



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

272 625

(11)

(13) 81

(51) Int. Cl. 5
C 10 M 129/76

(21) PV 8198-88.Z
(22) Prihlášené 12 12 88

(40) Zverejnené 14 05 90
(45) Vydané 11 11 91

(75) Autor vynálezu

RENDKO TIBOR ing., PRIEVIDZA
MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., člen
korešpondent SAV, PARTIZÁNSKE
MATEJOVSKÝ VLADIMÍR ing., PRAHA
HALMO FRANTIŠEK ing. CSc., PRIEVIDZA
CVENGROŠ JÁN ing. CSc., BRATISLAVA
RENDKOVÁ ILDA, PRIEVIDZA
ŠTEPINA VÁCLAV dr. ing., PRAHA

(54) Zušlachfujúca prísada do olejov

(57) Zušlachfujúca prísada do mazacích ako aj hydraulických olejov, hlavne na zníženie anilínového bodu, pozostáva zo zmesi monoesteru monokarboxylovej až diesteru dikarboxylovej kyseliny C_2 až C_6 s jednomocným alifatickým alkoholom C_8 až C_{14} a/alebo monoesteru až hexaesteru s dvojmocným až šesťmocným alifatickým alkoholom (etylén-glykol, propylénglykol, pentaerytritol). Zvyšok tvoria estery alebo parciálne estery monokarboxylových kyselín C_2 až C_{10} s jednomocnými až šesťmocnými alkoholmi, vrátane produktov kondenzácie a autokondenzácie laktónov a hydrokyselín, ďalej s alifatickými alkoholmi, mono- a di- karboxylovými kyselinami. Pri výrobe zušlachfujúcej prísady sa použije zmes kyselín, ktorá je vedľajším produktom z oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón. Má využitie v chemickom priemysle, hlavne vo výrobe mazacích a hydraulických olejov a na vyššom zhodnocovaní vedľajších produktov.

Vynález sa týka zušľachfujúcej prísady do olejov mazacích ako aj hydraulických, hlavne na zníženie anilínového bodu na báze technicky ľahko dostupných kyslíkatých organických zlúčenín s vhodnými i ďalšími, zvlášť tribologickými vlastnosťami.

Do v súčasnosti vyrábaných mazacích a hydraulických olejov sa na zlepšenie tribologických, ale aj iných úžitkových vlastností pridáva široká paleta zušľachfujúcich prísad. Sú to prísady zlepšujúce antioxidačné a antikoročné vlastnosti, ďalej viskozitné modifikátory, protipenivostné prísady, disperzanty, detergenty, emulgátory, depresanty, mazivostné, protioderové, protiúnarové aditívy atď.

Pre všetky druhy kvapalných mazacích motorových, prevodových, kompresorových, ale aj hydraulických olejov, prichádzajúcich do styku s tesniacimi materiálmi na báze elastomérov (guma, butadién-akrylové kopolyméry, butadién-styrénové, akrylonitril-butadién-styrénové kopolyméry a polysiloxany) je dôležitý nielen vysoký viskozitný index, dobrá termická i oxidačná stabilita a ďalšie známe tribologické vlastnosti, ale aj dlhá životnosť tesniacich materiálov v styku s olejmi na strane jednej a súčasne dokonalé tesnenie stykových plôch tesniacich materiálov - kov, resp. elastomér - kov, na strane druhej.

Základnou zložkou dnešných vysokokvalitných mazacích olejov sú hlboko rafinované ropné destiláty, ktoré v dôsledku odstránenia aromatických uhľovodíkov majú síce prevažne vysoký viskozitný index, ale súčasne značne znižujú životnosť gumových tesnení tým, že extrakciou spôsobujú ich tvrdnutie a zmršťovanie. Znižuje sa tým aj ich elasticita a tak materiál postupne stráca tesniacu schopnosť. Pritom gumové tesnenia a gumové tesniace elementy majú široké uplatnenie nielen v motoroch, v prevodovkách, kompresoroch, turbínach, v stavebných strojoch, zvlášť v hydraulických systémoch stavebných, banenských, poľnohospodárskych a iných strojov.

