



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 226 290

(11)(B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 18 06 82
(21) PV 4529-82

(51) Int. Cl.³

C 10 M 3/20,
C 09 K 15/04

(40) Zveřejněné 29 07 83
(45) Vydané 15 04 85

(75)
Autor vynálezu

CVENGROŠOVÁ ZUZANA ing. CSc.,
HRONEC MILAN ing. CSc.,
ŠTOLCOVÁ MAGDA ing.,
KIZLINK JURAJ ing. CSc.,
MALÍK ĽUBOŠ ing. CSc.,
ILAVSKÝ JÁN doc. ing. CSc., BRATISLAVA

(54)

Esterový olej so zvýšenou oxidačne-
termickou stabilitou

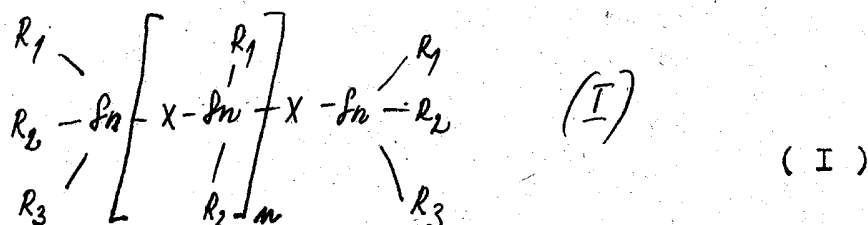
Vynález sa týka esterových olejov so zvýšenou oxidač-
no-termickou stabilitou.

Podľa doteraz známych postupov sa na retardáciu oxidá-
cie esterových olejov na báze penterytritolu a monokarbo-
xylových kyselín, respektíve viacsýtnych kyselín a monoal-
koholov používajú prevažne rôzne substituované aromatické
amíny buď samotné, alebo v kombinácii s ďalšími prísadami,
vyvolávajúcimi synergické účinky. Najčastejšie sa používa
N-fenyl-1-naftylamín a rôzne 4,4'- dialkylamíny, napríklad
dioktyl, - diisooktyl- a ditercoktyl-, alebo ich deriváty
substituované na aromatickom jadre alebo na atóme dusíka.
Ďalej je známe použitie rôzne substituovaných N-acylderivá-
tov-2-hydroxyfenylamínov, fentiazínu a N-metylfentiazínu v
kombinácii s fenolickými antioxidantmi a inhibítormi koró-
zie kovov. Fenylnaftylamíny sú účinnejšie ako difenylamíny.
Obecne platí, že antioxidačná účinnosť aromatických amínov
rastie so stúpajúcou elektrónovou hustotou v blízkosti ató-
mu dusíka.

Zosilnenie retardačného účinku aromatických amínov po-
užívaných v množstve 0,5 až 4 % hm. možno dosiahnuť podľa
doteraz známych postupov prídavkom acetylacetonátov Mn, Co
a Cu, ftalocyamínov Cu, aktanatu Fe, solí monohalogénalkyl-
fosforečnej kyseliny s amínom, alkalických solí karboxylo-
vých kyselín, fenolátov, alkoholátov a chelatotvorných či-
nidiel, aromatických ketónov obsahujúcich aspoň 3 hydroxylo-
vé skupiny na aromatickom jadre /2,2', 4,4'-tetrahydroxybenzofe-

nónu/ a dihydroxyantracínónu. Je známe tiež použitie rôzne substituovaných amidov alkyfosforečnej kyseliny v množstve 0,1 až 4 % hm., zlúčenín antranilamidového typu a arylthiazínov, trikuzylfosfátu a N-acyl-O-/alkylkarbamoyl/- hydroxylamín.

