

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3570637号
(P3570637)

(45) 発行日 平成16年9月29日(2004.9.29)

(24) 登録日 平成16年7月2日(2004.7.2)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C09K 3/00
C08K 5/00
C08K 5/09
C10M 163/00
//C10M 163/00C09K 3/00 Z
C08K 5/00
C08K 5/09
C10M 163/00
C10M 163/00

請求項の数 33 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-69716
 (22) 出願日 平成6年4月7日(1994.4.7)
 (65) 公開番号 特開平6-330019
 (43) 公開日 平成6年11月29日(1994.11.29)
 審査請求日 平成13年2月2日(2001.2.2)
 (31) 優先権主張番号 08/047,724
 (32) 優先日 平成5年4月14日(1993.4.14)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 591131338
 ザ ルブリゾル コーポレイション
 THE LUBRIZOL CORPOR
 ATION
 アメリカ合衆国 オハイオ 44092,
 ウィクリフ レークランド ブールバード
 29400
 29400 Lakeland Boul
 evard, Wickliffe, O
 hio 44092, United S
 tates of America
 (74) 代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 混合した金属カルボン酸塩の安定化組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機流体媒体中にて、以下の(a)、(b)および(c)を含有する、不溶性の塩の形成を防止するように安定化された組成物：

(a) 金属(A)と、少なくとも6個の炭素原子を有するカルボン酸(B)との可溶性の塩；

(b) 該金属(A)以外の金属(X)と、該カルボン酸(B)以外の少なくとも6個の炭素原子を有するカルボン酸(Y)との少なくとも1種の可溶性の塩；および

(c) 該金属(A)と該カルボン酸(Y)との、または該金属(X)と該カルボン酸(B)との不溶性塩の形成を防止する量のオキシム錯化剤であって、該組成物の0.01~10重量%を構成する、錯化剤。

【請求項2】

前記錯化剤が、アルドキシムまたはケトキシムである、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記オキシムが、ジアルキルケトキシムである、請求項1に記載の組成物。

【請求項4】

前記ケトキシムが、メチルエチルケトキシムである、請求項3に記載の組成物。

【請求項5】

前記錯化剤が、前記組成物の1重量%~3重量%を構成する、請求項1に記載の組成物。

【請求項6】

10

20

前記金属の1種が、アルカリ土類金属である、請求項1に記載の組成物。

【請求項7】

前記金属の1種が、カルシウムまたはバリウムである、請求項6に記載の組成物。

【請求項8】

前記他の金属が、バリウム、カドミウムまたは亜鉛である、請求項7に記載の組成物。

【請求項9】

2種または3種の金属が存在する、請求項1に記載の組成物。

【請求項10】

少なくとも3種の金属が存在し、そして該金属が、バリウム、亜鉛およびカドミウム、またはバリウム、亜鉛およびカルシウムを包含する、請求項1に記載の組成物。 10

【請求項11】

成分(a)が、少なくとも8個の炭素原子を有するカルボン酸の金属塩を含有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項12】

成分(a)が、14個~22個の炭素原子を有するカルボン酸の金属塩を含有する、請求項11に記載の組成物。

【請求項13】

(a)の前記カルボン酸が、16個~20個の炭素原子を有する、請求項12に記載の組成物。

【請求項14】 20

(a)の前記カルボン酸が、オレイン酸である、請求項13に記載の組成物。

【請求項15】

成分(b)が、少なくとも8個の炭素原子を有するカルボン酸の金属塩を含有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項16】

成分(b)が、8個~18個の炭素原子を有するカルボン酸の金属塩を含有する、請求項15に記載の組成物。

【請求項17】

(b)の前記カルボン酸が、オクタン酸である、請求項16に記載の組成物。

【請求項18】 30

(a)が、オレイン酸カルシウムであり、そして(b)が、オクタン酸亜鉛である、請求項1に記載の組成物。

【請求項19】

前記塩の少なくとも1種が、オーバーベース化塩である、請求項1に記載の組成物。

【請求項20】

前記オーバーベース化塩が、炭酸塩化合物である、請求項19に記載の組成物。

【請求項21】

前記オーバーベース化塩の金属比が、2~8である、請求項20に記載の組成物。

【請求項22】

前記他の金属に対するカルシウムまたはバリウムの重量比が、0.1:1~15:1である、請求項7に記載の組成物。 40

【請求項23】

前記重量比が、0.5:1~4:1である、請求項22に記載の組成物。

【請求項24】

前記有機流体媒体が、オイルである、請求項1に記載の組成物。

【請求項25】

前記オイルが、前記組成物の15~40重量%を構成する、請求項24に記載の組成物。

【請求項26】

前記有機流体媒体が、有機溶媒である、請求項1に記載の組成物。

【請求項27】 50

前記有機溶媒が、芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素をベースにしている、請求項 2 6 に記載の組成物。

【請求項 2 8】

前記有機流体媒体が、ミネラルスピリッツである、請求項 2 6 に記載の組成物。

【請求項 2 9】

(a) 金属 (A) と、少なくとも 6 個の炭素原子を有するカルボン酸 (B) との可溶性の塩、および (b) 該金属 (A) 以外の金属 (X) と、該カルボン酸 (B) 以外の少なくとも 6 個の炭素原子を有する少なくとも 1 種のカルボン酸 (Y) との可溶性の塩の混合物に、不溶性の塩の形成を防止することによって有機流体媒体中での保存安定性を与える方法であって、該混合物にオキシム錯化剤を含有させることを包含し、ここで、該オキシム錯化剤は、該金属 (A) と該カルボン酸 (Y) との、または該金属 (X) とカルボン酸 (b) との不溶性塩の形成を防止する量を有し、ここで、該錯化剤は、該混合物の 0 . 0 1 ~ 1 0 重量%を構成する、方法。

10

【請求項 3 0】

塩素含有重合体、および請求項 1 に記載の組成物を含有する重合体組成物。

【請求項 3 1】

前記塩素含有重合体が、ポリ塩化ビニルである、請求項 3 0 に記載の重合体組成物。

【請求項 3 2】

前記組成物の量が、前記塩素含有重合体 1 0 0 重量部あたり、1 ~ 1 0 重量部である、請求項 3 0 に記載の重合体組成物。

20

【請求項 3 3】

以下の (a)、(b)、(c) および (d) から本質的になる、不溶性の塩の形成を防止するように安定化された組成物：

(a) 金属 (A) と、少なくとも 6 個の炭素原子を有するカルボン酸 (B) との可溶性の塩；

(b) 該金属 (A) 以外の金属 (X) と、該カルボン酸 (B) 以外の少なくとも 6 個の炭素原子を有するカルボン酸 (Y) との少なくとも 1 種の可溶性の塩；

