

URZĄD PATENTOWY



C 10m 1/20

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 21278.

Kl. 23 c, 1.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób ulepszania węglowodorów, zwłaszcza olejów smarowych.

Zgłoszono 23 września 1933 r.

Udzielono 26 marca 1935 r.

Pierwszeństwo: 11 października 1932 r. (Niemcy).

Znany jest sposób ulepszania olejów smarowych przez dodawanie do nich węglowodorów wysokopolimeryzowanych, np. hydrokauuczuku, polistyrenu, uwodornionych żywic beztlenowych i tym podobnych, które to związki tworzą z olejami smarowymi roztwory koloidalne.

Obecnie stwierdzono, że można w pewnych warunkach osiągnąć lepsze wyniki, jeśli zamiast wysokopolimeryzowanych węglowodorów użyć wysokopolimeryzowanych tlenowych związków winylowych. Nadają się do tego celu np. produkty polimerizacji estrów winylowych kwasów tłuszczowych takich, jak kwas olejowy lub

palmitynowy, ponadto poliwinyletery alkoholi nasyconych lub nienasyconych, np. poliwinyleter alkoholu butylowego, alkoholu oktodecyłowego, alkoholu olejowego i innych. Można również stosować produkty polimerizacji kwasu akrylowego lub jego pochodnych, np. ester oktodecylopoliakrylowy. Wymienione środki można otrzymać przez polimerizację połączeń monomerycznych lub też przez chemiczną przemianę spolimeryzowanych połączeń winylowych, np. przez estyfikację alkoholu poliwinylowego z kwasem stearynowym lub przez reakcję alkoholu poliwinylowego z aldehydami.

Przez dodanie niewielkiej nawet ilości, np. 0,5 ÷ 10%, wspomnianych produktów do olejów smarowych można znacznie zwiększyć lepkość tych ostatnich lub też poprawić ich wskaźnik lepkości. Bardzo wiele wymienionych związków, zwłaszcza poliwinyletery alkoholi nienasyconych lub ich mieszaniny z produktami polimeryzacji winylesterów alkoholi nasyconych posiada własność znacznego obniżania punktu krzepnięcia olejów smarowych. Do tego celu wystarcza nieraz dodatek ułamek procentu.

Wymienione ciała dodawane są trwałe nawet w wyższych temperaturach; nie powodują one żywienia oleju lub zwęglania i spalają się, np. w silniku spalinowym, bez pozostałości. Również w razie nagrzewania ich w oleju do temperatury 300°C w ciągu 3 minut (próba) nie ulegają depolimeryzacji. Nawet nagrzewanie w ciągu 6 ÷ 9 godzin do 320°C lub 120 godzin do 250°C nie wywołało, w przeważającej liczbie przypadków, żadnych zmian ulepszonego oleju.

Zamiast gotowych spolimeryzowanych związków tlenowych winylu można dodawać do oleju związków monomerycznych i następnie przeprowadzać je w polimery najlepiej w obecności odpowiednich środków, przyspieszających polimeryzację, np. fluorku boru lub jego podwójnego związku z eterem, tróchlorku boru, chloru glinu, chloru cynku, nadtlenków takich, jak nadtlenek benzoilowy, z dodatkiem lub bez dodatku środków rozcieńczających. Zamiast czystych produktów, zdolnych do polimeryzacji, można w tym przypadku stosować mieszaniny takich związków.

Można również gotowe związki spoli-

meryzowane poddawać dalszej przemianie chemicznej, np. uwodornianiu. Można np. uwodornić eter poliwinylfenylowy na eter poliwinylcykloheksylowy. Można również inne mieszaniny węglowodorowe, niż oleje smarowe, np. benzyny, oleje gazowe, tłuszcze smarowe, produkty wyjściowe do wyrobu świec i t. d., ulepszyć przez dodanie powyższych środków.

Oprócz wymienionych poliwinylowych eterów mogą być ewentualnie użyte inne środki, ulepszające oleje smarowe, np. inne środki, obniżające punkt krzepnięcia olejów, lub inne wysokocząsteczkowe substancje organiczne, np. produkty polimeryzacji izoolefin i t. d. Można do olejów smarowych, wolnych od parafin lub ubogich w parafinę, dodać miękkiej lub twardej parafiny w celu polepszenia własności smarowych oleju, a równocześnie, dodając odpowiednich środków, nie wywołać podwyższenia punktu krzepnięcia oleju.

