

Споріднені заявки

Дана заявка є частковим продовженням заявок на [патент США, реєстраційний №09/861 393, поданої 18 травня 2001р., 10/379 048, поданої 3 березня 2003р., і 10/643 137, поданої 18 серпня 2003]. Повні розкриття цих заявок включені тут за допомогою посилання.

Даний винахід стосується композицій мастильних матеріалів, що містять як металозахисну присадку надосновні аморфні солі лужноземельних металів із жирними кислотами. Надосновна присадка у композиції мастильного матеріалу служить як засіб захисту металу, щоб забезпечити композиції мийну здатність, властивості модифікації тертя і нейтралізації кислоти.

Приготування надосновних солей кальцію або барію з карбоновими кислотами, алкілфенолами і сульфоновими кислотами розкриті у таких [патентах США: 2 616 904; 2 760 970; 2 767 164; 2 798 852; 2 802 816; 3 027 325; 3 031 284; 3 342 733; 3 533 975; 3 773 664 і 3 779 922]. Використання цих надосновних солей металів у галогеновмісному органічному полімері описане у таких [патентах США: 4 159 973; 4 252 698 і 3 194 823]. Відповідно до доктрини [патенту США № 4 665 117] готують солі лужних або лужноземельних металів світлого кольору, де як промотор використовують алкілфенол.

З рухом до заміни важких металів у різноманітних композиціях, були розроблені рідкі кальцієві продукти. Низькі концентрації металу, погана сумісність і помутніння прозорих продуктів жорстко обмежили універсальне прийняття рідких композицій на основі кальцію. Стикаються із проблемами у стійкості цих композицій при стоянні або зберіганні. Стійкість при зберіганні зумовлена несумісністю між солями металу, використаними в композиції, і проявляється з часом підвищеною мутністю, в'язкістю або нерозчинним сухим залишком. У результаті рідкі кальцієві композиції більше не є однорідними або здатними легко литися, і мають бути спеціально оброблені для того, щоб бути використаними. Патент США № 5 322 872 спрямований на стабілізовані композиції змішаних металкарбоксилатів, що мають поліпшену стійкість при зберіганні. Згідно з цим патентом, для того, щоб поліпшити стійкість при зберіганні, до змішаного металкарбоксилату додають комплексотворювальний агент.

Комплексотворювальні агенти, розкриті у цьому патенті, включають фосфіни, фосфіти, ароматичні ціаніди, ароматичні гідроксисполуки, оксими та інші сполуки. [Патенти США №№ 5 830 935 і 5 859 267] також видані як спрямовані на процеси поліпшення основної композиції металу.

[Патенти США №№ 3 766 066 ('066) і 3 766 067 ('067)] розкривають приготування твердих кальцієвмісних міцелярних комплексів із гомогенізованих карбонізованих надосновних солей кальцію з органічною кислотою за допомогою "агентів перетворення", таких як вода і спирти. [Патент '067] вказує, що для приготування бажаних міцелярних комплексів із надосновних солей перш за все необхідно піддати розчин цих солей в інертних органічних рідких розріджувачах етапу гомогенізації з енергійним перемішуванням у присутності води, спиртів або сумішей спиртів і води. Гомогенізація супроводжується явищем "загуснення" або "утворення гелю" із продукуванням кристалічних частинок, що характеризуються рентгенограмою, яка відповідає такій для кальциту. Однак дослідження дифракції рентгенівських променів вихідних розчинів солі не вказують на присутність будь-якого кристалічного карбонату кальцію. Фактично, [патент '066] вказує, що карбонат кальцію, присутній у вихідному не гомогенізованому розчині, має вигляд аморфного. Аморфні солі металу або комплекси, присутні у цьому матеріалі, безперечно перетворюються на кристалічні частинки при гомогенізації згідно з [патентами '066 і '067]. [Патент США № 5 534 169] також розкриває перетворення ньютонівського надосновного карбоксилату кальцію до не-ньютонівської дисперсії частинок кальциту для того, щоб виготовити матеріал, корисний для зменшення тертя. [Патент США № 5 830 832] також розкриває приготування порошкоподібного надосновного кальцієвого мила з розгалужених оксокислот.

Надосновні металовмісні компоненти використовували у композиціях мастильних матеріалів. Наприклад, надосновні сульфонати металів звичайно використовували як мийні присадки. Незважаючи на рівень техніки, як проілюстровано вищезазначеними патентами, і сучасний рівень техніки, існує потреба у подальших удосконаленнях використання надосновних солей лужноземельних металів у композиціях мастильних масел.

Даний винахід стосується композицій мастильного масла, що містять металозахисну присадку, яка є надосновною аморфною сіллю лужноземельного металу з жирною кислотою. Надосновну аморфну сіль металу використовують як присадку у формі рідини, вільної від помутніння, або у порошкоподібній формі. Кожна з цих форм є результатом окремого способу виготовлення, як описано в наших більш ранніх заявках, [реєстраційний № 09/861 393 і 10/379 048], зазначених вище і включених тут за допомогою посилання. У цей спосіб виготовляють надосновні рідкі присадки, вільні від помутніння, і з надосновної рідини виготовляють порошкоподібну присадку.

Композиції мастильних матеріалів містять металозахисну присадку в ефективній кількості, щоб захистити метал під час змащування. Було виявлено, що надосновна металовмісна присадка забезпечує трилогію властивостей у композиції мастильного матеріалу, включаючи у здатність, властивості модифікації тертя і нейтралізації кислоти. Переваги винаходу досягаються, коли присадка міститься у композиції мастильного матеріалу в ефективній кількості від приблизно 0,5% до приблизно 7% за масою, навіть до 15% за масою, активної надосновної солі металу, виходячи із загальної маси композиції. Також було виявлено, що надосновні присадки за даним винаходом забезпечують суттєве удосконалення у порівнянні з надосновними сульфонатами металів, які раніше використовували як стандартну присадку в композиціях мастильних матеріалів. Наприклад, на відміну від цих інших надосновних металовмісних присадок, які використовували у мастильних матеріалах, присадки за даним винаходом забезпечують суттєві переваги у нейтралізації шкідливих кислотних компонентів у композиції, поряд з поліпшеною мийною здатністю та протиспрацьовувальними властивостями.

Коли надосновні металовмісні рідини використовують як присадки, вони містяться в рідкому вуглеводні, який був застосований для їхнього виготовлення відповідно до процесу за даним винаходом. У цій рідкій формі присадка міститься у стійкому стані вільної від помутніння рідини для додавання до мастильного масла. Коли виділяють порошкоподібну форму присадки, її можна додавати безпосередньо до композиції мастильного масла. В обох формах переважним є рівень від приблизно 0,5% до приблизно 7% за масою,

основної солі металу в мастильному маслі. У мастильному маслі можуть бути застосовані вищі рівні присадок, аж до приблизно 15% за масою, однак при вищих рівнях може не бути особливої переваги у досягненні мийної здатності, властивостей нейтралізації кислоти та протиспрацьовувальних властивостей, в залежності від кінцевого застосування композиції мастильного матеріалу.

На відміну від інших надосновних мастильних присадок, які можуть включати голчасті кристали або пластинки, які несприятливо підвищують в'язкість або реологію мастильних масел, надосновні металовмісні присадки за даним винаходом пропонують поліпшені властивості без негативного впливу на в'язкість і кінцеві застосування.

Вищезазначені переваги, вигоди і подальше розуміння даного винаходу будуть очевидними стосовно наступного детального опису і переважних втілень винаходу.

Рідкі або порошкоподібні присадки за даним винаходом містять частинки аморфного карбонату лужноземельного металу, що утворює комплекс з аморфним лужноземельним металкарбоксилатом жирної кислоти. Ці порошки або рідини іноді згадують нижче простіше як "порошкоподібну або рідку надосновну аморфну сіль (солі) лужноземельного металу" або "порошкоподібний або рідкий надосновний аморфний карбоксилат(и)/карбонат(и) лужноземельного металу". Переважно забезпечені надосновні аморфні солі кальцію і барію, і, у переважній формі винаходу, присадки є, по суті, вільними від фенолу або фенольних похідних. Порошкоподібні аморфні надосновні солі є, по суті, твердими частинками, які є агломерованими міцелами аморфної солі металу, такої як карбонат металу, що утворює комплекс з аморфним металкарбоксилатом. Розмір агломерованих частинок звичайно знаходиться у діапазоні від приблизно 50 мікронів.

Процес приготування рідких або порошкоподібних надосновних аморфних солей лужноземельних металів залучає реакцію основи лужноземельного металу і жирної кислоти з еквівалентним співвідношенням основи металу і жирної кислоти, що є більшим ніж 1:1, у присутності рідкого вуглеводню. Для прискорення реакції використовують поверхнево-активну речовину і каталізатор. Суміш підключають, переважно шляхом карбонізації, щоб утворити аморфний карбонат лужноземельного металу. У переважному способі під час карбонізації додають у порівнянних кількостях дисперсію основи лужноземельного металу, рідкий вуглеводень та аліфатичний спирт, що має принаймні 8 атомів вуглецю, щоб утворити стійкий, вільний від помутніння рідкий продукт реакції. З продукту реакції видаляють воду, щоб одержати стійку при зберіганні, вільну від помутніння рідку надосновну сіль лужноземельного металу. Потім виділяють порошкоподібну надосновну аморфну сіль, додаючи достатню кількість розчинника для рідкого вуглеводню/спирту рідини, вільної від помутніння, щоб викликати агломерацію та відділення частинок надосновної аморфної солі. Агломеровані частинки далі виділяють за допомогою фільтрування і висушування до стану, коли з частинками можна обходитися як з твердим порошком.

