



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

250026
(11) (B1)

[51] Int. Cl.⁴
C 10 M 109/02

(22) Prihlásené 16 10 85
(21) [PV 7373-85]

(40) Zverejnené 18 09 86

(45) Vydané 15 05 88

[75]
Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., člen korešpondent SAV, NOVÁKY,
STŘEŠINKA JOZEF ing. CSc., PRIEVIDZA, BAXA JOZEF doc. ing. CSc.,
BRATISLAVA, ŠTĚPINA VÁCLAV dr. ing., MATĚJOVSKÝ VLADIMÍR ing.,
PRAHA, MALČOVSKÝ EUGEN ing. CSc., RENDKO TIBOR ing., PRIEVIDZA,
ČOLLÁK MIKULÁŠ ing., MICHALOVCE

(54) Spôsob výroby syntetického mazadla a/alebo komponentu

1

2

Syntetické mazadlo alebo komponent mazadiel sa vyrába esterifikáciou, preesterifikáciou, prípadne tiež polyesterifikáciou pri teplote 90 až 280 °C spravidla za spolupôsobenia esterifikačných a polyesterifikačných katalyzátorov, pričom sa na 100 hmot. častí vedľajšieho kyslíkatého organického produktu (hustota pri 20 °C = 1 010 až 1 115 kilogramov . m⁻³; číslo kyslosti 150 až 300 miligramov KOH/g; číslo zmydelnenia 250 až 480 mg KOH/g; brómové číslo = 18 až 55 g Br/100 g; OH = 3 až 8 % hmot.), izolovaného ako zvyšok z varáka hydrolyzačnej kolóny po oddelení časti vody, z výroby cyklohexanolu a/alebo cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu, sa kondenzuje a/alebo polykondenzuje s 5 až 60 hmot. časťami najmenej jedného päťmocného až šesťmocného alkoholu, prípadne v zmesi s dvojmocným alkoholom. Získaný produkt sa fyzikálne a chemicky upravuje.

Je zvlášť vhodný na mazanie reťazových prevodov, pohybových šrubov, ozubených tyčí a ocelových lán.

Vynález sa týka spôsobu výroby syntetického mazadla a/alebo komponentu mazív, zvlášť vysoko viskózných mazacích olejov a mazív na báze tradičných, tak aj nových východiskových, nízko zhodnocovaných petrochemických surovín.

Okrem moderných ropných olejov pre pokrytie stále rastúcich požiadaviek nielen na množstvo, ale aj na ich spoľahlivú funkciu za obvyklých a zvlášť za extrémnych podmienok čoraz väčšmi rastie význam syntetických olejov a mazív. Patria k nim hlavne polyalkylénglykoly, resp. polyalkylétery, oligoméry a nízkomolekulárne polyméry alkénov, alkylaromáty, polyfenylétery, chlorované a zvlášť fluórované uhľovodíky, polysiloxány, alkylestery, ako aj arylestery kyseliny trihydrogénfosforečnej, alkylestery monokarboxylových alifatických kyselín [Štěpina V., Veselý V.: Maziva a speciální oleje. Veda, Bratislava 1980].

Z alkylesterov monokarboxylových kyselín sú dôležité hlavne estery monokarboxylových kyselín C₅ až C₁₀ a polyolov, hlavne neoalkylpolyolov a z nich predovšetkým trimetylolpropán, pentaerytritol a dipentaerytritol. K významným monoesterom patria estery pripravené z kyseliny 2-etylhexárovej a heptanolu, ako aj 2-etylhexanolu a izooktadekanolu. Potom z kyseliny izodekánovej a n-hexadekanolu, kyseliny heptánovej a izononanolu a izotridekanolu.

K diesterovým olejom patrí hlavne olej pripravený z dipropylénglykolu a kyseliny n-nonanovej a kyseliny pelargónovej, 1,6-hexándiolu s kyselinami:

2-etylhexánovou,
n-nonanovou,
izodekánovou a
izotridekánovou.

Z tetraolových esterov známe sú estery pentaerytritolu s kyselinami:

n-heptánovou,
n-oktánovou,
n-dekánovou,
izodekánovou a
izostearovou.

Nedostatkami sú však obmedzené zdroje surovín, čo bráni aj širším aplikáciám esterových i polyesterových olejov. Podobná situácia je aj v prípade alkylesterov dikarboxylových alifatických kyselín [Hickman K. C., Sanford C. R.: Rev. Sci. Instr. 1, 140 /1930/]; Nikerov E. M. a iní: Sb. nauč. trud. Vsesojuz. naučno-issled. inst. pererab. nefti 42, 66 /1982/; Imperato L. a iní: SAE Preprint 740 118 /1973/; Rumpf K. K.: Mineralöltechnik 16, 11 /1971/; Stech W.: Mineralöltechnik 17, 10 /1972/, či diesterových olejov.

