

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

264 731

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

C 11 D 1/835

(22) Prihlášené 31 08 87

(21) PV 6339-87.A

(40) Zverejnené 15 11 88

(45) Vydané 15 12 89

(75)

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc. člen korešpondent SAV, PARTIZÁNSKE,
POLIEVKA MILAN ing. CSc., JUREČEKOVÁ EMÍLIA ing., PRIEVIDZA,
ČERNIANSKY LADISLAV ing., ŽILINA, PAVLOVIČ MILAN ing., PRIEVIDZA,
KOSTŮR TIBOR, BRUSNO

(54) Odpeňovací přípravok

(57) Odpeňovací přípravok pozostáva z 92 až 99,5 % hmot. propylénglykolu až polypropylénglykolu o mol. hmotnosti do $2\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 0,5 až 8 (1,5 až 5) % hmot. etanolamidu najmenej jednej nasýtenej karboxylovej kyseliny C_{16} až C_{20} . Navyše môže obsahovať 10 až 80 % hmot. zmesi uhľovodíkov a/alebo 20 až 80 % hmot. najmenej jedného alifatického alkoholu C_4 až C_{14} . Přípravok je zvlášť vhodný na odpeňovanie alebo zabránenie tvorby pien kvapalných prácích prostriedkov aplikovaných v ložiskovej a inej strojárskovej výrobe i odpeňovanie pri ťažbe ropy.

Vynález sa týka odpeňovacieho prípravku, zvlášť vhodného na odpeňovanie, resp. zabránenie tvorby pien kvapalných alkalických vodných odmastovacích roztokov, ako aj uhľovodíkových odmastovacích prostriedkov, aplikovaných či už pri výrobe valivých ložísk, obrábaní kovov a v iných výrobách v strojárstve, pozostávajúceho z definovaného obsahu jednotlivých komponentov na báze v podstate organických zlúčenín.

Známe sú mnohé látky, spravidla polykomponentné zmesi, ktoré sú účinné ako odpeňovače. Pomerne široké aplikačné možnosti majú odpeňovače pozostávajúce celkom alebo aspoň sčasti z organokremičitých zlúčenín. K technicky dostupným patria produkty oxyetylácie kyseliny abietovej a kyseliny olejovej, ďalej oxyetylácie talových kyselín a produkty etoxylácie alebo propoxylácie kyselín so 4 až 25 atómami uhlíka v molekule, s 1 až 25 mólmí alkylénoxidu samotného alebo častejšie s organokremičitými zlúčeninami (USA pat. 2 991 248, 3 235 501 a 3 235 502). Potom sú to aspoň parciálne esterifikované polyoly, ako esterifikovaný glycerol, pentaerytritol a sorbitol (USA pat. 3 235 498), ďalej odpeňovač na báze nenasýtených kyselín, ako kyseliny akrylovej a kyseliny metakrylovej (USA pat. 3 458 567).

Nedostatkom uvedených odpeňovačov je buď technicky a ekonomicky náročná výroba komponentov alebo nižšia účinnosť a nezriedka toxicita. V prípade organokremičitých komponentov, napriek ich pozoruhodnému vplyvu na odpeňovaciu účinnosť nemôžu byť komponentmi, nielen z dôvodov technickej náročnosti výroby, ale vplyvov na znečistenie v konečnom dôsledku zlúčeninami kremíka odpeňovaných sústav.

Ďalej zmesi vyšších mastných kyselín, ako aj etanolamidov vyšších mastných kyselín s vyššími uhľovodíkmi, zvlášť oligomérmí propylénu (čs. autorské osvidčenie 232 390, 236 099 a 240 516), avšak na niektoré peniace sústavy, ako napr. pracie olejové prostriedky, ale aj alkalické vodné odmastovacie prostriedky aplikované hlavne v strojárstve, sú málo účinné. Podobne je tomu aj v prípade odpeňovačov, síce vhodných pre vybrané aplikácie hlavne v biochemickom priemysle, na báze propylénglykolu až polypropylénglykolu a vyšších uhľovodíkov i karboxylových kyselín (čs. autorské osvedčenie 259 271), ktoré sú málo účinné, až takmer neúčinné na odpeňovanie uvedených pracích roztokov.