Як повідомлялося у нашій більш ранній заявці, [реєстраційний номер 09/861 393, поданий 18 травня 2001р.], було виявлено, що важливим є додавання під час карбонізації дисперсії основи металу, рідкого вуглеводню та аліфатичного спирту у порівнянних кількостях при контрольованій швидкості, щоб синтезувати стійкий, вільний від помутніння рідкий продукт реакції. Існує ряд причин, які, як вважають, сприяють утворенню стабільної, вільної від помутніння рідини, яку далі можна фільтрувати, щоб видалити домішки і побічні продукти реакції. До відкриттів, зроблених згідно з принципами даного винаходу, не вважали можливим виготовлення у практичному або промисловому масштабі надосновної кальцієвої солі жирної кислоти, що, наприклад, може бути відфільтрована при промислових або практичних швидкостях для видалення небажаних домішок і побічних продуктів реакції, щоб утворити стійку при зберіганні, вільну від помутніння рідину. Навлаки, було виявлено, що такі результати є досяжними за допомогою безперервного додавання дисперсії або суспензії основи під час карбонізації. Вважають, що суспензія основи металу попереджує утворення небажаних кристалів карбонату кальцію або побічних продуктів у бажаній надосновній солі металу. Ці небажані компоненти перешкоджають утворенню стабільних вільних від помутніння продуктів, які можна фільтрувати. Іншими словами, суспензію основи металу додають при контрольованій швидкості, яка не перевищує швидкість реакції утворення бажаного продукту. Реакцію контролюють за допомогою безперервного або поступово зростаючого додавання основи металу, щоб зробити іони кальцію безпосередньо доступними для бажаної реакції, на відміну від надання можливості основи металу, наприклад, вапну, реагувати і утворювати побічний продукт. Вважають, що надлишковий побічний продукт або вапно, вкрите карбонатом кальцію, робить рідкий продукт таким, що не фільтрується. Використовуючи цю методику, контролюють рН протягом реакції так, щоб жирна кислота була нейтралізованою і рН зростає приблизно до 10-12 при безперервному додаванні основи для утворення розчиненого іону металу, який реагує з CO_2 під час карбонізації, щоб виробити бажаний продукт. Вважають, що, якщо швидкість реакції не контрольована і основа не розчиняється, тоді тверда основа реагує або вкривається карбонатом кальцію, утворюючи небажані побічні продукти. Утворення небажаних побічних продуктів реакції робить кінцевий продукт нестабільним і таким, що не фільтрується. Було виявлено, що порошкоподібні надосновні аморфні солі можуть бути синтезовані з рідких, вільних від помутніння, надосновних солей лужноземельного металу з жирною кислотою.

За допомогою рідких або порошкоподібних присадок і процесів за даним винаходом досягається ряд переваг. Рідини і порошки забезпечують стійкі при зберіганні надосновні солі лужноземельного металу з жирною кислотою. Зокрема, стійкість при зберіганні досягається з рідинами і порошками, що не містять фенолу і фенольних похідних, таких як фенольні продукти реакції. Це є особливо бажаною перевагою з точки зору зусиль торгівлі зменшити або виключити такі фенольні продукти через занепокоєння, пов'язані з навколишнім середовищем. Також, як викладено вище, такі феноли є джерелом розвитку забарвлення. Зокрема, доступні зараз рідкі надосновні карбоксилати кальцію жирної кислоти виявляють розвиток мутності або помутніння, тоді як рідкі або порошкоподібні присадки за даним винаходом залишаються стабільними протягом триваліших періодів часу. Рідини і виділені порошки за даним винаходом також дозволяють легке транспортування і зберігання. Ці порошки можуть бути дисперговані у маслах або рідких вуглеводнях та інших розчинниках з утворенням рідин, вільних від помутніння. Таким чином, редиспергування цих порошків не

обмежене конкретними середовищами. З цих порошків видаляють промотори і розріджувачі реакції. Також при редиспергуванні є досяжними вищі концентрації, наприклад, аж до приблизно 25% кальцію.

А. Рідкі або порошкоподібні присадки з надосновних аморфних солей лужноземельних металів

В одній переважній формі винаходу порошкоподібні або рідкі надосновні аморфні солі одержують із стійкої при зберіганні, вільної від помутніння рідини аморфної надосновної солі лужноземельного металу жирної кислоти, яка включає карбонат лужноземельного металу; карбоксилат лужноземельного металу жирної кислоти; рідкий вуглеводень, і аліфатичний спирт, що має принаймні 8 атомів вуглецю, з рідиною, яка переважно не містить фенолу або фенольного похідного, такого як фенольний продукт реакції.

Порошкоподібну надосновну аморфну сіль виділяють за допомогою осадження з рідких надосновних солей, використовуючи розчинник або рідкий осаджувач, такий як ізопропіловий спирт, для рідкого вуглеводню і/або спиртів і гліколів, які можуть бути присутніми, щоб заставити тверді частинки надосновних солей утворювати за допомогою агломерації аморфні частинки. Агломеровані частинки надосновних солей далі одержують шляхом фільтрування і висушування. Краще осаджувати тверді частинки з рідких солей, щоб виключити необхідність переганяти леткі речовини або використовувати спеціалізоване обладнання для частинок і збирати порошок, наприклад, за допомогою розпилювання. Розміри агломерованих частинок для надосновних аморфних солей знаходяться у діапазоні від приблизно 50 мікронів, хоча розмір частинки не розглядають як критичний. Також було виявлено, що ці порошки є диспергованими у рідких вуглеводнях та інших розчинниках, щоб приготувати рідини, вільні від помутніння, які мають широку різноманітність кінцевих застосувань, як описано нижче.

Для осадження порошків або агломерованих частинок з рідких надосновних солей можуть бути використані інші розчинники або рідкі осаджувачі, такі як метанол, етанол, пропанол, бутанол і гліколеві ефіри. Нижчі спирти є переважними, оскільки вони легше видаляються з відфільтрованого продукту шляхом висушування. Такі розчинники або рідини були використані як "агенти перетворення", щоб перетворити ньютонівські надосновні рідини на не-ньютонівські колоїдні системи з відділенням частинок кристалічного кальциту, як розкрито у [патентах США №№ 3 766 066 і 3 766 067], як вказано вище у передумовах даного винаходу. Навпаки, відповідно до даного винаходу, надосновні аморфні солі були виділені за допомогою додавання надлишкової кількості розчинника для рідкого вуглеводню і спиртової фази надосновних рідин, вільних від помутніння. За допомогою такого оброблення надосновних рідин за даним винаходом, вільних від помутніння, було виявлено, що порошкоподібні надосновні аморфні солі можуть бути виділені, на відміну від кристалічних порошків, що містять кальцит, згаданих попередніх патентів. Таким чином, коли розчинники додають у достатніх кількостях, приблизно 5 до 1, до надосновних рідин, вільних від помутніння, надосновні аморфні солі агломерують з утворенням порошкоподібних надосновних аморфних продуктів за даним винаходом. Вважають, що процес є екстракцією розчинником рідких вуглеводнів із рідких надосновних композицій.

Жирна кислота надосновного рідкого карбоксилату звичайно є C12-C22 жирною кислотою, включаючи, наприклад, лауринову, міристинову, пальмітинову, стеаринову, ізостеаринову, арахідинову і бегенову, серед насичених жирних кислот. Ненасичені жирні кислоти включають пальмітолеїнову, олеїнову, лінолеву і ліноленову. Серед цих жирних кислот зараз для приготування надосновних рідких карбоксилатів переважною є олеїнова.

Лужноземельний метал солі вибирають із групи, що складається з кальцію, барію, магнію і стронцію. Наприклад, були приготовані порошкоподібні надосновні олеати кальцію. Ці порошкоподібні надосновні солі кальцію містять аморфний карбонат кальцію, що утворює комплекс з олеатом кальцію.

У способі виробництва рідких надосновних солей, з яких одержують порошкоподібні аморфні солі, важливо мати аліфатичний спирт, що має принаймні 8 атомів вуглецю, більш переважно, спирт, що має від 8 до 14 атомів вуглецю, такий як ізодеканол, додеканол, октанол, тридеканол і тетрадеканол. Зараз переважним є ізодеканол. Було виявлено, що коли у виробництві рідкого надосновного продукту використовують вищий аліфатичний спирт, фенол може бути виключений з реакції як промотор. Це є дуже корисною особливістю винаходу у тих випадках, коли небажано мати фенол або фенольний продукт реакції залученим у виробництво або використання порошкоподібних надосновних аморфних солей.

Не будучи строго зв'язаними теорією, вважають, що рідка надосновна лужноземельна сіль жирної кислоти є термодинамічно стійкою мікроемульсією. Мікроемульсія має міцели і безперервну фазу. Міцели складаються з аморфного карбонату лужноземельного металу та аморфного карбоксилату лужноземельного металу жирної кислоти. Безперервна фаза мікроемульсії складається з рідкого вуглеводню та аліфатичних спиртів або гліколів, які можуть бути присутніми. Даний винахід спрямований на відділення частинок, які є агломерованими міцелами аморфних солей, для утворення порошкоподібних надосновних солей.

