



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 09 K 15/00
C 08 K 3/10
C 08 K 5/00



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(11)

634 344

(21) Gesuchsnummer:	8947/77	(73) Inhaber:	Exxon Research and Engineering Company, Linden/NJ (US)
(22) Anmeldungsdatum:	19.07.1977		
(30) Priorität(en):	26.11.1976 US 745388	(72) Erfinder:	James F. Black, Chatham/NJ (US)
(24) Patent erteilt:	31.01.1983		
(45) Patentschrift veröffentlicht:	31.01.1983	(74) Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

(54) Verfahren zum Stabilisieren organischer Verbindungen gegen Autoxydation.

(57) Organische Verbindungen werden gegen Autoxydation stabilisiert. Dabei führt man die folgenden Schritte aus:

- Zusatz einer komplexbildenden Verbindung zu dem organischen Material, die mit Wasserstoffperoxydverbindungen festere Komplexe bildet als das im Verfahrensschritt b) benutzte Ion eines Übergangsmetalls;
- Zusatz einer ein Übergangsmetall enthaltenden Verbindung oder einer Mischung solcher Verbindungen;
- Gewinnung des stabilisierten organischen Materials.

Das beschriebene Verfahren kann zur Stabilisierung von Ölen verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Stabilisieren organischer Verbindungen gegen Autoxydation, gekennzeichnet durch folgende Massnahmen:

(a) Zusatz einer komplexbildenden Verbindung zu dem organischen Material, die mit Wasserstoffperoxydverbindungen festere Komplexe bildet als das im Verfahrensschritt (b) benutzte Ion eines Übergangsmetalls;

(b) Zusatz einer ein Übergangsmetall enthaltenden Verbindung oder einer Mischung solcher Verbindungen;

(c) Gewinnung des stabilisierten organischen Materials.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die ein Übergangsmetall enthaltende Verbindung aus einem Salz einer organischen Säure besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlenwasserstoffanteil des organischen Salzes 1 bis 50 Kohlenstoffatome enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz des Übergangsmetalls aus Kupfernaphtenat besteht.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung von Salzen von Übergangsmetallen aus einem Chrom- und einem Mangansalz besteht.

6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung von Salzen der Übergangsmetalle ein Chrom- und ein Kobaltsalz enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine Salzmischung der Übergangsmetalle aus einem Mangan- und einem Eisensalz besteht.

8. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine Salzmischung der Übergangsmetalle aus einem Mangan- und einem Kupfersalz besteht.

9. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine Salzmischung der Übergangsmetalle aus einem Eisen- und einem Kobaltsalz besteht.

10. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine Salzmischung der Übergangsmetalle aus einem Kobalt- und einem Kupfersalz besteht.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Verbindung, die zur Komplexbildung mit dem Peroxyd dient, um ein Amin handelt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Amin 1 bis 50 Kohlenstoffatome enthält.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die komplexbildende Verbindung und das Salz des Übergangsmetalls dem organischen Material in Form einer konzentrierten Lösung zugesetzt werden, die mit dem gleichen organischen Material hergestellt ist, dem die Lösung zugesetzt werden soll.

14. Konzentrierte Lösung zur Durchführung des Verfahrens gemäss Anspruch 1, bestehend aus mindestens einem Salz eines Übergangsmetalls und einer komplexbildenden Verbindung, die in der Lage ist, in einem geeigneten Lösungsmittel mit einer Wasserstoffperoxydverbindung ein festere Komplex zu bilden als das Ion des Übergangsmetalls.

15. Lösung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Kationenanteil des Salzes des Übergangsmetalls aus einem Übergangsmetall besteht, das seine Wertigkeit leicht mit Hilfe eines Elektrons ändert, während die komplexbildende Verbindung aus einem Amin besteht.

16. Lösung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz des Übergangsmetalls in einer Konzentration von 2 bis 20 Gew.-% und das Amin ebenfalls in einer Konzentration von 2 bis 20 Gew.-% vorhanden sind.

17. Lösung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Anionenanteil des Salzes des Übergangsmetalls aus einem organischen Radikal besteht, das 1 bis 50 Kohlenstoffatome enthält.

18. Nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 erhaltenes stabilisiertes organisches Material enthaltend 100 bis 5 000 Gewichtsteile pro Million mindestens einer ein Übergangsmetall enthaltenden Verbindung und zwischen 20 000 und 100 Gewichtsteilen pro Million aus einer komplexbildenden Verbindung, die in der Lage ist, mit einer Wasserstoffperoxydverbindung einen festeren Komplex zu bilden als die Übergangsmetallionen, wobei die Gewichtsteile pro Million auf die Menge des anwesenden organischen Materials berechnet sind.

19. Material nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Kation der das Übergangsmetall enthaltenden Verbindung aus einem Übergangsmetall besteht, das seine Wertigkeit leicht mit Hilfe eines Elektrons ändert.

20. Material nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Komplexverbindung ein Amin ist.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Stabilisierung organischer Verbindungen gegen Autoxydation.

Wie allgemein bekannt ist, unterliegen die meisten organischen Verbindungen, speziell solche, die verhältnismässig lange Kohlenwasserstoffketten enthalten, einer Autoxydation, wenn sie mit Sauerstoff in Berührung kommen. Diese Oxydation führt ihrerseits zu einer Verschlechterung des Ausgangsmaterials, was im allgemeinen zu einer Erhöhung der Säurezahl und zu einer vermehrten Schlammabildung führt. In dieser Hinsicht wird allgemein angenommen, dass die Autoxydation zunächst zu einer Bildung von Wasserstoffperoxyden führt, die ihrerseits unter Bildung entsprechender Säuren, Aldehyde, Wasser und anderer unerwünschter Sauerstoff enthaltender Verbindungen und freier Radikale zerfallen, sich zersetzen oder dissociieren. Diese Sekundärprodukte können ihrerseits unter Bildung von weiteren Hydroperoxyden oder höheren molekularen Verbindungen reagieren, die gegebenenfalls Sauerstoff in irgendeiner Form enthalten. In der Tat ist, wie es selbstverständlich ist, festzustellen, dass die so gebildeten Säuren die Gesamtsäurezahl steigern, während die höhermolekularen Produkte zu einer erhöhten Viskosität führen und, falls diese im Ausgangsmedium unlöslich sind, tatsächlich zu einer Schlammabildung führen.

Es sind bereits verschiedene Materialien vorgeschlagen worden, deren Verwendung zur Verhütung der Autoxydation bestimmt ist. Allgemein gesprochen gehören diese Materialien zu einer der drei folgenden Kategorien, nämlich zu selektiv reduzierenden Mitteln, zu Mitteln, die Peroxyde entfernen oder zersetzen, und zu Mitteln, die freie Radikale beseitigen. Die erstgenannten Verbindungen werden naturgemäss selektiv oxydiert, wenn Sauerstoff zugegen ist, wodurch die Bildung der unerwünschten Hydroperoxyde in erster Linie verhindert wird. Die zweitgenannten Verbindungen bilden dagegen mit Peroxyden unmittelbar bei ihrer Entstehung im allgemeinen Komplexverbindungen oder zersetzen diese zu einer Verbindung, die keine zusätzlichen freien Radikale mehr bildet. Die letztgenannte Gruppe wandelt einfach die freien Radikale in inerte Verbindungen um. Von diesen Verbindungen werden die als Peroxydentferner oder -zersetzer und die als Beseitiger von freien Radikalen angeführten Verbindungen am häufigsten benutzt.

Es sind auch verschiedene Materialien als Peroxydentferner oder Zersetzer allgemein bekannt; diese Verbindungen können sauer, basisch oder neutral sein. Peroxydentferner oder Zersetzer jeder dieser Klassen sind in verschiedenen organischen Verbindungen, wie in Schmiermitteln, Brennölen und dergleichen, als Oxydationsverhinderer benutzt worden. Am häufigsten werden jedoch die basischen und neutralen Verbindungen benutzt, speziell bei Schmiermitteln, da ein erhöhter Säuregehalt im allgemeinen unerwünscht ist. Unter den basischen und neutralen Verbindungen werden die Amine und besonders die naphthenischen und aliphatischen Amine am häufigsten benutzt, wie dies

nach dem Stand der Technik allgemein bekannt ist. Überdies werden Amine ebenso wie andere Mittel, die möglicherweise mit Peroxyden Komplexe bilden oder diese zersetzen, für andere Zwecke in organischen Verbindungen, wie in Schmiermitteln und Spezialölen und Brennstoffen verwendet.

In ähnlicher Weise stellen verschiedene Verbindungen bekannte Mittel zur Beseitigung freier Radikale dar, und die Verwendung einer grossen Anzahl derartiger Mittel in organischen Verbindungen ist bereits vorgeschlagen worden. Diese Verbindungen wirken in der Weise, dass sie die Kettenreaktion unterbrechen, bei der eine Oxydation stattfindet. Diese Kettenreaktion verläuft in zwei Schritten; bei dem ersten Schritt greift ein Peroxyradikal oder ein Alkoxyradikal, das durch eine Peroxydzerstörung gebildet ist, das zu oxydierende Material an, indem es ein Wasserstoffatom abzieht, wobei es die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung zerstört. Dies führt zu einer Bildung eines Peroxyds oder eines Alkohols und eines Radikals vom Alkyltyp aus dem ursprünglichen Substrat. Im zweiten Schritt verbindet sich das Radikal vom Alkyltyp mit Sauerstoff unter Bildung eines Peroxyradikals, das die Kettenreaktion erneut in Gang zu setzen vermag. Die zweite Reaktion verläuft ausserordentlich schnell im Vergleich zu der ersten. Infolgedessen ist die Konzentration an Peroxyradikalen normalerweise um mehrere Grössenordnungen höher als die der Kohlenwasserstoffradikale. Bei den Verbindungen, die freie Radikale entfernen und gewöhnlich zur Verhinderung der Reaktion verwendet werden, handelt es sich um solche, die sehr rasch mit den Peroxyradikalen zu reagieren vermögen, um die Kettenreaktion zu unterbrechen.

