РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 720 004**(13) **C1**

(51) МПК
C10M 169/06 (2006.01)
C10M 177/00 (2006.01)
C10M 123/02 (2006.01)
C10M 125/10 (2006.01)
C10N 30/06 (2006.01)
C10N 30/08 (2006.01)
C10N 30/10 (2006.01)
C10N 30/12 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
***C10M 169/06** (2020.02); **C10M 177/00** (2020.02)*

(21)(22) Заявка: **2019125439, 12.08.2019**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.08.2019

Дата регистрации:
23.04.2020

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **12.08.2019**

(45) Опубликовано: **23.04.2020** Бюл. № **12**

Адрес для переписки:
450000, рес. Башкортостан, г. Уфа, ул. Ленина, 28, а/я 1320, Лебедевой Г.А.

(72) Автор(ы):
Шлиссер Сергей Валерьевич (RU),
Евстигнеев Максим Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Общество с ограниченной ответственностью "Завод смазочных материалов "Девон" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2249031 C1, 27.03.2005. RU 2633350 C1, 12.10.2017. RU 2581463 C1, 20.04.2016. RU 2622400 C1, 15.06.2017. CN102634400 B, 26.11.2014. CN 104099169 B, 29.06.2016. CN 104711080 B, 08.05.2018.**

(54) Пластичная защитная смазка

(57) Реферат:

Изобретение относится к пластичным защитным и антифрикционным смазкам и может быть использовано в узлах трения машин и механизмов, работающих в условиях агрессивных сред и нормальных и высоких температур, для защиты от коррозии и механического износа изделий из черных и цветных металлов, а также для консервации оборудования и комплектующих частей оборудования в сталелитейной, горнодобывающей, судостроительной, машиностроительной и других отраслях промышленности. Пластичная защитная смазка включает смешанный загуститель, присадки - противозадирную, противоизносную, антикоррозионную и антиокислительную, комплекс кислот, при следующем содержании исходных компонентов, мас. %: сверхщелочной сульфонат кальция 35-50; алкилбензосульфокислота 4-8; мел 1-3; кислота стеариновая 1-3; кислота борная 1-3; кислота лимонная 0,5-1,5; гидроксид кальция 1-3; спирт изопропиловый 1-3; дифениламин технический 0,5-1,5; присадка противозадирная серосодержащая 1-2; присадка, содержащая дитиофосфат цинка, 1-2; масло базовое минеральное до 100%; дифениламин технический использован в качестве антиокислительной присадки, обеспечивающей повышение антиокислительной стабильности смазки; смешанный загуститель получают в процессе производства смазки на основе сверхщелочного сульфоната кальция и комплексного кальциевого мыла стеариновой, лимонной и борной кислот. При использовании заявленной смазки достигается улучшение защитных и антифрикционных свойств. Смазка может применяться при высоких нагрузках и повышенной влажности. 2 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2720004 C1

RU 2720004 C1

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 720 004**(13) **C1**

(51) Int. Cl.
C10M 169/06 (2006.01)
C10M 177/00 (2006.01)
C10M 123/02 (2006.01)
C10M 125/10 (2006.01)
C10N 30/06 (2006.01)
C10N 30/08 (2006.01)
C10N 30/10 (2006.01)
C10N 30/12 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
C10M 169/06 (2020.02); C10M 177/00 (2020.02)

(21)(22) Application: **2019125439, 12.08.2019**

(24) Effective date for property rights:
12.08.2019

Registration date:
23.04.2020

Priority:
(22) Date of filing: **12.08.2019**

(45) Date of publication: **23.04.2020** Bull. № **12**

Mail address:
450000, res. Bashkortostan, g. Ufa, ul. Lenina, 28, a/ya 1320, Lebedevoj G.A.

(72) Inventor(s):
Shlisser Sergej Valerevich (RU),
Evstigneev Maksim Nikolaevich (RU)

(73) Proprietor(s):
Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu "Zavod smazochnykh materialov "Devon" (RU)

