



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

203487

(11) (B1)

/22/ Prihlášené 03 10 78
/21/ /PV 6375-78/

(51) Int. Cl.³
C 10 M 1/48
C 07 F 9/04

(40) Zverejnené 30 06 80

(45) Vydané 15 12 82

(75)
Autor vynálezu

KLUCHO PAVOL dr., MAŤAŠ MICHAL ing. DrSc., FOLTÁNOVÁ STELLA dr.
a SZŮCS LADISLAV ing., BRATISLAVA

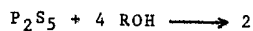
(54) Spôsob prípravy antimonito-zinočnatých ditiofosfátových prípad
do mazadiel

1

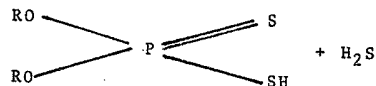
Vynález sa týka spôsobu prípravy antimonito-zinočnatých ditiofosfátových prípad do mazadiel na báze individuálnych alebo zmesných 0,0-dialkylditiofosforečných kyselín a/alebo individuálnych alebo zmesných 0,0-dialkylarylditiofosforečných a/alebo individuálnych alebo zmesných 0-alkyl-0-alkylarylditiofosforečných kyselín alebo ich ľubovoľných zmesí. Ditiofosforečné kyseliny obsahujú jeden až tridsať uhlíkových atómov v alkylovom alebo v alkylarylovom reťazci.

Príprava antimonito-zinočnatých ditiofosfátov sa deje privedením ditiofosforečných kyselín do styku s kyslíčnikom antimonitým a zinočnatým v množstve odpovedajúcom hmotnostnému pomeru soli zinočnatej ku antimonitej 2 : 1 až 50 : 1. Neutralizácia ditiofosforečných kyselín sa deje pri teplote 60 °C až 150 °C po dobu 0,5 až 12 hodín za sústavného odstraňovania reakčnej vody s výhodou pomocou alkánických uhľovodíkových vynášačov. Je výhodné pracovať s kyslíčnikom zinočnatým v prebytku pohybujúcim sa v rozmedzí od 0,001 % hmotnostného do 90 % hmotnostných.

Východiskové ditiofosforečné kyseliny sa pripravujú známymi postupmi pomocou sirníka fosforečného /P₂S₅/ a alifatických alkoholov priamoretazcových a/alebo rozvetvených a/alebo alkylfenolov a ich zmesí. Princíp reakcie ich prípravy je nasledovný:



R znamená alkyl alebo alkylaryl radikál.



Alkoholy s alkylfenoly musia mať dostatočnú veľkosť molekuly, aby sa zabezpečila rozpustnosť ditiofosfátových prípad v ropných produktoch. Typická priemerná dĺžka reťazca alkoholov

203487

býva okolo C_5 , pričom najnižší alkohol môže byť C_1 , a najdlhší nebýva spravidla nad C_{30} . Alkylfenoly obsahujú spravidla 7 až 30 uhlíkových atómov.

Príprava a použitie niektorých zmesí solí dialkylditiofosforečných kyselín ako prísad do mazadiel, v ktorých soliach je zinočnatá soľ v zmesi so soľami, ako je Cd, Ni, Bi a Ba, sú opísané v patentovej a časopiseckej literatúre.

V britskom patente č. 957 017 je opísaná príprava a použitie zmesi solí Zn a Ni O,O-dialkylditiofosforečnej kyseliny.

Britský patent č. 1 163 025 si nárokuje prípravu a použitie zmesi solí Zn/Bi, Bi/Cd O,O-dialkylditiofosforečných kyselín na báze alifatických alkoholov a rozličnej dĺžke alkylu a o rôznom pomere kationov Zn/Bi, Bi/Cd.

G. J. J. Yayne a J. S. Elliott opisujú v J. Inst. of Petrol, 56, 42-49 /1970/ vykonané testy na skúšobných prístrojoch Timken a na štvorguľkovom prístroji so zmesou solí Zn/Bi-O,O-dialkylditiofosforečných kyselín v ropnom oleji.

