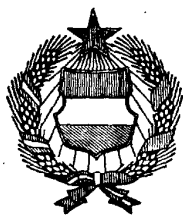


(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

A

(11) 192 197

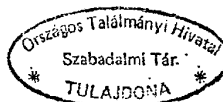
A bejelentés napja: (22) 83. 09. 22.

(21) 3266/83

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO,

C 10 M 105/04
C 10 M 117/08

Megjelent: (45) 1989. I. 31.



Feltaláló(k): (72)

dr. CENKVÁRI István okl. vegyészmérnök, 11%, Almásfüzitő, dr. CSIROVA Galina okl. vegyész, 10%, KEPES István üzemmérnök, 10%, Százhalombatta, DÉNES Ferenc 11%, dr. KÁNTOR István 11%, KIS János 11%, TÓTH József 6%, okl. vegyészmérnökök, Komárom, dr. GÁTI Gyula 5%, PAPP Józsefné dr. 10%, dr. VAMOS Endre 10%, okl. vegyészek, dr. VALASEK István okl. gépészmérnök, 5%, Budapest

Szabadalmas: (73)

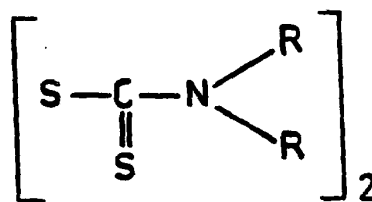
Magyar Szénhidrogénipari Kutató Fejlesztő Intézet, Százhalombatta, Komáromi Kőolajipari Vállalat, Komárom

(54) MAGAS HŐMÉRSEKLETET ÉS NAGY IGÉNYBEVÉTEL T ÁLLÓ KENŐZSÍR KOMPOZÍCIÓK

(57) KIVONAT

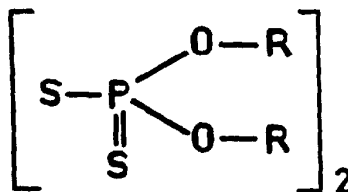
A találmány tárgya alumínium komplex kettős só alapú kenőzsír kompozíció, ahol a kenőzsír 100 °C-on 10–30 mm²/mp viszkozitástartományú ásványolaj finomítványban 4–14,5 t% mennyiségben diszpergált 15–19 szénatomos zsírsav, benzoesav és alumínium komplex sóját tartalmazza, és a kompozíció a zsír tömegére vonatkoztatva oxidációgátló adalékként 1–5 t% mennyiségben az (I) és/vagy (II) általános képletű vegyületet – a képletben R jelentése 5–15 szénatomos alkil vagy 6–15 szénatomos arilcsoport,

Me jelentése cink-, ólom-, vagy ónatom, vagy metilcsoport – vagy fenil-β-naftil-amint; korróziógátló adalékként, 0,25–1,0 t% mennyiségben 600–1200 molekulásúlyú bárium-(6–14 szénatomos alkil)-szulfátot vagy bárium- vagy kalcium-(6–14 szénatomos alkil)-(9–11 szénatomos aril)-szulfonátot, vagy diciklohexilamin-(15–19 szénatomos zsírsav)-észtert, vagy trietanolamin-(15–19 szénatomos zsírsav)-észtert, vagy nátrium-nitritet; szervesen vagy szerves kenőképességet növelő adalékként 0,5–10 t% mennyiségben molibdén-diszulfidot, vagy pehelygrafitot, vagy kalcium-acetátot, bárium- vagy ólom-dinonil-naftalin szulfonátot, vagy (15–19 szénatomos zsírsav)-ólom-sót, vagy dibenzil-diszulfidot, vagy kénezett 15–19 szénatomos zsírsavat, vagy trikrezilfoszfátot; és adott esetben szineréziát csökkentő és kolloid stabilitást növelő adalékként 0,5–1,0 t% mennyiségben 3000–6000 molekulásúlyú policetil-metakrilátot, vagy 1 000 000–3 000 000 molekulásúlyú poli-izobuti-



Me

(I)



Me

(II)

lént, vagy 800–1500 molekulásúlyú 15–19 szénatomos karbonsavészter kopolimert; és adott esetben víztaszító képességet növelő adalékként 0,03–0,06 t% 5000–100 000 molekulásúlyú szilikonolajat tartalmaz.

