



FEDERÁLNY ÚRAD  
PRE VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

274 074

(21) PV 3217-89.L  
(22) Prihlásené 29 05 89

(40) Zverejnené 14 08 90  
(45) Vydané 10 06 92

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 10 M 137/02

(75) Autor vynálezu ŠTOLCOVÁ MAGDALÉNA ing. CSc., ROVINKA; KRŠKA ŠTEFAN, SOBOLÍČ TOMÁŠ ing., BRATISLAVA; DEMOVIČ STANISLAV ing., PEZINOK; ŠELEPÁK ŠTEFAN, KVASNIČKA JOZEF ing., KOPCOVÁ ZDENA ing., VADOVIČOVÁ JÚLIA ing., SVABEKOVÁ ELIŠKA, BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby multifunkčnej prísady do mazacích olejov na báze dialkylditiofosforečnanu zinočnatého

(57) Vynález rieši spôsob výroby multifunkčnej prísady do mazacích olejov na báze dialkylditiofosforečnanu zinočnatého reakciou nasýtených alifatických alkoholov C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> so sýrnikom fosforečným katalyzovanou vôľnou a/ alebo elementárnou sírou v množstve 3,5 až 4,1 % hmot. na sírnik fosforečný a dodatočnou neutralizáciou bazickou zinočnatou zlúčeninou. Výhodou uvedeného spôsobu riešenia je zvýšenie výťažku prísad a zabezpečenie vhodných spracovateľských vlastností sírnika fosforečného, pri vyhovujúcich kvalitatívnych vlastnostiach získanej prísady.

Vynález sa týka spôsobu výroby multifunkčnej prísady do mazacích olejov na báze dialkylditiofosforečnanu zinočnatého. Rieši spôsob výroby multifunkčnej prísady do mazív na báze dialkylditiofosforečnanu zinočnatého reakciou nasýtených alifatických alkoholov dĺžkou reťazca od  $C_1$  do  $C_{12}$  so sírnikom fosforečným v prítomnosti voľnej s/ alebo elementárnej síry a dodatočnou neutralizáciou bazickou zinočnatou zlúčeninou.

Podľa doteraz známych postupov pri príprave dialkylditiofosforečnanu zinočnatého z jednotlivých alebo zmesných alifatických alkoholov  $C_1$  až  $C_{12}$  so sírnikom fosforečným pri teplote 60 až 110 °C a po dodatočnej neutralizácii s oxidom, resp. hydroxidom zinočnatým pri teplote 40 až 80 °C vzniká produkt s pomerne nízkym výťažkom, často s nevyhovujúcimi kvalitatívnymi vlastnosťami.

Zlepšenie kvalitatívnych vlastností, zvýšenie výťažku dialkylditiofosforečnanu zinočnatého podľa známych postupov možno dosiahnúť použitím vhodného katalyzátora, iniciátora, príp. ultrazvuku pri príprave. Reakciu sírnika fosforečného s alkoholmi katalyzujú zlúčeniny typu  $Me_3PO$ ,  $Me_3PS$ ,  $Me_4NCl$ ,  $Bu_4PBr$ ,  $Me_2P/S/SNa$  podľa/Ger. Offen 3 011 085/, acetáty a metyletyltetrahydropyrán podľa /DD pat. 201 146/;  $H_3PO_4$  a jej kovové soli,  $H_2SO_4$  a voda podľa /US pat. 4 681 964/. Na reakciu sa používajú katalyzátory v množstve 2 až 25 % hmot.

Tieto nedostatky sú odstránené u výroby multifunkčnej prísady do mazív na báze dialkylditiofosforečnanu zinočnatého reakciou nasýtených alifatických alkoholov so sírnikom fosforečným pri teplote 80 až 110 °C a následnou neutralizáciou s bazickou zinočnatou zlúčeninou pri teplote 60 až 100 °C podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že reakcia nasýtených alifatických alkoholov dĺžkou reťazca  $C_1$  až  $C_{12}$  so sírnikom fosforečným sa uskutočňuje v prítomnosti voľnej síry obsiahnutej v  $P_2S_5$  a/ alebo elementárnej síry v množstve 3,5 až 4,1 % hmot. na sírnik fosforečný.

