



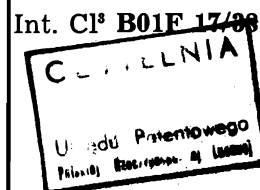
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.08.78 (P. 209338)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 21.04.80

Opis patentowy opublikowano: 20.05.1983



Twórcy wynalazku: Gerard Bekierz, Józef Gibas, Jerzy Wasilewski, Jerzy Celejewski, Alojzy Wasyl, Józef Mucha, Christos Ginkowski, Kamila Bodzek, Franciszek Slanina, Jan Wachowicz

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Bla-chownia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Koncentrat olejowy do płynów hydraulicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest koncentrat olejowy do płynów hydraulicznych stosowanych w górnictwie do wypełniania obudów zmechanizowanych oraz innych urządzeń górniczych.

Znane są koncentraty olejowe służące do sporządzania płynów hydraulicznych, które w zależności od składu koncentratu dają z wodą płyny hydrauliczne o lepszej lub gorszej odporności na wodę twardą i podwyższone temperatury.

Z opisu patentowego PRL nr 82834 znany jest koncentrat olejowy przeznaczony do sporządzania płynów hydraulicznych, składający się z 70—85 części wagowych frakcji węglowodorowej ropy naftowej, 12—22 części wagowych wieloskładnikowego emulgatora, 0,2—3,0 części wagowych organicznych inhibitorów oraz 0,5—6,0 części wagowych roztworu elektrolitu sporządzonego z azotynów metali I lub II grupy układu okresowego pierwiastków, względnie amin pierwszorzędowych, wody oraz polialkoholi, korzystnie gliceryny i glikolu. Jako emulgator stosuje się wieloskładnikową kompozycję składającą się z 20—40 części wagowych nienasyconych kwasów, 33—43 części wagowych alkilofenoli oksyetylowanych 7—10 molami tlenu etylenu oraz 8—23 części wagowych nasyconych lub nienasyconych alkoholi tłuszczowych korzystnie oksyetylowanych 8—12 molami tlenu etylenu. Taki emulgator emulguje oleje, które są frakcją węglowodorową ropy naftowej o lepkości kinetycznej $20 \cdot 10^{-6}$ — $25 \cdot 10^{-6}$ m²s⁻¹ w temperatu-

2

rze 50°C charakteryzują się temperaturą krzepnięcia poniżej -5°C i punktem anilinowym powyżej 90°.

Sporządzone z tego koncentratu płyny hydrauliczne w postaci emulsji wodnych zawierające 2—10 części wagowych koncentratu posiadają cały szereg zalet, jednak ze względu na lepkość kinetyczną w temperaturze 50°C rzędu $0,5 \cdot 10^{-6}$ — $3,0 \cdot 10^{-6}$ m²s⁻¹ smarność poniżej $30 \cdot 10^4$ kg · m⁻² nie są uniwersalne i nie mogą być stosowane do takich urządzeń górniczych, gdzie do tej pory stosowane były oleje mineralne o lepkości kinetycznej $15 \cdot 10^{-6}$ — $25 \cdot 10^{-6}$ m²s⁻¹ w temperaturze 50° i smarności powyżej $120 \cdot 10^4$ kg · m². W celu podniesienia smarności i lepkości płynów hydraulicznych wytwarzanych na bazie olejów samoemulgujących i wody zastosowano dodatek alkoholu poliwinylowego, taki płyn hydrauliczny opisany jest w opisie patentowym PRL nr 90115. Zapewnienie płynem hydraulicznym odpowiednich własności smarnych i odpowiedniej lepkości nie spełnia wszystkich wymogów stawianych cieczom hydraulicznym, których głównym składnikiem jest woda. Takie ciecze hydrauliczne muszą posiadać odpowiednią stabilność w czasie, muszą być odporne na działanie temperatur.

Innym problemem, często poruszonym przy omawianiu własności płynów hydraulicznych jest twardość wody stosowanej do sporządzania płynów z koncentratu. Najprościej byłoby sporządzać pły-

ny hydrauliczne z wód kopalnianych, są one jednak tak różnie i tak wysoko zasolone, że nie tworzą emulsji trwałych w czasie.