Ismeretes, hogy a gördülőcsapágyak és egyéb nagy igénybevételű kenési helyek zsírkenésével kapcsolatos igények a fordulatszám, terhelés és üzemi hőmérséklet növekedésével jelentősen megnöttek. Az ilyen kenési helyek ellátására ma elsősorban lítium-bázisú, valamint alkáli-földfém komplex bázisú gépszírokat használnak fel. Ezek közül a lítium és lítium-kalcium vegyes bázisú zsírok 125–135 °C között fellépő fázisátalakulási pontjuk miatt viszonylag magas cseppenéspontjuk ellenére instabilissá válnak, ezért 120 °C feletti kenésre nem javasolhatóak (145 374 számú magyar, 2 232 201 számú német szövetségi köztársaságbeli és 3 402 615 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás).

A kalcium-komplex, bárium-komplex és benzol bázisú komplex gépszírok élettartama nem kielégítő, előállításuk hosszadalmas, bonyolult és költséges (163 675 számú magyar, 3 156 944 számú amerikai egyesült államokbeli és 175 330 sz. magyar szabadalmi leírás).

E nehézségek elkerülésére újabban többek között alumíniumbázisú komplexnek nevezett zsírokat használnak fel, amelyek termikus stabilitása a lítium-zsírokénál, reológiai tulajdonságai és élettartama a kalcium-komplex zsírokénál kedvezőbb (2 654 710, 2 719 826, 3 511 781, 3 574 111, 3 591 505, 4 132 658 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás).

Az eddig ismeretessé vált alumínium-komplex zsírok számos előnyük ellenére a korszerű kenési igényeket nem mindenben elégítik ki. Korszerű zsírokkal szemben ugyanis a konzisztenciaállóság és termikus stabilitás mellett az igen hosszú, célszerűen az adott gépelem teljes élettartama alatti termooxidációs stabilitást, a nagy teherbíróképeséget (célszerűen nagy nyomáson is jó kenőképességet) és a korrózióállóságot, illetve célszerűen korróziógátlóképeséget kell biztosítani.

Az eddig ismertté vált alumínium-komplex gépszírok e három feltételt együtt nem teljesítik és általában legfeljebb egy vagy két fenti követelménynek tesznek eleget. Így a 2 719 826 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás csak a kenőképességgel, a 3 725 275 számú amerikai egyesült államokbeli leírás csak a korrózióvédelemmel, a 3 591 505 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás csak a termooxidációs stabilitással kapcsolatos követelményt teljesítik. A 3 663 726, 3 620 975 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások csak a termooxidációs stabilitással kapcsolatos követelményt teljesítik egészükben, a kenőképességgel (továbbiakban EP-tulajdonsággal = Extrem Pressure, azaz nagy nyomáson is jó kenőképesség) kapcsolatos korszerű követelményeket nem teljesítik. Korróziógátló tulajdonsága egyik zsírnak sem kielégítő.

A 78 424 számú lengyel leírásban szereplő kenő-

zsír csak kenőképességjavító és oxidációgátló adalékot tartalmaz, korrózióvédő hatása nincs. A 101 989 számú, szintén lengyel szabadalom korrózióvédő hatású alumínium-komplex kenőzsírt említ, amely nem rendelkezik megfelelő termooxidációs stabilitással.

A felsorolásból látható, hogy az ismert szabadalmi irodalomban nincs utalás a legtöbb követelményt egyidejűleg kielégítő kenőzsírra.

Találmányunk tárgya a legfontosabb követelményeket egyidejűleg teljesítő olyan gépszírkompozíció, amely rendelkezik:

- termikus stabilitással,
- termooxidációs stabilitással,
- kenőképességgel és EP-tulajdonságokkal,
- és korróziógátló hatással.

