

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89 819

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08.05.74 (P. 170920)

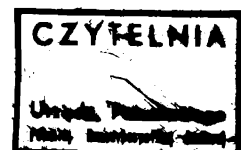
Pierwszeństwo: 09.05.73 Włochy

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 30.08.1977

MKP C10m 3/26

Int. Cl². C10M 3/26



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Snam Progetti S.p.A., Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania dodatku do olejów smarowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dodatku do olejów smarowych, zapobiegającego powstawaniu osadów, stosowanego zwłaszcza do syntetycznych olejów smarowych, a stanowiącego produkt zawierający azot i który to produkt rozpuszcza się w syntetycznych środkach smarowych, takich jak poliglikole, estry ich mieszaniny itd.

Produkt otrzymany sposobem według wynalazku nadaje się zwłaszcza do olejów stosowanych w silnikach spalinowych.

Wiadomo, że zjawisko gromadzenia wody lub osadów zdarza się najczęściej, gdy silnik pracuje alternatywnie w wysokiej i w niskiej temperaturze, zwłaszcza w czasie zimy i przy krótkich i powtarzających się przebiegach.

Jednym z głównych problemów, związanych ze stosowaniem konwencjonalnych środków smarowych do silników samochodowych jest obecność w samym środku obcych cząstek (pozostałości po spalaniu, osadów, wody, związków ołowiu itd). Obecność wody i substancji powodujących powstawanie osadów zależy w znacznym stopniu od temperatury pracy środka smarowego.

Głównym celem wynalazku jest wyeliminowanie powyższych niedogodności przez opracowanie sposobu wytwarzania produktu, skutecznie dyspergującego powstające osady.

Sposób wytwarzania dodatku do olejów smarowych według wynalazku polega na tym, że stosuje się co najmniej jeden kwas dwukarboksylowy, w którym jedną z dwóch grup kwasowych estryfikuje się polimerem epoksydowym lub kopolimerem epoksydowym, podczas gdy drugą przeprowadza się w grupę amidową lub amidynową na drodze reakcji z amoniakiem, aminami alifatyczno-aromatycznymi, aminami heterocyklicznymi bądź liniowymi lub cyklicznymi poliaminami.

Jako kwasy dwukarboksylowe stosuje się kwas szczawiowy, kwas malonowy, kwas bursztynowy, kwas glutarowy, kwas adypinowy, kwas pimelinowy, kwas suberynowy, kwas azelainowy, kwasy maleinowy i fumarowy, kwas jabłkowy, kwas cytrakonowy, kwas mezakonowy, kwas itakonowy, kwas mukonowy, kwas wodoromukonowy, kwas ftalowy, kwas tereftalowy itd.

Jako aminy stosuje się metyloaminę, N-metyloetyloaminę, N-metylooktyloaminę, dwubutyloaminę,

cykloheksyloaminę, anilinę, dwu-p-metylofenyloaminę, dodecyloaminę, oktadecyloaminę, o-fenylonodwuaminę, N,N-dwu-n-butylo-p-fenylonodwuaminę, morfolinę, indol, sześciowodoro-1,3,5-triazynę, melaminę, cykloheksaminę, pirolidynę, etanoloaminę, dwuetanoloaminę itd.

Korzystnie jako związki, będące źródłem grup zawierających azot stosuje się poliaminy, a zwłaszcza aminy alkilenowe, takie jak trójmetylenoaminy, czterometylenoaminy, sześciometylenoaminy, heptametylenoaminy itd, oraz aminy cykliczne, a także wyższe homologi wymienionych amin.

Jako inne źródło grup zawierających azot stosuje się moczniki, tiomoczniki, hydrazyny, guanidyny, amidyny, amidy, tioamidy i cyjanoamidy.

Grupa zawierająca azot w produkcie wytwarzanym sposobem według wynalazku charakteryzuje się tym, że atom azotu jest połączony bezpośrednio z grupą karboksylową zestryfikowanego kwasu dwukarboksylowego. Wiązanie takie może być typu amidowego, amidynowego lub typu soli.

Sposobem według wynalazku w większości przypadków otrzymuje się produkt stanowiący mieszaninę związków o różnych rodzajach wiązań. Wzajemne stosunki tych wiązań nie są znane, gdyż zależą w znacznej mierze od rodzaju grupy zawierającej azot i od warunków reakcji, np. temperatury.

