

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **227583**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **401247**

(51) Int.Cl.
C10M 137/10 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **16.10.2012**

(54) **Zastosowanie pochodnych kwasów poli(oksyalkileno)ditiofosforowych
jako wielofunkcyjnych dodatków do środków smarowych o niskiej zawartości fosforu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
28.04.2014 BUP 09/14

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.01.2018 WUP 01/18

(73) Uprawniony z patentu:

UNIWERSYTET ŁÓDZKI, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

STANISŁAW PŁAZA, Łódź, PL
ANDRZEJ ŁOPUSIŃSKI, Chechło Pierwsze, PL
STANISŁAW WOJCIECH MARKOWICZ,
Łódź, PL

RENATA STANECKA-BADURA, Łódź, PL
MICHAŁ CICHOMSKI, Zduńska Wola, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Wojciech Zajączkowski

PL 227583 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie pochodnych kwasów poli(oksyalkileno)ditiofosforowych jako wielofunkcyjnych nisko-fosforowych, -siarkowych i -popiołowych dodatków do środków smarowych przy otrzymywaniu olejów smarowych; silnikowych, hydraulicznych, turbinowych, do przekładni zębatych, skrzyń korbowych i automatycznych cieczy transmisyjnych oraz smarów plastycznych, o niskich stężeniach fosforu, w zakresie stężeń wagowych od około 0,01 do 0,08%, oraz siarki, popiołu i metali.

Znane są od około 70 lat sposoby poprawiania właściwości przeciwzużyciowych, -zatarciowych, -tarciovych, -korozyjnych i -utleniających środków smarowych przez zastosowanie wielofunkcyjnych dodatków uszlachetniających takich jak dialkilo- oraz dialkilofenylo-ditiofosforanów cynku (ZDTP). W połowie lat dziewięćdziesiątych XX wieku po wprowadzeniu do samochodów katalizatorów spalin okazało się, że są one silnie zatrutowane głównie przez fosfor, jak również siarkę, powstające z rozkładu termicznego ZDTP w czasie smarowania silnika. Dodatkowym, występującym aktualnie problemem jest blokowanie filtrów oleju przez popioły powstające z rozkładu termicznego dodatków zawierających metale. Od tego czasu obserwuje się intensywne badania zmierzające do stałego obniżania w olejach silnikowych zawartości siarczanowego popiołu, fosforu i siarki (SAPS) oraz metali. W wyniku kilkunastoletnich badań obniżono stężenie fosforu w olejach silnikowych z 0.12% wagowego do zakresu stężeń $0.06\% < P < 0.08\%$ wagowych, a siarki poniżej 0.5% wagowych. Proponowane rozwiązania tego problemu polegały między innymi na ograniczaniu stężenia ZDTP w oleju smarowym lub jego zastosowanie w kompozycjach wykazujących wielofunkcyjne synergistyczne działanie z innymi dodatkami: benzoimidazolem, benzotiazolem, benzotriazolem, benzooksazonem, pochodnymi triazyny oraz organicznymi związkami boru. Innym sposobem, podniesienia termicznej trwałości ditiofosforanów cynku, były różnorodne chemiczne modyfikacje organicznego fragmentu ich cząsteczek. Stosowano również zamiennie do ZDTP sole metali i sole amoniowe organicznych fosforanów, kwasów fosforowych i tiofosforowych jak i ditiokarbaminianów oraz odpowiednie organiczne fosforany, tiofosforany i ditiofosforany nie zawierające w cząsteczce metali (Devlin M.T., *Proceedings of 16th International Coll.*, Esslingen, 2008. Lin, P.G. i inni, *Trib. Trans.*, Vol. 51 (2008) 659–672 i Spikes H., *Lubricat. Sci.*, Vol. 20, (2008) 103–136). W zgłoszeniu US 2006/0063683 zastrzeżone są organiczne związki fosforu nie zawierające metali oraz produkty reakcji metalicznych i niemetalicznych organicznych związków fosforu z fluorkami metali zawierające łańcuchy fluorowęglowodorowe podnoszące ich temperatury rozkładu. Przedstawione wyżej badania do tej pory nie doprowadziły do zadowalającego rozwiązania problemu zatrutowania katalizatorów spalin.