Übergangsmetalle stellen allgemein bekannte Katalysatoren zur Autoxydation dar. In der Technik ist es eine feststehende Tatsache, dass, wenn die Notwendigkeit vorliegt, organische Materialien wie Schmieröl, Polymerisate oder Kunststoffe in Berührung mit Eisen, Kupfer oder anderen Übergangsmetallen zu verwenden, es wesentlich schwieriger ist, diese gegenüber einer Zersetzung durch Oxydation zu stabilisieren. Zahlreiche Laboratoriumsversuche, bei denen die Oxydationsbeständigkeit geprüft wird, verwenden Übergangsmetalle entweder in metallischer Form oder als lösliche Verbindungen in geringen Konzentrationen, um die Versuche zu beschleunigen und Resultate zu liefern, welche für die Zersetzung unter den in Aussicht genommenen Verwendungsbedingungen anschaulicher sind. In dem Masse, in dem die Konzentration an Übergangsmetallen wächst, steigt auch die katalytische Wirksamkeit bis zu einer Konzentration, die oft als kritische Konzentration bezeichnet wird. An diesem Punkt sinkt die katalytische Wirksamkeit plötzlich auf null, und bei einer Konzentration in diesem Gebiet wirken die Salze der Übergangsmetalle als Inhibitoren. Dieses Phänomen ist in der Technik allgemein bekannt und ist entweder mittelbar oder unmittelbar in einer grossen Zahl von Veröffentlichungen auf der ganzen Welt diskutiert worden; aber die Gründe für diese plötzliche Änderung konnten bisher niemals vollständig erklärt werden.

Unabhängig von der allgemeinen Kenntnis der Eignung der Salze von Übergangsmetallen als Inhibitoren zu wirken, ist die Verwendung solcher Materialien als Inhibitoren in organischen Verbindungen, die einer Autoxydation unterworfen sind, begrenzt. Die Gründe hierfür liegen darin, dass das Auftreten eines Umschlages eines Katalysators in einen Inhibitor im allgemeinen bei verhältnismässig hohen Konzentrationen beobachtet worden ist; ferner darin, dass die Gründe, warum eine plötzliche Änderung eines Katalysators in einen Inhibitor stattfindet, nicht verstanden wurden, und drittens darin, dass es bisher unmöglich war, die kritische Konzentration vorauszusagen. Frühere Versuche zur Verwendung von Übergangsmetallen als Inhibitoren haben daher widersprechende Ergebnisse geliefert. Eine solche Begrenzung der Verwendung erfolgte ohne Rücksicht auf die Tatsache, dass die Kosten der Salze der Übergangsmetalle oft ge-

ringer sind als die Kosten üblicher Oxydationsverhinderer und ohne Rücksicht, dass diese Salze oft als Oxydationsverhinderer wirken und dabei Ergebnisse liefern, die denen überlegen sind, welche mit üblichen Inhibitoren erzielt werden.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass verschiedene Übergangsmetalle enthaltende Verbindungen in wirksamer Weise in Verfahren zur Stabilisierung organischer Verbindungen gegen Autoxydation verwendet werden können.

Beim erfindungsgemässen Verfahren werden bestimmte Übergangsmetalle enthaltende Verbindungen als Oxydationsverhinderer in organischen Verbindungen, die einer Autoxydation unterliegen, verwendet. Ein weiteres Ziel dieser Ausführungsform der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens, bei dem die das Übergangsmetall enthaltende Verbindung mit guten und gleichbleibenden Ergebnissen verwendet werden kann.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist gekennzeichnet durch folgende Massnahmen:

a) Zusatz einer komplexbildenden Verbindung zu dem organischen Material, die mit Wasserstoffperoxydverbindungen festere Komplexe bildet als das im Verfahrensschritt b) benutzte Ion eines Übergangsmetalls;

b) Zusatz einer ein Übergangsmetall enthaltenden Verbindung oder einer Mischung solcher Verbindungen;

c) Gewinnung eines stabilisierten organischen Materials.

Eine konzentrierte Lösung zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens besteht aus mindestens einem Salz eines Übergangsmetalls und einer komplexen Verbindung, die in der Lage ist, in einem geeigneten Lösungsmittel mit einer Wasserstoffperoxydverbindung einen festeren Komplex zu bilden als das Salz des Übergangsmetalls.

Im erfindungsgemässen Verfahren können also eine oder mehrere Verbindungen, die Übergangsmetalle enthalten, in Kombination mit einer oder mehrerer Verbindungen, die die Konzentration von Hydroperoxyden vermindern vermögen, einer organischen Masse zugesetzt werden, die andernfalls einer Autoxydation unterliegen. Wie weiter unten ausführlicher dargelegt werden wird, ist es entscheidend, dass die Konzentration der das Übergangsmetall enthaltenden Verbindungen oberhalb einer minimalen kritischen Konzentration gehalten wird und dass das Verhältnis der das Übergangsmetall enthaltenden Verbindung zu der Verbindung, die imstande ist, mit Hydroperoxyden Komplexverbindungen zu bilden, genau geregelt wird. Wie ebenfalls weiter unten ausführlicher dargelegt werden wird, ist es möglich, durch geeignete Auswahl von Kombinationen von Übergangsmetallen enthaltenden Verbindungen die Oxydationsbeständigkeit verschiedener organischer, im erfindungsgemässen Verfahren in Betracht gezogenen, Massen zu verbessern.

Wie oben angegeben, bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zum Stabilisieren von organischen Verbindungen gegen Autoxydation. Die im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Oxydationsverhinderer bestehen mindestens aus einer ein Übergangsmetall enthaltenden Verbindung, die in der Lage ist, die Konzentration der Hydroperoxyde in dem Medium, dem das Mittel schliesslich zugesetzt wird, zu vermindern.

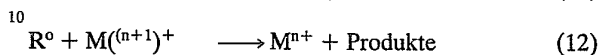
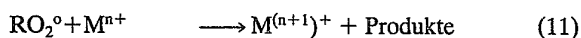
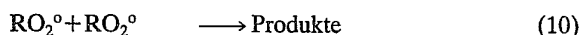
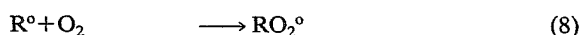
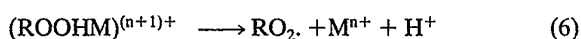
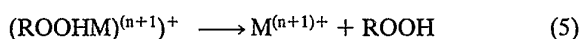
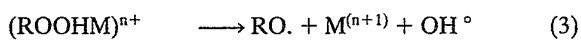
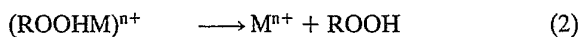
Im allgemeinen kann jede Verbindung einschliesslich organischer und anorganischer Salze irgendwelcher Übergangsmetalle unter geeigneten Umständen in wirksamer Weise als Oxydationsverhinderer im erfindungsgemässen Verfahren verwendet werden. Wie allgemein bekannt, umfassen die Übergangsmetalle die Elemente 21 bis 29 (also Scandium bis Kupfer), 39 bis 47 (also Yttrium bis Silber), 57 bis 79 (also Lanthan bis Gold) und die Metalle beginnend mit Nr. 89, d.h. die sogenannten Actiniden. Das Kennzeichen dieser Metalle liegt naturgemäss in ihrer Fähigkeit, mehr als einen Oxydationszustand anzunehmen, und diese Fähigkeit ist wesentlich zur Bildung von Salzen, die als Oxydationsverhinderer im erfindungsgemässen

Verfahren verwendet werden können. In dieser Hinsicht sei bemerkt, dass es von verschiedenen dieser Metalle bekannt ist, dass sie mehr als 2 Oxydationszustände aufweisen können und dass diese Oxydationsformen einer Änderung von 1 bis 5 Elektronen in den äusseren Bahnen entsprechen können. Für die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahren sind jedoch solche Metalle, bei denen der Oxydationszustand lediglich durch ein Elektron sich unterscheidet, am günstigsten, da der Übergang von einem Zustand in den anderen besonders leicht erreicht wird.

Aus den vorgehenden Ausführungen dürfte es klar sein, dass die Salze von Scadium, Titan, Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer als Oxydationsverhinderer bevorzugt anwendbar sind. Ähnlich können Salze von Yttrium, Zirkon, Niob, Molybdän, Technetium, Ruthenium, Rhodium, Palladium und Silber wirksam sein. Auch Salze von Lanthan, und den seltenen Erdmetallen, ferner von Hafnium, Tantal, Wolfram, Rhonium, Osmium, Iridium, Platin, Gold und den Metallen der Actinoide lassen sich in wirksamer Weise verwenden. Ungeachtet der allgemeinen Eigenschaften dieser Metalle weisen jedoch einige von ihnen, wie Scandium, Yttrium, Lanthan und dergleichen lediglich eine bekannte Wertigkeit auf, und andere, wie Nickel, Silber, Gold und dergleichen ändern ihre Wertigkeit nicht leicht. Obwohl diese Metalle theoretisch brauchbar sein können, sind sie im Ergebnis im allgemeinen als Oxydationsverhinderer im erfindungsgemässen Verfahren nicht wirksam. Wie oben bereits angedeutet, unterscheiden sich die stabileren Oxydationszustände einiger dieser Metalle durch eine gerade Zahl von Elektronen, und Salze dieser Metalle sind im allgemeinen in den hier eingesetzten Inhibitormassen nicht so wirksam wie die Salze solcher Metalle, die stabile Wertigkeiten besitzen, welche sich durch ein einzelnes Elektron unterscheiden. Metalle, die stabilere Wertigkeiten besitzen, welche sich durch 2 oder mehr Elektronen unterscheiden, sind Titan, Zirkon, Vanadin und dergleichen.

Obwohl man sich hier nicht an eine besondere Theorie binden lassen möchte, sei im Hinblick auf die Wirksamkeit der verschiedenen Wertigkeiten bemerkt, dass anzunehmen ist, dass einige Metallionen als Inhibitoren wirken, wenn sie sich in einem Wertigkeitszustand befinden, bei dem ein freies Elektron in der äusseren Bahn vorhanden ist. Die gleichen Metalle wirken andererseits in allen anderen Wertigkeiten als Katalysatoren. Es ist daher anzunehmen, dass es für das erfindungsgemässe Verfahren wesentlich ist, dass das oder die tatsächlich verwendeten Metalle zu einer Oxydations-Reduktion-Reaktion in der Lage sind, die einen Elektronenaustausch mit sich bringt, wobei in dem einen Wertigkeitszustand ein freies Elektron in der äusseren Schale zurückbleibt, während in dem anderen Zustand entweder überhaupt keine Elektronen oder eine gerade Zahl von Elektronen in der äusseren Schale vorhanden ist.

