



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 071 499** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁶ **C 10 M 137/10**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 4743804/04, 20.04.1990

(30) Приоритет: 21.04.1989 IT 20255A/89

(46) Дата публикации: 10.01.1997

(56) Ссылки: Патент США N 3720613, кл. 252-32.7, 1973.

(71) Заявитель:

Президенца дел Консильо деи Министри
Уффичио дел Министро пер ил Координаменто
делле инициативе пер ла Ричерка сиентифика
е Текнолога (IT)

(72) Изобретатель: Эдилберто Коломбо[IT]

(73) Патентообладатель:

Президенца дел Консильо деи Министри
Уффичио дел Министро пер ил Координаменто
делле инициативе пер ла Ричерка Сиентифика
е Текнолога (IT)

(54) СМАЗОЧНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

(57) Реферат:

Сущность изобретения: смазочная композиция содержит, %:
диалкилдитиофосфат цинка 0,5 - 1,5; продукт взаимодействия алкил (C₄ - C₂₄) фенола с пятисернистым фосфором и диеном, выбранным из норборнадиена, циклопентадиена и бициклопентадиена 0,3 - 1,0; минеральное масло до 100. Композиция

дополнительно содержит, %: полиолефин 8 - 12; эфир угольной кислоты 8 - 12; этилен-пропиленовый сополимер 5,5 - 6,5; полиметакрилат 5,5 - 65,5; полиизобутенилсукцинимидборат 3,5 - 4,5; нейтральный сульфонат кальция 2 - 3; сверхосновной сульфонат кальция 1 - 2; ароматический амин 0,2 - 0,4; пространственно затрудненный фенол 0,2 - 0,4. 1 з.п. ф-лы, 3 табл.

RU 2 0 7 1 4 9 9 C 1

RU 2 0 7 1 4 9 9 C 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 071 499** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 10 M 137/10**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4743804/04, 20.04.1990

(30) Priority: 21.04.1989 IT 20255A/89

(46) Date of publication: 10.01.1997

(71) Applicant:
Prezidentsa del Konsil'o dei Ministri
Uffichio del Ministro per il Koordinamento
delle initsiative per la Richerka sientifika
e Teknologika (IT)

(72) Inventor: Ehdilberto Kolombo[IT]

(73) Proprietor:
Prezidentsa del Konsil'o dei Ministri
Uffichio del Ministro per il Koordinamento
delle initsiative per la Richerka Sientifika
e Teknologika (IT)

(54) **LUBRICANT COMPOSITION**

(57) Abstract:

FIELD: production of lubricants.
SUBSTANCE: proposed composition contains
(%): zinc dialkyl dithiophosphate 0.5-1.5,
product of interaction of \$\$\$alkyl phenol
with pentasulfide of phosphorous and with
diene 0.3-1.0, mineral oil up to 100. Said
diene is chosen of norbornodiene,
cyclopentadiene and bicyclopentadiene. Said
composition additionally contains (%):

polyolefin 8-12, ester of carbonic acid
8-12, copolymer of ethylene and propylene
5.5-6.5, polymethacrylate 5.5-6.5,
polyisobutenyl succinimide borate 3.5-4.5,
neutral calcium sulfonate 2-3, superbasic
calcium sulfonate 1-2, aromatic amine
0.2-0.4, steric hindered phenol 0.2-0.4.
EFFECT: improves quality of desired product.
2 cl

RU 2 0 7 1 4 9 9 C 1

RU 2 0 7 1 4 9 9 C 1

Изобретение связана со смазочными композициями, содержащими как минеральное масло, так 0,0'-диалкилдитиофосфаты цинка, и беззольные 0,0'-диарилдитиофосфаты с высокой термической стабильностью. Эти присадки позволяют получать смазочные композиции с очень высокой износостойкостью. Диалкилдитиофосфаты цинка наиболее хорошо известны как износостойкие присадки и широко используются не только из-за их активности, но также благодаря их мягкости. В этом отношении они способны проявлять себя одновременно как антиоксиданты, так и антикоррозийные агенты.

Известна смазочная композиция на основе минерального масла, содержащая смесь диалкилдитиофосфата цинка и диалкилфеноксиэтилдитиофосфата цинка (патент США N 3720613, кл. 252-32.7, 1973 г.).

