



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК  
*C10M 177/00* (2006.01)  
*C10M 159/20* (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

- (21), (22) Заявка: 2007107382/04, 22.06.2005
- (24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
22.06.2005
- (30) Конвенционный приоритет:  
29.07.2004 US 10/911,132
- (43) Дата публикации заявки: 10.09.2008
- (45) Опубликовано: 20.02.2010 Бюл. № 5
- (56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: US 5338467 A, 16.08.1994. US 5259966 A,  
09.11.1993. EP 0580335 A1, 26.01.1994. RU  
2118653 C1, 10.09.1998. RU 2068443 C1,  
27.10.1996. US 4719023 A, 12.01.1988. EP  
0351052 A2, 17.01.1990.
- (85) Дата перевода заявки РСТ на национальную  
фазу: 28.02.2007
- (86) Заявка РСТ:  
US 2005/022345 (22.06.2005)
- (87) Публикация РСТ:  
WO 2006/023054 (02.03.2006)

Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,  
ООО "Юридическая фирма Городиский и  
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

- (72) Автор(ы):  
ОЛСОН Уильям Д. (СА),  
МЬЮИР Рональд Дж. (СА),  
МАКВУД Уэйн (СА)
- (73) Патентообладатель(и):  
КЕМТУРА КОРПОРЕЙШН (US),  
КЕМТУРА КЭНАДА КО./КО (СА)

## (54) СМАЗКИ НА ОСНОВЕ СВЕРХОСНОВНОГО САЛИЦИЛАТА КАЛЬЦИЯ

(57) Реферат:  
Изобретение относится к сверхосновным салицилатным смазкам. Сущность изобретения: способ получения неньютоновской масляной композиции в виде смазки включает стадии нагревания сверхосновного салицилата кальция с содержанием металла от 4 до 20%, аморфного карбоната кальция, воды и конвертирующего агента, включающего жирную кислоту, содержащую от 12 до 24 атомов углерода в масляной среде, и последующего добавления в

смесь достаточного количества спирта и диоксида углерода с целью завершения превращения аморфного карбоната кальция в кальцит. Описывается также способ получения неньютоновской масляной композиции в виде смазки, содержащей сверхосновный салицилат кальция, твердые частицы коллоидно-диспергированного карбоната кальция в виде кальцита и борат кальция. Смазка содержит от 28 до 35% сверхосновного салицилата кальция с содержанием металла от 4 до 20%, масляный носитель, карбонат

RU 2 382 071 C2

RU 2 382 071 C2

кальция в виде кальцита, от 1,1 до 6,7% бората  
кальция и от 1,1 до 6,5% кальциевого мыла  
мылообразующей алифатической  
монокарбоновой кислоты, содержащей, по

меньшей мере, 12 атомов углерода.  
Технический результат - улучшение  
высокотемпературных свойств смазки. 3 н. и 4  
з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 3 8 2 0 7 1 C 2

RU 2 3 8 2 0 7 1 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
*C10M 177/00* (2006.01)  
*C10M 159/20* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2007107382/04, 22.06.2005**

(24) Effective date for property rights:  
**22.06.2005**

(30) Priority:  
**29.07.2004 US 10/911,132**

(43) Application published: **10.09.2008**

(45) Date of publication: **20.02.2010 Bull. 5**

(85) Commencement of national phase: **28.02.2007**

(86) PCT application:  
**US 2005/022345 (22.06.2005)**

(87) PCT publication:  
**WO 2006/023054 (02.03.2006)**

Mail address:  
**129090, Moskva, ul. B.Spaskaja, 25, str.3, OOO  
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",  
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):  
**OLSON Uill'jam D. (CA),  
M'JuIR Ronal'd Dzh. (CA),  
MAKVUD Uehjn (CA)**

(73) Proprietor(s):  
**KEMTURA KORPOREJShN (US),  
KEMTURA KEhNADA KO./KO (CA)**

**(54) OVERBASED CALCIUM SALICYLATE BASED LUBRICANTS**

(57) Abstract:  
FIELD: chemistry.  
SUBSTANCE: method of producing a non-Newtonian oil composition in form of a lubricant involves steps for heating overbased calcium salicylate with metal content ranging from 4 to 20%, amorphous calcium carbonate, water and a converting agent which contains a fatty acid with 12-24 carbon atoms in an oil medium, and subsequent addition of a mixture of a sufficient amount of alcohol and carbon dioxide in order to complete conversion of amorphous calcium carbonate to calcite. Also described is a method of producing a

non-Newtonian oil composition in form of a lubricant containing overbased calcium salicylate, solid particles of colloiddally dispersed calcium carbonate in form of calcite and calcium borate. The lubricant contains 28-35% overbased calcium salicylate with metal content ranging from 4 to 20%, oil carrier, calcium carbonate in form of calcite, 1.1-6.7% calcium borate and 1.1-6.5% calcium soap of a soap-forming aliphatic monocarboxylic acid containing at least 12 carbon atoms.

