

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89355

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.07.73 (P. 164 392)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.02.75

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1977

MKP C10m 1/42

Int. Cl.² C10M 1/42

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
100-000, 01.02.75

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Texaco Development Corporation,
Nowy Jork (Stany Zjednoczone Ameryki)

Olejowy środek smarowy

Przedmiotem wynalazku jest olejowy środek smarowy.

Znane olejowe środki smarowe, stosowane do smarowania silników zawierają zazwyczaj wpływające korzystnie na ich właściwości dodatki, takie jak detergentodyspergenty, substancje zapobiegające utlenianiu, korozji, zużyciu oraz substancje przeciw pienieniu itp.

Wymagania odnośnie olejowych środków smarowych zwłaszcza do automatów ciągle wzrastają, co wpływa na wzrost zainteresowania zarówno pod względem ilościowym jak i jakościowym dodatków, stosowanych do wytwarzania olejowych środków smarowych.

Wiele stosowanych dodatków zawiera związki metali i dlatego badania skierowano na wyeliminowanie niepożądanego odkładania się metali w silnikach. Obecnie kontynuuje się badania dodatków do olejowych środków smarowych, które byłyby możliwie bezpopiołowe, to znaczy nie zawierały związków metali w celu wyeliminowania lub zmniejszenia odkładania nagarów. Ponadto brano pod uwagę względy ekonomiczne i rozwój tych dodatków, które łączą różnorodne funkcje.

Jednym z rodzajów bezpopiołowych dodatków do olejowych środków smarowych są tetraalkilomerkapto-p-benzochinony. Są one znane jako domieszki i ekstremalne czynniki ciśnieniowe w olejowych środkach smarowych (holenderski opis patentowy nr 76835).

Z tetraalkilomerkapto-p-benzochinonów znane są tetra-n-dodecylomerkapto-p-benzochinony i stosuje się je jako dodatki do olejowych środków smarowych. Jednakże zwiększają one zużycie oleju i zasadniczo prowadzą do niepożądanego zagęszczania oleju smarowego podczas stosowania.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że nieznane dotąd tetraalkilomerkapto-p-benzochinony, a mianowicie tetra-t-dodecylomerkapto-p-benzochinony dodane do węglowodorowego oleju smarowego niespodziewanie wpływają na zmniejszenie zużycia oleju i wykazują właściwości zapobiegające gęstnieniu, mają doskonałe właściwości antykorozyjne i odporność na utlenianie.

Korzystnie olej smarowy według wynalazku zawiera tetra-t-dodecylomerkapto-p-benzochinon w ilości około 0,1–10% wagowych, który zapobiega gęstnieniu oleju, zużyciu i wykazuje nadzwyczajne właściwości antykorozyjne i antyutleniające większe niż znane tego rodzaju związki.

Tetra-t-dodecylomerkapt-p-benzochinon dodawany do oleju smarowego według wynalazku można określić za pomocą wzoru 1, w którym R oznacza trzeciorzędową grupę dodecyłową o wzorze 2, w którym R^1 , R^2 R^3 oznaczają grupy alkilowe, przy czym R^1 , R^2 i R^3 zawierają w sumie 11 atomów węgla. Na przykład R^2 i R^3 oznaczają grupy metylowe, a R^1 oznacza grupę trójmetyloheksylową lub R^2 i R^3 oznaczają grupy etylowe, a R^1 oznacza grupę heptyłową. Określenie „t-dodecylo” oznacza nie tylko postać izomeryczną, lecz również mieszaniny izomerów.

Tetra-t-dodecylomerkapt-p-benzochinon wprowadza się do oleju smarowego znanymi sposobami, takimi jak mieszanie, np. mieszanie dla dokładnego rozprowadzenia lub wprowadzenia oleju smarowego w postaci koncentratu, np. 5–50 wagowych mieszaniny benzochinonu i lekkiego oleju smarnego (100 SUS w temperaturze 46,5°C) w postaci koncentratu dodaje się mieszając do podstawowego oleju smarowego.

Odpowiednie oleje bazowe dodawane do oleju smarowego według wynalazku, jak również rozcieńczalniki dla utworzenia koncentratu oleju smarowego, zawierającego tetra-t-dodecylomerkapt-p-benzochinon, obejmują różnego rodzaju węglowodorowe oleje smarowe, takie jak dmuchane oleje mineralne naftenowe, parafinowe lub inne węglowodorowe smary, np. oleje smarowe, pochodzące z produktów węglowych: węglowodory syntetyczne, np. polialkeny, takie jak polipropylen i polibutylen o ciężarze cząsteczkowym około 250–2500. Oleje dmuchane wykazują w temperaturze 46,5°C lepkość SUS około 50–2000 i składają się w około 90–99,9% wagowych z olejów smarowych.

