



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.12.79 (P. 220187)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.06.81

Opis patentowy opublikowano: 10.12.1984

Int. Cl.³ C10M 1/28

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
P. O. Box 100000 01-100 Warszawa

Twórcy wynalazku: Helena Duda, Arkadiusz Witkoś, Barbara Mróz,
Adam Pudełko, Adam Łuksa

Uprawniony z patentu: Półkarpacie Zakłady Rafineryjne im. Ignacego
Łukasiewicza, Jasło (Polska)

Sposób wytwarzania kopolimerowego dodatku lepkościowego do olejów smarowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób dodatku lepkościowego otrzymywanego przez kopolimeryzację estrów kwasu metakrylowego i/lub akrylowego oraz styrenu w wyniku której otrzymuje się kopolimer który znajduje zastosowanie w przemyśle naftowym jako dodatek polepszający wskaźnik lepkości i obniżający temperaturę krzepnięcia mieszanin węglowodorowych np. olejów.

Znane są sposoby otrzymywania dodatków lepkościowych na bazie polimerów estrów kwasu metakrylowego i alkoholi o długości łańcucha C_1-C_{22} , bądź na bazie polimerów nienasyconych węglowodorów, przy czym w obu sposobach można prowadzić tak polimeryzację i stosować taką bazę surowcową by otrzymywać polimery różnych monomerów czyli kopolimery. Dodatki lepkościowe typu polimetakrylanów wprowadzone do oleju podwyższają jego wskaźnik lepkości oraz obniżają temperaturę krzepnięcia, natomiast otrzymane na bazie węglowodorów nienasyconych tylko podwyższają wskaźnik lepkości bez efektu depresacyjnego. Polimeryzację prowadzi się w rozpuszczalniku węglowodorowym przy czym może ona mieć charakter polimeryzacji jonowej bądź wolnorodnikowej w zależności od stosowanych surowców i inicjatora.

Najczęściej stosowanymi inicjatorami polimeryzacji jonowej są związki metaloorganiczne np. dwuetylochloroglin lub chlorek glinu i inne, natomiast inicjowanie polimeryzacji wolnorodniko-

2

wej realizowane jest przez stosowanie inicjatora nadtlenkowego np. nadtlenku benzoilu, kumenu i inne lub azowego np. nitryl kwasu azodwumazasłowego. Temperaturę i czas polimeryzacji dobiera się do charakteru polimeryzacji i stosowanego inicjatora, przy czym polimeryzację jonową prowadzi się w niższych temperaturach -20°C do 20°C a wolnorodnikową w wyższych od 75 do 150°C . Proces otrzymywania kończy operacja oddestylowania rozpuszczalnika i rozcieńczenia olejem polimeru, w przypadku stosowania niskowrzących rozpuszczalników a w przypadku stosowania wysokowrzących rozpuszczalników stosuje się tylko rozcieńczenie olejem.

Według polskich opisów patentowych nr 56100, 46345 otrzymuje się dodatek lepkościowy typu polimetakrylanów lub poliakrylanów na drodze polimeryzacji wolnorodnikowej estrów kwasu metakrylowego lub akrylowego o ogólnym wzorze: $\text{CH}_2\text{C}(\text{R}_1)/\text{COOR}_2$ gdzie: $\text{R}_1=\text{H}_1$ lub CH_3 , R_2 = łańcuch węglowodorowy o liczbie atomów węgla C_1 do C_{22} .

Otrzymany tym sposobem dodatek podwyższa wskaźnik lepkościowy i obniża temperaturę krzepnięcia oleju uszlachetnianego, charakteryzuje się jednak słabą odpornością na działanie sił ścinających. Słaba odporność na działanie sił ścinających polimetakrylanowych dodatków lepkościowych ogranicza możliwości ich stosowania ze

względem na szybką utratę lepkości oleju smarowego uszlachetnianego tym dodatkiem.

Dlatego do uszlachetniania olejów średniej i wysokiej klasy stosuje się dodatki lepkościowe otrzymywane na bazie olefin np. kopolimery etylenowo-propylenowe czy styrenowo-butadienowe, których wadą jest między innymi to, że nie obniżają temperatury krzepnięcia i wymagają wspomagania depresatorami. Podwyższenie odporności na działanie sił ścinających polimetakrylanowego dodatku lepkościowego można uzyskać przez prowadzenie procesu polimeryzacji wolnorodnikowej w dużej ilości rozpuszczalnika.