Celem wynalazku jest zastosowanie do otrzymywania środków smarowych jako dodatków, pochodnych organicznych kwasów ditiofosforowych o dobrych właściwościach przeciwzużyciowych, -zatarciowych, -tarciovych, anty-korozyjnych i anty-utleniających, o niższych zawartościach fosforu, siarki i popiołu oraz wysokiej odporności termicznej. Okazało się, że wymienione właściwości posiadają estry tiolowe oraz sole; amoniowe, molibdenowe i cynkowe kwasów ditiofosforowych (PGDP) o wzorach 1, otrzymywane jako produkty reakcji polioksyalkileno glikoli z pięciosiarczkiem fosforu zgodnie z polskimi opisami patentowymi nr 103664, 107777 i 107809 oraz O,O-alkilo(polioksyalkileno)- i O,O-alkilofenylo(polioksyalkileno)] ditiofosforany cynku i molibdenu (ZADP), o wzorach 2 wytwarzane wg patentów US-3337654, US-4044032 i US-4208292.

Bezpociolowe sole amoniowe i S,O,O-triestry kwasów ditiofosforowych (PGDP) otrzymywane z poli-oksyetyleno, -oksypropyleno i -oksybutylenoglikoli mają, w porównaniu, do O,O-disobutylo-ditiofosforanu cynku o stężeniu fosforu 11.3% zawierają, odpowiednio od dwóch do ponad ośmiu razy mniej fosforu i siarki, nie zawierają metali i nie tworzą popiołu, a ich temperatury rozkładu są wyższe (w zakresie 240–360°C). W tabeli 1 zestawiono wybrane właściwości; temperatury rozkładu termicznego, procentowe zawartości fosforu i pozostałości po rozkładzie termicznym, dodatków O,O-alkilo(polioksyetyleno) - i O,O-alkilofenylo(poli-oksyetyleno)] ditiofosforanów cynku (ZADP), w porównaniu do stosowanego handlowego dialkiloditiofosforanu cynku (RC3048), o zawartości wagowo 8.5% fosforu, mają one od dwóch do ponad sześć razy mniej fosforu i siarki oraz wyższe o 60 do 120°C temperatury rozkładu (w zakresie 314–382°C). Pozostałości po rozkładzie termicznym są od kilku do kilkunastu razy niższe niż dla wymienionego (RC3048).

Tabela 1.

Wybrane właściwości dialkilo-, alkilofenylo-(polioksyetyleno) ditioniofosforanów cynku (ZADP), gdzie;
Ar = C₆H₄-, RC3048-handlowy ZDTP, i-C₈-isooktyl.

Nr Do - datku	Wzór chemiczny	Zawar - tość fosforu [%]	Temp. roz- kładu [°C]	Pozos- tałość po roz- kładzie [%]
1	$\left[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4 \right]_2 \text{P}(\text{S})_2 \text{Zn}$	3.49	316,7	13,8
2	$\left[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10} \right]_2 \text{P}(\text{S})_2 \text{Zn}$	2.25	352,7	8,4
3	$\left[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8 \text{ArO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5 \right]_2 \text{P}(\text{S})_2 \text{Zn}$	3.10	314,1	9,1
4	$\left[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8 \text{ArO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{14} \right]_2 \text{P}(\text{S})_2 \text{Zn}$	1.72	381,7	2,1
5	$\left[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{18} \right]_2 \text{P}(\text{S})_2 \text{Zn}$	1.38	360,8	9,4
6	RC3048-handlowy dialkiloditioniofosforan cynku (ZDTP)	8,50		
7	i-C ₈ ZDTP	8.05	260,0	30,0

Reprezentatywne wyniki badań właściwości przeciw-zużyciowych, -zatarciowych są przedstawione w tabelach 2–3, a przeciw-tarciowe w tabeli 4. Badania przeciw-zużyciowe i -zatarciowe wykonano według normy PN-EN ISO 20623, a właściwości przeciw-tarciowe na aparacie trzpień-tarcza przy obciążeniach w zakresie 1.0-30.0N w czasie 200 sekund przy prędkości ślizgania 0.1 m/sek. Testowe kule i tarcza były wykonane ze stali AISI5200.

T a b e l a 2.

Obciążenia zacierania i zatarcia dla roztworów dialkilopolitetraoksyetyleno (1), dialkilopolidekaoksyetyleno (2) i dinonylofenylopolipentaoksyetyleno (3) ditiiofosforanów cynku (ZADP) w porównaniu do handlowego dialkiloditiiofosforanu cynku-RC3048 w olejach, mineralnym (SN100) i poli- α olefina/adypinian isooktylowy (PAO/ADO).