(c) 該金属 (A) と該カルボン酸 (Y) との、または該金属 (X) と該カルボン酸 (B) との不溶性塩の形成を防止する量のオキシム錯化剤であって、該組成物の 0 . 0 1 ~ 1 0 重量%を構成する、錯化剤；および

30

(d) 有機流体媒体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】

本発明は、改良された保存安定性を示す混合金属塩の組成物に関し、そしてこのような組成物を重合体の安定剤として使用することに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

カルボン酸の混合金属塩は、多くの目的に有用である。特に、少なくとも 6 個の炭素原子を有するカルボン酸の混合金属塩は、種々の用途（ポリ塩化ビニルおよび他の塩素含有重合体用の安定剤としての使用を含めて）にて、工業石鹼およびグリースとして用いられている。しばしば、これらの塩は、この後で記述のようにオーバーベース化され、このような塩は、例えば、流動性で均一な注入可能かつ取り扱い可能な物質を提供するのに十分な量のオイルと共に、濃縮物の形状でしばしば用いられる。

40

【0 0 0 3】

このような混合塩および組成物は、非常に有用であるものの、時には、問題に直面する。特に、金属塩のある種の配合物の放置または保存に対する安定性は、使用される金属塩が基本的に非相溶性であるために、不適切であり得る。このような非相溶性は、オイル処方物において、時間の経過と共に、濁り度、粘度増加または不溶性固体が生長することにより、示され得る。結果として、この組成物は、取扱いが簡単で均一でかつ容易に注入でき

50

る液体ではなくなり、使用のために特別に処理しなければならない。オイルを添加しなくても、ある種の混合塩は、好ましくない相互作用を示し得る。本発明は、このような問題を最小限にとどめるかまたは完全に除去、従って、種々の用途（重合体安定剤としての使用を含めた）に優れている混合金属塩の組成物を提供する。

【0004】

種々の参考文献は、重合体安定剤としてカルボン酸塩を使用することを報告しているが、これには、種々の問題がある。1978年7月28日のフランス特許公報第2,376,178号は、熱に晒したことによる急速な分解からハロゲン化ビニル重合体を保護する化学安定剤を開示しており、これは、スズ錯体またはアンチモンの錯体、塩酸受容体、有機キレート化剤および潤滑剤を含有する。この塩酸受容体は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属またはZn、CdまたはPb酸化物の塩であり、HClにより開裂され得る。スーパーベース化塩を用いることもまた、可能である。この有機キレート化剤は、熱劣化の間に生成した金属塩化物を取り込み、安定で害のない錯体を形成する。適当な有機キレート化剤には、オキシカルボン酸、ポリオール、ポリアミンおよび有機亜リン酸エステルが挙げられる。

10

【0005】

米国特許第2,669,549号(Darbyら、1954年2月)は、ステアリン酸亜鉛およびエチルアセト酢酸カルシウムで安定化したPVCを開示している。このPVCは、変色に耐性がある。

【0006】

米国特許第4,123,399号および第4,123,400号(Gay、1978年10月31日)は、混合有機金属塩、ポリオールおよび-ジケトン含有するPVC調製物を開示している。この有機金属塩は、例えば、ステアリン酸カルシウムにステアリン酸亜鉛を加えたものである。他の配合物には、カドミウム塩または亜鉛塩と共に用いられるカルシウム塩またはバリウム塩が挙げられる。

20

【0007】

米国特許第5,102,933号(Baeら、1992年4月7日、1990年5月22日に出願された)は、PVC用の熱安定剤として有用な組成物であって、置換した-ジケトン、マンニトール、および安息香酸および脂肪族脂肪酸(これは、好ましくは、少なくとも10個の炭素原子を有する)のマグネシウム塩および亜鉛塩の混合物を含有する組成物を開示している。

30

【0008】**【発明の要旨】**

本発明は、有機流体媒体中にて、以下の(a)、(b)および(c)を含有する安定化組成物を提供する：(a)金属と、少なくとも6個の炭素原子を有するカルボン酸との塩；(b)(a)の金属以外の金属と、少なくとも6個の炭素原子を有するカルボン酸との少なくとも1種の塩；および(c)ホスフィン、亜リン酸エステル、芳香族シアン化物、多価窒素を含有する芳香族化合物、芳香族ヒドロキシ化合物、芳香族アミン、トリフルオロ酢酸塩、ジメチルスルホキシド、ジチオカルバミド酸塩、ジチオホスフィン酸塩、イオウで置換したチオシアン酸塩、窒素で置換したチオシアン酸塩、チアジアゾールおよびオキシムからなる群から選択される錯化剤。本発明は、さらに、(a)金属と、少なくとも6個の炭素原子を有するカルボン酸との塩、および(b)(a)の金属以外の金属と、少なくとも6個の炭素原子を有するカルボン酸との少なくとも1種の塩の混合物に、有機流体媒体中での保存安定性を与える方法を提供し、該方法は、該混合物に上記錯化剤を含有させることを包含する。