Známy je tiež (čs. autorské osvedčenie PV 5086-84) pozoruhodný spôsob výroby syntetického mazadla z vedľajšieho kyslíka-

tého organického produktu z výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu a alkoholov, diolov až tetraolov, avšak vedľajší produkt pred použitím sa zbavuje nielen vody, ale aj organického podielu s teplotou varu 100 až 200 °C, čo technicky komplikuje výrobu a zvyšuje nároky na spotrebu energie a surovín.

Naproti tomu spôsob výroby syntetického mazadla a/alebo komponentu mazadiel na báze kyslíkatých organických zlúčenín, esterifikáciou, preesterifikáciou a/alebo polyesterifikáciou pri teplote 90 až 280 °C, spravidla za spolupôsobenia esterifikačného a/alebo polyesterifikačného katalyzátora alebo katalyzátorov sa uskutočňuje tak, že 100 hmot. častí vedľajšieho kyslíkatého organického produktu izolovaného ako destilačný zvyšok z varáka hydrolyzačnej kolóny po oddelení aspoň časti vody z výroby cyklohexanolu a/alebo cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu, o hustote pri 20 °C 1010 až 1115 kg.m⁻³, čísle kyslosti 150 až 300 miligramov KOH/g, čísle zmydelnenia 250 až 480 mg KOH/g, brómovom čísle 18 až 55 g Br₂/100 g, obsahu hydroxylových skupín 3 až 8 % hmot. sa kondenzuje a/alebo polykondenzuje s 5 až 60 hmot. časťami päťmocného a/alebo šesťmocného alkoholu.

Výhodou spôsobu výroby podľa tohto vynálezu je technické využitie dosiaľ nízko zhodnocovaného vedľajšieho produktu z výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu, spravidla izolovaného ako destilačný zvyšok z varáka hydrolyzačnej kolóny po oddelení aspoň časti vody, na výrobu kvalitných mazadiel, tesniacich olejov, najmä pre otvorené prevody.

Ďalej flexibilita výroby aplikáciou päťmocných až šesťmocných alkoholov, prípadne v zmesi s dvojmocnými až štvormocnými alkoholmi, v závislosti od určenia použitia mazadla alebo komponentu mazadiel, ako aj surovínovej a technickej dostupnosti viacmocných alkoholov.

Vedľajší kyslíkatý organický produkt z výroby cyklohexanolu a/alebo cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu, izolovaný obvykle ako organický zvyšok z varáka hydrolyzačnej kolóny po oddelení spravidla podstatnej časti vody (napr. kolónou D 110), má hustotu pri teplote 20 °C 1010 až 1115 kilogramov . m⁻³; obsah vody 4 až 10 % hmot.; číslo kyslosti 150 až 300 mg KOH/g; číslo zmydelnenia 250 až 480 mg KOH/g; brómové číslo 18 až 55 g Br₂/100 g; obsah hydroxylových skupín 3 až 8 % hmot. Pozostáva zo zmesi monokarboxylových a dikarboxylových kyselín, hydroxy- a ketokyselín, ich cyklohexylesterov a diesterov.

Ďalej sú prítomné laktóny v monomérnej forme, ale aj diméry a polyméry. Identifikovali sa monokarboxylové kyseliny (kyselina maslová, kaprónová, valerová), ďalej dikarboxylové kyseliny (jantárová, glutárová, adipová) a hydroxykyseliny (delta-hyd-

roxymaslová kyselina, hydroxyvalerová a hydroxykaprónová kyselina). Potom estery uvedených a ďalších karbónových kyselín (valeran cyklohexylnatý, kaprónan cyklohexylnatý, glutaran dicyklohexylnatý, adipan cyklohexylnatý).

Okrem tohto obsahujú prímеси zlúčenín kobaltu, železa, niklu, titánu a zinku. Prímеси zlúčenín kovov sa však obvykle zbavuje vypieraním za spolupôsobenia silných minerálnych kyselín, prípadne i spolupôsobenia oxidačných činidiel alebo chelátotvorných činidiel i iónomeničov.

Dvojmocným alkoholom podľa tohto vynálezu sa rozumie hlavne:

monoetylenglykol,
dietylenglykol,
trietylenglykol,
polyetylenglykol,
propylenglykol,
dipropylenglykol,
polypropylenglykol,
dietanolamín,
1,3-butandiol,
1,4-butandiol,
1,6-hexandiol,
dioly C₈,
dioly C₁₂.

Trojmocným alkoholom sa rozumie hlavne glycerol, trimetylolpropán, trietanolamín, ale aj produkty etoxylácie, ako aj propoxylácie glycerolu a trimetylolpropánu, ďalej produkty polyadície etylénoxidu a/alebo propylénoxidu na uvedené a ďalšie technicky dostupné trojmocné alkoholy.