Obwohl man sich nicht an irgendeine besondere Theorie binden will, ist weiterhin anzunehmen, dass die folgenden Gleichungen zutreffend sind, wenn die genannten Inhibitormassen in organischen Mitteln angewendet werden, welche ein oder mehrere Materialien enthalten, die der Autoxydation unterworfen sind:



In diesen Gleichungen stellt M das tatsächlich im Oxydationsinhibitor verwendete Übergangsmetall oder die Metalle dar; n ist eine ganze Zahl im allgemeinen von 1 bis 8, die die Wertigkeit in einem oder beiden infrage kommenden Oxydationszustände wiedergibt, während n + 1 einem anderen Oxydationszustand entspricht. Im allgemeinen können jedoch die anderen Oxydationszustände durch n ± 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 wiedergegeben werden. Für die Zwecke der vorliegenden Erläuterung kann R irgendein substituiertes oder unsubstituiertes, gesättigtes oder ungesättigtes, gerades oder verzweigt-kettiges, zyklisches oder nichtzyklisches, aromatisches oder naphthenisches, usw. Radikal darstellen. Es bedeutet den Teil des ursprünglichen organischen Materials, der zurückbleibt, nachdem das Peroxyd als Ergebnis der Oxydation gebildet ist. R[°], RO[°] und RO₂[°] bedeuten entsprechende freie Radikale. Die übrigen Symbole haben die üblichen Bedeutungen.

Aus den angegebenen Gleichungen ergibt sich folgendes: wenn das Metallion ein unpaariges Elektron in seiner niedrigeren Wertigkeit besitzt, wirkt es in Übereinstimmung mit Gleichung 11 als Beseitiger eines freien Radikals; wenn jedoch das Metall in seinem höheren Wertigkeitszustand – mit (n + 1) bezeichnet – ein unpaariges Elektron aufweist, wirkt es gemäss Gleichung 12 als Beseitiger des freien Radikals. Demnach erfolgt die Beendigung der Autoxydationsreaktion je nachdem, welche Wertigkeit dem Oxydationszustand mit einem ungebundenen Elektron in der äusseren Schale entspricht, gemäss einer dieser beiden Gleichungen.

Obgleich vorausgesetzt ist, dass die einzelnen Gleichungen 1 bis 12 der durch Metall katalysierten Autoxydation entsprechen, hat man nicht erkannt, dass sie in dieser Weise kombiniert die erste zufriedenstellende Erklärung dafür bieten, warum Übergangsmetalle plötzlich sich von Katalysatoren in Inhibitoren wandeln, wenn ihre Konzentration sich erhöht, und wodurch die Konzentration bestimmt wird, bei der diese Umwandlung stattfindet. Das neue Verständnis rührt von der Erkenntnis her, dass es wesentlich ist, bevor ein Übergangsmetall zu einem starken Inhibitor durch Beendigung der Autoxydation gemäss den Gleichungen 11 oder 12 wird, dass das im System vorhandene Metall in einer Konzentration vorliegt, die einen Überschuss gegenüber der Konzentration der im System vorhandenen Peroxyde darstellt. Dieses Erfordernis rührt von der Tatsache her, dass das Metall in seiner höheren oder niederen Wertigkeit gemäss den Gleichungen 1 und 4 einen festen Komplex mit dem Peroxyd bildet. Wenn daher das Metall in einer geringeren Konzentration als das Peroxyd vorhanden ist, wird fast das gesamte Metall in einen Metallperoxydkomplex umgewandelt, der als starker Katalysator für die Autoxydation gemäss den Reaktionen 3 oder 6 wirkt. Die Verhinderung durch die freien, nicht komplex gebundenen Übergangsmetallionen ist ohne Bedeutung, da unter den existierenden Gleichgewichtsbedingungen ihre Konzentration auf einen sehr niedrigen Bereich begrenzt ist. Wenn jedoch die Gesamtkonzentration des Metalls zu einem Punkt wächst, bei dem die gesamte Metallkonzentration diejenige des im System vorhandenen Hydroperoxyds übersteigt, kehrt sich die Situation plötzlich um. Das Übergangsmetall wird wie bisher fest in einem Komplex mit dem

Peroxyd gebunden, aber es existiert nicht mehr genug Peroxyd, um das gesamte Übergangsmetall zu binden. Sobald also die gesamte Metallkonzentration sich derjenigen des Peroxyds im System nähert und diese übersteigt, ändert sich die Konzentration des freien Metallions von einem stark zurückgedrängten Wert bis zu einer Grössenordnung, die derjenigen des gesamten Metalls ähnlich ist, so dass die Wirkung des Übergangsmetalls als starker Inhibitor plötzlich vorherrschend werden kann. Dies erklärt, warum der Übergang von der Katalyse zur Inhibierung mit Hilfe der Übergangsmetalle so plötzlich erfolgt und lässt die Konzentration vorhersagen, bei der dieser Umschwung stattfinden sollte.

Im allgemeinen kann der anionische Anteil der das Übergangsmetall enthaltenden Verbindung im wesentlichen in jeder Form organisch oder anorganisch vorliegen. Gemäss vorliegender Erfindung ist es jedoch wesentlich, dass der anionische Anteil mit dem übrigen Teil des Systems und besonders mit der organischen Zusammensetzung, in der die Lösung zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens benutzt wird, verträglich ist. In dieser Hinsicht, sei darauf hingewiesen, dass unter anderen Umständen brauchbare Übergangsmetallsalze nicht verwendbar sind, wenn entweder das Anion oder das Kation des Salzes mit einem Bestandteil der Masse reagieren, in der die genannte Lösung verwendet wird, wodurch die Redoxreaktion verhindert wird, die zur Anwesenheit des Kations in mindestens zwei Oxydationsstufen führt. Wenn die Inhibitorverbindung in einer flüssigen Masse verwendet wird, ist es überdies höchst erwünscht, dass alle Komponenten darin löslich sind; wenn es dagegen in einer festen oder halbfesten Masse Verwendung findet, sollte die genannte Lösung in einer Form vorliegen, dass sie in der Masse gleichmässig verteilt werden kann.

Unter Berücksichtigung der vorstehenden Ausführungen sollte es klar sein, dass in Abhängigkeit von der besonderen Zusammensetzung, in der der Inhibitor verwendet wird, dieser Anteil aus irgendwelchen organischen oder anorganischen Säuren oder einer Mischung derselben bestehen kann. Wenn z.B. eine organische Säure verwendet wird, kann diese im Hinblick hierauf aromatisch, naphthenisch, aliphatisch, zyklisch oder verzweigt sein oder eine Kombination all dieser Merkmale aufweisen. Überdies kann der Anteil im wesentlichen jede Anzahl von Carbonsäuregruppen enthalten, insbesondere 1 bis 6 Gruppen, indessen werden Säuren, die lediglich eine Carbonsäuregruppe enthalten, am meisten bevorzugt. Wenn andererseits eine anorganische Säure verwendet wird, kann es sich um eine schwache oder starke Säure handeln; dabei stellt wieder die Verträglichkeit innerhalb des Systems, in dem gearbeitet werden soll, das grundsätzliche Regelkriterium dar. In diesem Zusammenhang sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Verwendung schwacher Säuren im allgemeinen vorzuziehen ist, da Salze von starken Säuren zu einer Zunahme der Gesamtsäurezahl in der organischen Masse führen können, in der das erfindungsgemässe Verfahren durchgeführt wird. Bei der Auswahl der besonderen Anionenhälfte soll auch darauf geachtet werden, dass nicht solche Verbindungen benutzt werden, welche Verunreinigungen in die Atmosphäre abgeben.

Ungeachtet des breiten Gebietes von Anionquellen, die im Salzteil der Inhibitorverbindung verwendet werden können, soll es sich doch im allgemeinen um eine Carbonsäure handeln, die 1 bis 50 und vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatome enthält. Überdies soll die organische Hälfte im allgemeinen aromatisch, naphthenisch, aliphatisch, oder zyklialiphatisch sein oder eine Kombination mehrerer dieser Merkmale aufweisen. Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform besteht der anionische Anteil des Salzes aus einer Monocarbonfettsäure mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen.

Im allgemeinen kann jede Verbindung, die mit dem Hydroperoxyd eine festere Komplexverbindung bildet, als das Kation der das Übergangsmetall enthaltenden Verbindung in Kombi-

nation mit der das Übergangsmetall enthaltenden Verbindung in der Inhibitorverbindung verwendet werden. Hierzu gehören basische und neutrale Komplex bildende Mittel, Verbindungen, welche Peroxyde zersetzen und dergleichen, ebenso auch saure Verbindungen. Die Verwendung von basischen und/oder Verbindungen, welche Peroxyde zersetzen, bietet jedoch den Vorteil, dass diese die Gesamtsäurezahl der Masse, in der die Verbindung benutzt wird, nicht erhöhen. Daher ist die Verwendung dieser Stoffe besonders bevorzugt.

Ebenso wie bei der das Übergangsmetall enthaltenden Komponente kann im wesentlichen jedes basische oder neutrale Komplex bildende Mittel, jede Verbindung, die Peroxyde zersetzt, oder dergleichen in der Inhibitorverbindung verwendet werden. Es ist jedoch wichtig, dass die tatsächlich verwendete Komplex bildende Verbindung mit dem System verträglich ist und dass diese mit dem sonstigen Material nicht reagiert oder sich in anderer Weise hiermit verknüpft, so dass die genannte Verbindung nicht als Komplexbilder und nicht als Verbindung, welche Peroxyde zersetzt oder dergleichen wirkt, oder dass die Verbindung schädliche Stoffe bildet. Wenn die Inhibitorverbindung in einem flüssigen Medium angewandt wird, ist es überdies höchst erwünscht, dass sie darin löslich ist; wenn sie jedoch bei einem festen oder halbfesten Material verwendet werden soll, muss sie in einer Form vorliegen, die gleichmässig innerhalb der organischen Masse, in der sie verwendet werden soll, verteilt werden kann. Brauchbare Verbindungen, die mit Hydroperoxyden festere Komplexe bilden als die Ionen des Übergangsmaterials, sind primäre, sekundäre und tertiäre Amine, ferner Alkylselenide, insbesondere Dialkylselenido, Alkylphosphine und Alkylphosphite, insbesondere Trialkylphosphine und Trialkylphosphite, deren organischer Anteil aliphatisch, aromatisch, naphthenisch oder im wesentlichen irgendeine andere Struktur aufweisen kann, wobei auch Mischungen der angegebenen Typen verwendbar sind. Die organischen Anteile können wiederum 1 bis 50 Kohlenstoffatome und vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen. Im allgemeinen hängt die Länge der organischen Hälfte von der Löslichkeit ab. Bei der am meisten bevorzugten Ausführungsform besteht das Komplex bildende Mittel oder das Mittel, welches das Peroxyd zersetzt, aus einem primären Amin mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen.