Tieto nedostatky sú odstránené u esterových olejov so zvýšenou oxidačne-termickou stabilitou podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že obsahuje 0,001 až 2,5 % hmotnostných komplexnej zlúčeniny cínu obecného vzorca I



kde X je atóm síry alebo kyslíka, R_1 a R_2 sú alkylové alebo arylové skupiny s 1 až 12 atómami uhlíka v molekule, ktoré môžu byť aj totožné, R_3 je alkylová alebo $RCOO^-$ skupina s 1 až 6 atómami uhlíka, prípadne halogenid a n je 0 až 50, ktorý je doplnený do 100 % hmotnostných esterovým olejom na báze alifatických dikarboxylových kyselín a a alifatických alkoholov alebo alifatických monokarboxylových kyselín a viacsýtnych kyselín a viacsýtnych alkoholov, prípadne ich vzájomnými zmesami.

Používaním takýchto látok sa už pri nízkych koncentráciách dosahuje podstatné zvýšenie oxidačnej stability, a to aj pri teplotách nad 200 °C. Prítomnosť stabilizátorov negatívne neovplyvňuje viskozitný index a farbu oleja, taktiež sa zachovávaajú jeho úžitkové vlastnosti. Ďalšou výhodou spô-

sobu podľa vynálezu je, že po tepelno-oxidačnom namáhaní sú esterové oleje stabilizované takýmito typmi komplexných zlúčenín farebne svetlejšie, ako pri použití mnohých známych typov stabilizátorov. Vzniká aj menej rozkladných a oxidačných produktov, čo sa prejavuje miernejším vzrastom čísla kyslosti, hydroxylového čísla a miernejším poklesom viskozitného indexu oleja.

Uvedené typy komplexných zlúčenín cínu je možné používať aj v kombinácii s inými typmi stabilizátorov, napríklad typu arylamínov.

Výhody používania uvedených komplexných zlúčenín pre stabilizáciu esterových olejov rozličných typov sú bližšie objasnené na uvedených príkladoch.

Príklad 1

Do 50 ml baničky s teflónovým magnetickým miešadlom sa navážilo 10 g esterového oleja, 2-etylhexyldodekándioátu s číslom kyslosti pod 0,05 mg KOH.g⁻¹ a viskozitným indexom $VI_E = 158$, obsahujúceho 0,15 % hm. dibutylcínoxid-polyméru s priemernou molekulovou hmotnosťou 5 300. Po prefúkaní kyslíkom sa banička, napojená na systém registrujúci spotrebu kyslíka, vložila do olejového kúpeľa vyhriateho na 130 °C a po vytemperovaní /10 minút/ sa zaplo premiešavanie skúmaného oleja, a to takou intenzitou, aby rýchlosť absorpcie kyslíka nebola závislá od otáčok miešania. Množstvo pohlteneho kyslíka sa automaticky registrovalo na zapisovači. Každé testovanie sa urobilo najmenej dvakrát. Po 22 h testovania sa zistilo celkové množstvo spotrebovaného kyslíka, maximálna rýchlosť spotreby kyslíka, číslo kyslosti, viskozitný index VI_E podľa ČSN 656 218, hydroxylové číslo a obsah reakčných produktov v olejoch použitím NMR a plynovechromatografickej analýzy v kombinácii s hmotnostnou spektrometriou. Množstvo spotrebovaného kyslíka sa korigovalo na vznikajúce

plynné produkty, ktoré sa analyzovali plynovou chromatografiou na vnútorný štandard metán. Po testovaní sa získal olej bez úsad s číslom kyslosti $6,24 \text{ mg KOH.g}^{-1}$, hydroxylovým číslom $5,8 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ /stanovené NMR analýzou/ a viskozitným indexom VI_E 148. Celková spotreba kyslíka bola $1,08 \text{ cm}^3$ na 1 g esterového oleja a medzi produktami sa zistilo 1,62 % hm. 2-etylhexanolu.