EFFECT: improved high-temperature properties of the lubricant.

7 cl, 1 tbl, 6 ex

RU 2 382 071 C2

RU 2 382 071 C2

## 1. Область, к которой относится изобретение

Изобретение относится к высококачественным сверхосновным кальцийсалицилатным смазкам, их получению и промежуточным веществам для их синтеза. Более конкретно изобретение относится к способу получения 5 неньютоновских масляных композиций в виде смазки, содержащей сверхосновный салицилат кальция и твердые частицы коллоидно-диспергированного карбоната кальция в виде кальцита, причем рассматриваемый способ включает нагревание сверхосновного салицилата кальция, аморфного карбоната кальция и 10 преобразующего агента на основе жирной кислоты, содержащей от двенадцати до двадцати четырех углеродных атомов в масляном носителе, с последующим добавлением достаточного количества диоксида углерода для завершения конверсии аморфного карбоната кальция в кальцит.

## 2. Предшествующий уровень техники

15 Как указывается в US Patent 4560489, тиксотропные смазки, или подобные смазке сверхосновные композиции на основе сульфоната кальция, обладают антикоррозионными свойствами и находят широкое применение, например, при 20 грунтовке кузовов легковых и грузовых автомобилей, а также в других областях, известных в данной области техники и описанных в различных публикациях и патентах, таких как US 3242079; 3372115; 3376222; 3377283; 3523898; 3661622; 3671012; 3746643; 3730895; 3816310 и 3492231. Такие смазки и аналогичные композиции находят широкое применение сами по себе или в виде смесей с другими ингредиентами, 25 предназначенными для использования в различных экологических целях, и характеризуются достаточно хорошими Е.Р. и противоизносными свойствами, высокими точками росы, достаточно высоким сопротивлением механическому разрушению, а также коррозии при воздействии солевого тумана и воды, термостойкостью при высоких температурах и другими желательными свойствами.

30 Как хорошо известно, в продаже имеются смазки различных сортов, зависящих от мягкости смазки. Чем мягче смазка, тем она более текуча. Как правило, рассматриваемые смазки оцениваются или классифицируются на основе значений, полученных в испытании с использованием конического пенетromетра. Так, 35 например, консистентные смазки нулевого сорта характеризуются числом пенетрации конуса в интервале 335-385, смазки с интервалом пенетрации 310-340 относятся к первому сорту, а наиболее широко поставляемые консистентные смазки имеют интервал пенетрации 265-295 и относятся ко второму сорту. Чем ниже сорт смазки, тем меньше стоимость масляного носителя и дешевле смазка. В соответствии с 40 изобретением пенетрацию конуса измеряют согласно ASTM с помощью теста на погружение конуса (D217). Пенетрация представляет собой глубину погружения стандартного конуса в смазку в заданных условиях, выраженную в десятых долях миллиметра. Следовательно, более высокие числа пенетрации характеризуют более 45 мягкие смазки, поскольку в этом случае конус погружается в образец на большую глубину.

Смазки, описанные в US Patent No. 4560489, могут быть получены одно- или двухстадийным способом. Согласно одностадийному способу нейтральный сульфонат кальция, гашеная известь, смазочное масло, конвертирующий агент, способный 50 превращать аморфный карбонат кальция в кристаллический карбонат кальция, и катализатор, способный промотировать карбонизацию нейтрального сульфоната кальция, такой как метанол, подвергаются карбонизации с образованием неньютоновского раствора сверхосновного сульфоната кальция. Далее, для

завершения процесса получения сверхосновной кальцийсульфонатной смазки в систему добавляют нефтяной дистиллят, известь, воду, борную кислоту и жирную кислоту. При проведении двухстадийного процесса композицию, содержащую ньютоновский раствор сверхосновного сульфоната кальция, вначале превращают в густой промежуточный неньютоновский продукт в результате обработки конвентирующим агентом, таким как уксусная кислота, пропионовая кислота или спирт. Затем при повышенной температуре последовательно добавляют борную кислоту, растворенную или частично растворенную в горячей воде, или ее смесь с водой, известь, гидроксид кальция и мылообразующую алифатическую монокарбоновую или жирную кислоту, такую как C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub> кислота. Как в одно-, так и в двухстадийном процессе мылообразующую алифатическую монокарбоновую кислоту или жирную кислоту, содержащую 12-24 углеродных атома, добавляют к неньютоновскому раствору сверхосновного сульфоната кальция, содержащему карбонат кальция в виде кальцита.

В US 5308514 описываются высококачественные смазки на базе сверхосновного сульфоната кальция, содержащие до 28 мас.% сверхосновного сульфоната кальция, твердые частицы коллоидно-диспергированного карбоната кальция в виде кальцита, кальциевое мыло на основе жирной кислоты, содержащей от двенадцати до двадцати четырех углеродных атомов и маслянистый носитель, причем при концентрации сверхосновного сульфоната кальция около 28 мас.%, смазки характеризуются значением погружения рабочего конуса менее 295.