Prednosti známych odpeňovačov využíva a viaceré ich nedostatky odstraňuje odpeňovací prípravok podľa tohto vynálezu, zvlášť vhodný na odpeňovanie a/alebo zabránenie tvorby pien kvapalných pracích prostriedkov aplikovaných v ložiskovej a inej strojárskej výrobe, pozostávajúci z 92 až 99,5 % propylénglykolu až polypropylénglykolu o móllovej hmotnosti do 1 200 g. mol^{-1} a 0,5 až 8 % hmot. monoetanolidu najmenej jednej nasýtenej karboxylovej kyseliny C_{16} až C_{20} .

Výhodou odpeňovacieho prípravku podľa tohto vynálezu je na rozdiel od iných odpeňovačov s obsahom produktov, ako aj alifatických vyšších mastných alkoholov, kopolyadície etylénoxidu s propylénoxidom vysoká odpeňovacia účinnosť najmä na pracie a odmastovacie prostriedky aplikované v strojárstve. Potom synergický účinok komponentov, surovinová dostupnosť a ich hygienická nezávadnosť. Ďalej jeho flexibilita zloženia v závislosti od odpeňovaného prostredia, či už "olejového" alebo vodných roztokov, tak aj teploty odpeňovaného prostredia. Pomerne nízka citlivosť na teplotu, dobrá skladovateľnosť a transportovateľnosť.

Pri nižších teplotách je vhodné zvyšovať koncentráciu uhľovodíkov a minimalizovať koncentráciu etanolidov karboxylových kyselín C_{16} až C_{20} , lebo rýchlo stúpa viskozita, zvlášť štruktúrna viskozita až po stuhnutie odpeňovacieho prípravku. Pri vyšších teplotách možno zasa zvyšovať koncentráciu etanolamidov karboxylových kyselín, čím sa po hranicu 5 až 8 % zvyšuje odpeňovacia účinnosť odpeňovacieho prostriedku.

K uhľovodíkom podľa tohto vynálezu patria nasýtené alebo nenasýtené, hlavne alifatické a nafténické uhľovodíky, prípadne tiež s prímiesami arómatov. Najčastejšie však ropné frakcie a z nich najmä petrolejová frakcia, frakcie ľahkého i ťažkého plynového oleja, zvlášť rafinované oleje. Potom syntetické uhľovodíky, najmä však oligoméry, kooligoméry, či nízkomolekuly.

lové polyméry a kopolyméry propylénu, alkénov a diénov C_4 a C_5 , ďalej produkty vzniknuté termickým štiepením makromolekulových látok, ako aj hydrogenolýzou makromolekulových látok i vyšších uhľovodíkov, napr. vákuových destilátov ropy ap. Okrem toho možno využiť aj hydrogenované oligoméry uvedených alkénov a diénov C_3 až C_5 .

Samotné uhľovodíky majú veľmi nízku odpeňovaciu účinnosť, ale sa prejavuje ich zreteľný synergický účinok v kombinácii s propylénglykolom až polypropylénglykolom a aspoň minimálnym množstvom monoetanolamidu nasýtených karboxylových kyselín C_{16} až C_{20} .

Na formuláciu odpeňovača podľa tohto vynálezu možno aplikovať aj etanolamidy, resp. monoetanolamidy karboxylových kyselín C_{16} až C_{20} , ktoré môžu obsahovať i prímеси dietanolamidov, ale tie sú zreteľne menej účinné a navyše ešte výraznejšie zvyšujú viskozitu odpeňovača a tým aj obmedzujú jeho aplikačné možnosti. Nežiadúcou prímесou je aj voľný dietanolamín a trietanolamín, napokon i voľný monoetanolamín. Naproti tomu prípadné prímеси amínoetylestérov karboxylových kyselín C_{16} až C_{20} majú pozitívny účinok.

