



УКРАЇНА

(19) UA (11) 75843 (13) C2
(51) МПК (2006)
C10M 123/00
C10M 113/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) МАСТИЛО І СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ

1

(21) 20041210934
(22) 29.12.2004
(24) 15.05.2006
(46) 15.05.2006, Бюл. № 5, 2006 р.
(72) Кобилянський Євгеній Васильович, Іщук Юрий Лукич, Василькевич Иван Михайлович, Дугіна Людмила Миколаївна, Кравчук Галина Григорівна, Железний Леонід Віталійович, Ленд'єл Йосип Васильович
(73) ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ НАФТОПЕРЕРОБНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ "МАСМА"
(56) US 4560489, A, 24.12.1985
UA 31884, A, 15.12.2000
UA 59891, C, 15.09.2003
UA 25716, A, 30.10.1998
UA 17972, A, 17.06.1997
EP 0747465, A, 11.12.1996
(57) 1. Мاستило, що містить нафтову або синтетичну оливу та загусник на основі карбонату лужноземельного металу, стабілізованого поверхнево-активною речовиною (ПАР), з доданням борату лужноземельного металу і 12-гідроксистеарату лужноземельного металу, яке **відрізняється** тим, що як основу загусника містить карбонат лужноземельного металу, стабілізований сіллю лужноземельного металу і продукту конденсації за реакцією Манніха алкілфенолів з амінами та формальдегідом як ПАР, з таким співвідношенням компонентів, мас. %:

2

карбонат лужноземельного металу 13-18
сіть лужноземельного металу і
продукту конденсації алкілфенолів
з амінами та формальдегідом 4-16
борат лужноземельного металу 3-7
12-гідроксистеарат лужноземельного металу 5-13
нафтова або синтетична олива до 100.
2. Спосіб одержання мастила, який **відрізняється** тим, що продукт конденсації за реакцією Манніха алкілфенолів з амінами та формальдегідом і гідроксид лужноземельного металу обробляють діоксидом вуглецю в присутності аліфатичного спирту з числом вуглецевих атомів 1-4 в середовищі нафтової або синтетичної оливи і вуглеводного розчинника за температури 30-50 °С з наступною відгонкою розчинника і аліфатичного спирту та обробкою утвореної надлужної солі лужноземельного металу і основи Манніха борною кислотою за температури 98-160 °С з подальшою взаємодією одержуваного продукту з 12-гідроксистеариновою кислотою за температури 130-160 °С і наступним охолодженням та гомогенізацією одержуваного продукту, що має склад за п. 1.

3. Спосіб за п. 2, який **відрізняється** тим, що продукт конденсації за реакцією Манніха алкілфенолів з амінами та формальдегідом, гідроксид лужноземельного металу і діоксид вуглецю беруть у співвідношенні 1 : (0,6-2,5) : (0,2-0,9) відповідно.

Винахід відноситься до складів і способів одержання мастил, а коли конкретніше, до антифрикційних мастил, призначених для змащування вузлів тертя, що працюють за високих температур (до 180°С) і навантажень, у вологих та агресивних середовищах та в умовах, де необхідні високі антиокиснювальні властивості.

Відомі антифрикційні мастила на базі нафтової оливи, у яких як загусник використовуються комплексні мила: кальційові, літійові, барійові та алюмінійові [Ищук Ю. Л. Технология пластичных смазок. - Киев: Наукова думка, 1986,

с.59-65]. Однак, через недостатні змащувальні, високотемпературні, антиокиснювальні та антикорозійні властивості такі мастила не можуть застосовуватися в особливо жорстких умовах роботи.

