

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 9972

(13) С1

(46) 2007.12.30

(51) МПК (2006)  
С 10М 117/00  
С 10М 177/00

## (54) ПЛАСТИЧНАЯ СМАЗКА И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

(21) Номер заявки: а 20030791

(22) 2003.08.06

(43) 2005.03.30

(71) Заявитель: Государственное предприятие "Украинский научно-исследовательский институт нефтеперерабатывающей промышленности "МАСМА" (UA)

(72) Авторы: Кобылянский Евгений Васильевич; Ищук Юрий Лукич; Лопатюк Виталий Васильевич; Дугина Людмила Николаевна; Железный Леонид Витальевич; Кравчук Галина Григорьевна; Лендзел Иосиф Васильевич (UA)

(73) Патентообладатель: Государственное предприятие "Украинский научно-исследовательский институт нефтеперерабатывающей промышленности "МАСМА" (UA)

(56) RU 2118653 C1, 1998.

US 4560489, 1985.

US 2607735, 1952.

RU 2019561 C1, 1994.

JP 2003096483 A, 2003.

JP 2002338984 A, 2002.

DT 2425161 A1, 1975.

(57)

1. Пластичная смазка, содержащая нефтяное или синтетическое масло и карбонат щелочноземельного металла, стабилизированный алкилсалицилатом щелочноземельного металла, содержащим 10-18 атомов углерода в алкильной части, **отличающаяся** тем, что она дополнительно содержит тетраборат щелочноземельного металла и 12-гидроксистеарат щелочноземельного металла при следующем соотношении компонентов, мас. %:

карбонат щелочноземельного металла	12-17
алкилсалицилат щелочноземельного металла, содержащий 10-18 атомов углерода в алкильной части	4-17
тетраборат щелочноземельного металла	2-5
12-гидроксистеарат щелочноземельного металла	5-12
нефтяное или синтетическое масло	остальное.

2. Способ получения пластичной смазки по п. 1, заключающийся в том, что алкилсалициловые кислоты, содержащие 10-18 атомов углерода в алкильной части, подвергают взаимодействию с гидроксидом щелочноземельного металла и диоксидом углерода в присутствии алифатического спирта в среде нефтяного или синтетического масла и углеводородного растворителя при 30-80 °С, отделяют углеводородный растворитель и алифатический спирт, образовавшийся сверхщелочной алкилсалицилат щелочноземельного металла в масле обрабатывают борной кислотой при 98-160 °С, осуществляют взаимодействие полученного продукта с 12-гидроксистеариновой кислотой при 95-170 °С, охлаждают и гомогенизируют полученную смазку.

3. Способ по п. 2, **отличающийся** тем, что исходные алкилсалициловые кислоты, гидроксид щелочноземельного металла и диоксид углерода берут в массовом соотношении 1:(1,0-3,5):(0,35-1,15) соответственно.

Изобретение относится к составам и способам получения пластичных смазок, а конкретнее, к антифрикционным смазкам, предназначенным для смазывания узлов трения, работающих при высоких температурах (до 180 °С), во влажных и агрессивных средах.

Известны антифрикционные смазки на основе нефтяного масла, в которых в качестве загустителя используются комплексные мыльные загустители: кальциевые, литиевые, бариевые и алюминиевые (Ищук Ю.Л. Технология пластичных смазок. - Киев: Наукова думка, 1986. - С. 59-65). Однако, из-за недостаточных смазывающих, высокотемпературных, антиокислительных и антикоррозионных свойств этих смазок они не могут быть применены в особо жестких условиях работы.

За рубежом разработаны смазки на основе комплексного загустителя - кальциевых солей сульфоновых, угольной, борной и алифатической кислот. Так, в патенте США 4560489, 1985, описан состав и способ получения пластичной смазки на основе нефтяного или синтетического масла, загущенного сверхщелочным сульфонатом кальция - карбонатом кальция, стабилизированным кальциевыми солями маслорастворимых сульфокислот, с добавлением тетрабората кальция и кальциевого мыла алифатической монокарбоновой кислоты  $C_{12}-C_{24}$ , преимущественно 12-гидроксистеариновой.

Известная смазка характеризуется хорошими объемно-механическими, высокотемпературными и смазывающими свойствами и может быть использована в качестве многоцелевой антифрикционной смазки для узлов трения, работающих при очень высоких температурах.