Obwohl man sich nicht an eine besondere Theorie binden lassen möchte, ist wiederum anzunehmen, dass die Verwendung einer Verbindung, die mit Hydroperoxyden einen festeren Komplex bildet, als das Ion des Übergangsmetalls, die Konzentration des nicht komplex gebundenen Peroxyds in der organischen Masse worin die Verbindung verwendet wird, vermindert, und hierbei die Menge des Übergangsmetallions zu einem oxydationsverhindernden Wertigkeitszustand reduziert, wobei die genannte Verbindung zur Erzielung einer Oxydationsverhinderung anstelle einer Oxydationskatalyse zugesetzt werden muss. In einem gewissen Unterschied hierzu ist anzunehmen, dass die Gegenwart einer einen Peroxydkomplex bildenden Verbindung oder einer das Peroxyd zersetzenden Verbindung oder dergleichen die kritische Konzentration des Systems von Oxydationskatalyse und Oxydationsverhinderung verändert, wobei diese im allgemeinen um einen Betrag herabgesetzt wird, der dem Logarithmus der Konzentration der Komplex bildenden Verbindung, der Verbindung zur Zersetzung der Peroxyds proportional ist. Hieraus folgt, dass die Verwendung einer solchen Verbindung die Konzentration vermindert, bei der das Metall anstelle einer Katalyse eine Oxydationsverhinderung bewirkt, und da die Menge dieser Verbindung sich erhöht, nimmt die Menge des erforderlichen Metalls weiterhin ab. Diese Folgerung ist naturgemäss in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung gemacht sind.

In Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen wurde gefunden, dass die wirksame Oxydationsverhinderung mit einer

Gesamtkonzentration an Übergangsmetall erzielt werden kann, die sehr gering ist und bei etwa 100 Gewichtsteilen pro Million liegt, wenn die Konzentration der Komplex bildenden Verbindung der Verbindung zur Zersetzung des Peroxyds genügend gross ist, um die Peroxydkonzentration auf einem entsprechenden Minimum zu halten. Noch bessere und übereinstimmende Ergebnisse werden jedoch bei Übergangsmetallkonzentrationen von etwa 600 Teilen pro Million und mehr erhalten. Die besten Resultate werden im allgemeinen erzielt, wenn die Konzentration des Übergangsmetalls über 1 000 Teilen pro Million liegt. Es ist naturgemäss einzusehen, dass die erforderliche Menge der Komplex bildenden Verbindung, der Verbindung zur Zersetzung des Peroxyds geringer wird, in dem Masse, in dem die Konzentration an Metall erhöht wird, und dass minimale Konzentrationen der Komplex bildenden Verbindung erforderlich sind, wenn die Metallkonzentration oberhalb etwa 1 000 Teilen pro Million liegt. Aus Gründen der Durchführung scheint keine obere Grenze der Konzentration des Übergangsmetalls oder des Metallions je nach den herrschenden Verhältnissen in der zu schützenden Lösung oder der Masse vorzuliegen. Vom praktischen Gesichtspunkt aus ist jedoch wenig Vorteil mit der Verwendung höherer Konzentrationen verbunden, sobald ein Gebiet erreicht ist, das der besten oder optimalen Durchführung entspricht. Andererseits haben sich Konzentrationen der Verbindung zur Zersetzung des Peroxyds, der Komplex bildenden Verbindung oder dergleichen von etwa 100 Gewichtsteilen pro Million und mehr als wesentlich gezeigt, um übereinstimmende und optimale Ergebnisse zu erzielen, und Konzentrationen von etwa 20 000 Gewichtsteilen pro Million führen zu einer maximalen Verminderung der Peroxydkonzentrationen. Infolgedessen werden vorzugsweise Metall- oder Metallionenkonzentrationen innerhalb eines Bereichs von etwa 100 Gewichtsteilen pro Million bis etwa 5 000 Gewichtsteilen pro Million in der Oxydation verhindernden Masse in Kombination mit Konzentrationen an Mitteln zur Zersetzung des Peroxyds in der Grössenordnung von etwa 20 000 Gewichtsteilen pro Million bis etwa 100 Gewichtsteilen pro Million verwendet. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Konzentrationen an Verbindungen zur Zersetzung des Peroxyds oder zur Komplexbildung im unteren Teilbereich, besonders innerhalb des Bereichs von etwa 1 000 Gewichtsteilen pro Million bis etwa 10 000 Gewichtsteilen pro Million, im allgemeinen eine maximale Sicherheit bei allen Metallkonzentrationen gewährleisten.

Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, dass die vorgenannten Gebiete der wirksamen Konzentrationen, wie gefunden wurde, auf die Verwendung einer oder mehrerer Übergangsmetalle enthaltenden Verbindungen des gleichen Übergangsmetalls ebenso wie auf zahlreiche Kombinationen anwendbar sind, die additiv wirken. Bei einer anderen Ausführungsform wurde jedoch gefunden, dass bestimmte Metallkombinationen synergistisch wirken, und wenn solche Kombinationen angewendet werden, ist die gesamte Metallkonzentration, die für eine wirksame und gleichbleibende Oxydationsverhinderung erforderlich ist, vermindert, ebenso wie die Menge am Zersetzungsmittel für das Peroxyd oder der Komplex bildenden Verbindung, das zur Erzielung optimaler übereinstimmender Resultate erforderlich ist. In diesem Zusammenhang wurde gefunden, dass solche Metallkombinationen, die einen Synergismus bewirken, aus der Feststellung der elektromotorischen Kraft vorhergesagt werden können. Insbesondere entspricht die elektromotorische Kraft, die für eine solche Vorhersage wichtig ist, der Spannung, die erzeugt wird, wenn das Übergangsmetall von der katalytischen in die Oxydationsverhindernde Form sich umwandelt. Solche Spannungen können naturgemäss positiv oder negativ sein. Wenn eine Kombination von Metallen verwendet wird, zeigen sie eine synergistische Wirkung, wenn die Summe der Spannungen, die Gegenwart eines wirksameren

Oxydationsverhinderers und/oder eines schwächeren Katalysators begünstigt und im allgemeinen positiv ist.

Die elektromotorischen Kräfte, die mit dem Übergang verschiedener bevorzugter Übergangsmetallionen aus dem katalytischen Zustand in den Zustand der Oxydationsverhinderung verbunden sind, welche für das erfindungsgemässe Verfahren wertvoll sind, lassen sich aus der folgenden Tabelle entnehmen:

Übergangs- metall	Katalytische Form	Form der Oxydations- verhinderung	Elektro- motorische Kraft in Volt
Cr	Cr ⁺⁺	Cr ⁺⁺⁺	0,41
15 Mn	Mn ⁺⁺⁺	Mn ⁺⁺	1,51
Fe	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	- 0,77
Co	Co ⁺⁺⁺	Co ⁺⁺	1,84
Cu	Cu ⁺	Cu ⁺⁺	- 0,16

Hieraus lässt sich vorhersagen, dass Kombinationen wie Chrom und Mangan, Chrom und Cobalt, Mangan und Eisen, Mangan und Kupfer, Eisen und Cobalt, sowie Cobalt und Kupfer eine synergistische Wirkung ausüben, wenn sie in Kombination als Oxydationsverhinderer im erfindungsgemässen Verfahren verwendet werden, da das elektromotorische Potential die Reaktion zwischen den betreffenden Metallen in ihrer katalytischen Form begünstigt, um beide in der Form der Oxydationsverhinderung zu halten. Damit diese Art der synergistischen Wirkung eintreten kann, muss der Übergang aus dem katalytischen in den Inhibitor-Zustand einer Oxydation eines Metalls gegenüber einer Reduktion des anderen entsprechen, und die Summe der Spannungen für diese zwei gleichzeitigen Reaktionen muss positiv sein. Ein anderer Typ einer synergistischen Wirkung ist möglich, wenn die Wertigkeitsänderung beim Übergang aus dem katalytischen in den Inhibitorzustand in der gleichen Richtung bei beiden Metallen erfolgt, vorausgesetzt, dass die Werte der elektromotorischen Kräfte das Metall begünstigen, welches im Inhibitorstadium einen stärkeren Oxydationsverhinderer darstellt. Ein Beispiel dieses Typs von Synergismus ist die Mischung von Kupfer, das in Form des Cupriions einen starken Inhibitor darstellt, mit Eisen, welches keineswegs ebenso stark die Oxydation hindert. In einer solchen Mischung kann jedes vorhandene Cuproion zu einem Cupriion, welches ein starker Inhibitor ist, oxydiert werden unter gleichzeitiger Reduktion des Ferriions, das einen schwachen Inhibitor darstellt. Das Kupfer bleibt daher vollständig in dem Wertigkeitszustand der Inhibierung und verhindert die Oxydation wirksamer, als wenn es allein verwendet würde.

Die zur Durchführung dieser Voraussagen verwendeten elektromotorischen Potentiale werden in wässriger Lösung gemessen, und daher müssen sie mit Vorsicht verwandt werden, um Wirkungen in nichtpolaren Systemen vorherzusagen, in denen andere Solvationskennzeichen das Ergebnis beeinflussen können. Indessen sind diese Vorhersagen als ein Anzeichen zur Feststellung synergistischer Wirkungen zwischen verschiedenen Metallionen wertvoll, wie sich aus den folgenden Beispielen ergibt.