Chemický účinok olejov na gumové a ďalšie elastomérené tesnenia všetkých typov sa posudzuje v tribologickej praxi podľa hodnoty, či veľkosti jeho anilínového bodu, resp. zmesného anilínového bodu. Metódy stanovenia anilínového bodu olejov a rozpúšťadiel obsahuje ČSN 656180 a identické ASTM D 611, DIN 51 787. Tak alkanické a obecné menej polárne oleje majú vysokú hodnotu anilínového bodu - okolo 115 °C. Podobná situácia je aj v prípade polyalfaolefinových mazacích a hydraulických olejov. V dôsledku toho spôsobujú extrakciu gumi, spojenú s jej tvrdnutím, trvalou deformáciou a celkovým znehodnotením tesniacich vlastností. Pre málo rafinované ropné oleje sú naopak charakteristické nižšie hodnoty anilínového bodu - 80 až 95 °C. Tieto oleje vyvolávajú mierne napučiavanie gumi, ktoré je vhodné a požadované pre jej dokonalú tesniacu schopnosť, ale zasa majú nízky viskozitný index a nízku teplotne - oxidačnú stabilitu.

Vysoké hodnoty anilínového bodu hlavne u rafinovaných minerálnych olejov možno znížiť aromatickými prísadami, ako napr. arylfosfátmi (Štěpina V., Veselý V.: Maziva a speciální oleje, s. 127 a 376. Veda, Bratislava (1980); Klamann D.: Lubricants Related Products, Synthesis, Properties, Applications - International Standards. Verlag Chemie, Weinheim (1984)). Ďalej tiež zmesou derivátov difenyly (čs. autorské osvedčenie 244 365). Arylfosfáty majú síce vyhovujúce mazivostné vlastnosti, ale ich použitie je limitované nízkou teplotnou stabilitou. Môžu sa aplikovať len do teploty 175 °C. Zasa difenyly síce znižujú tiež anilínový bod, ale súčasne mierne zhoršujú viskozitný index a teplotu vzplanutia výsledného oleja.

Podstatou tohto vynálezu je zušľachfujúca prísada do olejov mazacích a/alebo hydraulických na zníženie anilínového bodu, ktorej účinnou zložkou je zmes monoesteru monokarboxylovej až diesteru dikarboxylovej kyseliny C_3 až C_6 s jedným alifatickým alkoholom C_8 až C_{14} a/alebo monoesteru až hexaesteru s dvojmocným alifatickým alkoholom.

Navyše na výrobu zušľachfujúcej prísady podľa tohto vynálezu sú vhodné tiež známe postupy esterifikácie a polyesterifikácie, ako napr. podľa čs. autorského osvedčenia 259 576.

Výhodou zušľachfujúcej prísady na zníženie anilínového bodu podľa tohto vynálezu je oveľa vyššia tepelná stabilita, umožňujúca aplikáciu pri pracovných teplotách nad 200 °C. Ďalšou výhodou je skutočnosť, že nezhoršuje, ale naopak zlepšuje tribologické vlastnosti základného minerálneho alebo syntetického mazacieho alebo hydraulického oleja, najmä viskozitný index, bod vzplanutia a bod tuhnutia. Vhodnejším komponentom zušľachfujúcej prísady je diester než monoester dikarboxylovej kyseliny C_3 až C_6 najmenej s jedným jednomocným alifatickým alkoholom C_8 až C_{14} . Z týchto alkoholov vhodnejšie sú primárne než sekundárne, najmä z hľadiska teplotnej stability zušľachfujúcej prísady. Pravda, použiteľné sú aj sekundárne alifatické alkoholy na prípravu zušľachfujúcej prísady podľa tohto vynálezu. Komponentom môžu byť monoestery až hexaestery s dvojmocným až šesťmocným alifatickým alkoholom, pričom najvhodnejšie sú monoestery až tetraestery s dvojmocným až štvormocným alifatickým alkoholom.