Zo štvormocných až šesťmocných alkoholov najvýznamnejší je pentaerytritol, xylitol, dipentaerytritol, redukované cukry, produkty adície a polyadície etylénoxidu, ako aj propylénoxidu na viacmocné alkoholy, vedľajšie produkty z výroby trojmocných až šesťmocných alkoholov, napr. z výroby trimetylolpropánu, ako aj pentaerytritolu a dipentaerytritolu, tzv. sirupy.

Ďalej produkty ich adície i polyadície s etylénoxidom, ako aj propylénoxidom, tiež produkty kopolyadície etylénoxidu s propylénoxidom na trojmocné až šesťmocné alkoholy.

Na urýchlenie esterifikácie, resp. preesterifikácie, prípadne polyesterifikácie, ktoré spravidla prebiehajú simultánne a môžu prebiehať i bez katalyzátorov, sú vhodné známe esterifikačné a polyesterifikačné katalyzátory, ako:

minerálne kyseliny,
organické sulfokyseliny,
kationity,
zlúčeniny cínu, titánu, zirkónia, mangánu, germánia ap.

V mnohých prípadoch je vhodné katalyzátory esterifikácie a polyesterifikácie kombinovať dokonca aj s katalyzátormi prevaž-

ne preesterifikačnými, ku ktorým patria napr. zlúčeniny mangánu, antimónu, molybdénu a olova.

Stupeň zosietenia a viskozity konečného produktu určuje druh a množstvo použitého viacmocného alkoholu, či zmesi viacmocných alkoholov, resp. vzájomný pomer jednotlivých komponentov reakčnej zmesi esterifikácie, preesterifikácie a polyesterifikácie.

Pre uľahčenie spravidla vysokoviskózných, prípadne tuhých produktov sa tieto upravujú, najmä v prostredí, kde nie je možné z bezpečnostných alebo aplikačných dôvodov mazadlo ohrievať, prídávaním nehorľavých, ľahko pýchavých rozpúšťadiel.

V niektorých prípadoch sa používa zmes viskózných a tuhých produktov, s obsahom vhodných prísad, napr. koloidného grafitu. V závislosti od aplikácie mazadla a/alebo komponentu je vhodné prídávať do mazív zušľachťujúce prísady, ako odpeňovače, emulgátory, protikorózne prísady, antioxidanty ap.

Získané produkty sú zvlášť vhodné na mazanie retazových prevodov, článkových a kĺbových, ďalej mazanie pohybových šrubov a ozubených tyčí, oceľových lán, lebo majú nielen vysokú viskozitu, ale aj dobrú prirodzenú priľnavosť k povrchu lana. Okrem toho nestekajú ani za vyšších vonkajších teplôt a sú dostatočne elastické i v zimnom období.

Spôsob výroby podľa tohto vynálezu možno uskutočňovať predovšetkým diskontinuálne, ale možno ho realizovať aj polokontinuálne, obvykle za použitia kvapalných alebo plynných „vynášačov“ vody, za zvýšeného, najmä však atmosférického tlaku alebo za vakuu.

Ďalšie údaje o spôsobe výroby podľa tohto vynálezu, ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do trojhrdlej sklenenej banky o objeme 4 dm³ opatrenej miešadlom, kontaktným teplomerom, prívodom inertného plynu, nadväzcom, chladičom a bankou na odber destilátu sa naváži 2 000 g organického zvyšku z varáka hydrolyzačnej kolóny po oddelení časti vody z výroby cyklohexanónu katalytickou oxidáciou cyklohexánu. Tento organický zvyšok (z kolóny DK 110) má túto charakteristiku:

žltohnedá až tmavohnedá kvapalina;
dynamická viskozita pri 20 °C = 268,9 MPa . s;
hustota pri 20 °C = 1 106 kg . m⁻³;
obsah vody = 6,9 % hmot.;
číslo kyslosti = 236,3 mg KOH/g;
číslo zmydelnenia = 412,8 mg KOH/g;
brómové číslo = 23,1 g Br/100 g;
obsah hydroxylových skupín = 4,7 % hmot.

Ďalej sa pridá 280 g dipentaerytritolu, 20 gramov polypropoxylovaného trimetylolpropánu a 5 g tetrabutyltitanátu ako esterifikačného, preesterifikačného i polyesterifikačného katalyzátora. Reakcia sa uskutočňuje pri teplote 200 °C pri použití 60 g xylénu ako unášača vody. Získaný produkt má po oddelení predných podielov za zníženého tlaku číslo kyslosti 0,9 mg KOH/g; číslo zmydelnenia 360,2 mg KOH/g a dynamickú viskozitu pri 50 °C 6 820 mPa.s. Produkt má veľmi dobrú adhéziu k oceľovému plechu a pri teplote -20 °C dobre lipne na povrchu. Je zvlášť vhodný ako mazadlo pre otvorené prevody.

