



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 23.08.76 (P. 211710)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 27.02.78

Opis patentowy opublikowano: 30.08.1980

Int. Cl.³ C10M 3/42

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Stanisław Płaza, Andrzej Szakowski, Włodzimierz Szczepaniak, Andrzej Wencław, Wiktor Grobelny

Uprawniony z patentu: Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Bawełnianego, Łódź (Polska)

Syntetyczny olej smarowy i sposób jego wytwarzania

1

Przedmiotem wynalazku jest syntetyczny olej smarowy i sposób jego wytwarzania na drodze chemicznej modyfikacji polialkiloglikoli, przeznaczony zwłaszcza do smarowania elementów pracujących przy znacznych obciążeniach i zespołów maszyn wiórkowniczych, które wymagają oleju o wysokiej smarności nie powodującego trwałych zaplameń surowca i wytwarzanego produktu wiórkowniczego.

Znane syntetyczne oleje polialkiloglikolowe, estrowe, silikonowe i inne posiadają niezadawalające właściwości smarnościowe i przeciwwyżyciowe oraz wykazują dużą podatność na utlenianie w wyższej temperaturze, w przypadku olejów polialkiloglikolowych, co w poważnym stopniu ogranicza ich stosowanie.

Niektóre właściwości użytkowe olejów polialkiloglikolowych poprawiane są przez ich chemiczne modyfikowanie. Znane z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3954630 siarczany polialkiloglikoli stosowane są jako dodatki przeciw rdzewieniu i korozji. Znane z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3791971 polialkiloglikole i ich produkty reakcji z dwuizocyjaninami i kwasami dwukarboksylowymi w połączeniu z węglanami metali ziem alkalicznych zdyspergowane w olejach mineralnych dają kompozycje smarową z bardzo dobrą zdolnością neutralizacji kwasów i inhibowania rdzewienia.

Oleje polialkiloglikolowe są nierozpuszczalne

2

w olejach mineralnych, przez zestyfikowanie grup hydroksylowych glikolu w sposób znany z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3772668 i opisu patentowego francuskiego numer 2169718 uzyskuje się mieszanki smarowe tych olejów, które stosuje się do silników pracujących w ostrych warunkach obiegów hydraulicznych i skrzyń przekładniowych.

Znane są sposoby podwyższania właściwości smarnościowych i przeciwwyżyciowych olejów mineralnych przez zastosowanie dodatków uszlachetniających takich jak dwutiofosforan cynku lub pochodne kwasu dwutiofosforowego. Dwutiofosforany otrzymuje się w wyniku znanych reakcji alkoholi jednowodorotlenowych i dioli 1,2 i 1,3 z pięciosiarczkiem fosforu. Jednak w odniesieniu do syntetycznych olejów polialkiloglikolowych i silikonowych znane dodatki uszlachetniające nie spełniają swojej roli ze względu na ich niską rozpuszczalność w czynniku smarowym.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie tych wad przez chemiczną modyfikację olejów polialkiloglikolowych oraz ustalenie ich składów ilościowych i jakościowych dla uzyskania wysokiej smarności i innych pożądanых cech użytkowych syntetycznych olejów.

Cel ten osiągnięto przez sporządzenie syntetycznego oleju smarowego stanowiącego mieszaninę dwóch substancji, zawierającego 0,1—99,9% wagowych substancji oznaczonej wzorem 1 i 0,1—99,9%

wagowych znanego syntetycznego oleju smarowego, korzystnie oleju polialkilenoglikolowego lub estrowego, przy czym we wzorze 1 n oznacza dowolną liczbę całkowitą, a R oznacza jest wzorem 2, w którym R₁ oznacza H lub CH₃ lub CH₂CH₂ lub CH₃CH₂CH₂, a n₁ oznacza liczbę całkowitą od 3 do 100.

Sposób wytwarzania syntetycznego oleju smarowego według wynalazku polega na tym, że przez działanie pięciosiarczkiem fosforu na polialkilenoglikol, korzystnie na polipropylenoglikol, w środowisku rozpuszczalników aromatycznych, korzystnie benzenu lub toluenu, w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, otrzymuje się dwueter glikolu polialkilenowego i kwasu dwutiofosforowego, który zobojętnia się zasadą w środowisku wodno-alkoholowym i następnie utlenia roztworem jodu, korzystnie, alkoholowym roztworem jodu, zgodnie

loglikolu do znanego oleju polialkiloglikolowego lub estrowego lub innego syntetycznego oleju bazowego.

