

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51492

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 18.I.1964 (P 103 486)

Pierwszeństwo: 21.I.1963 Włochy

Opublikowano: 3.VI.1966

Kl. 23 c, 1/01

MKP C 10 m 1/40

UKD



Właściciel patentu: Snam S.p.A., Mediolan (Włochy)

Dodatek do olejów stosowanych jako ciecze chłodzące i smary wysokociśnieniowe

1

Przedmiotem wynalazku jest dodatek do olejów używanych jako ciecze chłodzące lub jako smary wysokociśnieniowe.

Znane jest stosowanie do olejów używanych jako smary dodatków, które zawierają siarkę, chlor i fosfor. Najstarszymi spośród nich są dodatki oparte na siarce, która może być związana chemicznie lub częściowo rozpuszczona w takich substancjach jak ekstrakty aromatyczne otrzymane z rafinacji ropy zawierające do 9 atomów węgla lub oleje pochodzenia mineralnego, zwierzęcego względnie roślinnego. Sposób otrzymywania tego rodzaju dodatków jest bardzo prosty i polega na ogrzewaniu mieszaniny podlegającej przerobowi w odpowiedniej proporcji z siarką. Otrzymany w ten sposób produkt, chociaż posiada dobre właściwości technologiczne, przy stosowaniu i przechowywaniu, często nawet w stosunkowo krótkim czasie w temperaturze pokojowej ciemnieje, nabiera nieprzyjemnego zapachu, powoduje korozję wreszcie mętnieje i wytrąca się z niego osad. Dla uniknięcia tych niedogodności ulepszano metody produkcji, a w szczególności próbowano wprowadzić siarkę pod postacią związków organicznych.

Dodatki do cieczy chłodzących i smarów wysokociśnieniowych oparte na chlorze, nie posiadają niedogodności wykazywanych przez dodatki oparte na siarce a zwłaszcza nie powodują korozji materiałów zawierających miedź lub stopy miedzi, zapewniają dobre właściwości smarne lub odporność

2

na duże obciążenia lecz stosunkowo mniejszą od dodatków opartych na siarce.

Wiele z pomiędzy najlepszych dodatków do olejów wysokociśnieniowych zawiera obecnie jednocześnie siarkę i chlor w celu wykorzystania właściwości obydwóch pierwiastków.

Przyrządzanie dodatków opartych na chlorze i siarce polega na działaniu dwuchlorkiem dwusiarki lub dwuchlorkiem siarki na nienasycone związki organiczne pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego takie jak kwasy tłuszczowe i ich estry, kwas olejowy, olej talowy, olej spermacetowy, tran wielorybi, terpeny jak pinen, terpineol oraz pewne frakcje naftowe.

Wiele z tych dodatków przy przechowywaniu i stosowaniu powoduje mętnienie i tworzenie z czasem osadów w olejach, do których były one dodane oraz ze względu na dużą kwasowość na zimno powoduje korozję metali.

Stwierdzono, że obecność siarki i chloru w cząsteczce związku organicznego nie jest wystarczająca do nadania jej właściwości odpowiednich dla stosowania tego związku jako dodatku do olejów wysokociśnieniowych. Istotna jest również polarność dodatku, jego rozpuszczalność i stabilność w czasie, mniejsza lub większa zdolność do reakcji oraz ilość pierwiastka aktywnego w dodatku. Czynniki te reguluje się przez dobór substancji aktywnych w odpowiednich ilościach oraz warunkami reakcji.

Dodatek według wynalazku do cieczy chłodzących i smarów wysokociśnieniowych oparty na chlorze i siarce, zwłaszcza o wysokiej zawartości chloru i siarki, jest wybitnie polarny, łatwo rozpuszczalny w olejach i nadaje im właściwości wysokiej smarności.

Oleje zawierające dodatek według wynalazku są trwałe w czasie a więc nie mętnieją i nie dają osadów, są nadzwyczaj odporne na duże obciążenia i duże prędkości obróbki skrawaniem i chemicznie nieaktywne w stosunku do miedzi i jej stopów w temperaturze pokojowej.

Stwierdzono, że dodatek o wymienionych właściwościach otrzymuje się przez działanie dwuchlorkiem dwusiarki i/lub dwuchlorkiem siarki na nienasycone związki organiczne, zwłaszcza zawierające więcej niż 4 atomy węgla, o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, ewentualnie związki cykliczne z jednym lub paroma podwójnymi wiązaniami, w obecności tlenu alkilenu jak na przykład tlenu propylenu.

