

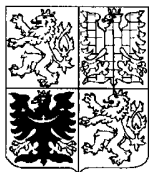
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1999 -3214

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **04.03.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **12.03.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/19710160**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.01.2000**
(Věstník č. 1/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/EP98/01196**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/40451**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 10 M 137/08

C 10 M 169/04

/(C 10 M 169/04, C 10 M 101:00, C 10 M 129:60, C 10 M 137:08, C 10 N 30:06, C 10 N 40:20)

(71) Přihlašovatel:

CLARIANT GMBH, Frankfurt am Main, DE;

(72) Původce:

Pyka Peter, Augsburg, DE;

Vollnhals Barbara, Gersthofen, DE;

Pomrehn Bernd, Rückersdorf, DE;

(74) Zástupce:

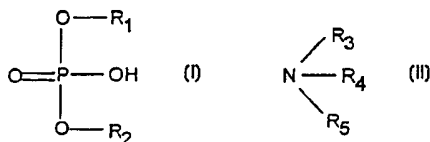
Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
120 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Estery kyseliny fosforečné jako vysokotlaká aditiva

(57) Anotace:

Směsi jednoho nebo více esterů kyseliny fosforečné obecného vzorce I s jedním nebo více aminy obecného vzorce II je možno použít jako vysokotlakých aditiv v chladicích mazacích látkách, nemísitelných s vodou.



Estery kyseliny fosforečné jako vysokotlaká aditiva

Oblast techniky

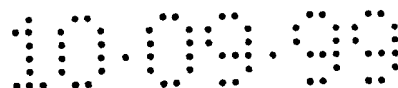
Vynález se týká použití směsí jednoho nebo více esterů kyseliny fosforečné s jedním nebo více aminy jako vysokotlakých aditiv v chladicích mazacích látkách, nemísitelných s vodou.

Dosavadní stav techniky

Chladicí mazací látky nemísitelné s vodou jsou minerální nebo syntetické oleje s přísadou nebo bez přísady účinné látky. Účinnou látku obsahující chladicí mazací látky se označují také jako "legované chladicí mazací látky".

Účinné látky, obsažené v chladicích mazacích látkách nemísitelných s vodou, slouží například pro zlepšení mazivosti, oddolnosti vůči opotřebení, antikorozní ochrany, oddolnosti vůči stárnutí a pěnivosti. Druh a množství použitých přísad se řídí podle obtížnosti odpovídající oblasti použití. Chladicí mazací látky nemísitelné s vodou se vyznačují především dobrou mazivostí a absorpční schopností tlaku.

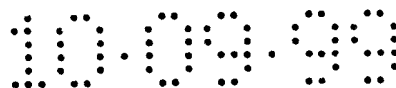
Při obrábění kovů dochází prakticky ve všech případech ke kontaktu pevných těles mezi obrobkem a nástrojem v oblasti smíšeného tření. Špišky drsnosti určují vlastnosti tření a opotřebení partnera tření, který se nachází v oblasti



smíšeného tření. Při přímém kovovém styku v těchto zónách může docházet k velmi vysokým teplotám, což může vést ke svárům a k vypraskávání částic ze struktury kovu. Přídavkem EP-aditiv (vysokotlaká aditiva; EP = extreme pressure) k základnímu mazivu se mění styčná a tím v důsledku tření zahřívána místa povrchu partnerů tření a tvoří takzvané chemické reakční vrstvy, které mají lepší mechanické vlastnosti.

Ke skupině EP-aditiv patří vedle mastných látek (mastné kyseliny nebo estery mastných kyselin) chemické sloučeniny, které jako účinný prvek obsahují chlor, fosfor nebo síru. Vlivem vysokých teplot tření se tvoří na povrchu kovů kovová mýdla, filmy chloridů kovů, filmy fosforitanů nebo fosforečnanů kovů a filmy siřníků kovů, které tvoří na kontaktních místech dobře přilnavé a lehce střižné reakční vrstvy. Vytvořené reakční vrstvy jsou tak dlouho účinné, dokud jsou zvýšením teploty v důsledku tepla tření roztavené.

Reaktivita těchto aditiv je tedy závislá na teplotě, takže je možno různým aditivům přiřadit zcela určité teplotní účinné oblasti. Mastné látky pokrývají spodní oblast teplot. Tvoří kovová mýdla, popřípadě jsou na základě své nesymetrické stavby molekuly povrchem kovu přitahované a tvoří tak přilnavé polopevné filmy, které zvyšují mazivost. Jejich reaktivita dostačuje až do asi 200 °C . Chlor obsahující aditiva působí v teplotní oblasti asi 180 °C až 620 °C , fosfor obsahující aditiva se používají při teplotní účinné oblasti 240 °C až 900 °C . Síru obsahující aditiva pokrývají horní oblast teplot asi 530 °C až přes 1000 °C .



