



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.10.79 (P. 219 017)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 08.05.81

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1985

Int. Cl.³
C10M 1/48



Twórcy wynalazku: Władysław Szwed, Józef Dorynek

Uprawniony z patentu: Instytut Technologii Nafty, Kraków (Polska)

Sposób otrzymywania przemysłowego oleju przekładniowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania przemysłowych olejów przekładniowych o ulepszonych własnościach przeciwzużyciowych i termooksydacyjnych oraz nie dających zagrożenia ekologicznego. Przemysłowe oleje przekładniowe, odporne na wysokie naciski, stosuje się w przypadkach, gdy zachodzi konieczność ochrony przeciążonych elementów układów redukujących lub układów przenoszenia siły przed zjawiskami nadmiernego zużycia takimi jak: ścieranie, wyrywanie, rysowanie i innych typów zużycia powierzchni metali.

W celu podniesienia właściwości przeciwzużyciowych i przeciwтарыowych olejów przekładniowych, stosuje się dodatki poprawiające te własności. Oleje przekładniowe otrzymuje się przez wprowadzenie do olejów podstawowych, zawierających przeważnie dodatki lepkościowe, dodatki obniżające temperaturę krzepnięcia, inhibitory utleniania i korozji, dodatki przeciwdziałające pienieniu, aktywatory działania przeciwzużyciowego, modyfikatory tarcia itp. dodatki przeciwzużyciowe przeważnie w postaci rozpuszczalnych w olejach mineralnych organicznych związków siarki i fosforu (opisy patentowe St. Zjedn. Am. nr nr: 3.103.492, 3.068.259, 3.087.950, 3.637.500, 3.652.410, 3.883.501; opisy patentowe RFN nr nr: 1.151.086, 2.307.151, 2.324.923, 2.447.327); oraz kompozycje organicznych związków siarki i ołowiu (opisy patentowe St. Zjedn. Am. nr nr: 2.730.506, 3.558.511). Ostatnie kompozycje sto-

2

sowane są prawie powszechnie do sporządzania przemysłowych olejów przekładniowych. Oleje te posiadają niską stabilność termooksydacyjną, niezadawalające własności przeciwzużyciowe, zwłaszcza w niższych obszarach obciążeń oraz stanowią, z uwagi na zawartość ołowiu, wzmożenia zagrożenia środowiska.

Według wynalazku do oleju podstawowego, będącego olejem mineralnym selektywnie rafinowanym o lepkości kinematycznej od 5—30 mm²/s z rop bezparafinowych lub parafinowych głęboko odparafinowanych a zawierającego dodatki obniżające temperaturę krzepnięcia, dodatki przeciwpienne, aktywatory działania przeciwzużyciowego oraz modyfikatory tarcia, wprowadza się w temperaturze 40—100°C przy stałym mieszaniu siarkowane pochodne kwasów tłuszczowych lub siarkowane węglowodory oraz związki pochodne kwasu fosforowego lub tiofosforowego.

Stosunek wprowadzonych do olejów substancji o charakterze przeciwzużyciowych, zawierających siarkę do tych, które zawierają fosfor jest taki aby w ich mieszaninie zawartość siarki wynosiła od 6—22% wagowych korzystnie od 9—19% a zawartość fosforu od 0,3—2,0% wagowych, korzystnie od 0,5—1,0% wagowych. A ilość dodatków jest taka, aby zawartość wprowadzonej siarki wynosiła od 0,4—1,2% wagowych, korzystnie od 0,6—0,8% wagowych, a fosforu od 0,015—0,1% wagowych, korzystnie od 0,02—0,04% wagowych.

Według wynalazku przemysłowe oleje przekładniowe otrzymuje się przez wprowadzenie do olejów podstawowych, zawierających przeważnie dodatki lepkościowe, dodatki obniżające temperaturę krzepnięcia, inhibitory utleniania i korozji, dodatki przeciwdziałające pienieniu, aktywatorx działania przeciwzużyciowego, modyfikatory tarcia — zestaw dodatków przeciwzużyciowych i przeciwa-truciowych nowego typu.

Stosowane w wynalazku oleje podstawowe stanowią frakcje oleju mineralnego lub mieszaniny frakcji olejów mineralnych lub też mieszaniny frakcji olejów mineralnych i oleju pozostałościowego, pochodzące z rop bezparafinowych lub parafinowych, poddane uprzednio rafinacji rozpuszczalnikowej i w przypadku rop parafinowych rozpuszczalnikowemu odparafinowaniu. Oleje podstawowe po zmieszaniu z dodatkami lepkościowymi, obniżającymi temperaturę krzepnięcia inhibitorami utleniania i korozji, dodatkami wstrzymującymi pienienie posiadają lepkość w granicach 5–30 mm²/s w 100°C.