Azt tapasztaltuk, hogy ha bármely ismert módon a fenti szabadalmaknak megfelelő alapanyagokból előállított alumínium-komplex zsírt az alább felsorolt adalékanyagok célnak megfelelően kiválasztott kombinációjával adalékoljuk, akkor a fenti célkitűzéseket kielégítő magas hőmérsékletet álló, nagy élettartamú korróziógátló kenőzsírt kapunk.

A gépszírkompozíció előállításához szükséges alapanyag 100 °C-on 10–30 mm²/mp viszkozitású ásványolaj finomítvány.

A szappan, illetve gélképzéshez szükséges alapanyagok az ismert eljárásoknak megfelelően lehetnek alumínium-izopropilát (ALIP), a (III) képletű ciklikus alumínium-izopropoxid, ciklikus-alumínium-trioxid-tri(15–19 szénatomos)acilát.

A komplexnek nevezett tulajdonképpen vegyes szappanok előállításához alkalmazott reagensek lehetnek 15–19 szénatomszámú zsírsavak, a ciklusos sav benzoésav. A bázisos kettős só képzéséhez felhasznált reagens szükség szerint víz.

A kompozíció funkcionális adalékcsomagja az alább felsorolt és hatásmód szerint csoportosított anyagok közül legalább hármat, de célszerűen 3–5 anyagot tartalmaz.

Ezek az anyagcsoportok:

1. Oxidációgátló adalékok, mégpedig az (I) és/ vagy (II) általános képletű vegyületek – a képletben R jelentése 5–15 szénatomos alkil- vagy 6–15 szénatomos arilcsoport,

Me jelentése cink-, antimon-, ólom- vagy ónatom vagy metilcsoport – vagy fenil-β-naftilamin 1–5 t% mennyiségben.

2. Korróziógátló adalékok, mégpedig bárium-(6–14 szénatomos alkil)-szulfonát, bárium- vagy kalcium-(6–14 szénatomos alkil)-(9–11 szénatomos aril)-szulfonát, diciklohexil-amin-(15–19 szénatomos zsírsav)-észter, trietanol-amin-(15–19 szénatomos zsírsav)-észter vagy nátrium-nitrit 0,25–10 t% mennyiségben.

3. Szervetlen vagy szerves kenőképességet növelő adalékok, mégpedig molibdén-diszulfid, helygrafit vagy kalcium-acetát, illetve bárium- vagy ólom-dinonil-naftalin-szulfonát, (15–19 szénatomos zsírsav)-ólom-só, dibenzil-diszulfid, kénezett 15–19 szénatomos zsírsav vagy trikrezil-foszfát 0,5–10 t% mennyiségben.

4. Szinerézist csökkentő és kolloid stabilitást növelő adalékok, mégpedig 3000–6000 molekulásúlyú policetil-metakrilát, 1 000 000–3 000 000 molecula-

súlyú poliizobutilén vagy 800–1500 molekulásúlyú 15–19 szénatomos karbonsav-észter kopolimer 0,5–1,0 t% mennyiségben.

5. Vízszítóképességet növelő adalékok, mégpedig 5000–100 000 molekulásúlyú szilikonolajok, így polialkil-sziloxánok.

A felsorolt adalékcsoportokból a kívánt effektus eléréséhez szükséges, hogy legalább egy vegyület az oxidációgátló adalékok, egy a korróziógátló adalékok, egy a kenőképességet növelő és EP-hatású adalékok közül jelen legyen a kompozícióban. Lehetséges azonban minden csoportból, azaz az említett három csoporton felül további egy, vagy több adalék (polimerek, szilikonok) hozzáadása, amennyiben a használati cél megköveteli.

A fentiekben felsorolt kompozíció alapszírját ismert módon állítjuk elő, majd az adalékokat a zsírgyártás hűtési fázisában keverjük be, a képződött kompozíciót teljesen lehűtjük, homogenizáljuk, lefejtjük és kiszerezljük.

A legmagasabb megengedhető bekeverési hőmérséklet az adalékok bármelyikének bomlási hőmérséklete.

A fentiekben ismertetett kenőanyag kompozíció előállítására az alábbiakban példákat ismertetünk, anélkül hogy oltalmi körünket csak a példákban felsorolt anyagokra és koncentrációkra korlátozánk.

