



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 23.08.76 (P. 211711)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 27.02.78

Opis patentowy opublikowano: 30.08.1980

Int. Cl.² 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 Prze-
mysłu Bawełnianego, Łódź (Polska)

Syntetyczny olej smarowy i sposób jego wytwarzania

1

Przedmiotem wynalazku jest syntetyczny olej
smarowy i sposób jego wytwarzania na drodze che-
micznej modyfikacji poliglikoli alkilenowych, prze-
znaczony zwłaszcza do smarowania elementów pra-
cujących przy znacznych obciążeniach i zespołów
maszyn włókienniczych takich jak układ obrączki
i biegacza, elementy tworzące oczko w maszynach
dziewiarskich, krosna i inne, które wymagają oleju
o wysokiej smarności, nie powodującego trwałych
zaplamień surowca i wytwarzanego włókienniczego
produktu.

Znane syntetyczne oleje polialkilenoglikolowe, es-
trowe, silikonowe i inne posiadają niezadawalające
właściwości smarne i zapobiegające zużyciu ele-
mentów maszyn, dużą podatność na utlenianie w
wyższej temperaturze w przypadku olejów polialki-
lenoglikolowych, co w poważnym stopniu ogranicza
ich stosowanie.

Znane są sposoby podwyższania właściwości
smarnych i przeciwzużyciowych olejów mineral-
nych przez zastosowanie dodatków uszlachetniają-
cych, takich jak dwutiofosforan cynku lub pochod-
ne kwasu dwutiofosforowego. Jednak w odniesie-
niu do syntetycznych olejów polialkilenoglikolo-
wych i silikonowych znane dodatki uszlachetniają-
ce nie spełniają swojej roli ze względu na niską roz-
puszczalność w czynniku smarowym. Dwutiofosfo-
rany otrzymuje się w wyniku znanych reakcji alko-
holi jednowodorotlenowych i dioli 1,2 i 1,3 z pię-
ciosiarczkiem fosforu.

2

Z opisu patentowego Wielkiej Brytanii numer
1290560 znane są mieszaniny smarowe na bazie po-
liglikolu stanowiącego produkt reakcji trójmetylo-
lopropanu z tlenkiem propylenu. Dane mieszaniny
smarowe zawierają poliglikol i małe ilości amin
alifatycznych podstawionego fenolu, fosforanu dwu-
fenylokrezylowego, benzotriazolu lub jego alkilopo-
chodnych, produktu reakcji kwasu organicznego
i aminy, wielohydroksychinonu i fosforynu orga-
nicznego.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wad syn-
tetycznych olejów smarowych przez zastąpienie mie-
szaniny syntetycznego oleju i substancji podwyż-
szających właściwości smarne chemicznie zmodyfi-
kowanym syntetycznym olejem zawierającym w
swej cząsteczce grupy podwyższające te właściwości.

Cel ten osiągnięto przez sporządzenie syntetycz-
nego oleju smarowego stanowiącego mieszaninę co
najmniej dwóch substancji i zawierającego 0,1—
99,9% wagowych co najmniej jednej substancji oz-
naczonej wzorem 1 i 0,1—99,9% wagowych znanego
syntetycznego oleju smarowego, korzystnie oleju
polialkilenoglikolowego lub estrowego. We wzorze
1 A oznacza metal lub rodnik organiczny, R ozna-
cza H lub CH₃ lub CH₃CH₂ lub CH₃CH₂CH₂, n oz-
nacza liczbę całkowitą od 3 do 100.

Sposób wytwarzania syntetycznego oleju smaro-
wego według wynalazku polega na tym, że przez
działanie pięciosiarczkiem fosforu na polialkieno-
glikol, korzystnie na polipropylenoglikol, w środo-

wisku rozpuszczalników aromatycznych, korzystnie benzenu lub toluenu, w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, otrzymuje się dwueter glikolu polialkilenowego i kwasu dwutiofosforowego, na który działa się tlenkiem metalu, korzystnie molibdenu lub wolframu lub cynku lub baru lub ołowiu, lub który zubożnia się zasadą, w środowisku wodno-alkoholowym.

Następnie działając na otrzymaną substancję wodnymi roztworami soli innych metali, korzystnie wodnymi roztworami soli cynku lub molibdenu lub wolframu lub baru lub ołowiu, albo alkoholowymi roztworami związków zawierających w swojej cząsteczce zdolny do wymiany halogen, korzystnie alkoholowymi roztworami bromku amylowego lub chlorku etylenu lub kwasu chlorooctowego lub amidu kwasu chlorooctowego lub eteru 2-chlorodwuetylowego lub chlorku benzoylu lub chloronitrobenzenu lub 2,4-dwunitrochlorobenzenu lub p-toluenosulfochloru w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, otrzymuje się substancję, którą wprowadza się w ilości 0,1—99% wagowych, przy stałym mieszanii i w temperaturze nie wyższej od temperatury jej rozkładu, korzystnie w temperaturze pokojowej, do 0,1—99,9% wagowych znanego syntetycznego oleju, korzystnie do oleju polialkilenoglikolowego lub estrowego.