Розроблені мастила на основі нафтової або синтетичної оливи і комплексного загусника - кальційових солей вугільної, сульфонових, борної та аліфатичної карбонової (переважно, 12-гідроксистеаринової) кислот [Пат. США №4560489, опубл. 24.12.1985 р.]. Такі мастила одержують шляхом карбонатації сульфонату і гідроксиду

C2
(13)

75843
(11)

UA
(19)

кальцію і подальшої обробки надлужного сульфогену кальцію (карбонату кальцію, стабілізованого кальційовими солями оливорозчинних сульфокислот), що утворився, борною кислотою з наступною взаємодією одержаного продукту з 12-гідроксистеариною кислотою [Пат. України № 31889А, опубл. 15.12.2000 р.]. Ці мастила характеризуються хорошими об'ємно-механічними і значно кращими високотемпературними і змащувальними властивостями в порівнянні з мастилами на комплексних мильних загусниках, однак вони мають все ж недостатні антиокиснювальні та антикорозійні властивості.

В останні роки в Україні створені нові мастила, які містять як загусник надлужний алкілсаліцилат лужноземельного металу.

В патенті України № 59891А, опубл. 15.09.2003 р., описаний склад і спосіб одержання мастила на основі нафтової або синтетичної оливи і комплексного загусника, основу якого складає карбонат лужноземельного металу, стабілізований алкілсаліцилатом лужноземельного металу, з додаванням борату і 12-гідроксистеарату лужноземельного металу з таким співвідношенням компонентів у мастилі, мас. %:

карбонат лужноземельного металу	12-17
алкілсаліцилат лужноземельного металу	4-17
тетраборат лужноземельного металу	2-5
12-гідроксистеарат лужноземельного металу	5-12
нафтова або синтетична олива	до 100

Відоме мастило за патентом України №59891 А одержують взаємодією алкілсаліцилових кислот з числом вуглецевих атомів у алкілі 10-18 з гідроксидом лужноземельного металу і діоксидом вуглецю в присутності аліфатичного спирту в середовищі нафтової або синтетичної оливи і вуглеводневого розчинника за температури 30-80°C з наступною відгонкою розчинника і аліфатичного спирту і обробкою надлужного алкілсаліцилату лужноземельного металу, що утворився, борною кислотою за температури 98-160°C з подальшою взаємодією одержаного продукту з 12-гідроксистеариною кислотою за температури 95-170°C та охолодженням і гомогенізацією одержаного мастила.

Відоме мастило, яке за складом, властивостями і способом його одержання є найбільш близьким аналогом мастила, що заявляється, поряд з високими об'ємно-механічними і змащувальними показниками має покращені антикорозійні та антиокиснювальні властивості, що дозволяє застосовувати його як антифрикційне мастило в умовах високих температур, підвищеної вологості, в агресивних і окиснювальних середовищах.

Однак, сучасна техніка постійно підвищує вимоги до мастил, що застосовуються для змащування вузлів тертя, в тому числі до їхніх антиокислювальних властивостей.

Завданням винаходу є подальше підвищення антиокислювальних властивостей антифрикційних мастил.

Поставлене завдання вирішене створенням пропонованого мастила і способу його одержання на базі нового комплексного загусника.

Мастило, що заявляється, містить нафтову або синтетичну оливу й загусник на основі карбонату лужноземельного металу, стабілізованого поверхнево-активною речовиною, з додаванням борату лужноземельного металу і 12-гідроксистеарату лужноземельного металу, при цьому, згідно з винаходом, як основу загусника мастило містить карбонат лужноземельного металу, стабілізований сіллю лужноземельного металу і продукту конденсації за реакцією Манніха алкілфенолів з амінами та формальдегідом при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

карбонат лужноземельного металу	13-18
сіль лужноземельного металу і продукту конденсації алкілфенолів з амінами та формальдегідом	4-16
борат лужноземельного металу	3-7
12-гідроксистеарат лужноземельного металу	5-13
нафтова або синтетична олива	до 100

Мастило такого складу одержують взаємодією продукту конденсації за реакцією Манніха алкілфенолів з амінами та формальдегідом (основа Манніха) з гідроксидом лужноземельного металу і діоксидом вуглецю в присутності аліфатичного спирту з числом вуглецевих атомів 1-4 в середовищі нафтової оливи і вуглеводневого розчинника за температури 30-50°C з наступною відгонкою розчинника і спирту і обробкою одержаного в результаті карбонатації продукту (надлужної солі лужноземельного металу і основи Манніха), що утворився, борною кислотою за температури 98-160°C з подальшою взаємодією одержаного продукту з 12-гідроксистеариною кислотою за температури 130-160°C і наступним охолодженням та гомогенізацією одержаного мастила.

