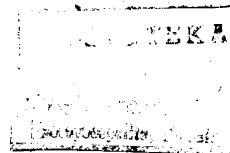


Warszawa, dnia 27 marca 1951 r.



C 10m 1/52



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34067

Kl. 23 c, 1/01

Gulf Research & Development Company
(Pittsburgh, Pennsylvania, Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób zapobieżenia pienieniu się olejów, składających się z węglowodórów, zwłaszcza olejów mineralnych

Udzielono z mocą od dnia 4 lipca 1947 r.

Pierwszeństwo: 5 marca 1943 r. (Stany Zjednoczone Ameryki)

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób zapobieżenia pienieniu się olejów, składających się z węglowodórów, zwłaszcza olejów mineralnych, i smarów zawierających te oleje.

Oleje, składające się z węglowodórów, i mieszaniny zawierające te oleje mają skłonność do pienienia się, gdy ulegają przemieszananiu w atmosferze gazów i par, np. powietrza, pary wodnej, par olejowych, produktów spalania i tym podobnych. Ilość powstałej piany zmienia się w zależności od warunków, w których odbywa się przemieszanie i w zależności od rodzaju olejów. W pewnych warunkach objętość powstałej piany jest wiele razy większa niż objętość samego oleju, przy czym liczne mieszaniny olejów wytwarzają duże ilości piany, nawet przy łagodnym przemieszaniu. Przy przygotowywaniu i stosowaniu takich olejów i ich mieszanin podlegają one w różnych warunkach wstrząsom i często powstają przy tym niepożądane ilości piany.

Proponowano różne środki do zwalczania takiego pienienia się olejów i ich mieszanin, np.

mechaniczne urządzenia do niszczenia tworzącej się piany. Urządzenia te są kłopotliwe i mało sprawne, to też naogół nie są one stosowane. Proponowano również dodawanie do oleju pewnych rozpuszczalnych w nim związków, zwanych środkami przeciwpieniącymi. Jednakże żaden ze środków tego typu nie odpowiadał wymaganiom praktyki. Środki te często zawodzą w użyciu i w celu zapewnienia skuteczności ich działania należałoby dodawać je w ilościach naruszających pożądane właściwości oleju. Stosowanie ich jest też często niewskazane i z innych przyczyn.

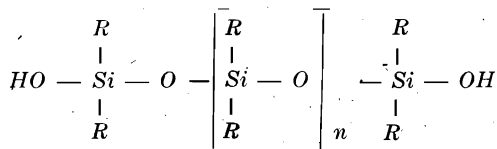
Istotą niniejszego wynalazku jest sposób zapobieżenia pienieniu się olejów składających się z węglowodórów, zwłaszcza olejów mineralnych i ich mieszanin, bez zasadniczej zmiany właściwości tych olejów, przez utworzenie w oleju trwałej drobnej zawiesiny małej ilości ciekłego produktu kondensacji organicznych związków tlenowych krzemu.

Mieszaniny olejów, składających się z węglowodórów, zawierające takie ciecze w stanie trwa-

tego rozproszenia, są całkowicie odporne na pienienie we wszystkich występujących w praktyce warunkach.

Jako środki przeciw pienieniu można stosować różne nierozpuszczalne w oleju związki o niskim napięciu powierzchniowym wobec oleju. Ciekłe produkty kondensacji lub polimeryzacji związków organokrzemowych mają te właściwości w znacznym stopniu i stosowanie ich jest szczególnie korzystne. W pewnych przypadkach substancje takie mają napięcie powierzchniowe wobec olejów składających się z węglowodorów tak niskie, że nie można go zmierzyć znormalizowanym napięciomierzem Du Noüy. Produkty te okazały się najodpowiedniejszymi środkami przeciw pienieniu, prawdopodobnie niszcząc błonkę piany oleju w chwili jej powstawania.