Авторам изобретения, описанного в патенте Украины 31884, удалось упростить способ получения описанной выше смазки на комплексном загустителе, содержащем сверхщелочной сульфонат кальция, найти более оптимальные параметры проведения процесса и при этом повысить качество получаемой смазки по показателям смазывающих, антиокислительных и адгезионных (сброс на приборе "Адамс") свойств. Однако получаемая известным способом смазка обладает все же недостаточными антиокислительными и антикоррозионными свойствами.

В последние годы в Украине разработаны новые смазки, характеризующиеся высокими показателями антиокислительных и антикоррозионных свойств, содержащие в качестве загустителя карбонат щелочноземельного металла, стабилизированный алкилсалицилатом щелочноземельного металла. В патенте Украины 23337 А, 1998, патент РФ 2118653, 1998 описаны способ получения и состав пластичной смазки на основе нефтяного или синтетического масла, включающий в качестве загустителя карбонат щелочноземельного металла, стабилизированный алкилсалицилатом щелочноземельного металла с числом углеродных атомов в алкиле 10-18, и гидроксид щелочноземельного металла при следующем соотношении компонентов, мас. %:

карбонат щелочноземельного металла	- 14-30
алкилсалицилат щелочноземельного металла с числом углеродных атомов в алкиле 10-18	- 9-20
гидроксид щелочноземельного металла	- 6-10
нефтяное или синтетическое масло	- до 100.

Известную смазку получают взаимодействием алкилсалициловых кислот с числом углеродных атомов в алкиле 10-18 с гидроксидом щелочноземельного металла и диоксидом углерода при их массовом соотношении 1:1,3-2,2-0,5-1,0, соответственно, в присутствии алифатического спирта в среде нефтяного или синтетического масла и углеводородного растворителя при 30-80 °С с последующим отделением растворителя и алифатического спирта, дальнейшим охлаждением продукта и гомогенизацией полученной смазки.

Благодаря высоким антиокислительным и антикоррозионным свойствам известная смазка рекомендуется для использования в качестве антикоррозионного покрытия механизмов, работающих в условиях высоких температур и повышенной влажности. Однако из-за относительно низких смазывающих свойств она не может применяться в качестве антифрикционной смазки.

Задачей изобретения является создание пластичной смазки, которая наряду с высокими показателями смазывающих и объемно-механических свойств обладала бы улучшен-

ными антикоррозионными и антиокислительными свойствами, что позволит применять ее в качестве антифрикционной смазки в условиях высоких температур, повышенной влажности и агрессивных сред.

Поставленная задача решена составом предлагаемой смазки и способом ее получения.

Предлагаемая смазка наряду с нефтяным или синтетическим маслом и карбонатом щелочноземельного металла, стабилизированным алкилсалицилатом щелочноземельного металла с числом углеродных атомов в алкиле 10-18, дополнительно содержит тетраборат щелочноземельного металла и 12-гидроксистеарат щелочноземельного металла при следующем соотношении компонентов, мас. %:

карбонат щелочноземельного металла	- 12-17
алкилсалицилат щелочноземельного металла с числом углеродных атомов в алкиле 10-18	- 4-17
тетраборат щелочноземельного металла	- 2-5
12-гидроксистеарат щелочноземельного металла	- 5-12
нефтяное или синтетическое масло	- до 100.

Для получения пластичной смазки такого состава алкилсалициловые кислоты, содержащие 10-18 углеродных атомов в алкильной части, подвергают взаимодействию с гидроксидом щелочноземельного металла и диоксидом углерода в присутствии алифатического спирта в среде нефтяного или синтетического масла и углеводородного растворителя при 30-80 °С; образовавшийся в результате карбонатации и последующем отделении растворителя и алифатического спирта сверхщелочной алкилсалицилат щелочноземельного металла обрабатывают борной кислотой при 98-160 °С и осуществляют взаимодействие полученного продукта с 12-гидроксистеариновой кислотой при 95-170 °С; полученную смазку охлаждают и гомогенизируют.

Процесс карбонатации проводят предпочтительно при соотношении исходных алкилсалициловых кислот, гидроксида щелочноземельного металла и диоксида углерода, равном 1:1,0-3,5:0,35-1,15 соответственно.

В качестве промотора могут быть использованы метанол, этанол, пропанола, бутанола и другие алифатические спирты.

В качестве исходных алкилсалициловых кислот используют алкилсалициловые кислоты с числом углеродных атомов в углеводородном радикале 10-18, например, полученные как полупродукт в производстве алкилсалицилатных присадок с использованием в качестве алкилирующего агента олигомеров этилена  $C_{16}-C_{18}$  или алкил- $(C_{10}-C_{18})$ -салициловые кислоты, выделенные из шлама производства алкилсалицилатных присадок, а также более узкие фракции кислот ( $R = C_{12}-C_{14}$ ), полученные направленным синтезом при алкилировании фенола соответствующими олефинами.

