

FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍU

272 616

(21) PV 7424-88. D
(22) Prihlášené 11 11 88

(40) Zverejnené 14 05 90
(45) Vydané 11 11 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. 5
C 10 M 133/46

(75) Autor vynálezu

HRABOVECKÝ IMRICH ing.
PETRÍČEK STANISLAV ing., BRATISLAVA
MAJZLÍKOVÁ HELENA RNDr., LEVICE
NOSKO VLADIMÍR ing., BRATISLAVA

(54)

Prostriedok na vylepšenie deemulgačných
vlastností prísad a mazacích olejov

(57) Prostriedok na vylepšenie deemulgačných vlastností prísad a mazacích olejov, najmä s obsahom organických zlúčenín síry a fosforu typu solí derivátov ditiofosforečnej a tiofosfónových kyselín a organických sulfidov a polysulfidov, ktorý pozostáva z derivátu imidazolínu, obsahujúceho alkylový alebo alkenylový substituent s 10 až 25 atómami uhlíka a výhodne 1 až 2 molekuly karboxylovej kyseliny, viazané vo forme soli alebo amidu. Časť do 25 % derivátu imidazolínu môže byť nahradená solou kovu alkalického zeme alebo amínovou solou ropnej alebo alkylbenzénsulfónovej kyseliny mol. hmotnosti 300 až 1000.

Vynález sa týka prostriedku na vylepšenie deemulgačných vlastností prísad a mazacích olejov, najmä pre prevodové a iné zaťažené mechanizmy.

Je známe, že rafináty ropného oleja, obsahujúce ako protioderové prísady organické zlúčeniny síry a fosforu, sú náchylné vytvárať v prítomnosti vody ťažko sa deliace emulzie, čo môže zapríčiňovať hrdzavenie oceľových súčiastok namáhaných strojných zariadení. Náchylnosť k vytváraniu vodných emulzií sa prejavuje obzvlášť v mazacích olejoch, v ktorých sa uplatňujú ako protioderové a vysokotlakové prísady kompozície kovových solí dialkylesterov ditiofosforečnej kyseliny a derivátov tiofosfónových kyselín prípadne s obsahom organických zlúčenín síry typu sulfidov podľa čs. patentu 157 995 alebo AO 173 175, AO 216 297, AO 252 527 a AO 254 195.

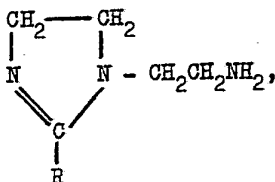
Ako deemulgátory pre mazacie oleje sú známe amfolytické zlúčeniny typu reakčných produktov polyoxyalkylénamínov s dikarboxylovými kyselinami (US patent 4 151 173) alebo reakčných produktov polyizokyanátov s polyamínom a derivátom kyseliny sírovej (US patent 4 016 101).

Ako inhibítory hrdzavenia pre mazacie oleje sú známe deriváty imidazolínu, napr. soli karboxylových kyselín a 1-alkyl-2-aminoetylimidazolínu podľa čs. patentov 139 297 a 148 307.

Nie je však známy ich účinok, vylepšujúci pôsobenie deemulgačných vlastností prísad a mazacích olejov, najmä s obsahom organických zlúčenín síry a fosforu.

Zistili sme teraz, že deriváty imidazolínu potlačujú významne u prísad najmä s obsahom organických zlúčenín síry a fosforu, používaných v namáhaných strojných mechanizmoch a prevodových zariadeniach, náchylnosť k vytváraniu emulzií s vodou.

Vynález sa týka prostriedku na vylepšenie deemulgačných vlastností prísad a mazacích olejov, najmä s obsahom organických zlúčenín síry a fosforu typu solí derivátov ditiofosforečnej a tiofosfónových kyselín i organických sulfidov a polysulfidov, ktorý pozostáva z derivátu imidazolínu obecného vzorca



v ktorom R je alkyl alebo alkenyl s 10 až 25 atómami uhlíka, napr. heptadecyl, ktorý vhodne obsahuje 1 až 2 molekuly karboxylovej kyseliny, viazané vo forme solí alebo amidu. V zmesi s organickými zlúčeninami síry a fosforu sa používa 1 až 10 hmot % derivátu imidazolínu na účinné látky, pričom časť do 25 hmot % derivátu imidazolínu môže byť nahradená soľou kovu alkalickéj zeminy alebo amínovou soľou ropnej alebo alkylarylsulfónovej kyseliny mol. hmotnosti 300 až 1000.

Vylepšené deemulgačné vlastnosti sa uplatňujú obzvlášť u prísad a mazacích olejov, ktorých protioderové a vysokotlakové vlastnosti sú zabezpečované zmesou kovovej, najmä zinočnatej soli dialkylesteru ditiofosforečnej kyseliny s kovovou alebo amínovou soľou alebo esterom alkenyl tiofosfónovej kyseliny s uhľovodíkovým reťazcom priemernej mólovej hmotnosti 500 až 2000, napr. podľa čs. patentu 157 995 alebo AO 173 175. Vhodné deriváty alkenyltiofosfónovej kyseliny sa pripravujú reakciou oligomérov buténov alebo propénu so sírnikom fosforečným a reakčný produkt sa po hydrolýze spracuje s hydroxydom kovu alkalickéj zeminy, organickým amínom alebo močovinou na príslušnú soľ alebo amid alebo alkoxy-láciou na ester.

