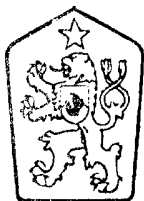


ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

254033
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 10 M 129/76
//C 09 K 15/06

[22] Prihlášené 03 02 86
[21] (PV 753-86.Z)

[40] Zverejnené 16 04 87

[45] Vydané 15 11 88

(75)
Autor vynálezu

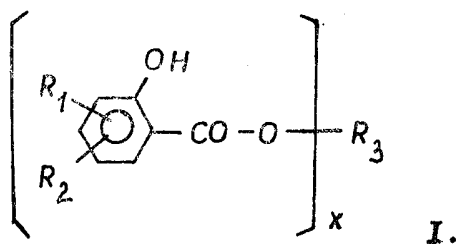
MAŤAŠ MICHAL ing. DrSc., FANČOVIČ KAROL ing. CSc.,
SZŮCS LADISLAV ing., KLUCHO PAVOL RNDr., BRATISLAVA

(54) Bezpopolné antioxidanty a disperzanty

1

2

Riešenie sa týka odboru prísad do maza-
cích olejov. Podstatou vynálezu sú látky vše-
obecného vzorca



prípravené esterifikáciou alkylsalicylových
kyselín a alkoholov alebo polyolov. Sú po-
užiteľné ako prísady do mazacích olejov vo
funkcii bezpopolných antioxidantov, disper-
zantov a antifrikčných činidiel.

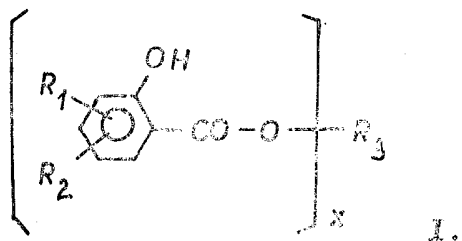
Vynález sa týka nového druhu bezpopolných antioxidantov a disperzantov. Tieto látky je možné použiť ako prísady do mazacích olejov a plastov.

Spôsob a zariadenie na kontinuálnu výrobu alkylsalicylových kyselín a ich solí s vysokou čistotou, ako antioxidantov a disperzantov, je predmetom čs. autorského osvedčenia č. 193 892. Podstatou vynálezu je destilácia alkylsalicylových kyselín a ich neutralizácia v stieranom filme kvapaliny.

Autorským osvedčením ZSSR č. 266 764 sa chráni spôsob výroby alkylsalicylátu sodného. Spôsob sa vyznačuje tým, že sa do filmového reaktora nadáva 40 %-ný roztok hydroxidu sodného a alkylfenol v príslušných pomeroch. Získaná zmes sa cirkuluje v systéme reaktor-čerpadlo-reaktor, v dôsledku čoho sa produkt zbaví vody. Keď obsah vody klesne na hodnotu 1,8 až 2,0 % hmotnostné, privedie sa do systému dusík až do úplného odstránenia vlhkosti. Potom sa preruší prívod dusíka a do reaktora sa privedie oxid uhličitý. Systém sa utesní a zvýši sa tlak na 0,6 MPa. Tento tlak sa udržiava až do ukončenia karboxylácie.

Patent NSR č. 1 039 060 kryje spôsob prípravy antioxidantov do mastiacich olejov zložených zo zmesí alkylfenolátov a alkylsalicylátov kovu vyššieho mocenstva. Spôsob sa vyznačuje tým, že sa na zmesi alkylfenolátov a alkylsalicylátov, vzniklých dvojnásobnou karboxyláciou alkalických alkylfenolátov oxidom uhličitým, pôsobí v bezvodom prostredí oxidom alebo hydroxidom kovu vyššieho mocenstva v množstve minimálne potrebnom na tvorbu soli s basicitou 100 %, počítané na obsah alkylsalicylátu vo východiskovej zmesi.

Predmetom vynálezu sú bezpopolné antioxidanty a disperzanty všeobecného vzorca



kde

R_1 je vodík alebo alkyl obsahujúci 5 až 24 uhlíkových atómov, R_2 je alkyl obsahujúci 5 až 24 uhlíkových atómov, R_3 je zvyšok alkanického, cyklánického alebo aromatického alkoholu alebo polyolu obsahujúceho 1 až 18 uhlíkových atómov v molekule a x je počet hydroxylových skupín v molekule alkoholu alebo polyolu a je rovný 1 až 6.

