ja R_{10} yhdessä typpiatomin kanssa muodostavat viisi-, kuusi- tai seitsenatomisen heterosyklisen ryhmän ja toinen

R_9 on riippumattomasti vety tai hydrokarbyyliryhmä ja toinen R_{10} on hydrokarbyyliryhmä. Eräässä toisessa toteutuksessa kumpikin R_9 ja R_{10} yhdessä typpiatomin kanssa muodostavat viisi-, kuusi- tai seitsenatomisen heterosyklisen ryhmän.

R_{11} on hydrokarbyleeniryhmä, jossa on 1 - noin 10 hiiliatomia, edullisesti 1 - noin 4, edullisemmin 1 tai 2. Edullisesti R_{11} on alkyleeni, aryleeni, alkaryleeni tai aryylialkyleeni. Eräässä toteutuksessa R_{11} on alkyleeniryhmä, edullisesti metyleeni- tai etyleeniryhmä, edullisemmin metyleeni.

Eräässä toteutuksessa R_{11} on aryleeniryhmä, alkaryleeniryhmä tai aralkyleeniryhmä, jossa on 6 - noin 10 hiiliatomia, edullisesti 6 - noin 8. Edullisesti R_{11} on fenyylimetyleeni, fenyylietyleeni, fenyylidietyleeni, fenyleeni, tolyleeni jne.

Keksinnössä käyttökelpoiset alkyleenikytketyt ditiokarbamaatit voidaan valmistaa ditiokarbaamihapposuolan ja sopivan dihalogeenipitoisen hiilivedyn kanssa sopivassa reaktioväliaineessa. Sopivia reaktioväliaineita ovat alkoholit, kuten etanoli ja metanoli, ketonit, kuten asetoni tai metyylietyyliketoni, eetterit, kuten dibutyylieetteri tai dioksaani sekä hiilivedyt, kuten petrolieetteri, bentseeni ja tolueeni. Reaktio suoritetaan yleensä noin 25 - 150 °C:n lämpötilassa, edullisemmin noin 25 - 100 °C:ssa.

US-patentti 3 876 550, Holubec, koskee voiteluainekoostumuksia, jotka sisältävät alkyleeniditiokarbaamiyhdisteitä. US-patentit 1 726 647 ja 1 736 429, Cadwell, esittävät fenyylimetyleenibis(tiokarbamaatteja) ja niiden valmistusmenetelmiä. Nämä patentit mainitaan viitteiksi ditiokarbamaatteja ja niiden valmistusmenetelmiä koskevista opetuksistaan.

Seuraavat esimerkit koskevat ditiokarbamaattipitoisia yhdisteitä (D-6).

Esimerkki 13

Reaktioastiaan pantiin 1 000 osaa (7,75 moolia) di-n-butyyliamiinia, 650 osaa (8,1 moolia) natriumhydroksidin 50-%:ista vesiliuosta ja 1 356 osaa vettä. Hiilidisulfidia (603 osaa, 7,9 moolia) lisättiin edelliseen seokseen samalla kun reaktioseoksen lämpötila pidettiin alle noin 63 °C:ssa. Kun kaikki hiilidisulfidi oli lisätty, lisättiin metyleenidikloridi (363 osaa, 4,3 moolia) neljän tunnin kuluessa samalla kun reaktioseos kuumennettiin 88 °C:seen. Metyleenidikloridin lisäyksen jälkeen seosta kuumennettiin vielä 3 tuntia 85 - 88 °C:n lämpötilassa. Sekoitus lopetettiin ja vesifaasi poistettiin. Reaktioseos stripattiin 150 °C:ssa ja 50 elohopeamillimetrissä. Jäännös suodatettiin. Suodoksessa oli 6,5 % typpeä ja 30,0 % rikkiä.

Voiteluainekoostumukset

Keksijät ovat keksineet, että yhdistelmä (A) happaman orgaanisen yhdisteen emäksisestä alkali- tai maa-alkalimetallisuolasta, (B) muusta metallidekativaattorista kuin dimerkaptotiadiatsolista ja (C) hydrokarbyylifosfiitista antaa termistä stabiilisuutta voiteluainekoostumuksille. Emäksistä metallisuolaa (A) ja hydrokarbyylifosfiittia (C) on oltava mukana siten, että (A):n ekvivalenttien suhde kokonaisemäsluvusta laskettuna fosfiittiekvivalentteihin (C) fosforiatomeista laskettuna on oltava vähintään yksi. Emäksisen metallisuolan (A) ylimäärää voidaan käyttää, ts. kokonaisemäsluvun suhde fosfiittiekvivalentteihin (C) voi olla suurempi kuin 1.