Були приготовані порошкоподібні надосновні аморфні солі металів, що містять принаймні 8%, за масою, або більше лужноземельного металу, аж до приблизно 70%, за масою. У випадку надосновних солей кальцію представлено аж до приблизно 8%, за масою, кальцію, і для солей барію може бути представлено аж до приблизно 30%, за масою, барію. У приготуванні вищих надосновних продуктів, наприклад, які містять приблизно 15-70% за масою, металу, було виявлено, що придатним є використання гліколю або гліколевого ефіру разом з вищим аліфатичним спиртом. Гліколь або гліколевий ефір може бути вибраний з групи, що складається з монобутилового ефіру діетиленгліколю (бутилкарбітолу), триетиленгліколю, дипропіленгліколю, монометилового ефіру діетиленгліколю, монобутилового ефіру етиленгліколю та їхніх сумішей.

В. Основний процес і критичні особливості створення надосновних рідких і порошкоподібних присадок

Процес за даним винаходом для приготування присадки для масла із стійкої при зберіганні, вільної від помутніння рідини надосновної солі лужноземельного металу з жирною кислотою включає реакцію основи лужноземельного металу і жирної кислоти зі співвідношенням еквівалентів основи металу і жирної кислоти, більшим ніж 1:1, у присутності суміші рідкого вуглеводню. Поверхнево-активна речовина і каталізатор прискорюють реакцію. Суміш підкислюють і переважно карбонізують, щоб синтезувати аморфний карбонат лужноземельного металу. Під час карбонізації додають у порівнянних кількостях дисперсію, яка містить основу

лужноземельного металу, рідкий вуглеводень та аліфатичний спирт, що має принаймні 8 атомів вуглецю, при контрольованій швидкості додавання основи, щоб утворити стійкий, вільний від помутніння рідкий продукт реакції. З продукту реакції видаляють воду, щоб одержати стійку при зберіганні, вільну від помутніння рідку надосновну сіль лужноземельного металу. Взагалі, краще, якщо весь процес буде проведений при відсутності вільного кисню, і з цією метою використовують атмосферу азоту.

Як викладено вище, однією з важливих особливостей цього способу є етап додавання під час карбонізації дисперсії основи лужноземельного металу, рідкого вуглеводню та аліфатичного спирту, що має принаймні 8 атомів вуглецю, при контрольованій швидкості додавання основи, щоб створити стійку, вільну від помутніння рідину. Було виявлено, що додавання дисперсії основи у рідкому вуглеводні та аліфатичному спирті захищає або пасивує основу, таким чином роблячи можливим утворення стійкого, вільного від помутніння рідкого продукту реакції. За допомогою захисту або пасивування основи, продовжується карбонізація, щоб синтезувати аморфний карбонат лужноземельного металу. Несподівано, реакція продовжується без необхідності видаляти воду протягом реакції і призводить у результаті до дуже стійкого вільного від помутніння рідкого продукту реакції. У кінці реакції видаляють воду, переважно до рівня менше ніж 1%, більш переважно, менше ніж 0,3% або 0,1%, для одержання стійкої при зберіганні рідкої надосновної солі. Необхідним є видалення води, яку додають протягом реакції або яка утворюється у реакції, тому що вона утворює окрему фазу, яка перешкоджає або продукту реакції, або утворенню стійкої при зберіганні, вільної від помутніння рідини.

Інші особливості цього способу включають фільтрування продукту реакції, щоб створити стійку при зберіганні або термодинамічно стабільну рідину, при швидкості фільтрування продукту принаймні приблизно 300 мл за 10 хвилин. У переважній формі винаходу продукт, який виробляють, можна фільтрувати, щоб видалити небажані побічні продукти і поліпшити стійкість при зберіганні надосновної рідини. Наприклад, з лішкою Бюхнера, що має діаметр 15 см, під вакуумом приблизно 25-30 дюймів Hg (635-762 мм рт. ст.), з фільтром із ватману № 1 і діатомовим допоміжним фільтрувальним матеріалом (Целіт 512-577), продукт можна фільтрувати при задовільних швидкостях. Одним із важливих відкриттів способу за даним винаходом є здатність фільтрувати продукт реакції, щоб створити стійку, вільну від помутніння рідини, при швидкостях фільтрування, які раніше були недостижними. Це особливо стосувалося випадку, коли бажаними були вищі рівні вмісту металу у надосновних рідинах, особливо надосновних рідинах кальцію. Таким чином, фільтрування видаляє небажані домішки, включаючи кремнезем, оксид заліза та інші види металів, гідроксид кальцію, що не прореагував, карбонат кальцію та інші оксиди, які можуть сприяти недостатній стійкості. Ці побічні продукти або домішки можуть містити аж до приблизно 6% побічних продуктів реакції.

Скрізь у даному описі винаходу та пунктах формули винаходу термін "основний" або "надосновний" у застосуванні до солей лужноземельного металу використовують для посилення на композиції металу, в яких співвідношення між загальним металом, що там міститься, і компонентами жирної кислоти є більшим, ніж стехіометричне співвідношення у нейтральній солі металу. Тобто, кількість еквівалентів металу є більшою, ніж кількість еквівалентів жирної кислоти. У деяких прикладах ступінь, до якого надлишковий метал знаходиться в основній солі металу, описують на основі "співвідношення металу". Співвідношення металу, як вжито тут, показує відношення загального лужноземельного металу в жиророзчинній композиції до кількості еквівалентів жирної кислоти або органічного компоненту. Основні солі металу часто згадували у даній галузі як "надосновні" або "суперосновні", щоб показати присутність надлишку основного компонента.

Процес за даним винаходом може бути використаний, щоб приготувати стійкі при зберіганні рідини та виділені порошки аморфних карбоксилатів лужноземельних металів жирних кислот. Як зазначено вище, даний спосіб може бути застосований без використання фенольного промотору або фенольного продукту реакції. Отже, рідкі і порошкоподібні надосновні карбоксилати барію жирної кислоти були виготовлені без необхідності у фенолі або фенольному продукті реакції, для того щоб досягнути стійкої при зберіганні, вільної від помутніння рідини. У випадку рідких і порошкоподібних надосновних карбоксилатів кальцію жирної кислоти одержують стійкі при зберіганні продукти без фенолу, коли використовують аліфатичний спирт, що має принаймні 8 атомів вуглецю.

Основи лужноземельного металу, використововані як компонент реакції, можуть бути одержані з будь-яких лужноземельних металів, і з них особливо переважними є основи кальцію і барію. Основи металу включають оксиди і гідроксиди металу, і, в деяких випадках, сульфіді, гідросульфіді і т.д. У той час як фенольний компонент або реагент переважно можуть бути виключені з реакції, у випадку рідких надосновних кальцієвих продуктів фенол або алкілфенол можуть бути включені, щоб давати рідкі надосновні продукти. Як зазначено вище, у реакційній суміші можуть бути використані жирні кислоти або їхні суміші, як ідентифіковано вище. Наприклад, поверхнево-активною речовиною, що сприяє реакції, є карбоксилат лужноземельного металу жирної кислоти, що утворюється *in situ*. Можуть бути включені інші поверхнево-активні речовини, наприклад, універсальні поверхнево-активні речовини, ідентифіковані під торговою маркою Tween, які є поліоксіетиленовими похідними неповних складних ефірів жирної кислоти з ангідридами сорбіту, зокрема, моно- і діолеатів етоксильованого сорбіту, і поліізобутиленантарної кислоти. Крім того, щоб підвищити швидкість реакції, бажано включати каталізатор, такий як пропіонова кислота, лимонна кислота, оцтова кислота та адипінова кислота. Рідкий вуглеводень, застосовуваний у цьому процесі, і рідкі продукти реакції звичайно включають будь-який вуглеводневий розріджувач. Найбільш загально, рідкий вуглеводень вибирають із групи масел, уайт-спіритів та неароматичних вуглеводнів.

С. Кількості реагентів і каталізаторів

Кількість основи лужноземельного металу, використовованої у приготуванні основних солей, є кількістю, яка складає більше ніж один еквівалент основи на еквівалент жирної кислоти або органічної частини, і, більш загально, буде кількістю, достатньою для забезпечення принаймні трьох еквівалентів основи металу на еквівалент кислоти. Можуть бути використані більші кількості, щоб утворити більш основні сполуки, і кількість включеної основи металу може бути будь-якою кількістю, аж до тієї кількості, яка більше не є ефективною для підвищення частки металу у продукті. При приготуванні суміші кількість жирної кислоти та спирту, включених

до суміші, не є критичною, за винятком того, що відношення еквівалентів основи металу до сукупності інших компонентів у суміші повинне бути більшим, ніж 1:1, для того щоб забезпечити основний продукт. Більш загально, співвідношення еквівалентів буде принаймні 3:1. У тих прикладах, де може бути присутнім фенол при створенні надосновного кальцію, відношення еквівалентів монокарбонової кислоти до фенолу повинне бути принаймні приблизно 1,1:1; тобто монокарбонова кислота присутня у надлишку по відношенню до фенолу.