Процес карбонатації проводять переважно за співвідношення вихідних основи Манніха, гідроксиду лужноземельного металу і діоксиду вуглецю, яке дорівнює 1 : 0,6-2,5 : 0,2-0,9.

Як вихідні основи Манніха можна використовувати продукти, одержані конденсацією за реакцією Манніха різних амінів - аміаку, або алкіламінів з алкілом C_1-C_8 , або етилендіаміну, або діетилентриаміну, або тетраетилентриаміну з алкілфенолом, у якому алкіл містить від 8 до 16 атомів вуглецю (Ar_1), або з сумішшю алкілфенолів, що містить цей алкілфенол і 2,6-дитретбутилфенол (Ar_2), причому, мольне співвідношення $Ar_1 : Ar_2$ дорівнює 1 : 0-1. Такі основи Манніха і способи їх одержання описані в літературі і застосовуються як антиокиснювальні присадки до мастильних олив [Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. - Ленинград: Химия, 1985, С.26-27.].

Так, як вихідний матеріал для одержання нового мастила можна застосовувати товарну антиокиснювальну присадку Борін (ТУ 38.1011003-87), що є продуктом конденсації за реакцією Манніха суміші 2,6-дитретбутилфенолу і технічних алкілфенолів C_8-C_{12} у мольному співвідношенні 1 : 1 з аміаком і формальдегідом в присутності борної кислоти.

Пропонований винахід, що включає об'єднані єдиним винахідницьким задумом нові способи і

склад мастила, дозволяє вперше одержати антифрикційне мастило на базі нового комплексного загусника, основу якого складає надлужна сіль лужноземельного металу і основи Манніха, і забезпечити підвищення антиокиснювальних властивостей мастила, що дозволить розширити сировинну базу і асортимент високоякісних антифрикційних мастил.

Таким чином, завдання винаходу виконано з досягненням необхідного технічного результату.

Нижче наведені конкретні приклади здійснення винаходу, що заявляється (приклади №№ 1-5). Як вихідну основу Манніха у всіх прикладах використовують товарну присадку Борін. Склад зразків мастила, одержаних за прикладами №№ 1-5, наведено в таблиці 1, а їхні властивості - у таблиці 2, де для порівняння наведені також характеристики відомих мастил.

Приклад 1

Суміш, яка складається з 16 г (1 в. ч.) присадки Борін і 4 г нафтової оливи, 100 мл толуолу, 70 мл метанолу, в який додається 1 мл води, 38,58 г (2,42 в. ч.) вапна-пушонки, нагрівають до температури 50°C, після чого суміш обробляють 14 г (0,88 в. ч.) CO₂. Після карбонатації додають 49,71 г нафтової оливи і відганяють розчинники і спирт. На стадії відгонки, за температури 70°C додають ще 49,71 г нафтової оливи, нагрітої до 70°C, і продовжують відгонку, нагріваючи реакційну суміш спочатку до 110°C за атмосферного тиску, а потім під вакуумом 0,03-0,04 МПа до 135°C. Після цього реакційну масу охолоджують до 98°C і додають 12 г борної кислоти, розчиненої в 31,3 г води, нагрівають до 150°C, витримують за цієї температури 0,5 год. Після термообробки додають до одержаного продукту 16 г 12-гідроксистеаринової кислоти, витримують реакційну масу 1,0 год. за температури 150°C, після чого охолоджують з перемішуванням до 90°C і без перемішування - до кімнатної температури. Через добу одержане мастило гомогенізують на перетиральній машині DW-1, пропускаючи його 4 рази між валками при щільності (зазорі) між ними $3 \cdot 10^{-5}$ м. Ще через добу мастило аналізують.