Gotowy olej smarowy może zawierać również inne dodatki. Jako inne dodatki zawiera on substancje zapobiegające zużyciu, antyoksydanty i substancje antykorozyjne, a ponadto domieszki, takie jak detergentodyspergenty np. produkty sulfonowania uzyskane przy rafinacji ropy naftowej i węglan wapnia o liczbie zasadowej około 200–500 lub większej, opisane w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 537 996, stosowane w ilości 1–6% wagowych i/lub etoksyłowany, pozbawiony nieorganicznych kwasów fosforowych, produkt reakcji P_2S_5 i shydrolizowanego parą wodną polibutenu o ciężarze cząsteczkowym 1000–5000 który to produkt jest przedstawiony w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 087 956 i stosowany w ilości 2–6% wagowych, a także dodatki uszlachetniające, takie jak polimetakrylany, to znaczy kopolimery metakrylanu dodecyłowego i oktadecylowego o lepkości wewnętrznej w benzenie, w temperaturze 25°C wynoszącej około 0,1–1, stosowane w ilości około 0,05–1% wagowego oraz środki przeciwpieniące takie jak polisilikony w ilości 10–1000 ppm. Ponadto olej smarny według wynalazku może zawierać inne dodatki wpływające korzystnie na jego właściwości.

Poniższe przykłady ilustrują przedmiot wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Przykład ten ilustruje sposób wytwarzania tetra-t-dodecylo-merkapt-p-benzochinonu.

Do reaktora wprowadza się 101 g (0,5 mola) t-dodecylomerkaptanu, w którym merkaptan zasadniczo składa się z izomerów o wzorze 3, w którym R^2 i R^3 oznaczają grupy metylowe, a R^1 oznacza grupę trójmetyloheksylową, 113 g naftenowego oleju smarnego o lepkości SUS w temperaturze około 46,5°C wynoszącej około 100 i 200 ml metanolu.

Otrzymaną mieszaninę miesza się i dodaje do niej 21 g (0,5 mola) wodorotlenku sodu w temperaturze 37°C. Następnie mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury pokojowej i dodaje 32 g (0,125 mola) chloranilu (czterochlorobenzochinonu-1,4) w ciągu 1–2 godzin, przy czym temperatura wzrasta do 60°C. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1 godziny w temperaturze 72°C, następnie destyluje pod ciśnieniem atmosferycznym do temperatury 100°C, po czym chłodzi do temperatury pokojowej. Mieszaninę rozcieńcza się pentanem, sączy i wytrąca, otrzymując stały produkt, który poddaje się analizie.

Siarka	Siarka		
	w postaci merkaptanu	Metal	Chlor
Znaleziono 6,7%	0,16%	0,16%	0,11%
Obliczono 7%	—	0%	0%

Wyniki podano w procentach wagowych.

Przykład II. Przykład ten ilustruje właściwości oleju smarowego według wynalazku, zawierającego tetra-t-dodecylomerkaptano-p-benzochinon.

Przeprowadzono testy z zastosowaniem trzech olejowych środków smarowych.

Środek A zawiera tetra-t-dodecylomerkapt-p-benzochinon i stanowi środek smarowy według wynalazku.

Środek B zawiera tetra-n-dodecylomerkapt-p-benzochinon i stanowi znany środek porównawczy.

Środek C ma identyczny skład jak środek A i B lecz nie zawiera żadnego benzochinonu.

Środki A i B wytwarza się, stosując 89,67% wagowych parafinowanego oleju smarowego o lepkości SUS

w temperaturze $46,5^{\circ}\text{C}$ wynoszącej około 130, 0,93% wagowego benzochinonu 6% wagowych olejowego koncentratu smarowego, zawierającego 44% wagowych etoksyłowanego, wolnego od nieorganicznego kwasu fosforowego, produktu reakcji P_2S_5 -i schydrolizowanego parą polibutenu o ciężarze cząsteczkowym 1200 2,9% wagowych olejowego koncentratu smarowego, zawierającego 50% wagowych produktów sulfonowania otrzymanych przy rafinacji ropy naftowej, zawierających węglan wapnia i mających liczbę węglowodorową około 300 i 0,5% wagowych olejowego koncentratu smarowego zawierającego 40% wagowych kopolimeru metakrylanu dodecyłowego i oktadecylowego w około 4 do 1 procent wagowych, przy czym wymieniony kopolimer wykazuje lepkość wewnętrzną w benzenie w temperaturze 23°C wynoszącą około 0,58. Gotowe środki A i B zawierają 0,13% wagowych siarki pochodzącej z tetra-alkilomerkapto-p-benzochinonu, 0,06% wagowych fosforu pochodzącego z produktu reakcji polibutenu z P_2S_5 i 0,35% wapnia pochodzący z produktów sulfonowania zawierających wapń. Środek C zawiera 90,6% wagowych oleju smarowego, 6% wagowych etoksyłowanego koncentratu, 2,9% sulfonowego koncentratu i 0,5% wagowych koncentratu poliakrylowego.

