



URZĄD
PATENTOWY
RP

Patent dodatkowy
do patentu nr ———

Zgłoszono: 87 05 07 (P. 265536)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 88 06 09

Opis patentowy opublikowano: 1991 08 30

Int. Cl.⁴ C10M 107/32

Int. Cl.⁵ C10M 107/32

CZYTELNIA
OGÓLNA

Twórcy wynalazku: Ludomir Tokarzewski, Jerzy Borek, Jerzy Ossowski

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Śląski,
Katowice (Polska)

Sposób otrzymywania oleju przekładniowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania wysokogatunkowego oleju smarowego typu przekładniowego, opartego na oligoestrach.

Od dawna znane są i stosowane praktycznie małowcząsteczkowe oleje estrowe, jak na przykład alkiloarylofosforany, które jako trudnopalne, znalazły zastosowanie szczególnie w górnictwie węglowym, w charakterze cieczy hydrauliczno-smarowych.

Znane są też małowcząsteczkowe estry kwasu adypinowego i alkilocykloheksanolu. Rolę małowcząsteczkowych olejów estrowych spełniać też mogą niektóre estrowe plastyfikatory, jak adypinian dwuizooktylu, ftalan dwuizooktylu lub dwubutyli itp.

Pośród dużej grupy związków poliestrowych, o większych rozmiarach drobiny, tylko niektóre są ciekłe w zwykłych warunkach, całkiem nieliczne odznaczają się niskimi temperaturami stygnięcia. Do poliestrów takich należą niektóre alkidale, to jest poliestry, w których obydwa komponenty są alifatyczne, a nadto przynajmniej jeden musi mieć budowę niesymetryczną lub zawierać w charakterze składników podstawowych tak zwane spejsery, czyli komponenty o długich cząsteczkach dystansujących. Do ciekłych związków tego typu należą na przykład poliestry kwasu adypinowego i glikolu propylenowego-1,2, glikolu butylenowego-1,3 lub najłatwiej dostępnego glikolu dietylenowego.

Właściwości użytkowe dotychczas znanych olejów estrowych i poliestrowych nie spełniają jednak wymogów dla olejów przekładniowych, z powodu nieodpowiedniej lepkości (za małej lub za dużej) i niewystarczających właściwości przeciwzatarciowych. Ponadto, ich budowa chemiczna wynikająca z surowców zastosowanych do ich syntezy, utrudnia bądź uniemożliwia ich wtórną modyfikację chemiczną lub uszlachetnienie za pomocą dodatków.

Celem wynalazku jest otrzymanie wysokogatunkowych olejów smarowych o budowie oligoestrowej, ściśle zdefiniowanej i z jednoznacznie określonym stopniem kondensacji „n”.

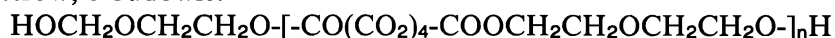
Istota wynalazku polega na tym, że pierwotny oligoester uzyskany z kwasu adypinowego i glikolu dietylenowego o stopniu kondensacji $n = 1-4$, modyfikuje się chemicznie przez wtórną jasnustronną estryfikację za pomocą kwasu trójchlorooctowego, w obecności toluenu jako czynnika azeotropującego. W przypadku klasycznego poliestru kwasu adypinowego i glikolu dietyle-

nowego, produkt przedstawia olej o niskiej temperaturze stygnięcia (ok. - 30°C), dużej lepkości (ok. 4300 mPa·s w temperaturze 20°C) i wysokiej temperaturze zapłonu według Marcussona (268-270°C).

W ramach badań przeprowadzono kontrolowaną syntezę oligoestrów kwasu adypinowego i glikolu dietylenowego, zmierzającą do otrzymania produktów o mniejszej masie cząsteczkowej, które miałyby mniejszą lepkość, a tym samym bardziej odpowiadałyby wymogom techniki smarowniczej.

Synteza wymienionych związków jest prosta i polega na ogrzewaniu dobranych molarnie ilości kwasu adypinowego i dietylenoglikolu, w obecności małych ilości mocnego kwasu jako katalizatora (np. 0,1% kwasu para-toluenosulfonowego) i około 200% toluenu jako czynnika aazeotropującego. Układ ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną z nasadką azeotropową, przez okres kilku godzin, aż do ustania wydzielania się całej wody reakcyjnej. W przypadku omawianego oligoestru, produkt bardzo łatwo, samoczynnie oddziela się od toluenu, bez potrzeby destylacji, ponieważ jest w toluenie i większości innych substancji nierozpuszczalny.

