

obecności oleju smarowego o temperaturze około 176—218°C, przy stosunku molowym siarki do początkowo użytego alkilofenolu wynoszącym około 0,5:1—8:1, przy czym przez mieszanie reakcyjną przedmuchuje się jednocześnie gaz obojętny w ilości 0,075—7,5 Nm³ na 1 m³ mieszaniny, tak długo dopóki zawartość siarczków w mieszaninie będzie wynosiła mniej niż 3 części na milion (ppm).

Istotą sposobu według wynalazku jest to, że w trzecim etapie przedmuchiwana mieszaninę poddaje się reakcji z aloksyalkoholanem wapnia w temperaturze około 176—218°C, przy czym stosunek molowy alkoksyalcoholanu wapnia do początkowo użytego alkilofenolu w pierwszym etapie wynosi 0,025:1—0,45:1, a w drugim etapie około 0,15:1—0,375:1, w wyniku czego stosuje się taką łączną ilość alkoksyalcoholanu wapnia w pierwszym i trzecim etapie, aby zapewnić całkowity stosunek molowy alkoksyalcoholanu wapnia do początkowo użytego alkilofenolu około 0,5:1—0,6:1, po czym otrzymany produkt ewentualnie rozcieńcza się olejem smarowym.

W sposobie według wynalazku mieszaninę reakcyjną przedmuchuje się gazem obojętnym w pierwszym i trzecim etapie syntezy korzystnie jest mieszaninę tę podczas reakcji z siarką przedmuchiwac kolejno azotem, dwutlenkiem węgla i azotem.

Produkt otrzymany sposobem według wynalazku rozcieńcza się olejem smarowym w takiej ilości, aby otrzymać środek zawierający 0,1—90% wagowych siarkowanego alkilofenolanu wapnia, korzystnie dodaje się taką ilość oleju smarowego, aby otrzymać mieszaninę zawierającą około 0,1—7,5% wagowych normalnego siarkowanego alkilofenolanu wapnia.

Wszystkie trzy etapy syntezy korzystnie prowadzi się w środowisku węglowodorowego oleju smarowego, stanowiącego zasadniczą część oleju bazowego w zawierającym normalny siarkowany alkilofenolan wapnia. Do odpowiednich olejów bazowych i olejów rozcieńczających zalicza się różne węglowodorowe oleje smarowe, takie jak oleje naftenowe, parafinowe oraz mieszane naftenowo-parafinowe o lepkości SUS około 50—2500, w temperaturze 38°C korzystnie 90—150. Lepkość SUS środków smarowych do silników dieslowskich wynosi korzystnie około 900—1100 w temperaturze 38°C. Olej rozcieńczający stosowanych we wszystkich etapach wytwarzania siarkowanego normalnego alkilofenolanu wapnia stanowi zazwyczaj około 25—80% wagowych mieszaniny reakcyjnej.

Jeżeli alkoksyalcoholan wapnia nie jest cieczą, wówczas korzystnie wprowadza się go do mieszaniny w pierwszym i trzecim etapie syntezy w postaci roztworu. Jako rozpuszczalnik stosuje się zwykle alkoksyalcohol w postaci cieczy, odpowiadającej alkoksyalcoholanowi wapnia. Stężenie alkoksyalcoholanu w roztworze wynosi, korzystnie około 20—60% wagowych. Rozpuszczalnik zazwyczaj odpędza się z mieszaniny reakcyjnej w początkowej fazie każdego etapu.

Stosowaną w drugim etapie siarkę należy wprowadzać w postaci zawiesiny w węglowodorowym

oleju smarowym, zawierającej najkorzystniej około 10—25% wagowych siarki. Jako olej stosuje się olej stanowiący składnik kompozycji smarowej.

Analogicznie, jak w przypadku drugiego etapu, korzystnie jest prowadzić pierwszy i trzeci etap w atmosferze gazu obojętnego, przepuszczając ten gaz przez mieszaninę reakcyjną w ilości 0,075—7,5 litra na litr cieczy. Mieszaninę reakcyjną we wszystkich etapach zazwyczaj się miesza w celu ułatwienia kontaktu reagentów.

Produkt końcowy sący się w znany sposób. Korzystnie jest dodać do końcowej mieszaniny reakcyjnej około 0,01—1% wagowego ziemi okrzemkowej i całość przesaczyć w prasie filtracyjnej, wstępnie pokrytej warstwą ziemi okrzemkowej, w temperaturze około 93—149°C, pod nadciśnieniem około 0,3—7 atm.