Zvyšok do 100 % tvoria estery monokarboxylových kyselín C_2 až C_{10} najmenej s jedným jednomocným až šesťmocným alifatickým alkoholom. Môžu to byť aj produkty kondenzácie laktónov a/alebo hydroxykyselín, hlavne 5-hydroxyvalerovej a 6-hydroxykaprónovej kyseliny medzi sebou ako aj s alifatickými alkoholmi, ako aj s monokarboxylovými i dikarboxylovými kyselinami.

Technicky ľahko dostupným vhodným donárom zmesi monokarboxylových a dikarboxylových kyselín prípravy zušľachfujúcej prísady podľa tohto vynálezu je vedľajší produkt oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón.

Ďalšie údaje o zložení a účinku zušľachfujúcej prísady podľa tohto vynálezu, ako aj jej ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Minerálny, širokorozsahový motorový olej s vysokým anilínovým bodom (stanoveným podľa ČSN 65 6180), obsahujúci 75,8 % vysokotlakového hydrogenátu 120 R a použitím aditívacie typu MADX má tieto vlastnosti:

Kinematická viskozita pri teplote 40 °C	= 77,19 mm ² .s ⁻¹ ;
kinematická viskozita pri teplote 100 °C	= 13,02 mm ² .s ⁻¹ ;
viskozitný index	= 177,00;
bod tuhnutia	= - 35,00 °C;
anilínový bod	= 113,70 °C;
bod vzplanutia OK	= 212,00 °C.

V tomto širokorozsahovom motorovom oleji sa na zníženie anilínového bodu 14 % hmot. vysokotlakového hydrogenátu nahradí syntetickým esterovým olejom, tvoreným II. frakciou frakčnej destilácie "surových" esterov na molekulovej odparke pracujúcej pri tlaku 4 Pa pri teplote ohrevného média 250 až 280 °C.

Surové estery sú pripravené z koncentráta vedľajšieho produktu katalytickej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón. Tento koncentrát vedľajšieho produktu obsahuje (v % hmot.) 0,3 % kyseliny propiónovej, 1 % kyseliny n-maslovej, 0,5 % kyseliny n-valerovej, 1,1 % kyseliny kaprónovej, 1,3 % kyseliny 2-metylvalerovej, 27,6 % kyseliny 6-hydroxykaprónovej, 1,4 % kyseliny jantárovej, 3,2 % kyseliny glutárovej, 12,0 % kyseliny adipovej, 2,4 % cyklohexanolu a 0,6 % cyklohexanónu.

Zvyšok do 100 % sú iné, bližšie neidentifikované kyseliny, estery a laktóny. Koncentrát má číslo kyslosti 321,6 mg KOH/g, esterové číslo 86,2 mg KOH/g; bromové číslo 1,1 g Br/100 g; obsah vody 20,9 % hmot. Tento koncentrát v množstve 526 g sa esterifikuje a súčasť polyesterifikuje zmesou 450 g 2-etylhexanolu a 50 g pentaerytritolu s prídavkom 6,2 % dipentaerytritolu. Počas 11 h esterifikácie, preesterifikácie a v malej miere i polyesterifikácie sa získa 180 g vody. Zo surového esterifikačného produktu sa za zníženeho tlaku (2,7 kPa) oddestiluje frakcia, obsahujúca hlavne nezreagovaný 2-etylhexanol a nízkovrúce estery o hmotnosti 128 g. Zvyšok v destilačnej banke - surové estery sa podrobí frakčnej destilácii na molekulovej odparke pri tlaku 4 Pa. Pri teplote ohrevného mé-

dia 160 °C sa získa I. frakcia esterového oleja v množstve 195 g a pri teplote 250 až 280 °C II. frakcia o hmotnosti 197 g. Destilačný zvyšok má kinematickú viskozitu pri 20 °C 1080 mm².s⁻¹; hustotu 1037 kg.m⁻³; číslo kyslosti 1,6 mg KOH/g; číslo zmydelnenia 321 mg KOH/g a obsah OH skupín 0,7 % hmot.