W podany wyżej sposób zsyntezowano kilka nowych oligoestrów, stosując różne, ale ściśle dobrane ilości komponentów wyjściowych. W załączonej tabeli podano właściwości kilku otrzymanych oligoestrów, o budowie:

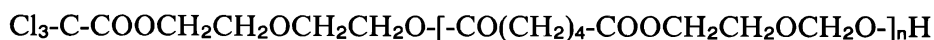


Właściwości oligoestrów kwasu adypinowego i glikolu dietylenowego

Parametr	Stosunek molarny komponentów kwas adypinowy/glikol dietylenowy			
	1/2	2/3	3/4	4/5
Stopień kondensacji n	1	2	3	4
Masa cząsteczkowa	322	537	752	970,6
Gęstość [g/cm ³]	20°C	1,1459	1,1561	1,1690
	50°C	1,1195	1,1311	1,1458
	100°C	1,0855	1,0942	1,1203
Lepkość [mPa·s]	20°C	211	275	490
	50°C	19,7	28	45
	100°C	2,5	3,5	5,6
Wskaźnik lepkości	917	-686	-200	-100
Współczynnik załamania światła [n _D ²⁰]	1,4740	1,4714	1,4760	1,4804

Uzyskane oligoestry mają już lepkości leżące w granicach przyjętych dla olejów smarowych i niezłą smarność. Ich obciążenie zespawania mierzone w aparacie czterokulowym jest na poziomie około 200 daN. Niestety, mają one strome krzywe viskozowo-temperaturowe i cechują się bardzo niskimi, ujemnymi wskaźnikami lepkości.

W związku z powyższym, przeprowadzono ich modyfikację chemiczną, polegającą na wtórnej, jednostronnej estryfikacji ich za pomocą kwasu trójchlorooctowego, otrzymując produkty o budowie:



Okazało się, że tak otrzymane modyfikaty odznaczają się bardzo korzystnymi właściwościami użytkowymi. Mają dobrą charakterystykę lepkościową, niskie temperatury stygnięcia, wysokie wskaźniki lepkości i duże wartości obciążenia zespawania. Są już pełnowartościowymi olejami smarowymi i nie wymagają żadnych dodatków uszlachetniających. Odporne są na procesy degradacyjne i nie wymagają żadnych dodatków uszlachetniających. Nie działają korodująco na żelazo, stal, miedź, cynk i glin. Są niemieszalne z olejami bazowymi i typowymi rozpuszczalnikami, zwłaszcza węglowodorowymi.

Przykład. Jeden mol oligoestru kwasu adypinowego i glikolu dietylenowego, otrzymanego z zachowaniem stosunku surowcowego kwasu adypinowego i glikolu dietylenowego = 2 : 3 i masie cząsteczkowej 538, ogrzewa się z jednym molem kwasu trójchlorooctowego (163,5 cz. wag.) i dwoma molami toluenu (184 cz. wag.) pod chłodnicą zwrotną z nasadką azeotropową, bez katalizatorów, gdyż kwas trójchlorooctowy jako mocny kwas działa autokatalitycznie. Ogrzewanie do wrzenia prowadzi się przez kilka godzin, do wydzielenia się w nasadce azeotropowej obliczonej ilości wody reakcyjnej. Po ochłodzeniu układu, oddziela się toluen od wytworzonego, modyfikowanego oligoestru, który ma następujące właściwości:

Masa cząsteczkowa		683,5
% zawartość chloru		15,58
Gęstość [g/cm ³]	20°C	1,229
	50°C	1,200
	100°C	1,156
Współczynnik załamania światła [n_D^{20}]		1,482
	20°C	254
Lepkość [mPa · s]	50°C	62,6
	100°C	16,3
		150
Wskaźnik lepkości		150
Obciążenie zespawania [daN]		650
Temperatura stygnięcia [°C]		-45
Temperatura zapłonu według Marcussona [°C]		200

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania oleju przekładniowego opartego na oligoestrach, **znamienny tym**, że pierwotny oligoester uzyskany z kwasu adypinowego i glikolu dietylenowego o stopniu kondensacji $n = 1-4$, modyfikuje się chemicznie przez wtórną, jednostronną estryfikację za pomocą kwasu trójchlorooctowego, w obecności toluenu jako czynnika azeotropującego.