RU 2720004 C1

(54) PROTECTIVE GREASE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to plastic protective and antifriction lubricants and can be used in friction assemblies of machines and mechanisms operating under conditions of aggressive media and normal and high temperatures, for protection against corrosion and mechanical wear of articles made from ferrous and non-ferrous metals, as well as for preservation of equipment and components of equipment in steel, mining, shipbuilding, machine building and other industries. Plastic protective lubricant includes a mixed thickener, additives – anti-seizing, anti-wear, anticorrosion and antioxidant, acid complex, with the following content of initial components, wt%: over-alkaline calcium sulphonate 35–50; alkylbenzene sulphonic acid 4–8; chalk 1–3; stearic acid 1–3; boric acid 1–3; citric acid 0.5–1.5; calcium hydroxide 1–3; isopropyl alcohol 1–3; technical diphenylamine 0.5–1.5; sulfur-containing anti-seizing additive 1–2; an additive containing zinc dithiophosphate 1–2; base mineral oil up to 100 %; technical diphenylamine is used as an antioxidant additive, which improves lubricant antioxidation stability; mixed thickener is obtained during production of lubricant based on super-alkali calcium sulphonate and complex calcium soap of stearine, citric and boric acids.

EFFECT: using the disclosed lubricant, improved protective and antifriction properties; lubricant can be used at high loads and high humidity.

3 cl, 1 tbl

RU 2720004 C1

Изобретение относится к пластичным защитным и антифрикционным смазкам и может быть использовано в узлах трения машин и механизмов, работающих в условиях агрессивных сред и нормальных и высоких температур, для защиты от коррозии и механического износа изделий из черных и цветных металлов, а также для консервации оборудования и комплектующих частей оборудования в сталелитейной, горнодобывающей, судостроительной, машиностроительной и других отраслях промышленности.

Известна консистентная смазка, состоящая из смеси:

(а) от 32,5 до 94,9 мас. % базового масла на основе масел с обычной для промышленных смазочных материалов вязкостью, которая состоит из сложного эфира ароматической или алифатической ди-, три- или тетракарбоновой кислоты с одним или находящимся в смеси от С7- до С22-спиртами, из сложного эфира триметилолпропана, пентаэритрита или дипентаэритрита с алифатическими от С7- до С22-карбоновыми кислотами, из сложного эфира С18-димерной кислоты с от С7- до С22-спиртами, из сложных комплексных эфиров, как индивидуальные компоненты или в любой смеси, или выбрано из поли-α-олефинов,

(б) от 1 до 7,5 мас. % ионной жидкости или смеси из нескольких ионных жидкостей, выбранной из группы, состоящей из:

тригексил(тетрадецил)фосфоний-бис(трифторметилсульфонил)имида,

N-этил-3-метилпиридиний-нонафторбутансульфоната,

бутил-метилпирролидиний-бис(трифторметилсульфонил)имида,

1-этил-3-метилимидазолий-бис(трифторметилсульфонил)имида,

1-этил-3-метилимидазолийэтилсульфата,

1-(2-метоксиэтил)-1-метилпиридиний-бис(трифторметилсульфонил)имида,

(в) от 4 до 50 мас. % загустителя, выбранного из группы, состоящей из мочевинного загустителя, являющегося продуктом реакции диизоцианата, преимущественно 2,4-диизоцианатотолуола, 2,6-диизоцианатотолуола, 4,4'-диизоцианатодифенилметана, которые могут применяться отдельно или в комбинации, с амином общей формулы R'2N-R, причем R представляет собой арильный, алкильный или алкиленовый остаток с от 2 до 22 атомами углерода и остаток R' является одинаковым или различным и представляет водород, алкильный, алкиленовый или арильный остаток, или из металлических мыл, мыл комплексов металла, и

(г) от 0,1 до 10 мас. % обычных присадок отдельно или в комбинации, выбранных из группы, состоящей из антикоррозийных средств, защитных средств против окисления, защитных средств от износа, средств, уменьшающих трение, защитных средств от воздействия металлов, УФ-стабилизаторов, неорганических или органических твердых смазочных материалов, выбранных из полиимида, политетрафторэтилена (ПТФЭ), графита, оксидов металлов, нитрида бора, дисульфида молибдена и фосфата (патент RU 2480516, МПК C10M 169/06, опубл. 27.04.2013 г.).

Известна пластичная смазка для использования в железнодорожном транспорте для снижения бокового износа рельсовых путей, гребней колес вагонов и локомотивов, а также в качестве защитных средств узлов качения колесных и гусеничных транспортных средств и др. целей. Сущность: смазка содержит жидкое стекло (А), предварительно подвергнутое химической модификации кремнефтористым калием (Б) и поливинилацетатом (В) в соотношении А:Б:В от 92:4:4 до 52:22:26 путем смешения в реакторе с числом оборотов не менее 200 в минуту в течение 10-40 минут при комнатной температуре. Смазка содержит в мас. ч.: продукт переработки нефти - 10-70, модифицированное жидкое стекло - 5-35, мыло жирных кислот и щелочных металлов

- 5-20, противоизносная добавка молибденсодержащая твердая соль - 0,5-2,5, наполнитель - 3-25 (патент RU 2395564, МПК C10M 125/28, опубл. 27.07.2010 г.).