1. példa

Az alapszír összetétele

4,6% 15–19 szénatomos zsírsav
2,0% benzoésav
3,3% Al-izopropilát (ALIP)
0,3% víz

89,8% 1 : 1 arányú finomított és paraffinmentesített nehéz- és maradványolajkeverék, viszkozitása 100 °C-on legalább 10 mm²/mp

100,0%

Az olaj 1/3 részében feloldjuk az apróra tört Al-izopropilátot 70–80 °C-on. Ezután beadagoljuk a sztearinsavat és fokozatosan felmelegítjük az anyagot 120 °C-ra. Ezen hőmérsékleten tartjuk az anyagot mintegy egy órán át keverés közben. Az olaj megmaradt részében 100–110 °C-on feloldjuk a benzoésavat és az oldatot beadagoljuk az előzőek szerint kapott reakcióelegybe. A kapott reakcióelegyet ismét egy órán át 120–125 °C-on tartjuk. Ezután a rendszert lehűtjük 80–90 °C-ra és intenzív keverés közben lassan hozzáadjuk a vizet. A víz beadagolása után folyamatosan emeljük a hőfokot 210 °C-ig, ezen a hőfokon mintegy 20 percig tartjuk a reakcióelegyet és utána lehűtjük 70–80 °C-ra. A lehűlt zsírhoz hozzáadjuk az alábbi példákban felsorolt adalékokat, ezután a zsírt egalizáljuk, homogenizáljuk és levegőtlenítjük.

Fenti alapszír 95 kg-jához az alábbi adalékokat adjuk:

Zn-di(5–15 szénatomos alkil)-ditiófoszfát 2,5 kg
Pb-Sb-di(5–15 szénatomos alkil)-ditiokarbamát 1,5 kg
Ba-dinonil-naftalinszulfonát 0,5 kg
Poliizobutilén (PiB) 0,5 kg
(Ms = 1 000 000–3 000 000)

2. példa

Az 1. példa szerinti alapszír 94 kg-jához az alábbi adalékokat adjuk:

5 Zn-di(5–15 szénatomos alkil)-ditiófoszfát 2,0 kg
Di-benzil-diszulfid 2,0 kg
Di-ciklohexilamin-oleát 1,0 kg
Policetil-metakrilát (Ms = 3000–6000) 1,0 kg

10

3. példa

Az 1. példa szerinti alapszír 95 kg-jához az alábbi adalékokat adjuk:

15 Sb-di(5–15 szénatomos alkil)-ditiokarbamát 2,2 kg
Kénezett olajsav 1,0 kg
Tri-krezil-foszfát 0,25 kg
MoS₂ 1,0 kg
20 Tri-etanolanin-(15–19 szénatomos zsírsav)-észter 0,5 kg
Fenil-β-naftilamin 0,05 kg

25

4. példa

Az 1. példa szerinti alapszír 96 kg-jához az alábbi adalékokat adjuk:

1 : 1 Zn-di(5–15 szénatomos alkil)-ditiófoszfát és
30 Zn-di(6–15 szénatomos aril)-ditiófoszfát keverék
Klórparaffin 2,4 kg
Kalcium-acetát 0,5 kg
Nátrium-nitrit 0,80 kg
Szilikonolaj 0,25 kg
0,05 kg

35

5. példa

40 Az alapszír összetétele:

4,9% 15–19 szénatomos zsírsav
1,7% benzoésav
3,6% ciklikus Al-izopropoxid
89,8% SAE 40-es bázisolaj, viszkozitása 100 °C-on 13–15 mm²/mp.

45

Az alapolaj 1/3 részében 70–80 °C-on feloldjuk a receptúra szerinti mennyiségű sztearint és benzoésavat, a hőmérsékletet 100 °C-ra emeljük, és beadagoljuk a maradék 1/3 olajban oldott alumínium-izopropoxidot. Intenzív keverés és cirkuláltatás közben a hőmérsékletet 205 °C-ig emeljük, utána egyenletes sebességgel lehűtjük a reakcióelegyet 70–80 °C-ra. A lehűlt alapszírhez hozzáadjuk az alább felsorolt adalékokat, ezután homogenizáljuk és légtelenítjük.