Jako związki nienasycone korzystnie można stosować amylen, dodecylen, cykloheksen, cyklopenten, pentadien nisko spolimeryzowane olefiny, styren, podstawiony styren, kwas olejowy, kwas linolowy, olejek sosnowy, terpeny, glicerydy pochodzące z nienasyconych kwasów tłuszczowych zawierających do 18 atomów węgla w cząsteczce, estry metylowy i etylowy wyżej wymienionych nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz mieszaniny różnych wymienionych wyżej substancji.

Związki te, korzystnie olefiny, poddaje się w obecności tlenu alkilenu reakcji z dwuchlorkiem dwusiarki w proporcji zależnej od rodzaju związku lub mieszaniny związków nienasyconych i warunków reakcji, od minimum 5% do maksimum 60% wagowych. Przeważnie ilość stosowanego dwuchlorku dwusiarki wzrasta ze wzrostem liczby jodowej związku nienasyconego lub mieszaniny związków nienasyconych poddanych reakcji.

Tlenek alkilenu stosuje się w ilościach 10—50% wagowych w zależności od ciężaru drobinowego użytej substancji i warunków reakcji. Najkorzystniej stosuje się następujące tlenki alkilenów i substancje tego typu jak: tlenek propylenu, tlenek amyleny, tlenek styrenu, nienasycone utlenione oleje zwierzęce i roślinne oraz epichlorohydrynę.

Obecność tych substancji tlenowych zmienia przebieg reakcji sulfochlorowania w stosunku do procesów znanych, pozwala na mniejsze straty chloru, mniejsze wydzielanie się par korodujących i utrzymywanie przeźroczystego produktu o przyjemnym zapachu i o większej stabilności przy składowaniu oraz lepszej odporności na działanie światła i powietrza.

Temperatura reakcji, uzależniona jest od punktu wrzenia mieszaniny sulfochlorowanej i wynosi 30—100°C. Przeważnie jednak zaleca się utrzymywanie temperatury w granicach 50—60°C o ile to jest możliwe z punktu widzenia rodzaju użytych związków.

Analogicznie, w zależności od temperatury i ilości dodanego dwuchlorku dwusiarki czas trwania reakcji wynosi 10 minut — 3 godzin.

W celu upłynnienia produktu lub dla zmniejszenia jego agresywności w stosunku do miedzi i jej stopów stosuje się neutralizację roztworami alkalicznymi. Wygodnie jest przeprowadzić sulfochlorowanie w obecności rozpuszczalnika np. węglowodoru aromatycznego o niskim punkcie wrzenia, takiego jak np. benzen, przy czym korzystne jest utrzymywanie stosunku objętościowego reagenta i rozpuszczalnika około 1:1.

Zastosowanie katalizatorów w postaci chlorków żelazowych, glinowych i cynkowych lub obecność śladów metali może być korzystne dla zwiększenia prędkości reakcji oraz wtedy, gdy w gotowym produkcie przesuwają one wzajemny stosunek zawartości siarki do chloru na korzyść siarki.

Dodatek według wynalazku rozpuszczony w oleju smarnym jest zalecany do obróbki materiałów bardzo twardych takich jak na przykład stal nierdzewna.

W stosunku do miedzi i jej stopów jest on aktywny w temperaturach powyżej 50°C. Dla zmniejszenia tej aktywności stosuje się neutralizację lub utrzymuje się produkt w ciągu kilku godzin w temperaturze 40—100°C, a następnie przedmuchiwa suchym powietrzem. Produkt nadaje się do użytku po usunięciu ewentualnego rozpuszczalnika przez destylację.

Poniższe przykłady wyjaśniają sposób otrzymywania dodatków według wynalazku.

Przykład I. — Mieszaninę składającą się z 162 g podwójnie destylowanej oleiny i 53 g α -epichlorohydryny sulfochloruje się 36 g dwuchlorku dwusiarki w temperaturze 70°C. Otrzymany produkt (próbka B) ma czysty kolor czerwony i jest cieklä (22,11°E w temperaturze 50°C) ma liczbę kwasową 141,3 zawartość siarki 8,58% i zawartość chloru 11,19%.

Z otrzymanego produktu nie wydzielają się żadne pary kwasu, ani przy wytwarzaniu, ani przy przechowywaniu przez okres trzech miesięcy.