Príprava a použitie samotných antimonitých solí O,O-dialkylditiofosforečných kyselín ako prísad do mazadiel je opísaná v mnohých patentoch, napríklad v britskom patente č. 991 158, vo francúzskom patente č. 1 560 161 a v patente Južnej Afriky č. 6 802 089.

Nenašli sme v literatúre údaje o príprave a použití prísad typu zmesných solí Sb/Zn-O,O-ditiofosforečných kyselín.

Je známe, že zinočnaté ditiofosfáty ako prísady do mazadiel majú dobré antioxidačné, protidierové a mierne protizadieracie účinky a nevykazujú korozívnosť na oceli a na medi. Antimonitné ditiofosfáty vykazujú oproti zinočnatým ditiofosfátom značne vyššie protizadieracie účinky, avšak nižšiu tepelnú stabilitu a sú korozívne na medi.

Korozívnosť ditiofosfátu antimonitého na medi, stanovenú podľa známych testov ako napríklad ASTM D-130-65, sa nepodarilo odstrániť alebo v dostatočnej miere potlačiť pomocou prídavku inhibítorov korózie dostupných na trhu.

Postupom podľa tohoto vynálezu možno pripraviť zmesnú antimonito-zinočnatú ditiofosfátovú prírodu s výhodným využitím kladných vlastností obidvoch solí antimonitej a zinočnatej a s potlačením negatívnych vlastností ditiofosfátu antimonitého, ako je jeho korozívnosť a nízka tepelná stabilita.

Zmesná antimonito-zinočnatá ditiofosfátová príprava, pripravená postupom podľa tohoto vynálezu, má väčšie vysokotlaké účinky, ako je ditiofosfát zinočnatý, vyššiu tepelnú stabilitu ako ditiofosfát antimonitý, nevykazuje korozívnosť na oceli ani na medi a má dobrý inhibičný účinok voči oxidácii.

Zmesná antimonito-zinočnatá ditiofosfátová príprava zlepšuje hlavne vysokotlaké a antioxidačné vlastnosti mazacích olejov a plastických mazív a je obzvlášť vhodná najmä do olejov prevodových, ložiskových, hydraulických, do chladiacomazacích olejov a emulzií používaných na obrábanie a tvárnenie kovov, ako sú operácie: rezanie, vŕtanie, frézovanie, brúsenie a iné.

Antimonitá zložka komplexného ditiofosfátu antimonito-zinočnatého zvyšuje podstatne protizadierací účinok mazadiel oproti samotnému ditiofosfátu zinočnatému a zabezpečuje dostatočnú účinnosť mazadla oproti zadreniu trúcich sa povrchov i v kritických podmienkach mazacieho procesu, ako je náhle stúpnutie tlakov na mazaných povrchoch v dôsledku vonkajších nárazov, prudké zmeny rýchlostí, začiatok pohybu a pod.

Pre prípravu antimonito-zinočnatej soli ditiofosforečných kyselín sa môžu použiť O,O-di-

alkylditiofosforečné kyseliny ako chemické jedince alebo zmesi rôznych kyselín. Alkylový reťazec môže obsahovať rovnaký alebo rôzny počet uhlíkových atómov. Alkylové reťazce môžu byť priamoreťazcové alebo rozvetvené alebo cyklánické. Môžu obsahovať 1 až 30 uhlíkových atómov.

Alkylarylovým reťazcom môže byť alkylfenol obsahujúci 1 až 24 uhlíkových atómov v alkylovom radikále. Alkylly môžu byť rovnoreťazcové alebo rozvetvené.

Jedna ditiofosforečná kyselina môže tiež obsahovať jeden alkylový a jeden alkylarylový radikál.

V závislosti na dĺžke alkylového alebo alkylarylového reťazca v ditiofosforečnej kyseline a v závislosti na veľkosti molekuly vynášača vody sa teplota neutralizácie ditiofosforečných kyselín kyslíčnikom antimonitým a zinočnatým môže pohybovať v rozmedzí 60 °C až 150 °C. Experimentálne bolo zistené, že so vzrastom molekulovej hmotnosti ditiofosforečných kyselín vzrastá aj teplota potrebná na neutralizačnú reakciu.