Wenn als Oxydationsverhinderer eine synergistische Kombination von Metallen verwendet wird, ist eine solche Kombination im allgemeinen bei Konzentrationen von etwa 100 Gewichtsteilen pro Million oder geringer wirksam, falls die Menge der Verbindung zur Zersetzung des Peroxyds, der Komplex bildenden Verbindung sich einem Betrag von 20 000 Gewichtsteilen pro Million nähert. Besser übereinstimmende und wirkungsvolle Ergebnisse lassen sich jedoch erzielen, wenn die gesamte Metallkonzentration in der zu behandelnden Masse mindestens 500 Gewichtsteile pro Million beträgt. Wenn die Metallkonzentration in einem solchen Grade wächst, kann die Menge des

Zersetzungsmittels für das Peroxyd, der Komplex bildenden Verbindung vermindert werden. Im allgemeinen liegt die erforderliche Menge der Verbindung zur Zersetzung des Peroxyds, der Komplex bildenden Verbindung, die bei solchen höheren Metallkonzentrationen erforderlich ist, bei etwa 1 000 bis 10 000 Gewichtsteilen pro Million. Schliesslich lassen sich optimale Ergebnisse im allgemeinen erzielen, wenn der gesamte Metallgehalt der synergistischen Kombination über etwa 1 000 Gewichtsteilen pro Million liegt, und in diesem Fall sind Konzentrationen an der Verbindung zur Zersetzung des Peroxyds, an der Komplex bildenden Verbindung innerhalb eines Bereichs von etwa 100 bis etwa 1 000 Gewichtsteilen pro Million besonders wirksam. Dementsprechend sind synergistische Metallkombinationen bei ihrer Verwendung bei Konzentrationen innerhalb eines Bereichs von 100 bis etwa 5 000 Gewichtsteilen pro Million wirksam, und gleichzeitig werden die Verbindungen zur Zersetzung des Peroxyds, die Komplex bildenden Verbindungen oder dergleichen bevorzugt in Konzentrationen innerhalb eines Gebietes von etwa 20 000 bis 100 Gewichtsteilen pro Million verwendet. Eine maximale Übereinstimmung der Ergebnisse wird jedoch erzielt, wenn die synergistische Kombination in einer Konzentration innerhalb eines Gebietes von etwa 500 bis etwa 1 000 Gewichtsteilen pro Million zusammen mit einer Verbindung zur Zersetzung des Peroxyds, einer Komplex bildenden Verbindung in Konzentrationen innerhalb eines Bereichs von etwa 10 000 bis 1 000 Gewichtsteilen pro Million verwendet wird.

Im allgemeinen können die Oxydationsverhinderer, wie oben bereits vorgeschlagen, dazu verwendet werden, irgendeine organische Masse zu stabilisieren, die der Autoxydation in Gegenwart von Sauerstoff unterliegt. In diesem Zusammenhang darf darauf hingewiesen, dass «Massen», wie sie hier in Beziehung auf organische Massen erwähnt werden, sowohl reine Verbindungen als auch natürlich vorkommende und synthetische Mischungen bedeuten sollen.

Allgemein gesprochen sind die oxydationsverhindernden Massen als Oxydationsstabilisatoren in reinen Kohlenwasserstoffen wirksam, z.B. in Alkanen, Alkenen, Alkylen, zyklischen Kohlenwasserstoffen, Aromaten, Naphthenen und dergleichen. Die Inhibitoren sind auch wirksame Stabilisatoren für substituierte Derivate der verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen und für Mischungen solcher Kohlenwasserstoffverbindungen, sowie Mischungen der substituierten Derivate und Mischungen der Kohlenwasserstoffe und substituierte Derivate. Die Inhibitoren sind auch bei verschiedenen Sauerstoff haltigen Kohlenwasserstoffderivaten wirksam, wie etwa bei Estern, Äthern, Alkoholen und dergleichen, sowie Stickstoff haltigen Derivaten wie Aminen oder Amiden, und schliesslich Schwefel- oder Phosphorhaltigen Derivaten wie Sulfiden oder Phosphiden. Die Inhibitoren sind auch wirksam als Stabilisatoren für Polymerisate der verschiedenen Kohlenwasserstoffe und substituierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere für Polyäthylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid und dergleichen. Die Inhibitoren sind besonders wirksam, wenn sie als Stabilisatoren für verschiedene Kohlenwasserstoffdestillatfraktionen verwendet werden, wie verschiedene Schwerbenzinsorten, Leuchtöl, Schmieröl und Spezialöle, Brennöle und dergleichen. Die Inhibitoren sind auch als Stabilisatoren für verschiedene synthetische Öle wirksam, z.B. solchen, die sich von Polyolefinen, Estern und dergleichen herleiten, und sie sind besonders in modifizierten Erdölprodukten, wie Fetten, Wachsen und dergleichen, wirksam.

Im allgemeinen kann jedes geeignete Verfahren dazu verwendet werden, um die Inhibitormassen dem organischen Material, das zu stabilisieren ist, zuzusetzen. Solche Verfahren umfassen den getrennten und gleichzeitigen Zusatz der Zusatzkomponenten zum organischen Material, wobei die Komponenten unmittelbar oder mit einem Trägermaterial zugefügt werden können. Nach dem Zusatz ist es naturgemäss vor allem erforder-

lich, das Gemenge einem Mischverfahren zu unterwerfen, um eine gleichmässige Verteilung der Zusatzkombination innerhalb des organischen Materials zu erzielen.

Ungeachtet der Tatsache, dass im wesentlichen jedes Verfahren verwendet werden kann, um einen Zusatz zu bewirken, hat es sich, um übereinstimmende Ergebnisse zu erzielen und das Resultat voraussagen zu können, als besonders vorteilhaft erwiesen, die Verbindung zur Zersetzung des Peroxyds, die Komplex bildende Verbindung dem organischen Material zuzusetzen, bevor die das Übergangsmetall enthaltende Verbindung oder die Verbindungen hinzugefügt werden. Statt dessen kann man auch den Zusatz gleichzeitig erfolgen lassen.

Wenn eine gleichzeitige Zusetzung angewendet wird, geschieht dies am wirksamsten mit Hilfe einer konzentrierten Lösung der Zusatzkombination. Wenn diese in einem organischen Lösungsmittel hergestellt wird, ist es vorzuziehen, diese in der Weise herzustellen, dass zunächst die Verbindung zur Zersetzung des Peroxyds, die Komplex bildende Verbindung in dem Lösungsmittel gelöst und hierauf die das Übergangsmetall enthaltende Verbindung oder die Verbindungen gelöst werden. Wenn eine konzentrierte Lösung der Zusatzkombination verwendet wird, enthält diese im allgemeinen die Verbindung zur Zersetzung des Peroxyds, die Komplex bildende Verbindung oder eine Mischung solcher Verbindungen in einer Konzentration innerhalb eines Bereiches von etwa 2 bis etwa 20 Gew.-%, während die das Übergangsmetall enthaltende Verbindung oder die Verbindungen ebenfalls in einer Konzentration innerhalb eines Bereiches von etwa 2 bis etwa 20 Gew.-% vorliegen.

Wenn eine konzentrierte Lösung einer Zusatzkombination verwendet wird, stellt man diese im allgemeinen in dem gleichen organischen Material her, zu dem die Masse schliesslich als Inhibitor zugesetzt werden soll, oder mindestens in einem Lösungsmittel, das selbst hierin löslich ist.

Es ist naturgemäss einzusehen, dass die Herstellung einer konzentrierten Lösung oder die Beifügung einer Zusatzkombination zu einem organischen Medium oft dadurch erleichtert werden kann, insbesondere wenn ein oder mehrere der Additive fest sind, dass man entweder das Lösungsmittel oder das organische Medium, dem die Verbindung zugefügt wird, erhitzt. Die Verwendung einer solchen Arbeitsweise wird beim erfindungsgemässen Verfahren in Betracht gezogen. So können auch mancherlei feste oder halbfeste organische Materialien durch Erhitzen in flüssige Stoffe umgewandelt werden. Wo dies erfolgen kann, ist es bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung vorzuziehen, solche Materialien vor dem Zusatz der Inhibitorkombinationen in den flüssigen Zustand zu überführen. Wenn eine Umwandlung in die flüssige Form praktisch nicht möglich ist, kann in ähnlicher Weise eine Zufügung der Zusatzkombination zu einer Lösung des festen oder halbfüssigen organischen Mediums erfolgen. Wenn jedoch weder eine Verflüssigung noch die Herstellung einer Lösung praktisch durchführbar ist, kann der Zusatz durch Vermahlen oder ein anderes geeignetes Mischverfahren für feste Stoffe erfolgen. In diesem Fall ist jedoch die Auswahl und die Verwendung von festen Verbindungen zur Zersetzung des Peroxyds oder von Komplex bildenden Verbindungen und festen Verbindungen des Übergangsmetalls sehr zu bevorzugen.

Nachdem die vorliegende Erfindung nun allgemein beschrieben ist, wird angenommen, dass diese noch deutlicher und leichter verständlich wird aus der Beschreibung der folgenden bevorzugten Ausführungsform. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass infolge der Art der vorliegenden Erfindung die tatsächlich beschriebene bevorzugte Form sich auf den Einsatz besonders bevorzugte Kombinationen von Übergangsmetallsalzen und Peroxydzersetzern bezieht. Diese können im wesentlichen in allen bisher beschriebenen organischen Massen angewendet werden. Obwohl besonders gute Ergebnisse mit fertig zusammengesetzten Schmierölen und Fetten erzielt werden, lässt sich

eine verbesserte Stabilität auch dann erreichen, wenn die Inhibitormassen in praktisch irgendeinem organischen Material verwendet werden.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsge-mässen Verfahrens, werden Salze von Chrom, Cobalt, Kupfer und Mangan entweder allein oder in Kombination miteinander zusammen mit einem aliphatischen Amin als Mittel zur Stabilisierung eines Schmieröls verwendet. Die bevorzugten Salze sind solche, die von einer organischen Säure mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, besonders von solchen von Naphthensäuren, stammen; das aliphatische Amin ist ein primäres Amin und enthält insbesondere zwischen 10 und 18 Kohlenstoffatomen in seinem organischen Teil. Bei der bevorzugten Ausführungsform sind die bevorzugten Salze oder Mischungen in einer Konzentration von mindestens 600 Gewichtsteilen pro Million in der fertigen Schmierölmasse anwesend, wenn sie einzeln verwendet werden. Wenn zwei oder mehr Salze kombiniert werden, sind diese in einer Konzentration von mindestens 500 Gewichtsteilen pro Million anwesend. Das aliphatische Amin als Mittel zur Zersetzung des Peroxyds ist bevorzugt in einer Konzentration innerhalb eines Bereiches von 1 000 bis 10 000 Gewichtsteilen zugegeben. Wenn z.B. Salze zweier Metalle verwendet werden, sollen diese ebenfalls in relativen Molekulkonzentrationen innerhalb eines Bereiches von 1:3 bis 3:1 angewendet werden.