Otrzymany w taki sposób syntetyczny olej smarowy charakteryzuje się dobrymi właściwościami smarnościowymi i przeciwzużyciowymi, przeciwutleniającymi, odpornością termiczną oraz bardzo dobrą rozpuszczalnością w olejach syntetycznych takich jak poliglikole i estry, wpływając wyraźnie na poprawę wyżej podanych właściwości tych olejów. Wyniki badań właściwości przeciwzużyciowych oleju polipropylenoglikolowego o ciężarze cząsteczkowym 2000 i lepkości 98cSt przy 50°C, zawierającego 5% wagowych tak otrzymanej substancji, przedstawiono w tabeli. Badania przeprowadzono na aparacie czterokulowym firmy SETA.

Wynalazek wyjaśniają niżej podane przykłady, które nie ograniczają zakresu jego stosowania.

Rodzaj oleju	Obciążenie (KG), średnica skaz kulek (mm)						
	80	100	120	150	170	180	190
Olej bez dodatku	1,90	2,41	zatarcie				
Olej z dodatkiem (5%)	0,50	0,77	0,90	1,97	2,12	2,32	zatarcie

z reakcją według wzoru 5. Na zakończenie 0,1—99,9% wagowych tak otrzymanej substancji wprowadza się przy stałym mieszaniu i w temperaturze nie wyższej od temperatury jej rozkładu, korzystnie w temperaturze pokojowej, do 0,1—99,9% wagowych znanego oleju syntetycznego, korzystnie do oleju polialkilenoglikolowego lub estrowego.

Otrzymane sposobem według wynalazku syntetyczne oleje odznaczają się wysoką smarnością, bardzo dobrą rozpuszczalnością w polieterach i estrach oraz bardzo dobrymi innymi cechami użytkowymi. Oleje te mogą być stosowane jako jednorodne syntetyczne oleje smarowe, jako mieszaniny syntetycznych olejów smarowych lub jako dodatki do znanych syntetycznych olejów, szczególnie do olejów polieterowych i estrowych, wpływając wyraźnie na poprawę ich właściwości.

Polialkiloglikole z wiązaniami eterowymi w łańcuchu i posiadające na końcach swej cząsteczki dwie grupy hydroksylowe, reagują z pięciosiarczkiem fosforu dając z dobrymi wydajnościami 0,0-dwueter polialkiloglikolowy kwasu dwutiofosforowego. Przykładowo w reakcji polipropylenoglikolu z pięciosiarczkiem fosforu, przebiegającej według wzoru 3, otrzymuje się 0,0-dwueter polialkiloglikolowy kwasu dwutiofosforowego, który zobojętnia się węglanem sodu a następnie utlenia się jodem. Otrzymana substancja znajduje zastosowanie jako syntetyczny olej smarowy lub jako dodatek do syntetycznych olejów smarowych. W przypadku stosowania wyżej opisanej substancji jako dodatku do syntetycznych olejów smarowych, wytwarzanie syntetycznego oleju smarowego polega na wprowadzeniu przy ciągłym mieszanii zmodyfikowanego według wynalazku polialki-

Przykład I. W kolbie reakcyjnej wyposażonej w mieszadło i chłodnicę zwrotną umieszczono 200 g polipropylenoglikolu o ciężarze cząsteczkowym 2000 i 13 g P₂S₅ oraz 250 cm³ toluenu. Zawartość podgrzano do temperatury 80°C, przy czym reakcja zaczęła zachodzić zgodnie z wzorem 2 już przy 40°C, co uwidoczniło się przez wydzielanie pęcherzyków H₂S.

Reakcję prowadzono przy ciągłym mieszaniu w temperaturze 80°C przez 8 godzin, aż do zaprzestania wydzielania się z reakcyjnej mieszaniny siarkowodoru. Nieprzereagowany pięciosiarczek fosforu odsączono, a rozpuszczalnik oraz siarkowodor usunięto przez destylację pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymano 0,0-dwueter polipropylenoglikolowy kwasu dwutiofosforowego.

Przykład II. 29 g 0,0-dwuestu polipropylenowego kwasu dwutiofosforowego, otrzymanego w sposób opisany w przykładzie 1, umieszczono razem z 100 cm³ alkoholu etylowego i 25 cm³ wody, a następnie zobojętniono do pH 7 — nasynionym roztworem węglanu sodowego. W wyniku reakcji przebiegającej zgodnie z wzorem 4 otrzymano sól sodową 0,0-dwuestu polipropylenoglikolowego kwasu dwutiofosforowego.