Aby podnieść emulgatność koncentratów olejowych w wodzie twardej opracowano kilka receptur jego składu. I tak, z opisu patentowego PRL nr 95752 znany jest koncentrat olejowy nadający się do sporządzania płynów hydraulicznych z wody o twardości do 25° N, koncentrat ten wytwarzany jest w odpowiednich warunkach z 63—83 części wagowych oleju mineralnego o lepkości kinetycznej $20 \cdot 10^{-6}$ — $30 \cdot 10^{-6}$ m²s⁻¹, 0,1—0,5 części wagowych benzotriazolu, 15—27 części wagowych emulgatora składającego się z 40—60 części wagowych nienasyconych alkoholi tłuszczowych oksyetylowanych 2—8 molami tlenu etylenu, 20—30 części wagowych nienasyconych kwasów tłuszczowych, 10—20 części wagowych dwuetanoloaminy, 5—15 części wagowych nonylofenolu oksyetylowanego 2—6 molami tlenu etylenu, 1—5 części wagowych nienasyconych alkoholi tłuszczowych, 0,2—1,0 części wagowych azotynu sodu w postaci 5—20% roztworu wodnego oraz ewentualnie 0,001—0,5 części wagowych chlorku trójmetyloalkiloamoniowego.

Inny koncentrat znany z opisu patentowego PRL nr 96589 składa się z 70—80 części wagowych oleju mineralnego o temperaturze krzepnięcia -5°C i punkcie anilinowym powyżej 90°C oraz 20—26 części wagowych emulgatora, sporządzonego z 20—40 części wagowych soli etanoloaminowej mieszaniny mono- i dwustrów fosforowych eteru laurylopolioksyetylenowego o zawartości powyżej 1,5% wagowych fosforu, 20—30 części wagowych oksyetylowanego alkilofenolu 4—6 molami tlenu etylenu, 20—40 części wagowych alkoholi tłuszczowych oksyetylowanych 3—9 molami tlenu etylenu, 1—6 części wagowych wody i/lub 5—20 części wagowych oleju mineralnego, gliceryny, terpentyny lub glikolu etylenowego oraz 0,2—0,5 części wagowych benzotriazolu, 0,5—1,5 części wagowych azotynu sodu, 1,5—2 części wagowych wody i/lub 0,005—0,5 części wagowych chlorku trójmetyloalkiloamoniowego.

Opisane koncentraty nadawały się do sporządzania płynów hydraulicznych dając ciecz różną pod względem lepkości i smarności o mniejszej lub większej odporności na wodę twardą, odporne na działanie temperatur nie przekraczających 60°C.

Istotą wynalazku jest zastosowanie w koncentracie olejowym emulgatora anionowego i wieloskładnikowego emulgatora niejonowego. Koncentrat według wynalazku składa się z 65 do 80 części wagowych oleju mineralnego, 0,5—5 części wagowych emulgatora anionowego będącego 30—40% wodnym roztworem mieszaniny zawierającej 5—20% wagowych siarczanowanego produktu przyłączenia 5 moli tlenu etylenu do 1 mola nonylofenolu i 5—20% wagowych alkilobenzenosulfonianu sodu lub w miejsce tej mieszaniny 0,5—5 części wagowych soli skondensowanych wielordzeniowych sulfokwasów aromatycznych, otrzymanej w reakcji naftalenu z formaliną i kwasem siarkowym po zobojętnieniu ługiem sodowym i tlenkiem wapnia, 15—30 części wagowych wieloskładnikowego emul-

gatora niejonowego składającego się z 40—60 części wagowych produktu przyłączenia 5—9 moli tlenu etylenu do 1 mola mieszaniny nienasyconych alkoholi tłuszczowych o długości łańcucha węglowodorowego od C₁₀ do C₂₄ i liczbie jodowej 40—85 pochodzenia roślinnego otrzymanych z porafinacyjnych odpadowych kwasów tłuszczowych, 15—35 części wagowych kwasu oleinowego, 5—15 części wagowych dwu i/lub trójetanoloaminy, 5—15 części wagowych produktu przyłączenia 3 moli tlenu etylenu do 1 mola nonylofenolu oraz ewentualnie kondensat wodny, azotyn sodu lub olej mineralny w ilościach 8—12 części wagowych kondensatu wodnego i 2—4 części wagowych azotynu sodu lub 10—15 części wagowych oleju mineralnego, koncentrat zawiera ponadto inhibitory korozji i wodę.

Jako inhibitory stosować można 0,3 do 0,8 części wagowych, najkorzystniej 0,5 do 0,6 części wagowych azotynu sodu i 0,2 do 0,6 części wagowych, najkorzystniej 0,4 do 0,5 części wagowych benzotriazolu.