Według autorów patentu ZSRR nr 378403 polimeryzację estrów kwasu metakrylowego lub akrylowego o długości łańcucha C_7-C_{20} prowadzi się w niskowrzącym rozpuszczalniku organicznym (benzen, toluen, ksylen itp.), który stosowany jest w ilości 120–350% w stosunku do ilości monomerów. Po filtracji roztworu polimeru, oddestylowuje się rozpuszczalnik pod próżnią i rozcieńcza olejem uzyskując dodatek do otrzymywania wysokoindexowych i niskokrępnących olejów praktycznie nie ulegający destrukcji.

Wadą powyższego rozwiązania jest stosowanie toksycznych rozpuszczalników w bardzo dużych ilościach. Utrudnia to w sposób zasadniczy prowadzenie procesu w skali przemysłowej tym bardziej, że rozpuszczalnik musi być praktycznie całkowicie oddestylowany ze względu na wysoką temperaturę zapłonu wymaganą dla dodatków a usuwanie rozpuszczalnika z wysokocząsteczkowych substancji jakimi są polimery wymaga stosowania ostrego reżimu temperaturowego przy udziale bardzo sprawnych urządzeń. Ponadto stosowanie wysokich temperatur niekorzystnie odbija się na własnościach gotowego dodatku.

Celém wynalazku jest uzyskanie dodatku o podwyższonej odporności na działanie sił ścinających wykazującego własności depresacyjne i podwyższenie wskaźnika lepkości olejów, mającego kilkakrotnie lepszą odporność na destrukcję mechaniczną od typowego dodatku polimetakrylanowego.

Cel ten osiągnięto przez zastosowanie i dobór bazy surowcowej składającej się z monomerów o wzorze: $ArCH:CH_2$ (I) oraz $CH_2C(R_1)COOR_2$ (II) w których Ar — oznacza pierścień benzenowy, $R_1=CH_3$ R_2 łańcuch węglowodorowy o ilości atomów węgla 1 do 22. Monomery te poddaje się kopolimeryzacji wolnorodnikowej prowadzonej w oleju jako rozpuszczalniku w temperaturze 75 do 95°C przez okres 5 do 10 godzin, inicjowanej nadtlenkowym lub azowym inicjatorem w ilości 0,01 do 1% wagowych w stosunku do wsadu.

Ilościowy skład monomerów poddawanych kopolimeryzacji przedstawia się następująco: 0,5 do 30% wagowych styrenu (I) i 70 do 99,5% wagowych estrów kwasu metakrylowego (II), przy czym estry kwasu metakrylowego zawierają 1 do 20% wagowych estru alkoholu metylowego i 80 do 99% wagowych estru alkoholu nasyconego jednowodorotlenowego o długości łańcucha C_8 do

C_{22} . Otrzymany kopolimer o lepkości w 50°C 10.000 mPas przed wprowadzeniem do oleju uszlachetnionego korzystnie jest rozcieńczyć do niższej lepkości olejem, co ułatwia manipulację dodatkami.

Przykład I. Do reaktora zawierającego 2250 kg oleju wazelinowego o lepkości 36,4 mm²/s w temperaturze 20°C i temperaturze krzepnięcia —16°C, zawartości śladowych ilości węglowodorów aromatycznych i zawartości 0,012% wagowych siarki, wprowadza się 300 kg styrenu, 410 kg metakrylanu metylu, 2050 kg estrów kwasu metakrylowego wyższych alkoholi, których skład chromatograficzny przedstawia się następująco: estru alkoholu C_{10} — 15%, C_{11} — 3,0%, C_{12} — 10,5%, C_{13} — 11,5%, C_{14} — 18,0%, C_{15} — 10,5%, C_{16} — 13,5%, C_{18} — 28,5%, C_{20} — 2,0%, C_{22} — 1,0%. Zawartość reaktora miesza się i ogrzewa do temperatury 50°C, następnie wprowadza się 20 kg nitrylu kwasu azodwuwodnianego i ogrzewa do temperatury 75°C. Proces kopolimeryzacji prowadzi się w temperaturze 75 do 80°C przez okres 8 godzin mieszając cały czas zawartość reaktora.

