

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

50768

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 07.VII.1962 (P 99 219)

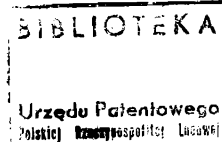
Pierwszeństwo: 07.VII.1961 Szwajcaria

Opublikowano: 8.IV.1966

Kl. 23c, 1/01

MKP C 10 m 3/26

UKD



Właściciel patentu: J. R. Geigy A. G., Bazyleja (Szwajcaria)

Sposób otrzymywania mieszanin o właściwościach smarów lub cieczy hydraulicznych

1
Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania mieszanin o właściwościach smarów lub cieczy hydraulicznych zawierających odpowiednie N, N', N'' — podstawione związki melaminy jak również inne zwykle stosowane składniki takie jak oleje mineralne i (albo) syntetyczne, przeciwutleniające, środki zagęszczające, dodatki obniżające temperaturę krzepnięcia, dodatki wyso-

ciśnieniowe i (albo) dodatki antykorozyjne. Syntetycznym smarom i cieczom hydraulicznym stosowanym np. w turbinach gazowych silników samolotowych lub w nowoczesnych urządzeniach wysokotemperaturowych w przemyśle mechanicznym i elektrycznym, stawia się bardzo wysokie wymagania pod względem wytrzymałości na ciepło.

Ażeby można je było stosować w lotniczych turbinach gazowych, muszą smary w pierwszym rzędzie odpowiadać następującym warunkom: powinny być zdolne do tworzenia powłoki smaru na różnych metalach, muszą być mało lotne i w wysokim stopniu odporne na ciepło, nie powinny działać korodująco i przede wszystkim nie mogą tworzyć kwaśnych produktów rozkładu, powinny zdolności smarne posiadać w możliwie dużym zakresie temperatur, to znaczy że lepkość ich powinna być możliwie mało zależna od temperatury. Ponadto przy powyższych właściwościach powinny one z jednej strony mieć możliwie niską temperaturę krzepnięcia, a z drugiej strony możliwie wysoką temperaturę wrzenia.

2
Trudno jest znaleźć substancję odpowiadającą wszystkim tym wymaganiom, którą można by stosować jako np. smar do turbin gazowych.

Smary na podstawie estrów z powodu lotności i odporności na ogrzewanie, smary na podstawie węglowodorów z powodu lotności, temperatury krzepnięcia i zależności lepkości od temperatury nie odpowiadają wymaganiom stawianym tego rodzaju substancjom stosowanym w nowoczesnych silnikach, zwłaszcza samolotowych.

Stwierdzono, że pewne, podstawione odpowiednio przy azocie grupy aminowej melaminy posiadają wyżej wymienione właściwości i wskutek tego można je stosować jako cieczy hydrauliczne przy wysokich obciążeniach i jako syntetyczne smary do szczególnie rozległego zakresu temperatur.

Są to ciekłe lub o konsystencji tłuszczu w warunkach stosowania N, N', N'' — podstawione melaminy, które wykazują łącznie co najmniej 4 podstawniki przy atomach azotu nie występujących w pierścieniu, składające się ewentualnie z dalej podstawionych reszt węglowodorowych i ewentualnie pojedynczej reszty heterocyklicznej, przy czym dwa podstawniki przy tym samym azocie mogą być ewentualnie związane pierścieniowo poprzez inny heteroatom, albo mieszaniny takich N, N', N'' — podstawionych melamin.

Wynalazek opiera się na stwierdzeniu, że zwłaszcza takimi N, N', N'' — podstawionymi melaminami o konsystencji ciekłej lub tłuszczu są te

które są asymetryczne w stosunku do podstawników atomów azotu i jako podstawniki przy azocie mają nasycone reszty węglowodorowe ewentualnie podstawione obojętnymi grupami. Oprócz tych podstawników N, N', N'' — podstawione pochodne melamin mogą posiadać najwyżej jedną jedno- lub wielopierścieniową ewentualnie dalej podstawioną resztę aromatyczną lub jedną resztę heterocykliczną, przy czym dwa podstawniki przy tym samym azocie ewentualnie przy przyłączeniu dalszego heteroatomu mogą być związane pierścieniowo.

Odpowiedni niesymetryczny związek może powstać np. przez podstawienie azotu resztą eteru dwufenylowego korzystnie w obecności nasyconej reszty węglowodorowej jako dalszego podstawnika azotu i nasyconej reszty cyklicznej zasady azotowej. Szczególnie wartościowe właściwości wykazują takie N, N', N'' — podstawione melaminy, które zawierają pięć albo korzystnie 6 podstawników przy azocie. Stwierdzono również, że korzystna jest obecność co najmniej jednej grupy dwu-n-butyloaminowej, przy czym ustalono ogólnie, że nierozgałęzione grupy alkilowe są korzystniejsze od rozgałęzionych.

Korzystne niesymetryczne podstawienie atomów azotu, niezależnie od już omówionych przypadków, może np. polegać na tym, że łączy się stosunkowo niższe grupy alkilowe lub cykloalkilowe z wyższymi grupami alkilowymi takimi jak grupa decylova lub dodecylova lub z grupami aralkilowymi jak grupa benzylowa lub dodecylobenzylowa.

Melaminy odznaczają się szczególnie trudną lotnością, gdy minimalna ilość węgla we wszystkich podstawnikach przy atomach azotu nie występujących w pierścieniu wynosi 16. Jako reszty węglowodorowe wchodzi w grę np. grupy alkilowe i to zarówno takie, jak metylowa, etylowa, propylowa, butylowa lub heksylowa jak i wyższe np. oktylowa, decylowa, dodecylova, tetradecylowa, heksadecylowa lub oktadecylowa, grupy cykloalkilowe, jak cykloheksylowa, grupy aralkilowe jak benzylowa i grupy aryłowe jak fenylova, dwufenylova, fenyloalkilofenylova lub naftylova.

Podstawione reszty węglowodorowe zawierają pierwiastki lub grupy, które możliwie mało zmieniają charakter reszty węglowodorowej. W alifatycznych i cykloalifatycznych resztach są to wprowadzone do łańcucha lub pierścienia heteroatomy, takie jak dwuwartościowy tlen lub siarka lub azot aminowy. Heteroatomy mogą występować również jako człony mostka w dwupierścieniowych podstawnikach aromatycznych, jak np. w eterze dwufenylowym lub siarczku dwufenylu lub jako człony wiążące między resztami aromatycznymi i alifatycznymi. Podstawnikami zawierającymi takie heteroatomy są np. grupy alkoksyalkilowe, alkilmerkaptalkilowe, II-rzędowe i III-rzędowe aminoalkilowe, alkoksyfenylova, alkilmerkaptofenylova, fenoksyfenylova lub fenylomerkaptofenylova.

Jeżeli aromatyczne pierścienie podstawników przy atomach azotu są dalej podstawione, wówczas zawierają np. grupy alkilowe, jak metylowa,

etylowa, III-rzędowa butylowa, izo-oktylova, nonylova, dodecylova lub oktadecylova lub chloorowiec, jak fluor, chlor lub brom.

Podstawniki azotowe melamin nie zawierają grup funkcyjnych kwaśnych, tworzących sole i takich, które w nie mogą przechodzić np. grup kwasu sulfonowego, grup karboksylowych, grup estrów kwasu sulfonowego, estrów kwasu karboksylonowego, grup sulfamoiłowych, karbamoiłowych i cyjanowych.

Jako reszty heterocykliczne można wymienić np. takie, które pochodzą od pięcio- lub sześcioczłonowych, ewentualnie podstawionych dalej i (lub) zawierających skondensowane pierścienie aromatyczne trzeciorzędowych zasad azotowych, takich jak pirydyna lub chinolina.

Jeżeli dwa podstawniki znajdują się przy tym samym azocie są związane pierścieniowo, to tworzą pierścień pirolidynowy, piperidynowy, morfolinowy, heksametylenoiminowy, N — alkilopiperazynowy.

Częściowo znane N, N', N'' — podstawione melaminy łatwo wytwarza się w znany sposób przez stopniową reakcję 3 atomów chloru chlorku cyjanuru z I-rzędowymi lub II-rzędowymi aminami organicznymi.

W pierwszym i (lub) w drugim stopniu reakcji stosuje się mniej reaktywną aminę, a w trzecim stopniu łatwo reagującą aminę. Reakcję prowadzi się w odpowiedniej temperaturze, w obecności środka wiążącego kwas, korzystnie w obojętnych organicznych rozpuszczalnikach lub rozcieńczalnikach, takich jak niższe alifatyczne ketony, alifatyczne lub alicykliczne etery, jak eter butylowy, czterohydrofuran lub dioksan, aromatyczne węglowodory lub chlorowcowęgłowodory jak benzen, toluen, ksilen lub dwuchlorobenzen. Jako czynnik wiążący kwas można stosować np. sole metali alkalicznych niższych kwasów tłuszczowych, jak octan sodowy, sole słabszych kwasów wielozasadowych, jak węglan sodowy lub potasowy, kwaśny węglan sodowy lub potasowy oraz przy odpowiednim dozowaniu i w odpowiedniej postaci również wodorotlenki metali alkalicznych i trzeciorzędowe zasady azotowe, jak trójetyloamina, trójetanoloamina, pirydyna itd.

Przy reakcji z pierwszym chlorem w chlorku cyjanuru stosuje się korzystnie temperatury niższe do 15°C, przy reakcji z drugim atomem chloru — temperatury do 60°C, a przy reakcji z trzecim atomem chloru, w razie potrzeby — temperatury wyższe, przy czym często stosuje się korzystnie nadmiar aminy jako środka wiążącego kwas. Jako alifatyczne aminy stosuje się np. pierwszo- i drugorzędowe aminy z normalnymi i (lub) rozgałęzionymi łańcuchami alkilowymi o 1—20 atomach węgla, z grupami alkoksyalkilowymi o 3—20 atomach węgla, z grupami aminoalkilowymi, korzystnie z trzeciorzędową grupą aminową, np. dwualkiloaminową, dwuaralkiloaminową, alkiloaryloaminową, polimetylenoiminową, morfolinową lub N'alkilopiperidynową.

Jako aminy alicykliczne można stosować np. aminę cyklopentylową, cykloheksylową, cykloheptylową, dwuhydroabietynową, a jako drugorzędo-

we aminy tego szeregu np. odpowiednie aminy bis-alityczne lub drugorzędowe alkilocykloalkilowe, aralkilocykloalkilowe lub tenylocykloalkilowe.

Jako pierwszorzędowe aromatyczne aminy wchodzi w grę np. anilina, chloro- lub bromoanilina, alkiloaniliny, jak np. toluidyna, ksylidyna, III-rzędowa butylo- lub III-rzędowa amyloanilina, aminoczerohydronaftalina, aminodwufenyl, aminodwufenyloalkan, aminodwufenyloeter, a jako II-rzędowe aminy tego szeregu związki alkilowane lub aralkilowane przy azocie aminowym lub podstawione związki alicykliczne.

Melaminy mogą być podstawione mieszaniną pierwszo-, drugo-, i trzeciorzędowych amin. Można je łatwo otrzymywać w czystej postaci przez destylację w wysokiej próżni. Oczyszczanie melamin można przeprowadzać również przez ekstrakcję rozpuszczalnikami selektywnymi, takimi jak np. kwas octowy, przez traktowanie ziemią bielącą jak Tonsil AC lub ziemię absorpcyjną jak Celite FC lub za pomocą wymiennicza jonów, jak Amberlite IR 120.