So vzrastom molekulovej hmotnosti východiskových ditiofosforečných kyselín vzrastá čas, potrebný pre úplnú neutralizáciu kyselín kyslíčnikom antimonu a zinku. Reakčný čas sa môže pohybovať v rozmedzí 0,5 hodín až 12 hodín.

Vysokotlaké účinky antimonito-zinočnatých ditiofosfátových prísad závisia jednak od typu východiskových ditiofosforečných kyselín a od pomeru antimonu k zinku v nich. Hmotnostný pomer soli zinočnatej k antimonitej sa môže meniť od 2 : 1 do 50 : 1. Najlepšie účinky vykazujú zlúčeniny s uvedeným pomerom 3 : 1 až 10 : 1. Kvalitatívne testy jednotlivých ditiofosfátov ukázali, že je počas neutralizácie výhodné pracovať s 0,001% až 90% prebytkom kyslíčnika zinočnatého počítané na stechiometrické množstvo.

Pri neutralizácii ditiofosforečných kyselín kyslíčnikom antimonitým a zinočnatým vzniká reakčná voda. Aby sa reakcia posúvala v prospech cieľových solí, je nutné nepretržite odstraňovať vodu z reakčnej zmesi. Možno použiť vákuum a ohrievanie zmesi. S ohľadom na presne dané tepelné namáhanie cieľového produktu sa výhodnejším ukázali uhľovodíkové vynášače vody.

Z hľadiska technologickej praxe sa môžu ako vynášače vody aplikovať n-alkánické, izoalkánické, cyklánické, alkylcyklánické, aromatické a alkylaromatické uhľovodíky obsahujúce minimálne 6 uhlíkových atómov v molekule a vriace maximálne pri 150 °C, a to vo forme buď chemických jedincov alebo ich ľubovoľných zmesí. Minimálny obsah vynášača vody je 10 % hmotnostných, počítané na reakčnú zmes.

Ďalej uvedené príklady, ktorými sa však tento vynález neobmedzuje, ilustrujú hlavné spôsoby prípravy antimonito-zinočnatej ditiofosfátovej prísady.

P r í k l a d 1

Do 500 cm³ banky opatrenej miešadlom, teplomerom, chladičom a príivodom pre dusík sa predloží 100 g/0,33 molu/ 97% 0-izobutyl-0-2-etylhexylditiofosforečnej kyseliny a 200 cm³ benzénu. Obsah banky sa za intenzívneho miešania a príivodu dusíka vyhreje na 80 °C a pri tejto teplote sa pomaly pridáva 2,6 g /0,009 molu/ Sb₂O₃ a 11,0 g/0,14 molu/ ZnO. Po zreagovaní ZnO a Sb₂O₃ a vydestilovaní reakčnej vody sa pridá 2,2 g, t.j. 20% prebytok ZnO /0,03 molu/ a zmes sa nechá doreagovať ešte 2 hodiny. Po skončení reakcie, keď sa už netvorí žiadna reakčná voda, sa produkt prefiltruje, benzén sa oddestiluje. Získa sa viskózný žltý produkt, ktorý obsahuje 9,4 % hmotnostného P, 8,0 % hmotnostných Zn a 2,0 % hmotnostné Sb.

Tepelná stabilita nezriedeného produktu je 140 °C. Korozívnosť oleja na medi podľa ASTM D-130-65, obsahujúceho 7,3 % hmotnostného prísady, vykazuje stupeň 1. Na 4-GP sa dosahuje hodnota 300/310 kp a VUO = 71,2.

P r í k l a d 2

Do 500 cm³ banky opatrenej miešadlom, teplomerom, chladičom, prívodom pre dusík sa predloží 100 g / 0,33 molu / 97% O-izobutyl-O-2-etylhexylditiofosforečnej kyseliny a 200 cm³ benzénu. Obsah banky sa za intenzívneho miešania a prívodu dusíka vyhreje na 80 °C a pri tejto teplote sa pomaly pridáva 2,2 g / 0,008 molu / Sb₂O₃ a 11,3 g / 0,14 molu / ZnO. Po zreagovaní ZnO a Sb₂O₃ a vydestilovaní reakčnej vody sa pridá 20% prebytok ZnO, t.j. 2,3 g / 0,03 molu / a zmes sa nechá doreagovať ešte 2 hodiny. Po skončení reakcie, keď sa už netvorí žiadna reakčná voda, sa produkt prefiltruje a benzén sa oddestiluje. Získa sa viskózný žltý produkt, ktorý obsahuje 9,4 % hmotnostného P, 8,3 % hmotnostného Zn a 1,7 % hmotnostného Sb.