Przykładowo, w reakcji grupy kwasowej z grupą zawierającą azot związany w formie aminy, w przypadku zastosowania niskiej temperatury, np. niższej niż 70°C , przeważać będzie wiązanie typu soli o wzorze 1. W temperaturze stosunkowo wyższej, np. wyższej niż 80°C przeważają wiązania typu amidowego lub amidynowego o wzorach 2 lub 3. Jednak w każdym przypadku produkt otrzymany sposobem według wynalazku, niezależnie od rodzaju i stosunków ilościowych występujących w nim wiązań, wykazuje skuteczne działanie jako dodatek do syntetycznych olejów i spełnia założone cele wynalazku.

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony w poniższych przykładach wykonania, ilustrujących zarówno sposób według wynalazku jak i jego ocenę jako dodatku zapobiegającego powstawaniu osadów w syntetycznych olejach smarowych, nie można ich zatem uważać za ograniczenie zakresu wynalazku, ponieważ mają one tylko charakter ilustracyjny.

Przykład I. Jednoester glikolu polietylenowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 1000 poddaje się reakcji z bezwodnikiem maleinowym w stosunku molowym 1 : 1, otrzymując sześceter kwasu maleinowego o liczbie wodorotlenowej wynoszącej 50 mg KOH/g. Reakcję prowadzi się, mieszając reagenty w ciągu 6 godzin w atmosferze azotu w temperaturze $90\text{--}100^{\circ}\text{C}$. Do jednego mola trójetylenoczworoaminy dodaje się jeden mol sześceteru i ogrzewa w ciągu 2 godzin w temperaturze $85\text{--}95^{\circ}\text{C}$, a następnie w ciągu 4 godzin w temperaturze $170\text{--}180^{\circ}\text{C}$, przepuszczając przez mieszaninę pęcherzyki azotu. Po usunięciu całej wody odsącza się produkt.

Przykład II. Jednoester glikolu polipropylenowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 2500 poddaje się reakcji z bezwodnikiem bursztynowym w stosunku wagowym 1 : 1 tak, aby otrzymać sześceter kwasu bursztynowego o liczbie wodorotlenowej wynoszącej 22 mg KOH/g. Reakcję prowadzi się, mieszając reagenty w atmosferze azotu w ciągu 8 godzin w temperaturze 120°C . Następnie do 1 mola sześceteru dodaje się 2 mole czteroetylenopięcioaminy i całość ogrzewa się w ciągu 1 godziny w temperaturze $100\text{--}110^{\circ}\text{C}$ i w ciągu następnych 6 godzin w temperaturze $170\text{--}180^{\circ}\text{C}$, przepuszczając przez mieszaninę pęcherzyki azotu. Po usunięciu całej ilości wody odsącza się produkt.

Przykład III. Kopolimer poliglikolowy o stosunku tlenu etylenu do tlenu propylenu wynoszącym 9 : 4, nie zetyfikowany, o średnim ciężarze cząsteczkowym 1800 poddaje się reakcji z bezwodnikiem w stosunku wagowym 1 : 2 tak, aby otrzymać sześceter kwasu ftalowego o liczbie wodorotlenowej 50 mg KOH/g. Reakcję prowadzi się, mieszając reagenty w atmosferze azotu w ciągu 10 godzin w temperaturze $90\text{--}100^{\circ}\text{C}$. Do jednego mola sześceteru dodaje się 2 mole cykloheksyloaminy i ogrzewa w ciągu 2 godzin w temperaturze $70\text{--}80^{\circ}\text{C}$ i w ciągu dalszych 8 godzin w temperaturze $170\text{--}190^{\circ}\text{C}$, przepuszczając przez mieszaninę pęcherzyki azotu. Po usunięciu całej wody odsącza się produkt.

Przykład IV. Produkt wytworzony sposobem według wynalazku ocenia się jako środek dyspergujący i dodatek do syntetycznych olejów smarowych zapobiegający powstawaniu osadów, w próbie uruchamiania i zatrzymywania na silniku Fiat 600 D. Metodę tę stosuje się do oceny właściwości dyspergujących i zapobiegania powstawaniu osadów w środkach smarowych do silników spalinowych poruszających się po drogach w obrębie miast. Opiera się ona w zasadzie na ocenie ilości osadu powstającego podczas prób, gromadzącego się na filtrze odśrodkowym silnika. Próba ta polega na pracy silnika Fiat 600 D według cyklu przedstawionego w tablicy I.

