



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

252527
(11) (B1)

(22) Prihlášené 01 11 85
(21) (PV 7830-85)

(51) Int. Cl.⁴
G 10 M 141/00
//C 10 N 40/04
//C 09 K 15/04

(40) Zverejnené 15 01 87

(45) Vydané 15 10 88

(75)
Autor vynálezu

BAČOVSKÝ MILAN ing. CSc., HRABOVECKÝ IMRICH ing., BRATISLAVA,
NÁDVORNÍK FRANTIŠEK ing., ŠTAŇKO NIKOLAJ ing., KOLÍN

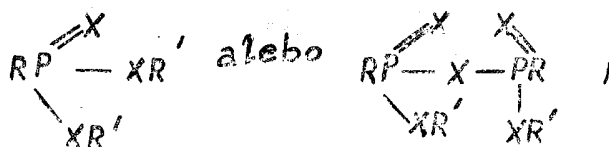
(54) Tepelne a oxidačne stabilná prísada do mazacích olejov pre prevodové mechanizmy

1

2

Zloženie prísady do mazacích olejov pre prevodové mechanizmy, ktorá pozostáva z:

1. kovovej, najmä zinočnatej soli dialkyl-esteru ditiiofosforečnej kyseliny s 1 až 20 atómami uhlíka v alkylovej skupine
2. hydroxyalkylesteru alkyl alebo alkenyl-fosfónovej kyseliny obecného vzorca



kde

R je alkyl alebo alkenyl mol. hmotnosti 300 až 2 000,

X je kyslík alebo síra a

R' je vodík alebo organický amín alebo imín, alebo derivát močoviny, alebo skupina $-\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{OH}$, kde n je 2 alebo 3, pričom na 1 atóm fosforu pripadá najmenej 0,5 mólu skupín $-\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{OH}$.

Prísada ďalej obsahuje najviac 40 hmot. perc. organickej zlúčeniny síry typu sulfidov, disulfidov a sírených alkénov s obsahom do 50 hmot. % viazanej síry.

Vynález sa týka tepelne a oxidačne stabilnej prísady organických zlúčenín síry a fosforu pre prevodové mechanizmy na báze kovových solí dialkylesterov ditiofosforečnej kyseliny a derivátov fosfónovej kyseliny.

Ako protioderové prísady pre zlepšenie vysokotlakových vlastností mazadiel, a najmä mazacích olejov pre prevodové mechanizmy, sa uplatňujú rozličné organické zlúčeniny, obsahujúce chlór, síru a fosfor, ktoré za podmienok medzného trenia pod vplyvom veľkého zaťaženia strojových mechanizmov vytvárajú za zvýšených miestnych teplôt na povrchu kovu jemné sorpčné a reakčné filmy zlúčenín železa a tie sú schopné chrániť funkčné strojové súčasti pred opotrebením.

Od účinnej prísady sa vyžaduje, aby po pri dobrých protioderových účinkoch nemala škodlivé vedľajšie vlastnosti. Niektoré zlúčeniny, používané ako protioderové alebo vysokotlakové prísady, sú tepelne málo stáble a pri zvýšených teplotách v mazaných zariadeniach sa rozkladajú za vzniku látok nerozpustných v oleji. Tieto sa vylučujú v podobe úsad a kalov, v dôsledku čoho môže dôjsť k zhoršeniu procesu mazania. Iné zlúčeniny reagujú s povrchom kovu v takej miere, že miesto vzniku pomerne stabilného povrchového filmu dochádza ku koróznemu opotrebeniu kovových funkčných súčastí alebo k dodatočnému hrdzaveniu pod vplyvom vzdušnej vlhkosti. V silne namáhaných strojových a prevodových mechanizmoch, najmä u špeciálnych vozidlových prevodoviek, dosahujú teploty olejovej náplne v priemere 90 až 130 °C a za takých podmienok prebiehajú nežiadúce rozkladné reakcie i korózne procesy, ak použité mazadlo obsahuje protioderové prísady s nedostatočnou tepelnou stabilitou a s nevhodnými agresívnymi vlastnosťami.