В US 5338467 описывается способ образования неньютоновской масляной композиции в виде консистентной смазки, содержащей сверхосновный сульфонат кальция и твердые частицы коллоидно-диспергированного карбоната кальция в виде кальцита, заключающийся в нагревании сверхосновного сульфоната кальция, аморфного карбоната кальция и конвентирующего агента, включающего жирную кислоту из 12-24 углеродных атомов в масляной среде.

В настоящем описании на цитированные выше патенты ссылаются во всей их полноте.

### Сущность изобретения

Согласно первому аспекту изобретение относится к неньютоновской композиции, содержащей сверхосновный салицилат кальция, аморфный карбонат кальция, жирную кислоту, содержащую от двенадцати до двадцати четырех углеродных атома и масляную среду.

Второй аспект изобретения относится к способу получения неньютоновской композиции в виде смазки, содержащей сверхосновный салицилат, коллоидно-диспергированный карбонат кальция в виде кристаллических частиц кальцита, причем такой способ предусматривает проведение стадий нагревания ньютоновской композиции, содержащей сверхосновный салицилат кальция, аморфный карбонат кальция, масляный носитель и конвентирующий агент, содержащий жирную кислоту из 12-24 углеродных атомов, и добавление в полученную композицию достаточного количества воды, спирта и диоксида углерода с целью завершения превращения аморфного карбоната кальция в кальцит.

Главным образом, изобретение относится к способу формирования неньютоновской масляной композиции в виде смазки, содержащей сверхосновный салицилат кальция и твердые частицы коллоидно-диспергированного карбоната кальция в виде кальцита, причем рассматриваемый способ включает стадии нагревания сверхосновного салицилата кальция, аморфного карбоната кальция и

конвертирующего агента, содержащего жирную кислоту, включающую от двенадцати до двадцати четырех атомов углерода в масляной среде, и последующее добавление в смесь достаточного количества воды, спирта и диоксида углерода с целью завершения превращения аморфного карбоната кальция в кальцит.

5 В соответствии с другим аспектом, изобретение относится к способу получения неньютоновской масляной композиции в виде смазки, содержащей сверхосновный салицилат кальция, твердые частицы коллоидно-диспергированного карбоната кальция в виде кальцита и борат кальция, причем рассматриваемый способ включает

10 (1) нагревания сверхосновного салицилата кальция, аморфного карбоната кальция и комбинации из конвертирующих агентов, включающей воду, спирт и диоксид углерода, а также жирную кислоту, содержащую от двенадцати до двадцати четырех атомов углерода в масляном носителе, в условиях, благоприятствующих образованию

15 кристаллов карбоната кальция в виде кристаллов кальцита, и (2) взаимодействия продукта со стадии 1 с компонентами, включающими производное борной кислоты с целью придания продукту свойств, подобных свойствам смазки.

20 Еще один аспект изобретения относится к неньютоновской композиции, содержащей сверхосновный салицилат кальция, аморфный карбонат кальция и жирную кислоту, содержащую от двенадцати до двадцати четырех атомов углерода в масляной среде.

#### Описание предпочтительных вариантов осуществления изобретения

25 Основная цель изобретения может быть достигнута с помощью способа формирования неньютоновской масляной композиции в виде смазки, содержащей сверхосновный салицилат кальция, коллоидно-диспергированный карбонат кальция в виде кальцита, причем рассматриваемый способ включает стадии нагревания

30 композиции, содержащей сверхосновный салицилат кальция, аморфный карбонат кальция, маслянистый носитель и конвертирующий агент, включающий жирную кислоту из 12-24 атомов углерода, и последующего добавления в нагретую смесь достаточного количества воды, спирта и диоксида углерода с целью завершения конверсии аморфного карбоната кальция в кальцит. Весь набор смазочных свойств

35 приобретает в результате последующего борирования. Кристаллическая форма кальцита обеспечивает неньютоновскую реологию, повышает выход продукта и усиливает высокотемпературные свойства смазки. Смазки сорта 2, содержащие менее 35 мас.% сверхосновного салицилата кальция, могут быть получены способом изобретения с использованием жирной кислоты на

40 стадии конверсии. Вкратце, смазки согласно изобретению могут быть получены в результате нагревания сверхосновного салицилата кальция, аморфного карбоната кальция и конвертирующего агента, содержащего жирную кислоту из 12-24 атомов углерода в масляной среде, и добавления достаточного количества воды, спирта и диоксида углерода для превращения аморфного карбоната кальция в кристаллы кальцита, с предпочтительным последующим добавлением производного борной кислоты и образованием бората кальция *in situ*.