Použití esterů kyseliny fosforečné jako přísady maziva pro tváření kovů za studena je známé (viz EP-A-146 140). Použití kyselých esterů kyseliny fosforečné jako EP-komponenty bylo rovněž popsáno v následujících patentových spisech : US 2 391 631 , US 4 693 839 , US 2 285 853 , US 4 769 178 , US 4 752 416 a US 2 285 854 . EP-A-146 140 B1 popisuje použití kyselých monoesterů kyseliny fosforečné jako mazací účinné komponenty. US 3 657 123 popisuje aminové soli esterů kyseliny fosforečné, ale také použití kyselých esterů kyseliny fosforečné jako EP-komponenty ve s vodou mísitelných mazivech.

Známé je také použití v oleji rozpustných solí aminů se slabými kyselinami jako EP-přísad (viz EP-A-391 653), mimo jiné jsou zde také jmenované estery kyseliny fosforečné.

VO 88/03144 popisuje použití v oleji rozpustných kovových solí esterů kyseliny fosforečné jako EP-aditiv.

Skupina chlor obsahujících aditiv, převážně se zde používají vysoce účinné chlorparafiny, představuje široce rozšířenou skupinu aditiv. Z ekologických a toxikologických hledisek byl vydán komisí z Osla a Paříže zákaz používání chlorovaných parafinů od roku 1999.

Dosud známá EP-aditiva jsou ve svých účincích neuspokojivá nebo mají jako chlorparafiny značné nevýhody se zřetelem na jiná hlediska.

Úkolem předloženého vynálezu tedy je nalezení nových EP-aditiv, která by vykazovala vysokou účinnost chlorovaných parafinů, ale která by neměla jejich ekologické a toxi-

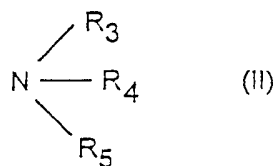
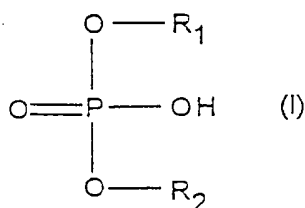


kologické nevýhody.

Podstata vynálezu

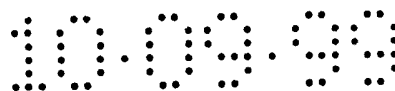
Nyní bylo překvapivě zjištěno, že použití aminy neutralisovaných směsí monoesterů a diesterů kyseliny fosforečné, ve kterých se v diesteru vyskytují dva navzájem odlišné zbytky uvnitř molekuly, popřípadě použitím kombinace aminy neutralisovaných směsí monoesterů a diesterů kyseliny fosforečné s různou délkou řetězce a tím různou teplotou rozkladu, poskytují jako EP-aditiva v minerálním oleji lepší výsledky než odpovídající aminová sůl esteru kyseliny fosforečné samotná. Také může být ukázáno, že chladicí mazací látky, které obsahují takovéto směsi esterů kyseliny fosforečné jako EP-aditiva, dosahují lepšího chladicího mazacího účinku než taková, která obsahují podstatně větší množství chlor obsahujících aditiv, speciálně chlorovaných parafinů.

Předmětem předloženého vynálezu tedy je použití směsí jednoho nebo více esterů kyseliny fosforečné obecného vzorce I s jedním nebo více aminy obecného vzorce II



příčemž

R^1 značí vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 20 uhlíkovými atomy, výhodně se 2 až 13 uhlíkovými ato-

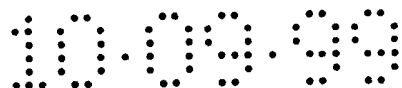


my, alkenylovou skupinu se 2 až 20 uhlíkovými atomy, výhodně se 2 až 13 uhlíkovými atomy, arylovou skupinu se 6 až 10 uhlíkovými atomy, popřípadě substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 5 uhlíkovými atomy nebo alkanoylovou skupinou s 1 až 5 uhlíkovými atomy, nebo alkyl-/arylpolyethylenglykoetherovou skupinu s až 18 uhlíkovými atomy, výhodně s 12 až 18 uhlíkovými atomy,