40

【0009】

好適な1実施態様においては、上記錯化剤は、オキシムである。

【0010】

他の実施態様では、上記錯化剤は、アルドキシムまたはケトキシムである。

【0011】

50

さらに他の実施態様では、上記オキシムは、ジアルキルケトキシムである。

【0012】

さらに他の実施態様では、上記ケトキシムは、メチルエチルケトキシムである。

【0013】

さらに他の実施態様では、上記錯化剤は、上記混合物の約0.01重量%～約10重量%を構成する。

【0014】

さらに他の実施態様では、上記錯化剤は、上記混合物の約1重量%～約3重量%を構成する。

【0015】

さらに他の実施態様では、上記金属の1種は、アルカリ土類金属である。

【0016】

さらに他の実施態様では、上記金属の1種は、カルシウムまたはバリウムである。

【0017】

さらに他の実施態様では、上記他の金属は、バリウム、カドミウムまたは亜鉛である。

【0018】

さらに他の実施態様では、上記混合物では、2種または3種の金属が存在する。

【0019】

さらに他の実施態様では、上記混合物では、少なくとも3種の金属が存在し、該金属は、バリウム、亜鉛およびカドミウム、またはバリウム、亜鉛およびカルシウムを包含する。

【0020】

さらに他の実施態様では、成分(a)は、少なくとも約8個の炭素原子を有するカルボン酸の金属塩を含有する。

【0021】

さらに他の実施態様では、成分(a)は、約14個～約22個の炭素原子を有するカルボン酸の金属塩を含有する。

【0022】

さらに他の実施態様では、(a)の上記カルボン酸は、約16個～約20個の炭素原子を有する。

【0023】

さらに他の実施態様では、(a)の上記カルボン酸は、オレイン酸である。

【0024】

さらに他の実施態様では、成分(b)は、少なくとも約8個の炭素原子を有するカルボン酸の金属塩を含有する。

【0025】

さらに他の実施態様では、成分(b)は、約8個～約18個の炭素原子を有するカルボン酸の金属塩を含有する。

【0026】

さらに他の実施態様では、(b)の上記カルボン酸は、オクタン酸である。

【0027】

さらに他の実施態様では、(a)は、オレイン酸カルシウムであり、そして(b)は、オクタン酸亜鉛である。

【0028】

さらに他の実施態様では、上記塩の少なくとも1種は、オーバーベース化塩である。

【0029】

さらに他の実施態様では、上記オーバーベース化塩は、炭酸塩化合物である。さらに他の実施態様では、上記オーバーベース化塩の金属比は、約2～約8である。

【0030】

さらに他の実施態様では、上記他の金属に対するカルシウムまたはバリウムの重量比は、約0.1:1～約15:1である。

10

20

30

40

50

【0031】

さらに他の実施態様では、上記重量比は、約0.5 : 1 ~ 約4 : 1である。

【0032】

さらに他の実施態様では、上記有機流体媒体は、オイルである。

【0033】

さらに他の実施態様では、上記オイルは、上記混合物の約15 ~ 約40重量%を構成する。

【0034】

さらに他の実施態様では、上記有機流体媒体は、有機溶媒である。

【0035】

さらに他の実施態様では、上記有機溶媒は、芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素をベースにしている。

【0036】

さらに他の実施態様では、上記有機流体媒体は、ミネラルスピリッツである。本発明は、さらに、塩素含有重合体、およびそのような安定化組成物を含有する重合体組成物を提供する。

【0037】

好適な1実施態様においては、上記塩素含有重合体は、ポリ塩化ビニルである。

【0038】

他の実施態様では、上記安定化組成物の量は、上記塩素含有重合体100重量部あたり、約1 ~ 約10重量部である。

【0039】

本発明は、さらに、以下の(a)、(b)および(c)から本質的になる安定化組成物を提供する：

(a) 金属と、少なくとも6個の炭素原子を有するカルボン酸との塩；

(b) (a)の金属以外の金属と、少なくとも6個の炭素原子を有するカルボン酸との少なくとも1種の塩；および

(c) ホスフィン、亜リン酸エステル、芳香族シアン化物、多価窒素を含有する芳香族化合物、芳香族ヒドロキシ化合物、芳香族アミン、トリフルオロ酢酸塩、ジメチルスルホキシド、ジチオカルバミド酸塩、ジチオホスフィン酸塩、イオウで置換したチオシアン酸塩、窒素で置換したチオシアン酸塩、チアジアゾールおよびオキシムからなる群から選択される錯化剤。

【0040】

【発明の構成】

本発明の組成物の第一の重要な成分は、金属と、少なくとも6個の炭素原子を有するカルボン酸との塩である。カルボン酸は、式 $RCOOH$ （ここで、Rは官能基である）を有する酸である。少なくとも6個の炭素原子を有するカルボン酸には、アルカン酸（例えば、ヘキサン酸）が挙げられるが、また、Rがアルキル基以外の他の酸も含まれる。本発明で有用なカルボン酸は、脂肪族または芳香族のモノカルボン酸またはポリカルボン酸であり得る。これらのカルボン酸には、低分子量カルボン酸（例えば、6個 ~ 22個の炭素原子を有するカルボン酸（例えば、テトラプロペニル置換コハク酸））だけでなく、高分子量カルボン酸が包含される。本発明のカルボン酸は、特に、この酸が、以下で記述のようにオーバーベース化されるなら、好ましくは、油性である。通常、望ましい油性を与えるために、このカルボン酸中の炭素原子数は、少なくとも8、さらに好ましくは、少なくとも18、時には、30程度、または50またはそれ以上であるべきである。一般に、これらのカルボン酸は、1分子あたり、400個より多い炭素原子を含有しない。本発明で使用が意図される低分子量モノカルボン酸には、飽和酸および不飽和酸が包含される。このような有用な酸の例には、ドデカン酸、デカン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、トール油酸などが挙げられる。このような試薬の2種またはそれ以上の混合物もまた、用いられ得る。これらの酸の広範な論述は、Kirk-Othmerの「Enc

10

20

30

40

50

yclopedia of Chemical Technology」(3版、1978年、John Wiley & Sons、ニューヨーク、814~871頁)に見いだされる。

【0041】

このモノカルボン酸には、イソ脂肪族酸が包含される。このような酸は、14個~20個の飽和の脂肪族炭素原子を有する主鎖、および少なくとも1個ではあるが通常は4個より多くないペンダントの非環式低級アルキル基を含有し得る。このようなイソ脂肪族酸の特定の例には、10-メチルテトラデカン酸、3-エチルヘキサデカン酸、および8-メチルオクタデカン酸が包含される。このイソ脂肪族酸には、例えば、16個~20個の炭素原子を有する市販の脂肪酸(オレイン酸、リノール酸またはトール油酸)の異性化により調製される分枝鎖酸の混合物が挙げられる。

