

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 132 000

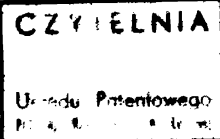
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 81 08 10 /P. 232601/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 83 02 14

Opis patentowy opublikowano: 1987 05 30



Int. Cl.³ C10M 1/48

Twórcy wynalazku:

Winicjusz Stenik, Włodzimierz Montewski, Lidia
Burczyk, Michał Krasodomski, Jerzy Kuśmierek,
Mieczysław Kotowski, Marek Kenia

Uprawniony z patentu:

Instytut Technologii Nafty, Kraków /Polska/

WIELOFUNKCYJNY DODATEK SIARKOWO-FOSFOROWO-AZOTOWY DLA OLEJÓW, ZWŁASZCZA DO PRZEKŁADNI PRZEMYSŁOWYCH

Przedmiotem wynalazku jest wielofunkcyjny dodatek siarkowo-fosforowo-azotowy dla olejów, zwłaszcza do przekładni przemysłowych o określonych zawartościach siarki, fosforu, azotu, które spełniają rolę pierwiastków aktywnych. Pierwiastki te, wprowadzone są przez odpowiednie związki lub mieszaniny związków, które zapewniają w konsekwencji olejom do przekładni przemysłowych dobre własności przeciwzużyciowe, przeciwzatarciowe, wysoką stabilność termooxydacyjną, dobrą odporność na emulgowanie, wreszcie dobre własności przeciwkorozyjne i przeciwrdzewne. Istotne są wzajemne stosunki między wymienionymi pierwiastkami, ich stężenia w pakiecie, wreszcie typy związków lub mieszanin, które wprowadzają pierwiastki aktywne.

Tego typu oleje uszlachetniane wielofunkcyjnymi kompozycjami służą do smarowania przekładni przemysłowych przenoszących duże obciążenia, pracujących w podwyższonych temperaturach, a zatem przekładni maszyn walcowniczych, budowlanych, przekładni stosowanych w przemyśle cementowym, chemicznym, okrętowym i energetycznym.

Znanych jest kilka typów dodatków, z których powszechnie znane są nafteniany ołowiu, siarkowane estry kwasów tłuszczowych i ich mieszaniny.

Według patentu St. Zjedn. Am. nr 3 637 500, do tego celu mogą być stosowane siarkowane estry kwasów tłuszczowych. Wg. patentu St. Zjedn. Am. nr 3 558 511 najczęściej stosowany jest siarkowany olej spermacetowy o zawartości siarki 13% w mieszaninie z naftenianem ołowiu.

Stosowane dotychczas związki lub kompozycje, głównie zawierające siarkę i ołów jako pierwiastki aktywne charakteryzowały się dobrą smarnością, lecz nie posiadały własności termooxydacyjnych na wymaganym poziomie, szczególnie w aspekcie wzrastających wymagań stawianych olejom przekładniowym przez poszczególne gałęzie przemysłu. Zawartość ołowiu w tego typu dodatkach stwarzała dodatkowe zagrożenia środowiska naturalnego w przeciwieństwie do proponowanych według wynalazku kompozycji, nie zawierających tego pierwiastka.

Wielofunkcyjny dodatek siarkowo-fosforowo-azotowy dla olejów, zwłaszcza do przekładni przemysłowych, według wynalazku, zawiera 60 do 80% masowych siarkowanych estrów kwasów tłuszczowych, 0 do 2,5% masowych amidów kwasów tłuszczowych lub amin tłuszczowych i 0 do 5,0% masowych deaktywatorów metali oraz 20 do 40% masowych związków siarkowo-fosforowo-azotowych zawierających 25 do 35% masowych siarki i pierwiastków aktywnych w stosunkach molowych siarki: fosforu: azotu = 1,0 : /0,05 do 0,08/ : /0,05 do 0,07/.