Alkylsalicylové kyseliny môžu obsahovať jeden alebo dva alkylové refazce v molekule a to lineárne, alebo rozvetvené. Dĺžky alkylových refazcov sa volia v závislosti na štruktúre a mólovej hmotnosti cieľového produktu. Je výhodné sa pridržiavať pravidla, že čím viac uhlíkových atómov sa nachádza v alkylovom, alebo alkylových refazcoch, tým menej uhlíkov môže byť v molekule esterifikačného alkoholu.

Pre esterifikáciu alkylsalicylovej kyseliny všeobecného vzorca II, alebo zmesi týchto alkylsalicylových kyselín je možné použiť alkénoxid ako je etylénoxid, propylénoxid, alebo alkohol jedno-, dvoj-, troj- a viacsýtny obsahujúci 1 až 18 uhlíkových atómov v molekule, alebo ich zmesí. Môžu to byť lineárne aj rozvetvené alifatické alkoholy, počnúc metanolom a končiac okta-dekanolom, etylénglykol, dietylénglykol, trietylénglykol, alebo polyetylénglykoly, propylénglykol, dipropylénglykol, tripropylénglykol, alebo polypropylénglykoly, butándioly až oktándioly, 2,2-dimetylolpropán, trioly typu glycerínu, 1,1,1-trimetyloletánu, 1,1,1-trimetylolpropánu až trimetylolpentadekánu, polyoly typu pentaerytritolu, dipentaerytritolu a alkoholické 5 až 6 uhlíkaté cukry. Pre esterifikáciu alkylsalicylových kyselín všeobecného vzorca II. možno použiť tiež cyklánické alkoholy ako je napríklad cyklohexanol, alkylcyklohexanoly, alebo aromatické alkoholy ako sú fenylmetanoly, fenyletanol, fenylbutanoly.

Mólový pomer kyseliny alkylsalicylovej všeobecného vzorca II. k alkoholickému zlúčenine závisí od valentnosti alkoholického zlúčeniny. Je výhodné esterifikovať všetky hydroxylové skupiny alkoholu alebo polyolu.

Vyrobené estery sú v závislosti od molekulovej hmotnosti a chemickej štruktúry olejovité kvapaliny až tuhé látky rozpustné v oleji a v organických rozpúšťadlách. Estery pripravené podľa tohto vynálezu sa aplikujú ako bezpopolné antioxidanty, disperzanty a antifrikčné prísady do mazacích olejov a plastických mazív.

Výhodou bezpopolných antioxidantov a disperzantov podľa tohto vynálezu je, že sú účinné pri vysokých teplotách a dajú sa aplikovať v takých sústavách masťov, kde sa alkylsalicyláty kovov alkalických zemín nedajú použiť, ako sú napríklad oleje pre piesťové letecké motory.

Obsah popola v motorových olejoch je limitovaný. Je preto výhodné aplikovať v kombinácii prísad pre tieto oleje bezpopolné antioxidanty s di-, prípadne s viacfunkčnými vlastnosťami. Pri ich aplikácii v motorových olejoch sa prejavujú antifrikčné vlastnosti prísady v znížení opotrebenia trečích sústav motora i v neprítomnosti modifikátora trenia.

Pre ilustráciu uvádzame príklady, ktoré však neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Mól kyseliny 4-hexadecylsalicylovej sa zmieša s móлом 2-etylhexanolu v esterifikačnom reaktore. Do zmesi sa pridá 20 % hmotnostných zmesi izomérnych metylbenzénov a 4 % hmotnostné 4-metylbenzénsulfónovej kyseliny. Zmes sa za miešania zahrieva do teploty varu. Reakčná voda sa odstraňuje azeotropickou destiláciou. Po zreagovaní východiskových surovín sa oddestiluje vynášač vody a olejovitá kvapalina sa adsorpčne zrafinuje 4 % hmotnostnými bieliacej hlinky. Získa sa olejovitá kvapalina žltohnedej farby vo výťažku 98 % hmotnostných teórie.

Antioxidačné, dispergačné a antifrikčné vlastnosti prísady podľa tohto vynálezu sa prejaví pri ich aplikácii do motorových olejov v množstve 2,5 % hmotnostného. Pri stanovištnej skúške W1 na modelovom motore Petter sa dosiahne maximálne dosažiteľná čistota piestnych drážok, t. j. 10 bodov. Opotrebenie ojníčného ložiska je maximálne 18 mg.