Діапазони для вуглеводневого масла, аліфатичного спирту (перевалено ізодеканола), бутилкарбітолу та триетилєнглїколю були вибрані таким чином, що у присутності солі лужноземельного металу жирної кислоти (тобто олеату кальцію), яка діє як первинна поверхнево-активна речовина, суміш утворює стійку обернену мікроемульсію карбонату металу, води і поверхнево-активної речовини (внутрішня фаза) та поверхнево-активної речовини, вторинної поверхнево-активної речовини і вуглеводню (зовнішня безперервна фаза).

Прийнятні співвідношення вуглеводневого масла до вторинної поверхнево-активної речовини аліфатичного спирту (ізодеканола) складають від приблизно 2:1 до приблизно 4:1, переважним є співвідношення приблизно 2:1. Гліколеві ефіри можуть бути використані у приблизно 1-15% кінцевого продукту, бутилкарбітол переважно у приблизно 6%, і триетилєнглїколь у приблизно 0-2%, переважно у приблизно 0,6%.

Суспензію вапна, яку додають до олеїнової кислоти у реакції, виготовляють так, щоб вона була сумішшю, що легко піддається перекачуванню помпою, із загальним складом приблизно 40-50% вапна, приблизно 25-40% вуглеводневого масла, приблизно 10-25% ізодеканола, і приблизно 0-10% бутилкарбітолу. Кількість бутилкарбітолу, необхідна для того, щоб зробити суспензію, яка піддається перекачуванню помпою, збільшується зі збільшенням % вапна в суспензії.

Реакційна суміш для надосновного олеату кальцію після додавання суспензії та карбонізації з діоксидом вуглецю переважно має такі діапазони складу:

Олеат кальцію (поверхнево-активна речовина)	приблизно 15-30%
Карбонат кальцію	приблизно 9-35%
Вуглеводневе масло	приблизно 30-35%
Ізодеканол (вторинна поверхнево-активна речовина)	приблизно 15-18%
Бутилкарбітол	приблизно 4-6%
Триетилєнглїколь	приблизно 0-0,8%

Каталізатор, пропіонову кислоту або нижчу аліфатичну моно-, ди- або трикарбонову кислоту використовують у кількості приблизно 0-0,1% кінцевої реакційної суміші.

Заміщення кальцію на магній, стронцій або барій у надосновній солі роблять на основі еквівалентів гідроксиду металу. Виходячи з кінцевої реакційної суміші, можуть бути використані такі кількості:

Ca(OH) ₂ (вапно)	приблизно 15-30%
Mg(OH) ₂	приблизно 12-24%
Sr(OH) ₂	приблизно 25-50%
Ba(OH) ₂	приблизно 35-50%

Етап карбонізації включає оброблення сумішей, описаних вище, кислотним газом за відсутності вільного кисню доти, поки визначається титрована основність при використанні фенолфталеїну. Як правило, титрована основність зменшується до лужного числа, приблизно нижчого за 10. Етапи змішування і карбонізації за даним винаходом не вимагають незвичайних режимів роботи, інших ніж, переважно, виключення вільного кисню. Основу, жирну кислоту та рідкий вуглеводень змішують, як правило, нагрівають і потім обробляють діоксидом вуглецю як кислотним газом, і цю суміш можна нагріти до температури, яка достатня для відгону деякої кількості води, що міститься у суміші. Оброблення суміші діоксидом вуглецю проводять переважно при підвищених температурах, і діапазон температур, застосовуваних на цьому етапі, може бути від будь-якої температури, вищої за температуру навколишнього середовища, аж до приблизно 200°C, і більш переважно, від температури приблизно 75°C до приблизно 200°C. Можуть бути застосовані вищі температури, такі як 250°C, але очевидних переваг у використанні таких вищих температур немає. Задовільною звичайно є температура від приблизно 80°C до 150°C.

D. Композиції мастильного масла

Надосновні присадки за даним винаходом є комплексами, що мають значний надлишок основного іону металу над тим, який може бути нейтралізований іншими присадками у композиції мастильного матеріалу. Композицію мастильного масла розробляють з комерційною метою для використання у двигунах внутрішнього згорання, особливо бензинових і дизельних двигунах, змащування картера двигуна і т.п. Відповідно, надосновні металовмісні присадки за даним винаходом забезпечені надлишком основних частинок, призначенням яких є реагувати з кислотними частинками або компонентами, такими як діоксид вуглецю, або іншими кислотними продуктами згорання пального, які є корозійними і мають тенденцію до руйнування масла і металу. Кислоти, які виникають при згоранні пального або окисленні масла, спричиняють особливу шкоду функціонуванню двигуна і повинні бути нейтралізовані. Було виявлено, що надосновні присадки за даним винаходом є особливо корисними у запобіганні такому пошкодженню. Більше того, надосновні присадки за даним винаходом забезпечують функцію модифікації тертя, яка, у випадку змащування двигуна і картера двигуна, поліпшує економію пального. Крім того, надосновні присадки забезпечують мийний ефект, утримуючи розчинник та інші забруднювачі у суспензії і тим самим пасивуючи їх, щоб зменшити відкладення у двигуні, а також осад. Таким чином, корисні властивості металозахисних присадок у композиціях мастильного масла за даним винаходом далі будуть зрозумілі з посиланням на наступні детальні композиції і приклади.

(1) Масляний компонент

Масло (яке іноді називають "основним маслом") є маслом мастильної в'язкості і є головним рідким компонентом мастильного матеріалу, з яким змішують присадки і, можливо, інші масла, щоб виготовити кінцевий мастильний матеріал (тут - "композицію мастильного матеріалу").

Основне масло може бути вибране з природних (рослинної олії, тваринного або мінерального масел) і

синтетичних мастильних масел та їхніх сумішей. За в'язкістю воно може знаходитися у діапазоні від світлих дистильованих мінеральних масел до важких мастильних масел, таких як масло для газових двигунів, мінеральне мастило, автомобільне масло і масло для дизельних двигунів з важкими умовами експлуатації. Як правило, в'язкість масла знаходиться у діапазоні від 2 до 30, головним чином, від 5 до 20 мм²/с при 100°С. Природні масла включають тваринні масла і рослинні олії, рідкі мінеральні масла і гідрорафіновані, оброблені розчинником або оброблені кислотою мінеральні мастильні масла парафінового, нафтового і змішаного парафіново-нафтового типів. Масла мастильної в'язкості, одержані з вугілля або сланцю, також є корисними основними маслами. Синтетичні мастильні масла включають вуглеводневі масла і галогензаміщені вуглеводневі масла, такі як полімеризовані та співполімеризовані олефіни (наприклад, полібутилені, поліпропілені, співполімери пропілену-ізобутилену, хлоровані полібутилені, полі(1-гексени), полі(1-октени), полі(1-децени)); алкілбензоли (наприклад, додецилбензоли, тетрадецилбензоли, динонілбензоли, ди(2-етилгексил)бензоли); поліфеніли (наприклад, біфеніли, терпеніли, алкіловані поліфеноли); і алкіловані дифенілові ефіри та алкіловані дифенілсульфіди і похідні; та їхні аналоги і гомологи. Ще один клас відомих синтетичних мастильних масел складають полімери і співполімери алкіленоксиду та їхні похідні, де кінцеві гідроксильні групи були модифіковані, наприклад, шляхом утворення складних або простих ефірів. Ще один придатний клас синтетичних мастильних масел включає складні ефіри дикарбонових кислот. Складні ефіри, корисні як синтетичні масла, також включають ті, що вилізовані з C₅-C₁₂ монокарбонових кислот і поліолів, і поліолових простих ефірів, такі як неолентилпропан, триметилпропан, пентаеритритол, дипентаеритритол і трипентаеритритол. Ще один корисний клас синтетичних мастильних матеріалів складають масла на основі кремнію, такі як поліалкіл-, поліарил-, поліалкокси- або поліарилоксисилоксанові масла і силікатні масла.

У мастильних матеріалах за даним винаходом можуть бути використані неочищені, очищені і повторно очищені масла. Неочищені масла є такими, які одержують безпосередньо з природного або синтетичного джерела без подальшого очищення та оброблення. Наприклад, неочищеним маслом було б сланцеве масло, одержуване безпосередньо при процесах перегонки, мінеральне масло, одержуване безпосередньо при дистилляції, або складноефірне синтетичне масло, одержуване безпосередньо при процесі утворення складного ефіру, і використовувані без подальшого очищення. Очищені масла є подібними до неочищених масел, за винятком того, що вони були далі оброблені на одному або кількох етапах очищення, щоб поліпшити одну або більше властивостей. Багато таких методик очищення, таких як дистилляція, екстракція розчинником, екстракція кислотою або основою, фільтрування і перколяція, відомі фахівцям у даній галузі. Повторно очищені масла одержують за допомогою процесів, подібних до тих, що використовують для одержання очищених масел, і застосовують до очищених масел, які вже були використані в експлуатації. Такі повторно очищені масла також відомі як регеновані або перероблені масла, і часто є додатково обробленими за допомогою методик для видалення відпрацьованих присадок і продуктів розкладання масла.