Nośnikami siarki są siarkowane olefiny, siarkowane poliolefiny, sole amoniowe kwasów dwualkilodwutiofosforowych, sole alkiloamoniowe kwasów dwualkilodwutiofosforowych, trójestry kwasów dwutiofosforowych, nośnikami fosforu są sole amoniowe kwasów dwualkilodwutiofosforowych, sole alkiloamoniowe kwasów dwualkilodwutiofosforowych, trójestry kwasów dwutiofosforowych, sole amoniowe kwasów dwualkilofosforowych, sole alkiloamoniowe kwasów dwualkilofosforowych, trójestry kwasu fosforowego, nośnikami azotu są sole amoniowe kwasów dwualkilodwutiofosforowych i dwualkilofosforowych, sole alkiloamoniowe kwasów dwualkilodwutiofosforowych i dwualkilofosforowych. W kompozycji siarkowo-fosforowo-azotowej zawartość siarki wynosi 15 do 18% masowych, zawartość fosforu 0,3 do 0,6% masowych i zawartość azotu 0,1 do 0,3% masowych.

Stwierdzono, że istnieją zjawiska synergizmu między wymienionymi związkami. Nie uzyskano bowiem tak dobrych wyników przy stosowaniu pojedynczych związków jak przy kompozycjach siarkowo-fosforowo-azotowych. W zależności od szczegółowego przeznaczenia kompozycja zawiera 0-2,5% amin lub amidów podwyższających dodatkowo właściwości antyrdzewne i antykorozyjne oraz 0-5,0% deaktywatorów metali, obniżających dodatkowo kataliczne działanie metali na szybkość procesów utleniania w oleju uszlachetnionym.

P r z y k ł a d I. W reaktorze pierwszym prowadzi się reakcję tworzenia soli amoniowej, wprowadzając 970 g /5 moli/ dwuestru butylowego kwasu fosforowego oraz 1335 g /5 moli/ aminy oleinowej. Reakcję prowadzi się w temp. 90°C przez 1 h. W tych warunkach uzyskuje się produkt A o zawartości fosforu P = 6,72% i azotu N = 3,04%.

W reaktorze drugim prowadzi się analogiczną reakcję, wprowadzając 1050 g /5 moli/ aminy oleinowej. Reakcję prowadzi się w temp. 90°C przez 1 h. W wyniku reakcji uzyskuje się produkt B o zawartości P = 6,5% i N = 2,94%.

W reaktorze trzecim prowadzi się reakcję siarkowania trójestru butylowego kwasu fosforowego, wprowadzając 1250 g /5 moli/ fosforynu trójbutylowego, oraz 186 g /5,5 mola/ siarki elementarnej. Reakcję prowadzi się w temp. 130-150°C przez 3 h. Pozostałą nieprzereagowaną siarkę odcępa się po ochłodzeniu roztworu. Uzyskany produkt C zawiera P = 11,0% i S = 11,35%.

P r z y k ł a d II. Do reaktora o pojemności 3000 cm³ wprowadza się 466,0 g produktu A /przykład I/, 100,0 g produktu C /przykład I/, 1366,0 g siarkowanego izobutyleny oraz 8,0 estru metylowego kwasu oleinowego. Mieszaninę ogrzewa się w temp. 80°C mieszając przez 1 h. Uzyskany zestaw związków PNS zawiera S = 32%, P = 2,1%, N = 0,7%.

P r z y k ł a d III. Do reaktora o pojemności 3000 cm³ wprowadza się 500,0 g produktu B /przykład I/, 66,0 g produktu C /przykład I/, 1266,0 g siarkowanego izobutyleny, 166,0 g estru metylowego kwasu oleinowego. Mieszaninę ogrzewa się w temp. 80°C mieszając przez 1 h. Uzyskany zestaw związków PNS zawiera S = 29,5%, P = 2,0%, N = 0,73%.

P r z y k ł a d IV. Do reaktora pierwszego o pojemności 5000 cm³ wprowadza się 1050,0 g /30%/ zestaw związków PNS /przykład II/, oraz 2450,0 g /70%/ siarkowanych estrów kwasów tłuszczowych. Kompozycję ogrzaną do temp. 80°C miesza się przez 1 h. Uzyskuje się kompozycję I o składzie S = 15,9%, P = 0,63%, N = 0,21%.

P r z y k ł a d V. Do reaktora drugiego o pojemności 5000 cm³ wprowadza się 1050,0 g /30%/ zestaw związków PNS /przykład III/ oraz 2450,0 g /70%/ siarkowanych estrów kwasów tłuszczowych. Kompozycję ogrzaną do temp. 80°C miesza się przez 1 h. Uzyskuje się kompozycję II o składzie S = 15,15%, P = 0,60%, N = 0,22%.