10

【0042】

本発明では、高分子量カルボン酸もまた用いられ得る。これらの酸は、ポリアルケンから誘導される置換基を有する。このポリアルケンは、少なくとも30個の炭素原子、好ましくは、少なくとも35個の炭素原子、さらに好ましくは、少なくとも50個の炭素原子、および300個までの炭素原子、好ましくは、200個までの炭素原子、さらに好ましくは、150個までの炭素原子を含有することにより、特徴づけられる。1実施態様では、このポリアルケンは、少なくとも500のMn(数平均分子量)値、一般には、500~5000のMn値、好ましくは、800~2500のMn値により特徴づけられる。他の実施態様では、Mnは、500と1200または1300の間で変えられる。

20

【0043】

このポリアルケンは、2個~16個の炭素原子を有する重合可能なオレフィン性モノマーの単独重合体およびインターポリマーが包含される。このオレフィン、モノオレフィン(例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンおよび1-オクテン);またはポリオレフィン性モノマー、好ましくは、ジオレフィン性モノマー(例えば、1,3-ブタジエンおよびイソプレン)であり得る。好ましくは、このモノマーは、2個~6個の炭素原子、さらに好ましくは、2個~4個の炭素原子、さらに好ましくは、4個の炭素原子を含有する。このインターポリマーには、共重合体、三元重合体、四元重合体などが挙げられる。好ましくは、このインターポリマーは単独重合体である。好ましい単独重合体の例は、ポリブテン、好ましくは、重合体の約50%がイソブチレンから誘導されるポリブテンである。これらのポリアルケンは、通常の方法により調製される。

30

【0044】

例示のカルボン酸には、パルミチン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸、オレイン酸、リノール酸、ベヘン酸、ヘキサメリシン酸、テトラプロピレニル置換グルタル酸、ポリブテン(Mn=200~1500、好ましくは、300~1000)から誘導されるポリブテニル置換コハク酸、ポリプロペン(Mn=200~1000、好ましくは、300~900)から誘導されるポリプロベニル置換コハク酸、オクタデシル置換アジピン酸、クロロステアリン酸、9-メチルステアリン酸、ジクロロステアリン酸、ステアリル安息香酸、エイコサニル置換ナフトエ酸、ジラウリルデカヒドロナフタレンカルボン酸、これらの酸のいずれかの混合物が包含される。

40

【0045】

他の実施態様では、このカルボン酸は、アルキルアルキレングリコール酢酸、さらに好ましくは、アルキルポリエチレングリコール酢酸である。これらの化合物のある特定の例には、以下がある: イソステアリルペンタエチレングリコール酢酸; イソステアリル-O-(CH₂CH₂O)₅CH₂CO₂Na; ラウリル-O-(CH₂CH₂O)_{2.5}-CH₂CO₂H; ラウリル-O-(CH₂CH₂O)_{3.3}CH₂CO₂H; オレイル-O-(CH₂CH₂O)₄-CH₂CO₂H; ラウリル-O-(CH₂CH₂O)_{4.5}CH₂CO₂H; ラウリル-O-(CH₂CH₂O)₁₀CH₂CO₂H; ラウリル-O-(CH₂CH₂O)₁₆CH₂CO₂H; オクチルフェニル-O-(CH₂CH₂O)₈CH₂CO₂H; オクチルフェニル-O-(CH₂CH₂O)₁₉CH₂CO₂H; 2-

50

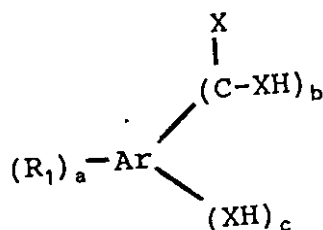
オクチルデカニル - O - (CH₂CH₂O)₆CH₂CO₂H。これらの酸は、Sandoz Chemical社から、Sandopan^{T M} 酸の商標名で市販されている。

【0046】

他の実施態様では、このカルボン酸は芳香族カルボン酸である。有用な芳香族カルボン酸の群には、次式のものがある：

【0047】

【化1】



10

【0048】

ここで、R₁ は、好ましくは、4個～400個の炭素原子を有する脂肪族ヒドロカルビル基、aは、0～4の範囲の数であり、通常、1または2、Arは芳香族基、各Xは、独立して、イオウまたは酸素、好ましくは、酸素、bは、1～4の範囲の数、通常、1または2、cは、0～4の範囲の数、通常、1～2であるが、但し、a、bおよびcの合計は、Arの原子価数を越えない。好ましくは、R₁ およびaは、R₁ 基により、平均して、少なくとも8個の脂肪族炭素原子が提供されるような値である。芳香族カルボン酸の例には、置換されたおよび非置換の安息香酸、フタル酸およびサリチル酸またはそれらの無水物が挙げられる。

20

【0049】

このR₁ 基は、芳香族基Arに直接結合したヒドロカルビル基である。R₁ は、好ましくは、6個～80個の炭素原子を含有し、好ましくは、6個～30個の炭素原子を含有し、さらに好ましくは、8個～25個の炭素原子を含有し、有利には、8個～15個の炭素原子を含有する。R₁ 基は、1種またはそれ以上の上記ポリアルケンから誘導され得る。R₁ 基の例には、ブチル、イソブチル、ペンチル、オクチル、ノニル、ドデシル、5-クロロヘキシル、4-エトキシペンチル、3-シクロヘキシルオクチル、2,3,5-トリメチルヘブチル、および以下の重合したオレフィンから誘導される置換基が包含される：ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレン共重合体、塩素化されたオレフィン重合体、酸化されたエチレン-プロピレン共重合体、プロピレンテトラマーおよびトリ(イソブテン)。

30

【0050】

芳香族基Arは、以下で論じる芳香族基Arのいずれかと同じ構造を有し得る。ここで有用な芳香族基の例には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなど(好ましくは、ベンゼン)から誘導される多価芳香族基が包含される。Ar基の特定の例には、フェニレンおよびナフタレン、例えば、メチルフェニレン、エトキシフェニレン、イソプロピルフェニレン、ヒドロキシフェニレン、ジプロボキシナフタレンなどが挙げられる。