(2) Спів-присадки

Відомі присадки можуть бути включені у композицію мастильного матеріалу разом із присадками за даним винаходом. Вони можуть, наприклад, включати диспергатори; інші мийні присадки, наприклад, окремі або змішані мийні системи; інгібітори іржі; протиспрацьовувальні речовини; антиоксиданти; інгібітори корозії; модифікатори тертя або речовини, що зменшують тертя; речовини, що знижують температуру застигання; протиспиновальні речовини; модифікатори в'язкості і поверхнево-активні речовини. Вони можуть бути комбіновані у співвідношеннях, відомих у даній галузі. Як також відомо у даній галузі, деякі присадки можуть забезпечувати множинність ефектів; так, наприклад, одна присадка може діяти як диспергатор та як інгібітор окислення. Деякі класи спів-присадок будуть обговорені більш детально, як викладено нижче:

(а) Диспергатори

Диспергатор є присадкою для мастильного матеріалу, чиєю основною функцією є утримання твердих і рідких забруднювачів у суспензії, таким чином пасивуючи їх і зменшуючи відкладення у двигуні, у той самий час зменшуючи і відкладення осаду. Так, наприклад, диспергатор підтримує у суспензії нерозчинні у маслі речовини, які утворюються в результаті окислення під час використання мастильного матеріалу, таким чином попереджуючи флокуляцію осаду і осадження або відкладення на металевих частинах двигуна. Диспергатори є звичайно "беззольними", будучи неметалевими органічними матеріалами, що в основному не утворюють попелу при спалюванні, на відміну від металовмісних і, отже, таких, що утворюють поліп, матеріалів. Вони містять довголанцюговий вуглеводень з полярною голівкою, полярність є похідною від включення, наприклад, атому О, Р або N. Вуглеводень є гідрофобною групою, що дає розчинність у маслі, маючи, наприклад, від 40 до 50 атомів вуглецю. Таким чином, беззольні диспергатори можуть містити жиророзчинний полімерний вуглеводневий скелет, що має функціональні групи, які здатні зв'язуватися з частинками, що мають бути дисперговані. Типово, диспергатори включають амінні, спиртові, амідні або складноефірні полярні компоненти, приєднані до скелета полімеру, часто через місткову групу. Беззольний диспергатор може бути вибраний, наприклад, із жиророзчинних солей, складних ефірів, аміно-складних ефірів, амідів, імідів та оксазолінів довголанцюгових вуглеводень-заміщених моно- і дикарбонових кислот або їхніх ангідридів; тіокарбоксилатних похідних довголанцюгових вуглеводнів; довголанцюгових аліфатичних вуглеводнів, що мають поліамін, безпосередньо приєднаний до них, і продуктів конденсації Манніха, утворених шляхом конденсації довголанцюгового заміщеного фенолу з формальдегідом і поліалкіленполіаміном, так як описано у [патенті США № 3 442 808].

Диспергатори включають, наприклад, похідні довголанцюгових вуглеводень-заміщених карбонових кислот, прикладами яких є похідні високомолекулярної гідрокарбілзаміщеної янтарної кислоти. Групою диспергаторів, що заслуговує на увагу, є вуглеводень-заміщені сукциніміди, виготовлені, наприклад, шляхом реакції вищезгаданих кислот (або похідних) з азотовмісною сполукою, переважно поліалкіленполіаміном, таким як поліетилполіамін. Особливо переважними є продукти реакції поліалкіленполіамінів з алкенілантарними ангідридами, такі як описані в [патентах США №№ 3 202 678; 3 154 560; 3 172 892; 3 024 195, 3 024 237; 3 219 666 і 3 216 936; і BE-A-66 875], що можуть бути далі оброблені для поліпшення їхніх властивостей, наприклад, боровані, як описано у [патентах США №№ 3 087 936 і 3 254 025], фторовані та

окислювані. Наприклад, борування може виконане шляхом оброблення ацилазотомісного диспергатора сполукою бору, вибраною з оксиду бору, галогенідів бору, кислот бору і складних ефірів кислот бору.

(b) Протиспрацьовувальні та антиоксидантні речовини

Дигідрокарбілдитіофосфатні солі металу часто використовують у мастильних матеріалах як протиспрацьовувальні та антиоксидантні речовини. Цим металом може бути лужний або лужноземельний метал, або алюміній, свинець, олово, цинк, молібден, марганець, нікель або мідь. Солі цинку найчастіше використовують у мастильному маслі у кількостях від 0,1% до 10%, переважно, від 0,2% до 2%, за масою, виходячи із загальної маси мастильного матеріалу. Вони можуть бути приготовані відповідно до відомих методик, шляхом утворення спочатку дигідрокарбілдитіофосфорної кислоти (ДДФК), звичайно за допомогою реакції одного або більшої кількості спиртів або фенолу з P.sub.2 S.sub.5, і потім нейтралізації утвореної ДДФК сполукою цинку. Дигідрокарбілдитіофосфати цинку можуть бути виготовлені зі змішаної ДДФК, яка, у свою чергу, може бути виготовлена зі змішаних спиртів. Альтернативно, можуть бути виготовлені множинні дигідрокарбілдитіофосфати цинку, а потім змішані.

Наступні приклади ілюструють приготування присадок вільних від помутніння рідких надосновних солей (приклади 1-6 і 10) та одержаних з них порошкоподібних надосновних аморфних солей металу (приклади 7-9 і 11-12) відповідно до способу за даним винаходом. Ці приклади не розглядають як такі, що обмежують обсяг даного винаходу. Якщо у наступних прикладах та де-небудь в іншому місці опису винаходу і пунктів формули винаходу не вказано інше, всі частки і відсотки вказані за масою, і всі температури наведені у градусах Фаренгейта.

Приклад 1

10% Надосновний олеат/карбонат кальцію

10% Надосновний олеат/карбонат кальцію, що не містить фенолу, готували відповідно до цього прикладу. Суміш 308,42г олеїнової кислоти (1,100молів), 213,15г мінерального масла, 154,14г ізодеканола, 63,08г бутилкарбітолу, 8,70г триетиленгліколю, 26,97г води і 0,87г пропіонової кислоти при перемішуванні нагрівали до 190°F (приблизно 88°C) в атмосфері азоту. До суміші, що перемішується, безперервно додавали дисперсію, що містить 38,98г мінерального масла, 13,86г ізодеканола, 3,71г бутилкарбітолу і 43,28г вапна (0,5498молів), протягом приблизно 33 хвилин, щоб утворити розчин олеату кальцію у суміші.

Дисперсію додавали зі швидкістю приблизно 3г за хвилину. У цій точці реакції суміш перевіряли на основність з фенолфталеїном (рН приблизно 10-12). Далі до суміші, що перемішується, безперервно додавали протягом періоду приблизно 3 години 56 хвилин дисперсію, що містить 276,25г мінерального масла, 98,23г ізодеканола, 26,31г бутилкарбітолу і 306,75г вапна (3,897молів), у той час як суміш обробляли діоксидом вуглецю при 1,5 кубічних футів (0,042м³) за годину за стандартних умов при 195-200°F (приблизно 90,5-93°C). Дисперсію також додавали зі швидкістю приблизно 3г за хвилину. Основність реакції перевіряли, щоб підтримувати основність протягом реакції. Коли реакційна суміш давала реакцію на фенолфталеїн, близьку до нейтральної, додавання діоксиду вуглецю припиняли. Потім реакційну суміш нагрівали до 300°F (приблизно 149°C) і загалом видаляли 99,36г води за допомогою поглинального фільтра Діна-Старка. Одержану у результаті суміш продукту перемішували і додавали 24,00г допоміжного фільтрувального матеріалу (діатомової землі). Суміш продукту фільтрували з відсмоктуванням, як зазначено вище в описові, приблизно 300мл за 10 хвилин, одержуючи прозорий, янтарного кольору, малов'язкий рідкий фільтрат надосновного олеату/карбонату кальцію, який залишався прозорим після охолодження до кімнатної температури. Проаналізований фільтрат містив 10,4%, за масою, кальцію.

Приклад 2

14% Надосновний олеат/карбонат кальцію

Надосновний олеат/карбонат кальцію, що не містить фенолу і містить 14%, за масою, кальцію, готували відповідно до цього прикладу. У полімерний реактор місткістю 3л, обладнаний верхньою мішалкою, двома газопускними трубками, термоелементом, колбонагрівачем і поглинальним фільтром Діна-Старка з холоди́льником, додавали 1700г 9,89% надосновного олеату/карбоксилату кальцію, приготованого за методикою попереднього прикладу, і 42,5г деіонізованої води. Суміш нагрівали при перемішуванні в атмосфері азоту до температури 195°F (приблизно 90,5°C), і додавали суспензію, що містить 385 г гідратного вапна (94% гідроксиду кальцію), 231г вуглеводневого масла, 96,25г ізодеканола і 57,75г бутилкарбітолу, зі швидкістю 3,42г за хвилину протягом періоду 3 години 45 хвилин. Після 5 хвилин додавання суспензії, до реакційної суміші додавали діоксид вуглецю зі швидкістю 1,2 кубічних футів (0,0336м³) за годину за стандартних умов. Під час карбонізації підтримували температуру 195-200°F (приблизно 90,5-93°C), і контролювали рН, як у прикладі 1.