50 Способ изобретения предпочтительно осуществлять в присутствии сульфокислоты в качестве детергента. Подходящие сульфокислоты, используемые для получения салицилатов кальция, представляют собой маслорастворимые вещества и могут быть получены сульфированием сырья, в большинстве случаев представляющего собой

линейный или разветвленный алкилбензол, такого как смесь моно- и диалкилбензолов, алкильный радикал которых содержит от 12 до 40 атомов углерода, причем обычно используются смеси таких алкильных радикалов. Обычно  
5 сульфокислоты получают в растворе с использованием летучего инертного органического растворителя, такого как Varsol, бензин или уайт-спирит. При практической реализации изобретения особенно выгодно использовать алкилбензолсульфокислоты, содержащие 12-40 углеродных атомов, или смеси соединений, алкильные радикалы которых содержат 12-40 атомов углерода. Однако  
10 для этой цели также могут использоваться эквивалентные маслорастворимые сульфокислоты.

Сверхосновный салицилат кальция согласно изобретению может быть получен любым способом, используемым в данной области техники. Обычно такие материалы получают нагреванием нейтрального салицилата кальция, масляного носителя,  
15 гашеной извести и промотора карбонизации, такого как метанол, до температуры насыщения и добавлением диоксида углерода в количестве, достаточном для получения сверхосновного салицилата с желаемым TBN. В целях изобретения сверхосновный салицилат кальция может содержать металл в количестве 4-20%.

Мылообразующие алифатические или жирные кислоты, содержащие 12-24 атомов углерода, включают додекановую кислоту, пальмитиновую кислоту, стеариновую кислоту, олеиновую кислоту, рициноленовую кислоту, 12-оксистеариновую кислоту. Жирные оксикислоты, в особенности оксистеариновая кислота, являются  
20 предпочтительными объектами, поскольку они способствуют большему загущению смазок, чем незамещенные жирные кислоты.

Подходящие солеобразующие кислоты (комплексообразующие кислоты) включают минеральные кислоты, такие как хлористоводородная кислота, ортофосфорная кислота, пирофосфорная кислота, серная кислота и т.п.; органические кислоты,  
30 содержащие 1-7 углеродных атомов, такие как муравьиная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота, валериановая кислота, щавелевая кислота, малоновая кислота, янтарная кислота, бензолсульфокислота и т.п. Предпочтительно использовать борную кислоту и ее производные, поскольку эти вещества обеспечивают наилучшие смазочные свойства. Конвертирующие агенты, используемые в изобретении наряду с  
35 множеством других веществ, включают воду, спирты, такие как метанол, изопропиловый спирт, изобутанол, 1-метокси-2-пропанол, н-пентанол и многие другие спирты, или смеси таких спиртов, либо смеси спиртов с водой; алкиленгликоли; низшие алкильные моноэфиры алкиленгликолей, такие как метилцеллозольф; а также многочисленные другие вещества, такие как низшие алифатические карбоновые кислоты, примерами которых может служить уксусная и пропионовая кислота; кетоны; альдегиды; амины; фосфорные кислоты; алкил и ароматические амины; некоторые имидазолины; алканоламины; борные кислоты, включая ортоборную кислоту, тетраборную кислоту, метаборную кислоту; и  
40 эфиры таких борных кислот; а также диоксид углерода в отдельности или его водные смеси.

Двадцать пять массовых процентов мылообразующей  $C_{12}$ - $C_{24}$  жирной кислоты может использоваться на стадии конверсии, а оставшееся количество добавляют к  
50 конвертированной смазке. Разложение жирной кислоты обеспечивает получение смазки 2 сорта, содержащей 28-35% сверхосновного салицилата кальция.

Согласно изобретению высококачественные комплексные смазки на основе системы салицилат кальция/карбонат кальция предпочтительно содержат карбонат