Keksinnön mukaisia koostumuksia voidaan käyttää voiteluainekoostumuksissa ja toiminnallisissa nesteissä. Koostumukset ovat käyttökelpoisia siirtonesteinä, mukaan luettuna hydrauliset, vaihde-, automaattivaihteisto- ja vetonesteet, edullisesti hydrauliset nesteet.

Eräässä toteutuksessa koostumuksissa ei ole sinkkiditiofosfaatteja. Termillä "ei ole" tarkoitetaan koos-

tumuksia, joissa ei oleellisesti ole sinkkiditiofosfaatteja. Eräässä toisessa toteutuksessa koostumuksissa ei ole fosforipitoista esteriä tai amidia. Eräässä toisessa toteutuksessa koostumuksissa ei ole sinkkiä.

Voiteluaineikoostumuksissa ja toiminnallisissa nesteissä käytetään voiteluviskositeetin omaavaa öljyä, mukaan luettuna luonnon ja synteettiset öljyt ja niiden seokset. Luonnon öljyjä ovat eläinöljyt, kasviöljyt, mineraalivoiteluöljyt, liuotin- tai happokäsitellyt mineraaliöljyt sekä hiilestä tai liuskesavesta johdetut öljyt. Synteettisiä voiteluöljyjä ovat hiilivetyöljyt, halosubstituoidut hiilivetyöljyt, alkyleenioksidipolymeerit, dikarboksyylihappojen ja polyolien esterit, fosforipitoisten happojen esterit, polymeeriset tetrahydrofuraanit ja silikonipohjaiset öljyt.

Erityisesimerkkejä voiteluviskositeetin omaavista öljyistä on esitetty US-patentissa 4 326 972 ja EP-patenttijulkaisussa 107 282, jotka molemmat esitettään viitteinä voiteluaineista. Lyhyt perusselvitys voiteluainepohjaöljyistä on esitetty artikkelissa D. V. Brock, "Lubricant Base Oils", Lubrication Engineering, vol. 43, sivut 184 - 185, maaliskuu 1987. Artikkeli mainitaan viitteeksi voiteluöljyistä. Kuvaus voiteluviskositeetin omaavista öljyistä on esitetty US-patentissa 4 582 618 (palsta 2, rivi 37 - palsta 3, rivi 63, rajat mukaan lukien), joka mainitaan viitteeksi voiteluviskositeetin omaavista öljyistä.

Yliemäksisen metallisuolan (A) määrä on yleensä noin 0,005 %:sta, edullisesti noin 0,01 %:sta, edullisemmin noin 0,075 %:sta alkaen korkeintaan noin 5 %:iin, edullisesti noin 1 %:iin, edullisemmin noin 3 %:iin koko koostumuksen painosta. Metallideaktivaattorin (B) määrä on yleensä noin 0,001 %:sta, edullisesti 0,005 %:sta, edullisemmin noin 0,05 %:sta alkaen korkeintaan noin 0,2 %:iin, edullisesti noin 0,1 %:iin, edullisemmin noin 0,05 %:iin koko koostumuksen painosta. Fosfiitin (C) määrä

on yleensä noin 0,01 %:sta, edullisesti noin 0,05 %:sta, edullisemmin noin 0,075 %:sta alkaen korkeintaan noin 5 %:iin, edullisesti noin 1 %:iin, edullisemmin noin 0,5 %:iin koko koostumuksen painosta.

Eräässä toisessa toteutuksessa keksinnön mukaiset koostumukset sisältävät noin 0,001 %:sta, edullisesti noin 0,05 %:sta, edullisemmin noin 0,075 %:sta alkaen korkeintaan noin 5 %:iin, edullisesti noin 2 %:iin, edullisemmin noin 1 %:iin koostumuksen painosta rikki-, fosfori- tai rikki- ja fosforipitoista kulumisenestoainetta (D). Emäksisen metallisuolan (A) ollessa emäksinen magnesiumsalisylaatti, on (D):n määrä korkeintaan noin 0,40 % koko koostumuksen painosta, edullisesti noin 0,01 %:sta, edullisemmin noin 0,05 %:sta alkaen korkeintaan noin 0,40 %:iin, edullisesti noin 0,3 %:iin, edullisemmin noin 0,25 %:iin.