Bei der bevorzugten Ausführungsform kann das Grundöl aus irgendeinem natürlichen oder synthetischen Schmieröl vorrat bestehen. Zu solchen Ölen gehören naphthenische oder paraffinische Kohlenwasserstoffgrundöle. Diese Öle enthalten auch Diesteröle, wie Di(2-Äthylhexyl)sebacat; Komplexöle, wie sie aus Dicarbonsäuren entstehen, Glycole, einbasische Säuren und einwertige Alkohole, Siliconöle, Sulfidester, organische Carbonate, und andere in der Technik bekannte synthetische Öle. Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Zusatzkombination dazu verwendet, um die Öle gegen Oxydation in Gegenwart eines festen Übergangsmetallkatalysators wie etwa metallischen Kupfers oder metallischen Eisens zu stabilisieren.

Die Erfindung wird noch leichter verständlich durch Bezugnahme auf die folgenden Beispiele, die verschiedene Ausführungsformen erläutern.

Beispiel 1

Nach diesem Beispiel wurden verschiedene Mischungen in einem neutralen Grundöl (Qualität: DEWTS solvent 150) hergestellt. Bei vier Mischungen wurde Kupfer in Form von Kupfer-naphthenat in Konzentrationen zwischen 0,012% und 0,63% zugesetzt. Die fünfte Probe bestand aus dem reinen Grundöl allein. Alle Proben wurden dann einer Oxydation unterworfen, indem Luft durch die Proben mit einer Geschwindigkeit von 40 ccm/Minute 168 Std. hindurchgeleitet wurde, während die Probe auf 110 °C gehalten wurde. Die durch die Probe hindurchgestrichene Luft wurde dann durch einen Wasserverschluss bei Zimmertemperatur hindurchgeleitet. Die Menge der während der Oxydation gebildeten flüchtigen Säure wurde durch Titration des Wassers in dem Wasserverschluss in häufigen Abständen bestimmt unter Verwendung einer standardisierten Kaliumhydroxyldlösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator. Am Ende des Versuches wurde das oxydierte Öl filtriert, und die Säurezahl des Filtrats nach dem in den amerikanischen Normvorschriften ASTM D 974 angegebenen Verfahren bestimmt. Die Säurezahl des oxydierten Öles und die Säurezahl, die sich in dem Wasserverschluss während des Versuches angereichert hatte, wurden miteinander addiert, um die gesamte durch die Oxydation herbeigeführte Zunahme der Säurezahl zu ermitteln. Diese wurde in mg KOH/g der Ölmischung angegeben (Δ TAN-Wert). Der vom oxydierten Öl abfiltrierte Niederschlag wurde mit normalem Heptan gewaschen, und sein Gewicht wurde als Schlammabildung bei dem

Versuch festgehalten. Die Zusammensetzung jeder Mischung und die beobachteten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

5 Wirkung von Kupfer auf die Oxydation eines Grundöls der Qualität: DEWTS solvent 150 N

% Cu	Δ TAN (mg KOH/g)	Schlamm in (mg)
10 0,0	0,2	0,3
0,013	9,5	195
0,063	14,6	221
0,126	18,1	335
0,630	1,1	0,1
15 1,26	2,1	0,1

Wie ersichtlich, wird das Ergebnis der Oxydation, die während des Versuches eintritt, grösser, in dem Masse, in dem die Kupferkonzentration von 0,012% auf 0,126 steigt; aber oberhalb des Betrages von 0,12% verschwindet die katalytische Wirkung des Kupfers, und seine inhibierenden Wirkungen überwiegen.

Beispiel 2

Dieses Beispiel zeigt die mit n-Trioctylamin, einem bekannten Zersetzungsmittel für Hydroperoxyde, in einem Grundöl 25 der Qualität DEWTS solvent 150 N erhaltenen Ergebnisse. Die Wirkung dieses Zusatzmittels bei zwei verschiedenen Konzentrationen wird mit den Ergebnissen verglichen, die mit dem reinen Grundöl bei demselben Oxydationsversuch – wie er in Beispiel 1 beschrieben ist – erhalten wurden. Die Zusammensetzung jeder Mischung und die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

% TOA ⁽¹⁾	Δ TAN (mg KOH/g)	Schlamm (mg)
35 0,0	1,5	1,2
0,8	32,3	1,3
1,6	51,2	1,3

(1): n-Trioctylamin

40 Diese Ergebnisse zeigen folgendes: obwohl n-Trioctylamin ein Zersetzungsmittel für Peroxyd darstellt, können die Zersetzungsprodukte offensichtlich bei der Begünstigung der Oxydation eine aktive Wirkung zeigen, die zur Bildung von Säuren, 45 allerdings nicht von Schlamm, führt.

Beispiel 3

Bei diesem Beispiel wurde eine Reihe von Proben in einem Grundöl der Qualität DEWTS solvent 150 N hergestellt. Verschiedene dieser Proben enthielten zweiwertiges Kupfer als Kupfer-naphthenat und 0,8% des Mittels zur Zersetzung des Peroxyds, nämlich n-Trioctylamin. Eine Probe enthielt Trioctylamin allein, und eine weitere Probe bestand aus dem reinen Grundöl der Qualität solvent 150 Neutral. Die nach der Oxydation 55 aller Proben unter den in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen erhaltenen Ergebnisse werden in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Kupfer zusammen mit einem Mittel zur Zersetzung des Peroxyds (n-Trioctylamin):

% Cu	% TOA	Δ TAN (mg KOH/g)	Schlamm (mg)
0,0	0,0	1,5	1,2
0,0	0,8	32,3	1,3
65 0,06	0,8	2,0	2,2
0,12	0,8	2,6	1,2
0,60	0,8	11,9	0,1
1,20	0,8	19,1	0,5

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit denen von Beispiel 1 zeigt, dass die Gegenwart eines Mittels zur Zersetzung des Peroxyds erheblich die Konzentration vermindert, bei der das Kupfer als Inhibitor und nicht mehr als Oxydationskatalysator wirkt. Ölmischungen, die der Oxydation widerstehen, werden erzielt mit 0,06 % oder 0,12 % Kupfer, das mit 0,8 % n-Trioctylamin kombiniert ist; dagegen wird sowohl bei diesen Kupferkonzentrationen für sich allein wie auch bei einer Konzentration von 0,8 % n-Trioctylamin allein eine erhebliche Oxydation beobachtet.

Beispiel 4

Bei diesem Beispiel wird eine Reihe von Proben hergestellt, die verschiedene Mengen zweiwertigen Kupfers als Kupfernaphthenat und verschiedene Konzentrationen an n-Trioctylamin enthalten, in einem Grundöl der Qualität DEWTS solvent 150 N, und die Proben wurden der Oxydation unter den in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen unterworfen. Die Resultate werden in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Kupfer zusammen mit einem Mittel zur Zersetzung des Peroxyds (n-Trioctylamin)

% Cu	% TOA	Δ TAN (mg KOH/g)	Schlamm (mg)
0,12	1,6	0,23	0,0
0,12	0,8	0,35	0,0
0,12	0,4	0,35	3,7
0,06	0,8	0,20	1,0
0,06	0,6	0,21	0,6
0,06	0,4	0,20	1,1
0,06	0,3	0,29	0,5
0,06	0,2	0,24	0,5
0,06	0,1	0,18	0,5
0,012	0,8	0,11	5,4
0,012	0,1	14,48	138,8

Die ersten drei Proben zeigen, dass bei gleichbleibender Konzentration von 0,12 % an zweiwertigem Kupfer bei verschiedenen Konzentrationen an n-Trioctylamin zwischen 0,4 bis 1,6 % im wesentlichen gleiche Ergebnisse erzielt werden. Das Molekulargewicht des n-Trioctylamins entspricht dem 5,25fachen des Atomgewichts des Kupfers. Ein Komplex aus gleichen Teilen von Amin und 0,12 % Kupfer würde 0,63 % Amin erfordern. Andererseits sind 1,26 % Amin erforderlich, um eine Komplexverbindung von 2 Teilen Amin mit 1 Teil Kupfer zu bilden. Die Daten in den ersten drei Zeilen des Beispiels zeigen, dass die Eignung des Amins die Kupferkonzentration, bei der dieses als Inhibitor zu wirken vermag, herabzusetzen, anscheinend nicht in irgendeiner Beziehung zur Eignung des Amins zur Bildung einer Komplexverbindung mit dem Kupfer steht.

Diese Folgerung wird weiter erhärtet durch die Daten der Beispiele, welche 0,06 % zweiwertiges Kupfer zusammen mit n-Trioctylaminkonzentrationen zwischen 0,1 % und 0,8 % enthalten. Eine Menge von 0,32 % Amin sind erforderlich, um einen äquimolekularen Komplex mit zweiwertigem Kupfer, dessen Konzentration 0,06 % beträgt, zu bilden. Es lässt sich hier feststellen, dass die Wirksamkeit des Amins bis hinab zu einer Konzentration aufrecht erhalten bleibt, die etwa ein Drittel derjenigen beträgt, die zur Bildung eines äquimolekularen Komplexes erforderlich ist. Dabei tritt keine Wirkungsänderung ein, wenn die Aminkonzentration schrittweise bis zu 0,8 % erhöht wird, eine Konzentration, die um 25 % grösser ist als diejenige, die zur Bildung einer Komplexverbindung von 2 Teilen Amin zu 1 Teil Kupfer erforderlich ist.

Die letzten beiden Zeilen der Tabelle zeigen, dass der Umschwung von der katalytischen zur Inhibitor-Wirkung mit zweiwertigem Kupfer noch bei Konzentrationen von 0,012 % unter

Verwendung einer Konzentration an dem zur Zersetzung des Peroxyds verwendeten Mittel von 0,8 % erzielbar ist. Aber mit derart niederen Kupferkonzentrationen lassen sich wirksame Ergebnisse nicht erzielen, wenn die Konzentration an n-Trioctylamin auf 0,1 % herabgesetzt ist.

Beispiel 5

Bei diesem Beispiel wurden eine Reihe von Proben unter Verwendung von dreiwertigem Eisen in Form von Eisennaphthenat zusammen mit n-Trioctylamin in einem Grundöl der Qualität: DEWTS solvent 150 N hergestellt. Diese Mischungen wurden nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren oxydiert, und die Resultate sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Eisen zusammen mit einem Mittel zum Zersetzen des Peroxyds (n-Trioctylamin)

% Fe	% TOA	Δ TAN (mg KOH/g)	Schlamm (mg)
0,06	0,0	30,56	286,0
0,06	0,1	36,60	(1)
0,06	0,4	36,15	629,0
0,06	2,0	22,40	28,9
0,06	4,0	21,30	41,7
0,12	0,0	33,77	(1)
0,12	0,1	31,04	35,3
0,12	0,4	27,33	24,5
0,12	0,8	27,85	18,5
0,12	2,0	18,31	24,1
0,12	4,0	15,27	26,7
0,60	0,0	19,49	154,3
0,60	0,1	12,63	7,0
0,60	0,4	9,26	8,7
0,60	0,8	7,49	1,6
0,60	2,0	8,37	19,1
0,60	4,0	0,69	140,0
0,60	4,0	13,07	3,9

(1): Die Probe ist zu viskos zum Filtrieren.

