



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

216 861

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 14 C 9/00

(22) Prihlášené 23 01 80

(21) PV 449-80

(40) Zverejnené 29 01 82

(45) Vydané 31 10 84

[75]

Autor vynálezu

MACHO Vendelín, Ing., DrSc., Nováky, GAJDOŠ František, Ing.,
MŮČKA Pavol, Ing., Partizánske, PUKAJ Anton, Ing., Bošany,
VODNÝ Štefan, Ing., Liptovský Mikuláš,
NOVÁK Ladislav, Ing., CSc., Prievidza,
KOPNÝ Ján, Ing., Chynorany, NEDAS Jozef, Ing., Bratislava

[54] Mazadlo s plniacim účinkom

Mazadlo s plniacim účinkom na báze prírodných a syntetických materiálov, vhodné na mazanie usní a kožušín, najčastejšie vo forme disperzie vo vode alebo roztoku v organickom rozpúšťadle. Pozostáva z 10 až 80 hmot. častí tuku a/alebo chemicky upraveného tuku (aspoň parciálnou chloráciou, napr. s obsahom chlóru 1 až 15 % hmot., sulfonáciou, sulfitáciou a pod.), prípadne s prísadou chlórovaných parafínov. Ďalej 3 až 40 hmot. častí vedľajších produktov z výroby nízko hustotného polyetylénu o priemernej molekulovej hmotnosti 600 až 4200 (800 až 3000), 10 až 40 hmot. častí aspoň jednej spomedzi látok: parc. oxidovaný parafín, minerálny olej, oligoméry aspoň jedného z olefinov s 2 až 5 atómami uhlíka o priemernej molekulovej hmotnosti 200 až 900 (polypropénový olej, polybuténový olej) a 3 až 30 hmot. častí emulgátora (aniónové a hlavne neiónogénne povrchovoaktívne látky).

(54) Mazadlo s plniacim účinkom

1

Vynález sa týka mazadla na báze prírodných a syntetických materiálov, zvlášť vhodného na mazanie usní, ako aj kožušín, ktorého syntetickými komponentami sú produkty z petrochemických výrobní, dokonca dosiaľ technicky a ekonomicky málo zhodnocované vedľajšie produkty petrochemických procesov.

Pri výrobe chromočinených, triesločinených i semichromitých usní, ako aj pri spracovaní kožušín dôležitou operáciou je mazanie. Mazaním vyčinených, zneutralizovaných a prípadne vyfarbených usní sa v značnej miere ovplyvňuje charakter, kvalita a zvlášť ich lícivé vlastnosti. Pritom vlastnosti používaných mazadiel, napr. na báze tukov, olejov syntetického charakteru, ako produktov katiónovej polymerizácie olefinov s 12 až 59 atómami uhlíka, ako je napr. uvedené v čs. pat. spise 134 423, sa prejavuje pri rôznych spôsoboch aplikácie vplyvom na fyzikálno-mechanické vlastnosti usní. Pritom je dôležité chemické zloženie tukov, veľkosť ich častíc, priestorové usporiadanie molekúl, hydrofobizačný účinok mazadiel, ale aj ich dobrá penetrácia do usne. Uvedený spôsob mazania a hydrofobizácie usní napriek evidentným prednostiam si však žiada predĺžiť stabilitu, či „životnosť“ mazania, napr. znížením migrácie mazadla v usni pri väčšom namáhaní teplom, vlhkosťou a rozpúšťadlom. Schopnosť penetrácie tukov ako komponentov mazadla na usne sa výrazne zvýši ich chloráciou, prípadne tiež sulfonáciou. Podobný účinok majú aj chlórované vyššie mastné kyseliny s 8 až 24 atómami uhlíka s obsahom chlóru 10 až 40 % hmot. alebo estery týchto kyselín s alifatickými alkoholmi s 1 až 4 atómami uhlíka, pričom sa aplikujú na mazanie usní vo forme emulzie alebo organického roztoku. Ako emulgátory sa využívajú sulfáty vyšších mastných alkoholov alebo neiónogénne tenzidy.