Vlastnosti získaných esterových olejov sú takéto: teplota vzplanutia I. frakcie = 186,0 °C; II. frakcie = 216,0 °C; teplota tuhnutia = - 60 °C; resp. - 52 °C; kinematická viskozita pri 20 °C = 19,2 resp. 59,7 mm².s⁻¹; pri 95 °C = 3,1, resp. 5,6 mm².s⁻¹.

Náhradou 14 % hmot. vysokotlakového hydrogenátu 120 R uvedenou II. frakciou esterového oleja ako zušľachfujúcej prísady do širokorozsahového motorového oleja sa získa čiastočne syntetický olej s týmito vlastnosťami:

viskozita pri 40 °C = 65,21 mm².s⁻¹;

viskozita pri 100 °C = 12,11 mm².s⁻¹;

viskozitný index = 181,00;

bod tuhnutia = - 39,0 °C;

anilínový bod = 105,20 °C;

bod vzplanutia = 212,0 °C.

Ako vidieť z výsledkov, prísadou 14 % hmot. esterového oleja (II. frakcia) sa znížila hodnota anilínového bodu zo 113,7 na 105,2 °C.

Príklad 2

V širokorozsahovom motorovom oleji s tribologickými vlastnosťami, ako v príklade 1 sa nahradí 25 % vysokotlakového hydrogenátu zmesou esterov - II. frakcia, charakterizovanou v príklade 1. Získaný čiastočne syntetický olej má takéto vlastnosti:

Kinematická viskozita pri 40 °C = 58,45 mm².s⁻¹

kinematická viskozita pri 100 °C = 11,70 mm².s⁻¹

viskozitný index = 200,00

bod tuhnutia = - 43,0 °C

anilínový bod = 95,0 °C

bod vzplanutia OK = 214,0 °C.

Zušľachfujúcou prísadou v množstve 25 % hmot. sa výrazne znížil anilínový bod zo 113,7 na 95 °C. Súčasne sa zvýšil viskozitný index na 200, bod vzplanutia na 214,0 °C a bod tuhnutia poklesol z - 36 °C na - 43 °C.

Príklad 3

Ako základný olej sa použije syntetický poly(1-decén)-ový olej ("polyalfaolefinový olej"), frakcia s obsahom prevážne tetraméru 1-decénu s týmito vlastnosťami:

Kinematická viskozita pri 40 °C = 50,12 mm².s⁻¹

kinematická viskozita pri 100 °C = 8,01 mm².s⁻¹

viskozitný index = 130,00

bod tuhnutia = < - 60 °C

anilínový bod = 133,0 °C

bod vzplanutia = 246,0 °C

K tomuto základnému oleju sa pridá na zníženie anilínového bodu 20 % hmot. II. frakcie esterového oleja charakterizovaného v príklade 1 a získaný výsledný olej má tieto vlastnosti:

Kinematická viskozita pri 40 °C = 39,25 mm².s⁻¹

kinematická viskozita pri 100 °C = 6,82 mm².s⁻¹

viskozitný index = 132,00

bod tuhnutia = - 60,0 °C

anilínový bod = 105,0 °C

bod vzplanutia OK = 233,0 °C.