кальция в виде кальцита, масляный носитель, небольшие количества (а) минеральной соли кальция или соли кальция с короткой цепочкой, состоящей из 1-7 углеродных атомов, предпочтительно бората кальция, и (b) кальциевое мыло мылообразующей алифатической монокарбоновой кислоты, содержащей, по меньшей мере, 12 углеродных атомов, причем ингредиенты (а) и (b) гомогенно распределены в указанной комплексной смазке, в предпочтительных вариантах осуществления изобретения в качестве кальциевого мыла используются кальциевые мыла  $C_{12}$ - $C_{24}$  жирных оксикислот, в особенности 12-оксистеариновой кислоты, ингредиент (а) особенно выгодно формировать *in situ* в указанных смазках и предпочтительно, по меньшей мере, часть компонента (b) используют в качестве конвертирующего агента в процессе превращения аморфного карбоната кальция в кристаллический карбонат кальция в виде кальцита, а часть компонента (b) формируется *in situ* после превращения аморфного карбоната кальция в кальцит. Содержание сверхосновного салицилата кальция в смазках, полученных описанными выше способами и проиллюстрированными в приведенных ниже Примерах, обычно составляет 28-35 мас.%. Содержание в смазках нелетучего масла, в особенности минерального или смазочного масла, обычно составляет 60-70 мас.%, причем это значение относится к общему количеству масла, т.е. сумме добавленного нелетучего масла и его количества, присутствующего в композиции на основе сверхосновного салицилата кальция. Содержание борной кислоты или компонента на ее основе в предпочтительных смазках согласно изобретению обычно составляет 0,6-3,5%, особенно предпочтительно 1,2-3,0%. Содержание мылообразующей алифатической монокарбоновой кислоты, такой как 12-оксистеариновая кислота, используемой при получении кальциевого мыла или мыл мылообразующих алифатических монокарбоновых кислот или жирных оксикислот, содержащих, по меньшей мере, 12-24 углеродных атомов, желательно  $C_{12}$ - $C_{18}$  жирных оксикислот, таких как техническая оксистеариновая кислота, обычно составляет 1-5%, предпочтительно 1,3-4%. Добавленное количество извести или гидроксида кальция, предназначенное для реакции с кислотными компонентами (борная кислота и мылообразующие алифатические монокарбоновые кислоты), составляет 0,5-4% от массы смазки. Однако в некоторых случаях при получении композиции или растворов сверхосновного салицилата кальция в таких композициях или растворах после стадии карбонизации или после превращения аморфного карбоната кальция в кальцит свободная диспергированная известь или гидроксид кальция присутствуют в количестве 1-1,5%, что делает излишним введение дополнительного количества оксида кальция или гашеной извести для образования предпочтительного бората кальция и кальциевых мыл мылообразующих алифатических монокарбоновых кислот, и в этом случае количество извести или гидроксида кальция может составлять 0-5% от массы смазки. Содержание бората кальция или его сложной реакционной смеси в предпочтительной смазочной композиции согласно изобретению обычно составляет 1,1-6,7%; а содержание кальциевых мыл алифатических монокарбоновых или жирных кислот составляет 1,1-6,5%. Соотношение между количествами борной кислоты, извести или гидроксида кальция и мылообразующих алифатических монокарбоновых кислот, используемых при получении предпочтительных смазок согласно изобретению, играет определенную роль в производстве эффективных смазок оптимального качества. Все указанные выше процентные количества даны в виде мас.% в расчете на массу смазок, полученных по способу или способам изобретения.

При необходимости в смазки согласно изобретению могут вводиться различные



дополнительные ингредиенты. Примерами таких дополнительных ингредиентов могут служить ингибиторы окисления, такие как фенил альфа-нафтиламин (PAN); присадки, улучшающие индекс вязкости, которые могут содержать некоторые полимеры (Acryloid 155-C); и другие вещества, способствующие приданию смазкам или смазочным композициям особых и широко известных свойств.

Смазочные композиции согласно изобретению могут быть получены с помощью одно- или двухстадийного процесса согласно методике, описанной в US Patent 4560489, на который ссылаются в настоящем описании.

Предпочтительный двухстадийный способ включает нагревание ньютоновской композиции, содержащей сверхосновный силикат кальция, аморфный карбонат кальция, масляный носитель и комбинацию конвертирующих агентов, включающую жирную кислоту из 12-24 углеродных атомов, а также воду, спирт и диоксид углерода в условиях, благоприятствующих образованию кристаллов карбоната кальция в виде кристаллов кальцита и нефатеритных кристаллов. Следует избегать образования кристаллов фатерита. Кристаллическая форма кальцита обеспечивает неньютоновскую реологию, повышает выход продукта и усиливает высокотемпературные свойства смазки, тогда как фатеритная форма значительно менее тиксотропна и не усиливает высокотемпературные свойства смазки. Соответственно, конверсию проводят в температурном интервале 100-300°F (примерно 38-149°C), предпочтительно 145-285°F (примерно 63-141°C), при давлении 85 фунт/дюйм<sup>2</sup> или выше, предпочтительно при аутогенном давлении. После этого, при повышенных температурах, в систему последовательно добавляют производное борной кислоты, смешанное или частично либо полностью растворенное в горячей воде, известь или гидроксид кальция и дополнительное количество мылообразующей алифатической монокарбоновой или жирной кислоты, такой как C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub> жирная оксикислота, которая не использовалась на стадии конверсии для превращения борной кислоты в борат кальция и превращения указанной выше мылообразующей кислоты или кислот в кальциевые мыла, в присутствии дополнительных необязательных ингредиентов или без них.