Niektoré prísady na báze chlórovaných uhľovodíkov s labilne viazaným chlórrom alebo na báze zlúčenín s obsahom reaktívnej síry vykazujú takéto nežiadúce vlastnosti. Nedostatky sa vyskytujú i u niektorých známych prípad na báze organických zlúčenín s obsahom fosforu a síry, ktoré prejavujú protioderové vlastnosti. Soli diesterov ditiofosforečných kyselín, najmä zinočnaté, sa úspešne používajú v motorových olejoch nielen pre dobré antioxidačné a protikorózne vlastnosti, ale i pre schopnosť zabráňovať oderu a opotrebeniu niektorých namáhaných súčastí motora, ako sú dvíhatká ventilov, vačky, valcové vložky a plestne krúžky. Doporučuje sa ich použitie i vo zmesi s chlórovanými uhľovodíkmi a ich derivátmi v prevodových olejoch [čs. patent 97 202, franc. pat. 1 487 224, britský pat. 847 193 a 960 623]. Kovové soli dialkylesterov ditiofosforečnej kyseliny sú však tepelne málo stabilné a pri obvyklých skúškach zahrie-

vania pri 120 °C vylučujú z olejových roztokov väčšie množstvo úsad už po 24-hodinovom vystavení zvýšenej teplote. Z toho dôvodu nie sú vhodné ako protioderové prísady do olejov pre silne namáhané prevodové zariadenia.

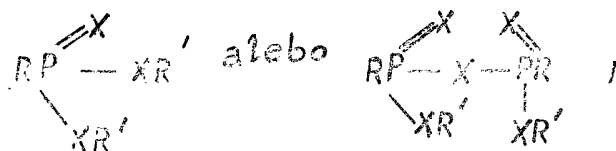
Z ďalších zlúčenín fosforu a síry vykazujú protioderové účinky produkty reakcie sírníkov fosforu s terpénmi (USP 3 060 166), s nenasytenými masnými kyselinami alebo inými masnými látkami (francúzsky patent 1 418 878, USP 3 200 072), s nafténovými kyselinami (AO ZSSR 183 864) alebo produkty reakcie olefinov so sírníkmi fosforu, spracované ďalej vinylovými esterami (USP 3 089 852) alebo s esterami tiokyselín a kyslíčnikom olovnatým (USP 3 196 110).

Kovové alebo amínové soli alebo imidy a amidy v oleji rozpustných produktov reakcie olefinov so sírníkmi fosforu alebo príslušných alkenyltiofosfónových kyselín sa samotné nevyznačujú protioderovými vlastnosťami, ale prejavujú dispergačné účinky a sú tepelne stabilné.

Podľa čs. vynálezu AO 157 995 a 173 175 vykazujú dobré protioderové, antioxidačné a protikorózne účinky prísady na základe zmesi kovových solí dialkylesterov ditiofosforečnej kyseliny a solí alebo amidov a imidov deriváty tiofosfónovej kyseliny. Zmesi derivátov ditiofosforečnej a tiofosfónovej kyseliny môžu obsahovať organické zlúčeniny síry, napríklad dibenzyldisulfid alebo sírené uhľovodíky, čím sa zvyšuje protizáderová charakteristika prísady. Podľa AO 216 297 tepelne a oxidačne stabilná protioderová a protizáderová prísada do prevodových olejov obsahuje v zmesi s derivátmi ditiofosforečnej a tiofosfónovej kyseliny podľa AO 157 995 a AO 173 175 sírený uhľovodík s obsahom 15 až 40 hm. % viazanej síry, pričom na 1 hmot. diel síreného uhľovodíka pripadá 1 až 4 hmot. dielov derivátov ditiofosforečnej a tiofosfónovej kyseliny, ktorých vzájomný pomer je 3 : 7 až 7 : 3.

Zistili sme, že špecifické účinky kompozícií prípad podľa AO 157 995, AO 173 175 a AO 216 297 sa zlepšujú, ak sa v zmesiach s kovovými soľami dialkylesterov ditiofosforečnej kyseliny použijú ako deriváty fosfónových kyselín hydroxyalkylestery, pripravené reakciou derivátov fosfónových a tiofosfónových kyselín s alkylénoxidmi.