Известна пластичная смазка, содержащая в мас. %: карбонат щелочноземельного металла 12-17, алкилсалицилат щелочно-земельного металла 4-17, тетраборат щелочно-земельного металла 2-5, 12-гидроксистеарат щелочно-земельного металла 5-12 и нефтяное или синтетическое масло остальное (патент RU 2249031, МПК C10M 177/00, опубл. 27.03.2005 г.).

Вышеуказанные композиции имеют недостаточно высокие защитные и смазывающие (трибологические) свойства ввиду того, что эти свойства придают им вводимые в их состав присадки и наполнители, которые со временем срабатываются, т.е. могут иметь непостоянное % содержание по объему в случае плохого перемешивания, либо изменения % ввода. Кроме того, любая присадка, вводимая в состав загустителя любой природы, постепенно срабатывается и ее свойства меняются в худшую сторону. Так известно, что дисульфид молибдена, используемый для увеличения противоизносных свойств при взаимодействии с водой, резко увеличивает коэффициент трения, а при дополнительном нагреве в присутствии воды может образовывать агрессивную серную кислоту по одному из вариантов ($MoS_2+O_2=Mo(SO_4)_2$, а затем происходит гидролиз сульфата молибдена (соль сильной кислоты и слабого основания): $Mo(SO_4)_2+H_2O=Mo(OH)_4+H(+)+SO_4(^{2-})$. Введение в состав смазок противозадирных присадок, содержащих осерненные жиры или углеводороды, ограничивает использование смазки по температуре применения.

Технической проблемой, решаемой изобретением, является создание пластичной смазки с высокими эксплуатационными характеристиками -защитными, антифрикционными.

Технический результат - улучшение защитных и антифрикционных свойств при расширении рабочей температуры применения смазки.

Проблема решается, а технический результат достигается пластичной защитной смазкой, включающей смешанный загуститель, присадки - противозадирную, противоизносную, антикоррозионную и антиокислительную, комплекс кислот, при следующем содержании исходных компонентов, в мас. %:

сверхщелочной сульфонат кальция	35-50
алкилбензосульфокислота	4-8
мел	1-3
кислота стеариновая	1-3
кислота борная	1-3
кислота лимонная	0,5-1,5
гидроксид кальция	1-3
спирт изопропиловый	1-3
дифениламин технический	0,5-1,5
присадка противозадирная серосодержащая	1-2
присадка, содержащая дитиофосфат цинка,	1-2
масло базовое минеральное	до 100%

Согласно изобретению:

- дифениламин технический использован в качестве антиокислительной присадки, обеспечивающей повышение антиокислительной стабильности смазки;

- смешанный загуститель получают в процессе производства смазки на основе сверхщелочного сульфоната кальция и комплексного кальциевого мыла стеариновой, лимонной и борной кислот.

Технический результат обеспечивается следующим. Высокие смазывающие (трибологические) свойства в первую очередь обеспечиваются загустителем на основе сверхщелочного сульфоната кальция (получающимся в процессе производства смазки из указанных исходных компонентов), присадкой, содержащей дитиофосфат цинка, а также противозадирной серосодержащей присадкой и дисперсионной средой. Состав смешанного загустителя на основе сверхщелочного сульфоната кальция обладает отличными адгезионными свойствами при высоких и низких температурах, укрывистостью и прочностью защитно-смазывающей пленки на поверхности металла, не позволяющей ей вытекать из защищаемого узла при повышенных температурах и высоких сдвиговых нагрузках. Кроме того, смешанный загуститель обеспечивает отличную прокачиваемость при отрицательных температурах и эластичность защитной пленки, образуемой смазкой при низких температурах.

Дополнительные защитные свойства композиции придают высокое щелочное число за счет использования сверхщелочного сульфоната кальция, избыток гидроокиси кальция в комплексном кальциевом мыле, и введенная в состав смазочной композиции присадка с высоким содержанием дитиофосфата цинка, которая обладает противоизносными и антикоррозионными свойствами. Для увеличения ресурса сохранения защитных свойств смазки в композицию введен дифениламин.