Przykład III. Do 125 cm³ obojętnego roztworu wodno-alkoholowego zawierającego 27,4 g soli sodowej 0,0-dwuestu polipropylenoglikolowego otrzymanej w sposób opisany w przykładzie 2 dodano 3,2 g roztworu jodu w alkoholu etylowym. Po odciągnięciu rozpuszczalnika pod próżnią odmyto jodek sodowy przemywając trzykrotnie 100 ml destylowanej wody.

Otrzymano 27 g ciekłego brązowego produktu co stanowi 98% wydajności teoretycznej. Przebieg re-

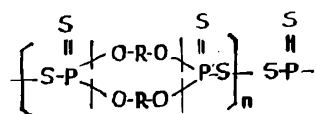
akcji utleniania był zgodny z wzorem 5, w którym R jest oznaczone wzorem 2.

Przykład IV. Do 35 g polipropylenoglikolu o ciężarze cząsteczkowym 2000 dodano przy intensywnym mieszaniu 5 g substancji otrzymanej w sposób opisany w przykładzie 3. Otrzymano zmodyfikowany olej polipropylenoglikolowy.

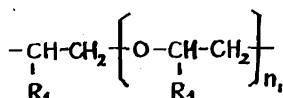
Zastrzeżenia patentowe

1. Syntetyczny olej smarowy, zawierający pochodne polialkilenoglikolu, **znamienny tym**, że zawiera 0,1—99,9% wagowych substancji oznaczonej wzorem 1 i 0,1—99,9% wagowych znanego syntetycznego oleju smarowego, korzystnie oleju polialkilenoglikolowego lub estrowego, przy czym we wzorze 1 n oznacza dowolną liczbę całkowitą, a R oznaczone jest wzorem 2, w którym R₁ oznacza H lub CH₃ lub CH₃CH₂ lub CH₃CH₂CH₂, a n₁ oznacza liczbę całkowitą od 3 do 100.

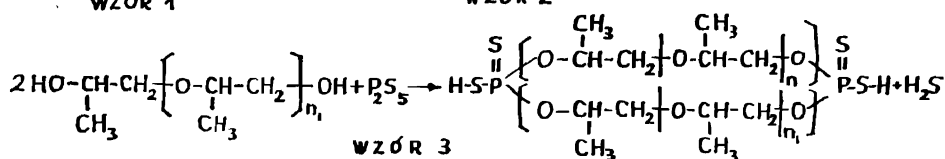
2. Sposób wytwarzania syntetycznego oleju smarowego przez modyfikację polialkilenoglikolu, **znamienny tym**, że działa się pięciosiarczkiem fosforu na polialkilenoglikol, korzystnie na polipropylenoglikol, w środowisku rozpuszczalników aromatycznych, korzystnie benzenu lub toluenu, w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, otrzymany dwu-
5 ester glikolu polialkilenowego i kwasu dwutiofosforowego, zubożając się zasadą w środowisku wodno-alkoholowym i następnie utlenia roztworem jodu, korzystnie alkoholowym roztworem jodu, zgodnie z reakcją według wzoru 5, po czym 0,1—
10 99,9% wagowych tak otrzymanej substancji wprowadza się przy stałym mieszaniu i w temperaturze nie wyższej od temperatury jej rozkładu, korzystnie w temperaturze pokojowej do 0,1—99,9%
15 wagowych znanego syntetycznego oleju, korzystnie do oleju polialkilenoglikolowego lub estrowego.



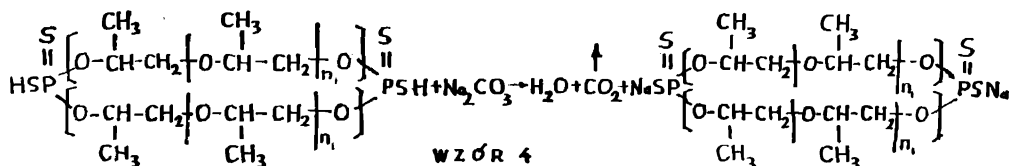
WZÓR 1



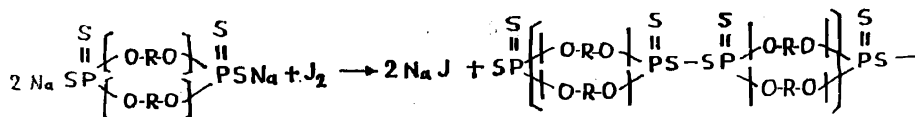
WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4



WZÓR 5