В качестве дисперсионной среды могут быть использованы: нефтяные масла или синтетические масла (сложные эфиры, полисилоксановые жидкости, углеводородные масла).

Заявляемое изобретение, включающее предлагаемый способ и состав пластичной смазки, объединенные единым изобретательским замыслом, позволило впервые получить на основе нового комплексного загустителя антифрикционную смазку с улучшенными показателями антиокислительных и антикоррозионных свойств, т.е. поставленная задача решена с достижением необходимого технического результата.

Ниже приведены конкретные примеры осуществления предлагаемого способа, а в таблице 1 состав полученных по примерам образцов предлагаемой смазки.

## **Пример 1.**

Смесь, состоящую из 8,49 г (1 в.ч.) алкилсалициловых кислот с числом углеродных атомов в алкиле 16-18, 38,53 г нефтяного масла, 75 мл толуола, 52,5 мл метанола, 29,23 г (3,44 в.ч.) извести-пушонки подвергают обработке 9,75 г (1,15 в.ч.)  $CO_2$  при 40 °С. После карбонатации добавляют 40,00 г нефтяного масла и отгоняют растворители и промотор. Отгонку ведут при нагревании до 110 °С при атмосферном давлении, а затем под вакуумом 0,03-0,04 МПа при повышении температуры до 135 °С. Затем реакционную массу охлаждают

ют до 98 °С, добавляют 9,00 г борной кислоты, растворенной в 23,50 г воды, нагревают до 150 °С и выдерживают при этой температуре 0,5 ч. После термообработки загружают 15,00 г 12-гидроксистеариновой кислоты, выдерживают реакционную массу 1,0 ч при 150 °С, после чего охлаждают при перемешивании до 90 °С и без перемешивания до комнатной температуры. Через сутки полученную смазку гомогенизируют на перетирочной машине DW-1 путем четырехкратного пропускания между валками при зазоре  $3 \cdot 10^{-5}$  м.

## **Пример 2.**

Смазку получают, как описано в примере 1, за исключением того, что загружают 16,98 г (1 в.ч.) алкилсалициловых кислот (алкил  $C_{16}-C_{18}$ ), 35,81 г нефтяного масла, 24,69 г (1,45 в.ч.) извести-пушонки, 8,60 г (0,51 в.ч.)  $CO_2$ ; после карбонатации добавляют 42,90 г нефтяного масла и 12-гидроксистеариновую кислоту добавляют в количестве 12,00 г.

## **Пример 3.**

Процесс получения смазки проводят аналогично примеру 1, за исключением того, что загружают 25,46 г (1 в.ч.) алкилсалициловых кислот (алкил  $C_{16}-C_{18}$ ), 30,00 г нефтяного масла, 30,56 г (1,2 в.ч.) извести-пушонки, после карбонатации добавляют 37,73 г нефтяного масла и 12-гидроксистеариновую кислоту добавляют в количестве 7,50 г.

## **Пример 4.**

Смазку получают, как описано в примере 3, но термообработку реакционной массы после ввода 12-гидроксистеариновой кислоты проводят при 170 °С.

## **Пример 5.**

Процесс проводят аналогично примеру 3, однако после карбонатации добавляют 42,23 г нефтяного масла и борную кислоту добавляют в количестве 4,50 г в виде раствора в 11,8 мл воды.

## **Пример 6.**

Смазку получают, как описано в примере 3, за исключением того, что загружают 33,95 г (1 в.ч.) алкилсалициловых кислот и 31,22 г (0,92 в.ч.)  $Ca(OH)_2$ , а нефтяное масло после карбонатации вводят в количестве 28,58 г.