Lp.	Baza olejowa, dodatek; ilość grup oksyetylenowych-4(+1),-10(+2), -5(+3), stężenia dodatków [SN100- 3.0%,PAO/ADO-2.0%]	Obciążenie zacierania [kN]	Obciążenie zatarcia [kN]
1	SN 100 + 1	0,8	1,8
2	SN 100 + 2	0,8	2,5
3	SN 100 + 3	0,8	1,2
4	SN 100 + handlowy ZDTP 1.0%)	0,6	1,2
5	PAO/ADO + 1	0,8	1,8
6	PAO/ADO + 2	0,8	1,8
7	PAO/ADO + 3	0,6	1,8
8	PAO/ADO + handlowy ZDTP (1.0%)	0,8	1,5

Tabela 3.

Zależność średnic skaz zużycia od obciążenia S-estrów; karenylowego (8), 2-etyloksyheksylo bursztynowego (EAS) (7) i benzyłowego (6) O,O-diestru polioksypropylenowego glikolu 750 kwasu ditiofosforowego (PGDP) w roztworach oleju bazowego polioksypropylenowego glikolu 2000 (PPG2000)

PGDP PPG 750, nr. dodatku z wodorów 1 A	Stężenie [%]	Obciążenie [kN]								
		0.6	0.8	1.0	1.2	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0
		Średnia średnica skaz [mm]								
Olej PPG 2000		0.51	0.59	0.73	2.20	Z				
Linia Hertz'a		0.35	0.38	0.41	0.44	0.47	0.52	0.56	0.59	.65
(8)	5.0	0.40	0.45	0.52	0.55	0.60	0.75	0.85	0.98	Z
	2.5	0.40	0.45	0.50	0.55	0.61	Z			
	1.0	0.40	0.47	0.60	0.72	Z				
(7)	5.0	0.40	0.40	0.42	0.47	0.65	0.71	Z		
	2.5	0.40	0.40	0.43	0.55	0.63	Z			
	1.0	0.40	0.40	0.52	0.65	2.34	Z			
(6)	5.0	0.40	0.46	0.55	0.56	0.61	0.68	Z		
	2.5	0.40	0.47	0.52	0.57	0.63	0.91	Z		
	1.0		0.55	0.64	0.85	2.60	Z			
i-C ₄ ZDTP	1.0		0.40	0.78	0.90	2.26	Z			

Obciążenia, zacierania i zatarcia otrzymanych roztworów dialkilopolioksyetyleno ditiofosforanów cynku w oleju mineralnym (SN100) i syntetycznym (PAO/ADO) (Tabela 2) są wyższe od uszlachetnianych tych samych olejów handlowym ditiofosforanem cynku RC3048 stosowanym w olejach silnikowych o stężeniu 1.0%. Najlepsze właściwości przeciw-zużyciowe i -zatarciowe wykazują roztwory dodatków; estrów tiolowych poli(oksypropylenowych) glikoli 750 i 2000 kwasu ditiofosforowego w polioksypropylenoglikolu PPG 2000 o masie cząsteczkowej 2000 (Tabela 3). Wszystkie średnice zużycia dla roztworów 5.0 i 2.5% są zbliżone do linii Hertz'a, zużycie powierzchni tarcia jest bardzo małe, obciążenie zatarcia dla 5.0% roztworu S-estru karenylowego są od 3 i 2 razy większe w porównaniu do oleju bazowego PPG 2000 i innych badanych PGDP i ZADP. W roztworach polioksyetylenoglikoli lepsze właściwości przeciw-zużyciowe i -zatarciowe wykazują S,O,O-triestry kwasu ditiofosforowego z polioksy-etylenowych glikoli o różnych masach cząsteczkowych niż S,O,O-triestery polioksypropylenowych glikoli. Generalnie, ze wzrostem masy cząsteczkowej wszystkich dodatków PGDP polepszają się ich właściwości przeciw-zużyciowe i -zatarciowe. Znacznie lepsze właściwości przeciw-zużyciowe -zatarciowe i -tarcia wykazują roztwory w olejach mineralnym i syntetycznych (PAO/ADO) polioksypropylenowych glikoli soli amoniowych i cynkowych oraz S,O,O-triestrów glikoli polioksyalikilenowych (PGDP) niż roztwory dialkilopolioksyetylenowych ditiofosforanów cynku (ZADP). W roztworach poliok-

syetylenoglikoli

S,O,O-

-triestry kwasu ditiofosforowego polioksyetylenowych glikoli wykazują wyższe współczynniki tarcia niż S,O,O-triestery poli(oksypopoksylenowych) glikoli. Niższe współczynniki tarcia wykazują roztwory S,O,O-triesterów poli(oksypopylenowych) glikoli kwasów ditiofosforowych w bazach olejowych pochodnych polioksypopylenoglikoli.