Przykład II. — Mieszaninę składającą się z 162 g podwójnie destylowanej oleiny i 36 g z tlenu butylenu sulfochloruje się przez dodanie 32 g dwuchlorku dwusiarki, z zastosowaniem silnego mieszania w temperaturze 60—65°C. Po zakończeniu reakcji utrzymuje się temperaturę 60°C w ciągu około 40 minut. Otrzymany produkt (próbka C), jest czysty o jasnym odcieniu pomarańczowym, o bardzo niskiej lepkości (9,08°E w temp. 50°C), posiadający liczbę kwasową wynoszącą 117,5 zawartość siarki 8,60% oraz chloru 7,94%.

Z otrzymanego produktu nie wywiązują się żadne pary kwasów ani podczas wytwarzania ani w czasie przechowywania w ciągu 3 miesięcy.

Przykład III. — Mieszaninę składającą się z 120 g technicznego styrenu i 50 g tlenu propylenu traktuje się wolno 80 g dwuchlorku dwusiarki. Przereagowaną mieszaninę miesza się silnie utrzymując temperaturę 60°C. Po zakończeniu reakcji mieszanie kontynuuje się przez godzinę w temperaturze podniesionej do 70°C. Otrzymany produkt (próbka F) jest koloru słomkowo-żółtego

wolny od zmętnienia i par kwasów. Po 10 miesiącach składowania, produkt miał nieprzyjemny zapach, nie był całkowicie przeźroczysty o barwie bardzo jasno cytrynowej, o bardzo małej lepkości (7,28°E w temp. 50°C), liczbie kwasowej 4,3 zawartości siarki 18,85%, nie wydzieliał żadnych par ani nie tworzył osadów.

Przykład IV. — Mieszaninę składającą się z 40 g podwójnie destylowanej oleiny i 90 g technicznego styrenu traktuje się 70 g dwuchorku dwusiarki dodawanego powoli w temperaturze 65–70°C. Następuje wydzielanie się par kwasów podczas reakcji. Otrzymany produkt (próbka G) ma słaby ostry zapach jest bardzo ciemny w kolorze czerwono-brązowym, ma dość niską lepkość 13,30°E w temperaturze 50°C liczbą kwasową 42,5, zawartość siarki 16,30% i chlorku 16,96%.

Przykład V. Mieszaninę 60 g podwójnie destylowanej oleiny, 150 g technicznego styrenu i 75 g tlenku propylenu traktuje się 105 g dwuchorku dwusiarki dodawanego powoli przy silnym mieszanii w temperaturze 65°C. Podczas reakcji i w czasie pierwszych 8 miesięcy przechowywania nie wydzielają się pary kwasów i nie tworzy się osad. Po 8 miesiącach otrzymany produkt (próbka H) ma kolor jasno czerwony, posiada bardzo małą lepkość (5,44°E w temperaturze 50°C), liczbę kwasową wynoszącą 0,04, zawartość siarki 14,88% i chloru 13,94%.

Przykład VI. — Mieszaninę składającą się z 40 g podwójnie destylowanej oleiny, 90 g technicznego styrenu i 26 g α -epichlorohydryny traktuje się 70 g dwuchorku dwusiarki dodając go powoli w czasie silnego mieszanii w temperaturze 55°C. Pary kwasów nie wytwarzały się, ani podczas reakcji, ani w czasie przechowywania. Produkt końcowy (próbka I), ma kolor ciemno czerwony, bardzo małą lepkość (8,97°E w temperaturze 50°C), liczbę kwasową wynoszącą 20,2, zawartość siarki 13,68% i zawartość chloru 19,67%.

Przykład VII. — Mieszaninę składającą się z 40 g podwójnie destylowanej oleiny, 90 g technicznego styrenu, 13 g α -epichlorohydryny i 8,2 g tlenku propylenu poddano działaniu 70 g dwuchorku dwusiarki dodając go pomału przy intensywnym mieszanii w temperaturze 50°C. W czasie reakcji nie wydzielają się pary kwasów. Otrzymany produkt jest przeźroczysty i ma kolor między jasno pomarańczowym i jasno czerwonym, jest

o bardzo małej lepkości (9,91°E w temperaturze 50°C), liczbie kwasowej wynoszącej 19,6, zawartości siarki 14,65% i zawartości chloru 17,50%. Po upływie miesiąca od chwili przygotowania nie wydzielają się z niego pary kwasów.

Dalsze przykłady przedstawiają otrzymywanie znanych dodatków w celu następnego porównania ich z dodatkami według wynalazku.