Nedostatkami sú jednak obmedzené zdroje východiskových surovín, jednak v prípade nachlôrovania tukov, či esterov vyšších mastných kyselín do vyššieho stupňa, náročná manipulácia s nimi i pomerne nižšia rýchlosť penetrácie do usne. V prípade nachlôrovania do nižšieho stupňa, zasa nižší hydrofobizačný účinok pripraveného mazadla a pomerne rýchla extrahovateľnosť pri aplikácii usní.

Známy je tiež z USA pat. spisu 3 988 247 spôsob prípravy sulfonovaných mazacích látok, pozostávajúcich z chlórovaných esterov mastných kyselín s 8 až 24 atómami uhlíka a alkoholov s 1 až 24 atómami uhlíka, alkándiolov, alkántriolov a alkántetraolov, nenasýtených tukov, olejov a voskov, ako aj mazacieho prípravku, obsahujúceho polybutén, neutralizovaný sulfonovaný polybuténový produkt a soli viacerých mastných kyselín

2

s 12 až 28 atómami uhlíka. Napriek tomu, že ide o kvalitné mazadlá na usne, nevýhodou je ich technická a surovinová náročnosť.

Mazadlo podľa tohto vynálezu, určené hlavne na usne a kožušiny, zachováva prednosti známych kvalitných mazadiel a využíva ich a navyše rieši problém surovinovej a technickej dostupnosti.

Nedostatky súčasného stavu techniky sú odstránené podľa vynálezu tým, že mazadlo s plniacim účinkom na báze prírodných a syntetických materiálov, zvlášť vhodné na mazanie usní, spravidla vo forme disperzie alebo emulzie organických komponentov v kvapalinách alebo ich roztokov v organickom rozpúšťadle, obsahuje organické komponenty mazadla, ktoré tvorí

10 až 80 hmotnostných častí bravčového, hovädzieho alebo kostného tuku a/alebo chemicky upraveného tuku, parciálne chlórovaného, prípadne s prísadou 1 až 15 % hmotnostných chlórovaných parafínov,

3 až 40 hmotnostných častí vedľajších produktov z výroby nízkohustotného polyetylénu o priemernej molekulovej hmotnosti 600 až 4200,

10 až 40 hmotnostných častí aspoň jednej látky vybranej zo skupiny zahrňujúcej parciálne oxidovaný parafín, minerálny olej, oligoméry aspoň jedného z olefinov s 2 až 5 atómami uhlíka o priemernej molekulovej hmotnosti 200 až 900 a

3 až 30 hmotnostných častí emulgátora, pričom na 100 hmotnostných častí organických komponentov mazadla pripadá 50 až 300 hmot. častí vody alebo organického rozpúšťadla.

Mazadlo s plniacim účinkom podľa tohto vynálezu je možné naformulovať z prírodných surovín a technicky ľahko dostupných hlavných a vedľajších produktov z petrochemických procesov. Pritom sa ako technicky hodnotné komponenty mazadla zužitkujú vedľajšie produkty z výroby nízkohustotného polyetylénu, pre ktoré v podstate chýbalo ekonomické zhodnotenie. Ďalšou výhodou je zvýšená mäkkosť výrobkov pripravených pomocou mazadla podľa tohto vynálezu, pričom mazadlo nemá negatívny vplyv na egalitu vyfarbenia a zabezpečuje dosiahnutie penetrácie usne i za náročných aplikačných podmienok výrobkov.

Mazadlo sa aplikuje vo forme vodnej disperzie, najčastejšie emulzie, pričom ako emulgátory sa aplikujú hlavne aniónové a neiónogénne tenzidy na báze solí sulfátovaných vyšších mastných alkoholov, polyetoxylovaných vyšších mastných alkoholov, prípadne polyetoxylovaných vyšších mastných kyselín a pod. Mazadlo, najmä v prípade aplikácie na mazanie kožušín, ale aj

usní, sa môže používať tiež vo forme rozpúšťadlového mazania, napr. v benzínoch, n-alkánoch C_6 až C_{12} , cyklohexáne, v trichlóretyléne, perchlóretyléne a pod.