Znane jest co prawda stosowanie produktów polimeryzacji, organicznych estrów winylowych lub ich roztworów w organicznych rozpuszczalnikach takich, jak octan amylu lub chlorowane węglowodory, jako szybko schnących lakierów, nie ma z tem jednakże nic wspólnego wynalazek niniejszy, w myśl którego do olejów węglowodorowych dodaje się wysokopolimeryzowanych tlenowych związków winylowych w celu ulepszenia oleju.

Przykład I. Do oleju wrzecionowego dodaje się 1 ÷ 3% stałego produktu polimeryzacji estru winylostearynowego. Wpływ takiego dodatku na lepkość i krzywą lepkości oleju wrzecionowego wykazuje następująca tablica:

	Lepkość absolutna w temperaturze		
	20°C	40°C	80°C
Olej wrzecionowy bez dodatku	0,348	0,136	0,046
„ „ z 1% dodatku	0,396	0,156	0,054
„ „ z 2% „	0,437	0,169	0,059
„ „ z 3% „	0,512	0,198	0,064

Przykład II. Jeśli do oleju maszynowego dodać 1% eteru poliwinyllooktodecyłowego względnie 1% eteru poliwinyllobuty-

lowego, to otrzymuje się olej o następujących własnościach pod względem lepkości.

	Lepkość w temperaturze		Wskaźnik lepkości
	38°C	99°C	
Olej maszynowy bez dodatku	7,9°E	1,5°E	4,9
z dodatkiem 1% eteru poliwinyllooktodecyłowego . .	8,7°E	1,56°E	26
z tym samym dodatkiem po ogrzaniu do 300°C przez 3 minuty	8,6°E	1,57°E	34,6
z dodatkiem 1% eteru poliwinyllobutyłowego	11° E	1,71°E	62,2
z tym samym dodatkiem po ogrzaniu do 300°C przez 3 minuty	10,8°E	1,66°E	46,2

Przykład III. Przez polimeryzację mieszaniny 3 części eteru winyllooktodecyłowego i 1 części eteru winyllobutyłowego przy pomocy podwójnego związku eteru i fluorku boru otrzymuje się produkt o dużej lepkości.

Dodanie tego produktu do oleju smarowego wywołuje znaczne obniżenie punktu krzepnięcia oleju, jak widać z następującej tabeli.

		Punkt krzepnięcia oleju
Olej smarowy z niemieckiego oleju skalnego . . .		+ 4°C
„ „ + 1% dodatku		- 18°C
„ „ + 0,5% „		- 23°C
„ „ + 0,1% „		- 18°C

Produkt polimeryzacji, otrzymany z mieszaniny 1 części eteru winyllooktodecyłowego i 1 części eteru winyllobutyłowego,

obniża punkt krzepnięcia tego samego oleju w sposób następujący:

		Punkt krzepnięcia oleju
Olej smarowy (tego samego pochodzenia) . . .		+ 4°C
„ „ + 1% dodatku		- 24°C
„ „ + 0,5% „		- 24°C
„ „ + 0,1% „		- 10°C

Wpływ obu produktów polimeryzacji na lepkość względnie na wskaźnik lepko-

ści tegoż oleju uwidoczniła tabelka następująca:

	Lepkość w temp.		Wskaźnik lepkości
	38°C	99°	
Olej smarowy bez dodatku	9,0°E	1,57°E	22,8
+ 1% produktu I	9,43°E	1,61°E	47,4
+ 1% produktu II	11,7°E	1,69°E	43,5

Podobnie działają na olej smarowy dodatki produktu polimeryzacji mieszaniny eteru winyllobutyłowego i eteru winyloetyłowego.

Działanie dodatków zależy zasadniczo od ich własnej lepkości, którą można zmieniać w dużym stopniu, stosując różne warunki polimeryzacji, np. stosując różne

temperatury, rozpuszczalniki i katalizatory.