Przykład VIII. — Mieszaninę składającą się ze 163 podwójnie destylowanej oleiny i 64 g n-heptanu poddaje się sulfochlorowaniu przez powolne dodanie 38 g dwuchorku dwusiarki w temperaturze 60–65°C, przy czym natychmiast wydzielają się pary kwasów.

Po zakończeniu reakcji odparowuje się w próżni rozpuszczalnik. Otrzymany produkt (próbka A) jest bardzo ciemna, koloru czerwono-brązowego, o dużej lepkości (109°E w temperaturze 50°C) liczbie kwasowej wynoszącej 153,5, zawartości siarki 9,63% i chloru 9,14%. Produkt wydziela pary kwasów jeszcze po kilku godzinach od momentu przyrządzenia.

Przykład IX. — 120 g technicznego styrenu poddaje się reakcji z 80 g dwuchorku dwusiarki przy zastosowaniu silnego mieszanii w temperaturze 70°C, przy czym w czasie reakcji ma miejsce wywiązywanie się niewielkich ilości kwasu solnego. Po zakończeniu sulfochlorowania kontynuuje się mieszanie utrzymując temperaturę około 60°C i przedmuchując suchym powietrzem przez około 45 minut wnętrze naczynia reakcyjnego dla usunięcia resztek dwuchorku dwusiarki zatrzymanego w masie reagującej.

Otrzymany produkt (próbka D) jest koloru cytrynowego o bardzo małej lepkości (7,28°E w temperaturze 50°C), ma liczbę kwasową 11,5, zawartość siarki wynoszącą 19,58% i zawartość chloru 19,55%. Po kilku godzinach od czasu spreparowania następuje wydzielanie się par kwasów a po 30 dniach przechowywania próbki na świetle w temperaturze pokojowej, występuje zmętnienie pozostawiające osad.

Przykład X. — Mieszaninę składającą się z 120 g technicznego styrenu i 100 g benzenu traktuje się 80 g dwuchorku dwusiarki utrzymując temperaturę 60–70°C.

Po zakończeniu reakcji masę ogrzewa się do 70°C w ciągu godziny a następnie w próżni oddestylowuje się rozpuszczalnik. Otrzymany pro-

Tablica I
Dane charakteryzujące poszczególne dodatki do smarów

Próbka	Kolor ASTM D 1500	Lepkość w °E w temperaturze 50° C	Liczba kwasowa	Zawartość w %		Stosunek S/Cl
				S	Cl	
B	6–7	22,11	141,3	8,58	11,19	0,766
C	4	9,08	117,5	8,60	7,94	1,083
F	2	4,3	4,3	17,70	18,85	0,938
G	8	13,30	42,5	16,30	16,96	0,961
H	4	5,44	0,04	14,88	13,94	1,067
I	6	8,97	20,2	13,68	19,67	0,695
L	4,5	9,91	19,6	14,65	17,50	0,837
A	8	109,0	153,5	9,63	9,14	1,053
D	3	7,28	11,5	19,58	19,55	1,001
E	3	19,3	19,3	19,10	19,58	0,955

dukt (próbka E) jest koloru cytrynowego, o ostrym zapachu i bardzo małej lepkości, (5,9°E w temperaturze 50°C), liczbie kwasowej wynoszącej 19,3, zawartości siarki 19,10% i chloru 19,98%.

Otrzymany produkt pozostawiony w temperaturze pokojowej ciemnieje, a po upływie jednego miesiąca staje się mętny.

Właściwości dodatków otrzymanych w sposób wyżej opisany porównano w tablicy I z właściwościami dodatków znanych.

Wszystkie próbki po upływie 24 godzin od chwili przyrządzenia były przezroczyste.

Kolory według A.S.T.M. — D 1500 —

2 — jasno cytrynowy

3 — cytrynowy

4 — jasno pomarańczowy

4,5 między jasno pomarańczowym i jasno czerwonym

6 — ciemno czerwony

6—7 — czerwony

8 — ciemny czerwono-brązowy

Produkt według wynalazku stosuje się jako dodatek do olejów mineralnych w ilościach 0,1—30% wagowych, najkorzystniej 1—10% wagowych.

W drugim zestawieniu porównawczym w tablicy II podane są wyniki prób technologicznych z tym samym olejem podstawowym i 5% zawartością dodatku.

