

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

143152

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

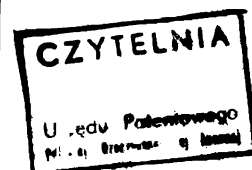
Zgłoszono: 84 03 27 (P. 246 908)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 85 11 05

Opis patentowy opublikowano: 89 01 31

Int. Cl.⁴ C10M 5/24
C07F 9/165



Twórca wynalazku: Tadeusz Tajber, Tadeusz Gunia
Uprawniony z patentu: Rafineria Nafty Jedlicze, Jedlicze (Polska)

Sposób wytwarzania nowego dodatku smarnego na bazie pochodnych kwasów dwualkilo-(arylo)-dwutiofosforowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowego dodatku smarnego na bazie pochodnych kwasów dwualkilo-(arylo)-dwutiofosforowych o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oraz R_2 oznaczają grupę alkilową zawierającą 3 do 10 atomów węgla lub grupę fenylową lub alkilofenylową w której rodnik alkilowy zawiera 1 do 12 atomów węgla, Z oznacza podstawnik o wzorach 2 lub 3 lub 4, w których X oznacza wodór lub grupę metylową, R_3 oznacza wodór w ilości 0 do 2 atomów lub grupę alkilową lub hydroksyalkilową lub alkiloaminową zawierającą 2 do 18 atomów węgla, znajdującego zastosowanie zwłaszcza jako dodatek uszlachetniający do produktów naftowych.

Znane sposoby wytwarzania dodatków uszlachetniających typu pochodnych kwasów dwualkilo-(arylo)-dwutiofosforowych polegają na reagowaniu alkoholu alifatycznego z pięciosiarczkiem dwufosforu w wyniku czego otrzymuje się kwas dwualkilo-(arylo)-dwutiofosforowy, który następnie neutralizuje się tlenkami lub wodorotlenkami metali, np. tlenkiem cynku lub aminami użytymi w ilości stechiometrycznej w stosunku do kwasu lub zgodnie z opisem patentowym nr 139 033 aminami użytymi w ilości większej od stechiometrycznej, których nadmiar zobojętnia się kwasami tłuszczowymi.

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania dodatku smarnego na bazie pochodnych kwasów dwualkilo-(arylo)-dwutiofosforowych o wzorze ogólnym 1, polegający na addycji kwasów dwualkilo-(arylo)-dwutiofosforowych, o wzorze ogólnym 1 polegający na addycji kwasów dwualkilo-(arylo)-dwutiofosforowych otrzymanych w wyniku reakcji alkoholu alifatycznego lub mieszaniny alkoholi alifatycznych zawierających 3 do 10, korzystnie 4 do 8 atomów węgla w cząsteczce i/lub fenolu i/lub alkilofenolu z pięciosiarczkiem dwufosforu przy stosunku molowym substratów wynoszącym 4:1 w temperaturze 10 do 180°C, korzystnie 20 do 160°C w czasie 10 do 300, korzystnie 30 do 180 minut, do styrenu lub alfa-styrenu, przy stosunku molowym reagentów wynoszącym 1:0,5–1.1 w temperaturze 60 do 190°C, korzystnie 100 do 150°C w czasie 30 do 300, korzystnie 60 do 180 minut, z wytworzeniem mieszaniny zawierającej związek o wzorze 1, w którym R_1 oraz R_2 mają wyżej podane znaczenie, a Z oznacza podstawnik o wzorach 2 lub 3 oraz nieprzereagowane kwasy dwualkilo-(arylo)-dwutiofosforowe w ilości do około 0,02 mola i produkty reakcji ubocznych typu polimeryzacji otrzymywanych kwasów i reakcji pomiędzy pięciosiarczkiem dwufosforu a otrzymywanymi kwasami, których udział w syntezowanych kwasach wynosi do około 5 procent wagowych.