Одностадийный способ получения смазочных композиций согласно изобретению включает приготовление одной смеси из раствора сверхосновного неньютоновского салицилата кальция в минеральном масле или аналогичном веществе, введение в полученную систему извести или гидроксида кальция, а также раствора борной кислоты, мылообразующей алифатической монокарбоновой или жирной кислоты, не использованной на стадии конверсии в присутствии дополнительных ингредиентов или без них, и тщательное перемешивание полученной смеси. Следует отметить, что в одностадийном способе получения смазочных композиций согласно изобретению в том случае, когда раствор нейтрального салицилата кальция в минеральном масле или аналогичном растворителе делается сверхосновным и претерпевает 1-стадийное превращение в неньютоновский сверхосновный раствор салицилата кальция, который в дальнейшем реагирует с диоксидом углерода, известью, борной кислотой и высокомолекулярной монокарбоновой или жирной кислотой, например 12-оксистеариновой кислотой, не предусматривается промежуточное выделение сверхосновного раствора.

Предпочтительная высококачественная многоцелевая кальциевая комплексная тиксотропная смазка или ее композиция согласно изобретению в широком плане может быть определена как продукт, образованный в результате комбинации (1) сверхосновного салицилата кальция, полученного из высокомолекулярной

маслорастворимой салицилиловой кислоты, растворенного в масле, в особенности в минеральном масле, содержащем чрезвычайно мелко диспергированный (размер частиц, по меньшей мере, выше 20 Å, в особенности от 50 или 100 до 1000 Å, или даже до 5000 Å) карбонат кальция в основном в виде кальцита; (2) продукта, полученного по реакции борной кислоты с производным кальция, таким как гидроксид кальция или карбонат кальция (кальцит), предположительно бората кальция смешанного или в виде комплекса в среде смазки или смазочной композиции в целом; и (3) продукта, образованного из гидроксида/карбоната кальция (в виде кальцита) и мылообразующей алифатической монокарбоновой или жирной кислоты, в особенности мылообразующей жирной оксикислоты, такой как 12-оксистеариновая кислота, в котором частицы кальцита формируются в присутствии мылообразующей жирной кислоты.

Как отмечалось выше, проникновение конуса определяли по ASTM (D217). Более конкретно, пенетрацию в нерабочем состоянии измеряли при температуре образца смазки 77°F (25°C) и образец переносили в стандартную чашку; конус с гладкой поверхностью, входящий в комплект пенетromетра, располагали таким образом, чтобы его конец касался уровня поверхности смазки. Конус и его движущийся блок, массой в 150 г, оставляли в неподвижном состоянии и давали опускаться в смазку точно в течение 5 секунд. Измеряли глубину погружения.

В ходе работ многие смазки изменяют консистенцию. Таким образом, рабочая пенетрация (погружение) рассматривается как более важное свойство при эксплуатации, чем нерабочая пенетрация. В рассматриваемом испытании смазку взбивали при 77°F (25°C) в результате 60 ходов поршня вверх-вниз в стандартном аппарате: из образца вытеснялся воздух, его поверхность разглаживалась, и вновь проводили измерение погружения сердечника.

Преимущества и важные отличительные признаки изобретения иллюстрируются следующими примерами.

## **ПРИМЕРЫ**

### Пример 1

Пример демонстрирует способ получения с высоким выходом маслорастворимой смазки на основе сверхосновного салицилата кальция с преимущественным содержанием кальцита.

380 г сверхосновного салицилата кальция, 600 г масла с вязкостью 500 SUS и 76 г воды нагревали до 175-180°F (примерно 79-82°C) при перемешивании в стакане емкостью 2 л. Уксусную кислоту (2,6 г) смешивали с 34 г 1-метокси-2-пропанола и полученную смесь медленно вливали в двухлитровый стакан. Реакционную смесь нагревали до 180-200°F (82-93°C) и примерно в течение 30 минут вводили 300 мл диоксида углерода до загущения и завершения превращения аморфного карбоната кальция в кальцит, установленного методом ИК-спектроскопии. После этого добавляли 26,4 г извести в 50 г воды, 23,2 г борной кислоты в 50 г воды и 24 г 12-оксистеариновой кислоты и летучие вещества десорбировали при 300°F (около 149°C). Смесь охлаждали и доводили до состояния, соответствующего сорту 2, с помощью 100 г масла с вязкостью 500 SUS. Продукт, полученный в количестве 1208 г, содержал 31,5% исходного сверхосновного салицилата кальция и характеризовался значением рабочей пенетрации в интервале 265-295.

### Сравнительный пример А

В примере демонстрируется высокопроизводительный способ получения маслорастворимой смазки на основе сверхосновного сульфоната кальция с

преимущественным содержанием кальцита с целью иллюстрации отличий от способа получения маслорастворимой смазки на основе сверхосновного салицилата кальция с преимущественным содержанием кальцита согласно изобретению.