5 Próba przeprowadzona w czasie 60 sekund przy prędkości 1500 obr/min.

Barwa płytki

1a — jasno pomarańczowa

1b — ciemno pomarańczowa

10 2a — czerwonego wina

2b — koloru lawendy

2c — wielobarwna niebiesko-srebrno-czerwona

3a — magenta na tle mosiądzu

3b — wielobarwna czerwono-zielona (pawia)

15 4a — przezroczysta czarna, ciemno-szara lub brązowa z odcieniem pawimowym.

Wszystkie oleje z powyższymi dodatkami miały wygląd przezroczysty, za wyjątkiem oleju z 5% dodatkiem próbki E, która nie rozpuściła się w oleju.

20 ju.

Zastrzeżenia patentowe

1. Dodatek do olejów stosowanych jako ciecz chłodząca i smary wysokociśnieniowe, **znamię-**

25

Tablica II

Próbka	Zawartość dodatku w oleju = 2%			Zawartość dodatku w oleju = 5%	
	Korozyja płytki miedzianej według I.P. 64-53 *)			Obciążenie spawające w aparacie z 4 kulami kG	Ø wytarcia przy 350 kg w aparacie z 4 kulami mm
	1 godzinie	2 godzinach	3 godzinach		
A	1b	1b	1b — 2a	420	2,10
B	1a — 1b	2a — 2b	2c	460	1,70
C	1b	1b	1b — 2a	420	2,25
D	3b	3b	3b	600	1,50
E	3b	3b	3b	—	—
F	3a	3b	3b — 4a	620	1,68
G	3b	3b — 4a	4a	600	1,55
H	2d	3b	3b	610	1,65
I	2a — 2b	2b — 2c	3b	600	1,70
L	1a — 1b	2b	3b	620	1,85

*) British Institute of Petroleum

Dla lepszego wytłumaczenia korzyści wynikających z zastosowania dodatków według wynalazku, podano poniżej przykładowe sposoby otrzymywania kompozycji z ich udziałem i ich właściwości porównano z właściwościami kompozycji, w skład których wchodzi analogiczne produkty ale przygotowane bez stosowania tlenków alkilenu.

Próby technologiczne, wyniki których podane są w tablicy II wykonano z podstawowym olejem o następujących właściwościach:

Gęstość w temperaturze 15°C — 0,912 g/cm³

Indeks lepkości — 33

Lepkość 2,32°E w temperaturze 50°C

Liczba kwasowa — 0,02

Obciążenie spawające przy użyciu aparatu z 4 kulami — 140 kg.

W tablicy II podano zestawienie korozyjnych właściwości wymienionego oleju podstawowego z 2% zawartością dodatku, w stosunku do płytki miedzianej w temperaturze 100°C według I.P.64-53 (British Institute of Petroleum metoda 64-53).

ny tym, że stanowi go produkt reakcji związków nienasyconych z dwuchlorkiem dwusiarki i/lub dwuchlorkiem siarki i tlenkiem alkilenu w temperaturze 30—100°C, najkorzystniej 50—60°C.

30

2. Dodatek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stanowi go produkt reakcji związków nienasyconych z 5—60% wagowymi dwuchlorku dwusiarki i/lub dwuchlorku siarki i z 10—50% wagowymi tlenku alkilenu.

35

3. Dodatek według zastrz. 1—2 **znamienny tym**, że stanowi go produkt reakcji dwuchlorku dwusiarki i/lub dwuchlorku siarki ze związkami nienasyconymi zawierającymi więcej niż 4 atomy węgla i jedno lub więcej wiązań podwójnych, takich jak amylen, dodecylen, cykloheksen, cyklopenten, pentadien nisko spolimerizowane olefiny o małym ciężarze drobinowym, styren, podstawiony styren, kwas olejowy, linolowy, olejek sosnowy, terpeny, glicerydy po-

40

45

chodzące z nienasyconych kwasów tłuszczowych zawierających do 18 atomów węgla w cząsteczce, estry metylowe lub etylowe wyżej wymienionych nienasyconych kwasów tłuszczowych lub mieszaniny tych związków.

4. Dodatek według zastrz. 1—3 **znamienny** tym,

że stanowi **go** produkt reakcji związków nienasyconych z dwuchlorkiem dwusiarki i/lub dwuchlorkiem siarki i takim tlenkiem alkilenu jak: tlenek propylenu, tlenek butylenu, tlenek amylenu, tlenek styrenu, utlenione oleje roślinne lub zwierzęce oraz epichlorohydryna.