

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

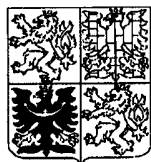
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1716-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **03. 06. 98**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **06.06.97**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **97/1377**

(33) Země priority: **CH**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16. 12. 97**
(Věstník č. 12/97)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. cl.⁶:

C 07 C 211/55
C 07 C 209/68

(71) Přihlášovatel:

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING
INC., Basel, CH;

(72) Původce:

Aebli Beat Michael, Basel, CH;
Evans Samuel dr., Marly, CH;
Gati Sandor dr., Allschwil, CH;

(74) Zástupce:

Kubát Jan Ing., Přístavní 24, Praha 7,
17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Nonylované difenylaminy

(57) Anotace:

Je popsána směs nonylovaných difenylů, zejména dinonylovaných difenylaminů, a technicky výhodný způsob přípravy této směsi za použití kyselých katalysátorů v malých množstvích. Směs se používá jako přísada pro stabilizaci organických produktů, které podléhají oxidační, tepelné nebo světlem vyvolávané degradaci.

CZ 1716-98 A3

176 017/KB

Nonylované difenylaminy

Oblast vynálezu

Vynález se týká směsi nonylovaných difenylaminů, způsobu přípravy této směsi a jejího použití jako přísady pro stabilizaci organických produktů, které jsou podrobovány oxidační, tepelné a/nebo světlem vyvolávané degradaci.

Dosavadní stav techniky

K četným organickým produktům hojně používaným v technice, například k mazadlům, hydraulickým kapalinám, kovoobráběcím kapalinám, palivům nebo polymerům, se přidávají přísady, čímž se zlepšují jejich provozní vlastnosti. Zejména je potřeba mít přísady, které účinně inhibují oxidační, tepelnou a/nebo světlem vyvolanou degradaci těchto produktů a tím značně vzrůstá jejich použitelná životnost.

US patent 2 943 112 popisuje antioxidanty ze skupiny alkylovaných difenylaminů, které se připravují reakcí difenylaminu s alkeny v přítomnosti minerálních kyselin a velkých množství kyselých hlinek jako katalysátorů. Alkylování difenylaminu alkeny, například nonenem, vzniká směs monoalkylovaného a dialkylovaného difenylaminu. Při tomto postupu nezreaguje poměrně velké množství výchozí sloučeniny, obecně od 6 do 12 % difenylaminu, což snižuje antioxidační účinnost alkylovaných difenylaminů a vede to k vylučování kalu a dodává produktu nežádoucí toxické vlastnosti. Je navržena reakce s dalšími alkeny jako alternativa k destilačnímu oddělování výchozí sloučeniny z produktů.

Francouzský patent 1 508 785 popisuje přípravu směsi 80 % dinonyldifenylaminu a 15 % nonyldifenylaminu v přítomnosti

Friedel-Craftsových katalysátorů typu chloridu hlinitého, ale tato směs má stále obsah difenylaminu 2 % (viz informace v příkladu 2). Příprava této směsi je obzvláště nevýhodná, protože tato směs je kontaminována stopami chloru, sloučenin kovů a nežádoucími vedlejšími produkty, například N-alkylovanými difenylaminy a difenylaminy alkylovanými v polohách 2 a 2', a tato směs je černá a velmi viskosní.

Evropská patentová přihláška č. 387 979 popisuje reakci difenylaminu s osminásobným nadbytkem tripropylenu. Tento způsob je nevýhodný v tom, že se přidává velký nadbytek tripropylenu a že se také provádí v přítomnosti velkých množství kyselinou aktivovaných hlinek.

Úkolem předloženého vynálezu je připravit směs nonylovaných difenylaminů, která obsahuje co největší možná množství dinonyldifenylaminu, zejména 4,4'-dinonyldifenylaminu, kromě nonyldifenylaminu, například 4-monononyldifenylaminu, a co nejmenší množství nežádoucích vedlejších produktů, například N-alkylovaných difenylaminů a difenylaminů alkylovaných v polohách 2 a 2'.

Podstata vynálezu

Tento problém je vyřešen způsobem, který spočívá v alkylovaní difenylaminu nadbytkem nonenu nebo směsi isomerních nonenů v přítomnosti od 2,0 do 25,0 % hmotnostních, vztaženo na difenylamin, kyselých hlinek a bez přítomnosti volné protonické kyseliny.

Podstatou vynálezu je směs nonylovaných difenylaminů, která obsahuje podle plynového chromatogramu (GLC, kolonová metoda):

- a) alespoň 68,0 % plochy dinonyldifenylaminu,
- b) od 20,0 do 30,0 % plochy nonyldifenylaminu,
- c) ne více než 3,5 % plochy trinonyldifenylaminu a
- d) ne více než 1,0 % plochy difenylaminu.

Přednost mají směsi, ve kterých jsou nonylové skupiny v hlavní složce - dinonyldifenylaminu a v ko-složce - nonyldifenylaminu v poloze 4,4' a popřípadě v poloze 4 v difenylaminu. Také jsou výhodné směsi, ve kterých nonylové skupiny pocházejí od reakce difenylaminu s tripropylenem.

Výhodně se vynález týká směsi, která obsahuje podle plynového chromatogramu:

- a) od 70,0 do 75,0 % plochy dinonyldifenylaminu,
- b) od 25,0 do 30,0 % plochy nonyldifenylaminu,
- c) ne více než 3,5 % plochy trinonyldifenylaminu a
- d) ne více než 1,0 % plochy difenylaminu.

Obzvláště výhodně se vynález týká směsi, která obsahuje podle plynového chromatogramu:

- a) od 70,0 do 75,0 % plochy dinonyldifenylaminu,
- b) od 25,0 do 28,0 % plochy nonyldifenylaminu,
- c) ne více než 3,0 % plochy trinonyldifenylaminu a
- d) ne více než 0,8 % plochy difenylaminu.

Výrazem "alespoň 68,0 % plochy dinonyldifenylaminu" se míní výhodně od 68,0 do 78,0 % plochy, zejména od 70,0 do 75,0 % plochy, dinonyldifenylaminu.

Ve výhodných provedeních výraz "ne více než 3,5 % plochy trinonyldifenylaminu" znamená od 1,0 do 3,5 % plochy, s výhodou od 1,5 do 3,5 % plochy, také výhodně od 2,0 do 3,5 % plochy a zejména od 2,5 do 3,5 % plochy. Výraz "ne více než 3,0 % plochy trinonyldifenylaminu" znamená výhodně od 1,0 do 3,0 % plochy, s výhodou od 1,5 do 3,0 % plochy, také výhodně od 2,0 do 3,0 % plochy a zejména od 2,5 do 3,0 % plochy, této složky.

Výraz "ne více než 1,0 % plochy difenylaminu" znamená výhodně od 0,1 do 1,0 % plochy, zejména od 0,3 do 0,8 % plochy, a výraz "ne více než 0,8 % plochy difenylaminu" znamená výhodně od 0,3 do 0,8 % plochy, zejména od 0,3 do 0,6 % plochy, této složky v plynovém chromatogramu.