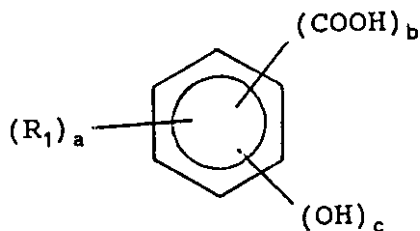
40

【0051】

この群の芳香族酸のうち、有用なクラスのカルボン酸には、次式のものがある：

【0052】

【化2】



【 0 0 5 3 】

ここで、 R_1 は上で定義のものであり、 a は、0 ~ 4 の範囲の数、好ましくは、1 ~ 2 の範囲の数である； b は、1 ~ 4 の範囲の数、好ましくは、1 ~ 2 の範囲の数であり、 c は、0 ~ 4 の範囲の数、好ましくは、1 ~ 2 の範囲の数、さらに好ましくは、1 である；但し、 a 、 b および c の合計は、6 を越えない。好ましくは、 R_1 および a は、この酸分子が、酸分子 1 個あたり、この脂肪族炭化水素置換基中に、少なくとも平均して 12 個の脂肪族炭素原子を含有するような値である。好ましくは、 b および c はそれぞれ 1 であり、そしてこのカルボン酸はサリチル酸である。

10

【 0 0 5 4 】

上の芳香族カルボン酸は公知であるか、または当該技術分野で公知の方法に従って、調製され得る。

【 0 0 5 5 】

本発明の組成物の第一成分に関し、このカルボン酸は、少なくとも 8 個の炭素原子を含有するのが好ましく、さらに好ましくは、14 個 ~ 22 個、最も好ましくは約 16 ~ 約 20 個の炭素原子を含有する。最も好ましいカルボン酸は、約 18 個の炭素原子を含有するアルカン酸またはアルケン酸であり、特に、オレイン酸である。本発明の第二成分は、同様に、少なくとも 6 個、好ましくは少なくとも約 8 個の炭素原子を有するカルボン酸の少なくとも 1 種の塩である。しかしながら、この場合には、この塩は、第一の塩の金属以外の金属の塩である。この第二成分のカルボン酸は、一般に、上の第一成分に関して記述のものと同じであり得る。しかしながら、この第二のカルボン酸は、8 個 ~ 18 個の炭素原子を有するアルカン酸またはアルケン酸であるのが好ましく、最も好ましくは、オクタン酸またはオクタン酸の異性体である。

20

【 0 0 5 6 】

この第一成分および第二成分は、主として、成分 (b) の金属が成分 (a) の金属と異なるという点で、異なる。(a) または (b) の金属の少なくとも 1 種は、アルカリ土類金属、すなわち、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムまたはバリウムであるのが好ましく、ラジウムは一般的ではなく、一般には、使用されない。本発明での使用に好ましい他の金属には、遷移金属、特に第 II b 欄 (C. A. S. 番号) のもの、好ましくは、亜鉛およびカドミウムが挙げられる。好ましい組合せには、金属の 1 種がカルシウムまたはバリウムであり、他の金属がバリウム、カドミウムまたは亜鉛である組合せがある。2 種の金属が存在する混合物について、このような好ましい組合せには、カルシウムおよびバリウム、カルシウムおよびカドミウム、カルシウムおよび亜鉛、バリウムおよびカドミウム、およびバリウムおよび亜鉛が挙げられる。3 種またはそれ以上の金属が存在するならば、好ましい組合せには、バリウム、亜鉛およびカドミウム、およびバリウム、亜鉛およびカルシウムが挙げられる。これらの組合せは、好ましいと考えられている。その理由は、このような組合せが、しばしば、本発明を使用することにより得られる改良点が最も明白となるような、有害な相互作用を示すからである。オレイン酸カルシウムおよびオクタン酸亜鉛のような塩の組合せを使用するとき、本発明の利点が最も明らかとなる。

30

40

【 0 0 5 7 】

本発明は、有利には、上記のような保存安定性の問題点を示す濃度で、いずれかの塩の組合せと共に使用される。第一の塩の金属として、カルシウムまたはバリウムが用いられる

50

とき、本発明は、カルシウムまたはバリウムの他の金属に対する重量比が 0.1 : 1 ~ 1.5 : 1 であるときに、特に有用である。好ましくは、この重量比は、0.5 : 1 ~ 4 : 1 である。

【0058】

成分 (a) および / または (b) の塩がオーバーベース化合物であることも可能であり、このオーバーベース化合物は、炭酸塩化合物であり得る。このような物質を含有する組成物は、時には、保存に不安定な状態に感受性が高い。オーバーベース化合物は、他に、オーバーベース化塩またはスーパーベース化塩と呼ばれ、一般に、金属およびこの金属と反応される特定の酸性有機化合物の化学量論に従って、中和のために存在するであろう金属含量より過剰の金属含量により特徴づけられる、単一相の均一なニュートン系である。このオーバーベース化合物は、酸性物質 (典型的には、無機酸または低級カルボン酸、好ましくは、酸性気体 (例えば、二酸化炭素、二酸化イオウまたは三酸化イオウ)、最も好ましくは、二酸化炭素) と、酸性有機化合物 (この場合、カルボン酸) を含有する混合物、少なくとも 1 種の不活性有機溶媒 (鉱油、ナフサ、トルエン、キシレンなど) を含有する該酸性有機物質用の反応媒体、化学量論的に過剰な金属塩基および促進剤とを反応させることにより、調製される。促進剤は、金属の塩基性金属組成物への混合を促進するために使用される化学物質である。促進剤として有用な化学物質には、水、水酸化アンモニウム、約 8 個までの炭素原子を有する有機酸、硝酸、硫酸、塩酸、およびアルカリ金属水酸化物 (例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム)、および約 30 個までの炭素原子を有する 1 価アルコールおよび多価アルコールがある。アルコールの例

10

20

【0059】

容易にオーバーベース化されるように、処理されるカルボン酸は、通常、ある程度のオイル溶解性を与えるのに十分な数の炭素原子を有する。過剰の金属量は、通常、金属比によって表わされる。「金属比」との用語は、この酸性有機化合物の当量に対する金属の全当量の比を指す。中性金属塩は、1 の金属比を有する。正塩中に存在する金属の 4.5 倍の金属を有する塩は、3.5 当量過剰の金属を有し、すなわち、4.5 の金属比を有する。この塩がオーバーベース化されるなら、この塩は、2 ~ 8 の金属比を有するのが、本発明には好ましい。