Після закінчення додавання суспензії продовжували додавати діоксид вуглецю доти, поки реакційна суміш ставала нейтральною, як показувала безбарвна проба при тестуванні з фенолфталеїном. Потім реакційну суміш нагрівали до 300°F (приблизно 149°C), і воду, що додавали, так само як і воду, що утворилася в реакції, видаляли за допомогою поглинального фільтра Діна-Старка. До зневодненого продукту реакції додавали 75г діатомової землі, і продукт фільтрували з відсмоктуванням, як зазначено вище в прикладі 1, одержуючи прозорий, янтарного кольору, малов'язкий рідкий фільтрат надосновного олеату/карбоксилату кальцію, який залишався прозорим після охолодження до кімнатної температури. Проаналізований фільтрат містив 14,5%, за масою, кальцію.

Приклад 3

10% Надосновний олеат/карбонат кальцію, формула непрямої харчової добавки, визнана нешкідливою

10% Надосновний олеат/карбонат кальцію, що не містить фенолу і містить лише матеріали, загальноновизнані як безпечні як непрямі харчові добавки, готували таким чином. Суміш 520,6г олеїнової кислоти (1,85 молів), 522г світлого мінерального масла Shellflex™ 6111, 259г додецилового спирту і 32,4 г пропіленгліколю нагрівали до 180°F (приблизно 82°C), і додавали 2,0г пропіонової кислоти та 15,0г води. До реакційної суміші, що перемішується, безперервно додавали суспензію, що складається з 345,6г Shellflex™ 6111, 172,8г додецилового спирту, 21,6г пропіленгліколю і 540г вапна (94% доступні у вигляді гідроксиду

кальцію) зі швидкістю 4,0г за хвилину. Після приблизно 41 хвилини додавання суспензії олеїнову кислоту нейтралізували, і залишалося надлишкове вапно, яке частково розчинялося, даючи видимий рН 11,4. Потім у реакційну суміш крізь трубку для підповерхневого додавання пропускали газоподібний діоксид вуглецю зі швидкістю приблизно 495мл/хвилину, щоб створити і підтримувати рН 10,5-11 протягом тривалості додавання суспензії (приблизно 5,25 годин), у той же час підтримуючи температуру реакції при 190-192°F (приблизно 88-89°C) з помірним охолодженням. Коли було додано приблизно 1080 г суспензії, додавання суспензії припиняли, а додавання діоксиду вуглецю продовжували доти, поки рН реакції падав до 7,5 (приблизно 7 хвилин). Реакційну суміш обережно поміщали під 22,5 дюйми (571,5мм рт. ст.) вакууму і нагрівали до 310°F (154,5°C) протягом періоду 1,75 години, у той же час видаляючи воду, що додавали, і воду, що утворилася в реакції, за допомогою насадки Діна-Старка. Реакцію підтримували при 310°F (154,5°C) і додавали 30г допоміжного фільтрувального матеріалу -діатомової землі. Продукт фільтрували гарячим із відсмоктуванням, як зазначено у попередньому прикладі, зі швидкістю 545мл за 10 хвилин, одержуючи прозорий, жовто-янтарного кольору, малов'язкий фільтрат надосновного олеату/карбонату кальцію, який залишався прозорим після охолодження до кімнатної температури. Проаналізований фільтрат містив 10,5%, за масою, кальцію. Інфрачервоний спектр цього матеріалу показав пік при 864см⁻¹, характерний для аморфного карбонату кальцію (Фізичний стан карбонату кальцію у матеріалах, приготованих у цих прикладах, аналізували за допомогою порошкової рентгенограми на кристалічність і за допомогою інфрачервоної спектроскопії. Аморфний карбонат кальцію має поглинання в інфрачервоній ділянці спектра при 864см⁻¹, згідно з [роботою Andersen and Brecevic "Infrared Spectra of Amorphous and Crystalline Calcium Carbonate", Acta Chemica Scandinavica 45 (1991) 1018-1024]. Інші кристалічні поліморфні модифікації карбонату кальцію, кальцит, арагоніт і ватерит мають відповідне поглинання в інфрачервоній ділянці спектра при 877, 856 і 877см⁻¹, відповідно).

Приклад 4

15% Надосновний олеат/карбонат кальцію

Високонадосновний олеат/карбонат кальцію, що містить 15,4%, за масою, кальцію, одержували за допомогою такої методики. До суміші 1700г 11,4% рідкого надосновного олеату/карбонату кальцію, приготованого відповідно до попереднього прикладу, додавали 50 г води і суміш нагрівали до 190°F (приблизно 88°C) при перемішуванні зі швидкістю 1000обертів/хвилину. До суміші додавали порцію 720г суспензії, виготовлену з 500г вапна (94% доступні у вигляді гідроксиду кальцію), 320г світлого мінерального масла Shellflex™ 6111, 160г додецилового спирту і 20г пропіленгліколю, зі швидкістю 3,97г за хвилину протягом періоду 3 години 40 хвилин. Після 2 хвилин додавання суспензії у реакційну суміш крізь трубку для підповерхневого додавання пропускали газоподібний діоксид вуглецю з такою швидкістю, щоб створити і підтримувати видимий рН реакційної суміші на рівні 10,5-11 (приблизно 450-550 мл/хвилину). Після того, як пройде час, необхідний для додавання потрібної кількості суспензії вапна, додавання суспензії припиняли, а додавання діоксиду вуглецю продовжували доти, поки рН реакції падав до 7,5 (приблизно 10 хвилин). Далі реакційну суміш нагрівали при 22,5 дюймах (571,5мм рт. ст.) вакууму, у той же час повільно нагріваючи до 310°F (154,5°C). Воду, що додавали, і воду, що утворилася в реакції, видаляли за допомогою поглинального фільтра Діна-Старка. Потім реакційну суміш фільтрували крізь шар діатомової землі (допоміжного фільтрувального матеріалу) з одержанням прозорого, янтарного кольору, малов'язкого фільтрату високонадосновного олеату /карбонату кальцію. Проаналізований матеріал містив 15,4%, за масою, кальцію. Інфрачервоний спектр цього матеріалу показав характерний для аморфного карбонату кальцію пік при 864 см⁻¹.

Приклад 5

14% Надосновний олеат/карбонат стронцію

Олеат/карбонат стронцію, що не містить фенолу і містить приблизно 14%, за масою, стронцію, готували за допомогою такої методики. Суміш 413г олеїнової кислоти, 600г світлого мінерального масла Shellflex™ 6111, 300г ізодеканолу, 40г бутилкарбітолу і 4 г триетиленгліколю нагрівали до 176°F (80°C) і додавали 1000г октагідрату гідроксиду стронцію. Реакційну суміш нагрівали до 275°F (135°C) протягом періоду 2,5 годин, у той же час видаляючи 550г води через поглинальний фільтр Діна-Старка за допомогою барботування азоту зі швидкістю 2,0 кубічних фути (0,056м³) за годину за стандартних умов. Після того, як швидкість видалення води уповільнювалася, барботування азоту припиняли, і до реакційної суміші крізь трубку для підповерхневого додавання додавали газоподібний діоксид вуглецю зі швидкістю 450мл/хвилину, і воду, що утворювалася, безперервно видаляли. Після 7 годин додавання діоксиду вуглецю при 250-275°F (приблизно 121-135°C) подачу діоксиду вуглецю припиняли, температуру реакції підвищували до 300°F (приблизно 149°C), і воду, що залишилася, видаляли за допомогою барботування азоту зі швидкістю 2,0 кубічних фути (0,056м³) за годину за стандартних умов. Далі реакційну суміш фільтрували гарячою з відсмоктуванням за допомогою допоміжного фільтрувального матеріалу, одержуючи надосновний олеат/карбонат стронцію у вигляді світло-жовтої прозорої малов'язкої рідини. Проаналізований продукт містив 14,25%, за масою, стронцію.

Приклад 6

4у5% Надосновний олеат/карбонат магнію

Олеат/карбонат магнію, що не містить фенолу і містить приблизно 4,5% магнію, готували за допомогою такої методики. Суміш 529,3г олеїнової кислоти, 000 г світлого мінерального масла Shellflex™ 6111, 400г ізопропанолу, 350г ізодеканолу, 400г води нагрівали до 140°F (60°C), і додавали 400г гідроксиду магнію. Нейтралізація кислоти гідроксидом магнію спричиняла підвищення температури до 167°F (75°C). У реакційну суміш крізь трубку для підповерхневого додавання пропускали газоподібний діоксид вуглецю зі швидкістю 225мл/хвилину протягом 6 годин, протягом цього часу температуру поступово підвищували до 223°F (приблизно 106°C) і видаляли 720мл суміші води та ізопропанолу. Температуру підвищували до 305°F (приблизно 151,5°C), і воду, що залишилася, видаляли за допомогою додавання діоксиду вуглецю. Додавання діоксиду вуглецю припиняли, і гарячу реакційну суміш фільтрували з відсмоктуванням за допомогою допоміжного фільтрувального матеріалу, одержуючи надосновний продукт магнію у вигляді прозорої світло-

жовтої малов'язкої рідини. Проаналізований продукт містив 4,5%, за масою, магнію.