Príklad 2

Podmienky a postup testovania boli rovnaké ako v príklade 1, ale sa použil esterový olej bez stabilizátora. Po 22 h olej mal ČK $9,43 \text{ mg KOH.g}^{-1}$, hydroxylové číslo $9,2 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ a VI_E 148. Pri celkovej spotrebe kyslíka $3,26 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ oleja obsahoval okrem iných reakčných produktov 1,80 % hm. 2-etylhexanolu. Z porovnania s príkladom 1 vidieť stabilizačný účinok použitej zlúčeniny cínu.

Príklad 3

Na testovanie sa navážilo 10 g 2-etylhexyldodekándisátu a $0,03 \text{ g}$ /0,3 % hm./ dioktylcínoxidpolyméru s priemernou molekulovou hmotnosťou 6 100. Pracovný postup a ostatné podmienky boli rovnaké ako v príklade 1. Získal sa olej s číslom kyslosti $6,32 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ oleja, viskozitným indexom 150 pri celkovej spotrebe kyslíka $1,12 \text{ cm}^3$ na 1 g esterového oleja.

Príklad 4

Na testovanie sa navážilo 10 g 2-etylhexyldodekándisátu a $0,005 \text{ g}$ /0,05 % hm./ difenylcínoxid-polyméru s priemernou molekulovou hmotnosťou 5 900. Za rovnakých podmienok ako v príklade 1 sa po testovaní získal olej s číslom kyslosti $5,98 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ oleja VI_E 149. Celková spotreba kyslíka bola $1,34 \text{ cm}^3$ na 1 g oleja.

Príklad 5

Podmienky rovnaké ako v príklade 2, ale k oleju sa pridalo 0,6 % hm. 4,4'-dioktyldifenylamínu ako stabilizátora. Po tepelno-oxidačnom namáhaní mal esterový olej číslo kyslosti 5,15 mg KOH.g⁻¹ oleja v VI_E 145. Celková spotreba kyslíka po 22 h bola 1,37 cm³.g⁻¹ oleja.

Príklad 6

Podmienky ako v príklade 2, ale k oleju sa pridalo 0,9 % hm. N-fenyl-2-naftylamínu. Po 22 h testovania mal olej ČK 5,81 mg KOH.g⁻¹ oleja, VI_E 148 a celkove sa spotrebovalo 1,81 cm³ kyslíka na 1 g oleja. Z porovnania príkladov 1, 5 a 6 vidieť, že stabilizačný účinok zlúčenín cínu je v určitých hodnotách lepší ako pri použití aminických stabilizátorov.

Príklad 7

Na testovanie sa navážilo 10 g 2-etylhexyldodekándisátu a 0,06 g /0,6 % hm./ dibutylcínoxid polyméru s priemernou molekulovou hmotnosťou 5 300. Testovanie sa uskutočnilo pri 220 °C, ostatné podmienky boli rovnaké ako v príklade 1. Získal sa olej s číslom kyslosti 5,74 mg KOH.g⁻¹ oleja, VI_E 150 pri celkovej spotrebe kyslíka 1,08 cm³ na 1 g oleja.

Príklad 8

Podmienky rovnaké ako v príklade 7, ale testovaný olej sa použil bez stabilizátora. Za takýchto podmienok po tepelno-oxidačnom namáhaní mal olej ČK 7,84 mg KOH.g⁻¹, VI_E 151 a celkove sa spotrebovalo 2,68 cm³ kyslíka na 1 g oleja. V porovnaní s príkladom 7 vidieť vysoký stabilizačný účinok zlúčeniny cínu aj pri teplote 220 °C.

Príklad 9

Na testovanie sa navážilo 10 g 2-etylhexyldodekándisátu a 0,13 g /1,3 % hm./ zmesi triméru a tetraméru dilutylcínsulfidu. Ostatné podmienky boli rovnaké ako v príklade 1. Olej po testovaní mal číslo kyslosti 0,22 mg KOH.g⁻¹ oleja, VI_E 151 a celkove sa spotrebovalo 1,8 cm³ kyslíka na 1 g oleja.