T a b e l a 4.

Zależność współczynnika tarcia od obciążenia dla roztworów wybranych estrów tiolowych; 2-etyloheksylo bursztynowego (EAS) (7), metylenokarboksylowego (5) i benzyłowego (6) (PGDP) O,O-diesterów polioksypopylenowych glikoli kwasu ditiofosforowego w oleju bazowym-PPG2000, prędkość ślizgania-0,1 m/s

	Obciążenie [N]						
Nr dodatku z wzorów 1	2	5	10	15	20	25	30
PPG 2000	0.058	0.075	0.084	0.088	0.092	0.094	0.097
(7)	0.021	0,055	0.073	0.082	0.088	0.091	0.094
(5)	0.014	0.047	0.065	0.076	0.083	0.088	0.091
(6)	0.006	0.033	0.056	0.067	0.077	0.084	0.091

Wszystkie roztwory dodatków objętych wynalazkiem zmniejszają współczynniki tarcia w porównaniu do baz olejowych.

Poli(oksyalikeno) glikole oraz ich etery i estry są syntetycznymi olejami smarowymi, są one biodegradowalne, odporne na utlenianie, wykazują niskie współczynniki tarcia, wysokie współczynniki lepkości (indeksy viskozowe) i temperatury rozkładu. Ponadto w czasie eksploatacji tworzą bardzo mało osadów, są odporne na hydrolizę i mogą być produkowane o szerokim zakresie lepkości. Są one stosowane z powodzeniem w przekładniach zębatych, samochodowych skrzyniach korbowych, łożyskach i cyrkulacyjnych układach smarowania. Zgodnie z polskim patentem nr 144905 estry kwasów tłuszczowych glikoli polioksyalikeniowych były stosowane jako bazy olejowe do olejów wysokotemperaturowych. Diestery i diestry polioksypopyleno glikoli proponowane są jako bazy olejowe do olejów silnikowych (M. Woydt; Proceedings of 17th and 18th International Coll., Esslingen, 2010 and 2012). W tych zastosowaniach charakteryzują się długimi czasami eksploatacji, niskimi zużyciami energii i kosztami obsługi.

Tleny eterowe w łańcuchach dodatków polioksyalikeniowych wiążą wodę poprzez wiązania wodorowe i zwiększają rozpuszczalność wody obecnej w eksploatowanych olejach silnikowych. W niskich temperaturach i przy małych obrotach silnika przeciw-zużyciowa efektywność ZDTP w oleju silnikowym znacznie obniża się z powodu dużej zawartości skondensowanej wody (do 10%). Ze wzrostem temperatury i masy cząsteczkowej dodatku maleje rozpuszczalność wody aż do jej usunięcia, dodatki oksy-etylenowe są nierozpuszczalne w temperaturach powyżej około 80°C, a oksypopylenowe około 20°C (L.R. Rudnick, R.L.Shubkin, Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids, str. 176-9). W warunkach eksploatacji oleju silnikowego O,O-alkilo(polioksy-propyleno i -butyleno)- i O,O-alkilofenylo(polioksy-propyleno i -butyleno) oraz glikolowe poli(oksopopyleno i -butyleno) ditiofosforany cynku i molibdenu (ZADP) hydrolizują zdecydowanie wolniej niż sole amoniowe i S.O.O-triestry kwasów ditiofosforowych (PGDP) otrzymywane z (poli-oksyetyleno, -oksypopyleno i -oksypopyleno) glikoli. Ponadto wymienione diestery i diestry polioksypopylenoglikoli proponowane jako bazy olejowe do olejów silnikowych wiążąc wodę w oleju silnikowym w niskich temperaturach zapo-

biegać będą jej kondensacji na dnie miski olejowej i rdzewieniu jej powierzchni.