Приклад 7

21,38% Порошок надосновного аморфного олеату/карбонату кальцію

До 1000г ізопропанолу, що швидко перемішується, додавали 200г рідкого надосновного олеату/карбонату кальцію, який містить 10,5%, за масою, кальцію, (продукт, приготований як у прикладі 3) у безперервному потоці протягом 5 хвилин. Суміш перемішували при кімнатній температурі протягом 1 години і потім фільтрували з відсмоктуванням. Осад на фільтрі промивали 2x100г ізопропанолу, відсмоктували до якомога сухішого стану, і потім дозволяли висихати при кімнатній температурі протягом ночі. Одержаний порошок не показав кристалічної природи при аналізі порошкової рентгенограми, і легко диспергувався у мінеральному маслі з одержанням прозорої, ізотропної, нев'язкої дисперсії. Було виявлено, що порошок містить 21,38%, за масою, кальцію. Інфрачервоний спектр порошку (pujol mull) показав пік при 866см⁻¹, характерний для аморфного карбонату кальцію.

Приклад 8

20,2% Порошок надосновного аморфного олеату/карбонату кальцію

Порошкоподібний надосновний аморфний олеат/карбонат кальцію готували відповідно до наступного прикладу. До 1500г ізопропанолу, який швидко перемішували і нагрівали зі зворотним холодильником, протягом 15 хвилин додавали 500г рідкого надосновного олеату/карбонату кальцію, що містить 9,76%, за масою, кальцію (продукт вищенаведеного прикладу 1). Суміші дозволяли нагріватися зі зворотним холодильником протягом подальших півгодини, а потім дозволяли охолоджуватися до 90°F (приблизно 32°C) і фільтрували з відсмоктуванням. Зібрану тверду речовину промивали 2x125г ізопропанолу і відсмоктували до якомога сухішого стану. Твердому продукту дозволяли висихати при кімнатній температурі протягом ночі та одержували 262г жовтуватої твердої речовини, яка була проаналізована і містила 20,2%, за масою, кальцію. Цей матеріал легко диспергувався у мінеральному маслі при 70% твердої речовини, з одержанням прозорої малов'язкої дисперсії із вмістом кальцію 13,83%, за масою. Інфрачервоний спектр порошку (pujol mull) показав пік при 866см⁻¹, характерний для аморфного карбонату кальцію. Частинки порошку, дисперговані в уайт-спіритах, показали середній діаметр частинок 0,112 мікронів.

Приклад 9

28% Порошок надосновного аморфного олеату/карбонату кальцію

Порошкоподібний надосновний аморфний олеат/карбонат кальцію готували відповідно до наступного прикладу. 200г рідкої дисперсії надосновного олеату/карбонату кальцію, що містить 15,4%, за масою, кальцію (приготованої за вищенаведеним прикладом 4), додавали у безперервному потоці до 1000 г ізопропанолу, який швидко перемішується, протягом 5 хвилин. Суміш перемішували при кімнатній температурі протягом додаткової години, потім фільтрували з відсмоктуванням, промивали 2x100мл ізопропанолу, і відсмоктували до якомога сухішого стану. Продукту дозволяли висихати на повітрі при кімнатній температурі протягом ночі, одержуючи сипкий жовтуватий порошок, який був проаналізований і містив 28%, за масою, кальцію. Інфрачервоний спектр порошку (pujol mull) показав пік при 866см⁻¹, характерний для аморфного карбонату кальцію. Порошкова рентгенограма показала лише широкі піки, при відсутності піків від кальциту (кристалічного карбонату кальцію). Порошок, диспергований в уайт-спіритах, показав середній діаметр частинок 0,0566 мікронів.

Приклад 10

30% Надосновний аморфний олеат/карбонат барію

Надосновний аморфний олеат/карбонат барію, що не містить фенолу, готували відповідно до наступного прикладу. Суміш 502,5г олеїнової кислоти, 581г мінерального масла з високим індексом в'язкості, 200,0г ЕраГ™ 14-18 (суміші аліфатичних спиртів, що містить від 14 до 18 атомів вуглецю), 102г бутилкарбітолу (монобутилового ефіру діетиленгліколю) і 10,2г триетиленгліколю нагрівали до 178°F (приблизно 81 °C) у повільному потоці азоту. До нагрівача реакційної суміші за три прирости протягом періоду 45 хвилин додавали 1034,1г моногідрату гідроксиду барію. Далі температуру реакційної суміші підвищували до 280°F (приблизно 138°C) протягом однієї години, і видаляли 75,6г води через поглинальний фільтр Діна-Старка за допомогою потоку азоту зі швидкістю 2,0 кубічних фути (0,056м³) за годину за стандартних умов. Швидкість потоку азоту зменшували до 1 кубічного фути (0,028м³) за годину за стандартних умов, і крізь трубку для під поверхневого додавання додавали діоксид вуглецю зі швидкістю приблизно 300мл/хвилину протягом 5 годин 30 хвилин, протягом цього часу температуру поступово підвищували з 280°F (приблизно 138°C) до 300°F (приблизно 149°C), і після 2 годин видаляли воду за допомогою поглинального фільтра Діна-Старка з приблизною швидкістю 7,5г кожні 15 хвилин.

Наприкінці часу додавання діоксиду вуглецю реакційну суміш обережно поміщали під 22 дюйми (приблизно 559мм рт. ст.) вакууму і воду, що залишилася, видаляли разом з невеликою кількістю бутилкарбітолу. Загальна кількість видаленої води становила 210г. Через 30 хвилин вакуум знімали і додавали 40г допоміжного фільтрувального матеріалу (діатомової землі). Мінеральну речовину фільтрували з відсмоктуванням, одержуючи прозору, янтарного кольору, малов'язку рідину, яка була проаналізована і містила 29,7%, за масою, барію.

Приклад 11

45,2% Порошок надосновного аморфного олеату/карбонату барію

Надосновний олеат/карбонат барію, що не містить фенолу і містить 29,7%, за масою, барію (приготований за прикладом 10), протягом 5 хвилин виливали повільним потоком у 1000г ізопропанолу при швидкому перемішуванні. Суміші дозволяли перемішуватися при кімнатній температурі протягом 1 години, а потім фільтрували з відсмоктуванням, промивали 2x100г ізопропанолу, відсмоктуючи до якомога сухішого стану, і потім дозволяючи висихати на повітрі протягом ночі. Проаналізований продукт, порошок жовтуватого кольору, містив 45,2%, за масою, барію.

Приклад 12

45,5% Порошок надосновного аморфного олеату/феноляту/карбонату барію

Рідкий надосновний аморфний олеат/фенолят/карбонат барію, що містить фенол і містить 45,5% барію, готували відповідно до прикладу 10, з додаванням до реакційної суміші фенолу, як, наприклад, розкрито у [патенті США №5830 935]. 200 г цього надосновного олеату/феноляту/карбонату барію додавали протягом 5 хвилин при кімнатній температурі до 1000г ізопропанолу, що швидко перемішується. Суміші дозволяли перемішуватися протягом 1,5 години, потім фільтрували з відсмоктуванням, промивали 2x100г ізопропанолу, відсмоктуючи до якомога сухішого стану, і дозволяли висихати на повітрі. Проаналізований продукт, порошок рожевого кольору, містив 45,5%, за масою, барію.

Рецептура та оцінка композиції мастильного матеріалу

Для того, щоб продемонструвати корисні властивості композицій мастильного матеріалу за даним винаходом, які містять металозахисну надосновну присадку, був виготовлений та оцінений ряд рецептур. У приготуванні композицій мастильного матеріалу загальноприйнятою практикою є введення присадок у формі концентрату у придатному носіїві, наприклад, мастильному маслі або іншому придатному розчиннику. Прикладами придатних рідин-носіїв для концентратів присадок є аліфатичні, нафтові та ароматичні вуглеводні. Концентрати, виготовлені за рецептурою нижче, були позначені терміном "DI упаковка". Кінцева упаковка включає рецептуру DI упаковки з основним маслом або іншою присадкою, що поліпшує в'язкість. Відповідно, у таблиці 1 рідкий надосновний олеат/карбонат кальцію за вищеведеним прикладом 1 використовують як металозахисну присадку за даним винаходом, як сформульована в упаковці зразка В таблиці 1 і включена до кінцевої композиції мастильного матеріалу шляхом додавання присадок упаковки до мастильного масла, як викладено у таблиці 1. Рівень надосновного олеату/карбонату кальцію у кінцевій композиції мастильного матеріалу становить приблизно 0,7% по відношенню до маси композиції.