Nieprzereagowane kwasy zobojętnia się następnie aminami, korzystnie alifatycznymi i/lub hydroksyloami-

nami i/lub wieloaminami alifatycznymi zawierającymi 2 do 18 atomów węgla w cząsteczce, użytymi w ilości większej o 0,001 do 0,05 mola od wynikającej ze stechiometrii reakcji w temperaturze do 150°C w czasie 1 do 180 minut, uzyskując mieszaninę zawierającą związek o wzorze 1, w którym R₁ oraz R₂ mają podane wyżej znaczenie, a Z oznacza podstawnik o wzorze 4, w którym R₃ ma wyżej podane znaczenie oraz nieprzereagowaną aminę. Nieprzereagowaną aminę zobojętnia się kwasami tłuszczowymi użytymi w ilości większej o 0,001 do 0,5 mola od wynikającej ze stechiometrii reakcji w temperaturze do 150°C, w czasie 1 do 180 minut, uzyskując mieszaninę reakcyjną zawierającą sole amoniowe kwasów tłuszczowych oraz nieprzereagowane kwasy tłuszczowe. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną poddaje się następnie destylacji próżniowej w celu usunięcia nieprzereagowanych substratów uzyskując dodatek wykazujący własności smarne, przeciwutleniające i przeciwkorozyjne. Sposób według wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania.

P r z y k ł a d Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną wprowadzono alkohol oktylowy oraz pięciosiarczek dwufosforu w stosunku molowym 4:1, po czym mieszaninę reakcyjną podgrzano i utrzymywano w temperaturze 60 do 130°C w czasie 150 minut, otrzymując mieszaninę o liczbie kwasowej 153 mg KOH/g, zawierającą kwas dwuoktylodwutiofosforowy oraz produkty reakcji ubocznych. Otrzymany kwas poddawano reakcji addycji do styrenu, przy stosunku molowym reagentów wynoszącym 1:1, w temperaturze 60 do 160°C, w czasie 150 minut, otrzymując mieszaninę o liczbie kwasowej 7,3 mg KOH/g, zawierającą jako główny składnik produkt addycji kwasu do styrenu oraz nieprzereagowany styren i nieprzereagowany kwas dwuoktylodwutiofosforowy jak również produkty reakcji ubocznych. Proces zobojętniania nieprzereagowanego kwasu przeprowadzono dwuetylenotrójamina przy stosunku molowym substratów wynoszącym 1:1,02, w temperaturze 60 do 135°C w czasie 60 minut, uzyskując sole amoniowe kwasu dwuoktylodwutiofosforowego. Nadmiar dwuetylenotrójaminy zobojętniano kwasami tłuszczowymi o liczbie kwasowej 112 mg KOH/g, przy stosunku molowym substratów wynoszącym 1:1,4 w temperaturze 60 do 130°C w czasie 40 minut, uzyskując sole amoniowe kwasów tłuszczowych. Z otrzymanej mieszaniny usunięto nieprzereagowane substraty, głównie styren, przez destylację próżniową otrzymując z wydajnością 98,6% wagowych dodatek zawierający produkt addycji i sole amoniowe kwasu dwuoktylodwutiofosforowego oraz sole amoniowe kwasów tłuszczowych.

Własności fizyko-chemiczne wytworzonego sposobem według wynalazku 5-cio procentowego roztworu dodatku w oleju podstawowym SAE30 przedstawiono w tabeli. Dla porównania przedstawiono także dane do 5-cio procentowego roztworu znanego dodatku, otrzymanego w reakcji neutralizacji kwasu dwuoktylodwutiofosforowego monoetanolaminą, przy stosunku molowym reagentów wynoszącym 1:1,04, w temperaturze około 120°C w czasie 30 minut przy zobojętnianiu nadmiaru monoetanolaminy kwasami tłuszczowymi o liczbie kwasowej 112 mg KOH/g, przy stosunku molowym reagentów wynoszącym 1:1,2 w temperaturze około 115°C w czasie 40 minut.

