RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **226614**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **403007**

(51) Int.Cl.
C10M 169/06 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **05.03.2013**

(54) **Trudnopalna ciecz hydrauliczna i sposób jej otrzymywania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
15.09.2014 BUP 19/14

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.08.2017 WUP 08/17

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
ANDRZEJ MIANOWSKI, Gliwice, PL
TOMASZ SIUDYGA, Bytom, PL
ADAM MALEC, Dąbrowa Górnicza, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Katarzyna Borkowy

PL 226614 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest trudnopalna ciecz hydrauliczna i sposób jej otrzymywania.

Ciecze hydrauliczne, zwane również cieczami roboczymi lub płynami hydraulicznymi, pełnią funkcję elementu roboczego w układach hydraulicznych. Ich podstawowym zadaniem jest przeniesienie energii z napędu hydraulicznego, najczęściej pompy hydraulicznej, do elementów wykonawczych, czyli cylindrów silników hydraulicznych. Ciecz hydrauliczna we współczesnych układach hydraulicznych musi spełniać także inne funkcje: smarowania ruchomych elementów, odprowadzania ciepła i zanieczyszczeń stałych z układu, uszczelniania układu, zmniejszania zużycia części układu hydraulicznego, ochrony przed korozją i zabezpieczania przed szkodliwym działaniem czynników środowiskowych.

Celem zapewnienia poprawności działania oraz trwałości i niezawodności układu hydraulicznego, ciecz hydrauliczna musi posiadać pewne podstawowe właściwości: odpowiednią lepkość, możliwie jak najmniejsze zmiany lepkości w funkcji temperatury, wysoki wskaźnik lepkości, wymaganą pompowalność w najniższej temperaturze użytkowania, mały moduł ściśliwości, brak skłonności do pienienia, dobre właściwości przeciwzużyciowe, dobre właściwości przeciwkorozyjne, stabilność w czasie pracy: odporność na utlenianie, ścinanie i degradację termiczną.

W niektórych zastosowaniach, obecność substancji łatwopalnych lub poddawanych bardzo wysokim temperaturom, może spowodować zapalenie olejów hydraulicznych. W takim przypadku, konieczne jest stosowanie trudnopalnych cieczy hydraulicznych. Ciecze takie zostały opracowane głównie dla potrzeb przemysłu węglowego, metalurgicznego i energetycznego. Znormalizowane wymagania dla trudnopalnych cieczy hydraulicznych są zawarte w normach międzynarodowych ISO 12922:1999/Cor.1:2001. Zalecenia dotyczące zastosowań tego typu cieczy są podane w normie ISO 7745:1989. Jako trudnopalne ciecze hydrauliczne stosuje się:

- estry kwasu fosforowego,
- emulsje wodno-olejowe,
- emulsje olejowo-wodne,
- wodne roztwory glikoli i poliglikoli,
- wodne roztwory polimerów.

W kompozycji opisanej w patencie PL-163692 zaproponowano jako dodatek do układu glikol dietylowy lub dipropylowy – glikol polietylenowy - woda kopolimer szczepionego tlenku alkilowego na poliakryloamidzie o masie cząsteczkowej 2500–5000 w ilości 8–15%.

Znana jest również kompozycja trudnopalnej cieczy hydraulicznej wg patentu PL-183114 zawierająca glikol dietylowy, glikol polietylenowy lub/i polipropylenowy i wodę oraz kopolimer tlenku etylenu/propylenu z kwasem hydroksyakrylowym.

Z kolei wg patentu PL-183529 zaproponowano wariant zawierający glikol monoetylowy, jednak dla uzyskania pożądanych parametrów lepkościowych i smarnościowych a także zachowania warunku trudnopalności konieczne jest zwiększenie udziału glikolu polietylenowego/polipropylenowego, nawet do 35%.

Zaproponowane rozwiązania mają ograniczoną przydatność ze względu na konieczność stosowania kosztownych komponentów, takich jak kwas hydroksyakrylowy, poliakryloamid i tlenek etylenu/propylenu a także konieczność prowadzenia procesu kontrolowanej polimeryzacji hydroksyakrylowego i tlenku etylenu w celu uzyskania produktu o oczekiwanej masie cząsteczkowej, co przekłada się na lepkość kompozycji.

Częściowo niedogodności te usuwa rozwiązanie wg patentu PL-118223, w którym do układów glikol dietylowy/dipropylowy – glikol polietylenowy – woda wprowadza się produkty przyłączenia tlenku etylenu i propylenu do gliceryny w ilości 11–23%. Rozwiązanie to pozwala co prawda ograniczyć koszty przygotowania cieczy poprzez wprowadzenie gliceryny, jednak w dalszym ciągu stosowany musi być tlenek etylenu i propylenu do prowadzenia reakcji kontrolowanej polimeryzacji.