W wyniku kopolimeryzacji otrzymuje się kopolimer o lepkości 58.300 mPas w 50°C, który rozcieńcza się olejem o lepkości 9,8 mm²/s w 100°C w stosunku 10 części wagowych kopolimeru i 7 części wagowych oleju uzyskując finalny produkt o własnościach: lepkość w 50°C 2650 mPas, liczba kwasowa 0,07 mgKOH/g, temperatura zapłonu 163°C (tygiel otwarty). Tak otrzymany dodatek wprowadza się do oleju otrzymanego z zachowawczej przeróbki ropy, odparafinowanego metodą rozpuszczalnikową o własnościach: wskaźnik lepkości 85,4, lepkość w 50°C 33,91 mm²/s, lepkość w 100°C 7,04 mm²/s, temperatura krzepnięcia —16°C, uzyskując następujące wyniki:

Lp.	Zawartość dodatku badanego w oleju	Temperatura krzepnięcia (°C)	Wskaźnik lepkości	Odporność na ścinanie (%)
1.	Olej bez dodatku	—16	85,4	0
2.	Olej + 1% dodatku	—29	99,7	—
3.	Olej + 2% dodatku	—	110,1	—
4.	Olej + 5% dodatku	—	115,4	11,3

Badanie według testu Diesla Injector Fig.

Przykład II. Do reaktora zawierającego 2000 kg oleju wazelinowego o lepkości 36,4 mm²/s w temperaturze 20°C i temperaturze krzepnięcia —16°C, zawartości śladowych ilości węglowodorów aromatycznych i zawartości 0,012% wa-

gowych, wprowadza się 270 kg styrenu, 450 kg metakrylanu metylu, 2200 kg estrów kwasu metakrylowego wyższych alkoholi o składzie: estru alkoholu C_{10} — 1,5%, C_{12} — 15,5%, C_{14} — 29,5%, C_{16} — 23,8%, C_{18} — 28,5%, C_{20} — 3,0%. Zawartość reaktora miesza się i ogrzewa do temperatury 50°C, wprowadza się 21 kg nadtlenu. benzoinu i ogrzewa do temperatury 85°C. Proces kopolimeryzacji prowadzi się przez okres 8 godzin, mieszając cały czas zawartość reaktora.

W wyniku kopolimeryzacji otrzymuje się kopo-

Lp.	Zawartość dodatku badanego w oleju	Temperatura krzepnięcia (°C)	Wskaźnik lepkości	Odporność na ścinanie
1.	Olej bez dodatku	—16	85,4	0
2.	Olej + 1% dodatku	—30	96,5	—
3.	Olej + 2% dodatku	—	106,7	—
4.	Olej + 5% dodatku	—	110,8	10

Badanie według testu Diesla Injector Rig.

limer o lepkości w 50°C 78.400 mPas, który rozcieńcza się olejem o lepkości 9,8 mm²/s w temperaturze 100°C w stosunku 10 części wagowych kopolimeru i 7 części wagowych oleju uzyskując finalny produkt o własnościach: lepkość 2800 mPas w 50°C, liczba kwasowa 0,6 mgKOH/g, temperatura zapłonu 162°C (tygiel otwarty). Tak otrzymany produkt — dodatek wprowadzono do oleju o własnościach jak w przykładzie I uzyskując następujące wyniki:

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kopolimerowego dodatku lepkościowego do olejów smarowych według znanego sposobu polimeryzacji wolnorodnikowej, w temperaturze 75°C do 95°C przez okres od 5 do 10 godzin, inicjowanej nadtlenu i/lub azowym inicjatorem w ilości 0,01 do 1% wagowy w stosunku do wsadu, **znamienny tym**, że jako monomery poddawane kopolimeryzacji stosuje się 0,5 do 30% wagowych styrenu i 70 do 99,5% wagowych estrów kwasu metakrylowego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę estrów kwasu metakrylowego zawierającą 1% do 20% wagowych metakrylanu metylu i 80% do 90% wagowych metakrylanu nasyconego alkoholu jednowodorotlenowego o długości łańcucha C_8 do C_{22} .