Príklad 10

Na testovanie sa navážilo 10 g 2-etylhexyldodekándisátu a 0,01 g /0,1 % hm./ zmesi triméru a tetraméru dioktylcínsulfidu. Testovanie sa uskutočnilo pri teplote 200 °C. Ostatné podmienky rovnaké ako v príklade 1. Po testovaní sa získal olej s číslom kyslosti 7,12 mg KOH.g⁻¹ oleja, VI_E 150 pri celkovej spotrebe kyslíka 1,52 cm³ na 1 g oleja.

Príklad 11

Na testovanie sa navážilo 10 g 2-etylhexyldodekándisátu a 0,01 g /0,1 % hm./ zmesi triméru a tetraméru difenylcínsulfidu. Ostatné podmienky rovnaké ako v príklade 1. Po testovaní sa získal olej s číslom kyslosti 6,98 mg KOH.g⁻¹ oleja, VI_E 151, pri celkovej spotrebe kyslíka 1,65 cm³ na 1 g oleja.

Príklad 12

Na testovanie sa navážilo 10 g etylhexyldodekándisátu a 0,02 g /0,2 % hm./ bis-/dibutylchlórcín/-sulfidu. Ostatné podmienky rovnaké ako v príklade 1. Po testovaní sa získal olej s číslom kyslosti 7,48 mg KOH.g⁻¹ oleja, VI_E 150 pri celkovej spotrebe kyslíka 1,15 cm³ na 1 g oleja.

Príklad 13

Na testovanie sa navážilo 10 g 2-etylhexyldodekándisátu a 0,015 g /0,15 % hm./ bis-/dibutylchlórcín/-oxidu. Ostatné podmienky rovnaké ako v príklade 1. Testovaný olej mal číslo kyslosti 7,28 mg KOH.g⁻¹ oleja, VI_E 152 pri celkovej spotrebe kyslíka 1,08 cm³ na 1 g oleja.

Príklad 14

Na testovanie sa navážilo 10 g 2-etylhexyldodekándioátu a 0,015 g /0,15 % hm./ bis-/dibutylacetátcín/-oxidu. Ostatné podmienky rovnaké ako v príklade 1. Získal sa olej s číslom kyslosti 5,38 mg KOH.g⁻¹ oleja, VI_E 148 pri celkovej spotrebe kyslíka 1,09 cm³ na 1 g oleja.

Príklad 15

Na testovanie sa navážilo 10 g 2-etylhexyldodekándioátu a 0,03 g /0,3 % hm./ bis-tributylcín-oxidu. Ostatné podmienky rovnaké ako v príklade 1. Testovaný olej mal číslo kyslosti 6,44 mg KOH.g⁻¹ oleja, VI_E 148 a celková spotreba kyslíka bola 1,02 cm³ na 1 g oleja.

Príklad 16

Na testovanie sa navážilo 10 g 2-etylhexyldodekándioátu a 0,02 g /0,2 % hm./ bis-trioktylcínoxidu. Testovanie sa uskutočnilo pri 220 °C, ostatné podmienky rovnaké ako v príklade 1. Získal sa olej s číslom kyslosti 6,28 mg KOH.g⁻¹ oleja, VI_E 150 pri celkovej spotrebe kyslíka 0,89 cm³ na 1 g oleja.

Príklad 17

Na testovanie sa navážilo 10 g 2-etylhexyldodekándioátu a 0,05 g /0,05 % hm./ trifenylcínoxidu. Ostatné podmienky rovnaké ako v príklade 1. Testovaný olej mal číslo kyslosti 5,88 mg KOH.g⁻¹ oleja, VI_E 151 a celková spotreba kyslíka bola 1,11 cm³ na 1 g oleja.

Príklad 18

Na testovanie sa navážilo 10 g 2-etylhexyldodekándioátu a 0,02 g /0,2 % hm./ bis-tributylcínsulfidu. Testovanie sa uskutočnilo pri 220 °C, ostatné podmienky rovnaké ako v prí-

klade 1. Olej po testovaní mal číslo kyslosti $6,98 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ oleja, VI_E 151 pri celkovej spotrebe kyslíka $1,47 \text{ cm}^3$ na 1 g oleja.