Приклад 2

Мастило одержують, як описано у прикладі 1, за винятком того, що завантажують 32 г (1 в. ч.) присадки Борін і 8 г нафтової оливи, 39,08 г (1,22 в. ч.) вапна-пушонки, процес карбонатації проводять за температури 40°C, після карбонатації і на стадії відгонки додають відповідно 39,96 і 38,96 г нафтової оливи.

Приклад 3

Процес одержання мастила проводять аналогічно до прикладу 2, за винятком того, що завантажують 60 г (1 в. ч.) присадки Борін і 15 г нафтової оливи, 39,96 г (0,667 в. ч.) вапна-пушонки; 43,04 г нафтової оливи завантажують тільки після карбонатації.

Приклад 4

Мастило одержують, як описано в прикладі 2, однак на стадії відгонки додають 42,96 г нафтової оливи, борну кислоту розчиняють в 36 г води, а 12-гідроксистеаринову кислоту додають в кількості 12 г.

Приклад 5

Процес одержання мастила проводять аналогічно до прикладу 2, за винятком того, що завантажують 34,32 г (1,07 в. ч.) вапна-пушонки, в реакційну суміш вводять 12,25 г (0,38 в. ч.) CO₂, на стадії відгонки завантажують 45,47 г нафтової оливи, після відгонки розчинників і охолодження системи до 98°C завантажують 8 г борної кислоти, розчиненої в 20,87 г води і 12-гідроксистеаринову кислоту додають в кількості 20 г.

Як видно з даних таблиці 2, винахід дозволяє одержати мастило, яке за своїми антиокиснювальними властивостями значно переважає відомі антифрикційні мастила.

Результати випробування мастила, що заявляється, свідчать, що воно може застосовуватися як високоефективне антифрикційне мастило в особливо жорстких умовах експлуатації, де крім інших вимог до робочого мастила пред'являються дуже високі вимоги щодо антиокислювальних властивостей.

Таблиця 1

Компонент	Склад мастила за прикладами №№, % мас.				
	1	2	3	4	5
Кальційова сіль продукту конденсації алкілфенолів з амінами та формальдегідом	4,13	8,26	15,50	8,26	8,26
Карбонат кальцію	16,00	16,00	16,00	16,00	14,00
Метаборат кальцію	6,30	6,30	6,30	6,30	4,20
12-гідроксистеарат кальцію	8,50	8,50	8,50	6,37	10,63
Нафтова олива	до 100	до 100	до 100	до 100	до 100

Таблиця 2

Показник	Зразки мастила, що заявляється, за прикладами №№					Відоме мастило за патентом №31884	Відоме мастило за патентом № 59891 А
	1	2	3	4	5		
Температура крапання, °C	>230	>230	>230	>230	>230	>230	>230
Пенетрація, м ^{10⁻⁴}	248	244	295	285	255	217-235	207-280
Колоїдна стабільність, %	1,8	1,3	2,2	2,0	1,7	1,3-1,6	1,2-2,1

Показник	Зразки мастила, що заявляється, за прикладами №№					Відоме мастило за патентом №31884	Відоме мастило за патентом № 59891 А
	1	2	3	4	5		
Змащувальні властивості на ЧМТ:							
- критичне навантаження, P_k , Н	>9800	>9800	9800	9800	7840	6174-8722	8722-> 9800
- навантаження зварювання, P_z , Н	1650	1570	1570	1570	1470	1842-1960	1840-2070
- індекс задиру, I_z , Н	1151	1326	1137	1152	880	685-948	1153-1177
-							
Індукційний період окиснення, 115°C, хв.	105	157	234	162	150	50	75-90