N, N', N'' — podstawione melaminy są trudno-
lotnymi olejami lub mają konsystencję tłuszczu
aż do postaci podobnych do wosku i odznaczają się
wysoką termostabilnością, ponieważ rozkładają się
dopiero powyżej 380°C. Tym różnią się korzystnie
od najlepszych dotąd do tych celów stosowanych
produktów, mianowicie trójestrów wyższych kwa-
sów tłuszczowych z trójmetylopropanem, które
nie nadają się do użytku już w temperaturze
320°C. Smary i ciecze hydrauliczne otrzymane
sposobem według wynalazku są również odpor-
niejsze na hydrolizę od dotychczas stosowanych
smarów na zasadzie estrów.

Tworzą one nawet w skrajnych warunkach te-
stowych jakie są wymagane dla olejów do tur-
bin gazowych i do silników lotniczych bardzo
mało kwaśnych produktów rozkładu. Np. lotne
związki powstające z 2,4-bis-dwuetyloamino-6-okty-
loamino-1,3,5-triazyny (patrz związek nr 1 z ta-
blicy I) po 6-godzinnym przebywaniu w tempe-
raturze 380°C, a także pozostałość mają liczbę
kwasową tylko 1 mg KOH/g lub 0,7 mg KOH/g.
Zarówno lotne związki jak i pozostałość, powsta-
jące ze związku nr 1 z tablicy I przy wielogo-
dzinnym przebywaniu w cieple są praktycznie
obojętne, podczas gdy związki takie powstające
z trójmetylopropanotrójpelargonianu w takich
samyh warunkach mają liczbę kwasową 117,3 mg
KOH/g.

Korzystna jest również temperatura zapłonu sto-
sowanych według wynalazku melamin, oznaczona
według ASTM — Desiquation: D 93 — 58 T wy-
nosi dla wymienionego związku nr 1 z tablicy I
300°C i jest przeto wyższa od temperatury zapłonu
sebacynianu alkanolu.

Gęstość melamin jest również korzystna, wynosi
ona np. w temperaturze 25°C dla związku nr 43
z tablicy I tylko 0,88 a dla związku nr 59 z tej
samej tablicy tylko 0,85. Gęstość smarów na pod-
stawie estrów są znacznie wyższe.

Od dotychczas znanych, zalecanych jako smary
turbiny produktów jak np. od estrów kwasu
ortofosforowego organicznych związków hydroksy-

lowych odróżniają się omawiane melaminy znacz-
nie mniejszym działaniem korodującym, od estrów
wyższych kwasów polikarboksylowych z polialko-
holami — mniejszym działaniem spęczniającym na
tworzywa sztuczne jak np. na wysokocząsteczkowe
kopolimery butadienu i akrylonitrylu, (np.
H4CAR38 f-my Goodrich w Arkon, U.S.A.), od
estrów pentaerytrytu i kwasów monokarboksylo-
wych o średniej długości łańcucha znacznie mniej-
szym wydzielaniem produktów żywienia i zwię-
glenia.

W stosunku do wszystkich znanych smarów od-
znaczają się stosowane według wynalazku me-
laminy tym, że przy dobrych właściwościach wy-
kazywanych w niskich temperaturach są bardzo
trwale w wysokich temperaturach. Od częściowo
termostabilnych olejów silikonowych różnią się
one lepszą smarnością, a w stosunku do estrów
polifenylowych mają niższą temperaturę krze-
pnięcia. Godną uwagi jest również bardzo dobra
odporność melamin na kwasy i alkalia. W stanie
ciekłym wykazują one lekkość średnią do wyso-
kiej przy czym wielką ich zaletą jest mała zale-
żność lepkości od temperatury.

Melaminy odpowiednie są jako smary do twar-
dych powierzchni, ponieważ w zetknięciu z tymi
powierzchniami tworzą trwałe warstewki powie-
rzchniowe. Nadają się więc np. do smarowania
powierzchni metali jak i ich stopów, powierzchni
krzemianów, np. szkła, jak i innych potrzebuja-
cych smarowania materiałów jak np. pierścieni
uszczelniających z gumy.

Pożądane do danego celu właściwości smarne
można otrzymać przez wytworzenie odpowiedniej
mieszaniny melamin.

N, N', N'' — podstawione melaminy można sto-
sować same lub z dodatkami. Gdy w celu wyko-
rzystania ich dobrej termostabilności stosuje się
je w temperaturach powyżej 150°C, wówczas mie-
sza się je z przeciwutleniaczami, ażeby zapobiec
występującemu powyżej tej temperatury samou-
tlenianiu.

Jako przeciwutleniacze stosuje się homo- lub
heterocykliczne aminy aromatyczne, podstawione
grupą hydroksylową aromaty, związki aminohy-
droksyarylowe i niektóre związki heterocykliczne.
Spośród amin szczególnie wartościowymi przeciw-
utleniaczami są drugorzędowe monoaminy, zwłasz-
cza dwuetyloaminy o homo- i heterocyklicznych
resztach aromatycznych i aromatyczne dwuami-
ny, w których podstawniki aminowe, zwłaszcza
II-rzędowe znajdują się w położeniu orto, albo
przede wszystkim para.

Przykładami homo- i heterocyklicznych aroma-
tycznych dwuetyloamin są dwufenyloamina, feny-
lonaftyloamina, fenyloacenoftenyloamina, 4,4'-dwi-
naftyloaminodwufenyl, tiazolylo-(2)-naftyloamina,
jako aromatyczne dwuaminy wchodzi w grę np.
N, N'-dwufenylo-p-fenylenodwuamina, N, N'-dwi-
oktylo-p-fenylenodwuamina, N, N'-dwucykloheksy-
lo-p-fenylenodwuamina, N-II-rzęd. butylo-N'-feny-
lo-p-fenylenodwuamina, N, N'-bis-(γ-aminopropy-
lo)-p-fenylenodwuamina.

Z podstawionych grupą hydroksylową aromatów,
których nie stosuje się w zbyt wysokich tempe-

raturach roboczych, to znaczy poniżej 200—300°C w zależności od rodzaju i substratu, są odpowiednie te, które mają grupę hydroksylową zahamowaną przestrzennie oraz pochodne związków dwuhydroksyarylowych, których grupy hydroksylowe znajdują się wobec siebie w położeniu orto lub para.

Przykładami szczególnie wartościowych stosowanych związków są pochodne monofenolu, jak 2,4-dwumetylo-6-III-rzęd. butylofenol, 2,6-dwu-III-rzęd. butylo-4-etylofenol, 2,6-bis-(1'-metylocykloheksylo)-4-metylofenol, 2,6-dwu-III-rzęd. butylo-4-dwumetyloaminometylofenol, 2,2'-metyleno-bis-(4-metylo-6-III-rzęd. butylofenol), siarczek i dwusiarczek 2,2'-tio-bis-(4-metylo-6-III-rzęd. butylofenolu), 4,4'-dwuhydroksy-2,2'-dwumetylo-5,5'-dwu-III-rzęd. butylo-dwufenylu, 2,6-bis-(2-hydroksy-3'-III-rzęd. butylo-5'-metylobenzylo)-4-metylofenolu, pochodne wielopierscieniowych fenoli, jak 2-III-rzęd. butylo-1-hydroksynaftalen, 4,6-dwu-III-rzęd. butylo-5-hydroksyindan, 5-hydroksyacenaften, wielowartościowe fenole i ich pochodne: butylopirokatechina, gallusan oktylowy, hydrochinon, butylohydroksyanizol, hydrochinonomonobenzyloeter.

Spośród związków aminohydroksylowych szczególnie odpowiednie są te pochodne, w których grupy aminowe i hydroksylowe znajdują się wobec siebie w położeniu para. Np. p-hydroksydwufenyloamina, p-hydroksyoktyloanilina, p-hydroksy-N-γ-aminopropylloanilina.

Najbardziej znane spośród związków heterocyklicznych są cykliczne imidy oraz bezazotowe związki heterocykliczne o ile nie należą do grupy amin heterocyklicznych, np. fenotiazyna, iminodwubenzyl, 5-etylo-10, 10-dwufenylofenozyloazyna, 6-metoksy-lub-etoksy-lub 6-etyloamino-2,2,4-trójmetylo-1,2-dwuhydrochinolina, ewentualnie ich telomery, 3-hydroksy-7,8-benzo-1,2,3,4-tetrahydrochinolina lub tokoferol.

Smary według wynalazku oprócz N, N', N'' — podstawionych melamin mogą zawierać również dodatki wysokociśnieniowe, jak fosforyny, fosforany siarkowany olej kaszalotowy itd, sól barową lub wapniową kwasów mahoniowych, dodatki antykorozyjne, jak sarkozyna lub benzotriazole, dodatki obniżające temperaturę krzepnięcia i ewentualnie środek przeciw pienieniu na podstawie silikonowej oraz środków zagęszczające. Jako takie środki zagęszczające wchodzi w grę np. mydła, bentonit, ftalocyjanina, wiolantron itd.

Nowe syntetyczne smary mogą być zmieszane także z innymi smarami, np. z dokładnie oczyszczonymi frakcjami olejów mineralnych, z estrami, np. wyższych kwasów tłuszczowych z polialkoholami, jak z ω-trójhdroksymetyloalkanami, wyższych kwasów polikarboksylowych z alkanolami lub glikolami, z estrami kwasu ortokrzemowego z 2-etyloheksanolem lub ze smarami zawierającymi silikony lub organiczne związki fosforu i to w dowolnych w zależności od zastosowania stosunkach, o ile mogą się one mieszać ze smarami według wynalazku.

Następujące przykłady ilustrują sposób otrzymywania i przydatność N, N', N'' — podstawionych

melamin jako składnika smarów syntetycznych, cieczy hydraulicznych oraz olejów do turbin gazowych. W przykładach tych jednostki masy podane są według systemu metrycznego, a temperatury — w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 2-dwucykloheksyloamina-4-dwubutyloamino-6-dwuoktadecyloamino-sym-triazyna o wzorze 1.

1. stopień. Otrzymywanie 2-dwucykloheksyloamino-4,6-dwuchloro-sym-triazyny, 185 części chlorku cyjanuru rozpuszcza się w 600 częściach gorącego chlorobenzenu i roztwór oziębia do temperatury — 10°. Do zimnego roztworu dodaje się w ciągu 2 godzin stopniowo 187 części dwucykloheksyloaminy i 40 części wody podczas energicznego mieszania, a następnie w ciągu 1½ godziny w temperaturze —5°—0° 200 części 20%-wego ługu sodowego.

