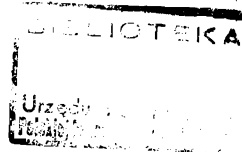


Warszawa, 17 listopada 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



C 10m 1/28



# RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 20571.

Kl. 23 c, 1.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
(Frankfurt n. M., Niemcy).

### Sposób ulepszania produktów węglowodorowych.

Zgłoszono 8 lipca 1932 r.  
Udzielono 29 września 1934 r.

Stwierdzono, że wysokocząsteczkowe węglowodory, otrzymane przez polimeryzację izoolefinów, np. węglowodory o ciężarze cząsteczkowym 1000 — 2000 lub jeszcze większym, nadają się znakomicie do polepszania produktów węglowodorowych.

Przez dodatek powyższych produktów polimeryzacji można ulepszyć np. olej smarowy, benzynę, gazolinę, naftę, olej gazowy, smary stałe oraz parafinę twardą lub miękką. Osiągane ulepszenie polega na zwiększeniu lepkości produktu, przyczem w wielu przypadkach lepkość ulepszonego produktu ulega mniejszym zmianom wraz ze zmianą temperatury. Dodatek produktów polimeryzacji wpływa także na elektryczne właściwości mieszanin węglowodorów, zwiększając ich wytrzymałość na przebicie. Można np. przez dodanie do oleju 1% produktu polimeryzacji izobutyleny zwiększyć dwu-

krotnie jego wytrzymałość na przebicie. Tego rodzaju mieszaniny węglowodorów można przeto doskonale stosować jako oleje transformatorowe. Przy parafinach twardych lub miękkich osiąga się przezroczystość i unika tworzenia się rys i pęknięć przy krzepnięciu. Przeważnie wystarcza dodatek wysokocząsteczkowych produktów polimeryzacji, wynoszący od ułamka procentu do około 10%. Do wielu celów, np. do smarowania silników samochodowych, potrzebne są jak wiadomo oleje smarowe, które w wyższych temperaturach, np. 100° — 150°C, wykazują jeszcze dostateczną lepkość, a w niskich temperaturach są na tyle płynne, iż tarcie nie jest zbyt duże. Niniejszy wynalazek podaje sposób wytwarzania olejów, odpowiadających tym wymaganiom, z olejów, które nie posiadają wymienionych właściwości w dostatecznej mierze.

Wpływ dodatku produktów polimeryzacji izobutyleny na własności olejów smarowych uwidoczniło w niżej podanej tabelce. Oleje 1, 2, 3, 4, 5 są to lekkie i średnie oleje maszynowe, używane w handlu. Dla

porównania przytoczono również własności kilku dobrych olejów samochodowych. Wskaźnik lepkości wyraża jakość oleju w tym sensie, że przy wzrastających liczbach wzrasta jakość oleju.

|                                                                              | Lepkość w stopniach Englera przy |       |       |       |       |             | Wskaźnik lepkości | punkt krzepnięcia °C | punkt zapłonięcia °C | gęstość przy 20°C |
|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------------------|----------------------|----------------------|-------------------|
|                                                                              | 0°C.                             | 20°C. | 38°C. | 50°C. | 100°C | 150°C.      |                   |                      |                      |                   |
| Olej 1. . . . .                                                              | 125                              | 25    | 8,3   | —     | 1,6   | poniżej 1,2 | 60                | — 8                  | 242                  | 0,880             |
| Olej 1 + 6% produktu polimeryzacji izobutyleny (ciężar cząsteczek. 5000) . . | 170                              | 42    | 15,6  | 8,8   | 2,25  | 1,44        | 120               | — 13                 | 242                  | 0,888             |
| Olej 2. . . . .                                                              | 46                               | 11    | 5,3   | 3,0   | 1,45  | poniżej 1,2 | 40                | — 6                  | 215                  | 0,870             |
| Olej 2 + 4% produktu polimeryzacji izobutyleny . .                           | 98                               | 29,5  | 12,9  | 7,7   | 2,25  | 1,47        | 134               | — 12                 | 215                  | 0,870             |
| Olej 3. . . . .                                                              | —                                | —     | 3,3   | 2,1   | 1,3   | —           | —                 | — 50                 | 180                  | 0,885             |
| Olej 3 + 4% produktu polimeryzacji izobutyleny . .                           | 110                              | 33    | 13,9  | 8,2   | 2,32  | 1,48        | 134               | — 45                 | 180                  | 0,885             |
| Olej 3 + 13% produktu polimeryzacji izobutyleny . .                          | 280                              | 84    | 35,2  | 21,8  | 5,0   | 2,18        | —                 | —                    | —                    | —                 |
| Olej 4. . . . .                                                              | 12                               | 4,8   | 2,55  | 2,0   | 1,3   | —           | —                 | — 9                  | 185                  | 0,860             |
| Olej 4 + 6% produktu polimeryzacji izobutyleny . .                           | 55                               | 20,5  | 9,8   | 6,5   | 2,25  | 1,52        | ponyżej 140       | — 12                 | 185                  | 0,860             |
| Olej 5. . . . .                                                              | 225                              | 41    | 12,9  | 7,0   | 1,8   | 1,22        | 67                | — 2,5                | 221                  | 0,914             |
| Olej 5 + 1% produktu polimeryzacji izobutyleny . .                           | około 280                        | 58    | 19,1  | 10,3  | 2,3   | 1,42        | 105               | — 5                  | 222                  | 0,914             |
| Olej samochodowy I . . .                                                     | około 300                        | 63    | 20,2  | 11,1  | 2,3   | 1,4         | 104               | — 7                  | 234                  | 0,883             |
| Olej samochodowy II . . .                                                    | ponad 300                        | 73,5  | 21,8  | 11    | 2,12  | 1,32        | 65                | — 16                 | 235                  | 0,904             |
| Olej samochodowy III . .                                                     | ponad 300                        | 83    | 25,3  | 13    | 2,5   | 1,45        | 96                | —                    | —                    | —                 |