Edellä esitettyä keksinnön mukaista koostumusta voidaan käyttää voiteluaineissa, toiminnallisissa nesteissä tai konsentraateissa sellaisenaan tai yhdessä jonkin tunnetun lisäaineen kanssa, joita ovat rajoittamatta dispergointiaineet, hapettumisenestoaineet, kulumisenestoaineet, paineenkestoaineet, emulgaattorit, demulgaattorit, kitkanmodifiointiaineet, ruosteenestoaineet, korroosionestoaineet, viskositeetin parantajat, jähmepisteen alentajat, väriaineet sekä liuottimet, jotka parantavat käsiteltävyyttä ja joita voivat olla alkyyli- ja/tai aryylihiilivedyt. Näiden lisäaineiden määrät vaihtelevat lopputuotteen tarpeesta riippuen.

Dispergointiaineita ovat rajoittamatta hiilivetysubstituoidut meripihkaimidit, meripihka-amidit, esterit ja Mannich-dispergointiaineet samoin kuin aineet, jotka toimivat sekä dispergointiaineina että viskositeetin parantajina. Näitä dispergointiaineita on esitetty edellä asyloituina typpiyhdisteinä, hydrokarbyylisubstituoituina amiineina ja Mannich-reaktiotuotteina. Edellä luetellut dispergointiaineet voidaan jälkikäsitellä sellaisilla rea-

gensseilla kuten urea, tiourea, hiilidisulfidi, aldehydit, ketonit, karboksyylihapot, hiilivetysubstituoitu meripihka-anhydridi, nitriilit, epoksidit, booriyhdisteet, fosforiyhdisteet ja vastaavat.

Hapettumisenestoaineita, korroosionestoaineita, painetta kestäviä ja kulumisenestoaineita ovat rajoittamatta klooratut alifaattiset hiilivedyt, booripitoiset yhdisteet, mukaan luettuna boraattiesterit ja molybdeeniyhdisteet.

Viskositeetin parantajia ovat rajoittamatta polyisobuteenit, polymetakrylaattihappoesterit, polyakrylaattihappoesterit, dieenipolymeerit, polyalkyylistyreenit, alkenyyliaryyli/konjugoitu dieeni -kopolymeerit, polyolefiinit ja monifunktionaaliset viskositeetin parantajat.

Jähmepisteen alentajat ovat erityisen käyttökelpoinen lisäainetyyppi, jotka usein sisällytetään tässä esitettyihin voiteluöljyihin. Katso esimerkiksi sivu 8 teoksessa C.V. Smalheer ja R. kennedy Smith: "Lubricant Additives" (Lesius-Hiles Company Publishers, Cleveland, Ohio, 1967).

Vaahdonestoaineita, joita käytetään vähentämään tai estämään stabiilin vaahdon muodostumista, ovat silikonit ja orgaaniset polymeerit. Esimerkkejä näistä ja muista vaahdonestokoostumuksista on esitetty teoksessa Henry T. Kerner: "Foam Control Agents" (Noyes Data Corporation, 1976), sivut 125 - 162.

Näitä ja muita lisäaineita on esitetty yksityiskohtaisemmin US-patentissa 4 582 618 (palsta 14 rivi 52 - palsta 17, rivi 16, rajat mukaan luettuina), joka mainitaan viitteksi muista lisäaineista, joita voidaan käyttää yhdessä esillä olevan keksinnön kanssa.

Seuraavana on esimerkkejä keksinnössä käyttökelpoisista voiteluaineista.

Taulukko I

Voiteluaineet (paino-%)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Dibutyylivetyfosfiitti	0,1	0,1			0,1		0,1			0,1
Trifenyylifosfiitti			0,075					0,1		
Di-2-etyyliheksyylifosfiitti				0,09		0,1			0,1	
Tolytriatsoli	0,01	0,01			0,01	0,008	0,01		0,01	0,01
Bentsotriatsoli			0,01	0,01				0,01		
Oktyyli-imidatsoli										
Natriumsulfonaatti (metallisuhde = 20, kokonaisemäsluku = 440, ja 36 paino-% 100 neutraalimineraaliöljyä)				0,08						
Kalsiumsulfonaatti (metallisuhde = 20, kokonaisemäsluku = 400, ja 44 paino-% 100 neutraalimineraaliöljyä)			0,075					0,1		
Kalsiumfenaatti (metallisuhde = 5, kokonaisemäsluku = 250, ja 30 paino-% 100 neutraalimineraaliöljyä)						0,1				

