

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

97505

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 01.04.76 (P. 188466)

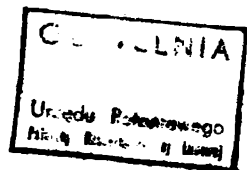
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.03.77

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1978

MKP C10m 3/24

Int. Cl.² C10M 3/24



Twórcy wynalazku: Ludomir Tokarzewski, Bogna Hołdyk-Koźbiał, Jerzy Zakrzewski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Śląski, Katowice (Polska)

Sposób otrzymywania syntetycznych, węglowodorowych olejów smarowych o strukturze aromatycznej

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania syntetycznych, węglowodorowych olejów smarowych o strukturze aromatycznej i bardzo dobrych właściwościach użytkowych, z możliwością regulacji ich lepkości w szerokich granicach. Oleje te mają dobre cechy przeciwzużyciowe w odniesieniu do smarowanych części maszynowych na odcinku tzw. korozji zmęczeniowej oraz znakomitą smarność bez żadnych dodatków uszlachetniających.

Nawet najlepsze gatunki olejów mineralnych wymagają starannych zabiegów rafinacyjnych i doboru całego zestawu środków uszlachetniających, gdyż zazwyczaj ich smarność, to jest trwałość filmu na powierzchniach smarowanych jest niewystarczająca, co odbija się także na ich cechach przeciwzużyciowych w rozumieniu trwałości smarowanych powierzchni. Dotyczy to także olejów syntetycznych. Ogromna większość olejów naturalnych i syntetycznych ulega w warunkach pracy utlenianiu, co pociąga za sobą degradację ich cząsteczek i towarzyszące jej zmniejszenie lepkości, a wskutek tworzenia się przy utlenianiu związków o charakterze kwaśnym, nabierają one z czasem właściwości korodujących w stosunku do smarowanych części maszynowych.

Oleje syntetyczne typu estrowego, na przykład estry fosforowe, mogą mieć zmniejszoną zdolność do utleniania się, ale z drugiej strony są dość kosztowne, a nadto szereg ich właściwości na wielu odcinkach, między innymi właśnie na odcinku smarności, wymaga korekcy i poprawy. Oleje estrowe są ponadto skłonne do hydrolizy, co czasem eliminuje możliwość ich zastosowania.

Bardzo chemicznie odporne i skądinąd znakomite oleje silikonowe są kilkakrotnie, a nawet kilkunastokrotnie droższe od olejów mineralnych, a poza tym cechują się małą smarnością, której na zwykłej drodze, przez wprowadzenie środków uszlachetniających, nie daje się poprawić, z powodu braku cechy rozpuszczalności stosowanych powszechnie dodatków uszlachetniających w olejach silikonowych. Fakt ten w dużym stopniu zawęża aplikację tych olejów. Podobne zastrzeżenia wysunąć można i w stosunku do innych typów olejów syntetycznych.

Celem wynalazku jest usunięcie dotychczasowych trudności i stworzenie oleju o dobrych cechach przeciwzużyciowych i bardzo dobrych smarnościach, bez żadnych dodatków uszlachetniających.

Powyższy cel udało się osiągnąć dzięki zastosowaniu sposobu, który jest przedmiotem niniejszego wynalazku. Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że jako materiał bazowy stosuje się styren, który w obecności 1–1,5% inicjatora nadtlenkowego poddaje się na gorąco telomeryzacji z dodatkiem 1–2 moli chlorowodoru w postaci stężonego, dymiącego kwasu solnego, w przeciągu 10–12 godzin, a następnie produkt odkwasza się i oddziela od lotnych produktów ubocznych na zasadzie destylacji próżniowej, po czym pozostałość deneutralizuje się i stabilizuje za pomocą dodatku małych ilości epitlenków.

Oleje otrzymane sposobem według wynalazku pozwalają w dużej mierze na wyeliminowanie podanych na początku niedogodności. Jak powiedziano, stanowią one telomery styrenu, uzyskiwane przy współudziale chlorowodoru. Dzięki budowie aromatycznej oleje te są odporne na utlenianie, a dzięki dużym rozmiarom cząsteczek mają minimalną prężność pary. Oleje te, bez żadnych dodatków, mają smarność podstawową – wyrażającą się w obciążeniu zespawania mierzonym w aparacie czterokulowym – około 620 kG, co je od razu kwalifikuje jako wysokiej klasy oleje EPL, a ich cechy przeciwzuzyciowe wyrażone za pomocą tzw. czasu pittingu w aparacie czterokulowym wynoszą 60 do 90 minut, pod obciążeniem 600 kG. Opisywane oleje nie mieszają się z olejami mineralnymi, są jednak rozpuszczalne w wielu rozpuszczalnikach organicznych i olejach estrowych. Oleje według wynalazku mogą być użyte bezpośrednio jako oleje przekładniowe, bądź traktowane być mogą jako tanie i łatwo dostępne oleje bazowe syntetyczne, których cechy za pomocą odpowiednio dobranych dodatków można w dalszym ciągu modyfikować i poprawiać. Przedstawione oleje nie mają dobrych indeksów viskozowych, biorąc jednak pod uwagę ich przeznaczenie, dla większości przypadków nie ma to większego znaczenia. Proponowane oleje nie wykazują działania korodującego na stali, miedzi lub cynku.