Otrzymane sposobem według wynalazku syntetyczne oleje odznaczają się wysoką smarnością i bardzo dobrą rozpuszczalnością w olejach estrowych 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.

Poliglikole alkilenowe z wiązaniami eterowymi w łańcuchu i posiadające na końcach swej cząsteczki dwie grupy hydroksylowe reagują z pięciosiarczkiem fosforu dając z dobrymi wydajnościami dwueter glikolu polialkilenowego i kwasu dwutiofosforowego, zwany dalej DTFP. DTFP oraz jego pochodne oznaczone są ogólnym wzorem 1, w którym A i R mają wyżej podane znaczenie. Przykładowo w reakcji poliglikolu propylenowego z pięciosiarczkiem fosforu, przebiegającej według wzoru 2, otrzymuje się DTFP, który jest produktem wyjściowym do wytworzenia szeregu jego pochodnych znajdujących zastosowanie jako syntetyczne oleje smarowe lub jako dodatki do syntetycznych olejów smarowych. Pochodne DTFP otrzymuje się przez podstawienie metalem lub różnymi rodnikami organicznymi wodorów w grupie dwutiofosforanowej.

Działając na DTFP o ogólnym wzorze 1 takimi związkami jak tlenki metali, korzystnie molibdenu, wolframu, cynku, baru, ołowiu, lub po przeprowadzeniu DTFP w sól alkaliczną dokonuje się podstawienia metalu w reakcji ze związkami organicznymi zawierającymi wymieniaalny halogen. Korzystne jest, jeżeli do ostatniej reakcji stosuje się takie związki jak bromek amylowy, chlordek etylenu, kwas chlorooctowy, amid kwasu chlorooctowego, eter dwuchlorodwuetylowy, chlordek benzylu, chlordek benzoylu, p-chloronitrobenzen, 2,4-dwunitro-

chlorobenzen, p-toluenosulfochlordek. Otrzymane w ten sposób substancje zmieszane ze sobą w dowolnych stosunkach znajdują zastosowanie jako syntetyczne oleje smarowe lub jako dodatki do syntetycznych olejów smarowych.

W przypadku stosowania wyżej opisanych substancji jako dodatków do syntetycznych olejów smarowych, wytwarzanie syntetycznego oleju smarowego polega na wprowadzaniu przy ciągłym mieszanii zmodyfikowanego według wynalazku polialkilenoglikolu do znanego oleju polialkilenoglikolowego lub estrowego lub innego syntetycznego oleju bazowego. Otrzymane w ten sposób oleje smarowe charakteryzują się dobrymi właściwościami smarnymi i przeciwwzużyciowymi, przeciwutleniającymi, odpornością termiczną oraz bardzo dobrą rozpuszczalnością w olejach syntetycznych, takich jak poliglikole i estry, wpływając wyraźnie na poprawę wyżej podanych właściwości tych olejów. W tabeli przedstawiono wpływ tych dodatków na właściwości smarne oleju polipropylenoglikolowego o ciężarze cząsteczkowym 600 i 2000 i lepkości odpowiednio 37 i 98 cSt przy 50°C oleju estrowego o lepkości 62 cSt przy temperaturze 100°C.

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

Przykład 1. W kolbie reakcyjnej wyposażonej w mieszałkę i chłodnicę zwrotną umieszczono 200 g polipropylenoglikolu o ciężarze cząsteczkowym 2000, 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 wydzielaniem pęcherzyków H₂S.

Reakcję prowadzono przy ciągłym mieszanii 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 DTFP.

Przykład 2. 27,4 g DTFP otrzymanego w sposób opisany w przykładzie 1 rozpuszczono w 300 cm³ dwumetyloformamidu (DMF) i dodano 2 g tlenku molibdenu (MoO₃), ogrzewając następnie mieszaninę przy ciągłym mieszanii w temperaturze 100°C przez 10 godzin. Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną przesączono i z przesączu odciągnięto DMF. W wyniku tej reakcji otrzymano 22 g ciekłego produktu, co stanowi 72% wydajności teoretycznej, który jest związkiem o prawdopodobnej budowie zgodnej z wzorem 3, w którym R₁ przedstawiono na wzorze 4.