Etanolamidy (rozumie sa monoetanolamidy, resp. 2-hydroxyetylami dy karboxylových kyselín) nasýtených karboxylových kyselín C_{16} až C_{20} sú ako komponenty omnoho účinnejšie ako nenasýtených kyselín, ale aj nižších karboxylových kyselín. Prísady etanolamidov karboxylových kyselín v uvedených kombináciách s ostatnými komponentmi odpeňovacieho prípravku majú synergický účinok.

Ako pomocné látky prichádzajú do úvahy rôzne práškové anorganické materiály najmä s veľkým merným povrchom, ako oxid kremičitý, uhličitán horečnatý, uhličitán vápenatý ap. Ďalej sú to fungicídy, baktericídy, inhibítory korózie, emulzifikačné prísady, optické zjasňovače, farbivá a pigmenty.

Ďalšie údaje o formulácii odpeňovacích prípravkov podľa tohto vynálezu, ich účinnosti, ako aj ďalšie výhrady sú zrejmé z príkladov.

P r í k l a d 1

Odpeňovacia účinnosť jednotlivých prípravkov sa stanoví tak, že penivosť štandardnej vzorky sa porovnáva s penivosťou štandardnej vzorky s pridaným odpeňovačom. Tak 100 cm^3 vodného roztoku štandardného laurylsíranu sódného (aniónový tenzid) o koncentrácii $0,1\%$ hmot. ($1\text{ g} \cdot \text{dm}^{-1}$) alebo polyetoxylovaných primárnych alkoholov C_{12} až C_{14} s 9 mólmi etylénoxidu (neiónový tenzid) podobnej koncentrácie a napokon podobného roztoku laurylamóniumbromidu (katiónový tenzid) sa opatrne vlejú do odmerných valcov o objeme po 500 cm^3 a uzavrujú sa zábrusovou zátkou. Štandardný roztok sa speňuje preklápaním valca o 180° a späť päťdesiatkrát počas 1 min pri teplote $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Meria sa výška peny a výška nespeneného roztoku po uplynutí 1 min od ukončenia speňovania.

Potom penivosť štandardu PŠ (%) sa vypočíta zo vzťahu $P\text{Š} = a/b \cdot 100$, a = výška peny cm; b = výška nespeneného roztoku [cm]. Odpeňovacia účinnosť sa stanoví tým istým postupom ako štandardného roztoku, ale k 100 cm^3 štandardného roztoku sa pridá 1 ($0,02\text{ g}$) alebo 2 kvapky ($0,04\text{ g}$) odpeňovačov a stanoví sa P_0 (penivosť zmesi štandardného roztoku a odpeňovača). Odpeňovacia účinnosť sa napokon vyčíslí z grafu závislosti penivosti [%] na odpeňovacej účinnosti, pričom na os x sa nanesie odpeňovacia účinnosť [%] od 100 do 0 a na os y penivosť [%] štandardného roztoku. V priesečníku uhlopriečky sa odčíta [%] odpeňovacej účinnosti, pričom sa za konečný výsledok berie aritmetický priemer troch meraní. Formulácia odpeňovača z jednotlivých komponentov sa robí pri teplote $30 \pm 5^\circ\text{C}$.

Ako komponenty odpeňovačov sa skúšajú: propylénglykol, dipropylénglykol, polypropylénglykol o priemernej mol. hmotnosti 300 a polypropylénglykol o priemernej mol. hmotnosti 930 . Ďalej petrolejová frakcia, parafinicko-nafténový olej, tzv. biely olej, oligoméry propylénu, tzv. polypropylénový olej K-1000 (Propyloil K 1000) o priemernej mólovej hmotnosti $469\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,