Zbyt duża ilość wody nie jest potrzebna w koncentracie z tego powodu aby koncentrat nie ztracił swojego charakteru. Korzystnie jest stosować 0,8 do 2,5 części wagowych wody a najkorzystniej 1,4 do 1,7 części wagowych.

Z koncentratu według wynalazku można sporządzać 5 i 2% emulsje wodne przy stosowaniu wody do 25°C. Emulsje te są odporne na temperatury do 70°C w czasie 168 godzin, podczas gdy emulsje z koncentratu olejowego z samym tylko emulgatorem niejonowym dają emulsje trwałe do 60°C w czasie 24 godzin. Również nieoczekiwanie obniża się pęcznienie uszczeltek gumowych stosowanych w urządzeniach hydraulicznych, głównie obudowach samokroczących, wzrasta natomiast ochrona antykorozyjna na stal i miedź przy stosowaniu mniejszych ilości benzotriazolu. Wzrost odporności na pęcznienie uszczelnień gumowych pozwala na stosowanie olejów o niższym punkcie anilinowym, co pozwala na zaniechanie procesu odaromatyzowania olejów.

Przykłady: skład i własności koncentratu według wynalazku opisano w przykładach I—XIV, w tabeli I podano charakterystykę produktów przyłączenia tlenu etylenu do mieszaniny alkoholi tłuszczowych pochodzenia roślinnego otrzymanych z porafinacyjnych odpadowych kwasów tłuszczowych /nazwa handlowa produktu rokanole/. W tabeli II podano skład emulgatora niejonowego — rokafenol to nazwa handlowa produktu przyłączenia około 3 moli tlenu etylenu do 1 mola nonylofenolu, skrót DEA oznacza dwuetanoloaminę, skrót TEA oznacza trójetanoloaminę. W tabeli III podano skład i własności koncentratu. Stosowano emulgator anionowy o nazwie handlowej: osol będący mieszaniną zawierającą 5—20% wagowych siarczanowanego produktu przyłączenia 5 moli tlenu etylenu do 1 mola nonylofenolu i 5—20% wagowych alkilobenzenosulfonianu sodu — postać handlowa — 30—40% roztwór wodny i emulgator anionowy o nazwie handlowej dyspergator NNO będący solą skondensowanych wielordzeniowych sulfokwasów aromatycznych otrzymanej w reakcji

naftalenu formaldehydu i kwasu siarkowego zobojętnionej ługiem sodowym i tlenkiem wapnia.

W przykładach I—IV, VII i VIII zastosowano olej mineralny o punkcie anilinowym powyżej 50°, w przykładach V i VI olej mineralny o punkcie anilinowym 91°.

Własności koncentratu oceniano na podstawie trzech parametrów oznaczonych w tabeli III jako: A, B i C, które odpowiednio oznaczają:

A — stabilność 2% emulsji wodnej z wody o twardości do 25°n, w czasie 24 godzin,

B — zdolność ochrony emulsji przed korozją metalu mierzona ubytkiem masy w czasie 168 godzin, przy czym dla stali St-3 S dopuszczalny ubytek masy wynosi do 0,15 g/m², a dla miedzi N1B dopuszczalny ubytek masy wynosi do 0,15 g/m²;

C — oddziaływanie na uszczelki gumowe w czasie 168 godzin, dopuszczalna zmiana wagi od -2 do +5%.

Tabela I

Charakterystyka produktu przyłączenia tlenu etylenu do mieszaniny nienasyconych alkoholi tłuszczowych pochodzenia roślinnego /nazwa handlowa rokanole/

Nr emulgatora wieloskładnikowego	Ilość (kg)	Łańcuch węglowodorowy	Liczba jodowa	Zawartość parafin (%)	Tlenek etylenu (ilość moli)
1	510	C ₁₀ -C ₂₄	60	9	7
2	530	C ₁₆ -C ₂₂	85	5	5
3	560	C ₁₀ -C ₂₄	50	3	9
4	450	C ₁₀ -C ₂₄	53	7	7
5	450	C ₁₀ -C ₂₄	53	7	7
6	520	C ₁₀ -C ₂₄	53	7	7