Die Ergebnisse zeigen, dass das Mittel zur Zersetzung des Peroxyds zusammen mit Eisen am besten wirksam ist, wenn das Eisen in Konzentrationen von 0,60 % zugegen ist. Optimale Resultate werden erzielt mit einer Konzentration von 0,8 % an n-Trioctylamin; dies sind lediglich 25 % der zur Bildung eines äquimolekularen Komplexes erforderlichen Menge. Zusätzliches n-Trioctylamin ist günstig im Hinblick auf die Entstehung der Säurezahl, aber nachteilig im Hinblick auf die Bildung von Schlamm. Die Mischungen mit Eisen oxydierten bedeutend rascher als die kupferhaltigen. Dies kann von der Tatsache herühren, dass Eisen ein weniger wirksamer Inhibitor ist oder auch von der Tatsache, dass das verwendete Eisennaphthenat 50 % eines Verdünnungsöles unbekannter Oxydationsbeständigkeit enthält.

Beispiel 6

Aufgrund der Erfahrung mit der raschen Oxydierbarkeit von Eisennaphthenat enthaltenden Proben wurde eine Reihe von Proben, ähnlich wie in Beispiel 5, 120 Stunden lang unter Bedingungen oxydiert, die denen in Beispiel 1 angegebenen ähnlich waren. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

120 Stunden Versuch mit Eisen zusammen mit n-Trioctylamin

% Fe	% TOA	Δ TAN (mg KOH/g)	Schlamm (mg)
0,06	0,0	24,2	4,9
0,12	0,0	24,0	6,7

(Fortsetzung)

% Fe	% TOA	Δ TAN (mg KOH/g)	Schlamm (mg)
0,60	0,0	8,0	7,1
1,20	0,0	2,5	1,8
0,06	0,1	26,1	21,9
0,06	0,4	27,1	20,3
0,06	0,8	25,6	18,5
0,12	0,1	19,7	9,6
0,12	0,4	20,2	8,3
0,12	0,8	18,0	8,7
0,60	0,1	8,0	3,1
0,60	0,4	3,6	4,0
0,60	0,8	1,1	0,3

Die Resultate sind ähnlich wie in Beispiel 5; sie zeigen, dass bei der Verwendung von n-Trioctylamin mit Konzentrationen von 0,12% oder weniger an dreiwertigem Eisen wenig Vorteil zu erhalten ist. Es wird jedoch wiederum eine synergistische Wirkung bei Proben beobachtet, die 0,60% dreiwertiges Eisen enthalten.

Beispiel 7

In diesem Beispiel wird eine Reihe von Proben hergestellt, die zweiwertiges Cobalt in Form von Naphthenat zusammen mit dem zur Zersetzung des Peroxyds dienenden n-Trioctylamin enthielten. Als Grundöl diente wiederum ein solches der Qualität: DEWTS solvent 150 N. Diese Proben wurden alle unter den in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen oxydiert. Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Ergebnisse zeigen, dass Aminkonzentrationen von mindestens 0,8% zur Erzielung eines Synergismus notwendig sind.

Cobalt zusammen mit einem Mittel zum Zersetzen des Peroxyds:

% Co	% TOA	Δ TAN (mg KOH/g)	Schlamm (mg)
0,06	0,0	39,0	40,8
0,12	0,0	32,0	14,2
0,60	0,0	17,1	8,7
0,06	0,4	33,7	17,1
0,12	0,4	34,1	14,2
0,60	0,4	26,4	26,9
0,06	0,8	37,9	26,4
0,12	0,8	32,5	5,1
0,60	0,8	9,0	2,3

Beispiel 8

Bei diesem Beispiel wurde eine Reihe von Proben mit einem Gehalt an zweiwertigem Kupfer in Form von Naphthenat in einem Grundöl der Qualität DEWTS solvent 150 N hergestellt. Diese Proben wurden unter den in Beispiel 1 beschriebenen Oxydationsbedingungen geprüft mit dem Unterschied, dass 6 cm eines elektrolytischen Kupferdrahtes Nr. 14, der in 1 cm Länge geschnitten war, dem Öl zugegeben wurden; diese waren während der Oxydation anwesend. Die Resultate werden in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Kupfer plus Kupferdraht in einem Lösungsmittel der Qualität: DEWTS solvent 150 N

% Cu	Δ TAN (mg KOH/g)	Schlamm (mg)
0,0	2,30	13,0
0,012	13,10	155,0
0,06	15,80	117,8

0,12	0,26	0,9
0,60	0,82	1,4
1,20	0,89	1,7

5

Diese Daten zeigen, dass die Gegenwart von Kupferdraht zu einer Zunahme der Oxydation des reinen Grundöls führt, wie sich aus dem Vergleich der ersten Zeile der Tabelle mit den bei den vorigen Beispielen wiedergegebenen Resultaten ergibt. In Gegenwart des Kupferdrahtes tritt der Umschwung von der Katalyse zur Oxydationsverhinderung bei einer Kupferkonzentration von 0,12% ein.

15

Beispiel 9

Bei diesem Beispiel wurde eine Reihe von Proben unter Verwendung von zweiwertigem Kupfer als Naphthenat und dem zum Zersetzen des Peroxyds dienenden n-Trioctylamin in einem Grundöl der Qualität DEWTS Solvent 150 N hergestellt. Die Proben wurden in Gegenwart von Kupferdraht, wie in Beispiel 8 beschrieben, oxydiert. Die Resultate sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

25

Kupfer zusammen mit einem Mittel zum Zersetzen des Peroxyds (TOA) und Kupferdraht

% Cu	% TOA	Δ TAN (mg KOH/mg)	Schlamm (mg)
0,0	0,0	2,25	9,3
0,0	0,4	7,88	25,5
0,012	0,4	0,07	1,4
0,06	0,4	0,41	1,5
0,12	0,4	0,28	1,5
0,60	0,4	1,41	1,2
0,0	0,8	17,14	41,1
0,012	0,8	0,39	3,7
0,06	0,8	0,65	5,7
0,12	0,8	0,50	1,9
0,60	0,8	1,64	1,5

45

Diese Daten zeigen, dass in Gegenwart von Kupferdraht die Zersetzungsprodukte, die sich aus der Gegenwart des zum Zersetzen des Peroxyds dienenden n-Trioctylamins ergeben, in der Lage sind, sowohl die Säurebildung wie die Schlammmentstehung zu begünstigen. Die Anwesenheit von 0,4% oder 0,8% des zum Zersetzen des Peroxyds dienenden Mittels gestattet jedoch eine Inhibierung anstelle der katalytischen Eigenschaften des zweiwertigen Kupfers, die bei derart niedrigen Konzentrationen wie 0,012% auftritt. Mit anderen Worten lässt sich die katalytische Wirkung des Kupferdrahtes bei der Beschleunigung der oxydativen Zersetzung des Grundöls durch Zusatz einer geringen Konzentration von löslichem Kupfer zum Grundöl ausgleichen, sofern das Mittel zum Zersetzen des Peroxyds in der fertigen Mischung vorhanden ist.

60

Beispiel 10

Bei diesem Beispiel wurde eine Reihe von Proben, die dreiwertiges Eisen als Naphthenat enthielten, wobei einige auch das Mittel zum Zersetzen des Peroxyds n-Trioctylamin aufwiesen, in einem Grundöl der Qualität DEWTS solvent 150 N, hergestellt. Sie wurden in Gegenwart von Kupferdraht nach dem Verfahren, wie es in Beispiel 8 beschrieben ist, hergestellt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Eisen zusammen mit einem Mittel zum Zersetzen des Peroxyds (TOA) und Kupferdraht

% Fe	% TOA	Δ TAN (mg KOH/g)	Schlamm (mg)
0,0	0,0	2,54	13,0
0,012	0,0	30,20	686,0
0,06	0,0	32,45	1006,7
0,12	0,0	36,73	72,6
0,60	0,0	18,86	52,6
1,20	0,0	1,64	1,0
0,0	1,0	0,66	13,0
0,012	1,0	0,34	17,6
0,06	1,0	0,26	1,1
0,12	1,0	0,31	2,6
0,60	1,0	1,83	3,2
1,20	1,0	2,85	5,0

In der oberen Hälfte der Tabelle ist ersichtlich, dass in Gegenwart von Kupferdraht der Umschwung der katalytischen zur Inhibitor-Wirkung dann eintritt, wenn die Lösung an dreiwertigem Eisen eine Konzentration zwischen 0,6 % und 1,2 % aufweist, falls kein Zersetzungsmittel für das Peroxyd anwesend ist. In Gegenwart von 1 % n-Trioctylamin tritt jedoch der Übergang von der katalytischen zur Inhibitor-Wirkung bei Konzentrationen in der Nachbarschaft von 0,012 % dreiwertigem Eisen auf.