Vylepšenie deemulgačných vlastností podľa vynálezu sa prejavuje i u prísad a mazacích olejov, ktoré okrem solí a derivátov ditiofosforečnej a tiofosfónových kyselín obsahujú organické zlúčeniny síry typu sulfidov a polysulfidov, napr. produkty reakcie olefinov so sírou, podľa AO 216 297, AO 252 527 a AO 254 195.

Prostriedok podľa vynálezu sa môže uplatniť pri príprave prísad s protioderovými a antioxidačnými vlastnosťami na báze organických zlúčenín síry a fosforu, čím tieto získajú komplexné účinky pri použití v mazacích olejoch, najmä pre prevodové a iné zaťažované mechanizmy a zabezpečujú v nich i deemulgačné a inhibičné účinky proti korózii a hrdzaveniu ocele. Prostriedok podľa vynálezu sa podľa potreby môže uplatniť i priamo pri príprave mazacieho oleja, ak sa derivát imidazolínu a prípadne i soľ ropnej alebo alkylarylsulfónovej kyseliny pridáva k olejovému rafinátu, napríklad ako ďalšia zložka vedľa prísady na báze organických zlúčenín síry a fosforu.

Deriváty imidazolínu podľa vynálezu sú obyčajne produkty reakcie dietyléntriáminu a karboxylových kyselín s 10 až 26 atómami uhlíka, pričom pri použití prebytku karboxylovej kyseliny vznikajú soli alebo amidy karboxylovej kyseliny a 1-alkyl-2-aminoethylimidazolínu napr. podľa čs. patentu 139 297, ktoré sú veľmi účinné ako deemulgátory a tiež inhibitory korózie a hrdzavenia konštrukčných ocelí v mazacích olejoch, obzvlášť v zmesi s menším množstvom solí kovov alkalickéj zeminy alebo aminovej soli ropnej alkylarylsulfónovej kyseliny. Pritom sa uplatňujú vápenaté, ale i horečnaté a bárnaté soli obyčajne vo forme koncentráty v ropnom oleji s obsahom 25 až 45 hmot. % účinnej látky, ktoré môžu byť neutrálne alebo nízkobázické s hodnotou bázicity do 40 mg KOH/g alebo i stredne až vysokobázické s celkovou bázicitou do 400 mg KOH/g. Pri vyššej bázicite obsahujú olejové koncentráty solí sulfónových kyselín uhličitany alebo hydroxidy kovov alkalických zemín vo forme koloidných disperzií. Vedľa kovových solí sú účinné i alkanolaminové alebo alkylaminové soli, napr. dibutylaminová soľ ropnej alebo alkylbenzénsulfónovej kyseliny. Uplatňujú sa soli napr. didodecylbenzénsulfónovej kyseliny alebo i sulfónové kyseliny s alkylmi na báze parafínov s 10 až 30 atómami uhlíka. Prostriedok na vylepšenie deemulgačných vlastností prísad a mazacích olejov podľa vynálezu nemá negatívne účinky na protioderové, vysokotlakové a antioxidačné pôsobenie organických zlúčenín síry a fosforu, ktoré sú v nich obsiahnuté, ani na iné prísady, ktoré v olejoch zabezpečujú najmä požiadavky viskozitných, reologických alebo penivostných vlastností alebo teplotu tuhnutia.

Mazacie oleje pre zaťažované, najmä prevodové mechanizmy podľa vynálezu vyhovujú požiadavkám na ochrannú schopnosť proti hrdzaveniu podľa ČSN 65 62 49 a na deemulgačné vlastnosti podľa článku 10 PND 9-403-87, čo vyplýva z príkladov hodnotení prísad a mazacích olejov podľa vynálezu v porovnaní so základovými olejmi bez prísad a s obsahom zlúčenín síry a fosforu.

Príklady:

A - Použité základové oleje

- A1 - Zmes selektívne rafinovaného vákuového destilátu a strednotlakového hydrogenačného rafinátu z parafinickéj ropy, odparafinovaných rozpúšťadlovým spôsobom s obsahom 0,5 hmot. % polyalkylmetakrylátovej prísady a 0,001 % polysiloxanu, viskozita $7,9 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ pri 100°C , viskozitný index 92, teplota vzplanutia 218°C .
- A2 - Olejový rafinát, získaný regeneráciou upotrebených olejov spracovaním s kyselinou sírovou, neutralizáciou, odtopovaním a bieliacou hlinkou, s obsahom 0,9 hmot. % polyalkylmetakrylátovej prísady a 0,001 % polysiloxanu; viskozita $14,8 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ pri 100°C , viskozitný index 90, teplota vzplanutia 231°C .