Po zubożeniu mieszaniny reakcyjnej oddziela się warstwę chlorobenzenu, przemywa zimną wodą i suszy wyprażonym siarczanem sodowym. Większą część chlorobenzenu oddestylowuje się w próżni a pozostałość pozostawia do wykrystalizowania. Białe kryształy odsącza się i suszy w próżni. Otrzymuje się 205 części produktu surowego 2-dwucykloheksyloamino-4,6-dwuchloro-sym-triazyny o temperaturze topnienia 168°. Wydajność wynosi 66,3% wydajności teoretycznej. Analiza: C₁₅H₂₂N₄Cl₂ Ciężar cząsteczkowy 329
Wyliczono: %N 17,02 %Cl 21,07
znaleziono: 16,74 21,28

2 stopień. Otrzymywanie 2-dwucykloheksyloamino-4-dwubutyloamino-6-chloro-sym-triazyny. 165 części 2-dwucykloheksyloamino-4,6-dwuchloro-sym-triazyny rozpuszcza się w 1000 częściach toluenu. W temperaturze 20°—25° dodaje się w ciągu ½ godziny podczas mieszania 66,5 części dwubutyloaminy i 30 części wody. Następnie również podczas mieszania w ciągu ½ godziny wkrapla się w temperaturze około 20°, 20 części wodorotlenku sodowego rozpuszczonego w 60 częściach wody, po czym miesza się dalej w temperaturze 40° tak długo, aż wartość pH mieszaniny wyniesie 7,5.

Wówczas oddziela się wodę, roztwór toluenowy przemywa kilkakrotnie wodą w celu usunięcia związków nieorganicznych, usuwa się wodę, roztwór toluenowy suszy wyprażonym siarczanem sodowym, po czym rozpuszczalnik oddestylowuje i w ciągu ½ godziny usuwa wszystkie lotne składniki w temperaturze 140° przy 0,01 mm Hg. Po ostudzeniu się 191 części lepkiej masy.

Wydajność wynosi 90,7% wydajności teoretycznej.

Analiza: C₂₃H₄₀N₅Cl. Ciężar cząsteczkowy 421,5
wyliczono: %C 65,50; %H 9,50; %N 16,63; %Cl 8,49
znaleziono: 65,31 9,43 16,82 8,81

Wytwarzanie tego produktu pośredniego jest przykładowe dla wszystkich stosowanych w następnych przykładach N, N'-2,4-dwuamino-6-chloro-sym-triazyn.

3. stopień. Otrzymywanie 2-dwucykloheksyloamino-4-dwubutyloamino-6-dwuoktadecyloamino-sym-triazyny.

140,5 części 2-dwucykloheksyloamino-4-dwubutyloamino-6-chloro-sym-triazyny, 230 części produktu

handlowego pod nazwą „Armeen 2 HT” Armour Company, Chicago, Illinois, U.S.A., składającego się co najmniej z 75% dwuoktadecyloaminy ewentualnie z innych podobnych wyższych dwualkilamin i 15 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze 120°.

Następnie dodaje się 250 części ksylenu i dalej miesza się w ciągu 14 godzin w temperaturze 145°, po czym dodaje się taką samą objętość wody, dobrze miesza, oddziela warstwę ksylenową oraz wodę przez oddestylowanie azeotropu woda-ksylen.

W końcu całkowicie oddestylowuje się ksylen w próżni i pozostałość ogrzewa w 0,02 mm Hg jeszcze przez 1/2 godziny do temperatury 250°C. Pozostaje 290 części lepkiego, tłustego oleju, który dzięki swojej małej lotności i trwałości może być stosowany jako smar. Współczynnik załamania światła wynosi $n_D^{25} = 1,4952$, wydajność 95,4% wydajności teoretycznej.

Analiza: $C_{58}H_{118}H_6$ Ciężar cząsteczkowy 906
 wyliczono: % C 78,25 % H 12,60 % N 9,16
 znaleziono: 78,46 12,68 8,99

Przykład II. Otrzymywanie 2,4-bis-dwuetyloamino-6-oktyloamino-sym-triazyny o wzorze 2.

Mieszaninę składającą się z 132,2 części 2,4-bis-dwuetyloamino-6-chloro-sym-triazyny, 80 części n-oktyloaminy i 31,2 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego ogrzewa się ostrożnie podczas mieszania do temperatury 100°. Następnie przez 5 godzin ogrzewa się do temperatury 120°, po czym rozcieńcza się 170 częściami mieszaniny ksylenów i przez 4 godziny ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Chlorek sodowy i nadmiar wodorotlenku sodowego odsąca się, przesącz przemywa wodą, po czym destyluje.

Po oddestylowaniu ksylenu destylację prowadzi się w wysokiej próżni. Otrzymuje się w temperaturze 169–171° w 0,02 mm Hg 165 części gęstej masy, o współczynniku załamania światła $n_D^{25} = 1,5075$, która jeszcze w temperaturze –54° jest przezroczysta i ruchliwa.

Analiza: $C_{19}H_{38}N_6$ Ciężar cząsteczkowy 350
 wyliczono: % C 65,20 % H 10,80 % N 24,00
 znaleziono: 65,15 10,85 23,63

Taki sam produkt otrzymuje się, gdy zamiast wodorotlenku sodowego stosuje się wodorotlenek potasowy lub mieszaninę obu tych wodorotlenków. Duży nadmiar oktyloaminy można zastąpić wodorotlenkiem sodowym.

Dzięki właściwości zachowywania przezroczystości i ruchliwości przez ciecz jeszcze w temperaturze –54°, dzięki małej lotności, bardzo wysokiej temperaturze wrzenia i bardzo wysokiej termostabilności, związek ten sam lub w połączeniu z analogicznymi związkami o podobnych właściwościach może być stosowany jako ciecz hydrauliczna lub jako smar w warunkach ekstremalnych np. w mechanizmach napędowych, samolotów.

Przykład III. Otrzymywanie 2,4-bis-dwuetyloamino-6-p-fenoksyfenyloamino-sym-triazyny o wzorze 3. Mieszaninę składającą się z 103 części 2,4-bis-dwuetyloamino-6-chloro-sym-triazyny, 129

części p-fenoksyaminobenzenu i 16 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego ogrzewa się podczas mieszania w ciągu 5 godzin do temperatury 150° i 3/4 godziny do 165°.

5 Zanieczyszczenia nieorganiczne odsąca się a przesącz poddaje frakcjonowanej destylacji próżniowej. Pożądana pochodna triazyny destyluje w temperaturze 225–233° przy ciśnieniu 0,05 mm Hg (temperatura łaźni 280–290°) bez rozkładu jako ciecz o wysokiej lepkości. Wydajność: 149 części = 91,9% wydajności teoretycznej.

Analiza: $C_{23}H_{30}N_6O$ Ciężar cząsteczkowy 406
 wyliczono: % C 68,00; % H 7,38; % N 20,61
 znaleziono: 68,03 7,51 20,80

15 Dzięki bardzo dobrej termostabilności, małej lotności jak wynika z próby, polegającej na przepuszczaniu azotu pod ciśnieniem atmosferycznym w ciągu 6 godzin nad próbkę substancji badanej w temperaturze 400° przy czym strata ciężaru próbki wynosi 2,7%, jak i dzięki wysokiej lepkości związek jest wartościowym smarem do części maszyn pracujących w wysokich temperaturach.

Przykład IV. Otrzymywanie 2,4-bis-dwubutyloamino-6-p-III-rzęd. butylofenyloamino-sym-triazyny o wzorze 4. Mieszaninę składającą się z 148 części 2,4-bis-dwubutyloamino-6-chloro-sym-triazyny i 16 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego oraz 105 części p-III-rzęd. butyloaminy, ogrzewa się podczas mieszania w ciągu 15 minut do temperatury 100°, po czym 8 godzin do 140°. Następnie mieszaninę rozcieńcza się ksylem, odsąca zanieczyszczenia nieorganiczne, przesącz przemywa wodą, suszy i destyluje.

35 W temperaturze 224–232° przy ciśnieniu 0,1 mm Hg destyluje 179 części bezbarwnego oleju o współczynniku załamania światła $n_D^{25} = 1,5432$. Wydajność wynosi 97,1% wydajności teoretycznej.

Analiza: $C_{28}H_{50}N_6$
 40 wyliczono: % C 72,30, % H 10,37, % N 17,43
 znaleziono: 72,46 10,46 17,47

Dzięki bardzo dobrej termostabilności związku, jego małej lotności, wykazywanej jako mała strata ciężaru przy przepuszczaniu azotu pod ciśnieniem atmosferycznym w ciągu 6 godzin w temperaturze 400° nad próbkę substancji, wynosząca 10% i dzięki odpowiedniej średniej gęstości jak i małym zmianom przy ogrzewaniu, pochodna melaminowa jest odpowiednim olejem turbinowym dla turbin gazowych.

Przykład V. Otrzymywanie 2,4-bis-dwuetyloamino-6-(3-butoksypropyloamino)-sym-triazyny, o wzorze 5.

55 Mieszaninę składającą się z 103 części 2-dwuetyloamino-4-dwubutyloamino - 6-chloro-sym-triazyny, 78,5 części — butoksypropyloaminy i 20 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego miesza się 1 godzinę w temperaturze 160°, a następnie 4 godziny w 120°, po czym dodaje się do mieszaniny 170 części ksylenu i ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 6 godzin.

65 Następnie przesącza się i przesącz poddaje frakcjonowanej destylacji. W temperaturze 156–166° pod ciśnieniem 0,02 mm Hg przechodzi 121 części

bezbarwnego oleju, o współczynniku załamania światła $n_D^{25} = 1,5091$. Wydajność wynosi 86,5% wydajności teoretycznej.

Analiza: $C_{19}H_{26}N_6O$ Ciężar cząsteczkowy 352
 wyliczono: % C 61,40, % H 10,43, % N 23,80
 znaleziono: 61,34 10,32 24,17

Nowa pochodna melaminy jest ruchliwą cieczą, która twardnieje dopiero w temperaturze -41° . Jej lepkość zmienia się stosunkowo bardzo mało w szerokim zakresie temperatury. Jest bardzo trudno lotna, bardzo termostabilna i przez to stanowi bardzo wartościowy olej turbinowy, który jest np. odpowiedni do sprężek samochodowych.

Przykład VI. Otrzymywanie 2-dwutyloamino-4-dwubutyloamino-6-oktadecyloamino - sym-triazyny o wzorze 6. Mieszaninę składającą się ze 119 części 2-dwutyloamino-4-dwubutyloamino-6-chloro-sym-triazyny o temperaturze wrzenia 138° , przy 0,02 mm Hg i $n_D^{25} = 1,5142$, 112 części oktadecyloaminy i 20 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego miesza się 1 godzinę w temperaturze 100° i $4\frac{1}{2}$ godziny w temperaturze 120° , po czym rozcieńcza mieszaninę 170 częściami ksylenu i miesza dalej przez 6 godzin pod chłodnicą zwrotną.

Po odsączeniu części nieorganicznych i przemyciu przesączu wodą oddestylowuje się rozpuszczalnik i nadmiar aminy przy 0,02 mm Hg i ogrzewa jeszcze 1 godzinę przy 0,02 mm Hg do temperatury łaźni 240° . Pozostałość w ilości 194 części jest bezbarwnym olejem krystalizującym w temperaturze -30° , o współczynniku załamania światła $n_D^{25} = 1,5055$. Wydajność wynosi 93,5% wydajności teoretycznej.

Analiza: $C_{32}H_{46}N_6$ Ciężar cząsteczkowy 546
 wyliczono: % C 72,70, % H 12,10, % N 15,49
 znaleziono: 72,96 12,31 15,22

Otrzymana pochodna melaminy jest bardzo termostabilna, w bardzo wysokich temperaturach jest bardzo mało lotna, jest bardzo mało lepka a lepkość jej jest stosunkowo mało zależna od temperatury. Np. lepkość mierzona w temperaturze $98,8^\circ$, po 6 godzinnym ogrzewaniu do temperatury 380° zmienia się tylko o 0,7%. Związek ten dzięki wymienionym właściwościom jest doskonałym smarem.

