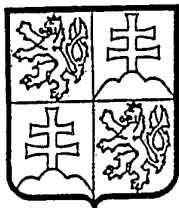


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS

276 935

(21) Číslo přihlášky : 5410-90
(22) Přihlášeno : 02.11.90
(30) Prioritní data : 02.11.89 - US -
- 89/286645
(40) Zveřejněno : 13.08.91
(47) Uděleno : 20.07.92
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 16.09.92

(13) Druh dokumentu : B6
(51) Int. Cl.⁵ :
C 10 M 107/34
C 09 K 5/04
//C 10 N 40:30

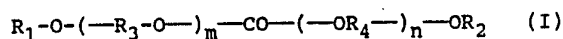
(73) Majitel patentu : MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD., Chiyoda, JP

(72) Původce vynálezu : Mizui Kinya, Ichibara, JP;
Furuya Yoshiaki, Chiyoda, JP

(54) Název vynálezu : Kompozice mazacího oleje

(57) Anotace :

Kompozice mazacího oleje obsahující glykoetherkarbonát obecného vzorce I, kde R_1 a R_2 jsou nezávisle na sobě nižší alkylová skupina, R_3 a R_4 jsou nezávisle na sobě ethylenová skupina nebo isopropylenová skupina a m a n jsou nezávisle na sobě celé číslo od 2 do 10. Použití kompozice mazacího oleje pro průmyslový převodový olej, mazací olej pro chladicí zařízení, mazací olej pro vlákna a mazací olej pro válcování a dále pro chladicí zařízení, která používají jako refrigerant freon, který nepůsobí destruktivně na ozonovou vrstvu, jako je Freon R-134a. Dále mohou být kompozice mazacího oleje podle tohoto řešení použity jako mazací olej pro chladicí zařízení, tyto kompozice obsahují freon, který nepůsobí destruktivně na ozonovou vrstvu, jako je Freon R-134a, spolu s glykoetherkarbonátem obecného vzorce I.



Kompozice mazacího oleje.

Oblast techniky

Předložený vynález se týká mazacích olejů, zejména mazacích olejů pro průmyslové převodové oleje, automobilové motorové oleje, automobilové převodové oleje, mazacích olejů pro vlákna, mazacích olejů pro válcování a mazacích olejů pro chladicí zařízení, které mají vynikající mazací vlastnosti a detergenti. Předložený vynález se zvláště týká mazacích olejů upravených pro mazací olej pro chladicí zařízení, kde se jako refrigerant používá hydrogenuvaný fluoruhlovodík (HFC) jako je Freon R-134a, který nepůsobí destruktivně na ozonovou vrstvu.

Dosavadní stav techniky

Mazací oleje zahrnují průmyslové převodové oleje, motorový olej, mazací olej pro vlákna, mazací olej pro válcování a mazací olej pro chladicí zařízení.

Protože se pracovní podmínky v různých průmyslových strojích stávají náročnějšími, je vyžadováno, aby si průmyslový převodový olej udržoval své mazací vlastnosti a detergenti při vysoké teplotě. Zejména jsou požadovány zlepšené mazací vlastnosti a detergenti u průmyslových převodových olejů používaných při termosetovém povlákání a pečení potravin. Dosud se zde používají mazací oleje typu syntetických uhlovodíků, typu esterů karboxylových kyselin nebo glykolového typu.

Oleje na bázi syntetických uhlovodíků a oleje na bázi esterů karboxylových kyselin mají nedostatky v mazacích vlastnostech a navíc mají tu nevýhodu, že nemohou být použity jako mazací olej při vysoké teplotě, protože vytvářejí při zahřívání po dlouhou dobu karbid. Naopak i když glykolový mazací olej je výhodný proto, že netvoří mnoho karbidu při dlouhodobém zahřívání, má nedostatečné mazací vlastnosti a vysokou hygroskopičnost. V souladu s tím je zapotřebí zlepšení.

U motorových olejů je vyžadováno, aby měly mazací vlastnosti a rozptylovací schopnost při vyšší teplotě po delší dobu v souladu se zvýšeným výkonem automobilových motorů. Jestliže je tento požadavek řešen přidavkem aditiv do motorového oleje, vede toto řešení ke zvýšení jejich přidávaného množství. Zvýšení přidávaného množství těchto látek vyvolává nežádoucí výsledky jako je srážení nebo usazování majonézovité kaše. I když tyto problémy byly řešeny použitím minerálního oleje v kombinaci se syntetickým uhlovodíkovým olejem nebo olejem na bázi esteru karboxylové kyseliny, vykazují připravené oleje nedostatečné mazací vlastnosti a rozptylovací schopnost, jestliže se použijí při vysoké teplotě po dobu časově dlouhou. Mazací olej pro dvoutaktní motory, rozdíl od výše uvedených automobilových motorů, to znamená čtyřtaktních motorů, vyhoří po přidání k benzínu, což je dáno mechanismem motorů, a proto je jeho detergenti zvláště důležitá. I když se používá ricinový olej, polybuten a podobně pro mazací olej pro dvoutaktní motory, je jejich schopnost a detergenti nedostatečná.