B - Prísady organických zlúčenín síry a fosforu

- B1 - Zmes 50 % zinočnatej soli dialkylesterov ditiofosforečnej kyseliny s alkylmi C_4 a C_8 (8,7 % Zn; 7,7 % P; 15,2 % S) a 50 % produktu reakcie alkenyltiofosfónových kyselín s močovinou (olejový koncentrát: 1,9 % P; 1,5 % S; 0,35 % N - MÁFKI 401).
- B2 - Zmes 60 % zinočnatej soli dialkylesterov ditiofosforečnej kyseliny s n-alkylmi C_8 - C_{10} (7,8 % Zn; 7,3 % P; 14,5 % S) a 40 % vápenatej soli alkenyltiofosfónových kyselín s uhľovodíkovým reťazcom priemernej mól. hmotnosti 760 (olejový koncentrát: 2,3 % P; 1,6 % S; 2,5 % Ca).
- B3 - Zmes 33,3 % zinočnatej soli dialkylesteru ditiofosforečnej kyseliny ako v B1; 33,3 %

dietanolamínová soľ alkenyltiofosfónovej kyseliny s uhľovodíkovým reťazcom priemernej mólovej hmotnosti 920 (2,2 % P; 2,0 % S; 0,6 % N) a 33,4 % sírených uhľovodíkov (alkylsulfidy) s obsahom 26,5 % hm. S (MP-27).

G - Prísady na vylepšenie deemulgačných vlastností

G1 - Soľ 1-heptadecenyl-2-aminoetylimidazínu (1 mól) a kyseliny elainovej (2 móly) - (Idazox 2-0).

G2 - 1-alkyl(C_{15} a C_{17})-2-aminoetylimidazolín.

G3 - Vápenaté soli ropných sulfónových kyselín - olejový koncentrát 30 % (Petrosulfonát 30).

G4 - Dibutylamínová soľ alkylbenzénsulfónovej kyseliny (alkyl C_{24} - C_{26}) - olejový koncentrát 40 %.

Tabuľka

Vzorka číslo	1	2	3	4	5	6	7
Zložka A: druh - %	A2-100	A2-95,5	A2-95,30	A2-95,3	A1-94,0	A1-93,80	A2-95,3
Zložka B: druh - %	-	B1- 4,5	B1- 4,50	B1- 4,5	B3- 6,0	B3- 6,0	B2- 4,5
Zložka C: druh - %	-	-	C1- 0,186 C3- 0,024	C1- 0,2	-	C1- 0,18 C4- 0,02	C2- 0,18 C3- 0,02
Výsledky hodnotení:							
1. Deemulgačné vlastnosti: ^{1/} Oddelená voda: ml/10 min.	10	0	34	28	0	32	30
2. Ochranné pôsobenie proti hrdzavenie Fe: stupeň ^{2/}	2	3	0	1	3	0	1
3. Protiderové vlastnosti: Skúška na prevodovke FZG ^{3/}							
Metóda A20/83/90 - stupeň	-	nad 12	nad 12	nad 12	-	-	nad 12
Metóda A10/83/90 - stupeň	-	-	-	-	12	12	-

Poznámky:

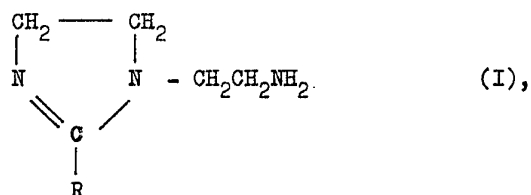
1/ Požaduje sa oddelenie vody najmenej 20 ml/60 min.

2/ Vyhovuje stupeň 0 - bez hrdze a 1 - stupeň korózie; nevyhovujúce: mierna /2 stupeň a silná korózia 3. stupeň/

3/ stupeň 12: vyhovuje

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Prostriedok na vylepšenie deemulgačných vlastností prísad a mazacích olejov, najmä s obsahom organických zlúčenín síry a fosforu typu solí derivátov ditiiofosforečnej a tiofosfónových kyselín i organických sulfidov a polysulfidov, vyznačujúci sa tým, že ako účinnú látku obsahuje derivát imidazolínu obecného vzorca I



v ktorom R je alkyl alebo alkenyl s 10 až 25 atómami uhlíka, napr. heptadecyl.

2. Prostriedok na vylepšenie deemulgačných vlastností prísad a mazacích olejov podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že obsahuje karboxylovú kyselinu s 2 až 25 atómami uhlíka v pomere 1 mol derivátu imidazolínu obecného vzorca I a 1 až 2 mol karboxylovej kyseliny.

3. Prostriedok na vylepšenie deemulgačných vlastností prísad a mazacích olejov podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že obsahuje 0,5 až 25 hmot. % soli kovu alkalickéj zeminy ropnej alebo alkylarylsulfónovej kyseliny mol. hmotnosti 300 až 1000.