Výhodou uvedeného spôsobu riešenia je zvýšenie výťažku dialkylditiofosforečnanu zinočnatého pri vyhovujúcich kvalitatívnych vlastnostiach prísady z hľadiska obsahu P, S, Zn, negatívneho korozívneho pôsobenia na Cu podľa ASTM a zlepšenie vzhľadu z hľadiska čírosti.

Kvalitná prísada dialkylditiofosforečnanu zinočnatého má obsahovať okrem normálnej aj bazickú soľ zinku, čo často spôsobuje ťažkosti pri výrobe a následne pri čistení prísady. Ďalšou výhodou spôsobu výroby podľa vynálezu je, že v stupni neutralizácie je možné zabezpečiť dostatočný pomer bazickej a normálnej soli dialkylditiofosforečnanu zinočnatého bez vplyvu na ďalšie spracovateľské vlastnosti týkajúce sa čistenia prísady, hlavne filtráciou.

Všeobecne  $P_2S_5$ , vhodný na výrobu prísad, obsahuje rôzne množstvo voľnej síry, ktoré sa stanovuje hydrolytickou metódou. Obsah voľnej síry v sírniku fosforečnom podmieňuje jeho spracovateľské vlastnosti. Menej ako 3,5 % hmot. voľnej síry v  $P_2S_5$  pri reakcii s alkoholmi spôsobuje ťažkosti pri neutralizácii a filtrácii prísady. Podľa zistenej hmotnosti voľnej síry v  $P_2S_5$  podľa vynálezu, na reakciu s alkoholmi sa doplnia elementárna síra, čistoty 99,8 % hmot., v množstve 3,5 až 4,1 % hmot. na  $P_2S_5$ . Pri väčšom množstve voľnej síry v  $P_2S_5$  ako 4,1 % hmot., vyrobený produkt má korozívne účinky na Cu podľa ASTM. Podľa uvedeného spôsobu riešenia vtedy sa sírnik upravuje zmiešaním dvoch alebo viac druhov  $P_2S_5$ , s vyšším a nižším obsahom voľnej síry tak, aby výsledná zmes obsahovala určené množstvo voľnej síry, a/ alebo chýbajúce množstvo doplnilo elementárnou sírou. Výhodou uvedeného spôsobu riešenia podľa vynálezu je, že možno zabezpečiť vhodné spracovateľské vlastnosti rôznych sírnikov fosforečných a vyhovujúce kvalitatívne vlastnosti získanej prísady.

Vynález je bližšie objasnený na ďalej uvedených príkladoch.

## Príklad 1.

Testovanie sa uskutočnilo v sklenenom miešanom reaktore s automatickou reguláciou teploty a odsávaním vznikajúceho  $H_2S$ . Na testovanie se predložilo 68,4 g  $P_2S_5$  s obsahom voľnej síry 1,27 % hmot., 1,7 g elementárnej síry, čistoty 99,8 % hmot., 45,6 g olejového rafinátu. Po vytemperovaní teploty na  $40\text{ }^\circ\text{C}$  sa postupne pridávala zmes alifatických nasýtených alkoholov tak, aby teplota neprestúpila  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , pri ktorej sa reakčná zmes udržiavala počas 2 hodín. Potom sa z reakčnej zmesi odobrala vzorka na analytickú kontrolu kyseliny. Zmes sa ochladila na  $60$  až  $80\text{ }^\circ\text{C}$  a neutralizovala 27,7 g ZnO v etanole, aby teplota neprestúpila  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Po overení pH reakčnej zmesi na indikátor bromfenolovú modrú, sa zmes udržiavala pri teplote  $80 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$  počas 1 hodiny. Z takto získanej surovej prísady sa oddestiloval etanol pri teplote  $100 - 105\text{ }^\circ\text{C}$  a po pridaní pomocnej filtračnej látky sa filtrovala na vyhrievanom filtri pri teplote  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Rýchlosť filtrácie bola  $2\text{ dm}^3\text{ h}^{-1}\text{dm}^{-2}$ . Filtrát sa odparil na vákuovej rotačnej odparke za tlaku 2,5 kPa a teploty  $90 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ . Získaná prísada bola číra, bez korozívneho pôsobenia na Cu pliešok, s vyhovujúcim obsahom P, S a Zn. Výťažok dialkylditiofosforečnanu zinočnatého na  $P_2S_5$  bol 96,7 %.