Beispiel 11

Bei diesem Beispiel wurde eine Reihe von Proben unter Verwendung verschiedener Konzentrationen an zweiwertigen Kupfer als Naphthenat in einem Grundöl der Qualität DEWTS solvent 150 N hergestellt. Einige der Proben, die 0,012 % zweiwertiges Kupfer enthielten, wurden mit verschiedenen Mengen des Mittels zur Zersetzung des Peroxyds n-Trioctylamin vermischt. Diese Proben wurden unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen geprüft mit dem Unterschied, dass eine Wendel aus zusammengewundenem Kupfer- und Eisendraht dem Öl vor dem Test zugesetzt wurde und bei der Durchführung des Versuches anwesend war; die Wendel entsprach dem Typ, wie sie beim Versuch der amerikanischen Industriennorm ASTM D 943 angewandt wird; ihre Länge entsprach dem gleichen Verhältnis von Draht zu Öl, wie es bei diesem Versuch verwendet wird. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Kupfer zusammen mit einem Mittel zum Zersetzen des Peroxyds und Kupfer- und Eisendraht

% Cu	% TOA	Δ -TAN (mg KOH/g)	Schlamm (mg)
0,0	0,0	2,72	10,3
0,012	0,0	13,96	179 +
0,060	0,0	3,47	4,8
0,12	0,0	2,08	3,3
0,60	0,0	1,19	1,5
1,20	0,0	1,74	1,4
0,012	0,80	0,03	17,9
0,012	0,10	0,11	1,9
0,012	0,05	0,35	1,2
0,012	0,02	0,46	3,3
0,0	0,80	0,10	9,7

Die Tabelle zeigt, dass in Gegenwart von Kupfer- und Eisendraht der Umschwung der katalytischen Wirkung in eine Inhibitor-Wirkung in Abwesenheit eines Mittels zur Zersetzung des Peroxyds bei einer Konzentration an löslichem Kupfer zwischen 0,012 % und 0,060 % eintritt. Die Schlammbildung bei der Probe mit 0,012 % Kupfer in Zeile 2 der Tabelle gibt nur

einen minimalen Wert an, da ein Teil des Schlammes beim Aufarbeiten verloren ging. Die Daten in den letzten fünf Zeilen der Tabelle zeigen jedoch, dass der Umschwung der katalytischen in die Inhibitor-Wirkung bei einer Konzentration von 0,012 % zweiwertigen Kupfer erzielt werden kann, wenn n-Trioctylamin in die fertige Masse einverleibt wird.

Beispiel 12

Bei diesem Beispiel wurde eine Reihe von Proben mit dreiwertigem Eisen in Form von Naphthenat in einem Grundöl der Qualität DEWTS solvent 150 N hergestellt; einige der Proben enthielten das zum Zersetzen von Peroxyd dienende n-Trioctylamin. Alle Proben wurden unter den in Beispiel 11 beschriebenen Bedingungen oxydiert. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Eisen zusammen mit einem Mittel zum Zersetzen des Peroxyds gemeinsam mit Kupfer- und Eisendraht

% Fe	% TOA	Δ TAN (mg KOH/g)	Schlamm (mg)
0,0	0,0	2,72	10,3
0,012	0,0	26,29	513 +
0,060	0,0	— (1)	— (1)
0,12	0,0	— (1)	— (1)
0,60	0,0	8,86	11,0
1,20	0,0	1,84	1,2
0,060	0,10	32,98	416,7
0,12	0,10	24,30	36,9
0,60	0,10	1,07	1,2
0,060	0,40	0,03	1,2
0,12	0,40	9,45	1,8
0,60	0,40	1,05	2,4
0,12	0,80	0,14	1,1
0,60	0,80	0,69	2,4
0,0	0,80	0,10	9,7

(1): Die Probe war zur Filtration zu viskos.

Die Daten im oberen Teil der Tabelle zeigen, dass in Gegenwart von Kupfer- und Eisendraht und in Abwesenheit eines Mittels zum Zersetzen des Peroxyds der Umschwung von der katalytischen zur inhibierenden Wirkung bei dreiwertigem Eisen einer Konzentration eintritt, die über 0,60 % Eisen liegt, während bei Konzentrationen des dreiwertigen Eisens unter diesem Wert eine massive Oxydation eintritt. In Gegenwart von 0,10 % n-Trioctylamin tritt jedoch der Umschwung zur inhibierenden Wirkung bereits bei einer Eisenkonzentration unter 0,60 % ein. Bei einer Konzentration an n-Trioctylamin von 0,40 % oder mehr wird andererseits eine inhibierende Wirkung bei allen gemessenen Konzentrationen des dreiwertigen Eisens beobachtet.

Beispiel 13

Bei diesem Beispiel wurden verschiedene Proben unter Verwendung eines Grundöles der Qualität DEWTS solvent 150 N hergestellt, die verschiedene Konzentrationen sowohl an zweiwertigem Kupfer wie am dreiwertigem Eisen in Form von Naphthenat enthielten. Drei dieser Proben enthielten auch 1 % n-Trioctylamin. Sie wurden unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen oxydiert. Die Resultate sind im folgenden angegeben:

Kupfer + Eisen in einem Öl der Qualität DEWTS mit TOA bei 110 °C während 7 Tagen mit 40 ccm Luft/Min.

% Cu	% Fe	Δ TOA	Δ TAN (mg KOH/g)	Schlamm (mg)
0,6	0,6	—	0,17	1,0
0,6	0,12	—	4,20	1,1

(Fortsetzung)

% Cu	% Fe	Δ TOA	Δ TAN (mg KOH/g)	Schlamm (mg)
0,6	0,06	—	0,23	0,8
0,12	0,6	—	0,40	0,9
0,12	0,12	—	0,21	0,9
0,12	0,06	—	1,72	0,5
0,06	0,6	—	0,59	1,0
0,06	0,12	—	0,36	0,2
0,06	0,06	—	0,70	0,2
0,6	0,6	1,0	5,37	4,5
0,12	0,12	1,0	0,20	3,5
0,06	0,06	1,0	0,55	23,5

Ein Vergleich dieser Daten mit denjenigen der Beispiele 1 und 5 zeigt, dass ein synergistischer Effekt erzielt wird, wenn sowohl zweiwertiges Kupfer wie dreiwertiges Eisen im Öl anwesend sind. Bei allen untersuchten Kombinationen wird eine sehr befriedigende Inhibition erzielt. Unter diesen Umständen bietet der Zusatz von TOA keinerlei zusätzlichen Vorteil; er scheint vielmehr in gewissem Umfange schädlich.

Beispiel 14

Bei diesem Beispiel wurden verschiedene Proben durch Auflösen von zweiwertigem Kupfer in Form von Naphthenat und n-Dodecylamin in einem Grundöl der Qualität DEWTS solvent 150 N hergestellt. Diese Proben wurden unter den in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen oxydiert. Die Ergebnisse werden im Vergleich mit den Daten des Beispiels 1 in der folgenden Tabelle angegeben:

Synergismus zwischen Kupfer und Dodecylamin

Cu ⁽¹⁾ %	Dodecylamin %	Δ TAN (mg KOH/g)	Schlamm (mg)
—	—	1,5	1,3
0,06	—	14,6	220,8
0,12	—	18,1	334,7
—	0,1	0,98	1,1
0,06	0,1	0,23	0,0
0,12	0,1	0,67	2,5
—	0,8	34,3	0,3
0,06	0,8	0,50	0,2
0,12	0,8	0,23	1,6

(1): in Form von Kupfernaphthenat

Diese Daten zeigen, dass die Konzentration, bei der das Kupfer anstelle einer katalytischen eine Inhibitorwirkung ausübt, von einem Bereich von 0,6%, wie in Beispiel 1 angegeben, auf eine Konzentration von 0,06% oder weniger durch Gegenwart des als Peroxydzerstellers wirkenden n-Dodecylamins herabgedrückt wird.

Beispiel 15

In diesem Beispiel wurden verschiedene Proben unter Verwendung von zweiwertigem Kupfer als Kupfer-naphthenat und Diäthylthiodipropionat in einem Grundöl der Qualität DEWTS solvent 150 N hergestellt. Diese Öle wurden unter den in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen oxydiert. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Diäthylthiodipropionat (DATDP) als Mittel zur Zersetzung des Peroxyds

Cu %	DATDP %	Δ TAN (mg KOH/g)	Schlamm (mg)
0,0	0,1	0,9	0,3
0,06	0,1	10,4	191
0,12	0,1	1,1	0,7
0,0	0,8	0,04	0,4
0,06	0,8	8,1	90
0,12	0,8	0,4	1,5

10

Die Ergebnisse zeigen, dass DATDP selbst bei alleiniger Anwendung sehr wirksam ist. Aber es wirkt nicht einfach als üblicher Inhibitor für die Bildung freier Radikale.

Wenn dies der Fall wäre, müsste es bei der Verhinderung einer Oxydation in Gegenwart von geringen Kupferkonzentrationen wirksamer sein, indem die durch Kupfer katalysierte Oxydation mit geringer Geschwindigkeit verläuft. Statt dessen ist das Mittel bei höherer Kupferkonzentration besser wirksam; es zeigt, dass es die Konzentration vermindert, bei der sich Kupfer aus einem Katalysator zu einem Inhibitor verwandelt, und somit wirkt die Verbindung als Mittel zur Zersetzung des Peroxyds.

Beispiel 16

Nach diesem Beispiel wurden verschiedene Proben in einem Estergrundöl hergestellt, das 66 Mol-% Ester enthielt; diese waren durch Veresterung von Trimethylolpropan mit einer Mischung aliphatischer Monocarbonsäuren mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen gewonnen worden, wobei 34 Mol-% der Ester durch Veresterung eines technisch reinen Pentaerythritols mit einer Mischung von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen erhalten worden waren. Die zur Veresterung des Trimethylolpropan verwendeten Säuren enthielten 7,9 Kohlenstoffatome im Durchschnitt, während die zur Veresterung des Pentaerythritols verwendeten 6,0 Kohlenstoffatome im Durchschnitt aufwiesen. Der Schwefelgehalt dieses synthetischen Esters liegt unter 2 Tpm. In zwei Versuchen wurde lediglich Kupfer in Form von Kupfernaphthenat zugesetzt. In zwei anderen Versuchen wurde lediglich Triäthylamin (TOA) zugesetzt. Bei den restlichen zwei Proben wurden Kupfer als Kupfernaphthenat und Triäthylamin zugesetzt. Alle Proben wurden dann einer Oxydation nach dem Verfahren der amerikanischen Standard-Testmethoden FTMS 791-5308-6 unterworfen, es handelt sich um einen Test für die Prüfung der Beständigkeit synthetischer Luftfahröle. Die Zusammensetzung jeder Probe und die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Cu ⁺⁺ / Gew.-%	TOA / Gew.-%	Δ-TAN (mg KOH/g)	Δ-KV bei 38 °C
0,012	0	49,6	67,9
0,12	0	17,0	32,8
0	0,2	47,3	85,5
0	1,0	44,5	69,0
0,12	0,2	15,2	18,3
0,12	1,0	8,7	16,6

Aus den vorstehenden Ergebnissen ist es klar, dass die Salze der Übergangsmetalle, die gemäß vorliegender Erfindung brauchbar sind, wirksame Oxydationsverhinderer für ein weites Gebiet von organischen Materialien darstellen, wenn sie allein oder in Kombination mit einem Mittel zur Zersetzung des Peroxyds verwendet werden. Diese Beispiele sind jedoch lediglich zum Zweck der Erläuterung angegeben und sollen in keiner Weise begrenzend wirken.