Zawartość normalnego siarkowanego alkilofenolanu wapnia według wynalazku w środku smarowym wynosi 0,1—90% wagowych. Środki o wyższych stężeniach, 10—90% wagowych, zwane koncentratami, otrzymuje się zazwyczaj bezpośrednio jako produkt przy wytwarzaniu normalnego siarkowanego alkilofenolanu wapnia, którego zawartość w środkach smarowych do silników dieslowskich wynosi, korzystnie, około 0,1—7,5% wagowych, pożądane stężenie wapnia w tych środkach wynosi około 0,06—0,5, korzystnie około 0,1—0,4% wagowych. Sól wapniowa działa jako powierzchniowoczynny środek dyspergujący, natomiast cała mieszanina działa, co najmniej, jako środek smarowy.

W środku smarowym mogą znajdować się również inne dodatki, takie jak substancje obniżające temperaturę krzepnięcia, antyutleniacze, inhibitory korozji srebrzej, substancje poprawiające wskaźnik lepkości, środki oleiste i ich mieszaniny. Rodzaj i ilość tych dodatków w kompozycji zależy od jej przeznaczenia. Do najkorzystniejszych zastosowań normalnych siarkowanych alkilofenolanów wapnia, wytwarzanych sposobem według wynalazku, zalicza się stosowanie ich do wytwarzania środków smarowych do silników dieslowskich w kolejnictwie. Pożądane jest wówczas dodanie do kompozycji smarowej oksyetylowanego wolnego kwasu fosforowego, produktów reakcji hydrolizy za pomocą pary wodnej polibutenu P₂S₅, omówionych w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr, nr 3272744 i 3087956. Ten dodatkowy środek powierzchniowoczynny współdziała z normalnym siarkowym alkilofenolanem wapnia wzmagając jego działanie powierzchniowoczynne, stabilność termiczną i odporność na utlenianie. Zawartość oksyetylowanego produktu w kompozycji smarowej wynosi około 0,3—6%, korzystnie około 0,8—4% wagowych w stosunku do oleju bazowego, a zawartość fosforu w tej rozcieńczonej kompozycji wynosi około 0,006—0,15%, korzystnie około 0,01—0,8% wagowych. Kompozycje zawierające obydwa omawiane środki powierzchniowoczynne otrzymuje się zazwyczaj drogą umieszania siarkowanego alkilofenolanu w oleju smarowym z koncentratem oksyetylowanego polibutenu P₂O₅ i rozcieńczenia takiej mieszaniny węglowodorowym olejem smarowym aż do osiągnię-

cia produktu o żądanym stężeniu dodatków. Najkorzystniejsze kompozycje według wynalazku zawierają około 0,01—0,4% wagowego wapnia i około 0,01—0,08 wagowego fosforu.

Jako alkilofenol do wytwarzania soli wapniowej można stosować 4-oktylofenol, 4-(III-rzęd.) oktylofenol, 2-decylofenol, 2-dodecylofenol, 4-heksadecylofenol, 3,4-dwudodecylofenol, 2-nonylofenol, 4-trikontylofenol, 4-cikozylfenol, mieszaninę decylofenolu i dodecylofenolu oraz mieszaninę fenoli podstawionych w pozycjach 2 i 4 jednym lub dwoma rodnikami alkilowymi. Zazwyczaj stosuje się p-alkilofenole, choć można także stosować 2,4-alkilofenole. Nie można stosować alkilofenoli podstawionych we wszystkich pozycjach orto i para, bowiem jedna z nich musi być dostępna przy siarkowaniu.

Jako alkoksyalcoholan wapnia można stosować 2-metoksyetanolan wapnia, 2-metoksypropanolan wapnia, 3-metoksybutanolan wapnia, 2-etoksyetanolan wapnia i 4-dodekoksyheksanolan wapnia, zaś jako odpowiadające im rozpuszczalniki stosuje się 2-metoksyetanol, 2-metoksypropanol, 2-metoksybutanol, 2-etoksyetanol i 4-dodekoksyheksanol.

Jako gaz obojętny stosuje się zwykle azot, najkorzystniej, o czystości co najmniej około 99% wagowych.