Významným komponentom mazadla sú tuky, predovšetkým živočíšne tuky, ako bravčovicový tuk, hovädzí tuk loj, pričom je vhodné zbaviť ich aspoň podstatnej časti bielkovín, ďalej paznechtový olej, rafinovaný kostný tuk a pod. Vhodné, ale ekonomicky náročné sú aj rastlinné tuky. Pravda, vhodnejšie než samotné tuky sú chlórované, sulfochlórované, sulfónované, sulfátované alebo sulfitované tuky, lebo také ako komponenty mazadla zabezpečia zvýšenú afinitu k materiálu usní, sú stabilné, prakticky nemigrujú a neextrahujú sa vodou. Chemicky upravený tuk sa teda pripravuje pôsobením na tuk sírnych zlúčenín, ako alkalickým hydrosiričitanom, oxidom sírovým, kyselínou sírovou, oleom, sulfurylchloridom, oxidom siričitým spolu s chlórrom. Prísadou v chlórovaných tukoch môže byť buď zámerne pridaný chlórovaný parafín, alebo ako prímes zo zádrže z chloračného zariadenia, na ktorom sa pred chloráciou živočíšnych tukov chlóricoval parafín, resp. sa na výrobu mazadla použil chlórparafín, pripravený v zariadení hneď po chlorácii tukov.

Významným hydrofobizačným komponentom mazadla sú vedľajšie produkty z výroby nízko-hustotného polyetylénu voľnoradikálovou polymerizáciou etylénu, spravidla za vysokého tlaku. Priemerná molekulová hmotnosť vedľajších produktov z výroby nízko-hustotného polyetylénu v závislosti od podmienok polymerizácie, teda typov vyrábaného nízko-hustotného polyetylénu, ako aj typov polymerizátorov sa pohybuje od 600 po 4200, najčastejšie od 800 do 3000. Tieto možno ľahko okrem strednej molekulovej hmotnosti definovať viskozitou. Tieto komponenty zabezpečujú mazadlu hlavne plnacu účinnosť a hydrofóbnosť.

Ďalším komponentom je široká škála minerálnych olejov s molekulovou hmotnosťou od 200 do 900, najmä však nízkomolekulárne polyméry, resp. oligoméry alkánov C_2 až C_5 . Zvlášť vhodné sú oligoméry propénu a buténov, resp. zmesi n-buténov s izobuténom, pripravené napríklad kationovou oligomerizáciou propénu a buténov, napr. podľa čs. autorského osvedčenia 193 855. V prípade, že sa tieto oligoméry parciálne epoxidujú, ďalej ich kvalita, ako komponentu mazadla pre usne a kožušiny stúpa. Svojimi epoxyskupinami môžu totiž chemicky reagovať nielen s ďalšími komponentami mazadla, ale aj s usňami, a tým vytvárať s nimi pevnú väzbu. Významnou zložkou mazadla môže byť tiež parciálne oxidovaný tuhý parafín, resp. parciálne oxidované kvapalné parafíny.