Převodový olej pro automobily, zejména pro ATF má mít nízký koeficient tření a jeho sníženou změnu s časem. Používají se antitřikční činidla a tření upravující činidla. U automobilového převodového oleje, obsahujícího tato aditiva, se projevuje ten nedostatek, že se jeho koeficient tření s časem zvyšuje.

Jako mazací oleje pro vlákna se obvykle používají mazací oleje na bázi esterů karboxylových kyselin a glykolové mazací oleje, nemohou však současně zajistit dostatečné mazací vlastnosti a detergenci.

Mazací olej, obsahující lůj jako svoji hlavní složku, může být obvykle používán jako mazací olej pro válcování. Přes své vysoké mazací vlastnosti a vynikající účinnost při válcování, je takový mazací olej extrémně špatný pokud se jedná o detergenci, a proto je potřebný proces promývání zbylého oleje. I když se použije mazací olej na bázi esteru karboxylové kyseliny jako olej pro válcování, prokazuje se jako prakticky málo použitelný pro své špatné mazací vlastnosti, i když má vynikající detergenci.

S výměnou chladicího plynu v chladicích zařízeních za Freon R-134a ($\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_3$), který je fluorovaným uhlovodíkem (HFC), který nepůsobí destruktivně na ozonovou vrstvu, dříve pro chladicí zařízení používané minerální oleje a alkybenzeny jsou nevhodné, protože nejsou vzájemně rozpustné s chladicím plynem. Mazací olej glykoletherového typu může být běžně použit pro mazací olej pro chladicí zařízení, kde se používá výše uvedený refrigerant.

Například US patent č. 4755316 popisuje kompresní chladicí kompozici složenou z tetrafluorethanu a polyoxyalkylenglykoli, který má molekulovou hmotnost od 300 do 2 000 a kinematickou viskozitu při 37 °C asi 25 až 150 cSt.

Takový glykoletherový mazací olej má přesto nedostatečnou tepelnou stabilitu a vysokou hygroskopičnost a navíc je třeba poukázat na to, že má tu nevýhodu, že smršťuje kaučukové těsnicí materiály jako je nitrilkaučuk (NBR) a zvyšuje jejich tvrdost.

US patent č. 3627810 popisuje způsob přípravy karbonátů vyšších alkoholů reprezentovaných vzorcem R OCOOR a karbonáty jsou uváděny jako vhodné pro hydraulické oleje, mazací olej a plastifikátory. Popis však nicméně neposkytuje zřetelnější popis jejich konkrétního použití, například pro mazací olej pro chladicí zařízení, zvláště refrigerátový mazací olej s vynikající vzájemnou rozpustností s Freonem, který nepůsobí destruktivně na ozonovou vrstvu. Ve výše uvedeném vzorci jsou R a R každý zbytek vyššího alkoholu.

US patent č. 3657310 uvádí způsob přípravy karbonátů vzorce $\text{ROCOO(AO)}_n\text{R}$. Ačkoliv tyto karbonáty jsou uváděny jako vhodné mazací oleje, hydraulické oleje a plastifikátory, jejich konkrétní použití, například pro mazací olej pro chladicí zařízení, zejména mazací olej pro chladicí zařízení s vynikající vzájemnou rozpustností s Freonem, který nepůsobí destruktivně na ozonovou vrstvu. Ve výše uvedeném vzorci R a R znamenají každý jednovaznou alifatickou skupinu a A představuje alkylenovou skupinu mající 2 až 4 atomy uhlíku a n znamená celé číslo, které není menší než 1.

Evropský patent č. 089709 uvádí způsob přípravy karbonátu vyššího alkoholu esterovou výměnnou reakcí mezi vyšším alkoholem, majícím molekulovou hmotnost od 100 do 270 a alkoholkarbonátem majícím nízkou teplotu varu, a mazací olej, obsahující tyto karbonáty vyšších alkoholů.