Таблиця 1

Кінцевий розмір партії (грам):	1750,0	1750,0	1750,0	1750,0	1750,0
Кінцевий об'єм партії (мл):	2046,8	2046,8	2046,8	2046,8	2046,8
Призначення суміші:	Відсоток суміші	Стандартне масло	Оцінити мийну здатність	Оцінити мастильну здатність	Без модифікатора тертя або мийної присадки
Компонент:		Позитивний контроль	+ HOOK + модифікатор тертя	- модифікатор тертя + HOOK	Негативний контроль
Упаковка DI:		A	B	C	D
H-646 (диспергатор)	5,00	87,50	87,50	87,50	87,50
HOOK (надосновний олеат кальцію)	1,50	—	24,50	24,50	—
H-611 (надосновний сульфонат кальцію)	1,40	24,50	—	—	—
H-614 (нейтральна сульфопатна мийна присадка)	0,75	13,13	13,13	13,13	13,13
H-7169 (протишпательна присадка)	1,00	17,50	17,50	17,50	17,50
K-2000 (модифікатор тертя)	1,75	30,63	30,63	—	—
N-438L (антиоксидант)	0,75	13,13	13,13	13,13	13,13
Масло Star 4 (група II, основне масло)	0,40	7,0	7,0	37,63	62,13
Airtifoam A (протишпательна речовина)	10 ppm	0,0175	0,0175	0,0175	0,0175
Кінцева упаковка:					
Масло Star 4 (група II, основне масло)	79,95	1399,13	1399,13	1399,13	1399,13
Упаковка DI	11,05	193,38	193,38	193,38	193,38
Viscorplex (присадка, що поліпшує в'язкість)	9,0	157,50	157,50	157,50	157,50
Загальна маса:		1750,00	1750,00	1750,00	1750,00
Необхідна маса Star 4:		1406,13	1406,13	1436,75	1461,25

Що стосується вищеведеної таблиці 1, наступне є подальшою ідентифікацією компонентів:

Н-611 (надосновний сульфонат кальцію)	HiTec-611*	Надосновний сульфонат кальцію	Ethyl
Н-614 (нейтральний сульфонат кальцію)	HiTec-614*	Нейтральний сульфонат кальцію	Ethyl
Н-7169 (протиспрацьовувальна присадка)	HiTec-7169*	Діалкіл-дитіофосфат цинку	Ethyl
К-2000 (модифікатор тертя)	Kemester 2000	Моноолеат гліцерину	Crompton
Н-438L (антиоксидант)	N-438L	Нонілований дифеніламін	Crompton
Масло Star 4 (група II, основне масло)	Масло Star 4	Гідроочищене парафінове мінеральне масло	Motiva
Anti-Foam A (протиспінювальна речовина)	Antifoam "A"	Октаметилцикло-тетрасилоксан	Dow
Viscoplex (присадка, що поліпшує в'язкість)	Viscoplex 6-917	Акриловий полімер/нейтральні масла	Degussa
*Присадки мають як розріджувачі мінеральне масло і дистилати нафти.			

Із посиланням на таблицю 1, присадку за даним винаходом у зразку В з надосновного олеату/карбонату кальцію (НООК) порівнювали з присадкою стандартного масла (зразок А) з надосновного сульфонату кальцію (НОСК). У випадку зразка В, НООК оцінювали на мийну здатність у присутності модифікатора тертя. Також НООК оцінювали на мастильну здатність без модифікатора тертя у зразку С. У випадку зразка D, як негативного контролю, не використовували ні НООК, ні НОСК, ні модифікатор тертя. Для визначення мийної здатності зразків А-D таблиці 1 застосовували тест Panel Coker. Тест Panel Coker є швидким лабораторним методом, що може визначити відносну схильність мастильного матеріалу до утворення відкладень. Цього досягають розбризкуванням мастильного матеріалу у напрямку нагрітої металевої пластини. Тест Panel Coker виділяє такі змінні чистоти двигуна, як термічна стійкість та поверхнева активність, щоб попередити відкладення будь-якого окисленого матеріалу з масла в ємностях. Результати тесту Panel Coker об'єднаного інженерно-технічного центру показані у таблиці 2, за допомогою вимірювання маси відкладень, які спричинені тепловим і окислювальним впливами, зумовленими розкладанням мастильного матеріалу за експериментальних умов, при підвищеній температурі 600°F (приблизно 315,5°C), 330 мл зразка протягом 6 годин.

Таблиця 2

Результати тесту Panel Coker - мг відкладень

Суміші	Тест 1	Тест 2	Середнє	Примітки
A	205	235	220	НОСК
B	133	124	128	НООК
c	167	189	178	НООК/без модифікатора тертя
D	289	252	270	без НООК/без модифікатора тертя
Умови експерименту: 600°F (приблизно 315,5°C), 330 мл зразка, 6 годин				

Із посиланням на таблицю 2, були досліджені рецептури таблиці 1 і зроблені такі спостереження. Хороші результати показали композиції мастильних матеріалів, що містять патентоспроможний засіб захисту металу з НООК, із середнім результатом тесту для зразків В і С 128 і 178мг відкладень, відповідно. На відміну від них, стандартне масло, яке містить НОСК, давало в середньому 220мг відкладень (зразок А) і 270мг у випадку зразка D. Таким чином, НООК за даним винаходом продемонстрував кращу мийну здатність у порівнянні з типовим стандартним маслом, що містить НОСК, та іншими композиціями, які не містять надосновних присадок або модифікаторів тертя.

Були досліджені стійкість до окислення або стійкість композиції мастильного матеріалу за даним винаходом протистояти корозійній активності або кислотним компонентам, що є наслідком спалювання пального або окислення масла. Аналіз здатності композицій мастильних матеріалів до окислення досліджували згідно з тестом D943 Американського товариства з випробування матеріалів. Цю методику використовують для оцінки стійкості до окислення зразків А-D у присутності кисню, води та металів заліза і міді при високій температурі (95°C). Тест D943 Американського товариства з випробування матеріалів (ASTM) є тестом на низькотемпературне окислення-корозію для мастильних матеріалів, таких як турбінні масла і гідравлічні рідини, для яких очікують стикання з вологими умовами, до того ж очікують, що вони триватимуть дуже довгий час. Таким чином, тест D943 проводять за умов при 95°C у присутності рідкої води у контакті з

пробними зразками каталізаторів - металів міді та заліза, з барботуванням крізь суміш чистого газоподібного кисню як окисника. Успіх тесту D943 Американського товариства з випробування матеріалів вимагає, щоб рецептура мастильного матеріалу пропонувала багато захисту для металів заліза та міді, а також наявність запасу основи, який буде тривати достатньо довго, щоб досягнути мінімум 1000 годин для вичерпання цього запасу основи і досягнути кислотного числа 2 для масла. Результати випробування для присадки з НООК за даним винаходом у порівнянні з НОСК, як сформульовано у таблиці 1, показані у таблиці 3.

Таблиця 3

Час, години	Кислотне число, ASTM D 3339	
	НОСК, зразок А таблиці 1	НООК, зразок В таблиці 1
0	2.13	1.93
500	0.58	---
668	0.66	1.26
836	0.69	1.43
1000	---	1.59
1004	0.74	---
1172	1.26	---
1186	1.40	---
1340	---	1.56
1508	1.67	1.57
1678	2.58	1.72
1844	---	1.70
2012	---	1.96
2180	---	1.98
2348	---	1.64
2516	---	1.36
2682	---	1.73
3020	---	1.34
3500	---	2.14

Із посиланням на таблицю 3, металозахисна присадка з НООК у композиції мастильного матеріалу за даним винаходом демонструвала кращі у порівнянні з НОСК характеристики як джерело лужності у застосуванні низькотемпературного окислення. Конкретніше, таблиця 3 демонструє, що потрібно майже втричі більше часу, щоб досягнути кислотного числа (загального кислотного числа, ЗКЧ) 2,0 для олеатної присадки НООК за даним винаходом, у порівнянні з сульфонатною присадкою НОСК. У випадку НОСК кислотного числа 2,58 досягали після 1676 годин випробування, тоді як кислотного числа 2,14 для НООК досягали після 3500 годин випробування. Була побудована гіпотеза, що вищі значення ЗКЧ на початку випробування для зразка НООК є свідченням буферної дії, яка може створюватися олеатом, на відміну від сульфонату. Таким чином, у початковій частині випробування значення ЗКЧ 1,2 для олеату є майже вдвічі більшим, ніж значення для сульфонату. Однак довготривале функціонування олеату НООК набагато перевищує довготривале функціонування сульфонату НОСК. Причому композиції мастильних матеріалів за даним винаходом, що містять унікальну присадку НООК, значно перевищують функціонування існуючої зараз композиції стандартного масла з точки зору протидії руйнівним кислотам, які в іншому випадку наносять шкоду належному функціонуванню двигуна і псують мастильний матеріал.

Зразки А і В НОСК і НООК таблиці 1 також випробовували разом із зразком Е, який був надосновним ізостеаратом/карбонатом кальцію, виготовленим відповідно до способу за даним винаходом шляхом заміщення олеїнової кислоти на ізостеаринову у вищенаведеному прикладі 1. При випробуванні зразків НОСК, НООК і НОІК (надосновного ізостеарату/карбонату) на їхні характеристики як модифікаторів тертя, згідно з ASTM D-5706 і D-5707, патентоспроможні присадки за даним винаходом перевищували функціонування зразка НОСК. Конкретніше, згідно з ASTM D-5706, присадки НООК і НОІК за даним винаходом перевершували зразки НОСК, несучи більш високе навантаження протягом тривалішого проміжку часу. У випадку випробування ASTM D-5707 на тертя і спрацьовування патентоспроможні присадки НООК і НОІК знову перевершували присадку НОСК.

Наведений вище опис забезпечує розкриття окремих втілень даного винаходу і, до того ж, не має на меті обмеження цих втілень. По суті, винахід не обмежується лише вищеописаними втіленнями, швидше, визнають, що фахівець у даній галузі зрозумів би альтернативні втілення з огляду на вищенаведений опис, які знаходяться в межах обсягу винаходу.