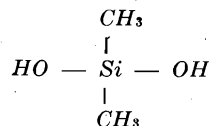
Oleiste produkty kondensacji związków organokrzemowych zawierających dwie grupy wodorotlenowe, np. dwumetylosilanodiolu i podobnych, są szczególnie korzystnymi środkami przeciw pienieniu. Skondensowane organiczne związki tlenowe krzemu mające zastosowanie w wykonywaniu wynalazku mają ogólnie następujący wzór:



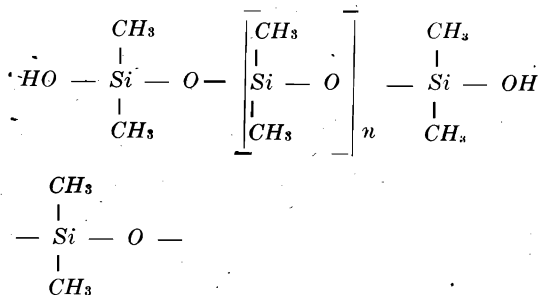
w którym — Si O — jest grupą siloksanową, R oznacza rodnik organiczny, np. alkyl, aryl, aralkyl, alkaryl lub grupy heterocykliczne, a n może być równe zero lub, w zależności od ilości grup organosiloksanowych w cząsteczce skondensowanej, wyrażać odpowiednio większą liczbę.

Ciężar cząsteczkowy i inne właściwości tych produktów zmieniają się w zależności od stopnia kondensacji oraz rodzaju rodników organicznych. Niektóre z tych produktów mają postać ciał stałych żywicowatych lub gumowatych, a inne cieczy oleistych. Przekonano się, że do zwalczania pienienia się nadają się najlepiej ciekłe produkty kondensacji. Te lepkie ciecze oleiste mają napięcie powierzchniowe wobec olejów węglowodorowych tak niskie, że w praktyce uważa się je za równe zero. Ciecze te są słabo rozpuszczalne w olejach i łatwo tworzą rozproszone, zwłaszcza w mineralnych olejach smarowych. W ogólności przekonano się, że najkorzystniej jest stosować związki zawierające proste rodniki organiczne, jak metyl, etyl i grupy alkylowe o krótkich łańcuchach, ponieważ związki takie są wyjątkowo mało rozpuszczalne w większości olejów węglowodorowych. Np. ciekłe, oleiste produkty konden-

sacji dwumetylosilanodiolu, posiadającego następujący wzór:



są bardzo dobrymi środkami przeciw pienieniu. Produkty tej kondensacji można przedstawić ogólnie wzorem:



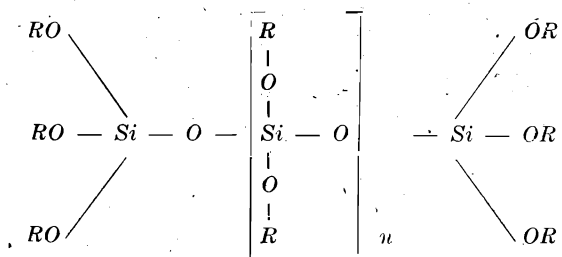
jest grupą dwumetylosiloksanową a n może być równe zero lub wyrażać odpowiednio większą liczbę, zależnie od ilości grup dwumetylosiloksanowych w cząsteczce skondensowanej.

Ciekłe produkty kondensacji, są praktycznie biorąc, nierozpuszczalne w olejach, w wodzie i w roztworach wodnych. Mogą one być łatwo rozpraszane w olejach węglowodorowych, tworząc stałą zawiesinę bardzo drobnych cząstek. W praktyce przygotowuje się mieszanki olejów zawierających zawiesinę tych cieczy, przy czym średnica rozproszonych cząstek jest rzędu 2,0 — 3,0 mikronów. Tak drobna zawiesina opisanych związków w oleju jest bardzo trwała i odporna na pienienie. Mieszanki olejów, zawierające 5 — 100 części tych drobno rozproszonych substancji na milion części mieszanki, dają mało lub wcale nie dają piany przy poddawaniu ich odpowiednim próbom. W praktyce mieszanki zawierające nawet tylko 0,05 części na milion są już wyraźnie odporne na pienienie.

Opisane wyżej ciekłe produkty kondensacji dwumetylosilanodiolu są najlepszym przykładem tego typu środków przeciw pienieniu, jednakże ciekłe produkty kondensacji innych organicznych związków krzemu o dwóch grupach wodorotlenowych są również skuteczne w zapobieganiu pienieniu się olejów węglowodorowych i mogą być stosowane jako środki przeciw pienieniu. Substancje te należy stosować w nadmiarze wystarczającym do pokrycia ich rozpuszczalności w oleju, aby otrzymać żadaną ilość fazy rozproszonej, konieczną do zapobiegania pienieniu w danych warunkach. Przy tym przekonano się, że związ-

ki zawierające proste rodniki organiczne, jak metyl, etyl i krótkie łańcuchy alkylowe, są specjalnie korzystne do wymienionych celów.