Príklad 4

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len esterový olej sa pripraví dvojstupňovou esterifikáciou, preesterifikáciou a sčasti polyesterifikáciou v 1. stupni reakciou 900 g koncentrátu s 35 g dipropylénglykolu pri teplote 100 až 200 °C počas 9 h za vylúčenia 232 g vody a v 2. stupni po pridaní 750 g 2-etylhexanolu po prechodnom ochladení na teplotu 160 °C, sa esterifikácia uskutočňuje pri teplote 160 až 210 °C počas 8 h za vylúčenia ešte 32 g vody. Po skončení esterifikácie sa oddestiluje pri teplote 110 °C/2,67 kPa 350 g zmesi obsahujúcej nezreagovaný 2-etylhexanol a zmes nízkovrúcich esterov. Získaný surový esterový olej o hmotnosti 1020 g sa frakčne rozdestiluje na trojstupňovej molekulej odparke za podmienok ako v príklade 1. Získa sa 330 g ľahkej olejovej frakcie (1. frakcia) a 381 g ťažšej 2. frakcie. Zostáva tmavohnedý viskózný zvyšok v množstve 290 g.

Ľahká 1. olejová frakcia a ťažšia 2. frakcia majú tieto základné vlastnosti: číslo kyslosti = 0,6, resp. 0,9 mg KOH/g; kinematická viskozita pri 95 °C = 2,9, resp. 5,8 mm².s⁻¹; teplota tuhnutia = - 80, resp. - 55 °C a teplota vzplanutia = 180, resp. 220 °C.

Pridaním 14 % hmot. 2. frakcie esterového oleja do širokorozsahového motorového oleja charakterizovaného v príklade 1 sa dostane čiastočne syntetický olej s týmito vlastnosťami:

viskozita pri 40 °C = 66,11 mm².s⁻¹
viskozita pri 100 °C = 12,41 mm².s⁻¹
viskozitný index = 184,0
bod tuhnutia = - 40,2 °C
anilínový bod = - 103,80 °C
bod vzplanutia = 213,4 °C.

Príklad 5

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len ako zušľachťujúca prísada na zníženie anilínového bodu v množstve 14 % hmot. sa použije zmesný dialkylester kyseliny adipovej s prímiesou kyseliny glutárovej, pričom alkyly sú C₈ až C₁₀. Získaný čiastočne syntetický olej má tieto vlastnosti:

viskozita pri 40 °C = 68,4 mm².s⁻¹
viskozita pri 100 °C = 13,98 mm².s⁻¹
viskozitný index = 187,00
bod tuhnutia = - 40,1 °C
anilínový bod = - 102,90 °C
bod vzplanutia = 214,3 °C

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Zušľachťujúca prísada do olejov mazacích a/alebo hydraulických na zníženie anilínového bodu, vyznačujúca sa tým, že jej účinnou zložkou je zmes monoesteru monokarboxylovej až diesteru dikarboxylovej kyseliny C₃ až C₆ s jednomocným alifatickým alkoholom C₈ až C₁₄ a/alebo monoesteru až hexaesteru s dvojmocným až šesťmocným alifatickým alkoholom.

2. Zušľachťujúca prísada podľa bodu 1, vyznačujúca sa tým, že obsahuje estery monokarboxylových kyselín C₂ až C₁₀ s jednomocným až šesťmocným alifatickým alkoholom v množstve do 50 % hmot.

3. Zušľachfujúca prísada podľa bodu 1 a 2, vyznačujúca sa tým, že obsahuje produkty kondenzácie laktónov a/alebo hydroxykyselín s alifatickými alkoholmi a/alebo monokarboxylovými kyselinami v množstve do 50 % hmot.

4. Spôsob výroby zušľachfujúcej prísady podľa bodu 1 až 3, esterifikáciou a preesterifikáciou monokarboxylových kyselín, dikarboxylových kyselín alebo ich zmesi s esterami s jednocenným až šesťmocným alifatickým alkoholom, vyznačený tým, že sa použije zmes kyselín, ktorá je vedľajším produktom z oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón, pozostávajúca zo 40 až 100 % dikarboxylových kyselín C_3 až C_6 , vrátane hydroxykyselín C_5 až C_6 .