Przedmiotem wynalazku są zastosowania dodatków uszlachetniających, estrów tiolowych oraz soli; amoniowych i cynkowych i kompleksów molibdenu kwasu poli(oksyalkileno) ditiofosforowego (PGDP) o wzorach 1 oraz O,O-alkilopolioksyalkilenowych- i O,O-alkilofenylopolioksyalkilenowych ditiofosforanów cynku i molibdenu (ZADP) o wzorach 2, przez ich rozpuszczenie w odpowiednich bazach olejowych do otrzymywania olejów smarowych; turbinowych, hydraulicznych, do przekładni zębatych, skrzyń korbowych i automatycznych cieczy transmisyjnych oraz smarów plastycznych o niskiej zawartości; fosforu, siarki i popiołu, a w przypadku PGDP nie zawierających metali. Do otrzymywania olejów silnikowych korzystnie jest zastosować dodatki pochodne ditiofosforanów cynku zawierające w cząsteczce łańcuchy poliokso-propylenowe i -butylenowe; O,O-alkilopoli(okso-propyleno i -butyleno)- i O,O-

-alkilofenylopoli(okso-propyleno i -butyleno) oraz glikolowe poli(okso-propyleno i -butyleno) ditiofosforany cynku i molibdenu (ZADP). Glikolowe ditiofosforany cynku i ich kompleksy molibdenowe poli(okso-propyleno i -butyleno) (ZADP) otrzymuje się z glikoli według przepisu (S. Plaza, L. Margielewski, G. Celichowski, 13).

International Coll., Esslingen, Jan.15–17, 2002, str.1115–1123, W. Wesołowski, praca doktorska, Uniwersytet Łódzki 2002, a kompleksy molibdenowe wg patentu USA 4 208 292).

Stosowane dodatki PGDP są mieszaniną cyklicznych monomerów, dimerów, i oligomerów pochodnych kwasów poli(oksyalkileno) ditiofosforowych, zawierających ugrupowania $-O-(R-O)_n-$, gdzie $-(R-O)_n-$ oznacza jedną grupę lub dwie różne (w kopolimerach) grupy oksyalkilenowe o różnych strukturach alkilenowych (R), i ilości atomów węgla C_2-C_4 , w których n-oznacza ilość grup oksyalkilenowych; n jest liczbą od 2 do 30 korzystnie od 4 do 18 grup oksyalkilenowych, x+1 jest stopniem oligomeryzacji, a A są S-tiolowymi grupami S,O,O-triestrów, o wzorach; od 1 do 8, a w solach amoniowych, kationami amoniowymi o wzorach; od 9 do 13, A są również kationami; cynkowym i kompleksu molibdenowego. W cząsteczkach dodatków ZADP (wzór 2) R^1 oznacza liniową lub rozgałęzioną grupę alkilową o C_8-C_{30} atomach węgla, korzystnie o C_{10} do C_{22} atomów węgla, bądź grupę fenyłową nie podstawioną lub podstawioną jedną liniową lub rozgałęzioną grupą alkilową o C_8-C_{18} atomach węgla, korzystnie o C_9 do C_{12} , a $(RO)_n$ oznacza grupy oksyalkilenowe jak w PGDP.

Zastosowane wielofunkcyjne dodatki uszlachetniające, szczególnie do otrzymywania oleju smarowego silnikowego, sole cynkowe kwasów polioksyalkileno ditiofosforowych posiadają bardzo dobre właściwości tribologiczne; przeciw-zużyciowe, -zatarciowe, -tarciowe, anty-korozyjne i -utleniające oraz myjące i dyspergujące i, bardzo dobre właściwości ekologiczne; bardzo niskie zawartości fosforu (około 0.01%), siarki (około 0.02%) i popiołu (od kilku do kilkunastu razy mniejsze w porównaniu do aktualnie stosowanych ditiofosforanów cynku) oraz ich wysokiej temperaturze rozkładu. Dodatki te oraz posiadające również bardzo dobre właściwości tribologiczne i ekologiczne sole amoniowe i S,O,O-triestry kwasów ditiofosforowych (PGDP) otrzymywane z poli-oksyetyleno, -oksypropyleno i -oksybutyleno glikoli zastosowane są do otrzymywania również olejów smarowych; hydraulicznych, turbinowych, do przekładni zębatych, skrzyń korbowych i automatycznych cieczy transmisyjnych oraz smarów plastycznych.