R^2 značí alkylovou skupinu s 1 až 20 uhlíkovými atomy, výhodně se 2 až 13 uhlíkovými atomy, alkenylovou skupinu se 2 až 20 uhlíkovými atomy, výhodně se 2 až 13 uhlíkovými atomy, arylovou skupinu se 6 až 10 uhlíkovými atomy, popřípadě substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 5 uhlíkovými atomy nebo alkanoylovou skupinou s 1 až 5 uhlíkovými atomy, nebo alkyl-/arylpolyethylenglykoetherovou skupinu s až 18 uhlíkovými atomy, výhodně s 12 až 18 uhlíkovými atomy a

R^3 až R^5 značí nezávisle na sobě vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 20 uhlíkovými atomy, výhodně se 2 až 13 uhlíkovými atomy, alkenylovou skupinu se 2 až 20 uhlíkovými atomy, výhodně se 2 až 13 uhlíkovými atomy, hydroxyalkylovou skupinu s 1 až 20 uhlíkovými atomy, výhodně se 2 až 13 uhlíkovými atomy, alkyl-aminoskupinu se 2 až 20 uhlíkovými atomy, výhodně se 2 až 13 uhlíkovými atomy, nebo arylovou skupinu se 6 až 10 uhlíkovými atomy, popřípadě substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 5 uhlíkovými atomy nebo alkanoylovou skupinou s 1 až 5 uhlíkovými atomy,

příčemž alespoň v jednom esteru kyseliny fosforečné obecného vzorce I není R^1 stejný jako R^2 ,



jako vysokotlakých aditiv ve s vodou nemísitelných chladičích mazacích látkách.

U používaných směsí se jedná buď o kombinaci z aminu a sloučeniny obecného vzorce I s různými zbytky R^1 a R^2 , nebo o kombinaci z aminu a více sloučenin obecného vzorce I, přičemž pokud jsou ve sloučenině obecného vzorce I R^1 a R^2 stejné, potom musí být v další sloučenině obecného vzorce I zbytky R^1 a R^2 jiné. V každém případě se musí u sloučenin fosforu vyskytovat celkem dva různé zbytky.

Pod pojmem hydroxyalkylové skupiny se rozumí například monoethanolamin, diethanolamin nebo triethanolamin a pojem amin zahrnuje také diaminy. Amin, používaný pro neutralizaci, se řídí podle použitých esterů kyseliny fosforečné.

Dobře vhodné jsou také směsi, ve kterých

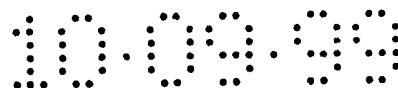
R^1 značí vodíkový atom, butylenglykolovou nebo ethylenglykolovou skupinu a

R^2 značí butylenglykolovou nebo ethylenglykolovou skupinu a

přičemž alespoň v jednom esteru kyseliny fosforečné obecného vzorce I není R^1 stejný jako R^2 .

Zcela obzvláště vhodné jsou směsi ze dvou sloučenin obecného vzorce I, ve kterém

R^1 jedné sloučeniny značí vodíkový atom nebo isotridecylovou skupinu a



- R^2 značí isotridecylovou skupinu a
- R^1 druhé sloučeniny značí vodíkový atom, butylenglykolovou nebo ethylenglykolovou skupinu a
- R^2 značí butylenglykolovou nebo ethylenglykolovou skupinu,

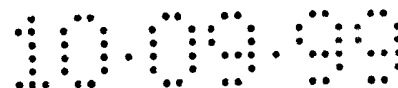
příčemž alespoň v jednom esteru kyseliny fosforečné obecného vzorce I není R^1 a R^2 stejný.

EP-aditiva podle předloženého vynálezu mají následující výhody :

- velmi vysoká účinnost při nízkých používaných koncentracích
- nepřítomnost chloru .

Pro neutralisaci esterů kyseliny fosforečné se tyto předloží a pomalu se za míchání přidává odpovídající amin. Vznikající neutralizační teplo se odvádí chlazením.

EP-aditiva podle předloženého vynálezu se mohou za pomoci tukových látek (například mastná kyselina z tallového oleje, olejová kyselina a podobně) jako látek zprostředkujících rozpouštění, zapracovat do odpovídající základní kapaliny. Jako základní kapaliny se používají naftenické nebo parafinické základní oleje, syntetické oleje (například polyglykoly a směsné polyglykoly), polyolefiny, estery karboxylových kyselin a podobně.