Vynález se také týká způsobu přípravy produktu alkylací difenylaminu nadbytkem nonenu nebo směsi isomerních nonenů v

přítomnosti od 2,0 do 25,0 % hmotnostních, vztaženo na difenylamin, kyselá hlinky a bez přítomnosti protonické kyseliny.

Vynález se také týká produktu tohoto způsobu, přičemž tento produkt má kinematickou viskozitu $< 500 \text{ mm}^2/\text{s}$ při $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dále se vynález týká způsobu přípravy směsi nonylovaných difenylaminů obsahující podle plynového chromatogramu:

- a) alespoň 68,0 % plochy dinonyldifenylaminu,
- b) od 20,0 do 30,0 % plochy nonyldifenylaminu,
- c) ne více než 3,5 % plochy trinonyldifenylaminu a
- d) ne více než 1,0 % plochy difenylaminu,

který spočívá v tom, že se alkyluje difenylamin nadbytkem nonenu nebo směsi isomerních nonenů v přítomnosti od 2,0 do 25,0 % hmotnostních, vztaženo na difenylamin, kyselá hlinky a bez přítomnosti volné protonické kyseliny.

Přednost je dáována produktům, pro které se při způsobu přípravy použije od 5,0 do 20,0 % hmotnostních, zejména od 5,0 do 10,0 % hmotnostních, kyselá hlinky.

Vhodnými kyselými hlinkami jsou například aktivované katalysátory na bázi vrstveného silikátu, například montmorillonitů aktivovaných minerálními kyselinami, jako jsou kyselina sírová a/nebo kyselina chlorovodíková, které mají výhodně obsah vlhkosti pod 10 %, zejména pod 5 %, například hlinky tak zvaného Fullerova typu, například typů dostupných komerčně pod jmény Fulcat[®], například typů 20, 22 B a 40 (hlinky aktivované kyselinou sírovou), Fulmont[®] (Laporte Industries), například typů XMP-4, XMP-3, 700 C a 237, nebo kyselá hlinky typů K5 a K10 (aktivované kyselinou chlorovodíkovou), KS a KSF (aktivované kyselinou sírovou) nebo KSFO (aktivované kyselinou chlorovodíkovou a kyselinou sírovou), vyráběné firmou Südchemie, a hlinky na bázi bentonitu, například produkty typu Filtrol[®] nebo Retrol[®] (Engelhard Corp.).

Výraz "bez přítomnosti volné protonické kyseliny" představuje rys tohoto způsobu, při kterém se na rozdíl od postupu popsaneho v US patentu 2 943 112 nepřidávají k reakční směsi žádné anorganické nebo organické kyseliny.

Výhodné jsou produkty, pro jejichž přípravu se jako nonen použije tripropylen, zejména čtyř- až desetinásodný molární nadbytek nonenu, vztaženo na difenylamin.

Zejména výhodné jsou produkty, pro jejichž přípravu se použije čtyř- až osminásobný, zejména čtyř- až šestinásobný, molární nadbytek nonenu, t. j. tripropylenu.

Produkty se připraví alkylací například při teplotě od 120 °C do 250 °C, zejména při teplotě od 150 °C do 220 °C.

Způsob se může provádět zaváděním výchozí sloučeniny a kyselých hlinek jako katalysátoru do vhodné reakční nádoby a zahříváním na specifickou teplotu. Podle alternativní varianty způsobu se tripropylen může přidávat do reakce později. Reakce se s výhodou provádí bez přidávání organických rozpouštědel. Reakční doba může trvat několik hodin, zejména od 5 do 20 hodin, než se dosáhne obsah difenylaminu menší než 1 %, což lze zjistit odebráním vzorků a analytickým stanovením. Reakce se s výhodou provádí za zvýšeného tlaku, například v autoklávu za tlaku od 0,1 do 1 MPa absolutního tlaku.

Kyselé hlínky používané při tomto způsobu lze odstranit z reakční směsi filtrací, centrifugací nebo dekantací a lze je znovu použít. Prakticky se používají v množství od 5,0 do 20,0 % hmotnostních, zejména od 5,0 do 10,0 % hmotnostních. V případě potřeby se může směs čistit obvyklým způsobem, například destilací.

Produkt získaný tímto způsobem má příznivé viskozitní charakteristiky. Například ve viskosimetru Ubbelohde se měří nízké kinematické viskozity $< 500 \text{ mm}^2/\text{s}$ při 40 °C (ASTM D metoda 445-94, mikro-Ubbelohde 2,0 až 3,0 ml, Ubbelohde faktor přibližně 5). Tato hodnota je nižší než v případě produktů získaných podle francouzského patentu č. 1 508 785 reakcí s

AlCl₃, které jsou také vzhledem k jejich intensivnímu zabarvení méně propustné pro světlo než produkty podle způsobu podle vynálezu.

V následujícím testu je uvedeno srovnání mezi směsmi, které lze připravit podle příkladů 2 a 4 francouzského patentu 1 508 785, a směsí podle vynálezu, což dokládá zřetelné zlepšení vlastností:

Test

I. Směs připravená podle příkladu 2 francouzského patentu 1 508 785 má následující složení a vlastnosti:

- směs (viz příklad 1 níže pro metodologii plynově chromatografického stanovení):

- 1,9 % plochy difenylaminu,
- 25,1 % plochy monononyldifenylaminu,
- 66,2 % plochy dinonyldifenylaminu,
- 6,8 % plochy trinonyldifenylaminu

- černý produkt mající propustnost světla 6,5 % při vlnové délce 425 nm

- kontaminace chloridovými ionty: 15 ppm (stanoveno rentgenovou fluorescencí).

Směs 1 % této směsi a 99 % syntetického motorového oleje na basi obsahu fosforu 0,08 % hmotnostních se podrobí podmínkám testu M 18, viz příklad 3 níže. Má indukční periodu 43 minut ve srovnání s indukční periodou 50 minut, která se získá s produktem podle příkladu 1.

II. Produkt připravený podle příkladu 4 francouzského patentu 1 508 785 má následující složení a vlastnosti

- směs (viz příklad 1 níže pro metodologii plynově chromatografického stanovení):

- 1,1 % plochy difenylaminu,
- 19,6 % plochy monononyldifenylaminu,
- 71,6 % plochy dinonyldifenylaminu,
- 7,5 % plochy trinonyldifenylaminu

- černý produkt mající propustnost světla 0,1 % při vlnové délce 425 nm
- kontaminace chloridovými ionty: 15 ppm (stanoveno rentgenovou fluorescencí).

Směs 1 % této směsi a 99 % REOLUBE LPE 602 se podrobí podmínkám testu M 17, viz příklad 3 níže. Indukční perioda je 78 minut.