Tabela

Własności	Przykład porównawczy	Przykład
1. Lepkość kinematyczna, mm ² /s:		
– w temp. 50°C	43,67	51,04
– w temp. 100°C	8,58	9,36
2. Wskaźnik lepkości, WL	91	85
3. Własności smarne na aparacie czterokulowym:		
– obciążenie zespawania, kG	220	220
– wskaźnik lepkości pod obciążeniem, lh, kG	32	38
– własności przeciwzuzyciowe, średnia średnica skazy po biegu pod obciążeniem 40 kG w czasie 1 godz., mm	0,68	0,56
4. Działanie korodujące na płytce z miedzi, wg ASTM D-130, w temp. 130°C, w ciągu 3 godz.	3b	2c
5. Własności deemułgujące, wg ASTM D-1401, czas rozdziału na warstwy olej-emulsja-woda, minut	30	23
6. Odporność na utlenianie w temp. 135°C, katalizator płytki miedziane, przepływ powietrza 5l/godz.:		
– zmiana lepkości w temp. 50°C, %	+4,11	+4,8
– zmiana liczby kwasowej, mg KOH/g	+1,4	+0,6
– zawartość osadów, %	0,08	0,03

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowego dodatku smarnego na bazie pochodnych kwasów dwualkilo-(arylo)-dwutiofosforowych o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oraz R_2 oznaczają grupę alkilową zawierającą 3 do 10 atomów węgla lub grupę fenyłową, lub alkilofenyłową, w której rodnik alkilowy zawiera 1 do 12 atomów węgla, Z oznacza podstawnik o wzorach 2 lub 3, lub 4, w których X oznacza wodór lub grupę metylową, R_3 oznacza wodór w ilości 0 do 2 atomów lub grupę alkilową lub hydroksyalkilową lub alkiloaminową zawierającą 2 do 18 atomów węgla, polegający na otrzymywaniu kwasów dwualkilo-(arylo)-dwutiofosforowych w reakcji alkoholu alifatycznego lub mieszaniny alkoholi alifatycznych zawierających 3 do 10 atomów, korzystnie 4 do 8 atomów węgla w cząsteczce i/lub fenolu i/lub alkilofenolu z pięciosiarczkiem dwufosforu przy stosunku molowym reagentów wynoszącym 4:1, w temperaturze 10 do 180°C, korzystnie 20 do 160°, w czasie 10 do 300, korzystnie 30 do 180 minut i neutralizacji otrzymanych kwasów oraz destylacji produktu końcowego, z n a m i e n n y t y m, że neutralizację kwasów prowadzi się przez reakcję addycji do styrenu lub alfa-styrenu, przy stosunku molowym reagentów wynoszącym 1:0,5–1,1 w temperaturze 60 do 190°C, korzystnie 100 do 150°C w czasie 30 do 300, korzystnie 60 do 180 minut, z wytworzeniem mieszaniny zawierającej związek o wzorze 1, w którym R_1 oraz R_2 mają wyżej podane znaczenie a Z oznacza podstawnik o wzorze 2 lub 3 oraz nieprzereagowane kwasy dwualkilo-(arylo)-dwutiofosforowe, które zobojętnia się aminami, korzystnie alifatycznymi i/lub hydroksyloaminami i/lub wieloaminami alifatycznymi zawierającymi 2 do 18 atomów węgla w cząsteczce, użytymi w ilości większej o 0,001 do 0,05 mola od wynikającej ze stechiometrii reakcji, w temperaturze do 150°C w czasie 1 do 180 minut, uzyskując mieszaninę reakcyjną zawierającą związek o wzorze 1, w którym R_1 oraz R_2 mają wyżej podane znaczenie, a Z oznacza podstawnik o wzorze 4, w którym R_3 ma wyżej podane znaczenie oraz nieprzereagowaną aminę, którą zobojętnia się kwasami tłuszczowymi użytymi w ilości większej o 0,001 do 0,05 mola od wynikającej ze stechiometrii reakcji w temperaturze do 150°C w czasie 1 do 180 minut.