30

【0060】

このようなオーバーベース化合物は、当業者に公知である。カルボン酸および他の酸性物質の塩基性塩の製造技術を記述している特許には、米国特許第 2,501,731 号; 第 2,616,905 号; 第 2,616,911 号; 第 2,616,925 号; 第 2,777,874 号; 第 3,256,186 号; 第 3,384,585 号; 第 3,365,396 号; 第 3,320,162 号; 第 3,318,809 号; 第 3,488,284 号; お

40

【0061】

混合したカルボン酸金属塩の組成物の沈澱、凝固、または他の保存に不安定な状態を防止するために、効果的な量の錯化剤が加えられる。この錯化剤の本発明における反応機構は、完全には理解されていないが、この錯化剤は、1 種またはそれ以上の金属と共に可溶性の錯体を形成し、それにより、この金属とカルボン酸の 1 種との不溶性塩の形成を防止すると考えられている。すなわち、金属 A は、酸 B と共に可溶性の塩を形成し得、そして金属 X は、酸 Y と共に可溶性の塩を形成し得るが、塩 A Y または X B は溶解性ではない。この錯化剤は、このような不溶性の塩の形成を防止すると思われるが、本発明の範囲は、このようないかなる説明によっても限定される意図がない。上で挙げた好ましくない現象を

50

防止する量で、錯化剤を使用することは、本発明に包含されることが意図されている。適当な錯化剤には、ホスフィン（例えば、トリフェニルホスフィンまたはトリエチルホスフィン）；亜リン酸エステル（例えば、亜リン酸トリフェニルまたは亜リン酸ジフェニルデシル）；芳香族シアン化物（シアン化フェニル、シアン化 *o*-メチルフェニルおよびジシアノベンゼン）；置換されていないプリンおよび他の多価窒素含有芳香族化合物（ピラダジン（pyradazine）、ピリミジン、プリン、ピラジン、1,8-ナフチリジン（naphthyridine））、および芳香族トリアゾール（例えば、ベンゾトリアゾールおよびトリルトリアゾール）；芳香族ヒドロキシ化合物（例えば、フェノール、アルキルフェノール、アルキルアミノフェノール、およびメチレンがカップリングしたアルキルフェノール）；芳香族アミン（例えば、アルキル化ジフェニルアミン）；トリフルオロ酢酸塩；ジメチルスルホキド；ジチオカーバメート；ジチオホスフィン酸エステル；イオウ置換チオシアン酸エステル（例えば、チオシアン酸フェニルおよびチオシアン酸オクチル）；窒素置換チオシアン酸エステル；チアジアゾール（例えば、ジメルカプトチアジアゾール-メルカプタンが交差カップリングしたジスルフィド、およびアルキルフェノール-ホルムアルデヒド-ジメルカプトチアジアゾール生成物）；およびオキシムが挙げられる。

10

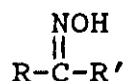
【0062】

好ましいクラスの錯化剤には、オキシムがある。オキシムは、以下の一般的な化学式を有する物質である：

【0063】

20

【化3】



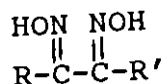
【0064】

ここで、RおよびR'は、独立して、水素またはヒドロカルビル基（RおよびR'の1個以下が水素である）である。また、以下の構造を有するアルキルグリオキシムおよび他の等価の物質も含まれる：

30

【0065】

【化4】



【0066】

オキシムは、ヒドロキシルアミンをアルデヒドまたはケトンに添加することにより、引き続いて水の損失を伴って、調製され得る。アルデヒドおよびケトンとヒドロキシルアミンとの反応は、酸により触媒され得、この試薬の半分が塩に転化される水素濃度で、最も容易に起こる。この試薬がアルデヒドのとき、この生成物は、アルドキシムである；例えば、Rが-CH₃でありそしてR'が-Hの場合、アセトアルデヒドはアセトアルドキシムを生じる。この試薬がケトンのとき、この生成物はケトキシムである；例えば、Rが-CH₃でありそしてR'が-C₂H₅の場合、メチルエチルケトンはメチルエチルケトキシムを生じる。

40

【0067】

オキシム上のR基およびR'基の同定は重要ではないが、このオキシムは、使用される媒体にて、錯化剤として機能し得るのに十分な溶解性を有するべきである。それゆえ、この媒体がオイルなら、少なくとも1個の基は、ある程度の油溶性を与えるのに十分な長さのヒドロカルビル基であるのが好ましい。メチルエチルケトキシムは、通常、この目的に充

50

分であるが、異なる媒体に対しては、R基およびR'基にて、調整が必要とされる。このような調整は、当業者に明らかである。他の極端な例では、このR基およびR'基は、上記物質の取扱いが困難となる（例えば、不溶性または高融点の固体）ほど、またはこのオキシムが非常に親油性になって、この混合物の金属イオンを効果的に錯化できなくなるほど、長くするべきではない。大ていの目的には、RおよびR'は、1個～6個の炭素原子を有するアルキル基であるのが好ましく、好ましくは、RプラスR'の全炭素原子数は、7までである。しかしながら、Rはまた、アリアル基またはアルカリール基であり得、例えば、アリアルケトキシム（例えば、ベンズアルデヒドのオキシム）である。適当なオキシムには、アセトアルドキシム、プロピオンアルドキシム、ブチルアルドキシム、ペンタンアルドキシム、ヘキサンアルドキシム、アセトキシム（ジメチルケトキシム）、メチルエチルケトキシム、メチルプロピルケトキシム、メチルブチルケトキシム、メチルペンチルケトキシム、ジエチルケトキシム、エチルプロピルケトキシム、エチルブチルケトキシム、エチルペンチルケトキシム、ジプロピルケトキシム、プロピルブチルケトキシム、およびジメチルグリオキシムが挙げられ、ここで挙げたアルキル基は、ノルマルまたは分枝であり得る。多くのオキシム（例えば、メチルエチルケトキシム（これは、特に好ましい））は、市販されている。

【0068】

本発明の組成物は、通常、有機流体媒体中で用いられる。実際には、本発明の主要な利点の1つは、互いに非相溶性の塩を、例えば、沈澱により示される保存不安定性なしに、有機流体媒体に溶解または分散した状態にできることにある。この有機流体媒体は、この塩を個々に溶解する媒体であって、この組成物に意図される最終用途に適した媒体であり得る。この媒体は、例えば、オイルまたは有機溶媒であり得る。