Směs 1 % této směsi, 1,8 % dieselového katalysátoru připraveného ze směsi 25 % roztoku naftenátu železa, 5 % roztoku naftenátu mědi, oba od firmy Strem Chem USA, a zbytek STANCO 150 minerální olej firmy Esso, a 97,2 % REOLUBE LPE 602 se podrobí podmínkám testu M 17. Indukční perioda je 73 minut.

Směs 1 % této směsi, 0,5 % nitropentanu a 98,5 % REOLUBE LPE 602 od firmy FMC vykazuje podle testu M 17 indukční periodu 69 minut. Jestliže se směs obsahující 1 % této směsi a 99 % syntetického motorového oleje na basi obsahu fosforu 0,08 % podrobí podmínkám testu M 18, získá se indukční perioda 44 minut.

III. Nevýhodné vlastnosti produktu připraveného podle francouzského patentu 1 508 785, které byly předloženy, jsou způsobeny zřetelně vyšším obsahem trinonyldifenylaminu. Za účelem doložení negativního účinku trinonyldifenylaminu na antioxidační působení směsi nonylovaného difenylaminu (mono- a dinonyldifenylamin) se připraví produkt s velmi vysokým obsahem trinonyldifenylaminu analogicky podle francouzského patentu 1 508 785. Za tím účelem se 42,3 g difenylaminu smísí s 5,33 g chloridu hlinitého a 126,2 g tripropylenu a směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem a nechá se reagovat po dobu 2 hodin. Nezareagovaný tripropylen se potom odstraní destilací. Přidá se dalších 70 g čerstvého tripropylenu. Po dalších 2 hodinách reakční doby se reakční směs ochladí na teplotu místnosti a olejovitá reakční směs se extrahuje 100 ml vody, až má konečný extrakt hodnotu pH 7. Potom se nezareagovaný tripropylen odstraní destilací za sníženého tlaku a reakční směs se

analysuje plynovou chromatografií, jak je popsáno v příkladu 1. Získá se následující směs:

- 0,1 % plochy difenylaminu,
- 5,3 % plochy monononyldifenylaminu,
- 72,5 % plochy dinonyldifenylaminu,
- 22,1 % plochy trinonyldifenylaminu.

Takto připravený produkt se analogicky podrobí podmínkám testu M 17. Změří se značně vyšší nevýhodná indukční perioda 56 minut. Produkt s vysokým obsahem trinonyldifenylaminu se také podrobí podmínkám testu M 18. Stanoví se indukční perioda 44 minut.

Směsi podle předloženého vynálezu mají vynikající antioxidační účinek, který lze demonstrovat výhodnými hodnotami HPDSC [vysokotlaká diferenční skanovací kalorimetrie], například 79 minut pro test M 17 (vzorek při 200 °C/SX, 1 MPa O₂, 1 % v REOLUBE LPE 602) nebo 50 minut pro test M 18 (vzorek při 200 °C/SX, 0,8 MPa NO_x, 1 % v M251/0,08 % P (Shell)). Lze je proto použít jako přísady do čtených organických produktů, které se hojně používají v technice, například do mazadel, hydraulických kapalin, kovoobráběcích kapalin, paliv nebo polymerů, a do nízkomolekulárních komponent, na nichž jsou polymery založeny.

Vynález se také týká směsí obsahujících stabilisátory, které obsahují

- α) organické produkty vystavované oxidační, tepelné a/nebo světlem vyvolávané degradaci a
- β) jako stabilisátory alespoň jednu stabilisační směs obsahující dinonyldifenylamin jako hlavní složku, jak je definována výše, a připravena způsobem podle vynálezu.

Zvláštní třídu organických produktů vystavovaných nežádoucí oxidační degradaci, pro které jsou směsi podle vynálezu vhodnými stabilisátory, tvoří mazadla a pracovní kapaliny na bázi minerálních olejů nebo syntetických mazadel

nebo pracovní kapaliny, například estery karboxylových kyselin, které lze používat při teplotách 200 °C a vyšších.

Směsi podle vynálezu lze používat v koncentracích od 0,05 do 10,0 % hmotnostních, vztaženo na materiál, který má být stabilisován. Výhodné koncentrace jsou od 0,05 do 5,0 % hmotnostních, zejména od 0,1 do 2,5 % hmotnostních.

Minerální a syntetické mazací oleje, mazací tuky, hydraulické kapaliny a elastomery zlepšené způsobem podle vynálezu vykazují vynikající antioxidační vlastnosti, které se projevují velkým snížením jevu stárnutí vykazovaného u složek, které mají být chráněny. Popsané směsi jsou proto zejména výhodné v mazacích olejích, ve kterých vykazují vynikající antioxidační a antikorozivní účinek bez tvorby kyseliny nebo kalu.

Jako příklady syntetických mazacích olejů lze uvést mazadla na basi: diesteru diprotonické kyseliny s jednosytným alkoholem, jako je například dioktylsebakát nebo dinonyladipát, triesteru trimethylolpropanu s monoprotonickou kyselinou nebo směsí takových kyselin, jako je například trimethylolpropantripelargonát nebo trimethylolpropantrikaprylát nebo jejich směsi, tetraesteru pentaerythritolu s monoprotonickou kyselinou nebo směsí takových kyselin, jako je například pentaerythritoltetrakaprylát, nebo komplexního esteru monoprotonické kyseliny nebo diprotonické kyseliny s vícesytnými alkoholy, jako je například komplexní ester trimethylolpropanu s kaprylovou kyselinou a sebakovou kyselinou nebo jejich směs.

Další syntetická mazadla jsou známa pracovníkům v oboru a jsou popsána například v "Schmiermittel Taschenbuch" (Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1974). Zejména jsou vhodné například poly- α -olefiny, mazadla na basi esterů, fosfáty, glykoly, polyglykoly a polyalkylenglykoly.

Vhodné elastomery jsou známy pracovníkům v oboru. Zejména vhodné jsou přírodní a syntetické kaučuky, například polymery

butadienu a jejich kopolymery se styrenem nebo akrylonitrilem, a polymery isoprenu nebo chloroprenu.

Další třídu polymerů, které mají být chráněny, tvoří polykondensáty, které lze chránit před oxidační a světlem vyvolávanou degradací buď ve stavu kondensovaného makromolekulárního konečného produktu nebo ve stavu nízkomolekulární výchozí látky přidáním směsí popsaných výše. Tato třída zahrnuje zejména polyurethany, které lze stabilisovat přidáváním dinonyldifenylaminů, například k polyolům, na nichž jsou založeny.

Směsi podle předloženého vynálezu lze také přidávat k přírodním a syntetickým organickým látkám, které jsou čistými monomerními sloučeninami nebo jejich směsmi, jako jsou například minerální oleje, živočišné oleje nebo rostlinné oleje, vosky a tuky, nebo oleje, vosky a tuky na bázi syntetických esterů (například ftaláty, adipáty, fosfáty nebo trimelitáty), a směsi syntetických esterů s minerálními oleji v jakýchkoliv hmotnostních poměrech, které se používají například jako zvláčňovací přípravky, a jejich vodné emulze.