pričom hustota pri 20 °C = 847 kg.m⁻³; teplota tuhnutia = -25 °C; na jednu molekulu pripadá priemerne 1,5 až 1,6 dvojitej väzby. Potom čistý 2-etylhexanol, ako aj ťažké podiely z rektifikácie surového 2-etylhexanolu v procese oxosyntézy (2-EHTP), ktoré majú toto zloženie: % hmot. OH = 12,9; bromové číslo = 4,7 g Br/100 g; číslo kyslosti = 0,9 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 22,1 mg KOH/g; 2-etylhexanol = 36,3 % hmot.; alkoholy vrátane diolov C₁₂ = 44,1 % hmot., butyraldehyddiizobutylacetál = 0,7 % hmot. a 7 ďalších kyslíkatých organických látok v koncentrácii po 1 až 6 % hmot.; priemerná molekulová hmotnosť = 190; hustota pri 20 °C = 901,9 kg.m⁻³; n_D²⁰ = 1,4530.

Ďalej ľahký podiel (2-EHLP) z rektifikácie surového 2-etylhexanolu, frakcia o t. v. 109 až 182,5 °C/101 kPa, hustota d₄²⁰ = 812,2 kg.m⁻³ a indexe lomu n_D²⁰ = 1,4088; % hmot. OH = 19,4; CHO = 0,24 % hmot.; CHO viazané = 0,25 % hmot.; bromové číslo = 1,3 g Br₂/100 g; H₂O = 0,45 % hmot.; číslo kyslosti = 1,26 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 2,5 mg KOH/g; obsah izobutanolu = 20,3 % hmot.; n-butanolu s ďalšou neznámou zložkou = 51,7 % hmot.; izoamylalkoholu = 4,1 % hmot.; 3-heptanónu = 4,1 % hmot.; 2-etylhexanolu = 15,3 % hmot.; 2-etylhexanolu = 1,95 % hmot.; ďalšie bližšie neidentifikované kyslíkaté organické zlúčeniny = 2,1 % hmot.

Potom etanolamid kyseliny stearovej (2-hydroxyetylamid kyseliny stearovej), zmes etanolamidu a dietanolamidu nenasýtených kyselín C₁₆ až C₁₈ pripravený s prevahou kyseliny olejovej a kyseliny linolovej.

Zloženie jednotlivých odpeňovacích prípravkov a ich odpeňovacia účinnosť na peny vytvorené za spolupôsobenia aniónového, katiónového a neiónového tenzidu je zrejmé z tabuľky 1.

Tabuľka 1

Zloženie odpeňovacieho prípravku		Odpeňovacia účinnosť na penu vytvorenú za spolupôsobenia tenzidu %					
Komponent	množstvo % hmot.	neiónového		aniónového		katiónového	
		1 kvapka	2 kvapky	1 kvapka	2 kvapky	1 kvapka	2 kvapky
1	2	3	4	5	6	7	8
Polypropylénový olej K 1000	50						
2-Ethylhexanol	47,5	22	35	75	77	95	97
Etanolamid kyseliny stearovej	2,5						
Polypropylénový olej K1000	50						
2-EHTP	47,5	71	90	87	94	98	99
Etanolamid kyseliny stearovej	2,5						
Polypropylénglykol 900	50						
2-EHTP	47,5	36	49	97	99	96	99
Etanolamid kyseliny stearovej	2,5						
Polypropylénglykol 900	500						
2-Ethylhexanol	47,5	45	63	90	94	91	93
Etanolamid kyseliny stearovej	2,5						