Для достижения заявленного результата по смазывающим (трибологическим) свойствам защитная смазка содержит частицы коллоидно-диспергированного сульфоната кальция в виде кальцита, полученного реакцией сверхщелочного сульфоната кальция и алкилбензосульфокислоты, а также комплексное кальциевое мыло стеариновой, лимонной и борной кислот.

Заявляемую смазку получают следующим образом.

Первая стадия процесса производства - сверхщелочной сульфонат кальция (с общим щелочным числом (TBN) от 300 до 500 мг KOH/г в эквиваленте), смешивают с базовым маслом в реакторе с перемешивающим устройством, после чего в этом же реакторе обрабатывают алкилбензосульфокислотой, чтобы дестабилизировать его мицеллярную структуру. Сверхщелочной сульфонат кальция представляет собой карбонатированный продукт взаимодействия алкилбензолсульфокислоты (АБСК) с карбонатом кальция, растворенным в минеральном масле. Введение АБСК необходимо для лучшего диспергирования карбоната кальция по всей смазке, и тем самым, обеспечения первоначальной структуры. Первая стадия процесса длится не более 10 мин, с включенным перемешивающим устройством и без подогрева, при температуре окружающей среды.

Вторым этапом вводят промоторы (изопропиловый спирт), и нагревают до температуры гелеобразования. Температура гелеобразования зависит от используемых промоторов, но, как правило, составляет от 60 до 90°С. При условии, что промоторы сохраняются в реакционной смеси, аморфный карбонат кальция превращается в кристаллический кальцит в течение от 1 до 5 ч. Температура гелеобразования не должна превышать 95°С, поскольку при более высоких температурах реакция конверсии способствует образованию фатерита, нежелательной кристаллической формы карбоната кальция, что приводит к плохим свойствам смазки.

Третьим этапом при температуре от 80 до 100°С поэтапно получают комплексное кальциевое мыло стеариновой борной и лимонной кислот путем ввода в получившуюся первичную систему гидроксида кальция (II) и затем поэтапное получение кальциевых мыл стеариновой, борной и лимонной кислот, в реакторе с включенным перемешивающим устройством. Кальциевое мыло стеариновой кислоты получается

при температуре 90-100°С. в течение 20-30 мин.

Следующий этап включает в себя загрузку борной и лимонной кислот и перемешивание при температуре 90°С. Комплексные мыла с борной кислотой обладают высоким показателем температура каплепадения, обеспечивают наилучшие смазочные свойства, кальциевое мыло лимонной кислоты обладает высокой текучестью.

Четвертым этапом в том же реакторе с включенным перемешивающем устройством происходит термообработка смазки при температуре 140-145°С, до полного удаления воды и завершения структурообразования каркаса.

Пятым этапом корректируют вязкость (пенетрацию) смазки в зависимости от требования потребителя по NLGI, DIN-51502. Корректировка вязкости (пенетрации) смазки проводится путем добавления дисперсионной среды (минеральных масел). Загрузка осуществляется небольшими порциями, при выключенных подогреве и перемешивающего устройства реактора.

Шестой этап - охлаждение.

Охлаждение смазки идет от 145 до 80°С.

Седьмой этап - введение легирующих присадок.

После охлаждения в готовый продукт вводят:

- в качестве присадки противозадирной серосодержащей присадку, например, по ТУ 0257-002-40065452-97 или аналогичный продукт,

- в качестве присадки содержащей дитиофосфат цинка присадку, например, по ТУ 0257-103-40065452-2007, или аналогичный продукт,

- в качестве антиокислительной присадки, например, дифениламин технический по ГОСТ 194-80.

Противозадирные и противоизносные присадки целесообразно вводить в смазки при температуре смазки 80-85°С.

Группа противозадирных, противоизносных и антифрикционных присадок повышает несущую способность смазочной пленки входящего в состав смазки масла, общую смазывающую и защитную эффективность полученной смазки.

Восьмой этап - гомогенизация. Гомогенизация смазки через щелевой гомогенизатор при температуре 60-65°С - позволяет получить однородную смазку. После гомогенизации готовая смазка сливается и используется по назначению.

В качестве загустителя смазки предлагается использовать смешанные виды загустителей - сульфонатный, полученный на основе сверхщелочного сульфоната кальция, и комплексный кальциевый загуститель, полученный на основе гидроксида кальция и смеси кислот борной, лимонной и стеариновой.