Směsi podle vynálezu lze také přidávat k přírodním a syntetickým emulsím přírodních nebo syntetických kaučuků, jako je například přírodní kaučukový latex nebo latexy kopolymerů karboxylovaného styrenu a butadienu.

Směsi obsahující stabilisátory mohou dále obsahovat jiné další přísady, které se přidávají za účelem zlepšení vlastností, jako jsou například další antioxidanty, pasivátory kovů, inhibitory rezavění, zlepšovače viskozitního indexu nebo snižovače teploty tání nebo teploty tečení, dispergátory nebo detergenty a přísady proti opotřebení nebo přísady odolné vůči tlaku a vůči opotřebení a zlepšovače tření.

Příklady dalších antioxidantů jsou:

1. Alkylované monofenoly, například 2,6-diterc.butyl-4-methylfenol, 2-butyl-4,6-dimethylfenol, 2,6-diterc.butyl-4-ethylfenol, 2,6-diterc.butyl-4-n-butylfenol, 2,6-diterc.-

butyl-4-isobutylfenol, 2,6-dicyklopentyl-4-methylfenol, 2-(α -methylcyklohexyl)-4,6-dimethylfenol, 2,6-dioktadecyl-4-methylfenol, 2,4,6-tricyklohexylfenol, 2,6-diterc.butyl-4-methoxymethylfenol, nonylfenoly, které mají přímý nebo rozvětvený řetězec, například 2,6-dinonyl-4-methylfenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methylundec-1'-yl)fenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)fenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)fenol a jejich směsi.

2. Alkylthiomethylfenoly, například 2,4-dioktylthiomethyl-6-terc.butylfenol, 2,4-dioktylthiomethyl-6-methylfenol, 2,4-dioktylthiomethyl-6-ethylfenol, 2,6-didodecylthiomethyl-4-nonylfenol.

3. Hydrochinony a alkylované hydrochinony, například 2,6-diterc.butyl-4-methoxyfenol, 2,5-diterc.butylhydrochinon, 2,5-diterc.amylhydrochinon, 2,6-difenyl-4-oktadecyloxyfenol, 2,6-diterc.butylhydrochinon, 2,5-diterc.butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylstearát, bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)adipát.

4. Tokoferoly, například α -tokoferol, β -tokoferol, γ -tokoferol a δ -tokoferol a jejich směsi (vitamin E).

5. Hydroxylované thiodifenyletery, například 2,2'-thiobis(6-terc.butyl-4-methylfenol), 2,2'-thiobis(4-oktylfenol), 4,4'-thiobis(6-terc.butyl-3-methylfenol), 4,4'-thiobis(6-terc.butyl-2-methylfenol), 4,4'-thiobis(3,6-disek.amylfenol), 4,4'-bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyfenyl)disulfid.

6. Alkylidenbisfenoly, například 2,2'-methylenbis(6-terc.butyl-4-methylfenol), 2,2'-methylenbis(6-terc.butyl-4-ethylfenol), 2,2'-methylenbis[4-methyl-6-(α -methylcyklohexyl)fenol], 2,2'-methylenbis(4-methyl-6-cyklohexylfenol), 2,2'-methylenbis(6-nonyl-4-methylfenol), 2,2'-methylenbis(4,6-diterc.butylfenol), 2,2'-ethylidenbis(4,6-diterc.butylfenol), 2,2'-ethylidenbis(6-terc.butyl-4-isobutylfenol), 2,2'-methylenbis[6(α -methylbenzyl)-4-nonylfenol], 2,2'-methylenbis[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylfenol], 4,4'-methylenbis(2,6-diterc.-

butylfenol), 4,4'-methylenbis(6-terc.butyl-2-methylfenol), 1,1-bis(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)butan, 2,6-bis-(3-terc.butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylfenol, 1,1,3-tris-(5-terc.-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)butan, 1,1-bis(5-terc.-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-3-n-dodecylmerkaptobutan, ethylenglykol-bis[3,3-bis(3'-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)butyrát], bis(3-terc.butyl-4-hydroxy-5-methylfenyl)dicyklopentadien, bis[2-(3'-terc.butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-terc.butyl-4-methylfenyl]tereftalát, 1,1-bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyfenyl)-butan, 2,2-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)propan, 2,2-bis-(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-4-n-dodecylmerkaptobutan, 1,1,5,5-tetra(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)pentan.

7. O-, N- a S-benzylové sloučeniny, například 3,5,3',5'-tetra-terc.butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, okta-decyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmerkptoacetát, tridecyl-4-hydroxy-3,5-diterc.butylbenzylmerkptoacetát, tris(3,5-diterc.-butyl-4-hydroxybenzyl)amin, bis(4-terc.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithiotereftalát, bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid, isooktyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylmerkptoacetát.

8. Hydroxybenzylované malonáty, například dioktadecyl-2,2-bis(3,5-diterc.butyl-2-hydroxybenzyl)malonát, dioktadecyl-2-(3-terc.butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)malonát, didodecylmerkptoethyl-2,2-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonát, di[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl]-2,2-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)malonát.

9. Aromatické hydroxybenzylové sloučeniny, například 1,3,5,-tris-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzen, 1,4-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzen, 2,4,6-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)fenol.

10. Triazinové sloučeniny, například 2,4-bis(oktylmerkpto)-6-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-oktylmerkpto-4,6-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-tri-

azin, 2-oktylmerkaptó-4,6-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenóxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenóxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát, 1,3,5-tris(4-terc.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isokyanurát, 2,4,6-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-tris(3,5-dicyklohexyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát.

11. Benzylfosfonáty, například dimethyl-2,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, diethyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, dioktadecyl-3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzylfosfonát, dioktadecyl-5-terc.butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylfosfonát, vápenatá sůl monoethylesteru kyseliny 3,5-diterc.-butyl-4-hydroxybenzylfosfonové.

12. Acylaminofenoly, například 4-hydroxylauranilid, 4-hydroxystearanilid, oktyl-N-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)karbamát.

13. Estery kyseliny β -(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)-propionové s jednosytnými nebo vícesytnými alkoholy, jako jsou například methanol, ethanol, n-oktanol, isooktanol, okta-dekanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, ethylenglykol, 1,2-propandiol, neopentylglykol, thiodiethylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)-isokyanurát, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-thiaundekanol, 3-thiapentadekanol, trimethylhexandiol, trimethylolpropan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo[2,2,2]oktan.

14. Estery kyseliny β -(5-terc.butyl-4-hydroxy-3-methylfenyl)-propionové s jednosytnými nebo vícesytnými alkoholy, jako jsou například methanol, ethanol, n-oktanol, isooktanol, okta-dekanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, ethylenglykol, 1,2-propandiol, neopentylglykol, thiodiethylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)-isokyanurát, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-thiaundekanol, 3-thiapentadekanol, trimethylhexandiol, trimethylolpropan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo[2,2,2]oktan.