Jako dodatki lepkościowe wprowadza się polimery estrów kwasu metakrylowego lub akrylopoli/metakrylany lub t.p. Jako inhibitory utleniania i korozji stosuje się pochodne kwasu tiofosforowego, alkilofenole, alkiloaminofenole, a dodatki przeciw pienieniu stanowią przeważnie polimery pochodnych kwasu krzemowego np. dwumetylopolisiloksan. Jako aktywatory działania dodatków przeciwzużyciowych stosuje się niekiedy związki nitrowe. Jako modyfikatory tarcia stosuje się między innymi aminy tłuszczowe.

Zestaw dodatków według wynalazku stanowią siarkowane pochodne kwasów tłuszczowych lub siarkowane węglowodory oraz organiczne związki fosforowe lub tiofosforowe w postaci estrów kwasów fosforowych lub tiofosforowych lub soli amoniowych lub amidów lub imidów mono- lub dwuestrów kwasów fosforowych lub tiofosforowych.

Według wynalazku możliwe jest zastosowanie związków pochodnych kwasu alkilo- lub alkeno-fosforowego lub tiofosfonowego takich jak: estrów lub soli amoniowych lub amidów lub imidów alkilo- lub alkenofosfonowych lub tiofosfonowych. Istnieje też możliwość zastosowania związków fosforowych w postaci produktów addycji lub częściowej addycji organicznych pochodnych a korzystnie mono- lub dwuestrów kwasów fosforowych lub tiofosforowych lub kwasów alkilo- lub alkenofosfonowych lub -tiofosfonowych do estrów nienasyconych kwasów tłuszczowych i po ewentualnym, w przypadku produktu częściowej addycji, uprzednim miarkowaniu produktu rodzaj addycji do założonej zawartości siarki w granicach od 6–22% wagowych.

Dodatki wprowadza się do oleju przy stałym mieszanu w temperaturze 40–100°. Substancje siarkopochodne i fosforopochodne wprowadza się do oleju oddzielnie lub w postaci mieszaniny (pakietu).

Przykład I. Do oleju mineralnego lepkości kinematycznej około 12 mm²/s w 100°C, będącego

mieszaniną frakcji olejowej, uzyskanej na drodze rozdestylowania ropy parafinowej, rafinacji selektywnej rozpuszczalnikami, odparafinowania metodą rozpuszczalnikową i następnie płytkiej, wykańczającej rafinacji wodorem, o lepkości około 9 mm²/s w 100°C oraz oleje pozostałościowego tzw. brighstocku o lepkości około 28 mm²/s w 100°C, uzyskanego z pozostałości destylacji próżniowej z ropy parafinowej przez odasfaltowanie rozpuszczalnikowe i następne procesy rafinacyjne jak opisano powyżej dla frakcji olejowej, zawierającego 1,0% dodatku podwyższającego wskaźnik lepkości typu polimetakrylanowego, 0,3% wagowych dodatku obniżającego temperaturę krzepnięcia w postaci polialkilonaftalenu oraz 0,003% wagowych dodatku przeciw pienieniu w postaci polidwumetylosiloksanu — dodano w temperaturze ok. 70°C przy ustawianym mieszanu do całkowitego rozpuszczenia:

- 3,43% wag. siarkowanego estru metylowego nienasyconych kwasów tłuszczowych o zawartości siarki ok. 10% wagowych otrzymywanego przez przeestryfikowanie oleju tłuszczowego roślinnego przy zastosowaniu alkoholu metylowego w obecności katalizatora alkalicznego i następnie siarkowanie estru metylowego elementarną siarką w w temperaturze 170–200°C,
- 0,28% wagowych fosforanu trójkrezylu,
- 0,29% wagowych oktadecylaminy, otrzymywanej z kwasu stearynowego poprzez amid i następną redukcję.

W wersji 1a dodatkowo dodano aktywatora działania przeciwzużyciowego:

	wersja 1 wersja 1a	
	oleju:	
— badanie działania korozyjnego w 120°C po 3 godz.		
— na stal	wytrzymuje	wytrzymuje
— na miedź wg ASTM-D-130	1a	1a
— badanie własności przeciwkorozyjne wobec wody morskiej	brak korozji	brak korozji
— badanie własności przeciwzużyciowej w aparacie czterokulowym		
— obciążenie zespawania w kg	250	315
— średnica skazy w biegu 1-godzinny pod obciążeniem 40 kg w mm	0,35	0,50

Przykład II. Do oleju mineralnego jak opisano w przykładzie I dodano w temperaturze około 70°C przy ustawicznym mieszanu do całkowitego rozpuszczenia:

- 3,43% wagowych siarkowanego estru metylowego nienasyconych kwasów tłuszczowych o zawartości siarki około 17%, otrzymanego analogicznie jak opisano w przykładzie 1 przy zasto-

- sowaniu zwiększonej ilości siarki elementarnej w reakcji siarkowania
- 0,28% wagowych fosforanu trójkrezylu
 - 0,29% wagowych okta-decylaminy

W wersji 2a dodatkowo dodano aktywatora działania przeciwzużyciowego:

- 0,25% wagowych m-dwunitrobenzenu.