Środek A, B i C poddano trzem testom.

Test korozyjny Mac Coull'a opisany w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 549 534, którym mierzy się korozję za pomocą zmniejszenia ciężaru, przy czym większy ubytek ciężaru oznacza mniejszy stopień korozji. Test Mac Coull'a daje ponadto pomiar stopnia oksydatywnej gęstości, przy czym im większa lepkość kinetyczna tym większa gęstość.

Jako drugi test stosuje się test Four Ball Wear opisany w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 384 588. Test ten służy do pomiaru zużycia oleju smarowego w warunkach pracy silnika. Większe zużycie stanowi o mniejszej zdolności zapobiegania zużyciu. Pomiar zużycia wyrażono w milimetrach zużycia.

Trzecim testem jest test absorpcji tlenu.

Testem tym określa się liczbę godzin w których 25 gramowa próba w temperaturze 170°C zaabsorbuje 500 ml tlenu. Dłuższy czas absorpcji tlenu wskazuje na większą odporność środka na utlenianie.

Wyniki przedstawiono w tablicy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Olejowy środek smarowy, z n a m i e n n y t y m, że w bazowym oleju węglowodorowym o lepkości SUS około 50–2000 w temperaturze $46,5^{\circ}\text{C}$ zawiera 0,1–10% wagowych tetra-t-dodecylomerkaptano-p-benzochinonu oraz ewentualnie znane dodatki uszlachetniające.

2. Olejowy środek smarowy według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako tetra-t-dodecylomerkaptano-p-benzochinon zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza trzeciorzędową grupę dodecyłową o wzorze 2, w którym R^2 i R^3 oznaczają grupy metylowe, a R^1 oznacza grupę trójmetyloheksylową lub gdy R^2 i R^3 oznaczają grupy etylowe wówczas R^1 oznacza grupę heptylową.

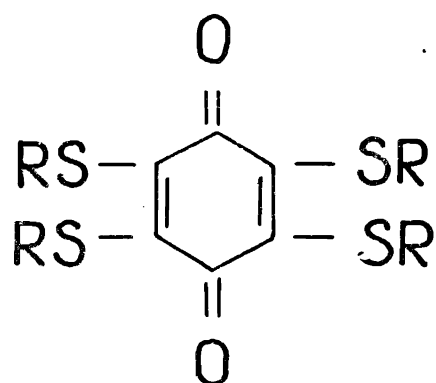
3. Olejowy środek smarowy według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako znany dodatek uszlachetniający zawiera 2–6% wagowych etoksyłowanego, wolnego od nieorganicznego kwasu fosforowego, produktu reakcji P_2S_5 – i zhydrolizowanego parą wodną polibutenu o ciężarze cząsteczkowym 1000–5000.

4. Olejowy środek smarowy według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako znany dodatek uszlachetniający zawiera 1–6% wagowych produktów sulfonowania otrzymanych przy rafinacji ropy naftowej, zawierających węglan wapnia, które mają liczbę wodorotlenową około 200–500.

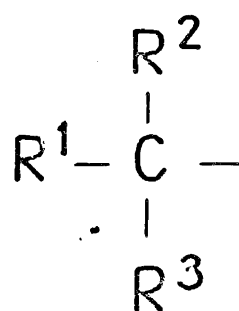
5. Olejowy środek smarowy według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako znany dodatek uszlachetniający zawiera 0,05–1% wagowego kopolimeru dodecyloetakrylanu i oktadecyloetakrylanu mającego w benzenie, w temperaturze 23°C lepkość wewnętrzną około 0,1–1,0.

T a b l i c a

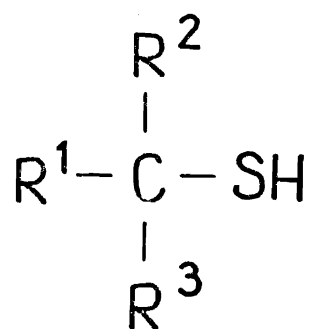
Środek	A	B	C
Dodatek tetraalkilomerkapto- p-benzochinonu	trzecio- rzędowy dodecyłowy	dodecyłowy	brak
Test Mac Coull'a po 20 godzinach (zmniejszenie ciężaru w mg)			
po 10 godzinach	5	80	262
po 20 godzinach	15	322	—
Badanie lepkości kinetycznej w temperaturze 100° w CS i gęstości	131,4 9,2	za małe dla określenia godzin	179,8 po 10,4 10 godzin
Badanie absorpcji tlenu w temperaturze 340° F			
Czas absorbowania 500 ml O ₂ przez 25 g próbkę	7,8	4,3	2,0
4-Ball test zużycia w mm (2 godz) 40 kg, 93°C, 600 obrotów silnika na minutę).	0,33	0,51	0,38



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3