15. Estery kyseliny β -(3,5-dicyklohexyl-4-hydroxyfenyl)-propionové s jednosytnými nebo vícesytnými alkoholy, jako jsou například methanol, ethanol, oktanol, oktadekanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, ethylenglykol, 1,2-propandiol, neopentylglykol, thiodiethylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)-isokyanurát, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-thiaundekanol, 3-thiapentadekanol, trimethylhexandiol, trimethylolpropan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo[2,2,2]oktan.

16. Estery kyseliny 3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyloctové s jednosytnými nebo vícesytnými alkoholy, jako jsou například methanol, ethanol, oktanol, oktadekanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, ethylenglykol, 1,2-propandiol, neopentylglykol, thiodiethylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isokyanurát, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-thiaundekanol, 3-thiapentadekanol, trimethylhexandiol, trimethylolpropan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo[2,2,2]oktan.

17. Amidy kyseliny β -(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)-propionové, například N,N'-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexamethylendiamin, N,N'-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)trimethylendiamin, N,N'-bis(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazin.

Příklady aminických antioxidantů:

N,N'-diisopropyl-p-fenylendiamin, N,N'-disek.butyl-p-fenylendiamin, N,N'-bis(1,4-dimethylpentyl)-p-fenylendiamin, N,N'-bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-fenylendiamin, N,N'-bis(1-methylheptyl)-p-fenylendiamin, N,N'-dicyklohexyl-p-fenylendiamin, N,N'-difenyl-p-fenylendiamin, N,N'-di(2-naftyl)-p-fenylendiamin, N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenylendiamin, N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-fenyl-p-fenylendiamin, N-(1-methylheptyl)-N'-fenyl-p-fenylendiamin, N-cyklohexyl-N'-fenyl-p-fenylendiamin, 4-(p-toluensulfonamido)difenylamin, N,N'-dimethyl-N,N'-disek.butyl-p-fenylendianin, difenylamin, N-allyldifenylamin, 4-isopropoxy-

difenylamin, N-fenyl-1-naftylamin, N-(4-terc.oktylfenyl)-1-naftylamin, N-fenyl-2-naftylamin, oktylovaný difenylamin, například p,p'-diterc.oktyldifenylamin, 4-n-butylaminofenol, 4-butyrylaminofenol, 4-nonanoylaminofenol, 4-dodekanoylaminofenol, 4-oktadekanoylaminofenol, di(4-methoxyfenyl)amin, 2,6-diterc.butyl-4-dimethylaminomethylfenol, 2,4'-diaminodifenylmethan, 4,4'-diaminodifenylmethan, N,N,N',N'-tetramethyl-4,4'-diaminodifenylmethan, 1,2-di[(2-methylfenyl)amino]ethan, 1,2-di(fenylamino)propan, (o-tolyl)biguanid, di[4-(1',3'-dimethylbutyl)fenyl]amin, terc.oktylovaný N-fenyl-1-naftylamin, směs monoalkylovaných a dialkylovaných terc.butyl/terc.oktyldifenylaminů, směs monoalkylovaných a dialkylovaných dodecyldifenylaminů, směs monoalkylovaných a dialkylovaných isopropyl/isohexyldifenylaminů, směs monoalkylovaných a dialkylovaných terc.butyldifenylaminů, 2,3-dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, fenothiazin, směs monoalkylovaných a dialkylovaných terc.oktylfenothiazinů, N-allylfenothiazin, N,N,N',N'-tetrafenyl-1,4-diaminobut-2-en, N,N-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)hexamethylendiamin, bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebakát, 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on, 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ol.

Příklady dalších antioxidantů:

Alifatické nebo aromatické fosfity, estery kyseliny thiodi-propionové nebo thiodioctové, nebo soli kyseliny dithio-karbamové nebo dithiofosforečné, 2,2,12,12-tetramethyl-5,9-dihydroxy-3,7,11-trithiatridekan a 2,2,15,15-tetramethyl-5,12-dihydroxy-3,7,14-tetrathiahexadekan.

Příklady deaktivátorů kovů, například mědi, jsou:

a) Benzotriazoly a jejich deriváty, například 4- nebo 5-alkylbenzotriazoly (například tolutriazol) a jejich deriváty, 4,5,6,7-tetrahydrobenzotriazol a 5,5'-metylenbisbenzotriazol, Mannichovy base benzotriazolu nebo tolutriazolu, například 1-[di(2-ethylhexyl)aminomethyl]tolutriazol a 1-[di(2-ethylhexyl)aminomethyl]benzotriazol, a alkoxyalkylbenzotriazoly,

jako jsou 1-(nonyloxymethyl)benzotriazol, 1-(1-butoxyethyl)-benzotriazol, 1-(1-cyklohexyloxybutyl)tolutriazol.

b) 1,2,4-triazoly a jejich deriváty, například 3-alkyl(nebo aryl)-1,2,4-triazoly a Mannichovy base 1,2,4-triazolů, jako je 1-[di(2-ethylhexyl)aminomethyl-1,2,4-triazol, alkoxyalkyl-1,2,4-triazoly, jako je 1-(1-butoxyethyl)-1,2,4-triazol, a acylované 3-amino-1,2,4-triazoly.

c) Deriváty imidazolu, například 4,4'-metylenbis(2-undecyl-5-methylimidazol) a bis[(N-methyl)imidazol-2-yl]karbinol-oktylether.

d) Síru obsahující heterocyklické sloučeniny, například 2-merkaptobenzothiazol, 2,5-dimerkapto-1,3,4-thiadiazol, a jejich deriváty, a 3,5-bis[di(2-ethylhexyl)aminomethyl]-1,3,4-thiadiazolin-2-on.

e) Aminosloučeniny, například salicylidenpropylendiamin, salicylaminoguanidin a jejich soli.

Příklady inhibitorů rezavění jsou:

a) Organické kyseliny, jejich estery, soli s kovy, soli s aminy a anhydridy, například alkyl- a alkenyljantarové kyseliny a jejich parciální estery s alkoholy, dioly nebo hydroxykarboxylovými kyselinami, parciální amidy alkyl- a alkenyljantarových kyselin, 4-nonylfenoxyoctové kyseliny, alkoxy- a alkoxyethoxykarboxylových kyselin, jako jsou dodecyloxyoctová kyselina, dodecyloxy(ethoxy)octová kyselina a jejich soli s aminy, a také N-oleoylsarkosin, sorbitanmonooleát, naftenát olovnatý, anhydridy alkenyljantarové kyseliny, například anhydrid dodecenylyantarové kyseliny, 2-karboxymethyl)-1-dodecyl-3-methylglycerol a jejich soli s aminy.

b) Dusík obsahující sloučeniny, například:

1) Primární, sekundární nebo terciární alifatické nebo cykloalifatické aminy a amoniové soli organických a anorganických kyselin, například v oleji rozpustné alkyl-

amoniumkarboxyláty, a 1-[N,N-bis(2-hydroxyethyl)amino]-3-(4-nonylfenoxy)propan-2-ol.