Przykład 3. 29 g DTFP otrzymanego w sposób opisany w przykładzie 1 zmieszano z 100 cm³ alkoholu etylowego i z 25 cm³ wody, a następnie zubożniono do pH 7—8 nasyconym roztworem węglanu sodowego. W wyniku reakcji przebiegającej zgodnie z wzorem 5 otrzymano sól sodową DTFP.

Przykład 4. Do 44 g soli sodowej DTFP otrzymanej w sposób opisany w przykładzie 3 dodano 456 g chloroku benzylowego i rozpuszczono w 250 cm³ alkoholu etylowego. Mieszaninę ogrzewano przez 6 godzin pod chłodnicą zwrotną, a w

Wyniki badań właściwości przeciwzużyciowych olejów polipropylenoglikolowych i estrowych przeprowadzonych na aparacie czterokulowym firmy SETA

Rodzaj oleju	Rodzaj dodatku (zawartość 5%)	Obciążenie (KG), średnica skaz kulek (mm)							
		40	80	100	120	140	160	180	200
Olej polipropylenoglikolowy o lepkości 37cSt przy 50°C	Olej bez dodatku	0,45	2,41	za- tarcie					
—	Ester benzyłowy DTFP	bez skaz	bez skaz	0,55	2,27	2,62	3,13	za- tarcie	
—	Ester 2,4-dwunitro- fenyłowy DTFP	bez skaz	bez skaz	0,42	0,71	2,12	2,69	za- tarcie	
—	Ester eteru dwuety- lowego DTFP	bez skaz	bez skaz	0,42	0,67	0,73	0,78	0,83	za- tarcie
Olej polipropylenoglikolowy o lepkości 98cSt przy 50°C	Olej bez dodatku	0,30	1,17	2,12	za- tarcie				
—	Sól cynkowa DTFP	bez skaz	bez skaz	0,48	0,64	2,30	2,70	za- tarcie	
Olej estrowy o lepkości 6,8cSt przy 100°C	Olej bez dodatku	0,19	2,14	2,40	2,95	za- tarcie			
—	Ester n-amyłowy DTFP	bez skaz	0,76	1,25	2,10	2,50	2,84	3,00	za- tarcie

temperaturze wrzenia rozpuszczalnika zachodziła reakcja zgodnie z wzorem 6. Po przesączeniu i odmyciu wodą wytworzonego NaCl oddestylo-
wano z przesączu rozpuszczalnik oraz wodę i otrzymano 42,2 g ciekłego produktu, co stanowi 88,5% wydajności teoretycznej.

Przykład 5. Do 125 cm³ obojętnego roztwa-
ru wodno-alkoholowego zawierającego 27,4 g soli
sodowej DTFP, otrzymanej w sposób opisany
w przykładzie 3, dodano 2,2 g kwasu chloroocto-
wego zobojętnionego 5n roztworem sodu. Po 24 go-
dzinach mieszaninę reakcyjną zakwaszono 5 cm³
36% HCl, odprowadzono alkohol i wodę, a war-
stwę organiczną przemyto wodą aż do obojętnego
odczytu wody przemijającej. Otrzymano 27,5 g
produktu o wzorze 7, co stanowi 97,7% wydajno-
ści teoretycznej.

Przykład 6. Do 95 g polipropylenoglikolu
o ciężarze cząsteczkowym 600 dodano przy inten-
sywnym mieszanii 5 g estru benzyłowego DTFP,
otrzymanego w sposób opisany w przykładzie 4.
Otrzymano zmodyfikowany olej polipropylenogli-
kolowy.