1	2	3	4	5	6	7	8
Polypropylénglykol 900	50						
2-EHTP	45						
Etanolamid kyseliny stearovej	2,5	0	0	91	95	53	63
Kyselina stearová	2,5						
Polypropylénglykol 1000	50						
2-EHTP	47,5	39	45	71	74	91	96
Etanolamid kyseliny stearovej	2,5						
Dipropylénglykol	60						
2-EHTP	37,5	94	97	73	76	87	90
Etanolamid kyseliny stearovej	2,5						
2-EHTP	100	58	65	81	89	81	84
2-EHTP	100	2	6	30	31	70	72
Polypropylénglykol 1000	97,5						
Etanolamid kyseliny stearovej	2,5	44	48	83	85	56	58
Dipropylénglykol	97,5						
Zmes etanolamidu a dietanol- amidu nenasýt. kyselín C ₁₆ až C ₁₈	2,5	39	40	60	72	2	7
Dipropylénglykol	97,5						
Etanolamid kyseliny stearovej	2,5	23	37	57	63	59	61
Dipropylénglykol	59						
2-EHTP	38,5	65	78	69	73	73	84
Etanolamid kyseliny stearovej	2,5						
Polypropylénový olej K 1000	97,5						
Zmes etanolamidov nenasýte- ných kyselín C ₁₆ až C ₁₈	2,5	0	6	2	22	21	28
Petrolej	35						
Polypropylénglykol 300	15	32	43	73	81	82	91
2-Ethylhexanol	48,5						
Etanolamid kyseliny stearovej	1,5						
Polypropylénglykol 1000	30						
2-Ethylhexanol	68,5	43	56	70	74	86	95
Etanolamid kyseliny palmitovej	1,5						

P r í k l a d 2

Skúša sa prácia účinnosť vzoriek odpeňovačov na praci kvapalinu - ľahký plynový olej (Petropal).

Cez 200 cm³ ľahkého plynového oleja (Petropal) v premývačke sa pomocou vodnej vývevy prebubláva vzduch počas 2 min. Po uplynutí tejto doby sa zmeria výška peny a pomocou stopiek sa zmeriava čas jej rozpadu. Dosiahnuté výsledky odpeňovacej účinnosti v závislosti od množstva odpeňovacieho prípravku sú uvedené v tab. 2.

Tabuľka 2

Zloženie odpeňovacieho prípravku Komponent	množstvo (% hmot.)	Množstvo aplikovaného odpeňovacieho prípravku (%)	Výška peny (cm)	Doba rozpadu peny (s)	Odpeňovacia účinnosť (%)
1	2	3	4	5	6
Ľahký plynový olej (Petropal) bez odpe- ňovacieho prostriedku	0,00	0,00	7,0	176	0
2-EHTP	100	0,58	7,3	170	3,6
Polypropylénový olej K 1000	97,5	0,58	4,5	57	67,7
Kyselina stearová	2,5				
Dipropylénglykol	60				
2-EHTP	37,5	0,58	4	25	85,8
Etanolamid kyseliny stearovej	2,5				
Dipropylénglykol	60				
2-EHTP	37,5	0,29	3,2	32	81,9
Monoetanolamid kyseliny stearovej	2,5				
Polypropylénglykol 1000	60				
2-EHTP	37,0	0,29	4	24	91,3
Monoetanolamid kyseliny stearovej	2,5				
Práškový SiO ₂	0,5				
Polypropylénglykol 930	50				
2-EHTP	47,5	0,58	3,6	27	84,7
Etanolamid kyseliny stearovej	2,5				

P r í k l a d 3

Skúša sa odpeňovacia účinnosť odpeňovacích prípravkov pridávaných do alkalických vodných roztokov - odmasťovačov o koncentrácii 3 % hmot. (obchodný názov alkalického odmasťovača - Radikál) tak, že do odmerného valca o objeme 500 cm³ sa naleje 150 cm³ prácej kvapaliny - odmasťovačov alebo prácej kvapaliny s prísadou odpeňovača. Odmerný valec sa zazátkuje a počas 1 min otočí šesťdesiatkrát o 180°. Potom sa valec postaví na rovnú podložku a zmeria sa výška peny a čas potrebný na rozpad peny.

Zloženie vzoriek odpeňovačov a ich účinnosť na zníženie penivosti prací alkalických vodných roztokov o koncentrácii 3 % hmot. (Radikál) sú uvedené v tabuľke 3.