2) Heterocyklické sloučeniny, například substituované imidazoliny a oxazoliny, a 2-heptadecenyl-1-(2-hydroxyethyl)-imidazolin.

c) Fosfor obsahující sloučeniny, například amoniové soli parciálních esterů kyseliny fosforečné nebo parciálních esterů kyseliny fosfonové, a dialkyldithiofosfáty zinečnaté.

d) Síru obsahující sloučeniny, například baryum-dinonylnaftalensulfonáty, kalcium-petroleum-sulfonáty, alkylthiosubstituované alifatické karboxylové kyseliny, estery alifatických 2-sulfokarboxylových kyselin a jejich soli.

e) Deriváty glycerolu, například glycerolmonooleát, 1-(alkylfenoxy)-3-(2-hydroxyethyl)glyceroly, 1-(alkylfenoxy)-3-(2,3-dihydroxypropyl)glyceroly a 2-karboxyalkyl-1,3-dialkylglyceroly.

Příklady látek zlepšujících index viskozity jsou:

Polyakryláty, polymethakryláty, kopolymery vinylpyrrolidonu a methakrylátu, polyvinylpyrrolidony, polybuteny, kopolymery olefinů, kopolymery styrenu a akrylátu a polyethery.

Příklady snižovačů teploty tečení jsou:

Polymethakrylát, alkylované deriváty naftalenu.

Příklady dispergátorů nebo povrchově aktivních látek jsou:

Polybutenylsukcinamidy nebo polybutenylsukcinimidy, deriváty polybutenylfosfonové kyseliny a basické magnesiumsulfonáty, kalciumsulfonáty a baryumsulfonáty a basické magnesiumfenoláty, kalciumfenoláty a baryumfenoláty a basické magnesiumsalicyláty, calciumsalicyláty a baryumsalicyláty.

Příklady přísad proti opotřebení jsou:

Sloučeniny obsahující síru a/nebo fosfor a/nebo atom halogenu, jako jsou například sířené olefiny a rostlinné oleje, dialkyldithiofosfáty zinečnaté, alkylované trifenylfosfáty, tritolylfosfáty, trikresylfosfáty, chlorované parafiny, alkyl- a aryl-disulfidy, alkyl- a aryl-trisulfidy, amoniové soli mono- a dialkylfosfátů, amoniové soli kyseliny methylfosfonové,

diethanolaminomethyltolyltriazol, di(2-ethylhexyl)amino-
methyltolyltriazol, deriváty 2,5-dimerkapto-1,3,4-thiadiazolu,
ethylester 3[(bis-isopropyloxyfosfinothioyl)thio]propionové
kyseliny, trifenylthiofosfát (trifenylfosforothioát), tris-
(alkylfenyl)fosforothioáty a jejich směsi (například tris(iso-
nonylfenyl)fosforothioát), difenylmonononylfenylfosforothioát,
isobutylfenyldifenylfosforothioát, dodecylamoniová sůl
3-hydroxy-1,3-thiafosfetan-3-oxidu, 5,5,5-tris[isooktylacetát
-(2)] trithiofosforečné kyseliny, deriváty 2-merkaptobenzo-
thiazolu, jako 1-[N,N-bis(2-ethylhexyl)aminomethyl-2-merkaptó-
1H-1,3-benzothiazol, ethoxykarbonyl-5-oktyldithiokarbamát.

Následující příklady blíže objasňují předložený vynález.
Teploty jsou uvedeny ve stupních Celsia.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1 (reakce za zvýšeného tlaku)

1.1 Celkové experimentální uspořádání

Použije se autokláv opatřený zpětným chladičem s
odlučovačem vody, zařízením pro elektrické zahřívání, vrtulovým
míchadlem, zařízením zaznamenávajícím teplotu a zařízením pro
odebírání vzorků. Reakce se provádí v atmosféře dusíku a po
předcházející evakuaci autoklávu.

1.2 Náplň

Autokláv se naplní 40 g difenylaminu a ten se roztaví při
teplotě 80 °. Potom se přidá 119,5 g tripropylenu (Exxon, USA)
a 4,0 g katalysátoru FULCAT 22B (Laporte).

1.3 Provedení reakce

Autokláv se uzavře a evakuuje se na tlak 2 kPa. Za míchání
se autokláv zahřívá na teplotu 140 ° a udržuje se na této
teplotě po dobu půl hodiny, přičemž se z katalysátorové hlínky
odstraní voda. Počátek reakce se nastaví libovolně ($t = 0$) a
odebere se první vzorek.

Autokláv se zahřívá na teplotu 205 až 210 ° po dobu 45 minut. Při teplotě 210 ° tlak reakční směsi vzroste na 0,38 MPa absolutního tlaku. Teplota se udržuje na 210 ° po dobu půl hodiny a potom se během 1 hodiny sníží na 156 °. Pak se reakční směs udržuje na teplotě 156 ° po dalších 6 hodin.

1.4 Zpracování

Během 1 hodiny se katalysátor nechá v reakční nádobě usadit a reakční směs se potom odstraní odsátím kapaliny nad usazenou katalysátorovou hlinkou. Současně odstraněné malé množství hlinky se úplně oddělí filtrací přes filtr o velikosti pórů asi 1 až 3 μm . Vakuovou destilací v koloně, například o 10 teoretických patrech, se z reakčního produktu při teplotě až do 270 ° a za tlaku 5 kPa odstraní výchozí tripropylen. Po zvýšení teploty na 280 až 290 ° a dalším snížení tlaku na 1,7 kPa se odstraní nezreagovaný difenylamin. Vzorek (50% koncentrace v toluenu) má propustnost světla přibližně 52,6 % (UV-viditelná oblast při 425 nm).

1.5 Plynové chromatogramy

Zhotoví se plynové chromatogramy produktu získaného podle příkladu 1, po odstranění tripropyleny, a směsi získané podle příkladu 2 francouzského patentu 1 508 785:

složky	příkl. 1 [% plochy]	příkl. 2 FR 1 508 785 [% plochy]
difenylamin	0,3	1,1/1,1
monononyldifenylamin	25,6	25,4/25,4
dinonyldifenylamin	71,5	67,4/67,7
trinonyldifenylamin	2,6	6,1/5,8

1.51 Metoda: kapilární plynová chromatografie (GLC)

plynový chromatograf Varian
injekční metoda přímá injekce "na kolonu"
 Varian Auto Sampler 8035
injekční objem 1 μl

kolona	tavený křemen
	délka: 15 m, průřez: 0,32 mm
stacionární fáze	silikonový olej, DB-5, tloušťka filmu: 0,25 μ m
detektor	FID (stupeň citlivosti 10)
integrátor	plocha píku, zeslabení: 32
integrační doba	3 až 21 minut
nosné plyny	He: 1,5 ml/min, N ₂ : 30,0 ml/min, H ₂ : 30,0 ml/min, vzduch: 300,0 ml/min
teploty	injektor: 6 s při 95 °, 100 °/min až do 300 °, 21 min při 300 °, píčka: 0 min při 100 °, 10 °/min až do 300 °, 5 min při 300 °, detektor: 300 °
doba měření	28 minut

Příklad 2 (reakce za normálního tlaku)

2.1 Experimentální postup

Místo použití autoklávu se reakce provádí v atmosféře dusíku v zahřívateľné 1000 ml skleněné reakční nádobě vybavené odlučovačem vody a zpětným chladičem. Reakční nádoba je kromě toho opatřena vrtulovým míchadlem, teploměrem, zařízením na odebírání vzorků a zařízením pro přenášení tepla.