Przykład VII. Otrzymywanie 2,4,6-tris-dwubutyloamino-sym-triazyny o wzorze 7.

Mieszaninę składającą się z 110,8 części 2,4-bis-dwubutyloamino-6-chloro-sym-triazyny o temperaturze wrzenia 162° przy 0,1 mm Hg i $n_D^{25} = 1,5071$, 77,5 części dwubutyloaminy i 12 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego ogrzewa się jak w przykładzie I do temperatury 120° , po czym przez 8 godzin do 150° . Następnie odsącza się, przesącza przemycia wodą i poddaje frakcjonowanej destylacji. Otrzymuje się 118 części destylującego w temperaturze $196-199^\circ$ przy 0,05 mm Hg bezbarwnego oleju o współczynniku załamania światła $n_D^{25} = 1,4948$. Wydajność wynosi 85,6% wydajności teoretycznej.

Analiza: $C_{27}H_{34}N_6$ Ciężar cząsteczkowy 462
 wyliczono: % C 70,00, % H 11,70, % N 18,20
 znaleziono: 70,10 11,69 18,33

Pochodna melaminy jest lepłą cieczą, bardzo mało lotną i bardzo termostabilną. Zależność lepkości od temperatury jest stosunkowo mała. Wskutek tego jest ona bardzo dobrym olejem turbinowym.

Przykład VIII. Otrzymywanie 2,4-bis-dwubutyloamino-6-heksametylenoimino-sym-triazyny o wzorze 8. Mieszaninę składającą się z 109,5 części 2,4-bis-dwubutyloamino-6-chloro-sym-triazyny, 39,6 części heksametylenoiminy i 15,2 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego miesza się oziębiając. Po $\frac{1}{2}$ godzinie ogrzewa się do temperatury 120° i po dodaniu 150 części ksylenu miesza się dalej w ciągu 9 godzin w tej samej temperaturze.

Zwykła przeróbka i destylacja daje 121 części bezbarwnego oleju o temperaturze wrzenia $178-180^\circ$ przy 0,002 mm Hg jako frakcji głównej. Współczynnik załamania światła $n_D^{25} = 1,5123$. Wydajność: 93,5% wydajności teoretycznej.

Analiza: $C_{25}H_{32}N_6$ Ciężar cząsteczkowy 432
 wyliczono: % C 69,50; % H 11,12; % N 19,44
 znaleziono: 69,73 11,23 19,40

Powyższa pochodna melaminowa jest lepłą cieczą, która krzepnie dopiero w temperaturze -57° jest bardzo mało lotna i bardzo termostabilna. Dzięki temu jest odpowiednia jako ciecz hydrauliczna i jako smar w granicznych warunkach roboczych.

Przykład IX. Otrzymywanie 2,4-bis-dwubutyloamino-6-dwuoktadecyloamino-sym-triazyny o wzorze 9. Mieszaninę składającą się z 123,2 części 2,4-bis-dwubutyloamino-6-chloro-sym-triazyny 230 części „Armeen 2 HT” produktu handlowego firmy Armour Comp. w U.S.A., który zawiera co najmniej 15% dwuoktadecyloaminy i 15 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze 120° . Wreszcie dodaje się 250 części ksylenu i miesza przez następne 14 godzin w temperaturze 145° .

Gorący roztwór miesza się z wodą, oddziela się warstwę ksylenową a wodę usuwa w postaci azeotropu ksylenu — woda. Pozostałość utrzymuje się w ciągu 40 minut w temperaturze 240° i oddestylowuje lotne składniki pod ciśnieniem 0,02 mm Hg. Pozostaje 385 części podobnej do gęstoczu masy o współczynniku załamania światła $n_D^{25} = 1,4839$. Wydajność jest ilościowa.

Analiza: $C_{55}H_{110}N_6$ Ciężar cząsteczkowy 854
 wyliczono: % C 77,20; % H 12,90; % N 9,94
 znaleziono: 77,21 12,80 9,47

Dzięki wybitnym właściwościom smarnym, wysokiej termostabilności i bardzo małej lotności związek ten jest wartościowym smarem.

Przykład X. Miesza się 45 części 2,4-bis-(dwu-n-butyloamino)-6-piperydino-1,3,5-triazyny (tablica I nr 47), o lepkości 15,17 centystokesów w $98,8^\circ$ z 55 częściami dokładnie oczyszczonego oleju mineralnego (Regal Oil B). Mieszanina wy-

kazuje dobre właściwości smarne składników. Lepkość mieszaniny w 98,8° wynosi tylko 7,32 centystokesów.

Dzięki takiemu obniżeniu lepkości rozszerza się znacznie zakres zastosowań związków melaminowych. Mogą one być stosowane np. jako środek przenoszący siłę w częściach maszyn, które przejściowo znajdują się w temperaturach niższych od zwykłych temperatur roboczych. Pojedyncza pochodna melaminowa bez żadnych dodatków nie jest odpowiednia do stosowania w takich warunkach.

W podobny sposób otrzymuje się z pochodnych melaminowych o stosunkowo wysokiej lepkości, jak np. związków nr nr 1, 9, 21, 37, 40, 43, 51, 53, 54, 55, 56, 58, 59, 60, 61, 63, 64, 65, 68, 71, 72, 73, 74, 76 i 80 z tablicy I przez zmieszanie z Regal Oil B w dowolnych, zależnych od przeznaczenia, stosunkach ilościowych mieszanin o szerszym zakresie użyteczności.

Przykład XI. Miesza się 80 części 2-dwuetyloamino-4-dwu-n-butyloamino-6-dwu-heksyloaminy (tablica nr I nr 53) z 20 częściami estru kwasu sebacynowego dwu-2-etyloheksanolu. Mieszanina posiada dobre właściwości smarne składników i lepkość 7,13 centystokesów w porównaniu z lepkością pochodnej melaminowej wynoszącej 9,98 centystokesów w temperaturze 98,8°.

Obniżenie lepkości przez zmieszanie z syntetycznym smarem na zasadzie estru rozszerza zakres zastosowania smarów melaminowych. Takie mieszaniny można stosować jako środki do przenoszenia siły w urządzeniach, które przejściowo znajdują się w temperaturach niższych od temperatur roboczych.

W taki sam sposób można tworzyć mieszaniny o odpowiedniej lepkości innych pochodnych melaminowych zamieszczonych w tablicy I z dwuestrami kwasu sebacynowego, kwasu azelainowego, kwasu adypinowego itd. i alkanolami o np. 6—10 atomach węgla, z estrami wyższych kwasów tłuszczowych i polialkoholami zwłaszcza z trójestrami ω-trójmetyloalkanolów, jak też z estrami wysoko-cząsteczkowych kwasów karboksylowych i polialkoholami zwłaszcza glikolami o dowolnych, odpowiednich w zależności od celu zastosowania stosunkach ilościowych.

Przykład XII. 87,4 części 2,4-bis-dwuetyloamino-6-dwudodecyloamino-1,3,5-triazyny (Tablica I nr 63) i 12,6 części silikonu metylofenyloвого (MS 550 Midland Silicones Ltd) miesza się aż do otrzymania mieszaniny homogenicznej. Mieszanina jest smarem, który wykazuje lepkość w zależności od temperatury wyrażoną według ASTM — prosta = 0,608.

Stosowany olej silikonowy MS 550 posiada następujące wartości lepkości:

w temperaturze 98,8°	19,6 centystokesów
w „ 37,8°	7,34 „

W taki sam sposób można wytwarzać smary o dowolnej w zależności od celu lepkości innych pochodnych melaminowych z tablicy I oraz olejów silikonowych.

Przykład XIII. Miesza się 6,5 części 2,4-bis-dwubutyloamino-6-dwudodecyloamino-1,3,5-triazyny (Tablica I nr 64) z 35 częściami estru kwasu

sebacynowego i dwu-2-etyloheksanolu. Mieszanina ta wykazuje lepkość 46,90 centystokesów w temperaturze 37,8° i 7,74 centystokesów w 98,8°, a zatem ASTM — prosta = 0,64.

Gdy zamiast 35 części estru kwasu sebacynowego i dwu-2-etyloheksanolu stosuje się 35 części adypianu dwunonylu, otrzymuje się mieszaninę, wykazującą lepkość 49,36 centystokesów w temperaturze 37,8° i 7,95 centystokesów w 98,8°, a zatem ASTM — prosta = 0,66.

Przykład XIV. Miesza się 60 części 2,4-bis-dwubutyloamino-6-dwudodecyloamino-1,3,5-triazyny (Tablica I nr 64) z 40 częściami trójkaprylanu trójmetylopropylu. Otrzymana mieszanina ma lepkość 51,86 centystokesów w temperaturze 37,8° i 8,13 centystokesów w 98,8°, a zatem ASTM — prosta = 0,66.

Przykład XV. Miesza się 55 części 2,4-bis-dwubutyloamino-6-dwudodecyloamino-1,3,5-triazyny (Tablica I nr 64) z 45 częściami trójpelargonianu trójmetylopropylu. Otrzymana mieszanina ma lepkość 53,21 centystokesów w temperaturze 37,8° i 8,32 centystokesów w 98,8°, a zatem ASTM — prosta = 0,66.

Przykład XVI. 3 części ftalocyjaniny miedziowej miesza się z 25 częściami benzenu w mieszalniku „Ultraturax” (Janke & Kunkel, Stauffen). Do mieszaniny tej dodaje się powoli 9 części 2-dwuetyloamino-4-dwubutyloamino-6-n-dodecyloamino-1,3,5-triazyny (Tablica I, nr 17) i miesza się przez 45 minut. Otrzymaną homogeniczną masę wyrabia się na szklanej płycie łopatką aż do ulotnienia się nadmiaru benzenu, po czym ogrzewa 3/4 godziny do temperatury 150° i po oziębieniu jeszcze raz wyrabia szpachelką.

Powstaje miękki, dobrze wyrobiony smar.

Podobne wyniki otrzymuje się stosując pochodne melaminy z tablicy I i dodając odpowiednie, w zależności od celu do jakiego smary mają mieć zastosowanie, środki zagęszczające.

Przykład XVII. 8 części ftalocyjaniny miedziowej (Irgaplast Brillant blau B L P f-my Geigy Comp. Ltd.), miesza się bardzo szybko z 4 częściami 2,4,6-tris-dwubutyloamino-1,3,5-triazyny (Tablica I, nr 43) i 40 częściami benzenu w mieszalniku „Ultraturax” w ciągu 15 minut. Następnie dodaje się 20 dalszych części 2,4,6-tris-dwubutyloamino-1,3,5-triazyny i miesza bardzo szybko w ciągu następnych 45 minut.

Otrzymaną homogeniczną masę wyrabia się szpachelką na szklanej płycie, aż do ulotnienia się benzenu, ogrzewa do temperatury 150° w ciągu 2 godzin po oziębieniu ponownie wyrabia szpachelką. Otrzymuje się produkt w postaci miękkiego, dobrze wyrobionego smaru, który wykazuje następujące właściwości: Przenikanie wg. ASTM 1403-56 T (wydanie 1958) nie przerabiany 281, przerabiany 298. Temperatura kroplenia wg. A.S.T.M. 566-42 (wydanie 1957) przerabiany powyżej 238°.