180 г сверхосновного сульфоната кальция, 73 г масла с вязкостью 2000 SUS, 142 г масла с вязкостью 500 SUS, 21,5 г додецилбензолсульфокислоты в качестве детергента, 31 г 12-оксистеариновой кислоты и 38 г воды нагревали до 140-145°F (примерно 60-63°C) при перемешивании в двухлитровом стакане. Медленно добавляли 4,5 г уксусной кислоты, после чего добавляли 16,7 г метанола. Температуру реакционной смеси поддерживали в интервале 150-160°F (примерно 66-71°C) до загущения и завершения превращения аморфного карбоната кальция в кальцит, о чем судили с помощью метода ИК-спектроскопии. После добавления 26,4 г извести в 50 г воды и 232,2 г борной кислоты в 50 г воды летучие вещества десорбировали при 285°F (примерно 141°C) и добавляли 4,6 г фенил  $\alpha$ -нафтила. Смесь охлаждали и доводили до состояния, соответствующего сорту 2, с помощью 200 г масла с вязкостью 500 SUS. Продукт, полученный в количестве 1180 г, содержал 32,2% исходного сверхосновного сульфоната кальция и характеризовался значением рабочей пенетрации в интервале 265-295.

#### Пример 2

Этот пример представлен для иллюстрации результата использования способа получения в соответствие со Сравнительным примером А при замене сверхосновного аморфного сульфоната кальция на сверхосновный аморфный салицилат кальция.

При использовании сверхосновного аморфного салицилата кальция в способе получения согласно Сравнительному примеру А не происходило конверсии в кальцит.

#### Пример 3

В примере демонстрируется способ получения с низким выходом маслорастворимой смазки на основе сверхосновного салицилата кальция, содержащего кальцит.

380 г сверхосновного салицилата кальция, 125 г масла с вязкостью 500 SUS, 21,5 г додецилбензолсульфокислоты в качестве детергента и 38 г воды нагревали до 175-180°C при перемешивании в двухлитровом стакане. Готовили смесь из уксусной кислоты (4,5 г) и 17 г 1-метокси-2-пропанола и полученную смесь медленно вливали в двухлитровый стакан. Температуру реакционной смеси поддерживали в интервале 180-200°F и примерно в течение 120 минут вводили 300 мл диоксида углерода до загущения и завершения превращения аморфного карбоната кальция в кальцит, установленного методом ИК-спектроскопии. После этого добавляли 26,4 г извести в 50 г воды, 23,2 г борной кислоты в 50 г воды и 31 г 12-оксистеариновой кислоты, летучие вещества десорбировали при 300°F. Смесь охлаждали и доводили до состояния, соответствующего сорту 2, с помощью 100 г масла с вязкостью 500 SUS. Продукт, полученный в количестве 910 г, содержал 41,8% исходного сверхосновного салицилата кальция и характеризовался значением рабочей пенетрации в интервале 265-295.

#### Сравнительный пример В

В примере демонстрируется низкопроизводительный способ получения маслорастворимой смазки на основе сверхосновного сульфоната кальция, содержащей кальцит, с целью иллюстрации отличий от способа получения маслорастворимой смазки на основе сверхосновного салицилата кальция, содержащей кальцит, согласно изобретению.

180 г сверхосновного сульфоната кальция, 125 г масла с вязкостью 500 SUS, 21,5 г додецилбензолсульфокислоты и 38 г воды нагревали до 140-145°F при перемешивании

в двухлитровом стакане. Медленно добавляли 4,5 г уксусной кислоты, после чего добавляли 16,7 г метанола. Температуру реакционной смеси поддерживали в интервале 150-160°F до загущения и завершения превращения аморфного карбоната кальция в кальцит, о чем судили с помощью метода ИК-спектроскопии. После добавления 26,4 г извести в 50 г воды и 23,2 г борной кислоты в 50 г воды и 31 г 12-оксистеариновой кислоты летучие вещества десорбировали при 285°F и добавляли 4,6 г фенил  $\alpha$ -нафтила. Смесь охлаждали и доводили до состояния, соответствующего сорту 2, с помощью 100 г масла с вязкостью 500 SUS. Продукт, полученный в количестве 910 г, содержал 41,8% исходного сверхосновного сульфоната кальция и характеризовался значением рабочей пенетрации в интервале 265-295.

#### Пример 4

Этот пример представлен для иллюстрации результата использования способа получения в соответствие со Сравнительным примером В при замене сверхосновного аморфного сульфоната кальция на сверхосновный аморфный салицилат кальция.

При использовании сверхосновного аморфного салицилата кальция в способе получения согласно Сравнительному примеру В не наблюдалось превращения в кальцит.

#### Вывод

(1) Для превращения сверхосновных аморфных салицилатов кальция в кальцит требуется проведение обработки диоксидом углерода.

(2) Сверхосновный аморфный салицилат кальция не превращается в маслорастворимую кальцитную форму в условиях образования маслорастворимого кальцита в присутствии сверхосновного аморфного сульфоната кальция.

(3) Для превращения сверхосновных салицилатов в кальцит в присутствии 12-оксистеариновой кислоты требуется использовать повышенную температуру. В этом случае необходимо использовать высококипящий спирт.

(4) 12-Оксистеариновая кислота должна быть расщеплена (в соотношении 25/75) до или после конверсии с целью получения кальцита и максимизации его выхода.