Taulukko I

Voiteluaineet (paino-%) (jatkoa)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Magnesiumsulfonaatti (metallisuhde = 15, kokonaisemäsluku = 400, ja 32 paino-% 100 neutraalimineraaliöljyä)					0,1				0,1	0,1
Magnesiumsalisylaatti (metallisuhde = 6, kokonaisemäsluku = 345, ja 38 paino-% 100 neutraalimineraaliöljyä)	0,1	0,1					0,1			
Reaktiotuote propyleenioksidista ja tetrapropenyylimeripihkahaposta	0,05				0,05		0,05		0,05	0,05
Fosforipitoinen amidi, joka on johdettu di-iso-oktyyliditiofosforihaposta, akryyliamidista ja paraformaldehydistä			0,15							

Taulukko I

Voiteluaineet (paino-%) (jatkoa)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Fosoripitoinen karboksyyli-esteri, joka on johdettu isobutyyliamyyliditiofosfori-haposta ja metyyliakrylaatista, jälkikäsitelty propyleeni-oksidilla				0,1					0,2	
Ditiokarbamaattipitoinen esteri, joka on johdettu dibutyylitiokarbamaatista ja metyyliakrylaatista				0,1		0,2				
Metyleeni-bis(dibytyylidi-tiokarbamaatti)								0,2		
Trikresyylifosfaatti	0,2	0,15			0,2		0,2			
Esimerkin 7 tuote		0,5		0,25		0,25				
2,6-di-t-butylifenoli	0,25			0,25	0,25		0,25	0,5		
Di(nonyylifenyyli)amiini	0,25		0,5		0,25	0,25	0,25		0,5	0,5
Mineraaliöljy	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

* = loput

Taulukko I

Voiteluaineet (paino-%)

	K	L	M	N	O
Dibutyylivetyfosfiitti	0,03	0,03		0,05	
Trifenyylifosfiitti			1,0	0,10	0,02
Di-2-etyyliheksyylifosfiitti					
Tolytriatsoli	0,005		0,5	0,005	0,01
Bentsotriatsoli					
Oktyyli-imidatsoli		0,05			
Natriumsulfonaatti (metallisuhde = 20, kokonaisemäsluku = 440, ja 36 paino-% 100 neutraalimineraaliöljyä)					
Kalsiumsulfonaatti (metallisuhde = 20, kokonaisemäsluku = 400, ja 44 paino-% 100 neutraalimineraaliöljyä)	0,25	0,4	2,0		
Kalsiumfenaatti (metallisuhde = 5, kokonaisemäsluku = 250, ja 30 paino-% 100 neutraalimineraaliöljyä)					

Taulukko I

Voiteluaineet (paino-%) (jatkoa)

	K	L	M	N	O
Magnesiumsulfonaatti (metallisuhde = 15, kokonaisemäsluku = 400, ja 32 paino-% 100 neutraalimineraaliöljyä)				1,0	0,4
Magnesiumsalisylaatti (metallisuhde = 6, kokonaisemäsluku = 345, ja 38 paino-% 100 neutraalimineraaliöljyä)					
Reaktiotuote propyleenioksidista ja tetrapropenyylimeripihkahaposta	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Fosforipitoinen amidi, joka on johdettu di-iso-oktyyliditiofosforihaposta, akryyliamidista ja paraformaldehydistä					

Taulukko I

Voiteluaineet (paino-%) (jatkoa)

	M	L	M	N	O
Fosoripitoinen karboksyyli-esteri, joka on johdettu isobutyyliamyyliditiofosfori-haposta ja metyyliakrylaatista, jälkikäsitelty propyleeni-oksidilla					
Ditiokarbamaattipitoinen esteri, joka on johdettu dibutyylitiokarbamaatista ja metyyliakrylaatista					
Metyleeni-bis(dibytyylidi-tiokarbamaatti)					
Trikresyylifosfaatti					
Esimerkin 7 tuote		1,0	0,05	1,0	0,25
2,6-di-t-butylifenoli					
Di(nonyylifenyyli)amiini					
Mineraaliöljy					

* = loput

Vaikka keksintö onkin esitetty edullisten toteutustensa yhteydessä, tulee ymmärtää, että erilaiset muunnokset ovat alan ammattilaiselle ilmeisiä hänen luettuaan selityksen. Sen vuoksi tulee ymmärtää, että hakemuksessa esitetty keksintö kattaa nämä muunnokset, kun ne kuuluvat patenttivaatimusten piiriin.