Przykład XVIII. 99 części 2-dwuetyloamino-4-dwubutyloamino-6-dwuheksyloamino-1,3,5-triazyny (Tablica I, nr 53) i 1 część iminodwubenzylu miesza się do rozpuszczenia się tego ostatniego. Otrzymana mieszanina wykazuje większą odpor-

ność na utlenianie od samej pochodnej triazynowej.

Podobne wyniki otrzymuje się, gdy związki podane w tablicy I miesza się z znanymi w technice i odpowiednimi w zależności od celu, do jakiego mają służyć, przeciwutleniaczami w ilości 0,01–5%, lub dodatkami wysokociśnieniowymi i przeciwutleniaczami w ilości 0,01–5%.

Przykład XIX. 97,5 części 2,4-bis-dwubutyloamino-6-dwudodecyloamino-1,3,5-triazyny (tablica I nr 64) miesza się z 1,5 częściami fosforynu dwubutyli i 1 częścią fenylo-naftyloaminy. Utworzona mieszanina wykazuje w stosunku do triazyny lepszą odporność na utlenianie i lepszą zdolność przylegania smaru do płaszczyzny przedmiotu smarowanego.

Podobne wyniki otrzymuje się, gdy związki podane w tablicy I miesza się z odpowiednimi (w zależności od zastosowania) dodatkami przeciwkorozyjnymi, w ilości 0,01–2%.

Przykład XX. Miesza się 99,8 części 2,4-bis-dwubutyloamino-6-dwudodecyloamino-1,2,5-triazyny i 0,2 części benzotriazolu. Utworzona mieszanina wykazuje znacznie mniejsze działanie korodujące w stosunku do triazyny, zwłaszcza wobec miedzi i jej stopów.

Przykład XXI. 97 części 2,4,6-trój-dwubutyloamino-1,3,5-triazyny (Tablica I, nr 43) i 3 części polimeru estru kwasu metakrylowego, zwłaszcza metakrylanu poli-2-etyloheksylu (HF 825 f-my Röhm und Haas Co.) miesza się aż do otrzymania homogenicznej mieszaniny, która wykazuje niższą temperaturę krzepnięcia niż 2,4,6-trój-dwubutyloamino-1,3,5-triazyna.

Przykład XXII. 1250 części 2,4-bis-dwubutyloamino-6-chloro-sym-triazyny i 1490 części aminy Armeen 2 C miesza się w 5-litrowej kolbie okrągłodennej w atmosferze azotu, po czym dodaje się 150 części sproszkowanego wodorotlenku sodowego. Wskutek reakcji egzotermicznej temperatura reakcji podnosi się do 135°. Mieszaninę reakcyjną przy temperaturze łaźni 130° miesza się w ciągu 20 godzin, po czym w temperaturze 90° doprowadza za pomocą wody do wartości pH = 7–8, przemywa do zaniku reakcji na jony chlorowe i sączy na zimno.

Wydajność 87% wydajności teoretycznej. Pozostałość składa się głównie z trzeciorzędowej aminy. Przesącz zawiera 0,3% aminy pierwszorzędowej i drugorzędowej oraz 1,65% aminy trzeciorzędowej. W zależności od składu stosowanej mieszaniny amin przesącz może być wolny od pierwszo- drugo- lub trzeciorzędowej aminy.

Amina Armeen 2 C jest produktem technicznym f-my Armour Chemical Division Chicago, który składa się z 85,6% drugorzędowej aminy o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym 423, 6,6% pierwszorzędowej aminy, o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym 220 i z 7,8% trzeciorzędowej aminy o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym 626.

Rodniki w aminie Armeen 2 C rozkładają się następująco: C₈ 8%, C₉ 9%, C₁₂ 47%, C₁₄ 18%, C₁₆ 8%, C₁₈ 10%, C₁₈ nienasycony 0%.

Z wartości tych wynika, że do reakcji potrzeba 35,5 części ruchomego chloru na 415,7 części po-

wyższej mieszaniny amin. Każdy wsad Armeen 2 C musi być analizowany, gdyż skład tego produktu handlowego jest w pewnym stopniu zmienny. Przez frakcjonowaną destylację aminy Armeen 2 C można tę mieszaninę rozdzielić.

Przykład XXIII. 250 części opisanego w przykładzie XXII produktu kondensacji 2,4-bis-dwubutyloamino-6-chloro-sym-triazyny i Armeen 2 C, który w tym przypadku zawiera 1,6% drugorzędowej aminy, o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym 423 i 1,6% trzeciorzędowej aminy o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym 626, rozcieńcza się 750 częściami cykloheksanu, dodaje 110 części kwaśnej ziemi bielącej (w handlu znanej jako Tonsil AC f-my Südchemie A.G.) i miesza w szybkoobrotowym mieszalniku w ciągu 30 minut w temperaturze 40–45°. Przesącz traktuje się 90 częściami Tonsilu AC w takich samych warunkach. Oddestylowuje się cykloheksan a pozostałość ogrzewa w ciągu 1 godziny do temperatury 230° pod ciśnieniem 0,1 mm Hg. Otrzymuje się 217 części prawie bezbarwnej cieczy, która zawiera aminy w ilości leżącej na granicy wykrywalności.

Oczyszczenie można prowadzić w temperaturze 60–70° lub w 20–25°. Zamiast cykloheksanu można stosować alkany, jak np. heksan. W takich przypadkach, gdy wolna amina jest w bardzo niskim stężeniu, można stosować Tonsil bez rozpuszczalnika.

Przykład XXIV. 50 części opisanego w przykładzie XXII produktu kondensacji z 50 części 2,4-bis-dwubutyloamino-6-chloro-sym-triazyny i Armeen 2C, który zawiera 1,2% drugorzędowych amin (o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym 423) i 1,0% trzeciorzędowych amin (o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym 626) rozcieńcza się 500 częściami cykloheksanu i miesza szybko z 30 częściami Celite FC (ziemia absorpcyjna f-my Jons Manville), po czym odsąca i traktuje ponownie świeżym Celite FC aż do zupełnego uwolnienia produktu od wolnych amin.

Inna możliwość wyeliminowania małej ilości wolnych amin polega na tym, że stosuje się wymienniacz jonowy jak Amberlite IR 120 f-my Röhm und Haas Company. Jako rozcieńczalnik stosuje się heksan i metylocykloheksan. W miarę potrzeby obróbkę tę należy powtarzać kilkakrotnie, aż do uzyskania produktu końcowego nie zawierającego wolnych amin.

Przykład XXV. 650 części opisanego w przykładzie XXII produktu kondensacji 2,4-bis-dwubutyloamino-6-chloro-sym-triazyny i Armeen 2C, który zawiera 0,3% drugorzędowych amin o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym 423 i 1,6% drugorzędowych amin o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym 626, destyluje się pod ciśnieniem 0,007 mm Hg. Główna frakcja — 422 części zawiera 0,15% drugorzędowych amin i 1,25% trzeciorzędowych amin. Destylat ten rozcieńcza się podwójną ilością cykloheksanu i obrabia trzykrotnie każdorazowo 42 częściami ziemi Tonsil AC.

Analiza produktu końcowego wykazuje zawartość mniej niż 0,1% pierwszorzędowych, drugorzędowych, i trzeciorzędowych amin. Stąd zawartość

drugorzędowych amin oznaczonych fotometrycznie wynosi 0,01%.

Przykład XXVI. 200 części opisanego w przykładzie XXII produktu kondensacji 2,4-bis-dwubutyloamino-6-chloro-sym-triazyny i Armeen 2C, zawierającego 1,6% drugorzędowych amin o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym 423 i 1,6% trzeciorzędowych amin o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym 626, wytrząsa się z 50 częściami 80%-owego kwasu octowego i czterokrotnie w sumie 110 częściami lodowatego kwasu octowego, przemywa do reakcji obojętnej i sący. Otrzymuje się 165,2 części produktu, który zawiera mniej niż 0,1% wolnych amin. Podobnie można selektywnie ekstrahować wolne aminy, które znajdują się ewentualnie w triazynach wytworzonych według innych przykładów.

Przykład XXVII. 250 części produktu kondensacji opisanego w przykładzie XXII, wytworzonego z 2,4-bis-dwuetyloamino-6-chloro-sym-triazyny i Armeen 2C, który zawiera 1,0% drugorzędowych amin o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym 423 i 0,9% trzeciorzędowych amin o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym 626 rozcieńcza się 750 częściami cykloheksanu i tak jak w przykładzie XXIII traktuje 110 częściami ziemi Tonsil AC. Po obróbkę przesącz traktuje się również 90 częściami Tonsil'u AC. Otrzymuje się 220,5 części produktu wolnego od amin. Za pomocą tej ziemi można również uwolnić od amin inne triazyny podane w tablicy I, jak np. nr 49, 52, 55, 57—59, 62, 66, 70, 74, 75, 78. Zamiast cykloheksanu można także jako rozcieńczalnik stosować heksan.

Przykład XXVIII. Test na utleniania i korozję 2,4,6-tris-dwubutyloamino-sym-triazyny. W celu przeprowadzenia tego badania ogrzewa się 100 części objętościowych (88 części wagowych) produktu do temperatury 260° w ciągu 6 godzin, przepuszczając przez ciecz 5000 części objętościowych powietrza na godzinę. W cieczy zawieszone są dwa kawałki miękkiej stali.

Korozję metalu wyraża się w mg/cm². Występującą podczas ogrzewania zmianę lepkości oznacza się w temperaturze 37,8° i podaje w procentach. Kwas tworzący się podczas badania określa się w mg KOH/g, produktu badanego, a zawartość szlamu wyraża się w mg/100 części objętościowych produktu.

- 100 części objętościowych produktu nr 43 z tablicy I, bez dodatków daje zmianę lepkości o 16,8%, zawartość kwasu wynosi 3,42, szlamu 43, korozja metalu 0,05.
- 100 części objętościowych produktu nr 43 z tablicy I plus 1% Topanolu CA (produktu handlowego Imperial Chemical Company, związku typu zahamowanych przestrzennie fenoli) daje zmianę lepkości o 13,0%, zawartość kwasu wynosi 2,90, szlamu 13, korozja metalu 0,08.
- 100 części objętościowych produktu nr 43 z tablicy I plus 1% selenku dwudodecyłu daje zmianę lepkości o 8,19%, zawartość kwasu wynosi 0,32, szlamu 13, korozja metalu 0,08.

Podobne wyniki otrzymuje się z przeciwutleniaczami typu podstawionych aryloamin.

Zamiast związku nr 43 z tablicy I można z To-

panolem CA lub selenkiem dwudodecyłu stosować związki nr 1, 3, 4, 17, 18, 29, 46, 54, 63, 64, 69, 70, 71, 72, 74, 75, 78.

Rodzaj polimerów stosowanych jako dodatki obniżające temperaturę krzepnięcia zależy od rozpuszczalności w pochodnej triazyny.

Tablice I i Ia, zawierają przykłady N, N', N'' — podstawionych melamin, o wzorze ogólnym 10, które wytwarza się przez stopniową reakcję chloru cyjanuru z pierwszo- i drugorzędowymi aminami organicznymi zawierającymi reszty X, Y i Z o znaczeniu podanym w tablicy I według sposobu opisanego w przykładzie I.