Zwiększenie lepkości olejów smarowych dotychczas osiągano zazwyczaj przez dodatek olejów cylindrowych na parę przegrzaną lub olejów Bright Stock. Dodatek taki jednakże powoduje zarazem zwiększenie

liczby koksowej (Conradson), co nie jest pożądane. Sposobem według wynalazku można osiągnąć zwiększenie lepkości oleju bez istotnej zmiany liczby koksowej, jak to wynika z poniższej tabelki.

|                                                          | lepkość<br>100°C | liczba kok-<br>sowa (Con-<br>radson) |
|----------------------------------------------------------|------------------|--------------------------------------|
| olej zimowy . . . . .                                    | 1.56             | 0.08                                 |
| olej zimowy + 46% produktu polimeryzacji izobutyleny . . | 3.0              | 0.09                                 |
| " " + 33.0% oleju Bright Stock . . . . .                 | 1.9              | 0.52                                 |
| " " + 33.0% oleju cylindrowego na parę przegrzaną . .    | 1.9              | 0.71                                 |

Wpływ dodatku produktu polimeryzacji izobutyleny na własności benzyny widać z niżej podanej tabelki.

|                                                       | Lepkość<br>absolutna<br>przy 20°C | (Ostwald)<br>przy 38°C |
|-------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| benzyna bez dodatku . . . . .                         | 0.0057                            | 0.0048                 |
| " + 0.1% produktu polimeryzacji izobutyleny . . . . . | 0.0060                            | 0.0051                 |
| " + 0.5% produktu polimeryzacji . . . . .             | 0.0073                            | 0.0063                 |
| " + 1.0% produktu polimeryzacji . . . . .             | 0.0089                            | 0.0078                 |

Własności fizyczne użytej benzyny:

początek wrzenia 35°C

do 100°C przedestylowało 30%

koniec wrzenia 198°C

ciężar właściwy (15°C) 0.752 gr/cm<sup>3</sup>

zawartość siarki 0.003%

Produkty polimeryzacji izobutyleny do-  
brze jest również stosować jako dodatek do  
smarów stałych. Dobry smar stały otrzymu-  
je się np. przez zmieszanie 1200 g oleju do  
maszyn chłodniczych (o lepkości 7° Engle-  
ra przy 20°C i punkcie krzepnięcia 45°C) z  
60 g produktu polimeryzacji izobutyleny,  
250 g oleiny, 30 g wodorotlenku wapnia i  
20 g 20%-ego ługu sodowego. Wymienione  
składniki miesza się około 5 godzin w tem-  
peraturze 100°C. Przez dodanie produktu  
polimeryzacji izobutyleny do parafiny twar-  
dej lub miękkiej osiąga się również znaczne  
polepszenie jej własności, jak widać z ni-  
żej podanego przykładu.

Do parafiny, silnie skłonnej do krystali-

zacji, tak iż np. przy wyrobie świec powsta-  
ją rysy, dodaje się 1 ÷ 4% produktu poli-  
meryzacji izobutyleny. Świece wytworzone  
z tej mieszaniny, nie posiadają naogół rys,  
albo też powstałe rysy znikają po 1 ÷ 2  
dniach, tak że świece wykazują równomier-  
ną przezroczystość.