Ďalšie podrobnosti zloženia mazadla a jeho vlastností, ako aj výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do dvojhrdlej banky o objeme 750 cm^3 opatrenej miešadlom a temperovanej vodným kúpeľom na teplotu $70 \pm 1^\circ \text{C}$ sa pridá 45 g vedľajších produktov z výroby nízko-hustotného polyetylénu vysokotlakovou polymerizáciou etylénu, o priemernej molekulovej hmotnosti 877 a dynamickej viskozite $304,3 \text{ mPa.s}$ pri 80°C a 30 g oligomérov propylénu — polypropylénového oleja o priemernej molekulovej hmotnosti 449, brómové číslo = $53,4 \text{ g Br}_2/100 \text{ g}$ vzorky; hustota ρ pri 20°C = 840 kg.m^{-3} ; $n_D^{20} = 1,469$. Zmes sa intenzívne mieša počas 10 až 15 min až do vytvorenia homogénnej kvapaliny. Do zmesi sa potom za stáleho miešania pridá 30 g lauryltetraetoxaméru, resp. adičného produktu laurylalkoholu s 3 až 4 molekulami etylénoxidu — Slovasol S — ako neiónového emulgátora, pričom sa vytvára homogénna nízkoviskózna kvapalina, do ktorej sa ďalej pridá 90 g chlórovaného hovädzieho tuku, loja s obsahom chlóru 16,7 percenta hmot. a 90 g sulfitovaného bravčovicového tuku. Po dokonalom zhomogenizovaní pri teplote $68 \pm 2^\circ \text{C}$ počas 20 min sa postupne v malých dávkach pridáva 120 g teplej vody 60°C . Po pridaní sa zmes mieša ešte 15 min a potom sa odloží do zásobnej nádoby alebo sa priamo aplikuje ako mazadlo usní, prípadne v kombinácii s inými mazadlami. Usne pripravené s použitím tohto mazadla zodpovedajú svojimi vlastnosťami ČSN 79 2242 — konečného návrhu revízie normy. Usne na omak sú mäkké, mazadlo neostáva na povrchu nezachytáva sa na rube a ani na líci. Po vysušení je dobrý omak usne, malý náznak k tvorbe voľného líca; čerpanie kúpeľa je dobré.

Príklad 2

Postup prípravy je podobný ako v príklade 1, rozdiely sú len v komponentoch mazadla, ktoré pozostáva z 5 hmotnostných častí 15 g vedľajších produktov z výroby nízko-hustotného polyetylénu vysokotlakovou voľnoradikálovou polymerizáciou etylénu o priemernej molekulovej hmotnosti 1985 brómové číslo = $4,7 \text{ g Br}_2/100 \text{ g}$; hustota pri 80°C = 823 kg.m^{-3} ; obsah popola = $0,009 \%$ hmotnostných; výrobca n. p. Slovnaft Bratislava; 5 hmot. častí 15 g polypropylénového oleja o priemernej molekulovej hmotnosti 449 brómové číslo — $53,4 \text{ g Br}_2/100 \text{ g}$; hustota pri 20°C = 840 kg.m^{-3} ; $n_D^{20} = 1,469$; 20 hmotnostných častí 60 g lauryltetraetoxaméru — Slovasol S; 20 hmotnostných častí 60 g oxidovaného parafínu a 10 hmot. častí 80 g paznechtového oleja; ďalej 30 hmotnostných častí 90 g chlórovaného bravčovicového tuku s obsahom chlóru 10 % hmot. a 40 hmotnostných častí 120 g vody.

Usne pripravené s použitím tohto mazadla sú na omak mäkké, na povrchu nie mastné, po vysušení pevnejší líc, ale dobrý omak.

Príklad 3

Postup prípravy mazadla je podobný ako v príklade 1, len jeho komponenty sú odlišné. Pozostáva z 10 hmotnostných častí vedľajších produktov z výroby nízko-hustotného polyetylénu o strednej molekulovej hmotnosti 877; ďalej 10 hmotnostných častí polypropylénového oleja špecifikovaného v príklade 1 s 5 hmotnostných častí bieleho oleja; 15 hmotnostných častí adičného produktu 1 mólu laurylalkoholu so 4 mólmí etylénoxidu — Slovasol S; 2 hmotnostných častí laurylsíranu draselného a 1 hmotnostných častí dodecylbenzénsulfonátu sodného; 40 hmotnostných častí chlórovaného hovädzieho tuku, loja s obsahom chlóru 16,7 % hmotnostných; 20 hmotnostných častí paznechtového oleja a 40 hmotnostných častí vody.