Własności uzyskanego ole-

ju: wersja 2 wersja 2a

- Badanie działania korozyjnego w 120°C po 3 godz.

— na stali wytrzy- wytrzy-
muje muje

— na miedzi wg 1a 1a
ASTM-D-130

- Badanie własności przeciwkorozyjnych wobec wody morskiej brak brak
korozji korozji

- badanie własności przeciwzużyciowych na aparacie 4-kulowym

- obciążenie zespawania w kg 250 315

- średnica skazy w biegu 1 godzinnym pod obciążeniem 40 kg w mm 0,35 0,40

Przykład III. Do oleju mineralnego jak opisano w przykładzie 1 dodano w temperaturze około 70°C przy ustawicznym mieszaniu do całkowitego rozpuszczenia:

- 4% wagowych siarkowanego produktu reakcji dodania kwasu i -propylo-p-nonylofenoksyetylotiofosforowego do estru metylowego nienasyconych kwasów tłuszczowych, utrzymywanego przez działanie wymiennego wyżej kwasu na eter kwasów tłuszczowych w stosunku molarnym 0,1:1 i następnym siarkowaniu produktu częściowej addycji 18% wagowymi siarki w temperaturze 170—180°C.

W wersji 3a dodano dodatkowo aktywatora działania przeciwzużyciowego:

- 0,25% wagowych m-dwunibenzeny

Własności uzyskanego

oleju: wersja 3a wersja 3b

- Badanie działania korozyjnego w 120°C po 3 godzinach

— na stal wytrzy- wytrzy-
muje muje

— na miedź 1b 1b
wg ASTM-D-30

- Badanie własności przeciwkorozyjnych wobec wody morskiej brak brak
korozji korozji

- Badanie własności przeciwzużyciowych w aparacie 4-kulowym

- obciążenie zespawania w kg 315 315

- średnica skazy w biegu 1 godzinnym pod obciążeniem 40 kg w mm 0,45 0,50

Przykład IV. Do oleju mineralnego jak opisano w przykładzie i dodano w temperaturze około 70°C przy ciągłym mieszaniu do całkowitego rozpuszczenia:

- 4% wagowych produktu siarkowanego reakcji dodania kwasu dwu-i-propylo-dwutiofosforowego do estru metylowego nienasyconych kwasów tłuszczowych, otrzymanego w warunkach jak podano w przykładzie 3.

W wersji 4a dodano dodatkowo aktywatora działania przeciwzużyciowego:

- 0,25% wagowych m-dwunitrobenzenu

Własności uzyskanego oleju:

- Badanie działania korozyjnego w 120°C

po 3 godzinach wersja 4a wersja 4b

— na stal wytrzy- wytrzy-
muje muje

— na miedź 1b 1b

- Badanie własności przeciwkorozyjnych wobec wody morskiej bez bez
korozji korozji

- Badanie własności przeciwzużyciowych w aparacie 4-kulowym

- obciążenie zespawania w kg 315 400

- średnica skazy w biegu 1 godz. pod obciążeniem 40 kg w mm 0,60 0,60

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania przemysłowego oleju przekładniowego, polegający na wprowadzeniu do oleju podstawowego, będącego olejem mineralnym selektywnie rafinowanym o lepkości kinematycznej 5 do 30 mm²/s w 100°C rop bezparafinowych lub parafinowych głęboko odparafinowanych, dodatków obniżających temperaturę krzepnięcia, dodatków lepkościowych, inhibitorów korozji i utleniania, dodatków przeciw pienieniu, aktywatorów działania przeciwzużyciowego oraz modyfikatorów tarcia, znamienny tym, że do oleju tak przygotowanego wprowadza się w temperaturze 40—100°C przy stałym mieszaniu siarkowane pochodne kwasów tłuszczowych lub siarkowane węglowodory oraz związki pochodne kwasu fosforowego lub tiofosforowego, przy czym stosunek wprowadzanych do oleju substancji o charakterze przeciwzużyciowym, zawierających siarkę do tych, które zawierają fosfor jest taki, aby w ich mieszaninie zawartość siarki wynosiła od 6—22% wagowych korzystnie od 9—19% wagowych — a zawartość fosforu od 0,3—2,0% wagowych korzystnie od 0,5—1,0% wagowych, a ilość dodatków jest taka, aby zawartość wprowadzanej do oleju siarki wynosiła od 0,4—1,2% wagowych, korzystnie od 0,8 do 0,9% wagowych, a fosforu od 0,015 do 0,1% wagowych korzystnie od 0,02 do 0,04% wagowych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że organiczne związki fosforowe wprowadza się w postaci estrów kwasów fosforowych lub tiofosforowych lub soli amoniowych lub amidów, lub imidów mono- lub dwustrów kwasów fosforowych lub tiofosforowych.