Príklad 2

Do trojhrdlej esterifikačnej banky o objeme 500 cm³ opatrenej miešadlom, kontaktným teplomerom, príivodom inertného plynu, nádstavcom s náplňou, chladičom a bankou na odber destilátu sa naváži 200 g z vedľajšieho organického kyslíkatého produktu — destilačného zvyšku z varáka hydrolyzačnej kolóny z výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu, charakterizovaného v príklade 1, ďalej 30 g xylitolu s teplotou tavenia 92 až 94 °C, 15 g etylénglykolu, 30 g xylénu, 0,8 g kyseliny p-toluénsulfónovej. Reakcia sa uskutočňuje pri teplote 120 až 160 °C počas 26 h. Získaný produkt po oddelení rozpúšťadla destiláciou za zníženého tlaku, neutralizácií a vysušení produktu má číslo kyslosti 0,6 mg KOH/g, kinematickú viskozitu 2 850 m².s⁻¹ a je po aditivácii

0,5 % hmot. 2-terc.-butyl-4-kumylfenolu ako účinného antioxidantu ako mazadlo vhodný pre otvorené prevody.

Príklad 3

Do trojhrdlej esterifikačnej banky o objeme 4 dm³, opatrenej miešadlom, kontaktným teplomerom, príivodom inertného plynu, chladičom a bankou na odber destilátu sa naváži 2 000 g vedľajšieho organického kyslíkatého produktu — destilačného zvyšku z varáka hydrolyzačnej kolóny z výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu, charakterizovaného v príklade 1, 200 g dipentaerytritolu čistoty 85,4 %, obsahujúceho navyše 14,6 % pentaerytritolu, 50 g etylénglykolu a 4,5 g tetrabutyltitanátu ako katalyzátora.

Reakcia sa uskutočňuje pri teplote 200 °C počas 26 h, za prešľukovania reakčnej zmesi dusíkom, oddeľovania reakčnej vody a malého množstva nízkovrúceho podielu. Produkt má pri 100 °C kinematickú viskozitu 380 mm².s⁻¹ a je vhodný ako mazadlo pre otvorené prevody. Pri ochladnutí produktu v reakčnej banke na teplotu 50 °C sa k viskóznemu produktu pre uľahčenie odberu a aplikácie pridá 10 % trichlóretylénu, 0,2 % hmot. arylalkylsulfonátu horečnatého, 0,15 percent fenotiazínu, 0,3 % hmot. N,N'-difenylyl-p-fenyléndiamínu, 0,1 % N,N'-bis-salicylidén-1,2-diamínopropánu, 0,2 % hmot. dialkyliditiofosfátu zinočnatého a 0,05 % kyseliny antranilovej.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby syntetického mazadla a/alebo komponentu mazadiel na báze kyslíkatých organických zlúčenín, esterifikáciou, preesterifikáciou a/alebo polyesterifikáciou pri teplote 90 až 280 °C, spravidla za spolupôsobenia esterifikačného a/alebo polyesterifikačného katalyzátora alebo katalyzátorov, vyznačený tým, že 100 hmot. častí vedľajšieho kyslíkatého organického produktu izolovaného ako destilačný zvyšok z varáka hydrolyzačnej kolóny po oddelení aspoň časti vody z výroby cyklohexanolu a/alebo cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu, o hustote pri 20 °C 1 010 až 1 115 kg.l⁻³, čísle kyslosti 150 až 300 mg KOH/g, čísle zmydelnenia 250 až 480 mg KOH/g, brómovom čísle 18 až 55 g Br₂/100 g, obsahu hydroxylových skupín 3 až 8 % hmot., sa kondenzuje a/alebo polykondenzuje s 5

až 60 hmot. časťami päťmocného a/alebo šesťmocného alkoholu.

2. Spôsob výroby podľa bodu 1, vyznačený tým, že 100 hmot. častí vedľajšieho kyslíkatého organického produktu sa kondenzuje s 5 až 60 hmot. časťami päťmocného a/alebo šesťmocného alkoholu, s výhodou obsahujúceho primárne hydroxylové skupiny a použije sa v zmesi s 1 až 60 % aspoň jedného dvojmocného až štvormocného alkoholu.

3. Spôsob výroby podľa bodov 1 a 2, vyznačený tým, že sa získaný viskózný až tuhý produkt spravidla fyzikálne a/alebo chemicky upravuje, ako oddestilovaním ľahších podielov za zníženého tlaku, extrakciou, rieđením pridaním nehorľavých rozpúšťadiel, aditíváciou antioxidantmi a ďalšími obvyklými zušľachtujúcimi prísadami.