2.2 Náplň

Reakční nádoba se naplní 150 g difenylaminu a ten se roztaví při teplotě 80 °. Potom se přidá 111,9 g tripropylenu (Exxon, USA) a 15,0 g katalysátoru FULCAT 22B (Laporte).

2.3 Provedení reakce

Reakční směs se míchá při 500 otáčkách za minutu a zahřívá se k teplotě varu, čímž se odstraní voda z katalysátorové hlinky. Počátek reakce ($t = 0$) se nastaví libovolně a odebere se první vzorek. V dalších 2 hodinách se reakční teplota zvýší na 175 až 180 °. Potom se během 10 hodin dávkuje 336 g nonenu. Během této doby reakční teplota klesne na 155 až 158 °. Pak se

reakční směs udržuje na teplotě varu po dobu dalších 5 hodin. Zpracování se provádí analogicky podle příkladu 1.

Po odstranění tripropylenu směs obsahuje podle plynového chromatogramu (viz příklad 1 pro metodologii):

0,7 % plochy difenylaminu,
25,2 % plochy monononyldifenylaminu,
71,5 % plochy dinonyldifenylaminu a
2,6 % plochy trinonyldifenylaminu.

Příklad 3 (příklad použití: termoanalytická měřicí metodologie)

Metoda

HPDSC: vysokotlaká diferenční skanovací kalorimetrie

Přístroj

Použije se přístroj DSC27HP řady METTLER TA-8000 (Mettler-Toledo, CH- Greifensee)

Měřicí princip

DSC: tok tepla na vzorek se měří jako rozdíl toku tepla na kelímek se vzorkem a na referenční kelímek. Adsorpce tepla vzorkem ukazuje na endotermní reakci, například tavicí proces.

Měřicí podmínky (M 17)

Kelímek se vzorkem obsahující 45 mg definované směsi olejové přísady se umístí spolu s inertním referenčním kelímkem, oba jsou vyhotoveny z oceli, na DSC sensor. Uzavřená nádoba se pečlivě propláchne několikrát reakčním plynem, kyslíkem a potom se uvede na tlak 1 MPa. Potom se provede zahřívání od teploty místnosti na reakční teplotu 200 ° rychlostí ohřevu 50 °/min.

Měřicí podmínky (M 18)

Kelímek se vzorkem obsahující 45 mg definované směsi olejové přísady se umístí spolu s inertním referenčním kelímkem, oba jsou vyhotoveny z oceli, na DSC sensor. Uzavřená nádoba se pečlivě propláchne několikrát reakčním plynem, kyslíkem s 400 ppm oxidů dusíku a potom se uvede na tlak 0,8

MPa. Potom se provede zahřívání od teploty místnosti na reakční teplotu 200 ° rychlostí ohřevu 50 °/min.

Vyhodnocení

Jako kritérium vyhodnocení se použije indukční perioda. Indukční perioda je doba, ve které začíná viditelně oxidační reakce tvořená bodem, kdy základní čára sensoru protíná tangentu reakčního signálu. Použije se TA-Station TAS810 založená na operačním systému UNIX a jako vyhodnocovací software se použije Mettler Graphware TA3,00.

Výsledky

a) 1 % produktu připraveného podle příkladu 1 se smísí s komerčně dostupným olejem REOLUBE LPE 602 od FMC, Velká Británie a směs se podrobí podmínkám testu M 17. Změřená indukční perioda je 79 minut.

b) 1 % produktu připraveného podle příkladu 1 a 1,8 % diesel katalysátoru připraveného ze směsi 25 % roztoku naftenátu železa, 5 % roztoku naftenátu mědi, oba od Strem Chem, USA, a zbytek STANCO 150 minerálního oleje od Esso se smísí s REOLUBE LPE 602 od FMC, Velká Británie a rovněž se podrobí testu M 17. Indukční perioda je 81 minut.

c) Směs 1 % produktu připraveného podle příkladu 1, 0,5 % nitropentanu a 98,5 % REOLUBE LPE 602 má za podmínek testu M 17 indukční periodu 73 minut.

d) Podrobí-li se směs 1 % produktu připraveného podle příkladu 1 a 99 % syntetického motorového oleje na basi obsahu fosforu 0,08 % podmínkám testu M 18, popsánému výše, je indukční perioda 50 minut.

Příklad 5

Analogicky v zařízení podle příkladu 1 a zpracováním a analysou podle příkladu 1 se provedou testy za použití různých reakčních postupů. Při každém testu se autokláv naplní 40 g difenylaminu. Potom se přidá hmotnost m1 tripropylenu a m2

katalysátoru FULCAT 22B (Laporte). Autokláv se evakuuje při 2 kPa a zahřeje se na teplotu 140 °, čímž se z katalysátoru odstraní voda. Autokláv se potom uzavře a zahřívá se na teplotu T1 po dobu 15 minut. Potom se započne s odměřováním d1 gramů tripropylenu za hodinu po dobu t1. Paralelně se udržuje teplota na hodnotě T1 po dobu t2 a pak se sníží během doby t3 na konečnou teplotu T2. Potom se reakční směs udržuje na této teplotě T2 za míchání po dobu t4. Během reakce se ustaví maximální tlak p1 kPa absolutního tlaku. Ke konci reakce se reakční směs analyzuje plynovou chromatografií, jak je popsáno v příkladu 1. Složení produktu bez dat tripropylenu lze zjistit z tabulky 1. Použité zkratky mají následující významy: DPA = difenylamin, Mono = monononyldifenylamin, Di = dinonyldifenylamin a Tri = trinonyldifenylamin. Procenta odpovídají procentům plochy, které lze stanovit plynovou chromatografií popsanou v příkladu 1.