3. Sposób otrzymywania przemysłowego oleju przekładniowego, polegający na wprowadzeniu do oleju podstawowego, będącego olejem mineralnym selektywnie rafinowanym o lepkości kinematycznej 5 do 30 mm²/s w 100°C z rop bezparafinowych lub parafinowych głęboko odparafinowanych, dodatków obniżających temperaturę krzepnięcia, dodatków lepkościowych, inhibitorów korozji i utlenianiu, dodatków przeciwpienieniu, aktywatorów działania przeciwzużyciowego oraz modyfikatorów tarcia, **znamienny tym**, że do oleju tak przygotowanego wprowadza się w temperaturze 40–100°C, przy stałym mieszaniu siarkowane pochodne kwasów tłuszczowych lub siarkowane węglowodory oraz związki pochodne kwasu alkilo- lub alkenofosfonowego lub tiofosfonowego przy czym stosunek wprowadzanych do oleju substancji o charakterze przeciwzużyciowym, zawierających siarkę do tych, które zawierają fosfor jest taki, aby w ich mieszaninie zawartość siarki wynosiła od 6–22% wagowych korzystnie od 9–19% wagowych, a zawartość fosforu od 0,3–2,0% wagowych, korzystnie od 0,5–1,0% wagowych, a ilość dodatków jest taka, aby zawartość wprowadzonej do oleju siarki wynosiła od 0,4–1,2% wagowych, korzystnie od 0,6 do 0,8% wagowych, a fosforu od 0,015 do 0,1% wagowych korzystnie od 0,02 do 0,4% wagowych.

4. Sposób, według zastrz. 3, **znamienny tym**, że organiczne związki fosforowe wprowadza się w postaci estrów lub soli amoniowych lub amidów lub imidów kwasów alkilo lub alkenofosfonowych, lub tiofosfonowych.

5. Sposób otrzymywania przemysłowego oleju przekładniowego, polegającego na wprowadzeniu do oleju podstawowego, będącego olejem mineralnym selektywnie rafinowanym o lepkości kinematycznej 5 do 30 mm²/s w 100°C z rop bezparafinowych lub parafinowych głęboko odparafinowanych, dodatków obniżających temperaturę krzepnięcia, dodatków lepkościowych, inhibitorów korozji i utleniania, dodatków przeciwpienieniu, aktywatorów działania przeciwzużyciowego oraz modyfikatorów, tarcia, **znamienny tym**, że do oleju tak przygotowanego wprowadza się w temperaturze 40–100°C, przy stałym mieszaniu siarkowane pochodne kwasów tłuszczowych lub siarkowane węglowodory oraz produkty addycji organicznych pochodnych kwasu fosforowego lub tiofosforowego lub pochodnych kwasu alkeno- lub alkilofosfonowego lub tiofosfonowego do estrów nienasyconych kwasów tłuszczowych, przy czym stosunek wprowadzanych do oleju substancji o charakterze przeciwzużyciowym, zawierających siarkę do tych, które zawierają fosfor jest taki, aby w ich mieszaninie zawartość siarki wynosiła od 6–22% wagowych korzystnie od 9–19% wagowych, a zawartość fosforu od 0,3–2,0% wagowych, korzystnie od 0,5–1,0% wagowych, a ilość dodatków jest taka, aby zawartość wprowadzonej do oleju siarki wynosiła od 0,4–1,2% wagowych, korzystnie od 0,6–0,8% wagowych, a fosforu od 0,015 do 0,1% wagowych, korzystnie od 0,02 do 0,04% wagowych.

6. Sposób, według zastrz. 5, **znamienny tym**, że organiczne związki fosforowe wprowadza się w postaci produktów addycji lub częściowej addycji mono- lub dwustrów kwasów fosforowych lub tiofosforowych lub kwasów alkilo- lub alkenofosforowych lub tiofosfonowych do estrów nienasyconych kwasów tłuszczowych i po ewentualnym, w przypadku produktu częściowej addycji uprzednim siarkowaniu produktu reakcji addycji do zawartości siarki od 6 do 22% wagowych.