Vynález sa týka tepelne a oxidačne stabilnej prísady organických zlúčenín síry a fosforu do mazacích olejov pre prevodové mechanizmy, obsahujúcej 25 až 75 hmot. % kovovej soli dialkylesteru ditiofosforečnej kyseliny s 1 až 20 atómami uhlíka v alkyllovej skupine a 25 až 75 hmot. % derivátu alkyl- alebo alkenylfosfónovej kyseliny s uhľovodíkovým reťazcom mol. hmotnosti 300 až 2 000, v ktorej derivát alkyl- alebo alkenylfosfónovej kyseliny je hydroxyalkylester obecného vzorca



v ktorom

R je alkyl alebo alkenyl mol. hmotnosti 300 až 2 000,

X je kyslík alebo síra a

R' je vodík alebo organický amín alebo imín, napr. dietylentriamín alebo etanolamín, alebo derivát močoviny, alebo skupina $-\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{OH}$, kde n je 2 alebo 3, pričom na 1 atóm fosforu pripadá najmenej 0,5 molu skupín $-\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{OH}$ a kov v soli dialkylesteru ditiofosforečnej kyseliny je výhodne zinok.

Prísada ďalej môže obsahovať najviac 40 hmot. % organické zlúčeniny síry typu sulfidov, disulfidov a sírených alkénov s obsahom síry do 50 hmot. %.

V prísave prítomné soli dialkylesterov ditiofosforečnej kyseliny sa získavajú reakciou alifatických alkoholov s 1 až 20 atómami uhlíka, alebo zmesí viacerých alkoholov so sýrnikom fosforečným za vzniku dialkylesterov ditiofosforečných kyselín obecného vzorca $(\text{RO})_2\text{P}-\text{SH}$, ktoré reakciou



s kyslíčnikmi, hydroxidmi alebo uhličitanmi kovov sa spracovávajú na kovové soli. V ropných olejoch sú rozpustné zinočnaté soli dialkylesterov ditiofosforečných kyselín, obsahujúce 6 alebo viac atómov uhlíka v alkylovom substituentu alebo 1 až 5 atómov uhlíka v zmesných dialkylesteroch ditiofosforečnej kyseliny.

Deriváty fosfónovej kyseliny podľa vynálezu sú produkty reakcie olefinov mol. hmotnosti 300 až 2 000 na báze polymérov propénu a/alebo buténov so sýrnikom fosforečným alebo jeho zmesou s kyslíčnikom fosforečným. Pri reakcii vznikajúcej alkenylfosfónové a alkenyltiofosfónové kyseliny a ich tioanhydridy sa ďalej spracovávajú reakciou s etylénoxidom alebo propylénoxidom na hydroxyalkylestery derivátov fosfónových a tiofosfónových kyselín. Pre zvýšenie konverzie na fosfónové a tiofosfónové kyseliny sa produkty reakcie sírnika fosforečného s polymérnym olefinom pred ďalším spracovaním podrobujú výhodne hydrolýze.

V kompozícii na základe kovovej soli dialkylesteru ditiofosforečnej kyseliny a derivátu fosfónovej kyseliny sa podľa vynálezu môže časť oboch zložiek v množstve najviac 40 hmot. % nahradiť organickou zlúčeninou síry typu sulfidov, disulfidov alebo sírených alkénov. Takými zlúčeninami sú napríklad dibenzylsulfid alebo sírené alkény a terpény s obsahom do 50 hmot. %

viazanej síry, napríklad sírený tetramér propylénu alebo sírená frakcia alkénov s 10 až 20 atómami uhlíka, obsahujúca výhodne viac než 20 hmot. % viazanej síry.

Prísada podľa vynálezu môže byť doplnená ďalšími zložkami, ktoré sa bežne uplatňujú k zabezpečeniu funkčných a fyzikálnych charakteristík mazacích olejov pre automobilové a priemyslové prevodové mechanizmy, napríklad inhibítorom korózie a hrdzavenia, protipenivostnou prísadou, de-emulgátorom, depresantom a modifikátorom viskozity. Zabezpečuje sa tak komplexný účinok prírody bez rušivého vplyvu na iné zložky, prítomné v mazacom oleji.

Prísady podľa vynálezu sa vyznačujú veľmi dobrým protioderovým pôsobením pri bežne používaných laboratórnych hodnoteniach a pri hodnoteniach na skúšobnej prevodovke FZG podľa Niemannu vyhovujú pri 12. stupni zaťaženia s dozáciou 3 až 6 hmot. perc. prírody v oleji.