Tabulka 1

Č.	m1 (g)	m2 (g)	T1 (°C)	T2 (°C)	p1 (MPa)	d1 (g/h)	t1 (h)	t2 (h)	t3 (h)	t4 (h)	DPA (%)	Mono (%)	Di (%)	Tri (%)
1	30	4	220	154	0,37	0	0	1	1	4	1,4	31,3	65,8	1,5
2	0	4	213	156	0,31	30	1	0,5	1	5	0,7	24,8	71,7	2,8
3	0	4	210	158	0,39	5	6	7	8,5	0	2	39	57,7	1,3
4	30	4	220	170	0,38	0	0	0,5	1	8,5	0,8	25,2	71,3	2,7
5	9	4	220	170	0,38	10,5	2	0,5	1	4	0,5	26,1	70,8	2,6
6	0	4	220	160	0,15	15	2	0,25	2	4	0,3	24,1	72,8	2,8
7	0	2*	220	160	0,15	7,5	4	0,25	2	4	0,3	24,4	72,5	2,8
8	0	2*	220	160	0,15	7,5	4	0,25	2	6	0,7	26	70,7	2,6
9	0	2*	220	160	0,15	7,5	4	0,25	2	6	0,8	26,5	70,2	2,5
10	0	2*	220	160	0,15	7,5	4	0,25	2	6	0,9	27	69,8	2,3

* v testech 7 až 10 se katalysátor z předchozího testu nechá v reaktoru a přidá se pouze polovina obvyklého množství katalysátoru. Kromě toho se v těchto testech znovu použije přibližně 15 g zpět získaného tripropylenu z předcházejícího testu a doplní se 15 g čerstvého tripropylenu



Příklad 6

Analogicky v zařízení podle příkladu 2 a zpracováním a analysou podle příkladu 2 se provedou testy za použití různých reakčních postupů. Skleněný reaktor podle příkladu 2 se naplní pro každý test 150 g difenylaminu. Potom se přidá hmotnost m_1 tripropylenu a m_2 katalysátoru FULCAT 22B (Laporte) a reakční směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem za normálního tlaku, čímž se odstraní voda z katalysátoru. Potom se reakční směs udržuje na teplotě varu po dobu t_2 . Potom se započne s odměřováním d_1 gramů tripropylenu za hodinu po dobu t_1 , v důsledku čehož reakční teplota poklesne na teplotu T_1 díky nižší teplotě varu. Reakční směs se nakonec udržuje při varu za míchání po dobu t_3 hodin, v důsledku čehož se dosáhne konečné teploty T_2 . Ke konci reakce se reakční směs analyzuje plynovou chromatografií, jak je popsáno v příkladu 1. Složení produktu bez dat tripropylenu lze zjistit z tabulky 2. Použité zkratky mají následující významy: DPA = difenylamin, Mono = monononyldifenylamin, Di = dinonyldifenylamin a Tri = trinonyldifenylamin. Procenta odpovídají procentům plochy, které lze stanovit plynovou chromatografií popsanou v příkladu 1.

Tabulka 2

č.	m1 (g)	m2 (g)	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	d1 (g/h)	t1 (h)	t2 (h)	t3 (h)	DPA (%)	Mono (%)	Di (%)	Tri (%)
1	224	15	164	147	156	56	4	2	9	1,5	36	61,1	1,4
2	224	15	165	148	155	56	4	2	17	0,7	25,2	71,8	2,3
3	224	15	164	145	157	84	4	2	9	0,4	21,1	75,3	3,2
4	112	15	175	148	156	33,6	10	2	5	0,4	23,1	73,7	2,8
5	112	15	174	147	155	43**	9	2	5	0,7	24,5	72,3	2,5
6	112	15	173	146	156	37	9	2	5	0,5	22	74,2	3,3
7	112	22,5	174	147	155	37**	9	2	5	0,9	23,9	72,2	3
8	0	15	220	148	156	112	4	0	6	0,6	27,6	69,5	2,3
9	0	7,5*	220	147	156	112	4	0	6	0,5	28,6	68,8	2,1
10	0	7,5*	220	148	156	112	4	0	6	0,5	27,2	70	2,3
11	0	7,5*	220	147	155	112	4	0	11	0,5	23,3	73,3	2,9

* v testech 9 až 11 se katalysátor z předcházejícího testu nechá v reaktoru a přidá se v každém případě pouze polovina množství katalysátoru podle testu 7

** v testu 6 se zpět získaný tripropylen z testu 4 doplní čerstvým tripropylenem. V testu 8 se použije zpět získaný tripropylen z testů 6 a 7.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Směs nonylovaných difenylaminů, v y z n a č u -
j í c í s e t í m , že obsahuje podle plynového
chromatogramu:

- a) alespoň 68,0 % plochy dinonyldifenylaminu,
- b) od 20,0 do 30,0 % plochy nonyldifenylaminu,
- c) ne více než 3,5 % plochy trinonyldifenylaminu a
- d) ne více než 1,0 % plochy difenylaminu.

2. Směs podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e
t í m , že obsahuje

- a) od 70,0 do 75,0 % plochy dinonyldifenylaminu,
- b) od 25,0 do 30,0 % plochy nonyldifenylaminu,
- c) ne více než 3,5 % plochy trinonyldifenylaminu a
- d) ne více než 1,0 % plochy difenylaminu.

3. Směs podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e
t í m , že obsahuje

- a) od 70,0 do 75,0 % plochy dinonyldifenylaminu,
- b) od 25,0 do 28,0 % plochy nonyldifenylaminu,
- c) ne více než 3,0 % plochy trinonyldifenylaminu a
- d) ne více než 0,8 % plochy difenylaminu.

4. Směs podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e
t í m , že nonylové skupiny v dinonyldifenylaminu a
nonyldifenylaminu jsou v poloze 4,4' a popřípadě v poloze 4
difenylaminu.

5. Směs podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e
t í m , že nonylové skupiny pocházejí z reakce difenylaminu s
tripropylenem.

6. Produkt připravitelný alkyací difenylaminu nadbytkem nonenu nebo směsi isomerních nonenů v přítomnosti od 2,0 do 25,0 % hmotnostních, vztaženo na difenylamin, kyselá hlínka a bez přítomnosti volné protonické kyseliny.

7. Produkt podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že má kinematickou viskozitu $<500 \text{ mm}^2/\text{s}$ při teplotě 40°C .

8. Produkt podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se použije od 5,0 do 10,0 % hmotnostních kyselá hlínka.

9. Produkt podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se použije kyselinou aktivovaný vrstvený silikát.

10. Produkt podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako nonen použije tripropylen.

11. Produkt podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se použije od čtyř- do šestinásobného molárního nadbytku nonenu.

12. Produkt podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se alkylace provádí při teplotním rozmezí od 150°C do 220°C .

13. Způsobu přípravy směsi nonylovaných difenylaminů obsahující podle plynového chromatogramu:

- a) alespoň 68,0 % plochy dinonyldifenylaminu,
- b) od 20,0 do 30,0 % plochy nonyldifenylaminu,
- c) ne více než 3,5 % plochy trinonyldifenylaminu a
- d) ne více než 1,0 % plochy difenylaminu,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se alkyluje difenylamin nadbytkem nonenu nebo směsi isomerních nonenů v přítomnosti od 2,0 do 25,0 % hmotnostních, vztaženo na difenylamin, kyselá hlinka a bez přítomnosti volné protonické kyseliny.

14. Směs, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje

- α) organický materiál vystavovaný oxidační, tepelné a/nebo světlem vyvolávané degradaci a
- β) alespoň jeden produkt podle nároku 1 nebo 6.