Japonský patent L-O-P č. 37,568/1973 uvádí motorovou přenosovou kapalinu, obsahující alespoň jeden karbonát obecného vzorce



kde R^1 a R^2 nezávisle na sobě znamenají vodík, alifatickou skupinu, aromaticky substituovanou alifatickou skupinu, aromatickou skupinu, acylovou skupinu, alkoxydarbonylovou skupinu nebo aryloxyskupinu, n je číslo od 1 do 10 a X je alkylenová skupina mající alespoň dva atomy uhlíku v hlavním uhlíkovém řetězci molekuly, molekulový řetěz popřípadě obsahuje cykloalkylenovou skupinu, aralkylenovou skupinu, arylenovou skupinu nebo alespoň jeden heteroatom. Použití karbonátových esterů uváděných v publikaci je pro přenosovou kapalinu a ne pro mazací olej.

Navíc japonská patentová publikace č. 4727/1971 uvádí způsob přípravy polyethylenglykolmonomethyletherkarbonátů obecného vzorce



kde x a y jsou každý 2 nebo 3.

Publikace uvádí, že polyethylenglykolmonomethyletherkarbonáty popsané shora jsou vhodné pro přípravu brzdové kapaliny a mohou být použitelné jako syntetické lubrikanty. Není však jasné popsáno konkrétní použití, například jako mazací olej pro chladičí zařízení, zvláště jako mazací olej pro chladičí zařízení s vynikající vzájemnou rozpustností s Freonem, který nepůsobí destruktivně na ozonovou vrstvu.

Podstata vynálezu

Předložený vynález je zaměřen na odstranění výše uvedených problémů spojených s metodami podle předcházejícího stavu techniky a předmětem předloženého vynálezu je poskytnout mazací olej, mající vynikající mazací vlastnosti s freonem, který nepůsobí destruktivně na ozonovou vrstvu, jako je Freon R-134a.

Mazací olej podle předloženého vynálezu zahrnuje glykol-etherkarbonát obecného vzorce I



kde R_1 a R_2 jsou nezávisle na sobě nižší alkylová skupina, R_3 a R_4 jsou nezávisle na sobě ethylenová skupina nebo isopropylenová skupina a m a n jsou nezávisle na sobě celé číslo od 2 do 10.

Mazací olej podle předloženého vynálezu má vynikající mazací vlastnosti a detergenti a jeho viskozita při nízké teplotě může být snadněji snížena ve srovnání s minerálním olejem nebo estero-

vým mazacím olejem. Výsledkem je, že mazací olej podle předloženého vynálezu může být v širokém rozsahu použit jako převodový olej, automobilový motorový olej, automobilový převodový olej, mazací olej pro chladicí zařízení, mazací olej pro vlákna a mazací olej pro válcování.

Mazací olej podle předloženého vynálezu je vynikající nejen pro své shora popsané vlastnosti, ale také pro vzájemnou rozpustnost s freonem, který nepůsobí destruktivně na ozonovou vrstvu, jako je Freon R-134a a proto může být použit jako mazací olej pro chladicí zařízení, kde se jako refrigerant používá freon, který nepůsobí destruktivně na ozonovou vrstvu jako je Freon R-134a.

V mazacím oleji podle tohoto vynálezu, který může také být použit jako mazací olej pro chladicí zařízení, může být použit freon, který nepůsobí destruktivně na ozonovou vrstvu, jako je R-134a společně s glykoetherkarbonátem obecného vzorce I uvedeného výše.

Výraz "mazací olej" v tomto popise zahrnuje glykoetherkarbonát podle vynálezu a další složky a mazací olej složený pouze z uvedeného glykoetherkarbonátu.

Mazací olej podle předloženého vynálezu je dále blíže ilustrován.

Mazací olej podle předloženého vynálezu zahrnuje glykoetherkarbonát obecného vzorce I



kde R_1 a R_2 jsou nezávisle na sobě nižší alkylová skupina.

Konkrétní příklady nižší alkylové skupiny ve významu R_1 a R_2 zahrnují methyl, ethyl, propyl, isopropyl, isobutyl, sek.butyl, terc.butyl, pentyl, isopentyl, neopentyl, n-hexyl, isohexyl.

Ve výše uvedeném obecném vzorci I R_3 a R_4 znamenají nezávisle na sobě ethylenovou skupinu nebo isopropylenovou skupinu.

V obecném vzorci I uvedeném výše jsou m a n nezávisle na sobě celé číslo od 2 do 10.

