

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

97509

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 07.04.76 (P. 188613)

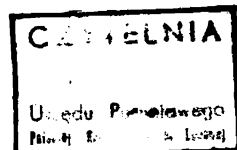
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.03.77

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1978

MKP C10m 1/38

Int. Cl.² C10M 1/38



Twórcy wynalazku: Ludomir Tokarzewski, Stanisław Płonka, Jerzy Zakrzewski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Śląski, Katowice (Polska)

Sposób otrzymywania środka do poprawy smerności olejów mineralnych i syntetycznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania pochodnych dwumerkaptotiadiazolu, szczególnie przydatnych do poprawy właściwości smarnych olejów mineralnych i syntetycznych.

Wymogi stawiane obecnie olejom smarnym są bardzo duże, co powoduje, że w zasadzie wszystkie oleje bazowe, mineralne czy syntetyczne, muszą być uszlachetniane przez wprowadzanie do nich różnych dodatków. Jedną z podstawowych cech olejów, zwłaszcza przekładniowych, która wymaga poprawy, jest smarność, wyrażająca się trwałością filmu olejowego w granicznych warunkach obciążenia.

Dotychczas poprawa smerności odbywała się na zasadzie dodawania do olejów chlorowcopochodnych alifatycznych, siarkowanych olejów nienasyconych lub innych związków siarki. Szczególnie skuteczne są w tym względzie właśnie połączenia siarki, których efektywność jako czynników poprawiających smarność olejów jest największa. Wiele jednak preparatów siarkowych stosowanych do wymienionych celów stanowi nierzadko połączenia chemiczne bliżej nieokreślone pod względem budowy. Są to często mieszaniny, które w mniejszym lub większym stopniu działają korodująco na miedź, a nawet stal, co wymaga z kolei dodatku benzotriazolowych inhibitorów korozji. Zdarza się, też że stosowane związki wpływają wprawdzie wydatnie na poprawę smerności, olejów, powodując jednak równocześnie pogorszenie właściwości przeciwzużyciowych smaru, w którym zostały zastosowane.

Celem wynalazku jest otrzymanie odpowiedniego środka jako dodatku uszlachetniającego oleje smarne mineralne i syntetyczne w zakresie poprawy ich smerności, eliminującego podane wyżej niedogodności. Cel ten osiągnięto dzięki zastosowaniu dodatku uszlachetniającego według niniejszego wynalazku.

Istota sposobu otrzymywania dodatku według wynalazku polega na tym, że jako substancję surowcową stosuje się dwumerkaptotiadiazol, którego 1 mol przeprowadza się za pomocą 2 moli wodorotlenku sodu lub potasu w sól, najlepiej w roztworze metanolowym i tę następnie kondensuje się w temperaturze wrzenia roztworu z 2 molami chlorooctanu izooktylu, bądź chlorooctanami innych, wyższych alkoholi, a następnie odfiltruje się od wydzielonego chlorku sodu i oddestylowuje rozpuszczalnik.

Sposób według wynalazku polega więc na syntezie organicznego, w pełni sprecyzowanego związku siarki, który cechuje się dobrą mieszalnością z olejami mineralnymi i syntetycznymi, na przykład typu estrowego, dużą zawartością siarki i tym samym aktywnością w rozumieniu poprawy właściwości smarnych olejów, brakiem oddziaływania korodującego na miedź czy stal, nawet w postaci 100% preparatu, a nadto nie wpływa na pogorszenie właściwości przeciwzużyciowych oleju w warunkach jego eksploatacji.

Omawiane związki, jak powiedziano, są produktami kondensacji soli alkalicznych 2,5-dwumerkaptotiadiazolu lub inaczej 2,5-dwutio-1,3,4-tiodiazolidyny, z chlorooctanami wyższych alkoholi, zwłaszcza o rozgałęzionych łańcuchach, które przydają pierścieniowi tiadiazolowemu cechy rozpuszczalności w olejach. Produkty kondensacji stanowią więc estry kwasu tiadiazolo-bis(tiooctowego) których budowę przedstawiono w załączonym wzorze. Dodatek tych związków do oleju w ilości 2% zwiększa dla nich obciążenie zespawania, mierzone w aparacie czterokulowym, ze 130 do 220 kG. Dodatek 5% preparatu pozwala osiągnąć dla tych samych olejów, smarność wyrażającą się obciążeniem zespawania wynoszącym 280 kG, zaś dodatek 10% umożliwia uzyskanie olejów charakteryzujących się obciążeniem zespawania 420 kG. Obciążenie zespawania dla czystego preparatu przekracza możliwości diagnostyczne aparatu czterokulowego, tj. wynosi ono powyżej 800 kG. Jak podkreślono, oleje z tymi dodatkami nie wykazują żadnego działania korodującego i zachowują swoje cechy przeciwzużyciowe, co stanowi niewątpliwą zaletę preparatu według wynalazku.