Wynalazek wyjaśniają niżej podane przykłady ilustrujące zastosowanie według wynalazku O,O-(di-n-alkilooksyalkileno)- i O,O-(di-n-nonylofenylooksyalkileno)-ditiofosforanów cynku i kompleksów molibdenu, soli amoniowych, cynkowych oraz molibdenowych O,O,S-tri-estrów [poli(oksyalkileno)glikoli] kwasu ditiofosforowego, które nie ograniczają zakresu wynalazku, ponieważ mają one charakter ilustracyjny. Zastosowane według wynalazku wymienione dodatki rozpuszczają się dobrze przy mieszaniu i ogrzewaniu do 50°C w olejach bazowych; mineralnych, syntetycznych lub ich mieszaninach w ilościach od 0,5 do 50% wagowych, zawierających również inne dodatki uszlachetniające występujące w olejach; silnikowych, hydraulicznych, turbinowych, do przekładni zębatych, skrzyń korbowych i automatycznych cieczy transmisyjnych oraz smarów plastycznych.

Przykład I

Otrzymano według wynalazku środek smarowy przez rozpuszczenie w temperaturze do 50°C 1 g O,O-(di-n-nonylofenylopentaoksyetyleno)ditiofosforanu cynku (ZADP) i 2.0 g S-benzylowego O,O-tri-estru kwasu ditiofosforowego otrzymanego z polioksyetylenoglikolu 400 (PGDP) w 97 g oleju syntetycznego PAO/ADO.

Przykład II

Otrzymano według wynalazku środek smarowy przez rozpuszczenie w temperaturze do 50°C

2.5 g S-karenylowego O,O-diestru kwasu ditiofosforowego otrzymanego z polioksypropylenoglikolu 750 (PGDP) w 97.5 g oleju syntetycznego dieteru polioksypropylenoglikolu PPG 2000.

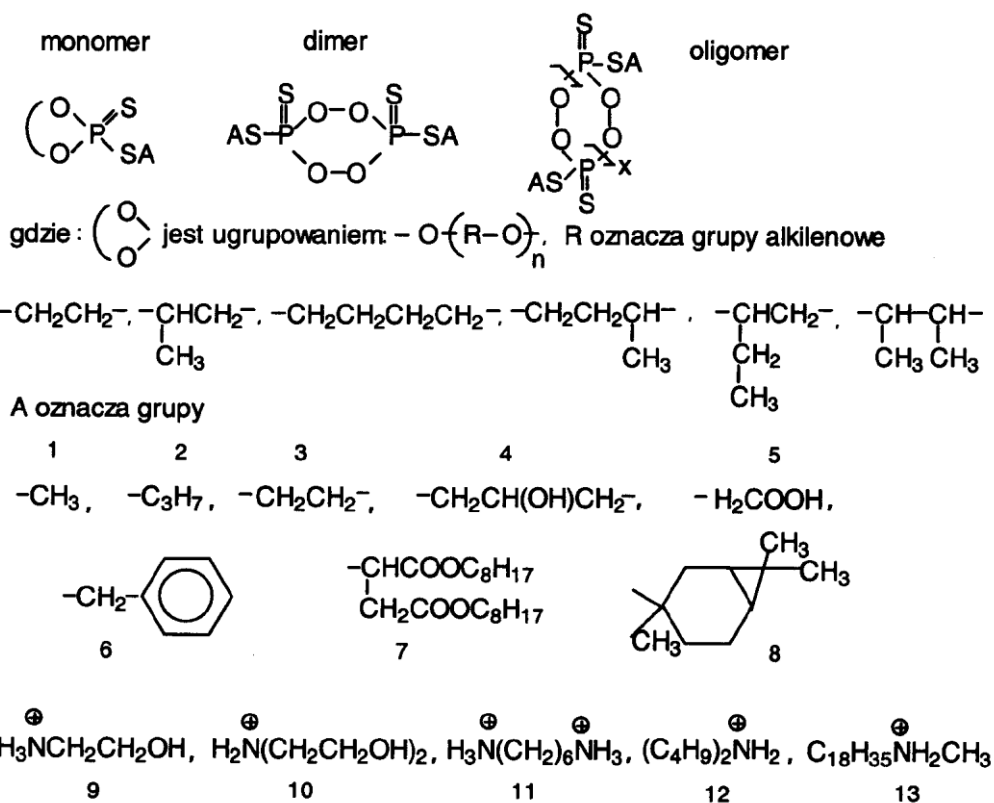
Przykład III

Otrzymano według wynalazku środek smarowy przez rozpuszczenie w temperaturze do 50°C 3.0 g ditiofosforanu cynku (ZADP) otrzymanego z eteru isobutyłowego glikolu polioksypropylenowego 750, w 97.0 g oleju syntetycznego dieteru polioksypropylenoglikolu PPG 2000.