V předloženém vynálezu jsou R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , m a n ve výše uvedeném obecném vzorci I jsou voleny podle zamýšleného použití. Například jestliže R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , m a n v glykoetherkarbonátu obecného vzorce I jsou zvoleny tak, že výsledný glykoetherkarbonát má kinematickou viskozitu (JIS K-2283) asi 8 cSt při 100 °C, je mazací olej, obsahující výsledný glykoetherkarbonát popsáný výše, zejména vhodný pro chladicí zařízení, kde se jako refrigerant používá freon, který nepůsobí destruktivně na ozonovou vrstvu, jako je Freon R-134a. Výhodné použití výše uvedeného glykoetherkarbonátu vyplývá z jeho vynikající vzájemné rozpustnosti s freonem, který nepůsobí destruktivně na ozonovou vrstvu při teplotách tak nízkých jako je -20 °C a tak vysokých jako 90 °C.

Glykoetherkarbonáty představované obecným vzorcem I uvedeným výše mohou být připraveny, například, esterovou výměnnou reakcí polyalkylenglykolmonoalkyletheru za přítomnosti přebytku karbonátu alkoholu, majícího relativně nízkou teplotu varu. Takový postup nevyžaduje použití vysoce toxického plynu, jak je tomu v případě fosgenového postupu a je proto výhodný z hlediska bezpečnosti.

Konkrétní příklady polyalkylenglykolmonoalkyletherů popsaných výše zahrnují ethylenglykolmonoalkylethery, diethylenglykolmonoalkylethery, triethylenglykolmonoalkylethery, tetraethylenglykolmonoalkylethery, propylenglykolmonoalkylethery, dipropylenglykolmonoalkylethery, tripropylenglykolmonoalkylethery a tetrapropylenglykolmonoalkylethery. Navíc, podle předloženého vynálezu, polyalkylenglykolmonoalkylethery vytvořené jako vedlejší produkty během výroby konkrétně výše uvedených polyalkylenglykolmonoalkyletherů, mající relativně vysoké teploty varu, mohou být také jednotlivě použity jako jejich náhrada a mohou být také použity ve směsi s polyalkylenglykolmonoalkylethery konkrétně uvedenými výše.

Dále mohou být glykoetherkarbonáty obecného vzorce I, mající vhodnou viskozitu, připraveny vhodným výběrem délky uhlovodíkového řetězce a stupně polymerace polyalkylenglykolu. Mimoto charakteristiky jako jsou charakteristiky při nízké teplotě, odolnost vůči teplu a vliv na botnění kaučuku polyalkylenglykolu, mohou být upraveny volbou struktury uhlovodíkového řetězce a jejich polyalkylenglykolové skupiny.

Takto získané glykoetherkarbonáty mají vynikající mazací vlastnosti, nízkou hygroskopičnost a dobrou detergenti ve srovnání s glykoethery a mohou být proto použity pro průmyslové převodové oleje, automobilové motorové oleje, automobilové převodové oleje, mazací oleje pro vlákna, mazací oleje pro válcování a mazací oleje pro chladicí zařízení.

Mazací oleje podle předloženého vynálezu obsahují glykoetherkarbonát v množství 1 až 100 dílů hmot. vztaženo na 100 dílů hmot. celkového mazacího oleje. V důsledku toho může být glykoetherkarbonát použit samotný jako mazací olej a také může být použit v kombinaci s dalšími složkami do formy mazacího oleje.

Například, v případě použití mazacího oleje podle vynálezu jako průmyslového převodového oleje, automobilového motorového oleje a automobilového převodového oleje, může být mazací olej spojen s vhodnými složkami přidanými ke glykoetherkarbonátu jako jsou minerální oleje, například neutrální olej a těžká složka mazacích olejů. Je také možné spojit tyto látky s olefinovým oligomerem jako je kapalný polybutenový a kapalný decenový oligomer, estery karboxylových kyselin jako je diisooktyladipát, diisoktylsebakát a dilaurylsebakát a rostlinný olej. V souladu s předloženým vynálezem může mazací olej také obsahovat známá aditiva pro mazací olej, která jsou popsána v knize nazvané "Aditives for Petroleum Products", vydané Toshio Sakurai (publikovaná v r. 1974 Saiwai Shobo) a podobně, jakož i dispergační činidla pro čištění, antioxidanty, aditiva zvyšující odolnost proti zátěži, látky, které zlepšují olejovitost a depresanty teploty tečení

v takém množství, které nebude poškozovat předmět vynálezu.