Patenttivaatimukset:

1. Koostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää:

(A) vähintään yhden emäksisen alkali- tai maa-alkalimetallisuolan happamasta orgaanisesta yhdisteestä tai seoksen näistä,

(B) vähintään yhden metallideaktivaattorin, joka on muu kuin dimerkaptotiadiatsoli, tai sen johdannaisen, ja

(C) vähintään yhden hydrokarbyylifosfiitin, jossa (A):n ekvivalenttien suhde kokonaisemäsluvusta laskettuna (C):n ekvivalentteihin nähden fosforiatomeista laskettuna on vähintään yksi,

edellyttäen, että koostumuksessa ei ole sinkkiditiofosfaattia ja

edellyttäen, että (A):n ollessa emäksinen magnesiumsalisylaatti koostumus sisältää (D) korkeintaan noin 0,40 paino-% rikki-, fosfori- tai rikki- ja fosforipitoista kulumisenestoainetta.

2. Koostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää:

(A) vähintään yhden yliemäksisen magnesiumkarboksylaatin tai -sulfonaatin,

(B) tolytriatsolin tai bentsotriatsolin ja

(C) vähintään yhden hydrokarbyylifosfiitin, jossa fosfiitin hydrokarbyyliryhmät sisältävät riippumattomasti 1 - noin 18 hiiliatomia ja (A):n ekvivalenttien suhde kokonaisemäsluvusta laskettuna (C):n ekvivalentteihin nähden fosforiatomeista laskettuna on vähintään yksi,

edellyttäen, että koostumuksessa ei ole sinkkiditiofosfaattia ja

edellyttäen, että (A):n ollessa emäksinen magnesiumsalisylaatti koostumus sisältää (D) 0 - noin 0,30 paino-% rikki-, fosfori- tai rikki- ja fosforipitoista kulumisenestoainetta.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että hapan orgaaninen yhdiste on sulfonihappo, karboksyylihappo tai fenoli.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että metallisuola (A) on emäksinen metallisuola, jonka metallisuhde on noin 1,1 - 40.

5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että metallisuola (A) on maa-alkalimetalli.

6. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että metallideaktivaattori (B) on triatsoli.

7. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että kukin fosfiitin (C) hydrokarbyyliryhmä sisältää riippumattomasti 1 - noin 30 hiiliatomia.

8. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että fosfiitti (C) on dihydrokarbyylivetyfosfiitti tai trihydrokarbyylifosfiitti.

9. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää edelleen noin 0,01 - 5 % koostumuksen painosta (D) rikki-, fosfori- tai rikki- ja fosforipitoista kulumisenestoainetta, joka on muu kuin hydrokarbyylifosfiitti (C).

10. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että kulumisenestoaine (D) on rikitetty orgaaninen yhdiste, hydrokarbyylifosfaatti, fosforipitoinen amidi, eetteri tai esteri tai ditiokarbamaattipitoinen yhdiste.

11. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että (D) on hydrokarbyylifosfaatti.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että (D) on ditiokarbamaattipitoinen yhdiste, joka on hydrokarbyleenikytketty ditiokarba-

maatti, rikkikytketty ditiokarbamaatti tai reaktiotuote ditiokarbaamihaposta tai sen suolasta ja tyydyttymättömästä haposta, esteristä tai amidista.

13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että (D) on rikitetty orgaaninen yhdiste, joka on olefiini, rasvahappo, rasvaöljy, rasvaesteri, tärpätti, Diels-Alder-addukti tai niiden seos.

14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että metallisuolan (A) määrä on noin 0,005 - 5 paino-%, metallideaktivaattorin määrä on noin 0,001 - 0,2 paino-% ja fosfiitin (C) määrä on noin 0,01 - 5 paino-% kaikkien määrien ollessa lasketut koostumuksen kokonaispainosta.

15. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että koostumuksessa ei ole fosforipitoista esteriä tai amidia.

16. Voiteluainekoostumus tai toiminnallinen neste, t u n n e t t u siitä, että se käsittää pääosan voiteluviskositeetin omaavaa öljyä ja patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaista koostumusta.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että voiteluainekoostumus tai toiminnallinen neste on hydraulinen neste.