50

A fenti alapszír 96,0 kg-jához az alábbi adalékokat adjuk:

55 Pb-di(5–15 szénatomos alkil)-ditiokarbamát 2,0 kg
Pb-sztearát 0,5 kg
60 Ca-dinonil-naftalinszulfonát 0,5 kg
(15–19 szénatomos karbonsav)-észter kopolimer 1,0 kg
(Ms = 800–1500)

65

6. példa

Az 5. példa alapzsírjának 98 kg-jához az alábbi adalékokat adjuk:

| | |
|---|--------|
| Cink-di(5–15 szénatomos alkil)-ditiófoszfát | 1,0 kg |
| Bárium-szulfonát (Ms = 800–1200) | 1,0 kg |

7. példa

Az alapzsír összetétele
 2,43% 15–19 szénatomos zsírsav
 0,84% benzoésav
 1,81% ciklikus Al-izopropoxid
 47,50% SAE 50 bázisolaj, viszkozitása 100 °C-on 17–20 mm²/mp.
 47,42% Bright Stock, viszkozitása 100 °C-on 26–30 mm²/mp.

A gyártási technológia megegyezik az 5. példában leírtakkal. A kapott alapzsír 96 kg-jához az alábbi adalékokat adjuk:

| | |
|--|--------|
| Sb-di(5–15 szénatomos alkil)-ditiokarbamát | 2,5 kg |
| Pb-sztearát | 1,0 kg |
| Ba-(6–14 szénatomos alkil)-szulfonát | 0,5 kg |

8. példa

Az alapzsír összetétele:
 0,3% 15–19 szénatomos zsírsav
 1,7% benzoésav
 10,9% Al-trisztearát
 85,50% bázisolaj (lásd 1. példa alapzsír bázisolaja).

A gyártási technológia megegyezik az 5. példában leírtakkal. A kapott alapzsír 96,5 kg-jához az alábbi adalékokat adjuk:

| | |
|---|--------|
| Metil-di(5–15 szénatomos alkil)-ditiokarbamát | 2,0 kg |
| 15–19 szénatomos zsírsav-Pb-só | 0,5 kg |
| Ba-(6–14 szénatomos alkil)-szulfonát | 1,0 kg |

9. példa

A 8. példa alapzsírjának 87 kg-jához az alábbi adalékokat adjuk:

| | |
|--|---------|
| Pehely grafit | 10,0 kg |
| Sn-di(5–15 szénatomos alkil)-ditiokarbamát | 2,45 kg |
| Pb-dinonil-naftalin-szulfonát | 0,5 kg |
| Szilikonolaj | 0,05 kg |

A példa

Az 1. példa alapzsírjának 96 kg-jához az alábbi adalékokat adjuk:

| | |
|--|--------|
| Kénezt olajsav | 2,0 kg |
| Pb-di(5–15 szénatomos alkil)-ditiokarbamát | 2,0 kg |

B példa

Az 5. példa alapzsírjának 96,6 kg-jához az alábbi adalékokat adjuk:

| | |
|---|--------|
| 1 : 1 Zn-dialkil-ditiófoszfát és Zn-diaril-ditiófoszfát keverék | 2,4 kg |
| TEA-(14–19 szénatomos zsírsav)-észter (Trietanolamin-(14–19 szénatomos zsírsav)-észter) | |

10. példa

Az 1. példa alapzsírjának 95,5 kg-jához az alábbi adalékokat adjuk:

| | |
|---|---------|
| Zn-dialkil-ditiokarbamát | 0,75 kg |
| Metilén-di(4–6 szénatomos alkil)-ditiokarbamát | 2,25 kg |
| Ba-dinonil-naftalin-szulfonát | 0,1 kg |
| Poliizobutilén (Ms = 1 000 000–3 000 000) | 0,5 kg |
| Az 1–10. példákban a zsírok vizsgálati eredményeit összehasonlítva az A és B példa hasonló eredményeivel látható, hogy ha a legfontosabb három adalék bármelyike hiányzik, vagy a korrózióállóságot, vagy a megfelelő EP-követelményt nem teljesíti a zsír. | |