V případě použití mazacího oleje podle předloženého vynálezu jako mazacího oleje pro chladicí zařízení, může být mazací olej spojen s dalšími vhodnými složkami, zahrnujícími glykolethery a minerální olej jako je neutrální olej a těžká složka mazacích olejů, přidáním těchto látek ke glykoletherkarbonátu. Může být také spojen s kapalným polybutenovým a kapalným decenovým oligomerem, esterem karboxylové kyseliny jako je diisooktyladipát, diisooktylsebakát a dilaurylsebakát a rostlinný olej. V případě použití jako mazacího oleje pro chladicí zařízení, kde se používá HFC jako je Freon R-134a (tetrafluorethan) jako chladicí plyn, který nepůsobí destruktivně na ozonovou vrstvu, jsou pro mazací olej podle předloženého vynálezu další aditiva omezena na glykolethery a estery karboxylových kyselin z hlediska jejich vzájemné rozpustnosti. Je požadováno, aby množství těchto aditiv nebylo větší než 60 % celkové hmotnosti mazacího oleje, proto aby nebyla zhoršena tepelná odolnost, vzájemná rozpustnost s Freonem R-134a a rezistence vůči hygroskopičnosti. Dále mohou mazací oleje obsahovat aditiva popsaná výše. Dále, mazací olej pro chladicí zařízení může také obsahovat freon, který nepůsobí destruktivně na ozonovou vrstvu, jako je Freon R-134a.

Jestliže se použije glykoletherkarbonát, který obsahuje mazací směs podle předloženého vynálezu, pro mazací olej pro válcování, strojní olej, mazací olej pro vlákna atd., může být glykoletherkarbonát použit ve formě vodné emulze připravené s vhodnými, běžně používanými emulgátory.

Mazací olej podle předloženého vynálezu obsahuje specifický glykoletherkarbonát a má proto vynikající mazací vlastnosti a detergentci. Dále může být jeho viskozita při nízké teplotě snadněji snížena ve srovnání s minerálním olejem nebo esterovým mazacím olejem.

Výsledkem toho je, že mazací olej podle předloženého vynálezu může být v širokém rozsahu použit pro průmyslový převodový olej, automobilový motorový olej, automobilový převodový olej, mazací olej pro chladicí zařízení, mazací olej pro vlákna a mazací olej pro válcování.

Mazací olej podle předloženého vynálezu je vynikající nejen pro své výše uvedené vlastnosti, ale také pro vzájemnou rozpustnost s freonem, který nepůsobí destruktivně na ozonovou vrstvu, zahrnujícím Freon R-134a, a může být proto použit jako mazací olej pro chladicí zařízení, kde se jako refrigerant používá freon, který nepůsobí destruktivně na ozonovou vrstvu, jako je Freon R-134a.

Konkrétní účinky, které se získají, jestliže se mazací olej podle předloženého vynálezu použije jako shora uvedené mazací oleje, jsou popsány níže.

1) Průmyslový převodový olej

Mazací olej podle předloženého vynálezu může být použit nejen obecně jako průmyslový převodový olej, ale také jako řetězový olej, u kterého je vyžadována zvláště vynikající detergentce a ma-

zací vlastnosti.

2) Automobilový motorový olej

Mazací olej podle předloženého vynálezu má vynikající mazací vlastnosti a detergenci, a proto může splňovat požadavky na značně zlepšené vlastnosti motorového oleje, u kterého je detergence považována za velmi důležitou.

Množství přidávaných aditiv jako jsou čisticí disperganty a stabilizátory pro mazací olej podle předloženého vynálezu, může být sníženo ve srovnání s množstvím, které se běžně používá u obvyklých automobilových motorových olejů a mohou tak být překonány problémy jako je tvorba majonézovité kaše a srážení nerozpustných složek, které jsou pravděpodobně způsobeny použitím přebytku těchto látek.

Dále, protože mazací olej podle předloženého vynálezu je vynikající jak z hlediska mazacích vlastností, tak detergence ve srovnání s běžnými mazacími oleji pro dvoutaktní motory, může být také použit jako motorový olej pro tyto dvoutaktní motory, mimo použití pro motory čtyřtaktní.

3) Automobilový převodový olej

Mazací olejová kompozice podle předloženého vynálezu má vynikající mazací vlastnosti a detergenci a má navíc nízký koeficient tření a málo se mění v závislosti na čase.

4) Mazací olej pro chladicí zařízení

Jelikož kompozice mazacího oleje podle předloženého vynálezu obsahuje specifický glykoetherkarbonát, který je rozpustný ve Freonu R-134a ($\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_3$), který představuje HFC nepůsobící destruktivně na ozonovou vrstvu a při použití jako chladicí plyn má navíc vynikající tepelnou stabilitu a rezistenci vůči hygroskopičnosti a zabraňuje smrštění kaučukových těsnicích materiálů jako je NBR, při zachování těsnicího účinku. Dále mazací olejová kompozice podle předloženého vynálezu vykazuje podobné těsnicí účinky pro EPDM a SBR a EPDM a SBR tedy mohou být použity jako kaučukové těsnicí materiály.