Некоторое время, однако, существовала тенденция использовать жидкие смазки таким образом, чтобы уменьшить потребление топлива, даже если это приводит к уменьшению толщины масляной пленки. В условиях жесткой смазки это уменьшение толщины ведет к увеличению вероятности разрыва защитной масляной пленки и, следовательно, к усилению износа. Для обеспечения подходящей работоспособности смазочной системы, следовательно, необходимы присадки с высокими износостойкими характеристиками.

Дитиофосфаты металлов, обычно используемые для машинного масла, этому требованию не удовлетворяют, вероятно, из-за их относительно низкой термической стабильности. Эту проблему нельзя решить, увеличивая количество присадок, и фактически этого следует избегать, т. к. это будет приводить к взаимодействию с очищающей системой и увеличению содержания золы, вызывающему нежелательное предвоспламенение.

Было найдено, что смазочные композиции, содержащие как 0,0'-диалкилдитиофосфаты цинка, так и беззольные 0,0'-диарилдитиофосфаты с высокой термической стабильностью, обладают высокими износостойкими характеристиками, необходимыми для этих типов жидких смазок.

Изобретение, следовательно, касается смазочных композиций, содержащих от 0,5 до 1,5% 0,0'-диалкилдитиофосфата цинка и от 0,3 до 1,0% беззольного 0,0'-диарилдитиофосфата, полученного двухстадийным способом, состоящим из:

А) взаимодействия с P_2O_5 фенола формулы $ArOH$, где Ar - моно- или полиалкилзамещенный фенил, в котором линейные или разветвленные алкильные заместители содержат от 4 до 24 атомов углерода, с получением соответствующей 0,0'-диарилдитиофосфорной кислоты $(ArO)_2PSSH$;

В) добавлении 0,0'-диарилдитиофосфорной кислоты, полученной в предшествующей стадии, к диену, выбранному из норборнадиена, циклопентадиена и бициклопентадиена.

В качестве фенола, используемого в первой стадии, лучше применять пара-додецилфенол и пара-нонилфенол.

Стадия А включает нагревание по крайней

мере 4 молей фенола $ArOH$ до температуры 55-150°C с последующим добавлением к нему небольшими порциями 1 моля P_2S_5 . По окончании добавления реакционную смесь выдерживают при той же температуре до прекращения выделения сероводорода, обычно в течение 1 ч.

На стадии В диарилдитиофосфорная кислота, полученная ранее, реагирует с диеном, выбранным из циклопентадиена, бициклопентадиена и норборнадиена. В частности, если в качестве диена используют циклопентадиен и необходимо получить продукт, образующийся при добавлении 0,0'-диарилдитиофосфорной кислоты только к одной из двух двойных связей в молекуле диена, то реакцию проводят, применяя эквимолекулярные количества реагентов. Если необходимо получить продукт, образующийся при добавлении 0,0'-диарилдитиофосфорной кислоты к обоим двойным связям молекулы диена (норборнадиена, циклопентадиена, бициклопентадиена), то реакцию ведут при молярном соотношении 0,0'-диарилдитиофосфорная кислота: диен по крайней мере 2:1. Реакцию можно проводить как в растворителе, таком как гексан, гептан, циклогексан, толуол, так и без него. Выбранный диен добавляют к диарилдитиофосфорной кислоте небольшими порциями, контролируя экзотермический эффект реакции таким способом, чтобы поддерживать температуру реакционной смеси в интервале 25-140°C, в зависимости от типа диена.

После прекращения добавления реакция может быть при необходимости завершена нагреванием дополнительно в течение 1 ч.