Испытание Са салицилатной смазки		
Тест	Способ	Результат
Консистенция, 1/10 мм	ASTM D217	284
Без обработки		286
60 перемещений поршня		292
10К перемещений		297
100К перемещений		
Точка каплепадения, °F	ASTM D2265	483
Кристаллическая структура	FTIR	Кальцит
4-шаровой износ, мм	ASTM D2266	0,53
Опорожнение конуса@100°C, %	ASTM D6184	0,47
Сепарация масла при хранении, %	ASTM D1742	0,17
Протечка подшипника колеса, г	ASTM D4290	4,26
Долговечность подшипника, час	ASTM D3527	
Опыт 1		220
Опыт 2		240
Соляной туман за 1 мило d.f.t	ASTM B117	1088
Коррозия подшипника	ASTM D1743	Нет
Коррозия медных частей, 24 ч 100°C, оценка	ASTM D4048	2A
Динамический тест на коррозию подшипника, 3%	IP220	
Синтетическая морская вода, оценка		1,1
Дистиллированная вода		0,0
4-шаровой EP D2596	ASTM D2596	

сварка		31,5
индекс износа под нагрузкой		46,2
Промывка водой @ 79°C	ASTM D1264	2,5
Низкотемпературный вращающий момент @ -40°C, N-m	ASTM D4693	
Начало		9,11
60 секунд		5,55

5

При получении смазок с использованием в качестве детергента сверхосновного салицилата кальция вместо сверхосновного сульфоната кальция наблюдается улучшение высокотемпературных смазочных свойств. Так, например, долговечность подшипника (D3527) увеличивается более чем вдвое по сравнению с использованием сульфонатной смазки, полученной с использованием сверхосновного сульфоната кальция. Долговечность подшипника является важной характеристикой высокотемпературных свойств смазки, предусматривающих высокую механическую стабильность, высокую точку каплепадения и отличную антиокислительную способность, обеспечивающие приемлемые технические характеристики смазочного материала.

10

15

Выше приведено подробное изложение сущности изобретения со специальной ссылкой на предпочтительные варианты его осуществления, однако следует понимать, что могут быть осуществлены различные вариации и модификации, не нарушающие сущность и область изобретения.

20

#### Формула изобретения

25

1. Способ получения неньютоновской масляной композиции в виде смазки, содержащей сверхосновный салицилат кальция и твердые частицы коллоидно-диспергированного карбоната кальция в виде кальцита, включающий стадии нагревания сверхосновного салицилата кальция с содержанием металла от 4 до 20%, аморфного карбоната кальция, воды и конвертирующего агента, содержащего жирную кислоту, включающую от двенадцати до двадцати четырех атомов углерода в масляной среде, и последующего добавления в смесь достаточного количества спирта и диоксида углерода с целью завершения превращения аморфного карбоната кальция в кальцит.

30

2. Способ по п.1, в котором жирная кислота представляет собой оксистеариновую кислоту.

35

3. Способ по п.2, в котором в ходе превращения аморфного карбоната кальция в кальцит в смазке присутствует практически все количество оксистеариновой кислоты.

40

4. Способ получения неньютоновской масляной композиции в виде смазки, содержащей сверхосновный салицилат кальция, твердые частицы коллоидно диспергированного карбоната кальция в виде кальцита и борат кальция, включающий следующие стадии:

45

(1) нагревание сверхосновного салицилата кальция с содержанием металла от 4 до 20%, аморфного карбоната кальция и комбинации их конвертирующих агентов, включающей воду, спирт, диоксид углерода и необязательно жирную кислоту, содержащую от двенадцати до двадцати четырех атомов углерода в масляном носителе в условиях, благоприятствующих образованию кристаллов карбоната кальция в виде кристаллов кальцита, и

50

(2) взаимодействие продукта со стадии 1 с компонентами, содержащими борную кислоту и жирную кислоту, содержащую от двенадцати до двадцати четырех атомов углерода в масляном носителе с целью проявления смазочно-подобных свойств.

5. Способ по п.4, в котором жирная кислота представляет собой оксистеариновую

кислоту.

6. Высококачественная смазка на основе комплекса сверхосновный салицилат кальция/карбонат кальция, модифицированного боратом кальция, содержащая от 28 до 35% сверхосновного салицилата кальция с содержанием металла от 4 до 20%,  
5 масляный носитель, карбонат кальция в виде кальцита, от 1,1 до 6,7% бората кальция и от 1,1 до 6,5% кальциевого мыла мылообразующей алифатической монокарбоновой кислоты, содержащей, по меньшей мере, двенадцать углеродных атомов, причем борат кальция и кальциевое мыло практически гомогенно распределены в смазке.

10 7. Композиция по п.6, в котором мылообразующая алифатическая монокарбоновая кислота представляет собой оксистеариновую кислоту.

15

20

25

30

35

40

45

50