A példák szerinti kenőzsírok jellemzői

| A példa száma | Penetráció tartomány 25 °C-on, 0,1 mm MSz KGST | Oxidációs stabilitás. Nyomás- esés 400 h után N/m ² , 100 °C-on MSz 11 705 | Korrózió- állósági fokozat DIN 51 802 ill. MSZ 18 091/15. | Timken OK terhelés, N ASTM D 2782 |
|---------------|---|---|---|--|
| 30 | | | | |
| 35 | | | | |
| 40 | 1 265–295 | 41 | 0–0 | 220 |
| | 2 265–295 | 55 | 0–1 | 200 |
| | 3 265–295 | 48 | 0–1 | 200 |
| | 4 265–295 | 69 | 0–1 | 180 |
| | 5 265–295 | 48 | 0–0 | 210 |
| | 6 265–295 | 69 | 0–0 | 110 |
| | 7 355–385 | 69 | 0–0 | 220 |
| 45 | 8 265–295 | 48 | 0–0 | 200 |
| | 9 265–295 | 69 | 1–2 | 220 |
| | 10 265–295 | 48 | 0–1 | 180 |
| A | 265–295 | 83 | 4–5 | 220 |
| B | 265–295 | 62 | 2–3 | 65 |
| 50 | | | | |

Szabadalmi igénypont

55 Alumínium komplex kettős só alapú kenőzsír kompozíció, ahol a kenőzsír 100 °C-on 10–30 mm²/mp viszkozitástartományú ásványolaj finomítványban 4–14,5% mennyiségben diszpergált 15–19 szénatomos zsírsav, benzoésav és alumínium komplex sóját tartalmazza, *azzal jellemezve*, hogy a kompozíció a zsír tömegére vonatkoztatva oxidációgátló adalékként 1–5% mennyiségben az (I) és/vagy (II) általános képletű vegyületet – a képletben

R jelentése 5–15 szénatomos alkil vagy 6–15 szénatomos arilcsoport, Me jelentése cink-, antimon-,

65

ólom-, vagy ónatom, vagy metilcsoport – vagy fenil- β -naftil-amint; korróziógátló adalékként, 0,25–1,0 t% mennyiségben 600–1200 molekulásúlyú bárium-(6–14 szénatomos alkil)-szulfátot vagy bárium- vagy kalcium-(6–14 szénatomos alkil)-(9–11 szénatomos aril)-szulfonátot, vagy diciklohexilamin-(15–19 szénatomos zsírsav)-észtert, vagy trietanolamin-(15–19 szénatomos zsírsav)-észtert, vagy nátrium-nitritet; szervesetlen vagy szerves kenőképesítőt növelő adalékként 0,5–10 t% mennyiségben molibdén-diszulfidot, vagy helygrafitot, vagy kalcium-acetátot, bárium- vagy ólom-dinonil-

-naftalin szulfonátot, vagy (15–19 szénatomos zsírsav)-ólom-sót, vagy dibenzil-diszulfidot, vagy kénezett 15–19 szénatomos zsírsavat, vagy trikrezil-foszfátot; és adott esetben szinerézist csökkentő és kolloid stabilitást növelő adalékként 0,5–1,0 t% mennyiségben 3000–6000 molekulásúlyú polietilmetakrilátot, vagy 1 000 000–3 000 000 molekulásúlyú poli-izobutilént, vagy 800–1500 molekulásúlyú 15–19 szénatomos karbonsavészter kopolimert; és adott esetben víztaszító képességet növelő adalékként 0,03–0,06 t% 5000–100 000 molekulásúlyú szilikonolajat tartalmaz.

I oldal rajz

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal
A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető
Szedte a Nyomdaipari Fényszedő Üzem (878398/09)
89-0010 — Dabasi Nyomda, Budapest — Dabas
Felelős vezető: Bálint Csaba igazgató