Příklady provedení vynálezu

Pro zkoušky byly používány následující produkty :

- a) Monoester/diester kyseliny fosforečné s butanolem, popřípadě glykolem jako esterifikační komponentou
obsah fosforu : asi 19,5 % (m/m)
číslo kyselosti : asi 600 mg KOH/g
teplota rozkladu (DTA) : > 95 °C
- b) Monoester/diester kyseliny fosforečné s isotridecyl-alkoholem jako esterifikační komponentou
obsah fosforu : asi 8,5 % (m/m)
číslo kyselosti : asi 230 mg KOH/g
teplota rozkladu (DTA) : > 150 °C
- c) di-(2-ethylhexyl)-amin
hodnota pH (20 °C) 9,5
obsah dusíku : 5,81 %
- d) Chlorparafin ^RHordaflex SP
délka řetězce : C14 - C17
obsah chloru : asi 56 % (m/m)
viskosita při 40 °C asi 1200 mm²/s (DIN 51550 podle Ubbelohda s kapilárním viskosimetrem)
- e) Základní receptura (d. = hmotnostní díly)

1,5 d. monoeaster/diester kyseliny fosforečné s butanolem, popřípadě glykolem jako esterifikač-

ní komponentou,

0,5 d. monoester/diester kyseliny fosforečné s isotridecylalkoholem jako esterifikační komponentou,

1,5 d. di-(2-ethylhexyl)-amin

číslo kyselosti: asi 330 mg KOH/g

obsah fosforu 9,57 %

Receptura 1 (Srovnávací pokus ke stavu techniky)

14 d. monoester/diester kyseliny fosforečné s isotridecylalkoholem jako esterifikační komponentou

6 d. di-(2-ethylhexyl)-amin

20 d. tuková látka

60 d. naftenický minerální olej

Receptury 2 až 6 podle předloženého vynálezu

Receptura 2

9 d. monoester/diester kyseliny fosforečné s butanolem a glykolem jako esterifikační komponentou

11 d. di-(2-ethylhexyl)-amin

20 d. tuková látka

60 d. naftenický minerální olej

Receptura 3

5 d. základní receptura

20 d. tuková látka

75 d. naftenický minerální olej

Receptura 4

10 d. základní receptura
20 d. tuková látka
70 d. naftenický minerální olej

Receptura 5

20 d. základní receptura
20 d. tuková látka
60 d. naftenický minerální olej

Receptura 6

30 d. základní receptura
20 d. tuková látka
50 d. naftenický minerální olej

Receptury 7 až 15 (ne podle vynálezu) (chlorparafiny)

Receptura 7

10 d. chlorparafin
90 d. naftenický minerální olej

Receptura 8

20 d. chlorparafin
80 d. naftenický minerální olej

Receptura 9



30 d. chlorparafin
70 d. naftenický minerální olej

Receptura 10

40 d. chlorparafin
60 d. naftenický minerální olej

Receptura 11

50 d. chlorparafin
50 d. naftenický minerální olej

Receptura 12

60 d. chlorparafin
40 d. naftenický minerální olej

Receptura 13

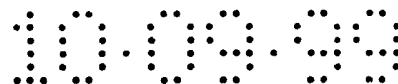
70 d. chlorparafin
30 d. naftenický minerální olej

Receptura 14

80 d. chlorparafin
20 d. naftenický minerální olej

Receptura 15

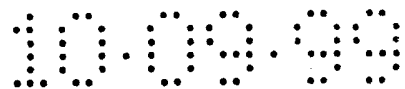
90 d. chlorparafin
10 d. naftenický minerální olej.



Zkoušky se provádějí podle DIN 51350 část 2 na čtyřkuličkovém přístroji Shell.

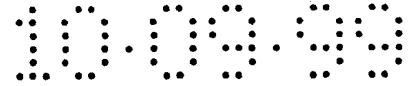
Při tomto způsobu se mazivo zkouší ve čtyřkuličkovém systému. K tomu se tři kuličky (stabilní kuličky) pevně upnou v kuličkovém hrnci. Čtvrtá kulička (pohyblivá kulička) je držena držákem, který se otáčí s počtem otáček 1420 min^{-1} . Tento počet otáček odpovídá střední kluzné rychlosti $0,542 \text{ m/s}$. Kuličkový hrnec, naplněný mazivem, se přes páku s určitou silou tlačí proti čtvrté kuličce. Čtyři kuličky jsou tak uspořádány ve formě pyramidy, takže na třech bodech dotyku pohyblivé kuličky se stabilními kuličkami při zvýšení zatížení přibývá Hertzovo plošné stlačení a tím se zvyšují požadavky na mazivo. Určuje se zatížení, při kterém se pohyblivá kulička po dobu jedné minuty otáčí, bez toho, že by se se stabilními kuličkami (správné zatížení), popřípadě zatížení, při kterém se všechny čtyři kuličky navzájem (svařovací zatížení). Jako materiál kuliček se použije válcovaná ložisková ocel 100 Cr 6 o tvrdosti asi 63 HRC.