5) Mazací olej pro vlákna

Kompozice mazacího oleje podle předloženého vynálezu má vynikající mazací vlastnosti a odolnost vůči dýmání ve srovnání s běžně užívaným glykoetherovým olejem.

6) Mazací olej pro válcování

Kompozice mazacího oleje podle předloženého vynálezu má mazací vlastnosti a válcovací schopnosti stejnou nebo lepší, než obvykle používaný mazací olej pro válcování obsahující hlavně lůj, téká bez karbonizace pouhým zahříváním a má vynikající detergenci. Proto je možno vypustit čisticí proces při použití uvedené kompozice mazacího oleje.

Předložený vynález je dále ilustrován odkazy na příklady, ale je třeba tyto příklady považovat za ilustrující a nikterak neomezující předmět vynálezu.

Pro hodnocení vlastností mazacího oleje v příkladech a srovnávacích příkladech byly použity následující zkušební metody.

1) Zkušební metody

a. Kinematická viskozita podle JIS K-2283

- b. Viskozita při nízké teplotě podle ASTM D 2983
- c. Frikční charakteristiky

Koeficienty tření vzorků materiálu byly měřeny za následujících podmínek za použití testovacího zařízení pro měření tření (ochr. známka SRV, vyroben firmou Optimol K.K.):

zatížení: 200 N,
teplota: 50 °C,
časové období: 10 min.,
amplituda: 1 mm,
počet vibrací: 50 Hz a
testované vzorky: disk v kombinaci s kuličkou, oba vyrobeny SUJ-2.

Hloubka výsledného poškození byla stanovena měřením hloubky poškození disku po testu za použití zařízení pro měření nerovností povrchu (ochranná známka Surfcom 200B, vyrobený Tokyo Seimitsu K.K.).

- d. Tepelná stabilita

200 g vzorku se umístí do 100 ml kádinky a kádinka se zahřívá při 100 °C po 6,5 hodiny v pícce. Tepelná stabilita se hodnotí z poměru (úbytek vzorku) / (počáteční hmotnost vzorku). Vzorek má lepší tepelnou stabilitu jestliže vykazuje menší změnu poměru (snížení).

- e. Detergence

1 g vzorku se umístí do víčka uzávěru mastového obalu o průměru 5 cm a zahřívá se při 230 °C po 48 hodin nebo při 300 °C po 6 hodin. V případech, kdy vzorek zůstává, je černý a solidifikovaný (v karbonizovaném stavu). Měří se hmotnost vzorku před a po testu a stanoví se poměr zbývajícího vzorku, definovaný jako poměr tvorby kaše, ze kterého se hodnotí detergence vzorku.

- f. Hygroskopičnost

Do 100 ml kádinky se umístí 30 g vzorku a ponechá se stát po 48 hodin ve vzdušné lázni při teplotě 25 °C při relativní vlhkosti 75 %. Koncentrace vody ve vzorku před a po zkoušce se měří metodou Karl Fischera.

- g. Vliv na botnací vlastnosti kaučuku

Baňka obsahující 20 ml vzorku se doplní 2 druhy O-kroužků (P-22), to znamená O-kroužkem z nitrilového kaučuku (JIS B 2401 1B) a fluorkaučukovým O-kroužkem (JIS B 2401 4D), opatří se chladičem a ponoří do olejové lázně při 170 °C na dobu 70 hodin. Po testu se tyto dva kroužky z baňky vyjmou, zbaví vzorku pečlivým otřením a změří se změna hmotnosti O-kroužků.

- h. Vzájemná rozpustnost s Freonem R-134a

Zkumavka s vnitřním průměrem 10 mm o výšce 20 cm se naplní 1 ml vzorku a do této pokusné zkumavky se pomalu zavádí Freon R-134a v množství o něco větším, než je vzorek, z bomby, zkumavka je přitom chlazená na lázni suchý led-aceton. Potom se obsah promíchá lžičkou a zkumavka se přemístí do chladicí lázně o teplotě -20 °C. Rozpustnost vzorku je pozorována, jestliže je objemový poměr vzorek/(Freon R-134a) 1/1. Vzájemná rozpustnost je označena jako O (značka), jestliže je směs zcela homogenní a jako X (značka) jestliže není pozorováno kompletní rozpouštění směsi.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

5litrová tříhrdlá baňka s destilační kolonou s 10 patry typu Oldershow a teploměrem, se naplní 821 g (5 mol) triethylenglykolmonomethyletheru, 1 351 g (15 mol) dimethylkarbonátu a 9 g methanolového roztoku, obsahujícího 30 % hmot. NaOCH_3 (0,05 mol jako NaOCH_3). Směs se refluxuje zahříváním na olejové lázni pod atmosférou dusíku a probíhá reakce. Výsledný vznikající methanol se 5 hodin oddestilovává od počátku reakce a v reakci se pokračuje dokud vnitřní teplota na dně baňky dosahuje 130 °C.