Inny typ ciekłego produktu kondensacji o charakterze tlenku organokrzemowego, który — jak przekonano się — jest również użyteczny jako środek przeciw pienieniu, przedstawia następujący prawdopodobny wzór:



gdzie R oznacza rodnik organiczny, jak alkyl, aryl, aralkyl, alkaryl lub grupę heterocykliczną, a n może być równe zeru lub, w zależności od stopnia kondensacji, wyrażać odpowiednio większą liczbę.

Związki te mogą być otrzymane jako skondensowane produkty częściowej hydrolizy czteroestry kwasu ortokrzemowego. W wyniku hydrolizy i kondensacji powstają ciekłe produkty, które — ogólnie biorąc — są nierozpuszczalne w olejach węglowodorowych i mają małe napięcie powierzchniowe w stosunku do tych olejów. Początkowo otrzymuje się mieszaniny produktów o różnym stopniu spolimeryzowania. Mieszaniny te mogą być stosowane bezpośrednio jako środki przeciw pienieniu, jednak naogół jest korzystniej wyodrębnić z całości wyżej wrzące ciekłe produkty. Przekonano się, że skuteczność tych produktów kondensacji związków organokrzemowych przy zapobieganiu tworzeniu się piany oraz ich nierozpuszczalność w olejach wzrasta ze wzrostem ich ciężaru cząsteczkowego i temperatury wrzenia. Oddzielanie żądanych frakcji może być dokonane drogą destylacji w próżni. Te produkty kondensacji są skutecznymi środkami przeciw pienieniu również w bardzo niskim stężeniu, łatwo tworząc trwałą zawiesinę zapobiegającą tworzeniu się piany, bez szkodliwego wpływu na inne właściwości oleju. W ogólności produkty kondensacji organokrzemianów zawierające proste rodniki organiczne jak metyl, etyl i grupy alkylowe o krótkim łańcuchu są najkorzystniejsze, gdyż są bardzo mało rozpuszczalne w większości olejów węglowodorowych. Np. frakcja otrzymana z produktów hydrolizy i kondensacji ortokrzemianu czterometylowego destylująca w granicach temperatur 220 — 240°C pod ciśnieniem 0,75 mm słupa rtęci i składająca się przeważnie z pro-

duktu kondensacji, w którym $n = 3$, jest wyraźnie skuteczna w stężeniach 0,1% i mniej. Podobna frakcja o temperaturze wrzenia 290°C przy ciśnieniu 1 mm słupa rtęci okazała się skuteczna w stężeniu 0,005% i mniej.

Wielkość nierozpuszczalnych cząstek cieczy rozproszonej w oleju węglowodorowym ma wyraźny wpływ na odporność na pienienie, jak również na trwałość otrzymanej mieszanki. Ogólnie biorąc przekonano się, że mieszanki olejowe zawierające rozproszone cząstki związków organokrzemowych o wymiarze około 2,0 mikronów i mniej są szczególnie korzystne, a to dzięki trwałości podczas magazynowania i w czasie posługiwania się nimi, jak również dzięki wysokiej odporności na pienienie, którą zachowują w ciągu długiego czasu ich zastosowania.

Poza tym, ponieważ dobrą odporność na pienienie otrzymuje się przy pomocy bardzo małych ilości produktów kondensacji związków organosiloksanowych doskonale rozproszonych w oleju węglowodorowym, przeto powyższe środki przeciw pienieniu nie wpływają szkodliwie na inne właściwości mieszanek. Pozwala to na zabezpieczanie przed pienieniem olejów, nie naruszając ich skuteczności jako olejów smarowych.

Zamiast stosowania olejów o pożądanej zawartości dobrze rozproszonego środka przeciw pienieniu można sporządzać mieszanki olejowe, zawierające stosunkowo grubą zawiesinę i stosunkowo duże stężenie środków przeciw pienieniu, a żądane stężenie i stopień rozproszenia wytwarzać w oleju w czasie jego używania, przez dodatek mieszanki. Takie przygotowanie żądanego drobnego rozproszenia w oleju na miejscu jego użycia jest niekiedy korzystne. Oczywiście ilość czynnika zapobiegającego pienieniu i stopień jego rozproszenia konieczne w danym przypadku do zapobieżenia pienieniu, zmieniają się nieco w zależności od rodzaju oleju i środka stosowanego, jak również warunków, w jakich olej pracuje.