W podanych przykładach stosowano ja-  
ko dodatek do mieszanin węglowodorowych  
produkty polimeryzacji izobutyleny, można  
jednakże z równym powodzeniem stosować  
produkty polimeryzacji innych izoolefinów.  
Proces polimeryzacji izoolefinów przepro-  
wadza się przy pomocy katalizatorów,  
najlepiej lotnych związków chlorowcowych,  
jak fluorku boru, fluorku boru, nasyconego  
kwasem fluorowodorowym, chlorku glinu in  
statu nascendi i t. d., najkorzystniej w ni-  
skich temperaturach, np. —10°C lub niżej.  
Produkty, otrzymane w ten sposób, są w  
zwykłej temperaturze ciągliwe, lepkie lub  
stałe albo też o konsystencji kauczukowatej.  
Są one bezbarwne, klarowne, rozpuszczalne

w płynnych węglowodorach, w wielu przypadkach w każdym stosunku, i można je z łatwością zdepolimeryzować bez zwęglenia przez ogrzanie, np. do 350°C. Jako dodatek do mieszanin węglowodorowych cenne są zwłaszcza produkty, posiadające ciężar cząsteczkowy ponad 2000, np. 10000 lub większy. Ich liczba koksowa (Conradson) jest bardzo niska i zbliża się do zera (np. wynosi 0.01).

Poniżej podano kilka przykładów, ilustrujących sposób polimeryzowania izobutyleny.

**Przykład I.** Do izobutyleny, ochłodzonego przy pomocy stałego dwutlenku węgla do temperatury -80°C, wprowadza się fluorok boru. Reakcja następuje wkrótce. Przez dobre mieszanie można wywiązujące się znaczne ciepło reakcji tak dobrze odprowadzić, iż temperatura nie wzrośnie wyżej niż do -20°C. Produkt posiada średni ciężar cząsteczkowy 3500. Jest on nadzwyczaj ciągliwy, tworzy przy wyciąganiu długie nici i jeszcze przy 200°C nie jest płynny.

**Przykład II.** Postępuje się tak jak w przykładzie I, z tą różnicą że przed i podczas wprowadzania fluorku boru wrzuca się do izobutyleny stały CO<sub>2</sub>, w celu utrzymania temperatury od -60°C do -70°C. Tworzy się bezbarwny produkt polimeryzacji o średnim ciężarze cząsteczkowym 5000, odpowiadający pod względem lepkości kauczukowi.

**Przykład III.** Polimeryzację izobutyleny przeprowadza się w rozpuszczalniku. Do 20%-ego roztworu izobutyleny w pentanie wprowadza się w temperaturze -40°C fluorok boru. Po odpędzeniu lotnych składników przy pomocy pary wodnej otrzymuje się produkt polimeryzacji o średnim ciężarze cząsteczkowym 2500. Produkt jest miękki, bardzo lepki, bezbarwny i klarowny.

**Przykład IV.** 110 g izobutyleny, rozpuszczonego w 110 g normalnego butyleny (przeważnie  $\alpha$ -butyleny) polimeryzuje się tak jak w przykładzie II. Po oddestylowa-

niu *n*-butyleny otrzymuje się 120 g produktu polimeryzacji o ciężarze cząsteczkowym około 4000.

**Przykład V.** 50 g izobutyleny, rozpuszczonego w 250 g *n*-butyleny, polimeryzuje się tak, jak w przykładzie II. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się 58 g pozostałości. Z tej pozostałości można przy 200°C i 0.1 mm ciśnienia oddestylować jeszcze 11 g produktów lżejszych. Reszta w ilości około 47 g stanowi produkt polimeryzacji o średnim ciężarze cząsteczkowym 3000.

**Przykład VI.** 60 g izobutyleny, rozpuszczonego w mieszaninie 900 g gazoliny i 290 g *n*-butyleny, polimeryzuje się tak, jak w przykładzie II, stosując nieznaczne ciśnienie.

Po oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się 79 g produktu polimeryzacji, z którego przy 200°C i 15 mm ciśnienia oddestylowuje 16 g, a przy 200°C i 0.07 mm dalsze 18 g produktów lżejszych. Pozostałość w ilości 45 g posiada średni ciężar cząsteczkowy 3000.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób ulepszania produktów węglowodorowych, zwłaszcza olejów smarowych, benzyny, nafty, oleju gazowego, smarów stałych, parafiny twardej i miękkiej, znamienny tem, że do produktów tych dodaje się wysokocząsteczkowych węglowodorów, otrzymanych przez polimeryzację izolefinów.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się wysokocząsteczkowe polimery izobutyleny, otrzymane w niskiej temperaturze przy pomocy lotnych związków chlorowcowych.

I. G. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft.  
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,  
rzecznik patentowy.