В частности, изобретение предлагает смазочные композиции, имеющие следующий состав,

Минеральное масло 55,0 65,0
Полиолефин 8,0 12,0
Эфир угольной кислоты 8,0 12,0
Этилен-пропиленовый сополимер 5,5 6,5
Полиметакрилат 5,5 6,5
Полиизобутенилсукцинимид бората 3,5 4,5
Средний сульфонат кальция 2,0 3,0
Сильноосновной сульфонат кальция 1,0 2,0
Дитиофосфат цинка 1,0 1,5
Ароматический амин 0,2 0,4
Пространственно затрудненный фенол 0,2 0,4

Беззольный диарилдитиофосфат, полученный взаимодействием $(ArO)_2PSSH$ с диеном, выбранным из норборнадиена, циклопентадиена и бициклопентадиена, при условиях, описанных выше 0,3 1,0

Эти композиции были подвергнуты испытаниям в двигателе для оценки их износостойких свойств по сравнению с результатами, полученными для той же смеси, но не содержащей присадки. В ходе двигательных испытаний были использованы тесты OM616-KOMBITEST, M102E и HKL. Первый из этих тестов оценивает износ при кулисном механизме и цилиндро-поршневом контакте поверхностей. ССМС-спецификация определяет следующие величины для этого теста:

Средний износ 1,5 мкм/1000 км
Максимальный износ 3,0 мкм/1000 км
где эти величины измерены на

эксцентрике.

Второй тест оценивает смазочную характеристику с учетом как контролируемого образования осадка, так и оценки износа, выраженной как деформация профиля эксцентрика.

Третий тест, HKL тест, оценивает износ трансмиссионной поверхности контакта в условиях, моделирующих работу двигателя при холостом ходу. Износ измеряли на эксцентрике и кулисе.

В частности, испытания были проведены с использованием композиции, содержащей 0,5% беззольного диарилдитиофосфата, полученного реакцией пара-додецилфенола с P_2S_5 с последующим взаимодействием полученной

0,0'-ди-(пара-додецилфенил)-дитиофосфорной кислоты с норборнадиеном. Приведено сравнение этой композиции с композицией, не содержащей присадки беззольного дитиофосфата.

Результаты, полученные в первом тесте, приведены в табл. 1.

Во втором тесте получены результаты, приведенные в табл. 2.

В табл. 3 приведены результаты третьего теста, HKL, в котором степень износа выражена в мкм/100 ч.

Все эти тесты доказывают улучшенную износостойкость смазочных композиций, предлагаемых в изобретении и содержащих как 0,0'-диалкилдитиофосфаты цинка, так и беззольные 0,0'-диарилдитиофосфаты.

Пример 1. 88 г (0,4 моля) пара-нонилфенола помещают в 4-х горлую колбу и нагревают до 120°C. Затем в колбу добавляют небольшими порциями в течение 3 ч 22,2 г (0,1 моля) P_2S_5 . Смесь нагревают еще в течение 1 ч до прекращения реакции. К 100 г полученной кислоты (P=5,3% общее кислотное число TAN=100 мгкон/г) добавляют, контролируя экзотермический эффект реакции, 6,0 г циклопентадиена, полученного термическим крекингом при 140°C бициклопентадиена. По окончании добавления реакционную смесь перемешивают при 50-70°C в течение 1 ч до прекращения реакции. Полученный продукт (P=5,0%) имеет совместимость с медью, рассчитанную по тесту ASTM D130 (3 ч, 121°C), 1B и термическую стабильность (по PDSC) 318°C.

Пример 2. 104,8 г пара-додецилфенола взаимодействует с 22,2 г P_2S_5 при 150°C в течение 3 ч. 100 г полученной 0,0'-додецилфенил-дитиофосфорной кислоты (P=5,0% общее кислотное число 74 мг КОН/г) растворяют в 100 мл толуола и обрабатывают 6 г 2,5-норборнадиена в течение 2 ч. Растворитель отгоняют дистилляцией и рекристаллизованный продукт (P=4,8%) имеет совместимость с медью, рассчитанную по тесту ASTM D130 (3 ч, 121°C) в 1B и термическую стабильность (по PDSC) 320°C.

Пример 3. В колбу вместимостью 250 мл помещали 88 г (0,4 моля) пара-нонилфенола и осуществляли нагревание до 150°C. Туда же через воронку для загрузки порошков примерно в течение 2 ч засыпали пентасульфид фосфора P_2S_5 в количестве 22,2 г (0,1 моля). Вплоть до завершения реакций, т.е. в течение 2 ч с момента

окончания засыпки, поддерживали ту же температуру 150°C. Затем продукт отфильтровывали при 100°C и анализировали. Результаты анализа: общее кислотное число 96,7 мг КОН/г; количество осадка менее 0,1% данные поэлементного анализа: 5,5% P, 10,2% S.