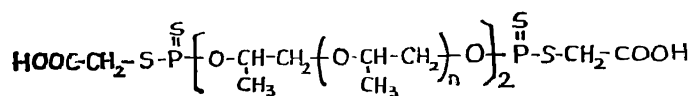
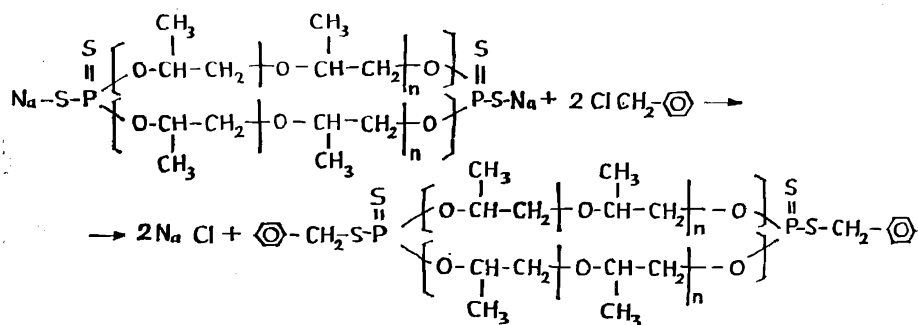
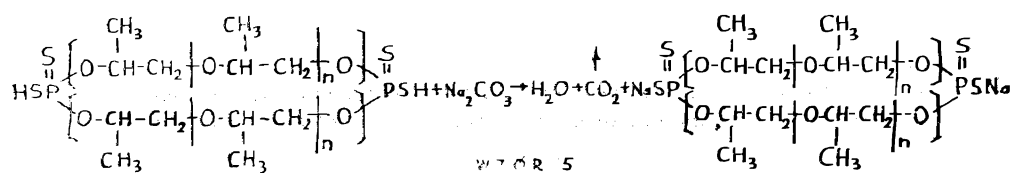
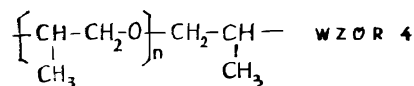
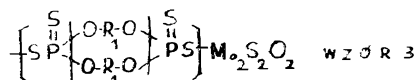
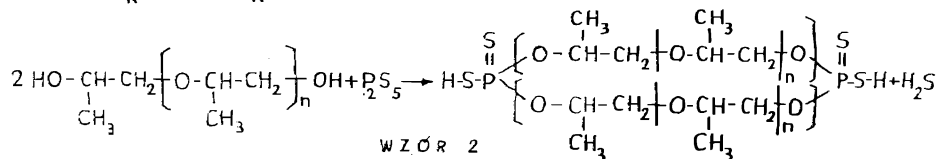
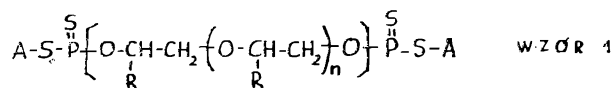
Przykład 7. Do 90 g polipropylenoglikolu
o ciężarze cząsteczkowym 600 dodano przy inten-
sywnym mieszanii 5 g estru benzyłowego DTFP,
otrzymanego w sposób opisany w przykładzie 4,
i następnie dodano 5 g estru karboksymetyleno-
wego DTFP, otrzymanego w sposób opisany
w przykładzie 5. Otrzymano zmodyfikowany olej
polipropylenoglikolowy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Syntetyczny olej smarowy, zawierający po-
chodne polialkilenoglikolu, **znamienny tym**, że za-
wiera 0,1—99,9% wagowych co najmniej jednej

substancji o wzorze 1 i 0,1—99,9% wagowych zna-
nego syntetycznego oleju smarowego, korzystnie
oleju polialkilenoglikolowego lub estrowego, przy
czym we wzorze 1 A oznacza metal lub rodnik
organiczny, R oznacza H lub CH₃ lub CH₂CH₃ lub
CH₂CH₂CH₃, n oznacza liczbę całkowitą od 3 do 100.

2. Sposób wytwarzania syntetycznego oleju sma-
rowego przez modyfikację polialkilenoglikolu, **zna-
mienny tym**, że działa się pięciosiarczkiem fosforu
na polialkilenoglikol, korzystnie na polipropyleno-
glikol, w środowisku rozpuszczalników aromatycz-
nych, korzystnie benzenu lub toluenu, w tempe-
raturze wrzenia rozpuszczalnika, otrzymany dwu-
ester glikolu polialkilenowego i kwasu dwutiofos-
forowego zobojętnia się tlenkiem metalu, korzyst-
nie molibdenu lub wolframu lub cynku lub baru
lub ołowiu, lub zasadą, w środowisku wodno-alko-
holowym i następnie działa się na otrzymaną sub-
stancję wodnymi roztworami soli innych metali,
korzystnie wodnymi roztworami soli cynku lub
molibdenu lub wolframu lub baru lub ołowiu, al-
bo alkoholowymi roztworami związków zawiera-
jących w swojej cząsteczce zdolny do wymiany
halogen, korzystnie alkoholowymi roztworami
bromku amyłowego lub chlorku etylenu lub kwa-
su chlorooctowego lub amidu kwasu chloroocto-
wego lub eteru dwuchlorodwuetyłowego lub chlorku
benzyłu lub chlorku benzoilu lub chloronitro-
benzenu lub 2,4-dwunitrochlorobenzenu lub p-to-
luenosulfochlorku, w temperaturze wrzenia roz-
puszczalnika otrzymaną substancję wprowadza się
w ilości 0,1—99,9% wagowych, przy stałym mie-
szaniu i w temperaturze nie wyższej od tempera-
tury jej rozkładu, korzystnie w temperaturze po-
kojowej, do 0,1—99,9% wagowych znanego oleju
syntetycznego, korzystnie do oleju polialkilenogli-
kolowego lub estrowego.



WZOR 7