Jak wynika z opisów nr PL-118223, PL-163692, PL-183114 i PL-183529 podstawowy skład cieczy trudnopalnej, przeznaczonej jako płyn hydrauliczny zawiera wodę, glikole i poliglikole. Układy: glikol dietylowy/woda charakteryzują się zbyt niską lepkością kinematyczną i smarnością, które przy zawartości wody 40% wynoszą: lepkość kinematyczna w 40°C ~4 mm^2/s i smarność ~800 N. Z tego powodu koniecznością jest dodawanie substancji wysokocząsteczkowych względnie ich wytwarzanie z udziałem tlenków etylenu/propylenu na drodze kontrolowanej polimeryzacji.

Według wynalazku efekt ten, polegający na konieczności uzyskiwania lepkości kinematycznej w 40°C rzędu 40 mm^2/s i smarności powyżej 1200 N uzyskać można przez wykorzystanie wprost mieszaniny poreakcyjnej z reakcji estryfikacji gliceryny z bezwodnikami: ftalowym, maleinowym bądź ich mieszaniną.

Trudnopalna ciecz hydrauliczna wg. wynalazku stanowi mieszaninę zawierająca 35–45% masowych wody w przeliczeniu na stan ciekły, glikol dietylowy i polietylenowy, korzystnie z substancjami inhibitującymi korozję trietyloaminą i azotanem (III) sodu oraz tetrahydro-1,4-oksazyną jako czynnikiem biobójczym i charakteryzuje się tym, że w środowisku obojętnym lub alkalicznym zawiera komponent w ilości 15–35% masowych stanowiący mieszaninę poreakcyjną z reakcji estryfikacji gliceryny o czystości odpowiadającej co najmniej glicerynie surowej, z bezwodnikiem ftalowym, maleinowym bądź ich mieszaniną i zawiera rozpuszczalne związki sodu lub/i potasu o charakterze alkalicznym w ilości 0–2% masowych. W przypadku gdy ilość związków alkalicznych nie jest dostateczna to uzupełnia się ją do uzyskania odczynu pH=7–11.

W rozwiązaniu alternatywnym trudnopalna ciecz hydrauliczna zawiera 35–45% masowych wody w przeliczeniu na stan ciekły, glikol dietylowy i polietylenowy, korzystnie z substancjami inhibitującymi korozję trietyloaminą i azotanem (III) sodu oraz tetrahydro-1,4-oksazyną jako czynnikiem biobójczym i charakteryzuje się tym, że w środowisku obojętnym lub alkalicznym zawiera komponent w ilości 15–35% masowych stanowiący mieszaninę poreakcyjną z reakcji estryfikacji odpadowych substancji zawierających glicerynę i bezwodnik ftalowy, maleinowy bądź ich mieszaninę i zawiera rozpuszczalne związki sodu lub/i potasu o charakterze alkalicznym w ilości 0–2% masowych.

Sposób wytwarzania trudnopalnej cieczy hydraulicznej według wynalazku polega na tym, że prowadzony jest dwustopniowo w jednym reaktorze/mieszalniku, najpierw przeprowadza się reakcję estryfikacji gliceryny z bezwodnikiem ftalowym, maleinowym bądź ich mieszaniną lub reakcja estryfikacji substancji o różnym stopniu czystości zawierających glicerynę i bezwodnik ftalowy, maleinowy bądź ich mieszaninę, w temperaturze powyżej 110°C a nie wyższej niż 200°C, korzystnie w czasie 30–60 minut, a następnie odbywa się komponowanie mieszaniny złożonej z wody, glikolu dietylowego, polietylenowego lub/i polimerów tlenków alkilowych, rozpuszczalnych związków sodu lub/i potasu o charakterze alkalicznym, korzystnie z substancjami inhibitującymi korozję oraz biobójczymi do uzyskania pożądanych parametrów.

Przykłady stosowania wynalazku

Przy sporządzaniu kompozycji założono następujące podstawowe kryteria, które spełniać ma trudnopalna ciecz hydrauliczna:

Lepkość kinematyczna w 40°C	~ 40 mm^2/s
Smarność	≥ 1200 N
pH	> 7
Gęstość w 15°C	1,05–1,15 g/cm^3
Zawartość wody	> 38%

Przyjęto również, że najkorzystniejszym technologicznie wariantem będzie prowadzenia całego procesu w jednym reaktorze/mieszalniku zgodnie z opisem.

P r z y k ł a d 1

Do reaktora/mieszalnika wprowadzono 180 g (17,9%) gliceryny technicznej i 60 g (6,0%) bezwodnika maleinowego. Składniki ogrzewano do temperatury 110°C i utrzymywano w tej temperaturze przez 30 min. Do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono 1,3 g (0,1%) stałego wodorotlenku potasu o czystości 99%. Następnie do reaktora/mieszalnika wprowadzono 391 g (39,0%) wody zdemineralizowanej, 118 g (11,8%) glikolu dietylowego, 237 g (23,6%) glikolu polietylenowego o masie cząsteczkowej 6000, 10 g (1,0%) tetrahydro-1,4-oksazyny, 1 g (0,1%) trietyloaminy i 5 g (0,5%) azotanu (III) sodu. Zawartość reaktora/mieszalnika mieszano w temperaturze 37°C aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny. Otrzymany płyn hydrauliczny charakteryzował się następującymi właściwościami:

Lepkość kinematyczna w 40°C	39,6 mm^2/s
Smarność	1400/1600 N
pH	8,4
Gęstość w 15°C	1,09 g/cm^3

P r z y k ł a d 2

Do reaktora/mieszalnika wprowadzono 127 g (12,6%) gliceryny technicznej i 62 g (6,2%) bezwodnika ftalowego. Składniki ogrzewano do temperatury 160°C i utrzymywano w tej temperaturze przez 30 min. Do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono 2,1 g (0,2%) stałego wodorotlenku potasu

o czystości 99%. Następnie do reaktora/mieszalnika wprowadzono 382 g (38,0%) wody zdemineralizowanej, 100 g (10,0%) glikolu dietylowego, 315 g (31,4%) glikolu polietylenowego o masie cząsteczkowej 6000, 10 g (1,0%) tetrahydro-1,4-oksazyny, 1 g (0,1%) trietyloaminy i 5 g (0,5%) azotanu (III) sodu. Zawartość reaktora/mieszalnika mieszano w temperaturze 37°C aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny. Otrzymany płyn hydrauliczny charakteryzował się następującymi właściwościami:

Lepkość kinematyczna w 40°C	37,9 mm^2/s
Smarność	1200/1400 N
pH	8,9
Gęstość w 15°C	1,13 g/cm^3

P r z y k ł a d 3

Do reaktora/mieszalnika wprowadzono 230 g (23,2%) odpadowej frakcji glicerynowej o zawartości gliceryny 50% i 60 g (6,1%) bezwodnika ftalowego. Składniki ogrzewano do temperatury 160°C i utrzymywano w tej temperaturze przez 30 min. Do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono 2 g (0,2%) stałego wodorotlenku potasu o czystości 99%. Następnie do reaktora/mieszalnika wprowadzono 267 g (27,0%) wody zdemineralizowanej, 100 g (10,1%) glikolu dietylowego, 315 g (31,8%) glikolu polietylenowego o masie cząsteczkowej 6000, 10 g (1,0%) tetrahydro-1,4-oksazyny, 1 g (0,1%) trietyloaminy i 5 g (0,5%) azotanu (III) sodu. Zawartość reaktora/mieszalnika mieszano w temperaturze 37°C aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny. Otrzymany płyn hydrauliczny charakteryzował się następującymi właściwościami:

Lepkość kinematyczna w 40°C	38,4 mm^2/s
Smarność	1200/1400 N
pH	9,1
Gęstość w 15°C	1,07 g/cm^3

Zastrzeżenia patentowe

1. Trudnopalna ciecz hydrauliczna zawierająca 35–45% masowych wody w przeliczeniu na stan ciekły, glikol dietylowy, polietylenowy lub/i polimery tlenków alkilowych, korzystnie z substancjami inhibitującymi korozję oraz biobójczymi, **znamienna tym**, że w środowisku obojętnym lub alkalicznym zawiera komponent w ilości 15–35% masowych stanowiący mieszaninę poreakcyjną z reakcji estryfikacji gliceryny o czystości odpowiadającej co najmniej glicerynie surowej, z bezwodnikiem ftalowym, maleinowym bądź ich mieszaniną.
2. Trudnopalna ciecz hydrauliczna według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera rozpuszczalne związki sodu lub/i potasu o charakterze alkalicznym w ilości 0–2% masowych.
3. Trudnopalna ciecz hydrauliczna zawierająca 35–45% masowych wody w przeliczeniu na stan ciekły, glikol dietylowy, polietylenowy lub/i polimery tlenków alkilowych, korzystnie z substancjami inhibitującymi korozję oraz biobójczymi, **znamienna tym**, że w środowisku obojętnym lub alkalicznym zawiera komponent w ilości 15–35% masowych stanowiący mieszaninę poreakcyjną z reakcji estryfikacji odpadowych substancji zawierających glicerynę i bezwodnik ftalowy, maleinowy bądź ich mieszaninę.
4. Trudnopalna ciecz hydrauliczna według zastrz. 3, **znamienna tym**, że zawiera rozpuszczalne związki sodu lub/i potasu o charakterze alkalicznym w ilości 0–2% masowych.
5. Sposób wytwarzania trudnopalnej cieczy hydraulicznej, **znamienny tym**, że prowadzony jest dwustopniowo w jednym reaktorze/mieszalniku najpierw prowadzona jest reakcja estryfikacji gliceryny z bezwodnikiem ftalowym, maleinowym bądź ich mieszaniną lub reakcja estryfikacji substancji o różnym stopniu czystości zawierających glicerynę i bezwodnik ftalowy, maleinowy bądź ich mieszaninę, w temperaturze powyżej 110°C a nie wyższej niż 200°C, korzystnie w czasie 30–60 minut, a następnie odbywa się komponowanie mieszaniny złożonej z wody, glikolu dietylowego, polietylenowego lub/i polimerów tlenków alkilowych, rozpuszczalnych związków sodu lub/i potasu o charakterze alkalicznym, korzystnie z substancjami inhibitującymi korozję oraz biobójczymi do uzyskania pożądanych parametrów.

Departament Wydawnictw UPRP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)