Przykład IV. Eter winylowy alkoholu olejowego, otrzymanego z olbrotu, polimeryzuje się znanym sposobem przez dodanie nieznacznych ilości fluorku boru lub

rozcieńczonego roztworu produktu addycyjnego fluorku boru i eteru dwubutyłowego w eterze dwubutyłowym. Otrzymuje się żółtawy płyn o dużej lepkości. Działanie dodatku powyższego produktu na oleje smarowe obrazuje niżej podana tabelka:

	Lepkość w temperaturze 38°C	99°C	Punkt krzepnięcia	Wskaźnik lepkości
Olej smarowy z niemieckiego oleju skalnego + 0,1% wyżej podanego produktu polimeryzacji, po ogrzaniu do 300°C przez 3 minuty	11,2°E	1,74°E	+ 1°C	70
+ 0,3%	—	—	— 25°C	około 80
+ 1,0%	11,89°E	1,80°E	— 25°C	„ 80
+ 1,0%	12,44°E	1,83°E	— 27°C	„ 82
+ 1,0%	12,44°E	1,83°E	— 28°C	„ 82
Olej mineralny pensylwański	—	—	— 4°C	—
+ 1,0% wyżej podanego produktu polimeryzacji	—	—	— 34°C do — 38°C	—

Przykład V. 150 g eteru winylocetylowego, otrzymanego z alkoholu cetylowego, wykazującego wskutek zawartości alkoholi nienasyconych liczbę jodową 15 ÷ 20, miesza się, lekko ogrzewając, z 350 g oleju smarowego, otrzymanego z niemieckiego oleju skalnego. Następnie polimeryzuje się w mieszaninie eter winylocetylowy przez dodanie niewielkiej ilości produktu addycyjnego fluorku boru i eteru dwubutyłowego. Początek polimeryzacji poznaje się po wzroście temperatury. Przez dobre mieszanie w temperaturze 30° ÷ 50°C odprowadza się przeważną ilość ciepła reakcji i unika podniesienia się temperatury ponad 60° ÷

70°C. Po skończonej reakcji, co poznaje się po tem, że po dodaniu nowej ilości fluorku boru nie następuje dalszy wzrost temperatury, pozostawia się mieszaninę jeszcze przez pewien czas w temperaturze pokojowej, a następnie przemywa ją rozcieńczonym ługiem sodowym i kilkakrotnie gorącą wodą, wreszcie suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze około 100°C. Otrzymuje się olej, który przypomina bardzo wyjściowy olej smarowy, lecz posiada nieco większą lepkość. Działanie tego produktu na oleje smarowe obrazuje niżej podana tabela:

	Punkt krzepnięcia	Wskaźnik lepkości	Smarność (według Suthana) czas obiegu	temperatura
Olej mineralny niemieckiego pochodzenia + 0,3% wyżej wspomnianego produktu polimeryzacji	+ 1°C	70	57 min.	101°C
+ 0,5%	— 24°C	—	—	—
+ 0,0%	— 24°C	—	—	—
+ 3,0%	— 25°C	—	—	—
	— 15°C	ok. 100	62 min.	101°C

Zamiast przeprowadzać polimeryzację eteru winylocetylowego w oleju, którego

własności chce się poprawić, można ją również uskutecznić w innych odpowied-

nich olejach, zmieniając odpowiednio stosunki ilościowe, albo też polimeryzować bez środków rozcieńczających.

Zamiast eteru winylocetylowego, zawierającego małe ilości alkoholi nienasyconych, można stosować inne analogiczne mieszaniny eterów. Można również, zależnie odżądanego działania, przygotowywać mieszaniny eterów winylowych względnie wielowinylowych alkoholi nienasyconych z eterami alkoholi nasyconych lub ewentualnie z innymi dodatkami.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Spółób ulepszania węglowodorów,

zwłaszcza olejów smarowych, znamieny tem, że do olejów dodaje się wysokospolimeryzowanych tlenowych związków winylowych, rozpuszczalnych w tych olejach.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że do olejów dodaje się tlenowych związków winylowych, zdolnych do polimeryzacji, i następnie poddaje się je polimeryzacji.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępcą: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.