Tabuľka 3

Zloženie odpeňovacieho prípravku Komponent	množstvo (% hmot.)	Množstvo aplikovaného odpeňovacieho prípravku (%)	Výška peny (cm)	Doba rozpadu peny (min)	Účinnosť odpeňovacieho prípravku (%)
- (bez odpeňovacieho prípravku) prací alkalický vodný roztok (Radikal)		0,00	3	217	0
2-EHTP	100	0,39	0	-	100
Polypropylénglykol 930	50				
2-EHTP	47,5	0,19	0	-	100
Etanolamid kyseliny stearovej	2,5				
Dipropylénglykol	60				
2-EHTP	37,5	0,19	0	-	100
Etanolamid kyseliny stearovej	2,5				
Dipropylénglykol	60				
2-EHTP	37,5	0,19	0	-	100
Etanolamid kyseliny stearovej	2,5				
Polypropylénový olej K 1000	97,5				
Etanolamid kyseliny stearovej	2,5	0,19	1,5	70	67,8
Polypropylénový olej K 1000	97,5				
Kyselina stearová	2,5	0,19	2,5	69	68,3
Polypropylénglykol	49,6				
2-EHTP	47,5				
Etanolamid kyseliny stearovej	2,5	0,19	0	-	100
SiO ₂	0,3				
p-Kumylfenolát sodný	0,1				

P r í k l a d 4

Odpeňovacia účinnosť jednotlivých odpeňovacích prípravkov sa stanovuje podobne, ako v príklade 1. Zloženie jednotlivých vzoriek a dosiahnuté výsledky sú uvedené v tabuľke 4.

Tabuľka 4

Zloženie odpeňovacieho prípravku Komponent	množstvo (% hmot.)	Odpeňovacia účinnosť na penu vytvorenú za spolu- pôsobenia tenzidu %					
		neiónového		aniónového		katiónového	
		1 kvapka	2 kvapky	1 kvapka	2 kvapky	1 kvapka	2 kvapky
Dipropylénglykol	97,5	39	49	8	20	72	73
Etanolamid kyseliny stearovej	2,5						
Dipropylénglykol	95	45	47	23	38	75	77
Etanolamid kyseliny stearovej	5						
Dipropylénglykol	55						
2-Etylhexanol	40	18	31	78	81	87	90
Etanolamid kyseliny stearovej	5						

V tejto tabuľke podobne, ako aj v tabuľkách 1-3 sa navyše porovnávajú odpeňovače podľa tohto vynálezu so známymi odpeňovačmi, ako aj s účinnosťou jednotlivých zložiek.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Odpeňovací prípravok, zvlášť vhodný na odpeňovanie a/alebo zabránenie tvorby pien kvapalných pracích prostriedkov aplikovaných v ložiskovej a inej strojárskvej výrobe, vyznačujúci sa tým, že pozostáva z 92 až 99,5 % hmot. propylénglykolu až polypropylénglykolu o mólovej hmotnosti do $1\,200\text{ g.mol}^{-1}$ a 0,5 až 8 % hmot. monoetanolamidu najmenej jednej nasýtenej karboxylovej kyseliny C_{16} až C_{20} .

2. Odpeňovací prípravok podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ďalej obsahuje 10 až 80 % hmot. zmesi uhľovodíkov o priemernej mólovej hmotnosti 130 až $1\,100\text{ g.mol}^{-1}$, s výhodou petrolejovú frakciu a/alebo syntetické uhľovodíky, s výhodou oligoméry alkénov C_3 až C_5 .

3. Odpeňovací prípravok podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že ďalej obsahuje 20 až 80 % hmot. najmenej jeden alifatický alkohol C_4 až C_{14} , s výhodou ťažký podiel z rektifikácie surového 2-etylhexanolu v oxoprocse, obsahujúci hlavne zmes 2-etylhexanolu, jednomocných až dvojmocných alkoholov C_{12} a acetály a/alebo ľahký podiel z rektifikácie 2-etylhexanolu, pozostávajúci hlavne zo zmesi n-butanolu, izobutanolu, izoamylalkoholu a 2-etylhexanolu s ďalšími kyslíkatými organickými prísadami.

4. Odpeňovací prostriedok podľa bodu 1 až 3, vyznačujúci sa tým, že obsahuje pomocné látky, s výhodou práškovej vodonerozpustné anorganické materiály, vodu, emulzifikačné prísady, fungicídy a baktericídy.