Tablica I

Cykl próby

Prędkość obr./min	Temperatura °C			Zużycie paliwa kg/godz.	Stosunek powietrza benzana	Ciśnienie Kg/cm²	Czas w minutach
	Woda Wlot	Woda Wylot	Olej Wylot				
1200 ± 100	20	25 ±5	25 ±2	—	—	2—3	5
800 ± 100	20	25 ±2	25 ±2	0,592 0,740	12/1 13/1	2—3	55
2500 ± 50		25 ±2	25 ±2	3,404 3,552	14/1 15/1		
4000 ± 50	80—85	90 ±4	80 ±4	5,032 5,328	14/1 15/1	2—3,5 2—3,5	120 120

Silnik zatrzymano i gwałtownie ochłodzono wodę i olej do temperatury 25°C

Wyniki prób uruchamiania i zatrzymywania silnika Fiat 600 D przeprowadzonych przy użyciu dodatku wytworzonego sposobem według wynalazku podano w tablicach II i III

Tablica II

Próby z poliglikolem (Lepkość w temperaturze 100° = 31,9 cSt)

Liczba cykli prób	Poliglikol	Poliglikol + Antyutle- niacz A	Poliglikol + antyutle- niacz A + 2% produktu wy- tworzonego w przykładzie I	Poliglikol + antyutle- niacz A + 2% produktu wy- tworzonego w przykładzie II	Poliglikol + antyutle- niacz A + 1,5% produktu wy- tworzonego w przykładzie III
9	12,0	12,0	5,0	2,5	8,2
18	24,0	20,1	8,1	5,4	14,0
27	36,5	26,0	12,5	9,2	18,5
36	56,6	34,5	16,8	11,9	26,0

Tablica III

Próby z estrem (Lepkość w temperaturze 100° F = 29,08 cSt)

Liczba Cykli prób	Ester	Osad zgromadzony w filtrze odśrodkowym (g)			Ester + antyutleniacz B+1,5% produktu wytworzonego w przykładzie III
		Ester + antyutleniacz B	Ester + antyutleniacz B+2% produktu wytworzonego w przykładzie I	Ester + antyutleniacz produktu wy- tworzonego w przykładzie II	
9	62,5	45	9,7	5,0	26,1
18	—	89	16,0	14,2	49,2
27	—	—	23,5	20,1	—
36	—	—	27,3	26,5	—

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dodatku do olejów smarowych, stanowiącego produkt zawierający azot, z n a m i e n n y t y m, że wco najmniej jednym kwasie dwukarboksylowym jedną z dwóch grup kwasowych estryfikuje się polimerem epoksydowym lub kopolimerem epoksydowym, a następnie drugą przeprowadza się w grupę amidową lub amidynową na drodze reakcji z amoniakiem, aminami alifatyczno-aromatycznymi, aminami heterocyklicznymi bądź liniowymi lub cyklicznymi poliaminami.

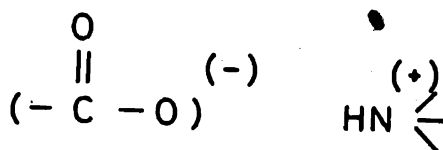
2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako związki epoksydowe stosuje się tlenek etylenu, tlenek propylenu lub tlenek butylenu.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako dwukarboksylowy kwas stosuje się kwas

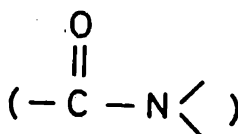
szczawiowy, kwas malonowy, kwas bursztynowy, kwas glutarowy, kwas adypinowy, kwas pimelinowy, kwas suberynowy, kwas azelainowy, kwas maleinowy, kwas fumarowy, kwas jabłkowy, kwas cytrakonowy, kwas mezakonowy, kwas itakonowy, kwas mukonowy, kwas wodoromukonowy, kwas ftalowy lub kwas tereftalowy.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako aminę stosuje się metyloaminę, N-metyloetyloaminę, N-metylooktyloaminę, dwubutyloaminę, cykloheksyloaminę, anilinę, dwu-p-metylofenyloaminę, dodecyloaminę, okta-decyloaminę, o-fenilenodwuaminę, N,N-dwu-n-butylo-p-fenilenodwuaminę, morfolinę, indol, sześciowodoro-1,3,5-triazynę, melaminę cykloheksaminę, pirolidynę lub etanoloaminę.

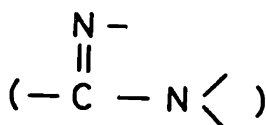
5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako aminy stosuje się trójmetylenoaminy, czterometylenoaminy, sześciometylenoaminy, siedmioetylenoaminy, cykliczne i wyższe homologi tych amin, moczniki, tiomoczniki, hydrazyny, guanidyny, amidyny, amidy, tioamidy lub cyjanoamidy.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3