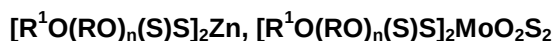
Zastrzeżenia patentowe

1. Zastosowanie dodatków uszlachetniających; poli(oksyalkileno) ditiofosforanów amoniowych, S,O,O-triestrów kwasów poli(oksyalkileno) ditiofosforowych (PGDP) o wzorach **1** i soli cynkowej i molibdenu tego kwasu, oraz O,O-[alkilo-poli(oksyalkileno)]- i O,O-[alkilofenylo-poli(oksy-alkileno)] ditiofosforanów cynku i molibdenu (ZADP) o wzorach **2**, przez ich rozpuszczenie w odpowiednich bazach olejowych do otrzymywania olejów silnikowych, hydraulicznych, przekładniowych, do przekładni zębatych, skrzyń korbowych, turbinowych i automatycznych cieczy transmisyjnych oraz smarów plastycznych o niskich zawartościach fosforu, siarki, metali i popiołu.

Wzory 1



Wzory 2



2. Zastosowanie według zastrz. 1, w którym wymienione pochodne polioksyalkilenowe kwasu ditiofosforowego o wzorach **1** i **2** jako przeciw-zużyciowe, -zatarciowe i -tarciove, anty-korozyjne i -utleniające oraz myjące i dyspergujące wielofunkcyjne dodatki uszlachetniające przez rozpuszczenie w ilościach od 0.5 do 5.0%, korzystnie od 1.0 do 3.0% wagowych w

bazach olejów mineralnych, syntetycznych lub ich mieszanin również z innymi dodatkami uszlachetniającymi do otrzymywania środków smarowych; olejów hydraulicznych, przekładniowych, turbinowych, do przekładni zębatych, skrzyń korbowych, turbinowych, i automatycznych cieczy transmisyjnych oraz smarów plastycznych o niskich zawartościach fosforu od około 0.01 do 0.08%, siarki od około 0.02 do 0.2%), metali i popiołu.

3. Zastosowanie według zastrz. 1, w którym O,O-alkilopoli(okso-propyleno i -butyleno)- i O,O-alkilofenylopoli(okso-propyleno i -butyleno) oraz glikolowe poli(okso-propyleno i -butyleno) ditiofosforany cynku i kompleksów molibdenowych (ZADP) stosuje się w ilościach od 0.5 do 5.0%, korzystnie od 1.0 do 3.0% wagowych z bazami olejów mineralnych, syntetycznych lub ich mieszanin również z innymi dodatkami uszlachetniającymi do otrzymywania olejów silnikowych o niskich zawartościach fosforu od około 0.01 do 0.08%, siarki od około 0.02 do 0.2%) i popiołu od kilku do kilkunastu razy mniejszych w porównaniu do aktualnie stosowanych w olejach silnikowych ditiofosforanów cynku.
4. Zastosowanie według zastrz. 1 albo 3, w którym pochodne polioksyalkilenowe kwasu ditiofosforowego stosuje się do otrzymywania środków smarowych również razem jako ich mieszaniny przez wzajemne rozpuszczenie o różnych udziałach ilościowych.
5. Zastosowanie według zastrz. 1 albo 3, w którym poli(oksyalkilenowe) pochodne kwasów ditiofosforowych nie ograniczają stosowania innych pochodnych, które mogą być dostępne w reakcjach poli(oksyalkilenowych) kwasów ditiofosforowych z innymi aminami, olefinami, reagentami nukleofilowymi i metalami.
6. Zastosowanie według zastrz. 1 albo 3, w których do otrzymywania środków smarowych z baz olejowych mineralnych, syntetycznych lub ich mieszanin najkorzystniej jest stosować jako bazy olejowe diety i diestry polioksypropylenowego glikolu.