Aplikačné výsledky na mazanie usní sú takisto priaznivé ako v príkladoch 1 a 2.

Príklad 4

Zloženie mazadla je podobné ako v príklade 3, len miesto 5 hmotnostných častí bieleho oleja, minerálny olej obsahuje 5 hmotnostných častí polybuténového oleja; pripraveného oligomerizáciou odbutadienizovanej pyrolýznej C_4 — frakcie pri teplote 70 °, za katalytického účinku katalytických zvyškov z alkylácie benzénu chlórdodeká-

nom podľa čs. autor osvedčenia 193 855. Nízkomolekulárne polybutény polybuténový olej majú strednú mol. hmotnosť 433 brómové číslo = 102,6 g $Br_2/100$ g; $n_D^{20} = 1,4788$. Ďalej 5 hmotnostných častí parciálne epoxidovaných nízkomolekulárnych polybuténov pôsobením terc-butylhydroperoxidom pri teplote 90 °C za katalytického účinku práškoveho molybdénu, s obsahom epoxyskupín 0,32 % hmotnostných brómové číslo = 41,3 g $Br_2/100$ g; konverzia polybuténov = 59,7 %.

Toto mazadlo takisto samotné, ako aj v kombinácii s inými vhodnými mazadlami zabezpečuje napr. aplikované vo forme líkrov veľmi dobré vlastnosti usní.

Príklad 5

Postup prípravy mazadla je podobný ako v príklade 1, len jeho komponenty a hmotnostné zloženie je odlišné. Pozostáva zo 40 hmotnostných častí chlórovaného hovädzieho tuku, 10 hmotnostných častí sulfatovaného polypropylénového oleja, 5 hmotnostných častí nízkomolekulového polyetylénu, 20 hmotnostných častí emulgátora Slovapon N, 10 hmotnostných častí trietanolamínu ako dispergačné a navyše neutralizačné činidlo a minimálne 20 hmotnostných častí vody. Aplikačné výsledky na mazanie usní sú takisto priaznivé ako v príklade 2.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Mazadlo s plniacim účinkom na báze prírodných a syntetických materiálov, zvlášť vhodné na mazanie usní, spravidla vo forme disperzie alebo emulzie organických komponentov v kvapalinách alebo ich roztokov v organickom rozpúšťadle, vyznačujúci sa tým, že organické komponenty mazadla tvoria 10 až 80 hmotnostných častí bravčového, hovädzieho alebo koštného tuku a/alebo chemicky upraveného tuku, parciálne chlórovaného, prípadne s prísadou 1 až 15 % hmotnostných chlórovaných parafínov,

3 až 40 hmotnostných častí vedľajších produktov z výroby nízko-hustotného polyetylénu o priemernej molekulovej hmotnosti 600 až 4200,

10 až 40 hmotnostných častí aspoň jednej látky vybranej zo skupiny zahrnujúcej parciálne oxidovaný parafín, minerálny olej, oligoméry aspoň

jedného z olefinov s 2 až 5 atómami uhlíka o priemernej molekulovej hmotnosti 200 až 900 a

3 až 30 hmotnostných častí emulgátora, pričom na 100 hmotnostných častí organických komponentov mazadla pripadá 50 až 300 hmot. častí vody alebo organického rozpúšťadla.

2. Mazadlo s plniacim účinkom podľa bodu 1, vyznačujúce sa tým, že chemicky upravený tuk je chlórovaný na obsah chlóru 12 až 20 % hmotnostných.

3. Mazadlo s plniacim účinkom podľa bodu 1 a 2, vyznačujúce sa tým, že oligomér aspoň jedného z olefinov s 2 až 5 atómami uhlíka o priemernej molekulovej hmotnosti 200 až 900 je polypropylénový olej alebo polybutylénový olej a/alebo epoxidovaný polypropylénový alebo polybutylénový olej.