W celu przygotowania mieszanek olejowych zgodnie z niniejszym wynalazkiem nierozpuszczalny w oleju środek przeciw pienieniu może być rozproszony w oleju lub mieszaninie olejów sposobem odpowiednim do otrzymania trwałej, drobnej zawiesiny. Można tu stosować np. różne znane w praktyce młynki koloidalne. W ten sposób osiąga się łatwo trwałe drobne zawiesiny rozproszonych cząstek cieczy wielkości 2,0—0,3 mikronów. Można też w tym celu stosować pompy odśrodkowe, co jest korzystne zwłaszcza przy sporządzaniu zawiesiny środka przeciw pienieniu oleju na miejscu jego zastosowania. Możliwe jest również stosowanie innych sposobów lub urządzeń do rozpraszania.

Niekiedy korzystnie jest rozpraszać ciekły środek przeciw pienieniu w małej ilości oleju i następnie dodawać tę stężoną zawiesinę do pozostałego oleju. Takie stężone zawiesiny można łatwo przygotowywać w postaci trwałych mieszanek i następnie mieszać je z olejem przy pomocy pompy odśrodkowej, aż do osiągnięcia trwałego produktu, zawierającego jednolitą zawiesinę środka przeciw pienieniu o cząstkach żądanej wielkości. W ten sposób można otrzymywać znormalizowane preparaty, których dodaje się w miarę potrzeby do smarów i miesza aż do uzyskania jednolitej mieszaniny.

Mieszaniny, zawierające rozproszony ciekły środek przeciw pienieniu o żądanej wielkości cząstek, można stosować do szybkiego niszczenia piany oraz do zapobieżenia jej powstawaniu. Mieszanina taka, dodana do pniącego się oleju lub mieszaniny olejów, powoduje szybkie zniszczenie piany i zatrzymuje dalsze pienie.

Do tych celów korzystnie jest stosować preparaty zawierające na milion części 100 — 2000 części dobrze rozproszonych ciekłych produktów kondensacji związków organosiloksanowych. Dodając 0,1 — 10 części takich preparatów do 100 części mineralnych olejów smarowych otrzymuje się ulepszone smary odporne na pienie.

Szczególnie korzystne zastosowanie mogą znaleźć środki przeciw pienieniu, według niniejszego wynalazku, jako dodatek do smarów w silnikach wewnętrznego spalania, np. silnikach samochodowych, lotniczych, dieslowskich i podobnych, ponieważ w wysokich temperaturach działania tych silników wymienione środki zachowują właściwości zapobiegania pienieniu. W silnikach tego rodzaju pienie się oleju smarowego poważnie zakłóca skuteczne smarowanie. Np. smary lotnicze, jednorodne lub mieszane, mają skłonność do tworzenia piany przy zmniejszonym ciśnieniu barometrycznym. W silnikach wewnętrznego spalania, zwłaszcza lotniczych, olej smarowy krąży często pod ciśnieniem przez części smarowane, przy czym zwykle stosuje się tu pompy odśrodkowe doprowadzające olej do silnika i odprowadzające go ze zbiorników smaru do zbiornika zapasowego. W takich systemach stosuje się zwykle specjalne pompy olejowe o takiej pojemności, by zbiornik smaru silnika był zasadniczo suchy, co powoduje, że z olejem pompuje się często duże objętości powietrza, przy czym powietrze rozprasza się w oleju. W tych warunkach nadmierne piana powoduje straty oleju w silniku i osłabienie skuteczności smarowania. Wynalazek umożliwia usunięcie tych wad w smarowaniu, np. w ten sposób, że przy pojawieniu się pewnych ilości piany odpowiednią ilość środka przeciw pienieniu lub preparatu, zawierającego ten śro-

dek, wprowadza się do krążącego oleju i rozprasza w nim przy pomocy pompy odśrodkowej lub iniektora. Powstawaniu piany można również zapobiec, a tym samym zapewnić stałe należyte smarowanie, stosując smar, zawierający rozproszony w nim środek przeciw pienieniu.

Środki zabezpieczające przed powstawaniem piany oraz zawierające je oleje smarowe są szczególnie korzystne przy smarowaniu silników, w których smar krąży pod ciśnieniem, przy pomocy pomp odśrodkowych, ale są również użyteczne i korzystne przy smarowaniu pewnych typów silników o smarowaniu wtryskowym. Np. oleje smarowe w nowoczesnych silnikach Diesla zawierają zazwyczaj stosunkowo duże ilości dodatków typu środków czyszczących i czyszczących - rozpraszających, które, jak przekonano się, wzmagają tworzenie się piany, w związku z czym wiele olejów smarowych dieslowskich mocno się pieni. Wynalazek pozwala skutecznie zapobiec temu pienieniu i otrzymać łatwo ulepszone, nie pieniące się dieslowskie oleje smarowe.