Normalne siarkowane alkilofenolany wapnia są w rzeczywistości złożoną mieszaniną wielu związków. Według jednej z hipotez strukturę tych związków można przedstawić za pomocą wzoru 2, w którym R ma uprzednio podane znaczenia, X oznacza liczbę całkowitą 1—4, a Y oznacza liczbę całkowitą 0—10. Wzór ten przytoczono tylko dla ilustracji, ponieważ w rzeczywistości normalne siarkowane alkilofenolany wapnia stanowią złożoną mieszaninę wielu substancji, takich jak siarczki i wielosiarczki, dlatego też produkt ten można zdefiniować jedynie w sposób bardzo ogólny. Przypuszcza się, że grupa R znajduje się w pozycji para, zaś atomy siarki łączące pierścienie znajdują się głównie w pozycji orto. Ponadto, wiązanie wapń-tlen ma w znacznej mierze, charakter wiązania atomowego. Zawartość wapnia o omawianej mieszaninie wynosi około 1—8% wagowych, a zawartość siarki wynosi około 0,5—12% wagowych.

Oksyetylowaną pochodną kwasu fosforowego, stanowiącą produkt reakcji zhydrolizowanego parą wodną polibutenu — P_2S_5 , otrzymuje się w następujący sposób. Polibutadien o ciężarze cząsteczkowym około 800—2500 poddaje się reakcji z P_2O_5 , stanowiącym 5—40% wagowych mieszaniny reakcyjnej, w podwyższonej temperaturze 100—315°C, w atmosferze nieutleniającej, na przykład w atmosferze azotu. Produkt tej reakcji hydrolizuje się parą wodną o temperaturze około 100—260°C, wskutek czego tworzą się nieorganiczne kwasy fosforowe i organiczny produkt hydrolizy. Pod pojęciem „polibuten” należy rozumieć pochodne izobutenu, jak i butenu. Nieorganiczne kwasy fosforowe usuwa się następnie znanymi sposobami, takimi jak przedstawione w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr,

nr 2987512 i 2951835. Kwasy te oddziela się na drodze zetknięcia mieszaniny z syntetycznymi, uwodnionymi krzemianami metali ziem alkalicznych oraz metali alkalicznych. Nieorganiczne kwasy fosforowe można też oddzielać na drodze ekstrakcji bezwodnym metanolem, jak to przedstawiono w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3135729.

Organiczny produkt hydrolizy poddaje się z kolei reakcji z tlenkiem etylenu w temperaturze około 60—139°C, pod ciśnieniem 0—3,5 atm, stosunek molowy tlenu do produktu reakcji hydrolizy polibutenu — P_2O_5 wynosi około 1:1—4:1, korzystnie około 1,1:1,5:1. Nadmiar tlenu usuwa się po zakończeniu reakcji, przedmuchując mieszaninę reakcyjną w podwyższonej temperaturze gazem obojętnym, takim jak azot. Wymienione reakcje prowadzi się w obecności węglowodorowego oleju smarowego wspomnianego przy opisie sposobu wytwarzania normalnej soli wapniowej. Olej smarowy stanowi zwykle około 20—80% wagowych mieszaniny reakcyjnej. Olej ten wprowadza się na ogół po hydrolizie. Zawartość siarki w oksyetylenowej pochodnej wynosi około 2—5% wagowych, a zawartość fosforu wynosi około 4—6%.

Jako szczególne przykłady oksyetylowych, wolnych od kwasu fosforowego pochodnych produktów reakcji hydrolizy parą wodną polibutenu — P_2O_5 wymienić można pochodną otrzymaną z polizobutylenem o ciężarze cząsteczkowym 1100, pochodną otrzymaną z polibutenu o ciężarze cząsteczkowym 1500, pochodną otrzymaną z polibutenu o ciężarze cząsteczkowym 800 oraz pochodną otrzymaną z poliizobutylenem o ciężarze cząsteczkowym 2000, w których stosunek molowy tlenu do reszty wynosi 1:1.