V reakci se pokračuje za oddestilovávání vznikajícího methanolu a dimethylkarbonátu připojením baňky na vakuové zařízení a postupně se zvyšuje stupeň vakua vzhledem k okolnímu tlaku. Reakce se ukončí, když tlak a teplota v baňce dosáhnou cca 2 kPa a 135 °C.

Reakční roztok se neutralizuje zaváděním 2,9 g vodného roztoku, obsahujícího 85 % hmot. kyseliny fosforečné do baňky. Vzniklá vysrážená sůl se odfiltruje. Filtrát se oddestiluje při teplotě stěny baňky od 205 do 220 °C a za sníženého tlaku 0,263 kPa za použití destilačního zařízení s destilací v tenkém filmu. Odstraněná nízkovroucí složka činila 25 % hmot. celé reakční směsi.

Vysokovroucí složka reakčního roztoku, která zbývá v reakční baňce se oddestiluje při teplotě stěny 260 °C za sníženého tlaku 0,019 kPa. Tato vysokovroucí složka činí 15 % hmot. celého zbylého reakčního roztoku.

Odstraněním nízkovroucí a vysokovroucí složky z reakčního roztoku popsaného shora byl získán bis(2-/2-(2-methoxyethoxy)-ethoxy/ethyl)karbonát v množství 567 g.

Bis (2-/2-(2-methoxyethoxy)ethoxy/ethyl)karbonát byl takto získán v čistotě 98,5 % a ve výtěžku 64 %.

Základní vlastnosti tohoto karbonátu mazacího oleje byly vyhodnoceny a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 2

Opakuje se reakce provedená v příkladu 1 s tím rozdílem, že se místo triethylenglykolmonomethyletheru použije 1,031 g triethylenglykolmonobutyletheru.

Opakuje se postup z příkladu 1 při teplotě stěny 220 °C za sníženého tlaku 0,199 kPa pro odstranění nízkovroucí složky z reakčního roztoku. Vysokovroucí složka se také odstraní opakováním postupu z příkladu 1 při teplotě stěny 260 °C a za sníženého tlaku 26,6 Pa. Získá se tak 614 g bis(2-/2-(2-butoxyethoxy)ethoxy/ethyl)karbonátu.

Bis(2-/2-(2-butoxyethoxy)ethoxy/ethyl)karbonát se takto získá v čistotě 98,0 % a ve výtěžku 56 %.

Základní vlastnosti takto získaného karbonátu jako mazacího oleje byly vyhodnoceny a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Srovnávací příklad 1

Propylenoxidový glykoether (Mn 1520, Mw/Mn 1,1) byl hodnocen stejným způsobem jako mazací olej.

Výsledky jeho hodnocení jako mazacího oleje jsou uvedeny

v tabulce 1.

Srovnávací příklad 2

Podobné hodnocení bylo provedeno u mazacího oleje (ochr. známka Suniso 331, vyrobený Nihon Sun Sekiyu K.K.) pro chladicí zařízení, ve kterých se používá Freon R-12. Výsledky jeho základních vlastností jako mazacího oleje jsou uvedeny v tabulce 1.

Mazací olej není vzájemně rozpustný s Freonem R-134a, který nepůsobí destruktivně na ozonovou vrstvu.

Tabulka 1

	Př.1	Př.2	Srov. př. 1	Srov. př. 2
<u>Viskozitní charakteristiky</u>				
100 °C kinematická viskozita [cSt]	2,77	3,21	10,6	6,0
40 °C kinematická viskozita [cSt]	10,21	11,86	55,8	54,9
-20 °C viskozita (poise)	9,9	3,6	40	160
<u>Charakteristiky tření</u>				
koeficient tření	0,11	0,11	0,13	0,22
hloubka poškození [μm]	0,6	0,4	2,8	1,2
<u>Teplotní stabilita</u>				
(hmotnostní změna) [%]	-6,3	-3,5	-6,5	-10,5
<u>Detergence</u>				
230 °C, 48h	0,2	0,4	4,9	15,1
300 °C, 6h	<0,1	<0,1	2,2	5,0
<u>Hydroskopičnost</u>				
(obsah vody %)				
počáteční	0,09	0,05	0,08	0,006
po zkoušce	0,16	0,10	2,45	0,007
<u>Botnění kaučuku</u>				
(hmotnostní změna) [%]				
nitrilkaučuk	+17,0	+24,2	-1,5	+2,6
fluorkaučuk	+9,6	+2,2	+0,4	+0,3
<u>Vzájemná rozpustnost*¹</u>				
s Freonem R-134a	O	O	O	X