Przykład I. Do 520 g (5 moli) wolnego od inhibitorów, świeżo destylowanego styrenu wprowadza się 5 g inicjatora w postaci nadtlenku benzoilu i umieszcza w reaktorze zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną i w bardzo energiczne mieszadło z zamknięciem szlifowym. Następnie wprowadza się 500 g stężonego, dymiącego kwasu solnego. Jego stężenie wynosić winno 36–38%. Dalej uruchamia się mieszadło i układ ogrzewa do wrzenia przez okres 10–12 godzin, odprowadzając do wyciągu poprzez chłodnicę zwrotną nadmiar desorbującego się chlorowodoru. Najistotniejszą sprawą jest duże stężenie chlorowodoru w układzie i energiczne mieszanie. Po upływie podanego czasu zawartość reaktora ochładza się, wytworzony olej oddziela od kwasu, po czym w celu usunięcia resztek nieprzereagowanego styrenu i lotnych, małowielopiętrowych produktów ubocznych, olej wygrzewa się pod zmniejszonym ciśnieniem około 20 mm Hg, stopniowo podnosząc temperaturę do 160–180°C. Po usunięciu części lotnych, olej dla pełniejszego odkwaszenia przedmuchuje się na gorąco przez okres kilku godzin strumieniem powietrza. Po ochłodzeniu do około 50°C olej deneutralizuje się i stabilizuje dodatkiem około 1% epichlorohydryny glicerynowej, epidiań, bądź innych epitlenków. Otrzymuje się około 160 g żółtawego, ciężkiego oleju, co stanowi 30% wydajności. Olej ten ma lepkość 700 cSt w temperaturze 50°C i 74 cSt w temperaturze 100°C. Jego współczynnik załamania światła $n_D^{20} = 1,571$. Produkt zawiera 2,6% chloru, co odpowiada średniej masie cząsteczkowej około 1400. Obciążenie zespawania mierzone w aparacie czterokulowym wynosi dla opisywanego oleju 620 kG, a czas pittingu przy obciążeniu 600 kG 80 minut.

Przykład II. 520 g styrenu z dodatkiem 6 g nadtlenku benzoilu miesza się energicznie i ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną wspólnie z 750 g dymiącego, 36–38% kwasu solnego. Desorbujący się chlorowódor odprowadza się poprzez chłodnicę zwrotną do wyciągu lub absorbuje w wodzie. Ogrzewanie i mieszanie kontynuuje się przez 10–12 godzin, po czym układ ochładza się, oddziela kwas, a olej ogrzewa pod próżnią (20 mm Hg), w temperaturze 160–180°C, w celu usunięcia lekkich i łatwo lotnych produktów. Na koniec przez okres około 3 godzin olej na gorąco przedmuchuje się powietrzem dla usunięcia resztek zaokludowanego chlorowodoru. Wreszcie olej deneutralizuje się i stabilizuje przez dodatek 1% epitlenków. Wydajność oleju około 317 g, co stanowi 57%. Olej ma lepkość 867 cSt/20°C, 172 cSt/50°C i 16,5 cSt/100°C. Zawartość chloru około 3,5%, co odpowiada średniej masie cząsteczkowej około 1000. Olej ma obciążenie zespawania i właściwości przeciwzuzyciowe podobne, jak w przykładzie I.

Przykład III. W 520 g świeżo destylowanego styrenu rozpuszcza się 5 g nadtlenku benzoilu jako inicjatora i uzyskany roztwór miesza ogrzewając do wrzenia pod chłodnicą zwrotną z 1000 g dymiącego kwasu solnego o stężeniu 36–38%. Ogrzewanie i mieszanie prowadzi się przez 10–12 godzin, odprowadzając poprzez chłodnicę nadmiar desorbującego się chlorowodoru. Po zakończeniu procesu produkt reakcji oddziela się od kwasu, ogrzewa pod zmniejszonym ciśnieniem, jak to podano w przykładach poprzednich, przedmuchuje przez kilka godzin na gorąco powietrzem, po czym stabilizuje dodatkiem około 1% epitlenku. Wydajność oleju wynosi około 30%. Olej ma lepkość 470 cSt/20°C, 60 cSt/50°C i 8 cSt/100°C. Masa cząsteczkowa oleju około 700, a jego obciążenie zespawania ok. 550 kG.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania syntetycznych, węglowodorowych olejów smarowych o strukturze aromatycznej, znamienny tym, że jako materiał bazowy stosuje się styren, który w obecności około 1% inicjatora nadtlennkowego poddaje się na gorąco telomeryzacji z dodatkiem 1–2 moli chlorowodoru w postaci stężonego, dymiącego kwasu solnego, w przeciągu 10–12 godzin, a następnie produkt odkwasza się i oddziela od lotnych produktów ubocznych na zasadzie destylacji próżniowej, po czym pozostałość doneutralizuje się i stabilizuje za pomocą dodatku małych ilości epitlenków.