Po stránke tepelne-oxidačnej stability vyhovujú prevodové oleje s prísadami podľa vynálezu pri skúške podľa ČSN 65 6235 za katalytického pôsobenia medi (pri 150 °C v trvaní 100 hodín) i pri skúške metódou FIAT pri teplote 163 °C.

Skúšané oleje s prísadami podľa vynálezu vyhovujú požiadavkám korózných skúšok na meď podľa ČSN 65 6075 a na oceľ podľa ČSN 65 6249 a tiež skúške podľa Bokowieckého [Schweizer Archiv 19, 22—31, [1953]].

Príklady:

Základový olej:

selektívny rafinát s obsahom 1 hmot. % modifikátora viskozity polymetakrylátového typu, 0,005 hmot. % inhibítora hrdzavenia, 0,002 hmot. % polysiloxánu a 0,3 hmot. % deemulgátora. Viskozita 15,4 mm^2s^{-1} pri 100 °C, viskozitný index 90,7, dynamická viskozita 43,2 Pas pri -18 °C.

Použité zložky prísad:

Zložka A. Kovová soľ diesteru ditiofosforečnej kyseliny

vzorka A.1 — alkyl C_4 a C_8 ; kov: Zn

vzorka A.2 — alkyl C_1 až C_{20} ; kov: Zn

Zložka B. Hydroxyalkylester alkenyltiofosfónovej kyseliny na báze:

vzorka B.1 — polybuténu priem. mol. hmotnosti 940 a etylénoxidu, fosfor : etylénoxid 1 : 1 (mól)

vzorka B.2 — polypropylénu priem. mol. hmotnosti 720 a propylénoxidu, fosfor : propylénoxid 1 : 0,8 (mól)

vzorka B.3 — ako vzorka B.1, fosfor : etylénoxid 1 : 0,5 (mól), spracované reakciou s močovinou, obsahuje 2,2 hmot. % P, 1,6 hmot. % S, 0,7 hmot. % N

vzorka B.4 — polybutén priem. mol. hmotnosti 940, Ba soľ alkenyltiofosfónovej kyseliny

Zložka C. Organická zlúčenina síry

vzorka C.1 — sírený tetramér propylénu s 26 hmot. % S

vzorka C.2 — dibenzyldisulfid

Pri hodnotení aplikačných vlastností sa použili nasledovné metódy a hodnotenia:

1. Protiderové a protizáderové vlastnosti:

a) na štvorgulkovom prístroji:

I. hodnotenie ČKS podľa ČSN 65 6254 (záderové zaťaženie)

II. hodnotenie VUO podľa ČSN 65 6254

b) na prístroji Timken:

hodnotí sa pevnosť olejového filmu v oblasti medzného trenia pri použití konštantného materiálu skúšobným elementom

c) na skúšobnej prevodovke FZG podľa Niemannu so šírkou skúšobných kolies 20

milimetrov (metóda A20/8,3/90). Určuje sa nevyhovujúci stupeň zaťaženia pri postupnom zvyšovaní zaťaženia od 1. do 12. stupňa (skúšobný beh 15 min., počiatočná teplota oleja 90 °C), pri ktorom oder skúšobného súkolia, zistený vážením, presiahne povolenú mieru.

2. Tepelno-oxidačná stabilita:

sa skúšala v prevodovke FIAT za presne špecifikovaného tepelného a mechanického namáhania oleja pri kontinuálnom a konštantnom privode vzduchu pri teplote 163 °C po dobu 50 hodín. Po skúške sa vyhodnocuje vzrast viskozity oleja, obsah nerozpustných látok v HEO a hmotnostný úbytok vložené Cu-doštičky.

3. Korózne pôsobenia:

a) na meď podľa ČSN 65 6075 pri teplote 120 °C v trvaní 4 hodiny. Hodnotí sa skúšobná doštička vizuálne štyrmi stupňami

b) na ocel skúškou podľa Bukowieckeho pri teplote 120 °C v trvaní 7 dní a následne v prostredí nasýtených vodných pár pri teplote miestnosti po dobu 168 hodín. Hodnotí sa zmena hmotnosti skúšobnej doštičky a stupeň hrdzavenia: 0 — povrch bez zmeny; 1 — zmena lesku, prípadne ojedinelé stopy hrdze; 2 — riedko rozložená hrdza po časti povrchu; 3 — súvislá vrstva hrdze.