Nie jest obecnie znana przyczyna, dla której kompozycje zawierające sole wapniowe według wynalazku charakteryzują się zmniejszoną korozyjnością w stosunku do łożyska ze stopów miedziowo-olowiowych lub ołowiowych oraz lepszą odpornością na utlenianie, proporcjonalną do lepkości kompozycji. Przypuszcza się, że przy jednokrotnym dodawaniu alkoksyalcoholanu wapnia przed siarkowaniem ze względu na reakcję siarki z alkilofenolem, w mieszaninie poreakcyjnej znajduje się pewna ilość nieprzereagowanego alkoksyalcoholanu wapnia, w przypadku gdy stosowano go w ilości co najmniej stechiometrycznej. Przypuszcza się ponadto, że siarkowodór i inne lotne, kwaśne związki siarki stanowiące produkty uboczne powstające podczas drugiego etapu-siarkowania, które mogłyby być odpędzone, reagują z alkoksyalcoholanem wapnia tworząc nietłoczne sole siarki i wapnia pozostające w końcowym produkcie. Wydaje się, że wychwycone w ten sposób kwaśne związki siarki w znacznej mierze przyczyniają się do zwiększonej korozyjności kompozycji i jej podatności na utlenianie.

Przyczyną niecałkowitego przereagowania alkoksyalcoholanu wapnia, mimo stosowania go w nadmiarze lub w ilości stechiometrycznej, może być również obecność dwualkilofenoli w drugim reagentach, przy czym związki te nietłoczne jest

zneutralizować. W sposobie trójetapowym, przy stosowaniu alkoksyalcoholanu wapnia w niedomiarze, związek ten przereagowuje całkowicie, wskutek czego w mieszaninie nie znajduje się związku zdolnego do reakcji z kwaśnymi produktami ubocznymi zawierającymi siarkę, powstającymi w drugim etapie-siarkowaniu. Produkty te można odpędzić z mieszaniny reakcyjnej. Dodatkowo, wprowadzona w trzecim etapie ilość alkoksyalcoholanu wapnia reaguje z pozostałymi fenolami powstającymi jedną lub dwoma grupami alkilowymi, które mogą znajdować się w mieszaninie.

O słuszności tej teorii można świadczyć fakt, że produkt otrzymywany sposobem według wynalazku charakteryzuje się większą liczbą zasadową na jednostkę zawartości wapnia, tzn. alkalicznym oddziaływaniem wapnia większym niż w przypadku produktu wytwarzanego znanym sposobem dwuetapowym. Większa zasadowość stanowi o mniejszej korozyjności produktu oraz o silniejszym działaniu dyspergującym oraz o mniejszym, niepożądanym przyroście lepkości w warunkach pracy silnika.

Srodki smarowe zawierające siarkowane alkilofenolany wapnia według wynalazku są znacznie mniej wrażliwe na niepożądane utlenianie w warunkach pracy silnika i charakteryzują się znacznie mniejszą korozyjnością w stosunku do metalowych części silnika, niż to ma miejsce w przypadku znanych normalnych siarkowanych alkilofenolanów wapnia.

Przykład I. Do kolby o pojemności 2 litrów, zaopatrzonej w nasadkę Deana-Starka i wlot gazu obojętnego, wprowadza się 280 g (1 mol) 4-dodecylofenolu i 350 g naftenowego oleju smarowego o lepkości SUS około 100 w temperaturze 38°C, po czym reaktor przedmuchiwa się azotem. Mieszaninę następnie podgrzewa się mieszając, do temperatury około 177°C w atmosferze azotu i dodaje 140 g (0,25 mola) wapnia 34% wagowe roztworu metoksyetanolu wapnia w metoksyetanolu. Całość przedmuchiwa się azotem w ciągu 20 minut, podawany w ilości 500 ml/min/litr ogrzewając mieszaninę do temperatury 414°C. Do mieszaniny dodaje się mieszając 40 g (1,25 mola) sproszkowanej siarki i utrzymuje temperaturę 214°C w ciągu 3 godzin. Następnie przedmuchiwa

ją w ciągu 1 godziny azotem potem w ciągu 1 godziny dwutlenkiem węgla i ponownie w ciągu 1 godziny azotem poddając gaz w ilości 500 ml/min/litr. Przed zakończeniem przedmuchiwania wkrapla się 140 g roztworu metoksyetanolanu wapnia w metoksyetanolu. Rozpuszczalnik odparowuje z mieszaniny reakcyjnej utrzymywanej w temperaturze 214°C. Otrzymuje się 658 g produktu, co stanowi 95% wydajności teoretycznej.

Analiza produktu stanowiącego roztwór siarkowanego dodecylofenolanu wapnia w oleju smarowym wykazała: Ca—2,62% wagowych, S—2,25% wagowych. Całkowita liczba zasadowa produktu wynosiła 81.