【0069】

オイルには、潤滑粘性のあるオイルが挙げられる。このようなオイルには、天然潤滑油または合成潤滑油およびそれらの混合物が挙げられる。天然油には、動物油、植物油、パラフィンタイプ、ナフテンタイプまたは混合タイプの鉱物性潤滑油、溶媒処理されたまたは酸処理された鉱油、および石炭またはけつ岩から誘導されるオイルが挙げられる。合成潤滑油には、炭化水素油、八口置換炭化水素油、アルキレンオキシド重合体（これらには、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの重合により製造されるものが含まれる）、ジカルボン酸のエステル、および種々のアルコール（これらには、ポリオールが含まれる）、モノカルボン酸およびポリオールのエステル、リン含有酸のエステル、重合したテトラヒドロフラン、およびシリコンベース油（これらには、シロキサン油およびシリケート油が含まれる）が挙げられる。未精製油、精製油および再精製油は、含まれる。潤滑粘性のあるオイルの特定の例は、米国特許第4,326,972号に記述されている。他のタイプのオイルには、燃料油、防腐油および焼入油が挙げられる。

【0070】

この流体媒体はまた、有機溶媒であり得る。広範で多様な有機溶媒は公知であり、そのうちの好ましいものには、実質的に非極性の溶媒または親油性の溶媒がある。このような物質では、本発明の混合塩の不安定な状態が最も顕著であり、従って、本発明が最も有用であるからである。好ましい溶媒には、芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素をベースにしたものが挙げられる。芳香族溶媒には、ベンゼン、トルエン、キシレン、および石油の蒸留により得られる芳香族留分が挙げられる。脂肪族炭化水素溶媒には、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、および一般に4個～12個の炭素原子を有する類似の直鎖炭化水素および分枝鎖炭化水素およびそれら混合物が挙げられる。ミネラルスピリッツおよび燈油を含めた石油の蒸留により得られる脂肪族留分もまた、含まれる。他の溶媒には、他の天然原料または合成原料（例えば、テルペンチン）に由来の同様の物質が挙げられる。

【0071】

本発明の物質の相対量は、錯化剤が存在しない組成物と比較したとき、保存安定性の改良を示す量および割合である。多くの場合、液状有機媒体の量は、この組成物の8～70重

10

20

30

40

50

量%、好ましくは、15～40重量%、さらに好ましくは、18～30重量%を構成する。カルボン酸の2種またはそれ以上の塩の全量は、通常、この組成物の25～90重量%、好ましくは、55～84重量%、さらに好ましくは、68～80重量%を構成する。この錯化剤は、通常、この組成物の0.01～10重量%、好ましくは、0.1～5重量%、さらに好ましくは、1～3重量%を構成する。この錯化剤の量は、しばしば、2種またはそれ以上のカルボン酸塩の重量を基準にして、0.5～3%であるのが望ましい。

【0072】

本発明の組成物は、通常の方法により成分を共に混合することにより、調製され得る。これらの成分の混合は、同時または連続的になされ、いずれの順序でも行われ得るが、まず、メチルエチルケトキシムを、カルシウムまたはバリウムオーバーベース化塩に加え、混合し、次いで、他の塩（例えば、亜鉛）を加えるのが、時々有益である。これらの塩が沈澱または凝固を開始した後、メチルエチルケトキシムは、オイル媒体中で塩の混合物と混合され得、それにより、この沈澱工程を逆に進行させ、自由に流動する流体が得られることが観察されている。加熱は、一般には必要ではないか、または望ましくない。

10

【0073】

本発明の組成物はまた、さらに、このような用途で通常用いられる添加剤または成分を含有し得る。例えば、以下の物質のいずれかは、あまり多くないまたは通例の量で存在し得る：界面活性剤、分散剤、塩（例えば、スルホン酸塩、ホスホン酸塩、またはフェネート）、安定剤（例えば、ジケトンおよびエポキシ化油（エポキシ化大豆油を含めて））、亜リン酸エステル（例えば、亜リン酸アルキル/アリールおよび亜リン酸トリアリール（特に、亜リン酸トリフェニル））、粘度指数改良剤、極圧剤、清浄剤、酸化防止剤、腐食防止剤、増白剤、および充填剤。

20

【0074】

本発明の組成物は、重合体用、特に、ハロゲン含有重合体用の添加剤として、主要な用途が見いだされている。このような組成物（特に、オーバーベース化金属塩を有するもの）の添加は、酸性分解生成物（例えば、ポリ塩化ビニルの分解により生成するHCl）を掃気するのに役立つと考えられている。従って、本発明の組成物は、以下のような重合体の添加剤として、特に有用である：ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、およびポリ塩化ビニリデン共重合体（ここで、この共単量体には、エチレン、プロピレン、ジエン（例えば、ブタジエン）、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、臭化ビニリデン、フッ素含有モノマー、酢酸ビニル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、一酸化炭素、およびアクリロニトリルが挙げられる）。

30

【0075】

ここで用いられるように、「ヒドロカルビル置換基」または「ヒドロカルビル基」との用語は、分子の残部に直接結合した炭素原子を有する基であって、主として炭化水素的な性質を有する基を意味する。このような基には、炭化水素基、置換炭化水素基、およびヘテロ基（すなわち、主として炭化水素的な性質を有するものの、環または鎖に存在する炭素以外の原子を含有するが、その他は炭素原子で構成されている基）が挙げられる。

【0076】

【実施例】

40

実施例 1

カルシウム炭酸塩化オーバーベース化オレイン酸を調製する。希釈油（鉱油）903重量部、イソブタノール/第一級アミルアルコール混合物483重量部、水和石灰191重量部およびポリイソブチレン置換無水コハク酸分散剤（任意の成分）153重量部の混合物に、窒素パージ下にて、攪拌しながら、オレイン酸1000重量部を加える。温度を82～87℃まで上げる。この混合物を、この温度で1時間攪拌する。40～46℃まで冷却後、メタノール119重量部を加える。追加の石灰を、各242重量部で3部分加える。この間、40～46℃にて、窒素パージを表面下の二酸化炭素流（およそ、442重量部）で置き換える。石灰および二酸化炭素の添加が完結すると、窒素パージ下にて150℃で物質を乾燥し、66℃まで冷却し、系のフラッシュと配合し、そして透明にする。その