P r z y k ł a d VI. Do reaktora o pojemności 5000 cm³ wprowadza się 105 g produktu A /przykład I/, 122,5 g produktu B /przykład I/, 35 g produktu C /przykład I/, 17,5 g estru metylowego kwasu oleinowego, 770 g siarkowanego izobutyleny, 2450,0 g siarkowanych estrów kwasów tłuszczowych. Kompozycję miesza się przez 1 h w temperaturze 80°C. Uzyskuje się kompozycję III o składzie S = 16,53%, P = 0,54%, N = 0,20%.

P r z y k ł a d VII. Uzyskane kompozycje I, II, III są klarowne, całkowicie rozpuszczalne w olejach o lepkościach 50°C 30,0-300,0 mm²/s. Wyżej wymienione oleje badano z dodatkiem poszczególnych kompozycji I, II, III w ilości 4% i porównano z dodatkami typu S-Pb. Wyniki badań eksploatacyjnych zestawów olejowych według tabeli 1 przedstawiono w tabeli 2.

T a b e l a 1
Zestaw olejów do badań

Składnik	1	2	3	4
Olej bazowy x/ o lepkości 76-80 mm ² /s w 50°C	96%			
Olej bazowy x/ o lepkości 170-175 mm ² /s w 50°C		96%		89%
Olej bazowy xx/ o lepkości 270-280 mm ² /s w 50°C			96%	
Kompozycja I	4%			
Kompozycja II		4%		
Kompozycja III			4%	
Naft. Pb + SEKT				11%

x/ olej bazowy z dodatkiem 1% wiskozatora i 0,003% dodatku przeciwpiennego

xx/ olej bazowy z dodatkiem 3% wiskozatora i 0,003% dodatku przeciwpiennego

T a b e l a 2
Wyniki badań zestawów olejowych

Zestaw olejowy	Średnica skaż w /mm/ przy obciążeniu w N x 9,81								Próba 20N x 9,81 1 h średnica skaż /mm/	Korozja wg ASTM 130 na pł.Cu	Zmiany przy utlenianiu w czasie 280 h	
	80	100	126	160	200	250	315	400			LK mg KOH/g	Zmiana /wzrost lepkości w 50 w %
1	0,40	0,64	1,66	1,79	1,99	2,34	2,71	zesp.	0,25	1 a	-	-
2	0,40	0,56	1,49	1,72	1,84	2,26	2,45	3,34	0,25	1a	1,7	22,1
3	0,37	0,54	1,46	1,52	1,67	1,91	2,58	3,12	0,25	1 a	-	-
4	0,69	0,90	1,21	1,44	1,76	2,13	2,58	3,05	0,39	1 a	7,4	69,9

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Wielofunkcyjny dodatek siarkowo-fosforowo-azotowy dla olejów, zwłaszcza do przekładni przemysłowych z udziałem siarkowanych estrów kwasów tłuszczowych, z n a m i e n n y t y m, że zawiera 60 do 80% masowych siarkowanych estrów kwasów tłuszczowych i 0 do 2,5% masowych amidów kwasów tłuszczowych lub amin tłuszczowych i 0 do 5,0% masowych dezaktywatorów metali oraz 20 do 40% masowych związków siarkowo-fosforowo-azotowych zawierających 25 do 35% masowych pierwiastków aktywnych w stosunkach molowych siarki: fosforu : azotu = 1,0 : /0,05 do 0,08/ : /0,05 do 0,07/ przy czym nośnikami siarki są siarkowane olefiny, siarkowane poliolefiny, sole amoniowe kwasów

dwualkilodwutiofosforowych, sole alkiloamoniowe kwasów dwualkilodwutiofosforowych, trójestry kwasów dwutiofosforowych, nośnikami fosforu są sole amoniowe kwasów dwualkilodwutiofosforowych, sole alkiloaminowe kwasów dwualkilodwutiofosforowych, trójestry kwasów dwutiofosforowych, sole amoniowe kwasów dwualkilofosforowych, sole alkiloamoniowe kwasów dwualkilofosforowych, trójestry kwasu fosforowego, nośnikami azotu są sole amoniowe kwasów dwualkilodwutiofosforowych i dwualkilofosforowych, sole alkiloamoniowe kwasów dwualkilodwutiofosforowych i dwualkilofosforowych, tak by zawartość siarki w kompozycji wynosiła 15 do 18% masowych, zawartość fosforu 0,3 do 0,6% masowych i zawartość azotu 0,1 do 0,3% masowych.