Przykład II. W przykładzie przedstawiono dla porównania, znany sposób wytwarzania siarkowanego alkilofenolanu wapnia.

Do kolby o pojemności 2 litrów, zaopatrzonej w nasadkę Deana-Starka, wlot gazu obojętnego i mieszkadło, wprowadzono 280 g (1 mol) 4-dodecylofenolu i 350 g naftenowego oleju smarowego o lepkości SUS około 100 w temperaturze 38°C. Całość mieszano pod poduszką azotu i ogrzewano do temperatury około 163°C, a następnie wkroplono w ciągu 30 minut, 280 g (0,8 mola wapnia) 34% (wagowo) roztworu 2-metoksyetanolanu wapnia w metoksyetanolu i odparowano rozpuszczalnik. Temperaturę stopniowo podnoszono do 214°C, a po zakończeniu odparowywania rozpuszczalnika dodano 40 g (1,25 mola) sproszkowanej siarki. Następnie całość utrzymywano w ciągu 5 godzin mieszając, w temperaturze 214°C. W ciągu pierwszych 3 godzin mieszaninę utrzymywano pod poduszką azotu, potem w ciągu 1 godziny przedmuchiwało ją CO₂, a na końcu przedmuchiwało ponownie azotem. Natężenie przepływu gazu wynosiło 500 ml min liter roztworu. Produkt przesączono na gorąco przez ziemię okrzemkową otrzymując roztwór oleju smarowego w ilości 626 g (wydajność 95%).

Analiza produktu wykazała: Ca=2,89% wagowego; S—2,75% wagowego. Całkowita liczba zasadowa produktu wynosiła 83.

Przykład III. Postępując w sposób opisany w przykładzie I (próby A—G) i w przykładzie II (próba H i J), w warunkach przedstawionych w tablicy I, otrzymano produkty scharakteryzowane danymi zamieszczonymi w tablicy II.

Tablica I

Synteza (ilość w gramach)

Próba	Alkilofenol C ₁₂	Reagent w I etapie	Ca użyty w I etapie		Reagent Ca w III etapie	Olej
			Ca stechiometr.			
A	280	70	25	40	210	350
B	280	140	50	40	130	325
C	295 (1 m)	162	55	48	133	340
D	295 (1 m)	177	60	56	118	340
E	280	210	75	40	70	325
F	280	238	85	40	42	325
G	280	252	90	40	28	330
H	295	295	100	40	0	325
I	280	280	100	40	0	325

Tablica II. Analiza

Próba	Ca, % wag.	S, % wag.	Całkowita liczba zasadowa	Ca użyty w I etapie
				Ca stechiometr.
A	2,67	2,41	81	25
B	3,08	2,72	96	56
C	3,82	3,18	103	55
D	4,25	3,82	119	66
E	3,60	2,86	106	75
F	3,66	3,20	107	85
G	3,42	3,10	101	90
H	3,20	3,03	90	100
I	2,89	2,76	83	100

Przykład IV Koncentraty otrzymane sposobem opisanym w przykładzie II wykorzystano do otrzymywania środków smarowych, poddanych następnie dobrze znanemu testowi utleniania oleju smarowego do silników dieslowskich w kolejnictwie. Łożyska ze stopu miedziowo-ołowiowego umieszczone w badanym oleju. Następnie olej utrzymywano w temperaturze 141°C przepuszczając przez 25 powietrze z szybkością 5 litrów/godzinę w ciągu 72 godzin. Po zakończeniu testu określono ubytek ciężaru łożyska oraz przyrost lepkości oleju. Jako normę przyjmuje się maksymalny ubytek ciężaru wynoszący 50 mg oraz maksymalny przyrost lepkości o 15%. Do badań stosowano kompo-

zycje zawierające 88,8—90,3% wagowego mineralnego oleju smarowego o lepkości SUS około 1000 w temperaturze 38°C, 6,5—8,0% wagowego koncentratu siarkowego, normalnego alkilofenolanu wapnia (porównaj tablicę I i II w przykładzie III) oraz 3,2% koncentratu pochodnej oksyetylowej o stosunku wagowym 44:66; pochodna ta stanowi produkt reakcji między tlenkiem etylenu i pozabawionym wolnych kwasów fosforowych produktem (w stosunku molowym 1:1) parowej hydrolyzy związku otrzymanego w reakcji P_2O_5 z polibutenem o ciężarze cząsteczkowym 1000. Zawartość fosforu w kompozycji wynosiła 0,03% wagowe. Wyniki badań przedstawiono w tablicy 3.