Výsledky hodnotení sa uvádzajú v tabuľke.

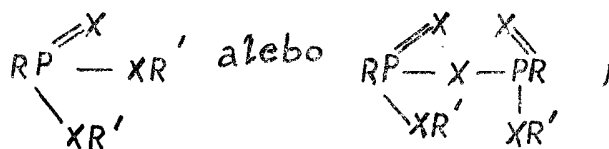
Tabuľka

Vzorka číslo	1	2	3	4	5	6	7	8
Zložka prísady:								
A.1 hm. %	75	50	50	50		35	50	50
A.2 hm. %					70			
B.1 hm. %	25	50				35	45	
B.2 hm. %			50		30			
B.3 hm. %				50				
B.4 hm. %								50
C.1 hm. %						30		
C.2 hm. %							5	
Obsah kompozície v oleji hm. %	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Výsledky hodnotenia:								
1.1 Protizáderové a protioderové účinky:								
1.1 Štvordulkový prístroj								
a) hodnota ČKS kg/kg	200/ /224	200/ /224	200/ /224	200/ /224	200/ /224	398/ /447	300/ /320	178/ /200
b) hodnota VUO	42,5	46,3	47,1	51,7	45	67,4	58,9	45
1.2 Prístroj Timken								
OK Lb	54	56	56	54	55	55	55	47
1.3 Prevodovka FZG								
A20-8,3/90 — nevyhovujúci stupeň	12	12	12	12	12	12	12	12
2. Tepelno-oxidačná stabilita								
2.1 Prevodovka FIAT (163 °C, 50 h)								
a) vzrast viskozity oleja %	0,07	0,10	0,15	0,12	0,08	1,50	1,40	13,2
b) látky nerozpustné v HEO hm. %	1,04	1,20	1,10	1,15	1,11	1,13	0,24	0,74
c) hmotnostný úbytok Cu-doštičky g	0,61	0,60	0,55	0,51	0,63	0,76	0,72	0,22
3. Korózne pôsobenie								
3.1 na meď podľa ČSN 65 6075	1	1	1	1	1	1	1	1
3.2 na ocel podľa Bukowieckeho								
a) po 168 h v oleji pri 120 °C, zmena hmot. g/m ²	-0,14	-0,02	-0,04	-0,02	-0,12	-0,13	-0,06	-0,10
b) po a) v prostredí nasýtených pár, zmena hmotnosti g/m ²	-0,08	+0,17	+0,09	+0,05	-0,07	-0,04	+0,07	+0,08
c) stupeň hrdzavenia	1	1	1	1	1	1	1	1

PREDMET VYNÁLEZU

1. Tepelne a oxidačne stabilná prísada organických zlúčenín síry a fosforu do mazacích olejov pre prevodové mechanizmy, obsahujúca 25 až 75 hmot. % kovovej soli dialkylesteru ditiiofosforečnej kyseliny s 1 až 20 atómami uhlíka v alkylovej skupine, 25

až 75 hmot. % derivátu alkyl alebo alkenyl-fosfónovej kyseliny s uhľovodíkovým reťazcom mol. hmotnosti 300 až 2 000, vyznačujúca sa tým, že derivát alkyl- alebo alkenyl-fosfónovej kyseliny je hydroxyalkylester obecného vzorca



v ktorom

R je alkyl alebo alkenyl mol. hmotnosti 300 až 2 000,

X je kyslík alebo síra a

R' je vodík alebo organický amín alebo imín, napr. dietyléntriámín alebo etanolamíny, alebo derivát močoviny, alebo skupina $-C_nH_{2n}OH$, kde n je 2 alebo 3, pričom na 1 atóm fosforu pripadá najmenej 0,5 molu skupín $-C_nH_{2n}OH$ a kov v soli dialkyles-

teru ditiofosforečnej kyseliny je výhodne zinok.

2. Tepelne a oxidačne stabilná prísada do mazacích olejov pre prevodové mechanizmy podľa bodu 1, vyznačujúce sa tým, že ďalej obsahuje najviac 40 hmot. % organickej zlúčeniny síry typu sulfidov, disulfidov a sírených alkénov s obsahom do 50 hmot. % viazanej síry.