## Príklad 2.

Postup a podmienky rovnaké ako v príklade 1, ale na reakciu se nepridávala síra. Kvalitatívne vlastnosti prísady boli rovnaké ako v príklade 1. Zmenila sa rýchlosť filtrácie na  $1\text{ dm}^3\text{ h}^{-1}\text{dm}^{-2}$ , t.j. znížila sa o polovicu a výťažok dialkylditiofosforečnanu zinočnatého na  $P_2S_5$  bol 86,3 %. Z porovnania s príkladom 1 vidieť, že použitím katalyzátora podľa tohto vynálezu sa zvyšuje výťažok a tiež rýchlosť filtrácie prísady.

## Príklad 3.

Postup a podmienky rovnaké ako v príklade 1, ale na reakciu sa navážilo 68,4 g  $P_2S_5$  s obsahom voľnej síry 5,0 % hmot. Rýchlosť filtrácie bola  $0,6\text{ dm}^3\text{ h}^{-1}\text{dm}^{-2}$ . Získal sa produkt s vyhovujúcim obsahom P, S, Zn a alkalitou, ale bol zakalený a korozívny.

## Príklad 4.

Postup a podmienky rovnaké ako v príklade 1, ale na reakciu sa navážilo 34,2 g  $P_2S_5$  ako v príklade 3 a 34,2 g  $P_2S_5$  ako v príklade 1, 0,45 g katalyzátora, síry. Získaný produkt bol číry, bez korozívneho účinku na Cu pliešok. Z porovnania príkladov 1, 2, 3 a 4 vidieť, že pri zachovaní množstva katalyzátora podľa tohto vynálezu, získa sa prísada s vyhovujúcimi kvalitatívnymi vlastnosťami.

## Príklad 5.

Testovanie sa uskutočnilo v prevádzkovej kaskáde miešaných reaktorov. Do prvého člena kaskády sa kontinuálne privádzal  $P_2S_5$  s obsahom voľnej síry 1,1 % hmot., suspendovaný v olejovom rafináte a zmes alifatických nasýtených alkoholov pri teplote  $100 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ . V ďalších členoch reakčnej kaskády sa uskutočnila neutralizácia so suspenziou ZnO v etanole pri  $85 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$ . Po ťažkostiach pri filtrácii na tanierovom tlakovom filtri a odparení na vákuovej odparke sa získal produkt s nevyhovujúcou

bazicitou a zakalený. Výťažok produktu na  $P_2S_5$  bol 91,45 %.

Príklad 6.

Postup a podmienky rovnaké ako v príklade 5, ale k  $P_2S_5$  s obsahom voľnej síry 1,1 % hmot. sa pridával 2,8 % hmot. síry na  $P_2S_5$ . Získal sa produkt číry, bez problémov pri filtrácii, nekorozívny, s vyhovujúcimi acido-bazickými vlastnosťami. Výťažok produktu na  $P_2S_5$  bol 95,5 %.

P R E D M E T    V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby multifunkčnej prísady do mazív na báze dialkylditiofosforečnanu zinočnatého reakciou nasýtených alifatických alkoholov so sírnikom fosforečným pri teplote 80 až 110 °C a následnou neutralizáciou bazickou zlúčeninou zinku pri teplote 60 až 100 °C, vyznačujúci sa tým, že reakcia nasýtených alifatických alkoholov s dĺžkou reťazca  $C_1$  a  $C_{12}$  so sírnikom fosforečným sa uskutočňuje v prítomnosti voľnej síry obsahnutej v sírniku fosforečnom a/ alebo elementárnej síry v množstve 3,5 až 4,1 % hmot. na sírnik fosforečný.