Tablica III

Próba	Ca użyty w I etapie	Zawartość koncentratu w kompozycji % wag.	Zawartość Ca w kompozycji % wag.	Ubytek ciężaru łożyska mg	Przyrost lepkości %
	Ca stechiometr.				
A	25	7,0	0,20	31	12,0
B	50	6,5	0,22	12	6,8
C	55	6,5	0,20	2,9	6,4
D	60	6,5	0,29	2,9	—
E	75	6,5	0,23	9,3	—
F	85	6,5	0,24	18	8,9
G	90	6,5	0,23	22	8,6
H	100	6,5	0,21	69	12,0
I	100	8,0	0,24	68	12,7

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania normalnego siarkowanego alkilofenolanu wapnia o liczbie wapniowej około 1, zawierającego około 1—8% wagowych wapnia i około 0,5—12% wagowych siarki, na drodze trójetapowej reakcji, przy czym w pierwszym etapie alkilofenol o wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy zawierający 5—50 atomów węgla, poddaje się reakcji z alkoksyalcoholanem wapnia o wzorze $Ca(O-A-OR')_2$ w którym A oznacza rodnik alkilenowy zawierający 1—6 atomów węgla, a rodnik R' oznacza rodnik alkilowy zawierający 1—25 atomów węgla, w temperaturze

około 93—218°C, a otrzymaną mieszaninę w drugim etapie poddaje się reakcji z siarką w obecności oleju smarowego o temperaturze około 176—218°C, przy stosunku molowym siarki do początkowo użytego alkilofenolu wynoszącym około 0,5:1—8:1, przy czym mieszaninę reakcyjną przedmuchuje się jednocześnie gaz obojętny w ilości 0,075—7,5 Nm³ na 1 m³ mieszaniny, tak długo dopóki zawartość siarczków w mieszaninie będzie wynosiła mniej niż 3 części na milion (ppm), **znamienny tym**, że w trzecim etapie przedmuchowaną mieszaninę poddaje się reakcji z alkoksyalcoholanem wapnia w temperaturze około 176—218°C, przy czym stosunek molowy alkoksyal-

11

holanu wapnia do początkowo użytego alkilofenolu w pierwszym etapie wynosi 0,025:1—0,45:1, a w drugim etapie około 0,15:1—0,375:1, w wyniku czego stosuje się taką łączną ilość alkoksyalcoholanu wapnia w pierwszym i trzecim etapie, aby zapewnić całkowity stosunek molowy alkoksyalcoholanu wapnia do początkowo użytego alkilofenolu około 0,5:1—0,6:1, po czym otrzymany produkt ewentualnie rozcieńcza się olejem smarowym.

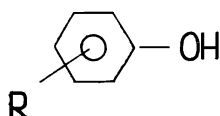
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

12

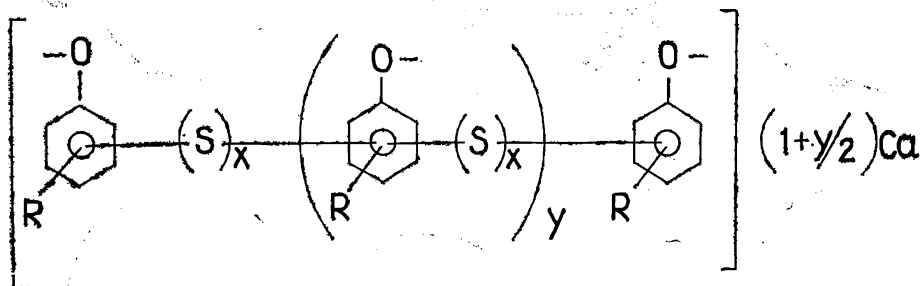
mieszaninę reakcyjną przedmucha się gazem obojętnym w pierwszym etapie i w trzecim etapie syntezy.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wszystkie stapy syntezy prowadzi się w środowisku węglowodorowego oleju smarowego.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w drugim etapie syntezy podczas reakcji z siarką mieszaninę reakcyjną przedmucha się kolejno azotem, dwutlenkiem węgla i azotem.



Wzór 1



Wzór 2