Príklad 2

Mól zmesi alkylsalicylových kyselín obsahujúcich 18 až 22 uhlíkových atómov v alkylomom reťazci v polohe 4 a 6 sa za intenzívneho miešania nechá reagovať s 1,5 mólu n-hexanolu za katalýzy 5 % hmotnostných zmesi xylénsulfónových kyselín pri teplote varu zmesi. Reakčná voda sa po schladení oddelí od n-hexanolu, ktorý sa vracia do esterifikačného reaktora. Po skončení esterifikácie sa reakčná zmes ochladí a premyje vodou do neutrálnej reakcie premývacích vôd. Potom sa z reakčnej zmesi oddestiluje nezreagovaný n-hexanol a viskózný olejový produkt sa predestiluje na molekulovej odparke. Získa sa svetložltá olejovitá kvapalina vo výťažku 96 % hmotnostných teórie.

Testovaním motorového oleja obsahujúceho 2 % hmotnostné tejto prísady v motore Petter W1 sa dosiahne čistota piestnych drážok 10 bodov a opotrebovanie ojníčného ložiska 16 mg.

Príklad 3

Do esterifikačného reaktora sa naváži mól zmesi 4 a 6-oktylsalicylovej kyseliny a mól dodecylcyklohexanolu. Do zmesi sa pridá vynášač vody vo forme ropnej frakcie vriacej v rozmedzí 140 až 180 °C v množstve 20 % hmotnostných, počítané na zmes východiskových surovín a 4,5 % hmotnostného benzénsulfónovej kyseliny, počítané na východiskové suroviny. Za intenzívneho miešania sa zmes ohreje na teplotu varu. Reakčná voda sa odťahuje spolu s vynášačom vody cez chladič. Ropná frakcia sa vracia do esterifikačného reaktora. Po skončení esterifikácie sa ropná frakcia oddestiluje a olejovitý produkt sa rafinuje bieliacou hlinkou v množstve 5 % hmotnostných, počítané na reakčný produkt dvakrát. Ester sa získa vo výťažku 93 % hmotnostných teórie.

Aplikačným testom tejto prísady v množstve 1,5 % hmotnostného v motorovom oleji v motore Petter W1 sa dosiahne čistota piestnych drážok 9,5 bodu a opotrebovanie ojníčného ložiska 20 mg.

Príklad 4

4 móly 4,6-dipentylsalicylovej kyseliny a jeden mól pentaeritritolu sa naváži od esterifikačného reaktora. Do zmesi sa nadávkuje zmes C₈ arómátov v množstve 20 % hmotnostných počítané na zmes východiskových surovín a 5,5 % hmotnostného 4-metylbenzénsulfónovej kyseliny, počítané na reagujúcu zmes.

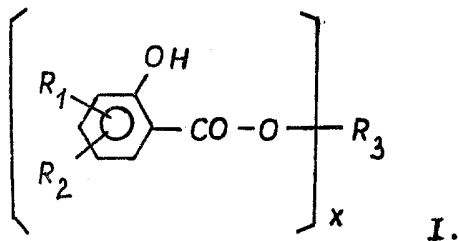
Reakčná voda sa odťahuje z reagujúcej zmesi pri jej teplote varu. Po ochladení azeotropického destilátu a po oddelení vody sa zmes C₈ arómátov vracia do esterifikačného reaktora. Po skončení reakcie sa reakčná zmes premyje vodou do neutrálnej reakcie premývacích vôd, adsorpčne sa dočistí 5 % hmotnostnými bieliacej hlinky.

Po oddestilovaní vynášača vody sa získa viskózna kvapalina žltohnedej farby vo výťažku 90 % teórie.

Testovaním motorového oleja obsahujúceho 3 % hmotnostné tejto prísady v motore Petter W1 sa dosiahne čistota piestnych drážok 10 bodov a opotrebovanie ojníčného ložiska 15 bodov.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Bezpopolné antioxidanty a disperzanty
všeobecného vzorca



kde

R₁ je vodík alebo alkyl obsahujúci 5 až 24 uhlíkových atómov,

R₂ je alkyl obsahujúci 5 až 24 uhlíkových atómov,

R₃ je zvyšok alkánického, cyklánického alebo aromatického alkoholu, alebo polyolu, obsahujúceho 1 až 18 uhlíkových atómov v molekule a

x je počet hydroxylových skupín v molekule alkoholu, alebo polyolu a je rovný 1 až 6.