Tepelná stabilita nezriedeného produktu je 140 °C. Koroziivnosť na medi podľa ASTM D-130-65 v koncentrácii 7,3 % hmotnostného v základnom oleji je stupeň 1. Na 4-GP sa dosiahla hodnota 280/290 kp, VUO = 68,1.

P r í k l a d 3

Do 500 cm³ banky opatrenej miešadlom, teplomerom, chladičom a prívodom pre dusík sa predloží 100 g / 0,14 molu / 97% O,O-di/alkylfenyl/ditiofosforečnej kyseliny a 200 cm³ toluénu. Obsah banky sa za intenzívneho miešania a prívodu dusíka vyhreje na 110 °C a pri tejto teplote sa pomaly pridáva 0,9 g / 0,003 molu / Sb₂O₃ a 4,6 g / 0,06 molu / ZnO. Po zreagovaní ZnO a Sb₂O₃ a vydestilovaní reakčnej vody sa pridá 30% prebytok ZnO 1,4 g / 0,02 molu / a zmes sa nechá doreagovať ešte 4 hodiny. Po skončení reakcie, keď sa už netvorí žiadna reakčná voda, sa produkt prefiltruje, toluén sa oddestiluje. Získa sa viskózný žltý produkt, ktorý obsahuje 3,9 % hmotnostného P, 3,6 % hmotnostného Zn a 0,70 % hmotnostného Sb.

Tepelná stabilita nezriedeného produktu je nad 150 °C. Olej obsahujúci 10 % hmotnostných prísady vykazuje koroziivnosť na medi podľa ASTM D-130-65 stupeň 1 a na 4-GP hodnotu 260/270 kp.

Pre ilustráciu uvádzame vysokotlakové vlastnosti niektorých Sb-Zn-ditiofosfátov, stanovené FZG-testom 20/16,6/90.

Sb-Zn-ditiofosfát pripravený podľa príkladu	Koncentrácia prísady v základnom oleji /% hm/	FZG test 20/16,6/90 /škod.stup./	Celkové opotrebenie súkolia /mg/
1	7,3	nad 12	8
2	3,5	nad 12	18
2	6,0	nad 12	19

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob prípravy antimonito-zinočnatých ditiofosfátových prísad do mazadiel vyznačujúci sa tým, že sa individuálne alebo zmesné O,O-dialkylditiofosforečné a/alebo individuálne alebo zmesné O,O-dialkylarylditiofosforečné kyseliny a/alebo individuálne alebo zmesné O-alkyl-O-alkylaryl-ditiofosforečné kyseliny alebo ich ľubovoľné zmesi obsahujúce 1 až 30 uhlíkových atómov v alkylovom alebo alkylarylovom reťazci privedú pri teplote 60 °C až 150 °C, s výhodou pri teplote 80 °C až 120 °C, po dobu 0,5 hodín až 12 hodín, do styku s kyslíčnikom antimonitým a, zinočnatým v množstve odpovedajúcom hmotnostnému pomeru soli zinočnatej k antimonitej 2 : 1 až 50 : 1, s výhodou 3 : 1 až 10 : 1 za sústavného odstraňovania reakčnej vody.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa ditiofosforečná kyselina alebo zmes ditiofosforečných kyselín privedie do styku s prebytkom kyslíčnika zinočnatého 0,001 % hmotnostného až 90 % hmotnostných, s výhodou 10 % hmotnostných až 20 % hmotnostných počítaných na stechiometrické množstvo.

3. Spôsob podľa bodu 1 a 2 vyznačujúci sa tým, že sa voda z reakčnej zmesi odstraňuje pomocou uhľovodíkových vynášačov obsahujúcich minimálne 6 uhľíkových atómov v molekule, s výhodou pomocou alkánických vynášačov.