18. Konsentraatti, t u n n e t t u siitä, että se käsittää pääosan voiteluviskositeetin omaavaa öljyä ja patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaista koostumusta.

£ 10

Patentkrav:

1. Komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar:

(A) åtminstone ett basiskt alkali- eller jordalkalimetallsalt av en sur organisk förening eller blandningar av dessa;

(B) åtminstone en metalldesaktivator, annan än dimerkaptotiadiazol eller derivat därav; och

(C) åtminstone en hydrokarbylfosfit, vari förhållandet av ekvivalenter (A), baserat på totala basantalet, till ekvivalenter (C), baserat på fosforatomer, är åtminstone ett,

under förutsättning, att kompositionen är fri från zinkditiofosfat och

under förutsättning, att när (A) är ett basiskt magnesiumsalicylat, innehåller kompositionen (D) högst ca 0,40 vikt-% av ett svavel-, fosfor- eller svavel- och fosforhaltigt slitningsminskande medel.

2. Komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar:

(A) åtminstone ett överbasiskt magnesiumkarboxilat eller -sulfonat,

(B) en tolytriazol eller bensotriazol och

(C) åtminstone en hydrokarbylfosfit, vari fosfithydrokarbylgrupperna självständigt innehåller 1 - ca 18 kolatomer och förhållandet av ekvivalenter (A), baserat på totala basantalet, till ekvivalenter (C), baserat på fosforatomer, är åtminstone ett,

under förutsättning, att kompositionen är fri från zinkditiofosfat och

under förutsättning, att när (A) är ett basiskt magnesiumsalicylat, innehåller kompositionen (D) 0 - ca 0,30 vikt-% av ett svavel-, fosfor- eller svavel- och fosforhaltigt slitningsminskande medel.

3. Komposition enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att den sura organiska föreningen är en sulfonsyra, karbonsyra eller fenol.

4. Komposition enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att metallsaltet (A) är ett basiskt metallsalt med ett metallförhållande av ca 1,1 - 40.

5. Komposition enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att metallsaltet (A) är en jordalkalimetall.

6. Komposition enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att metalldesaktivatorn (B) är en triazol.

7. Komposition enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att varje fosfit(C)-hydrokarbylgrupp självständigt innehåller 1 - ca 30 kolatomer.

8. Komposition enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att fosfiten (C) är dihydrokarbylvätefosfit eller trihydrokarbylfosfit.

9. Komposition enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att den ytterligare omfattar ca 0.01 - 5 vikt-% av kompositionen (D), av ett svavel-, fosfor-, eller svavel- och fosforhaltigt slitningsminskande medel, annat än hydrokarbylfosfiten (C).

10. Komposition enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att det slitningsminskande medlet (D) är en sulfuriserad organisk förening, ett hydrokarbylfosfat, en fosforhaltig amid, eter eller ester, eller en ditiokarbamathaltig förening.

11. Komposition enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att (D) är ett hydrokarbylfosfat.

12. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att (D) är en ditiokarbamathaltig förening, vald bland hydrokarbylenkopplade ditiokarbama-

ter, svavelkopplade ditiokarbamater och reaktionsprodukter av ditiokarbamsyror eller salter därav med omättade syror, estrar eller amider.

13. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att (D) är en sulfuriserad organisk förening, vald bland olefiner, fettsyror, fettoljor, terpener, Diels-Alder-addukter och en blandning av dessa.

14. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att metallsaltet (A) är närvarande i en mängd från ca 0,005 - 5 vikt-%; metalldesaktivatorn (B) är närvarande i en mängd från ca 0,001 - 0,2 vikt-%; och fosfiten (C) är närvarande i en mängd från ca 0,01 5 vikt-%, varvid samtliga mängder baserats på kompositionens totala vikt.

15. Komposition enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att den är fri från fosforhaltig ester eller amid.

16. Smörjmedelskomposition eller funktionell vätska, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar en övervägande del av en olja med smörjande viskositet och kompositionen enligt patentkravet 1 eller 2.

17. Komposition enligt patentkravet 16, k ä n n e t e c k n a d därav, att smörjmedelskompositionen eller den funktionella vätskan är en hydraulisk vätska eller transmissionsolja.

18. Koncentrat, k ä n n e t e c k n a t därav, att det omfattar en olja med smörjande viskositet och en övervägande del av kompositionen enligt patentkravet 1 eller 2.