Wynalazek może mieć zastosowanie również w odniesieniu do smarowania przekładni, zwłaszcza przekładni w samochodach. Przy smarowaniu takich przekładni olej jest silnie mieszany przez obracające się przekładnie, przy czym powstają znaczne ilości piany, która powoduje zaburzenia w smarowaniu i chłodzeniu przekładni. Wynalazek pozwala zapobiec powstawaniu tej piany, a przez to trudności w smarowaniu przekładni zostają skutecznie usunięte.

Środki przeciw pienieniu według wynalazku mogą być również stosowane do zwalczania pienienia się lekkich olejów smarowych w turbinach parowych. Ponadto przekonano się, że środki według wynalazku powodują odporność olejów na tworzenie emulsji z wodą, które to zjawisko często występuje w turbinach parowych.

Względna skuteczność różnych środków przeciw pienieniu według wynalazku w odniesieniu do różnych olejów węglowodorowych i ich mieszanin może być wykazana za pomocą poniżej opisanej próby, w której oleje poddaje się w tych samych warunkach działaniu powietrza tak, że otrzymane wyniki można bezpośrednio ze sobą porównywać.

W celu wykonania próby 200 cm³ oleju umieszcza się w wąskim naczyniu szklanym z podziałką i przy pomocy bełkotki, umieszczonej na dnie naczynia, przepuszcza przez olej powietrze w postaci drobnych baniek z szybkością 5,6 litra na godzinę. Powietrze przechodząc przez drobne otworki bełkotki miesza olej i wytwarza pianę. Objętość utworzonej piany może być łatwo i dokładnie zmierzona u góry słupa oleju przy pomocy podziałki.

Opisana wyżej próba pozwala określać czas potrzebny do utworzenia pewnej ilości piany lub ilość piany, utworzonej w ciągu określonego czasu przepuszczania powietrza. Każdy z tych pomiarów daje wartość liczbową, którą można porównywać dla oznaczania względnej liczby pienienia różnych olejów.

Próbę wyżej opisaną przeprowadza się zazwyczaj w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym, jednakże można ją również wykonywać stosownie do wymagań w innej temperaturze i pod innym ciśnieniem przez umieszczanie skalowanego naczynia z olejem w kąpeli, której żądana temperatura regulowana jest jak w termostacie. W rzeczywistości postępuje się w ten sposób, nawet gdy próbę przeprowadza się w temperaturze pokojowej, nastawiając temperaturę kąpeli przed przepuszczeniem powietrza na temperaturę 26° — 32°C. Próbę pienienia można przeprowadzać pod zmniejszonym ciśnieniem łącząc wylot naczynia z odpowiednim zbiornikiem, w którym utrzymywane jest żądane ciśnienie.

Poniższy przykład przedstawia korzystne wyniki otrzymane przez wprowadzanie do mineralnego smarowego oleju środków przeciw pienieniu według wynalazku. W przykładzie tym stosowano jako środek przeciw pienieniu produkt kondensacji dwumetylosilanodiolu, wprowadzony do wysoko rafinowanego parafinowego oleju smarowego o lepkości 50° S A E, to znaczy o lepkości, odpowiadającej czasowi wypływu z lepko-

ściomierza Saybolt'a, wynoszącemu 80 — 105 sekund w temperaturze 99°C.

Zastosowany produkt kondensacji, którego łańcuch składa się z grup dwumetylosiloksanu, stanowił lepka ciecz oleistą o ciężarze cząsteczkowym około 2000 i lepkości (S U V) około 30,000 w temperaturze 38°C.

Skład chemiczny tego produktu według analizy jest następujący:

% węgla	% wodoru
32,0	8,15
% krzemu	% tlenu (z różnicy)
35,5	24,35

Związek ten posiada małe napięcie powierzchniowe w stosunku do oleju i praktycznie biorąc jest nierozpuszczalny w oleju.