Príklad 19

Na testovanie sa navážilo 10 g 2-etylhexyldodekándisátu a $0,03 \text{ g / } 0,3 \% \text{ hm. / bis-trioktylcínoxidu}$. Ostatné podmienky rovnaké ako v príklade 1. Testovaný olej mal číslo kyslosti $6,74 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ oleja, VI_E 149 pri celkovej spotrebe kyslíka $1,52 \text{ cm}^3$ na 1 g oleja.

Príklad 20

Na testovanie sa navážilo 10 g 2-etylhexyldodekándisátu, $0,015 \text{ g / } 0,15 \% \text{ hm. / bis-/dibutylacetátocín/-oxidu}$ a $0,015 \text{ g 4,4'-dioktyldifenylamínu / } 0,15 \% \text{ hm. /}$. Ostatné podmienky rovnaké ako v príklade 1. Po testovaní sa získal olej s číslom kyslosti $5,03 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ oleja, VI_E 150 pri celkovej spotrebe kyslíka $1,03 \text{ cm}^3$ na 1 g oleja.

Príklad 21

Na testovanie sa navážilo 10 g 2-etylhexyldodekándisátu, $0,02 \text{ g / } 0,2 \% \text{ hm. / bis-/dibutylchlórcín/-oxidu}$ a $0,015 \text{ g / } 0,15 \% \text{ hm. / N-fenyl-2-naftylamínu}$. Ostatné podmienky rovnaké ako v príklade 1. Testovaný olej mal číslo kyslosti $5,72 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ oleja, VI_E 151 a celková spotreba kyslíka bola $1,10 \text{ cm}^3$ na 1 g oleja.

Príklad 22

Na testovanie sa navážilo 10 g esterového oleja na báze pentaerytritolu a monokarboxylových kyselín s nasledujúcim štatistickým zastúpením jednotlivých kyselín v molekule: 37,9 kyseliny n-butánovej, 8,8 % n-hexánovej, 15,2 % 2-etylhexánovej a 38,1 % kyseliny n-oktánovej a n-nonánovej. Ako

stabilizátor sa navážilo 0,015 g /0,15 % hm./ dibutylcín-oxid-polyméru s priemernou molekulovou hmotnosťou 5 300. Testovanie sa uskutočnilo pri teplote 220 °C. Ostatné podmienky a pracovný postup boli rovnaké ako v príklade 1. Po testovaní sa získal olej s číslom kyslosti 6,04 mg KOH.g⁻¹ oleja, VI_E 121, obsahujúci 0,18 % hm. kyseliny n-butánovej, 0,11 % hm. kyseliny n-hexánovej, 0,03 % 2-etylhexánovej, 0,01 % n-oktánovej a 0,58 % kyseliny n-nonánovej. Celková spotreba kyslíka bola 0,81 cm³ na 1 g oleja.

Príklad 23

Postup a podmienky ako v príklade 22 ale na stabilizáciu sa použilo 0,6 % hm. N-fenyl-2-naftylamínu. Po testovaní mal olej číslo kyslosti 4,60 mg KOH.g⁻¹ oleja, VI_E 121 a celkovo sa spotrebovalo 1,46 cm³ kyslíka na 1 g oleja.

Príklad 24

Postup a podmienky ako v príklade 22 ale olej na testovanie neobsahoval žiadny stabilizátor. Po 22 hodinách testovania mal olej číslo kyslosti 5,98 mg KOH.g⁻¹ oleja, VI_E 122 a obsahoval 0,23 % hm. kyseliny n-butánovej, 0,1 % hm. kyseliny n-hexánovej, 0,07 % hm. 2-etylhexánovej, 0,01 % hm. n-oktánovej a 0,63 % hm. n-nonánovej kyseliny. Celkovo sa spotrebovalo 1,17 cm³ kyslíka na 1 g oleja. Z porovnávania príkladov 22, 23 a 24 vidieť vysoký stabilizačný účinok skúšanej zlúčeniny cínu.