Kolumna 5 tablicy I zawiera osiągniętą w ostatnim stadium wydajność w % wydajności teoretycznej, kolumna 6 i 7 zawiera temperaturę wrzenia pod zmniejszonym ciśnieniem oraz ciśnienie, przy którym prowadzi się destylację, kolumna 8 — współczynnik załamania światła i kolumna 9 — ciężar cząsteczkowy związków. Kolumna 2 tablicy Ia zawiera wzór sumaryczny związków a kolumna 3 i następne podają wyniki elementarnej analizy węgla, wodoru i azotu w porównaniu z teoretyczną zawartością procentową.

W tablicy II podane są fizyczne dane związków, z których wynika przydatność tych trwałych, trudnolotnych pochodnych melaminowych jako cieczy hydraulicznych i (albo) smarów. W kolumnie 2 i 3 jest podana mierzona w centystokesach lepkość w temperaturze 100° F (—37,8° Celsjusza) i przy 210° F (—98,9° Celsjusza), w kolumnie 4 jest podana tak zwana „A.S.T.M. — prosta” wyrażająca zależność lepkości od temperatury.

„A.S.T.M. — prosta” ma następujące znaczenie: w układzie współrzędnych gdzie temperaturę w °C odkłada się na osi odciętych a naturalny logarytm naturalnego logarytmu lepkości (w centystokesach) na osi rzędnych, powstaje krzywa, którą w przybliżeniu można traktować jako prostą. Z dwóch eksperymentalnie oznaczonych lepkości w różnych temperaturach (konwencjonalnie oznacza się lepkość w temperaturze 37,8°C i 98,8°C) można wyinterpolować inne wartości lepkości dla całego zakresu temperatur i w ten sposób otrzymuje się na wykresie prostą.

Tangens kąta jaki tworzy ta prosta z osią odciętych jest miarą zależności lepkości od temperatury. „ASTM — prosta” jest więc ilorazem różnicy wielkości odłożonych na osi rzędnych i różnicy odciętych obu punktów prostej, przy czym obie te różnice wyrażone są w cm, zaś punkty otrzymano przez eksperymentalne oznaczenie lepkości w dwu różnych temperaturach. „A.S.T.M. Standard Viscosity — Temperature Charts for Liquid Petroleum Products” (Methode D 341) stanowi konwencjonalnie ustalone siatki współrzędnych, które w przybliżeniu odpowiadają wyżej opisanemu układowi współrzędnych.

Im mniejsza jest wartość liczbowa „ASTM — prosta” cieczy tym mniejszy jest tangens kąta prostej z osią odciętych, tym mniejsza jest zależność cieczy od temperatury, a więc tym lepiej ciecz ta nadaje się jako smar. Wartość powyżej 1,0 oznacza, że dana ciecz nie jest odpowiednią. ASTM oznacza skrót American Society for Tes-

ting Materials, 1916 Race Street, Philadelphia, Pa. U.S.A.

Kolumny 5 i 6 podają w procentach stratę ciężaru w ciągu 6 godzin, której ulega próbka wielkości 25 cm³ przy ogrzewaniu do temperatury 380°, ewentualnie 400° w próbkówce szklanej o średnicy około 25 mm przy jednoczesnym przepuszczaniu azotu z szybkością 2 litrów/godzinę.

Kolumna 7 podaje w %/% zmiany lepkości, mierzonej w temperaturze 98,8°C, którym ulega próbka w czasie wyżej opisanego 6-godzinnego ogrzewania.

Zdolności smarne 4 reprezentatywnych zestawów według wynalazku oraz sebacynianu dwu-3,5,5-trójmetyloheksylu jako próbki porównawczej mierzy się w specjalnym aparacie opisanym w literaturze przez E.G. Ellis Lubricant Testing, Scientific Publications, London 1953 strona 156. Pomiar polega na tym, że trzy kule stalowe o średnicy 12,7 cm zakleszcza się w misie stalowej, wypełnionej badanym olejem. Czwartą kulę ustawia się na końcu obracającego się wału usytuowanego pionowo, tak, że cztery kule tworzą piramidę. Na znajdującą się na szczycie piramidy obracającą się kulę można za pomocą dźwigni wywierać określony nacisk.

Przy próbach doświadczalnych można dowolnie zmieniać szybkość obrotów, czas pomiaru, temperaturę i nacisk. Mierzy się średnicę zglądu w miejscu tarcia trzech przytrzymywanych kul. Im mniejsza średnica, tym lepsze są właściwości oleju. Pomiar na tym aparacie trwa 30 minut przy liczbie obrotów 1450 na minutę, temperaturze początkowej około 40°C, obciążeniu 40 kg i przy zastosowaniu 1/2 calowych kul stalowych. Wyniki są zebrane w tablicy III.

Jak wynika z powyższych danych, związki według wynalazku można stosować do smarowania stałych powierzchni. Stosowanie omawianych smarów na powierzchniach szklanych opisane jest w następującej próbie:

Przykład XXVIII. Smaruje się szlif kolby szklanej z doszlifowanym korkiem związkiem nr 55 z tablicy I i kolbę obraca dokoła korka co najmniej 3,9 miliona razy w ciągu 130 godzin w temperaturze pokojowej, przy czym nie nastąpiło trwałe zakorkowanie kolby. Gdy zamiast związku nr 55 z tablicy I zastosuje się Silicone Hochvakuumfett „DC” (Down Corning, Pittsburgh, Pa. USA) w takich samych warunkach, już po 24 godzinach następuje trwałe zakorkowanie kolby szklanej.

Tablica I

Nr	X	Y	Z	%	Temperatura wrzenia C°	Ciśnienie mm Hg	25 nD	Ciężar cząsteczkowy
1	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	NHC ₈ H ₁₇	91,0	169—171	0,02	1,5075	350
2	"	"	NHC ₁₀ H ₂₁	85,0	194—201	0,1	1,5045	378
3	"	"	NHC ₁₂ H ₂₅	75,0	162—170	0,05	1,5015	406
4	"	"	NHC ₁₈ H ₃₇	92,0	190—192	0,09	1,5031	490
5	"	"	wzór 11	92,0	175—181	0,02	1,5115	350
6	"	"	wzór 12	65,1	169—171	0,01	1,5085	414
7	"	"	NH(CH ₂) ₃ OC ₄ H ₉	86,5	155—160	0,02	1,5092	352
8	"	"	wzór 13	90,7	171—180	0,03	lepki	342
9	"	"	wzór 14	91,9	225—233	0,05	lepki	406
10	N(C ₄ H ₉) ₂	"	wzór 15	89,5	193—194	0,15	1,5212	421
11	N(C ₂ H ₅) ₂	"	NH-abietylo**)	82,5	220	0,01	t.t. 69°	508
12	"	"	NHCH ₂ C ₆ H ₅	85,5	180—188	0,01	1,5582	328
13	"	"	wzór 16***)	85,5	209—233	0,03	lepki	482
14	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	NHC ₁₂ H ₂₅	96,5	178—186	0,05	1,5113	350
15	N(C ₃ H ₇) ₂	N(C ₃ H ₇) ₂	NHC ₈ H ₁₇	81,9	167—178	0,05	1,5013	406
16	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₄ H ₉) ₂	NHC ₈ H ₁₇	88,4	190—191	0,01	1,5028	406
17	"	"	NHC ₁₂ H ₂₅	90,0	205—207	0,02	1,4980	462
18	"	"	NHC ₁₈ H ₃₇	93,3	220	0,02	1,5055	546
19	"	"	wzór 15	89,5	193—194	0,15	1,5208	421
20	"	"	NHCH ₂ C ₆ H ₅	85,0	200—210	0,1	1,5415	384
21	"	"	NHC ₆ H ₅	85,0	202—212	0,03	1,5678	370
22	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₄ H ₉) ₂	wzór 17	95,5	187—204	0,01	1,5630	400
23	"	NHCH(CH ₃) ₂	wzór 18	79,8	165—171	0,03	1,5051	448
24	N(C ₄ H ₉) ₂	wzór 19	"	64,8	200	0,03	1,5413	572,5
25	"	N(CH ₃) ₂	NHC ₈ H ₁₇	92,0	177—184	0,01	1,5057	378
26	N(C ₂ H ₅) ₂	NHC ₈ H ₁₇	N(CH ₂ C ₆ H ₅) ₂	95,0	200	0,02	1,5641	474
27	N(C ₄ H ₉) ₂	N(C ₄ H ₉) ₂	NHC ₈ H ₁₇	75,4	208—210	0,03	1,4969	462
28	"	"	NHC ₁₂ H ₂₅	88,7	204—215	0,03	1,4933	518
29	"	"	NHC ₁₈ H ₃₇	77,0	266—270	0,02	1,4905	662
30	"	"	wzór 20	92,6	190—199	0,01	1,5118	432
31	"	"	NHCH ₂ C ₆ H ₅	85,0	206—225	0,07	1,5323	440
32	"	"	wzór 21	43,0	222—229	0,01	t.t. 65	476