В качестве дисперсионной среды могут быть использованы нефтяные масла различной вязкости в зависимости от нагрузок и скоростей смазываемых узлов (нефтяные минеральные масла вязкостью до 25 сСт при 40°С (АУ или аналогичное) при использовании смазки в холодном климате, вязкостью от 60 до 150 сСт при 40°С (И-40, И-50 и др.) При эксплуатации в умеренном климате - масла вязкостью более 200 сСт при 40°С для высоконагруженных тихоходных узлов, эксплуатируемых при повышенных температурах.

На защитные свойства смазки изменение вязкости дисперсионной среды не оказывает существенного влияния.

В таблице приведены примеры исходного состава смазки и свойства полученной смазки.

Наименование компонента и содержание в мас. %:	Образец-1	Образец-2	Образец-3	Образец-4
Сверхщелочной сульфонат кальция	43	45	35	50
Алкилбензосульфокислота	6	6.3	4	8
Мел	1,5	1,6	1	3
Кислота стеариновая	1,5	1,6	1	3
Кислота борная	1,5	1,6	1	3
Кислота лимонная	1	1,1	0,5	1,5
Гидроксид кальция	2	2,1	1	3
Спирт изопропиловый	2	2,1	1	3
Дифениламин технический	1,5	0,5	0,5	0,5
Присадка противозадирная серосодержащая	1	2	2	2
Присадка, содержащая дитиофосфат цинка	2	1	1	1
Масло минеральное	37	35,1	52	22

(нефтяное)				
Полученные показатели готовой композиции				
Пенетрация, мм$^{-1}$	294	244	380	198
Стабильность против окисления, мг КОН/г	0,55	2,6	2,3	1,8
Предел прочности на сдвиг при +25 ^{0}C, Па	95	400	150	670
Вязкость эффективная при – 20 ^{0} C, Па*с	262	1061	986	2600
Нагрузка сваривания, кгс	400	500	480	510
Диаметр пятна износа (392Н), мм	0,4	0,5	0.5	0,48
Коррозионное воздействие на металлы (медь), баллы	1b	1b	1b	1b

Из анализа данных образцов 1 и 2 видно, что изменение вязкости дисперсионной среды значительно влияет на низкотемпературный показатель - вязкость эффективная при отрицательных температурах и показатель - предел прочности на сдвиг.

Как видно из анализа образцов 3 и 4, изменение процента ввода загустителя существенно влияет на показатель «пенетрация» и предел прочности на сдвиг, влияние на другие параметры не столь значительное.

Все образцы обладают необходимыми защитно-консервационными свойствами.

Таким образом, заявляемая пластичная смазка сочетает в себе высокие защитно-консервационные и смазывающие свойства.

Преимущества заявляемой смазки:

- отличная защита смазываемых деталей от коррозии в морском климате;
- высокая устойчивость к термической, окислительной и структурной деструкции;
- надежная защита в условиях высоких нагрузок;
- повышенный ресурс эксплуатации узлов трения и снижение эксплуатационных затрат.

Смазка может применяться в металлургической промышленности, горно-обогатительных комбинатах, морском и речном транспорте, судостроительных заводах, предприятиях деревообрабатывающей промышленности, шахтах и др., где присутствуют высокие нагрузки и повышенная влажность.

(57) Формула изобретения

1. Пластичная защитная смазка, включающая смешанный загуститель, присадки -

противозадирную, противоизносную, антикоррозионную и антиокислительную, комплекс кислот, при следующем содержании исходных компонентов, мас. %:

сверхщелочной сульфонат кальция	35-50
алкилбензосульфокислота	4-8
мел	1-3
кислота стеариновая	1-3
кислота борная	1-3
кислота лимонная	0,5-1,5
гидроксид кальция	1-3
спирт изопропиловый	1-3
дифениламин технический	0,5-1,5
присадка противозадирная серосодержащая	1-2
присадка, содержащая дитиофосфат цинка,	1-2
масло базовое минеральное	до 100%

2. Пластичная защитная смазка по п. 1, отличающаяся тем, что дифениламин технический использован в качестве антиокислительной присадки, обеспечивающей повышение антиокислительной стабильности смазки.

3. Пластичная защитная смазка по п. 1, отличающаяся тем, что смешанный загуститель получают в процессе производства смазки на основе сверхщелочного сульфоната кальция и комплексного кальциевого мыла стеариновой, лимонной и борной кислот.