*¹ O: vzájemně rozpustné
X: vzájemně nerozpustné

Příklad 3

Opakuje se reakce provedená v příkladu 1 s tím rozdílem, že se místo triethylenglykolmonomethyletheru použije 700 g (1 mol) polyoxyisopropyrenglykolmono-n-butyletheru (Mn: 700, Mw/Mn: 1,1, kinematická viskozita (při 100 °C): 6,7 cSt, index viskozity:

168), 450 g (5 molů) dimethylkarbonátu, 3,6 g (0,02 molu) methanolového roztoku obsahujícího 30 % natriummethoxydu.

Takto získaný reakční roztok se neutralizuje přísadou vodného roztoku obsahujícího 85 % kyseliny fosforečné.

Dále byla z reakční směsi odstraněna pouze nízkovroucí složka a byla tak získána karbonátová směs obsahující 94,4 % di(n-butoxypolyoxyisopropyrenglykol)karbonátu a 5,6 % n-butoxypolyoxyisopropyrenglykolmethylkarbonátu.

Byly vyhodnoceny základní vlastnosti takto získaného karbonátu jako mazacího oleje, výsledky obsahuje tabulka 2.

Příklad 4

Opakuje se reakce a úprava reakční směsi podle příkladu 3 s tím rozdílem, že namísto polyoxyisopropyrenglykolmono-n-butyletheru bylo pro získání 942 g karbonátové směsi obsahující 91,2 % di(n-butoxypolyoxyethylenisopropyrenglykol)karbonátu a 8,8 % n-butoxypolyoxyethylenisopropyrenglykolmethylkarbonátu použito 500 g (1 mol) polyoxyethylenisopropyrenglykolmono-n-butyletheru (M_n : 500, M_w/M_n : 1,1, kinematická viskozita (při 100 °C): 4,7 cSt, index viskozity: 171).

Byly vyhodnoceny základní vlastnosti takto získaného karbonátu jako mazacího oleje, výsledky obsahuje tabulka 2.

Glykoetherkarbonát získaný v příkladu 3 odpovídá sloučenině, pro kterou jsou z hodnoty M_n vypočítané $m,n = 10,8$, R_3 a R_4 znamenají isopropylenovou skupinu.

Glykoetherkarbonát získaný v příkladu 4 odpovídá sloučenině, pro kterou jsou z hodnoty M_n vypočítané $m,n = 4,4$, R_3 je ethylenová skupina a R_4 je představována isopropylenovou skupinou.

Tabulka 2

	Příklad 3	Příklad 4
<u>Viskozitní charakteristiky</u>		
100 °C kinematická viskozita [cSt]	21,8	10,8
40 °C kinematická viskozita [cSt]	125,0	50,7
-20 °C viskozita (poise)	203,0	211,0
<u>Charakteristiky tření</u>		
koeficient tření	0,11	0,11
hloubka poškození [µm]	0,3	0,2
<u>Teplotní stabilita</u> (hmotnostní změna) [%]	-2,1	-2,3
<u>Detergence</u>		
230 °C, 48h	0,6	0,9
300 °C, 6h	<0,1	0,2
<u>Hydroskopičnost</u> (obsah vody %)		
počáteční	0,05	0,05
po zkoušce	0,09	0,13
<u>Botnání kaučuku</u> (hmotnostní změna) [%]		
nitrilkaučuk	+5,2	+12,5
fluorkaučuk	+1,7	+1,9
<u>Vzájemná rozpustnost*¹</u> <u>s Freonem R-134a</u>	0	0

*¹ 0: vzájemně rozpustné
X: vzájemně nerozpustné

Z tabulky 2 je vidět, že etherkarbonát z příkladu 3 a 4 vykazuje vynikající mazací vlastnosti a vzájemnou rozpustnost s freonem.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kompozice mazacího oleje, vyznačující se tím, že obsahuje glykoletherkarbonát obecného vzorce I



kde R_1 a R_2 jsou nezávisle na sobě nižší alkylová skupina, R_3 a R_4 jsou nezávisle na sobě ethylenová skupina nebo isopropylenová skupina a m a n jsou nezávisle na sobě celé číslo od 2 do 10.

2. Kompozice mazacího oleje podle bodu 1, vyznačující se tím, že dále obsahuje CH_2FCF_3 v množství, které tvoří méně než 60 hmot. procent z výsledné úhrnné kompozice mazacího oleje.
3. Použití kompozice mazacího oleje podle bodů 1 nebo 2 pro chladicí zařízení.

Konec dokumentu