c.d. tablicy 1

Nr	X	Y	Z	%	Temperatura wrzenia C°	Ciśnienie mm Hg	n_D^{25}	CieŜar cząstecz- kowy
33	"	"	wzór 22	86,0	216—222	0,01	lepki	427
34	"	"	wzór 23	85,0	173—185	0,01	1,5000	462
35	"	"	NH(CH ₂) ₃ OCH ₃	93,0	194—197	0,02	1,5028	422
36	"	"	NH(CH ₂) ₃ OC ₄ H ₉	96,5	195—202	0,05	1,4968	464
37	"	"	NH-Abietyl **)	87,5	> 220	0,09	lepki	620
38	"	"	wzór 24	93,4	> 240	0,02	1,5500	518
39	"	"	wzór 12 *)	50,4	191—202	0,08	1,4997	526
40	"	"	wzór 25	97,1	224—232	0,1	1,5432	482
41	N(C ₂ H ₅) ₂	NHCH(CH ₃) ₂	NHC ₁₈ H ₃₇	86,5	167—173	0,05	1,5158	336
42	"	"	NHC ₁₈ H ₃₇	89,9	> 230	0,01	t.t. 51—2	476
43	N(C ₄ H ₉) ₂	N(C ₄ H ₉) ₂	N(C ₄ H ₉) ₂	89,6	196—199	0,05	1,4948	462
44	"	"	wzór 26	90,6	194—199	0,06	1,5273	454
45	N(C ₄ H ₉) ₂	N(C ₄ H ₉) ₂	wzór 27	83,9	187—198	0,02	1,5083	460
46	"	"	wzór 28	88,8	186—196	0,01	1,4927	476
47	"	"	wzór 29	92,5	178—182	0,02	1,5112	418
48	"	"	N(C ₆ H ₁₃) ₂	92,9	198—207	0,02	1,4921	518
49	"	"	N(C ₁₈ H ₃₇) ₂ ****)	97,0	> 220	0,01	1,4839	854
50	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₄ H ₉) ₂	89,0	154—157	0,02	1,5026	350
51	"	"	wzór 28	92,3	162—167	0,02	1,5023	364
52	"	"	N(C ₁₈ H ₃₇) ₂ ****)	98,0	> 220	0,01	1,4868	742
53	"	N(C ₄ H ₉) ₂	N(C ₆ H ₁₃) ₂	93,0	202—204	0,02	1,4937	462
54	"	"	wzór 30	91,5	> 210	0,01	1,4903	560
55	"	"	N(C ₁₈ H ₃₇) ₂ ****)	96,5	> 240	0,01	1,4855	798
56	"	"	wzór 31	93,5	178—180	0,002	1,5123	432
57	wzór 32	"	N(C ₁₈ H ₃₇) ₂ ****)	98,2	> 240	0,02	1,4952	906
58	wzór 33	N(C ₁₂ H ₂₅) ₂ ****)	wzór 32	97,1	> 240	0,05	1,5000	598
59	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₄ H ₉) ₂	N(C ₁₂ H ₂₅) ₂ ****)	98,0	> 220	0,03	1,4856	630
60	N(C ₄ H ₉) ₂	wzór 33	wzór 33	89,5	163—167	0,03	1,5264	374
61	N(C ₆ H ₁₃) ₂	N(C ₆ H ₁₃) ₂	N(C ₆ H ₁₃) ₂	98,5	> 220	0,03	1,4890	630
62	N(C ₁₈ H ₃₇) ₂ ****)	N(C ₁₈ H ₃₇) ₂ ****)	N(C ₁₈ H ₃₇) ₂ ****)	97,0	> 220	0,01	twardy	1638
63	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₁₂ H ₂₅) ₂ ****)	93,0	> 220	0,01	1,4848	574
64	N(C ₄ H ₉) ₂	N(C ₄ H ₉) ₂	N(C ₁₂ H ₂₅) ₂ ****)	94,1	> 220	0,02	1,4842	686
65	wzór 33	wzór 33	N(C ₆ H ₁₃) ₂	89,0	200—208	0,08	1,5263	430
66	"	"	N(C ₁₈ H ₃₇) ₂ ****)	93,7	> 220	0,02	lepki	766
67	wzór 28	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₄ H ₉) ₂	95,4	161—179	0,04	1,4967	420
68	"	wzór 28	wzór 28	81,0	201—202	0,03	1,4944	504
69	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₆ H ₁₇) ₂	94,5	> 190	0,06	1,4931	462
70	wzór 29	wzór 29	N(C ₁₂ H ₂₅) ₂	96,5	> 200	0,02	1,4897	574
71	N(C ₄ H ₉) ₂	N(C ₄ H ₉) ₂	N(C ₆ H ₁₇) ₂	98,1	> 200	0,07	1,4908	574
72	"	"	N(C ₁₂ H ₂₅) ₂	98,0	> 200	0,05	1,4866	686
73	N(CH ₃) ₂	N(C ₄ H ₉) ₂	N(C ₆ H ₁₃) ₂	94,5	175—176	0,09	1,4968	434
74	"	"	N(C ₁₂ H ₂₅) ₂	97,4	> 200	0,06	1,4892	602
75	"	"	N(C ₁₂ H ₂₅) ₂ ****)	96,7	> 200	0,05	1,4876	602
76	N(C ₂ H ₅) ₂	"	N(C ₄ H ₉) ₂	98,5	150—153	0,02	1,4978	406
77	"	"	N(C ₆ H ₁₇) ₂	95,3	> 200	0,03	1,4924	518
78	"	"	N(C ₁₂ H ₂₅) ₂	94,6	> 200	0,03	1,4872	630
79	"	N(C ₂ H ₅) ₂	wzór 18	83,1	170—178	0,02	1,5020	462

*) trzecieorzędowa alkiloamina f-my Rohm und Haan & Co. Philadelphia Pa, w sprzedaży pod nazwą Primene 81-R; Kp 223 — 40°C n_D^{25} = 1,4429.

**) Produkt handlowy f-my Hercules Co., Wilmington Del USA w sprzedaży pod nazwą Rosin Amin — D.

***) Mieszanina rozgałęzionych dodecyloanilin.

****) Produkt handlowy f-my Armour, Chemical Division, Chicago, Illinois. USA w sprzedaży pod nazwą Armeen 2 TH.

*****) Również produkt handlowy f-my Armour Co. w sprzedaży pod nazwą Armeen 2 C.

Tablica 1a

Nr	Wzór sumaryczny	A n a l i z a					
		C %		H %		N %	
		wyliczono	znaleziono	wyliczono	znaleziono	wyliczono	znaleziono
1	$C_{19}H_{38}N_6$	65,2	65,15	10,8	10,85	24,0	23,63
2	$C_{21}H_{42}N_6$	66,7	66,46	11,1	10,99	22,2	22,37
3	$C_{23}H_{46}N_6$	68,0	67,99	11,32	11,36	20,7	20,4
4	$C_{29}H_{58}N_6$	71,0	70,79	11,8	11,8	17,2	17,18
5	$C_{19}H_{38}N_6$	65,2	64,88	10,8	10,50	24,0	24,43
6	$C_{23,5}H_{47}N_6$	68,3	67,3	11,33	11,25	20,23	20,77
7	$C_{18}H_{36}N_6O$	61,40	61,39	10,43	10,32	23,80	24,17
8	$C_{19}H_{30}N_6$	66,50	66,16	8,78	8,90	24,66	24,15
9	$C_{23}H_{30}N_6O$	68,00	68,03	7,38	7,51	20,61	20,60
10	$C_{22}H_{43}N_7O$	62,60	62,12	10,20	9,97	23,10	23,81
11	$C_{31}H_{52}N_6$	83,63	83,60	11,49	11,40	4,88	4,69
12	$C_{18}H_{28}N_6$	65,80	65,85	8,55	8,76	25,60	25,52
13	$C_{29}H_{50}N_6$	72,00	71,75	10,4	10,21	17,45	17,70
14	$C_{19}H_{38}N_6$	65,20	65,28	10,80	10,91	24,00	23,81
15	$C_{23}H_{46}N_6$	68,00	67,66	11,32	11,33	20,70	21,04
16	$C_{23}H_{46}N_6$	68,00	68,03	11,32	11,33	20,70	20,81
17	$C_{27}H_{54}N_6$	70,10	69,99	11,70	11,51	18,20	18,73
18	$C_{33}H_{66}N_6$	72,7	72,96	12,10	12,31	15,49	15,22
19	$C_{22}H_{43}N_7O$	62,70	62,19	10,20	9,98	23,10	23,91
20	$C_{22}H_{36}N_6$	68,75	68,69	9,38	9,48	21,86	22,15
21	$C_{21}H_{34}N_6$	68,10	68,08	9,17	9,26	22,73	22,67
22	$C_{22}H_{36}N_6O$	66,00	66,02	9,00	8,96	21,00	20,83
23	$C_{26}H_{52}N_6$	69,70	69,34	11,62	11,68	18,70	18,91
24	$C_{33}H_{57}N_6Cl$	69,1	69,02	10,00	9,96	14,67	14,79
25	$C_{21}H_{42}N_6$	66,60	66,04	11,12	11,16	22,25	22,26
26	$C_{29}H_{42}N_6$	73,20	73,52	9,06	9,22	17,70	17,68
27	$C_{27}H_{54}N_6$	70,1	69,86	11,7	11,70	18,2	18,61
28	$C_{31}H_{62}N_6$	71,8	71,88	12,0	11,92	16,2	15,98
29	$C_{37}H_{74}N_6$	73,8	73,31	12,3	12,41	13,95	14,23
30	$C_{25}H_{48}N_6$	69,5	69,71	11,11	11,09	19,35	19,45
31	$C_{26}H_{44}N_6$	70,9	70,9	10,0	10,14	19,1	19,46
32	$C_{29}H_{44}N_6$	73,2	72,51	9,2	9,52	17,65	17,98
33	$C_{24}H_{41}N_7$	67,35	67,22	9,62	9,48	23,01	22,40
34	$C_{27}H_{54}N_6$	70,1	69,97	11,7	11,68	18,2	18,14
35	$C_{23}H_{46}N_6O$	65,48	65,60	10,82	10,94	19,95	19,83
36	$C_{26}H_{52}N_6O$	67,30	67,16	11,22	11,31	18,10	18,23
37	$C_{39}H_{60}N_6$	75,50	75,41	10,97	10,85	13,56	13,48
38	$C_{31}H_{46}N_6O$	71,75	71,76	8,88	8,82	16,23	16,36
39	$C_{31,5}H_{63}N_6$	72,4	71,91	12,00	11,82	15,95	16,43
40	$C_{29}H_{50}N_6$	72,3	72,46	10,37	10,46	17,43	17,47
41	$C_{18}H_{36}N_6$	64,4	64,03	10,7	10,73	24,95	25,33
42	$C_{28}H_{56}N_6$	70,70	70,36	11,75	11,73	17,65	17,50
43	$C_{27}H_{54}N_6$	70,0	70,10	11,70	11,69	18,20	18,33
44	$C_{27}H_{46}N_6$	71,42	71,25	10,12	10,27	18,49	18,60
45	$C_{27}H_{52}N_6$	70,48	70,12	11,31	11,39	18,25	18,50
46	$C_{28}H_{56}N_6$	70,61	70,64	11,75	11,67	17,43	17,71
47	$C_{24}H_{46}N_6$	68,8	68,63	10,99	11,04	20,03	19,89
48	$C_{31}H_{62}N_6$	71,8	71,73	11,97	11,95	16,20	16,28
49	$C_{55}H_{110}N_6$	77,20	77,21	12,90	12,88	9,94	9,43
50	$C_{19}H_{38}N_6$	65,20	65,23	10,80	10,94	24,00	24,13
51	$C_{20}H_{40}N_6$	65,99	66,04	11,01	10,86	23,21	23,30
52	$C_{47}H_{94}N_6$	76,00	76,12	12,67	12,81	11,30	10,93
53	$C_{27}H_{54}N_6$	70,10	70,43	11,66	11,87	18,15	18,15
54	$C_{34}H_{68}N_6$	72,95	72,92	12,13	12,07	14,98	15,09
55	$C_{51}H_{102}N_6$	76,70	76,85	12,75	12,33	10,51	10,18
56	$C_{25}H_{48}N_6$	69,5	69,73	11,12	11,23	19,44	19,40
57	$C_{59}H_{118}N_6$	78,24	78,46	12,60	12,68	9,16	8,49
58	$C_{37}H_{70}N_6$	74,25	75,19	11,68	12,02	14,01	13,04
59	$C_{39}H_{78}N_6$	74,5	74,88	12,40	12,49	13,32	12,63
60	$C_{21}H_{38}N_6$	67,50	67,45	10,01	10,15	22,42	22,54