Príklad 25

Na testovanie sa navážilo 10 g esterového oleja na báze pentaerytritolu a monokarboxylových kyselín rovnakého zloženia ako je popísané v príklade 22. Ako stabilizátor sa použilo 0,02 g /0,2 % hm/ bis-tributylcínoxidu a testovanie sa uskutočnilo pri teplote 220 °C. Ostatné podmienky boli rovnaké

ako v príklade 1. Po testovaní sa získal olej s číslom kyslosti 5,86 mg KOH.g⁻¹ oleja, VI_E 123 pri celkovej spotrebe kyslíka 0,74 cm³ na 1 g oleja.

Príklad 26

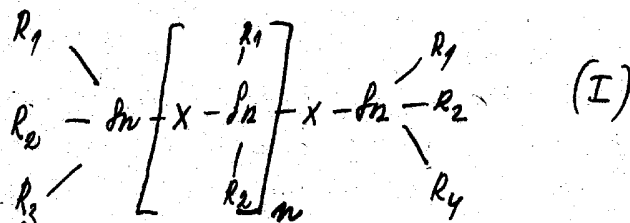
Na testovanie sa navážilo 10 g esterového oleja na báze pentaerytritolu a monokarboxylových kyselín s nasledujúcim štatistickým zastúpením jednotlivých kyselín v molekule: 41,5 % kyseliny n-butánovej, 16,5 % n-hexánovej, 10,1 % 2-etylhexánovej a 31,9 % n-oktánovej a n-nonánovej kyseliny. Olej sa stabilizoval s 0,03 g /0,3 % hm./ bis-dibutylchlór-cínsulfidu a testoval pri 220 °C. Ostatné podmienky rovnaké ako v príklade 1. Získal sa olej s číslom kyslosti 6,56 mg KOH.g⁻¹ oleja, VI_E 123 pri celkovej spotrebe kyslíka 0,76 cm³ na 1 g oleja. Pôvodný olej bez prísad mal po testovaní za rovnakých podmienok číslo kyslosti 6,34 mg KOH.g⁻¹ oleja, VI_E 125 pri celkovej spotrebe kyslíka 0,98 cm³ na 1 g oleja.

Príklad 27

Na testovanie sa navážilo 10 g esterového oleja na báze pentaerytritolu a monokarboxylových kyselín rovnakého zloženia ako v príklade 26. Ako stabilizátor sa použilo 0,01 g /0,1 % hm./ dioktylcínoxid-polyméru s priemernou molekulovou hmotnosťou 6 100. Testovanie sa uskutočnilo pri 220 °C, ostatné podmienky rovnaké ako v príklade 1. Testovaný olej mal číslo kyslosti 6,14 mg KOH.g⁻¹ oleja, VI_E 122 pri celkovej spotrebe kyslíka 0,68 cm³ na 1 g oleja.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Esterový olej so zvýšenou oxidačne-termickou stabilitou vyznačujúci sa tým, že obsahuje 0,001 až 2,5 % hmotnostných komplexnej zlúčeniny cínu obecného vzorca I



(I)

kde X je atóm síry alebo kyslíka, R_1 a R_2 sú alkylové alebo arylové skupiny s 3 až 12 atómami uhlíka v molekule, ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, R_3 je alkylová alebo $RCOO^-$ skupina s 1 až 6 atómami uhlíka, prípadne halogén ^{a n je 0 až 50} doplnených do 100 % hmotnostných esterovým olejom na báze alifatických dikarboxylových kyselín a alifatických alkoholov alebo alifatických monokarboxylových kyselín a viacsýtnych alkoholov, alebo ich vzájomných zmesí.

2. Esterový olej so zvýšenou oxidačne-termickou stabilitou podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že obsahuje aromatické typy amínov.