Výsledky zkoušek jsou uvedeny v následující tabulce.



T a b u l k a

Receptura	správné zatížení/svařovací zatížení [N]
1	2200/2400
2	6500/7000
3	6000/6500
4	7000/7500
5	8500/9000
6	6500/7000
7	2600/2800
8	3000/3200
9	3400/3600
10	4400/4600
11	5000/5500
12	5500/6000
13	6500/7000
14	8000/8500
15	8500/9000



R^3 až R^5 značí nezávisle na sobě vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 20 uhlíkovými atomy, alkenylovou skupinu se 2 až 20 uhlíkovými atomy, hydroxyalkylovou skupinu s 1 až 20 uhlíkovými atomy, alkylaminoskupinu se 2 až 20 uhlíkovými atomy, nebo arylovou skupinu se 6 až 10 uhlíkovými atomy, popřípadě substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 5 uhlíkovými atomy nebo alkanoylovou skupinou s 1 až 5 uhlíkovými atomy,

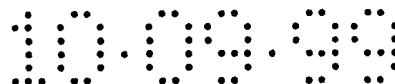
příčemž alespoň v jednom esteru kyseliny fosforečné obecného vzorce I není R^1 stejný jako R^2 ,

jako vysokotlakých aditiv ve s vodou nemísitelných chladících mazacích látkách.

2. Použití podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že

R^1 značí vodíkový atom, alkylovou skupinu se 2 až 13 uhlíkovými atomy, alkenylovou skupinu se 2 až 13 uhlíkovými atomy, arylovou skupinu se 6 až 10 uhlíkovými atomy, popřípadě substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 5 uhlíkovými atomy nebo alkanoylovou skupinou s 1 až 5 uhlíkovými atomy, nebo alkyl-/arylpolyethylenglykoetherovou skupinu se 12 až 18 uhlíkovými atomy,

R^2 značí alkylovou skupinu se 2 až 13 uhlíkovými atomy, alkenylovou skupinu se 2 až 13 uhlíkovými atomy, arylovou skupinu se 6 až 10 uhlíkovými atomy, popřípadě substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 5 uhlíkovými atomy nebo alkanoylovou skupinou s 1 až 5 uhlíkovými atomy, nebo alkyl-/arylpolyethylenglykoetherovou sku-



pinu s 12 až 18 uhlíkovými atomy a

R^3 až R^5 značí nezávisle na sobě vodíkový atom, alkylovou skupinu se 2 až 13 uhlíkovými atomy, alkenylovou skupinu se 2 až 13 uhlíkovými atomy, hydroxyalkylovou skupinu se 2 až 13 uhlíkovými atomy, alkylaminoskupinu se 2 až 13 uhlíkovými atomy, nebo arylovou skupinu se 6 až 10 uhlíkovými atomy, popřípadě substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 5 uhlíkovými atomy nebo alkanoylovou skupinou s 1 až 5 uhlíkovými atomy,

příčemž alespoň v jednom esteru kyseliny fosforečné obecného vzorce I není R^1 stejný jako R^2 .

3. Použití podle nároku 1 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že

R^1 značí vodíkový atom, butylovou skupinu nebo ethylen-glykolovou skupinu a

R^2 značí butylovou skupinu nebo ethylenglykolovou skupinu,

příčemž alespoň v jednom esteru kyseliny fosforečné obecného vzorce I není R^1 stejný jako R^2 .

4. Použití podle nároku 1 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se použijí dvě sloučeniny obecného vzorce I , přičemž

R^1 jedné sloučeniny značí vodíkový atom nebo isotridecylovou skupinu a

R^2 značí isotridecylovou skupinu a

R^1 druhé sloučeniny značí vodíkový atom, butylenglykolovou nebo ethylenglykolovou skupinu a

R^2 značí butylenglykolovou nebo ethylenglykolovou skupinu,

příčemž alespoň v jednom esteru kyseliny fosforečné obecného vzorce I není R^1 a R^2 stejný.