Tabela II

Skład emulgatora wieloskładnikowego

Nr emulgatora	Rokanol wg tabeli I (kg)	Oleina (kg)	Etanoloaminy		Rokafenol (kg **)	Olej mineralny (kg)	Woda (kg)	Azotyn sodu (kg)
			(kg)	DEA ^o /TEA *				
1	510	260	130	60/38	100	—	—	—
2	530	240	120	100	110	—	—	—
3	560	230	100	55/35	110	—	—	—
4	450	210	110	65/32	100	—	100	30
5	450	220	110	65/32	90	130	—	—
6	520	260	115	65/32	105	—	—	—

* DEA — dwuetanoloamina

TEA — trójetanoloamina

** rokafenol — produkt przyłączenia około 3 moli tlenu etylenu do 1 mola nonylofenolu

Tabela III

Skład i własności koncentratu

Nr przykładu	Olej mineralny (kg)	Emulgator niejonowy		Emulgator anionowy		Azotyn sodu (kg)	Benzo-triazol (kg)	Woda (kg)	A	B (g/m ²)	C (%)
		(kg)	nr wg tabeli 2	0 (kg)	D-NNO (kg)						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I	77,3	20	3	—	—	0,5	0,4	1,8	nie wytrzymuje	St-0,14 Cu-0,31	7,6
II	75,6	20	4	2	—	0,5	0,2	1,7	wytrzymuje	St-0,05 Cu-0,08	3,1
III	75,6	20	5	—	2	0,5	0,2	1,7	wytrzymuje	St-0,17 Cu-0,12	4,8
IV	75,7	20	6	1	1	0,5	0,2	1,6	wytrzymuje	St-0,07 Cu-0,09	4,0
V	72,2	25	1	—	—	0,5	0,4	1,9	wytrzymuje	St-0,15 Cu-0,15	3,9
VI	77,3	20	2	—	—	0,5	0,4	1,8	nie wytrzymuje	St-0,15 Cu-0,15	3,5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
VII	65	30	4	0,5	—	0,8	0,6	2,5	wytrzymuje	St-0 Cu	3,6
VIII	79,1	15	5	5	5	0,3	0,2	—	wytrzymuje	St-0,12 Cu-0,12	3,8

O — oznacza — osol — nazwa handlowa produktu będącego mieszaniną, zawierającą 5—20% wagowych siarczanowanego produktu przyłączenia 5 moli tlenku etylenu do 1 mola nonylofenolu i 5—20% wagowych alkilobenzenosulfonianu sodu, postać handlowa 30—40% wodny roztwór.

D-NNO — oznacza — Dyspergator NNO — nazwa handlowa produktu będącego solą skondensowanych wielordzeniowych sulfokwasów aromatycznych, otrzymanej w reakcji naftalenu, formaldehydu i kwasu siarkowego zubożonego ługiem sodowym i tlenkiem wapnia.

Zastrzeżenie patentowe

Koncentrat olejowy do płynów hydraulicznych zawierający w swym składzie wieloskładnikowy emulgator niejonowy, inhibitory korozji takie jak azotyn sodu i benzotriazol, wodę **znamienny tym**, że składa się z 65 do 80 części wagowych oleju mineralnego, 0,5—5 części wagowych emulgatora anionowego będącego 30—40% wodnym roztworem mieszaniny zawierającej 5—20% wagowych siarczanowego produktu przyłączenia 5 moli tlenku etylenu do 1 mola nonylofenolu i 5—20% wagowych alkilobenzenosulfonianu sodu lub w miejsce tej mieszaniny 0,5—5 części wagowych soli skondensowanych wielordzeniowych sulfokwasów aromatycznych otrzymanej w reakcji naftalenu, formaldehy-

15 du i kwasu siarkowego zubożonego ługiem sodowym i tlenkiem wapnia, 15—30 części wagowych wieloskładnikowego emulgatora niejonowego składającego się z 40—60 części wagowych produktu przyłączenia 5—9 moli tlenku etylenu do 1 mola mieszaniny nienasyconych alkoholi tłuszczowych o długości łańcucha węglowodorowego od C₁₀ do C₂₄ i liczbie jodowej 40—85 pochodzenia roślinnego otrzymanych z porafinacyjnych odpadowych kwasów tłuszczowych, 15—35 części wagowych kwasu oleinowego, 5—15 części wagowych dwu i/lub 20 trójetanoloaminy, 5—15 części wagowych produktu przyłączenia 3 moli tlenku do 1 mola nonylofenolu oraz ewentualnie kondensat wodny i azotyn 25 sodu lub olej mineralny.