К 100 г (0,17 молям) полученной таким образом тиофосфорной кислоты добавляли, поддерживая температуру ниже 33°C и обеспечивая протекание экзотермической реакции, 8,33 г (0,09 моля) 2,5-норборнадиена приблизительно в течение 1 ч. По завершении этой операции температуру в течение 1 ч поддерживали равной 90°C.

Анализ продукта показал следующее: общее кислотное число 0,19 мг КОН/г; вязкость при 100°C; 36,4 сСт; испытание на коррозию меди по методике ASTM D130 (3 ч при 121°C); 1A.

Пример 4. К 200 г (0,34 молям) нонилдитиофосфорной кислоты, полученной как это описано выше в примере 3, добавляли при температуре 33°C 25 г (0,19 моля) дициклопентадиена в течение приблизительно 1 ч. Смесь нагревали до 85°C в течение 3 ч, после чего температуру повышали до 135°C и осуществляли перемешивание в течение 10 ч.

Анализ продукта показал следующее: данные поэлементного анализа 5,13% P, 10,7% S; совместимость с медью по методике ASTM D130 (3 ч при 121°C); 1A.

Пример 5. Осуществляли реакцию 104,8 г пара-додецилфенола с 22,2 г пентасульфида фосфора при 150°C в течение 3 ч. 0,0'-дидодецилфенилдитиофосфорную кислоту, полученную таким образом в количестве 100 г (0,162 моля), характеризующуюся 5%-ным содержанием фосфора и общим кислотным числом 74 мг КОН/г, обрабатывали дициклопентадиеном в количестве 10,7 г (0,081 моля) в течение 1 ч при 33°C. Смесь нагревали до 85°C в течение 3 ч, а затем при 135°C в течение 10 ч.

Анализ продукта показал следующее: общее кислотное число 1,5 мг, КОН/г; содержание фосфора и серы 4,91% и 9,9% соответственно; совместимость с медью по методике ASTM D130 (3 ч при 121°C); 1B.

Формула изобретения:

1. Смазочная композиция, содержащая минеральное масло и диалкилдитиофосфат цинка, отличающаяся тем, что, с целью улучшения антифрикционных свойств, композиция дополнительно содержит продукт взаимодействия алкил (C₄-C₂₄) фенола с пентасернистым фосфором и диеном, выбранным из норборнадиена, циклопентадиена и бициклопентадиена, при следующем соотношении компонентов, мас.

Диалкилдитиофосфат цинка 0,5 1,5

Вышеуказанный продукт взаимодействия 0,3 1,0

Минеральное масло До 100

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что дополнительно содержит полиолефин, эфир угольной кислоты, этиленпропиленовый сополимер, полиметакрилат, полиизобутенилсукцинимидбората, нейтральный сульфонат кальция, сверхосновной сульфонат кальция,

ароматический амин и пространственно затрудненный фенол при следующем соотношении компонентов, мас.

Полиолефин 8 12

Эфир угольной кислоты 8 12

Этилен-пропиленовый сополимер 5,5 6,5

Полиметакрилат 5,5 6,5

Полиизобутенилсукцинимидбората 3,5 4,5

Нейтральный сульфонат кальция 2 3

Сверхосновной сульфонат кальция 1 2

Диалкилдитиофосфат цинка 1 1,5

Ароматический амин 0,2 0,4

Пространственно затрудненный фенол 0,2

0,4

5

Продукт взаимодействия алкил(C₄-C₂₄) фенола с пентасернистым фосфором и диеном, выбранным из норборнадиена, циклопентадиена и бициклопентадиена 0,3 1,0

Минеральное масло До 100

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

-5-

RU 2071499 C1

RU 2071499 C1

	сравнительная композиция	композиция с присадкой (II)
средний износ мкм/1000 км	1,8	0,4
максимальный износ мкм/1000 км	3,5	0,9

	сравнительная композиция	композиция с присадкой (II)
уровень осадка	9	9,2
средний износ мкм	65	20
максимальный износ мкм	80	30

	сравнительная композиция	композиция с присадкой (II)
износ эксцентрика	29	22
износ кулисы	4	2

RU 2071499 C1

RU 2071499 C1