## **Пример 7.**

В смесь, состоящую из 28,00 г (1 в.ч.) алкилсалициловых кислот (алкил  $C_{12}-C_{14}$ ), 19,00 г нефтяного масла, 75 мл толуола, 52,5 мл метанола, 29,90 г (1,07 в.ч.)  $Ca(OH)_2$  подают для карбонатации 10,50 г (0,375 в.ч.)  $CO_2$  при 40 °С. После карбонатации добавляют нефтяное масло в количестве 38,60 г и отгоняют растворители и промотор. Отгонку ведут при нагревании до 110 °С и атмосферном давлении, а затем - под вакуумом 0,03-0,04 МПа и повышении температуры до 135 °С. Затем реакционную массу охлаждают до 98 °С и добавляют 9,00 г борной кислоты, растворенной в 23,5 мл воды, нагревают до 150 °С и выдерживают при этой температуре 0,5 ч. Перед введением 12-гидроксистеариновой кислоты реакционную массу охлаждают до 95 °С, загружают 15,00 г 12-гидроксистеариновой кислоты в расплавленном виде, затем нагревают до 125 °С и термообработывают 1 ч, после чего охлаждают при перемешивании до 90 °С и без перемешивания до комнатной температуры. Через сутки полученную смазку гомогенизируют на перетирочной машине DW-1 путем четырехкратного пропускания между валками при зазоре  $3 \cdot 10^{-5}$  м.

В таблице 2 представлены данные о свойствах образцов смазки, полученной в соответствии с заявляемым изобретением по примерам 1-7, и для сравнения приведены также сведения о свойствах известных смазок.

Приведенные в таблице 2 данные показывают, что изобретение позволяет получить смазку, которая по своим смазочным свойствам значительно превосходит смазку-прототип и находится на уровне (а в некоторых случаях и превышает уровень) современных антифрикционных смазок; в то же время по показателю антикоррозионных свойств, которые оценивали по скорости коррозии методом "Динакорротест" (Квалификационный метод оценки пластичных смазок, утвержденный решением Госкомиссии № 23/1-91 от 01.03.82.), предлагаемая смазка, находясь на уровне лучшей известной консервационной

# BY 9972 C1 2007.12.30

смазки, на порядок превосходит антифрикционную смазку на комплексном сульфонатном загустителе (по патенту Украины 31884 А), а также проявляет гораздо лучшие антиокислительные свойства - индукционный период окисления ее более чем в 1,5 раза превышает этот показатель для известной смазки.

Результаты испытаний заявляемой смазки показывают, что она может применяться в качестве высокоэффективной антифрикционной смазки в условиях высоких температур и нагрузок во влажных и агрессивных средах.

Таблица 1

Компонент	Состав смазок, по примерам № № , мас. %						
	1	2	3	4	5	6	7
Алкилсалицилат кальция	4,20	8,40	12,60	12,60	12,60	16,80	6,30
Карбонат кальция	14,77	13,00	14,77	14,77	14,77	14,77	15,90
Тетраборат кальция	4,72	4,72	4,72	4,72	2,36	4,72	4,72
12-гидроксистеарат кальция	10,63	8,50	5,32	5,32	5,32	5,32	10,63
Нефтяное масло	до 100	до 100	до 100	до 100	до 100	до 100	до 100

Таблица 2

Показатель	Образцы заявляемой смазки по примерам №№							Известная смазка по патенту Украины № 23337 А	Известная смазка по патенту Украины № 31884 А
	1	2	3	4	5	6	7		
Температура каплепадения, °С	>230	>230	>230	>230	>230	>230	>230	>230	>230
Пенетрация, м·10 <sup>-4</sup>	280	238	230	222	227	207	240	219-340	217-235
Коллоидная стабильность, %	2,1	1,6	1,6	1,3	1,4	1,2	1,7	-	1,3-1,6
Смазывающие свойства на ЧШМ:									
- нагрузка сваривания, Р <sub>с</sub> , Н;	9800	8722	>9800	>9800	9800	>9800	9800	2764-3920	6174-8722
- критическая нагрузка, Р <sub>к</sub> , Н;	1960	1840	1840	1840	1840	2070	1960	1842-2300	1842-1960
- индекс задира И <sub>з</sub> , Н	1171	1162	1174	1177	1064	1153	-	-	685-948
Водовываемость, % (40 °С, 1 час)	0,20	0,20	0,23	0,22	0,24	-	0,30	0-0,1	0-0,3
Скорость коррозии, мм/год (метод Динакорротест, скорость вращения 1500 мин <sup>-1</sup> )	2,9·10 <sup>-4</sup>	4,0·10 <sup>-4</sup>	4,3·10 <sup>-4</sup>	4,0·10 <sup>-4</sup>	3,6·10 <sup>-4</sup>	5,0·10 <sup>-4</sup>	5,0·10 <sup>-4</sup>	(2,9-4,0)·10 <sup>-4</sup>	6,0·10 <sup>-3</sup>
Индукционный период окисления, мин (115 °С)	74,6	88,9	89,1	88,3	-	90,2	78,3	-	50,0