Podstawowy związek do syntezy, w postaci dwumerkaptotiadiazolu, jest łatwo dostępny. Otrzymuje się go z siarczanu hydrazyny, który rozpuszcza się w obliczonej ilości wodorotlenku sodowego i energicznie mieszając wprowadza w reakcję z podwójnie molową ilością dwusiarczku węgla. Reakcja jest egzotermiczna i stąd dwusiarczek wprowadza się do układu stopniowo. Po wkropleniu całej porcji dwusiarczku, całość ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną, aż do uzyskania pełnego sklarowania, a następnie ochładza i zakwasza roztwór kwasem solnym, pod wpływem którego wytrąca się wolny dwumerkaptotiadiazol. Po silnym ochłodzeniu związek odfiltruje się, przemywa zimną wodą i suszy. Temperatura topnienia 168°C . Rozpuszczalność w wodzie: 0,63%/20°C i 7,86%/50°C.

P r z y k ł a d I. 80 g wodorotlenku sodu (2 mole) rozpuszcza się na gorąco w 520 cm³ alkoholu metylowego, a następnie dodaje się 150 g dwumerkaptotiadiazolu (1 mol), który z obecnym w układzie NaOH wytwarza rozpuszczalną w metanolu sól. Do tak przygotowanego roztworu wprowadza się 413 g chlorooctanu izooktylowego (2 mole) i całość ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez okres około 16 godzin. Po ochłodzeniu, odfiltruje się wydzielony chlorek sodu, a z przesączu oddestylowuje się metanol, początkowo pod ciśnieniem atmosferycznym, a przy końcu pod ciśnieniem zmniejszonym, doprowadzając końcową temperaturę do około 200°C. Pozostały żółtawo-brunatny olej stanowi właściwy produkt. Jego masa cząsteczkowa wynosi 490, zawartość siarki 19,59%, azotu 5,73%. Związek ma współczynnik załamania światła $n_D^{20} = 1,505$, a gęstość 1,088. Związek rozpuszcza się w olejach mineralnych i olejach syntetycznych. Przy dodatku 5% zwiększa smarność oleju o około 100%. Stygność czystego związku wynosi -15°C , napięcie powierzchniowe w temperaturze 20°C 37,8 dyn/cm. Lepkości czystego związku wynoszą odpowiednio: 247 cSt/20°C, 37 cSt/50°C i 8 cSt/100°C. Związek w stanie czystym może być zastosowany jako olej przekładniowy klasy EPL. Nadaje się też jako dodatek do uszlachetniania smarów stałych.

P r z y k ł a d II. 112 g wodorotlenku potasowego (2 mole) rozpuszcza się na gorąco, pod chłodnicą zwrotną, w około 550 cm³ metanolu, dodaje 150 g dwumerkaptotiadiazolu (1 mol) i po rozpuszczeniu wprowadza się 470 g chlorooctanów izodecyłowych, otrzymanych na drodze estryfikacji izoalkoholi C₁₀, pochodzących z procesu Okso, za pomocą kwasu chlorooctowego. Całość ogrzewa się do wrzenia przez około 16 godzin. Po ochłodzeniu odfiltruje się wydzielony chlorek sodu, po czym z przesączu oddestylowuje się pod ciśnieniem atmosferycznym, a przy końcu destylacji pod próżnią, alkohol metylowy. Pozostały, ciemno zabarwiony olej jest dobrze rozpuszczalny w cieczach organicznych, i służyć może jako środek do poprawy smarności olejów naturalnych, syntetycznych oraz smarów stałych. Masa cząsteczkowa oleju 546, zawartość siarki 17,58%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania środka do poprawy smarności olejów mineralnych i syntetycznych, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję surowcową stosuje się dwumerkaptotiadiazol, którego 1 mol przeprowadza się za pomocą 2 moli wodorotlenku sodu lub potasu w sól, najlepiej w roztworze metanolowym i tę następnie kondensuje się w temperaturze wrzenia roztworu z 2 mólami chlorooctanu izooktylu, bądź chlorooctanami innych, wyższych alkoholi, po czym odfiltruje się od wydzielonego chlorku sodu i oddestylowuje rozpuszczalnik.