50

後、この物質を、150 で9.3 kPa (70 mmHg 絶対圧)の圧力にてフラッシュトリッピングする。濾過および冷却後、少量の追加の希釈油(約175重量部)を加える。この生成物は、所望のオーバーベース化物質であり、Caの全体量は約14重量%であり、400のTBNを有する。(TBNは、全塩基価であり、(56, 100 mg KOH) × 滴定可能な金属の当量 / 試料のグラム数、として定義され、mg KOH / g 試料の単位で表わされる)。

【0077】

実施例 2

実施例1のオーバーベース化物質85.4重量部を、メチルエチルケトキシム1重量部と混合する。この混合物に、攪拌しながら、オクタン酸亜鉛(22重量%のZnを有し、市販物質「22% Zn Hex-Cem^{T M}」に由来し、少量の水酸化亜鉛/オクタン酸エステルを含有すると考えられている)13.6重量部を添加する。得られる混合物は、優れたパッケージ(保存)安定性を示す透明で琥珀色の液体である。

【0078】

実施例 3 (比較例)

メチルエチルケトキシムを省いたこと以外は、実施例2を繰り返す。この混合物は、室温で1日間放置すると、不透明な琥珀色の固体になる。

【0079】

実施例 4 ~ 7

以下の組成物を調製する：

実施例	実施例1のCa 混合物 (重量%)	オクタン酸 亜鉛 (重量%)	Ca/Zn 重量比	メチルエチル ケトキシム (重量%)
4	43.6	55.4	0.5	1
5	60.5	38.5	1.0	1
6	75.1	23.9	2.0	1
7	85.4	13.6	4.0	1

これらの組成物は、良好な保存安定性を示す。

【0080】

実施例 8 ~ 18

以下の組成物を調製する：

実施例	塩1		塩2		錯化剤	
	種類、	%	種類、	%	種類、	%
8	Ca (実施例1)	96.8	オクタン酸Zn	3.1	MEKO ^a	0.1
9	Ca (実施例1)	75.1	オクタン酸Zn	23.9	MEKO	3.0
10	Ca (実施例1)	21.6	オクタン酸Zn ^b	68.3	MEKO	10.0
11	Ca (実施例1)	75.1	オクタン酸Zn	23.9	アセトアルトキシム	0.5
12	Ca (実施例1)	75.1	オクタン酸Zn	23.9	エチル ^o ピ ^o ルケトキシム	2.0
13	Ca (実施例1)	75.1	オクタン酸Zn	23.9	ヘ ^o リス ^o アルト ^o キシム	1.0
14	Ca (実施例1)	62	デカン酸Ba	36	MEKO	2.0
15	Ca (実施例1)	68	オクタン酸Cd	30	MEKO	2.0
16	Ba ^c	84	オクタン酸Zn	15	MEKO	1.0
17	Ba ^c	80	ステアリン酸Zn	19	MEKO	1.0
18	Ca ^d	75	オクタン酸Zn	24	MEKO	2.0

10

20

a . MEKO = メチルエチルケトキシム

b . 約 18 重量% の Zn を含有するオクタン酸亜鉛

c . C₁₂ ~ C₂₀ . カルボン酸塩の炭酸塩オーバーベース化バリウム脂肪酸混合物であって、バリウム 31 重量% および希釈油 35 重量% を含有し、実施例 1 と類似の方法により、調製した

d . 鉱油に代えて、希釈剤をミネラルスピリッツとしたこと以外は、実施例 1 と同じカルシウムオーバーベース化合物。この物質の調製では、実施例 1 のイソブタノール / 第一級アミルアルコール混合物に代えて、イソプロパノールを用いる ; CO₂ の添加が完了した後、窒素パージによって、アルコール / 水混合物を共沸的に除去することにより、この物質を乾燥する。

30

【0081】

実施例 19

実施例 1 のカルシウムオーバーベース化合物 60 重量部、実施例 17 のステアリン酸亜鉛 19 重量部、デカン酸バリウム 20 重量部、およびメチルエチルケトキシム 1 重量部を含有させて、組成物を調製する。

【0082】

実施例 20

市販等級の塩化ポリビニル樹脂 (通例の可塑剤を含有する) 96 重量部を、実施例 2 の組成物 4 重量部と溶解ブレンドすることにより、組成物を調製する。

40

【0083】

上で引用した各文献は、本願明細書に援用されている。実施例を除いて、または他に明白に指示がなければ、物質の量および反応条件を特定している本記述における全ての数値量は、「約」との用語により修飾されていることが理解されるべきである。他に指示がなければ、ここで示す各化学物質または組成物は、市販等級の物質であると解釈されるべきであり、これは、その異性体、副生成物、誘導体、および市販等級の物質中に存在することが通常分かっている他の物質を含有し得る。しかしながら、各化学成分の量は、他に指示がなければ、この市販物質中に通例存在し得る溶媒または希釈油を除いて、示されている。ここで用いるように、「本質的になる」との表現は、考慮中の組成物に、基本的で新規な特性に実質的に影響を与えない物質を含むことを許容する。

50

【 0 0 8 4 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明により、改良された保存安定性を示す混合金属塩の組成物を提供すること、およびこのような組成物を重合体の安定剤として使用することが可能となった。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

F I

C 1 0 M 159:20

C 1 0 M 159:20

C 1 0 M 129:40

C 1 0 M 129:40

C 1 0 M 133:30)

C 1 0 M 133:30

C 1 0 N 10:04

C 1 0 N 10:04

C 1 0 N 30:00

C 1 0 N 30:00

Z

C 1 0 N 50:10

C 1 0 N 50:10

(72)発明者 ケビン ジェイ・クウィン

アメリカ合衆国 オハイオ 44224, ストウ, イングルウッド ドライブ 3125

審査官 山本 英一

(56)参考文献 特開昭55-165936(JP, A)

特開昭54-071154(JP, A)

特開平04-248861(JP, A)

特開昭50-121341(JP, A)

特開昭55-099943(JP, A)

特開平03-131645(JP, A)

特開平04-122757(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C09K 3/00

C08K 5/00 - 5/59

C10M163/00

C10M159/20 -159/24

C10M129/40

C10M133/30 -133/30

C10N 10:04

C10N 30:00

C10N 50:10