Nr	Wzór sumaryczny	A n a l i z a					
		C %		H %		N %	
		wyliczono	znaleziono	wyliczono	znaleziono	wyliczono	znaleziono
61	C ₃₉ H ₇₈ N ₆	74,50	73,99	12,40	12,32	13,32	13,50
62	C ₁₁₁ H ₂₂₂ N ₆	81,47	81,25	13,65	13,57	5,13	4,76
63	C ₃₅ H ₇₀ N ₆	73,30	73,79	12,2	12,17	14,6	14,08
64	C ₄₃ H ₈₆ N ₆	75,30	74,85	12,53	12,38	12,25	12,53
65	C ₂₅ H ₄₆ N ₆	69,85	69,59	10,70	10,76	19,55	19,79
66	C ₄₉ H ₉₄ N ₆	76,92	77,04	12,77	12,27	10,92	10,39
67	C ₂₄ H ₄₈ N ₆	68,60	69,04	11,42	11,66	20,01	19,94
68	C ₃₀ H ₆₀ N ₆	71,50	71,08	11,88	11,92	16,64	16,57
69	C ₂₇ H ₅₄ N ₆	70,10	70,38	11,66	11,60	18,15	17,91
70	C ₃₅ H ₇₀ N ₆	73,30	73,69	12,20	12,24	14,60	13,97
71	C ₃₅ H ₇₀ N ₆	73,30	72,98	12,20	12,42	14,60	14,57
72	C ₄₃ H ₈₆ N ₆	75,30	75,34	12,53	12,63	12,25	12,09
73	C ₂₅ H ₅₀ N ₆	69,00	69,25	11,52	11,60	19,35	19,12
74	C ₃₇ H ₇₄ N ₆	73,80	73,17	12,25	12,41	13,93	14,26
75	C ₃₇ H ₇₄ N ₆	73,80	74,73	12,25	12,54	13,95	12,67
76	C ₁₉ H ₃₈ N ₆	68,00	68,26	11,32	11,45	20,70	20,65
77	C ₃₁ H ₆₂ N ₆	71,80	71,79	11,97	12,25	16,20	16,25
78	C ₃₉ H ₇₈ N ₆	74,50	74,27	12,40	12,35	13,32	13,03
79	C ₂₇ H ₅₄ N ₆	70,10	69,45	11,66	11,63	18,15	18,36

Tablica II

Nr	Lepkość w centystokesach w temperaturach		A.S.T.M. prosta	Strata ciężaru po 6 godzinach		Zmiana lepkości w % mierzona w centystokesach po 6 godzinach w tempe- raturze 98,8 °C
	37,8 °C	98,8 °C		w temperaturze °C	%	
1	114,8	7,50	0,904	360	1,2	+ 16,0
				380	3,3	+ 43,4
2	125,8	8,35	0,873	380	4,67	
				400	8,43	+ 26,9
3	119,9	9,03	0,826	380	3,61	+ 69,6
				400	9,23	
5	321	10,30	0,974	380	7,62	+ 61,1
7	115,6	7,31	0,918	380	4,78	+ 43,9
8	stały			380	0,8	
				400	2,9	
9	331,000			380	0,8	
				400	2,7	
10	1,311	28,6	0,832	380	23,1	+ 85,8
11		5857		380	3,07	— 74,0
				400	18,2	— 76,4
12	269,2	15,25	0,777	380	3,7	+ 97,1
				400	12,3	+ 332
13	152,400			380	4,7	
				400	12,3	
14	95,88			380	3,5	+ 61,1
				400	10,6	
15	193,2	10,48	0,864	380	3,4	+ 86,3
				400	7,9	+ 130,0
16	135,0	9,52	0,829	380	3,53	+ 25,8
				400	9,53	+ 118,0
17	133,7	10,75	0,774	380	3,72	+ 14,7
				400	11,97	+ 77,0
18	158,4	13,77	0,708	380	3,03	+ 0,7
				400	11,70	+ 15,1
19	1311	28,63	0,832	380	23,1	
				400	86,1	

Nr	Lepkość w centystokesach w temperaturach		A.S.T.M. prosta	Strata ciężaru po 6 godzinach		Zmiana lepkości w % mierzona w centystokesach po 6 godzinach w tempe- raturze 98,8 °C
	37,8 °C	98,8 °C		w temperaturze °C	%	
20	268,2	12,66	0,851	380	3,24	+ 49,6
				400	9,57	
21	3,652	23,92	1,037	380	2,03	
				400	8,86	
22	1,296	24,12	0,887	380	24,00	
23	1,869			380	6,6	
				400	25,1	
24	22,900	65,5	0,964	380	6,75	+ 3,7
				400	11,58	+ 45,6
25	143,5	9,15	0,860	380	4,6	+ 22,9
				400	11,0	+ 106,0
26	1562	26,50	0,884	380	22,4	
27	151,7	11,84	0,760	380	5,20	+ 35,1
				400	12,90	+ 104,8
28	149,0	12,91	0,721	380	5,95	+ 26,9
				400	14,10	+ 94,2
29	192,1	15,69	0,698	380	4,9	+ 5,9
				400	12,6	+ 11,9
30	989,3	31,25	0,760	380	2,7	+ 20,4
				400	8,4	+ 81,6
31	269,2	15,25	0,777	380	3,7	+ 97,1
				400	12,28	+ 332,0
32		42,48		380	6,2	+ 21,7
				400	13,46	+ 80,5
33	stały	37,32		380	8,6	+ 41,3
				400	23,9	
34	282,6	14,86	0,797	380	7,24	
				400	17,67	
35	166,9	11,33	0,804	380	8,9	+ 112
36	136,5	10,68	0,781	380	12,71	+ 14,8
				400	33,39	
37		476,4		380	3,4	+ 28,2
				400	19,9	- 47,7
38	4,117	49,94	0,836	380	4,84	+ 4,6
				400	10,92	+ 47,7
39	737,2	24,1	0,796	380	28,9	+ 9,6
				400	38,9	+ 117,5
40	15,520	73,31	0,909	380	3,62	+ 21,6
				400	10,01	+ 46,0
41		1,049		380	5,4	
				400	16,4	
42	608,8	18,27	0,861	380	2,1	+ 1,86
				400	11,7	+ 40,06
43	131,2	12,69	0,700	380	5,9	+ 11,8
				400	17,1	+ 39,4
44	218,2	15,83	0,721	380	3,6	+ 19,9
				400	9,6	+ 102,4
45	552	24,82	0,737	380	5,33	+ 11,52
				400	12,91	+ 8,18
46	89,66	9,73	0,724	380	6,16	+ 5,41
				400	17,8	+ 24,78
47	280	15,17	0,787	380	2,46	+ 4,87
				400	6,99	+ 14,57
48	113,1	12,03	0,687	380	6,70	+ 3,16
				400	19,04	+ 7,40
49		16,16		380	5,02	- 11,25
				400	24,69	- 1,80
50	82,3	7,43	0,829	380	40,92	+ 4,57

Nr	Lepkość w centystokesach w temperaturach		A.S.T.M prosta	Strata ciężaru po 6 godzinach		Zmiana lepkości w % mierzona w centystokesach po 6 godzinach w tempe- raturze 98,8 °C
	37,8 °C	98,8 °C		w temperaturze °C	%	
51	50,23	6,06	0,702	380	3,52	+ 5,1
				400	45,16	+ 19,8
52		13,50		380	4,00	- 13,61
				400	12,10	- 16,4
53	95,79	9,97	0,728	380	5,27	+ 0,73
				400	15,6	+ 6,15
54	106,4	12,22	0,667	380	2,54	- 3,76
				400	15,3	+ 12,80
55	346,9	14,64	0,843	380	3,40	- 14,6
				400	21,20	- 5,9
56	227,5	16,69	0,710	380	3,07	+ 6,61
				400	9,26	+ 22,90
57		24,47		380	6,83	
				400	20,24	
58	239,5	18,08		380	4,27	
				400	12,72	
59	111,1	13,12	0,647	380	5,18	- 8,07
				400	19,86	+ 0,53
60	1777,0	30,39	0,878	380	0,97	+ 5,5
				400	3,04	+ 16,4
61	128,3	13,83	0,660	380	6,59	- 13,2
				400	20,15	+ 6,8
62		23,37		380	5,51	
63	121,1	14,50	0,627	380	7,00	- 8,28
				400	23,78	+ 6,55
64	72,0	10,08	0,654	380	7,17	+ 1,19
				400	21,88	+ 16,90
65	633,1	17,62	0,881	380	1,82	+ 36,4
				400	4,43	- 7,99
66		20,63		380	5,77	+ 10,08
				400	13,10	+ 9,41
67	64,80	7,47	0,766	380	4,55	+ 2,10
				400	12,01	+ 2,36
68		7,78		380	5,76	+ 23,05
				400	17,87	+ 6,06
69	73,05	8,38	0,741	380	6,01	+ 14,86
				400	15,07	- 34,55
70	98,11	11,63	0,66	380	4,20	- 7,23
71	107,1	11,90	0,67	380	8,23	+ 5,88
				400	20,13	- 2,96
72	129,1	14,52	0,642	380	5,79	- 10,40
				400	20,09	+ 3,83
73	67,35	7,79	0,755	380	4,70	+ 9,13
				400	12,20	- 0,55
74	89,19	10,87	0,675	380	4,66	+ 23,0
				400	15,93	- 11,39
75	93,19	11,50	0,661	380	3,64	+ 19,05
				400	22,77	+ 1,93
76	104,1	9,85	0,753	380	2,97	
				400	8,20	
77	72,6	8,42	0,73	380	6,01	+ 6,06
				400	15,07	+ 14,86
78	118,5	14,09	0,634	380	4,77	- 11,8
79	368,1	15,36	0,834	380	9,07	+ 8,46
				400	20,90	+ 10,09

Tablica III

Stosowana substancja Nr (z Tablicy I)	Średnica ścierającego się odcinka kuli w mm
1	0,768
53	0,569
54	0,599
59	0,511
55	0,531
64	0,546
sebacynian dwu-3, 5- trójmetyloheksylu	0,896

Każda z wyżej podanych wartości stanowi średnią trzech pomiarów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania mieszanin o właściwościach smarów lub cieczy hydraulicznych zawierających N, N', N'' — podstawione związki melaminy, **znamienny tym**, że przynajmniej jedną ciekłą lub o konsystencji tłuszczu N, N', N'' — podstawioną melaminę, posiadającą co najmniej 4 podstawniki przy atomach azotu, nie występujących w pierścieniu składające się z reszt węglowodorowych, ewentualnie podstawionych obojętnymi grupami, lub z pojedynczych reszt heterocyklicznych, przy czym z czterech podstawników przy atomach azotu najwyżej jeden może oznaczać także resztę aromatyczną jedno- lub wielopierścieniową, ewentualnie podstawioną grupami obojętnymi, a dwa znajdujące się przy tym samym azocie podstawniki mogą być także połączone pierścieniowo, ewentualnie z udziałem dalszych heteroatomów, miesza się ze składnikami stosowanymi zwykle jako dodatki do smarów lub cieczy hydraulicznych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się N, N', N'' — podstawione melaminy, w których jeden z co najmniej czterech podstawników przy atomach azotu nie występujących w pierścieniu jest resztą dwufenyloeteru.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się N, N', N'' — podstawione melaminy, w których co najmniej jedna podstawiona grupa aminowa jest resztą nasyconej aminy heterocyklicznej.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się N, N', N'' — podstawione melaminy zawierające 5—6 podstawników przy atomach azotu nie występujących w pierścieniu.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się N, N', N'' — podstawione melaminy, zawierające jako podstawniki przy atomach azotu nie występujących w pierścieniu co najmniej dwie grupy n-butyłowe.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się N, N', N'' — podstawione melaminy niesymetrycznie podstawione.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że N, N', N'' — podstawione melaminy miesza się z pozostałymi składnikami w ilości 10—99% wagowych.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że N, N', N'' — podstawione melaminy miesza się z co najmniej jednym składnikiem dodatkowym z szeregu takich jak dokładnie oczyszczone oleje mineralne, syntetyczne oleje smarowe na podstawie estrowej, oleje silikonowe, przeciwutleniacze, środki zagęszczające, dodatki obniżające temperaturę krzepnięcia, dodatki wysokociśnieniowe i (lub) dodatki antykorozyjne.