Przed rozpraszaniem w oleju smarowym środka przeciw pienieniu sporządzono najpierw stężoną zawiesinę. 0,1 części wagowych kondensatu dwumetylosiloksanowego dodano do 99,9 części oleju i mieszanę otrzymaną przepuszczono przez pompę odśrodkową aż do otrzymania zawiesiny cząstek o wielkości 0,3 — 2,0 mikronów. Następnie 1 część zawiesiny dodawano do 99 części parafinowego oleju smarowego i mieszano aż do otrzymania jednorodnego produktu. Otrzymany w ten sposób nie pieniący się olej zawierał 10 części ciekłego środka przeciw pienieniu na milion części oleju. Właściwości smarowe tego produktu były zasadniczo takie same, jak oleju wyjściowego, co uwidacznia poniższe zestawienie.

	Olej	Olej + 0,001% środka przeciw pienieniu
Ciężar właściwy w stopniach Bé	29,3	29,3
Lepkość w skali S U V mierzona ilością sekund wypływu z lepkościomierza Saybolt'a w temperaturze 38°C	1065	1081
w temperaturze 99°C	96,4	97,4
Kolor w skali amerykańskiego National Petroleum Association: N P A	3	3
Popiół, %	0,01	0,01
Liczba strącania, to jest ilość cm ³ osadu, otrzymanego po odwirowaniu mieszaniny 10 cm ³ oleju badanego z 90 cm ³ wzorcowej nafty	0,05	0,05
Liczba zubożniania	0,03	0,02

W celu porównania właściwości pienienia oleju wyjściowego i oleju zawierającego kondensat dwumetylosiloksanowy poddawano próbki 200 cm³ obu olejów wyżej opisanej próbie w temperaturze 25°C.

Wyniki próby były następujące:

S K Ł A D	Czas w minutach	Objętość piany w ml
Olej wyjściowy	0	0
	1	140
	3	365
	4	440
	5	510
	6	550
	8	645
	10	755
Olej + 0,001% środka przeciw pienieniu	12	835
	0	0
	1	0
	5	0
	10	0
	15	0
	20	0
	25	0

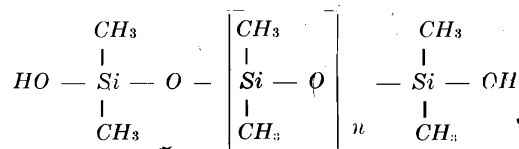
Powyższe wyniki dowodzą, że przez dodanie środka przeciw pienieniu według wynalazku olej stał się niezdolny do tworzenia piany.

Mieszanki podobne do opisanych w powyższym przykładzie mogą być sporządzane w podobny sposób przy zastosowaniu opisanych wyżej produktów kondensacji związków organo-krzemowych.

Zastrzeżenia patentowe

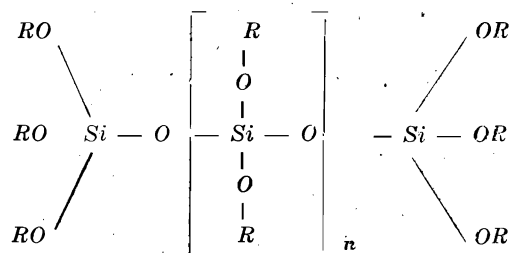
1. Sposób zapobieżenia pienieniu się olejów składających się z węglowodorów, zwłaszcza olejów mineralnych lub mieszanin zawierających te oleje, znamienny tym, że w oleju wytwarza się trwałą zawiesinę produktu kondensacji związków organosiloksanowych nierozpuszczalnych w oleju i posiadających niskie napięcie powierzchniowe względem tego oleju.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako produkt kondensacji stosuje się ciekły produkt kondensacji organosilanodiolu.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że jako produkt kondensacji stosuje się ciekły produkt kondensacji dwumetylosilanodiolu, o przypuszczalnym wzorze:



w którym n równe jest zeru lub w zależności od stopnia kondensacji, oznacza większą liczbę.

4. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że stosuje się ciekły produkt kondensacji częściowo zhydrolizowanego organicznego krzemianu o prawdopodobnym wzorze:



w którym R oznacza rodnik organiczny, jak alkyl, aryl, aralkyl, alkaryl lub grupę heterocykliczną, a n może być równe zeru lub, w zależności od stopnia kondensacji, oznacza większą liczbę.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że zawiesina zawiera 5 — 100 części ciekłego produktu kondensacji na milion części oleju.
6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że stosuje się zawiesiny zawierające rozproszone cząstki ciekłego produktu kondensacji związku organosiloksanowego w oleju, o wielkości cząstek 2,0 mikronów lub mniej.

Gulf Research
& Development Company
Zastępca: inż. Jerzy Hanke
rzecznik patentowy