

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012105126/04, 29.06.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
29.06.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
15.07.2009 JP 2009-166568

(43) Дата публикации заявки: 20.08.2013 Бюл. № 23

(45) Опубликовано: 27.02.2016 Бюл. № 6

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: WO2008053033 A2, 08.05.2008.  
WO2008093446 A1, 07.08.2008. M.J. HOURANI  
ET AL., Alkylated naphthalenes as high-  
performance synthetic lubricating fluids,  
Tribology Transactions, 50, 2007, p.82-87.  
US20040077509 A1, 22.04.2004. JP2008195780 A,  
28.08.2008. RU2126022 C1, 10.02.1999.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 15.02.2012(86) Заявка РСТ:  
EP 2010/059239 (29.06.2010)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2011/006755 (20.01.2011)Адрес для переписки:  
109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО  
"Союзпатент"

(72) Автор(ы):

ИКАЙ Тору (JP)

(73) Патентообладатель(и):

ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ  
МААТСХАППИЙ Б.В. (NL)

## (54) СМАЗОЧНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

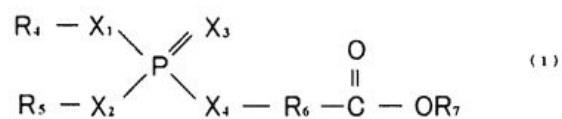
(57) Реферат:

Изобретение относится к смазочной композиции, которая может быть использована в роликовых или в роликовых и скользящих контактных системах. Композиция содержит в пересчете на ее общее количество: базовое масло (А), от 0,5 до 30 мас.% поли(мет)акрилата (В) с добавленными гидроксильными группами и по меньшей мере одно дополнительное соединение, выбранное из группы, состоящей из: вплоть до 10 мас.% алкилнафталина (С) и вплоть до 1,0 мас.% соединения (D) фосфорсодержащей

карбоновой кислоты. Причем указанное соединение (D) фосфорсодержащей карбоновой кислоты имеет химическую формулу (1). В формуле (1) R<sub>4</sub> и R<sub>5</sub> могут быть одинаковыми или разными и обозначать атом водорода или углеводородную группу с числом атомов углерода от 1 до 30, R<sub>6</sub> обозначает алкиленовую группу с числом атомов углерода от 1 до 20, а R<sub>7</sub> обозначает атом водорода или углеводородную группу с числом атомов углерода от 1 до 30. X<sub>1</sub>,

**RU 2 5 7 6 3 2 2 C 2**

**RU 2576322 C2**





## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2012105126/04, 29.06.2010

(24) Effective date for property rights:  
**29.06.2010**

Priority:

(30) Convention priority:  
15.07.2009 JP 2009-166568

(43) Application published: 20.08.2013 Bull. № 23

(45) Date of publication: 27.02.2016 Bull. № 6

(85) Commencement of national phase: 15.02.2012

(86) PCT application:  
EP 2010/059239 (29.06.2010)

(87) PCT publication:  
**WO 2011/006755 (20.01.2011)**

Mail address:  
109012, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO "Sojuzpatent"

(72) Inventor(s):  
IKAJ Toru (JP)

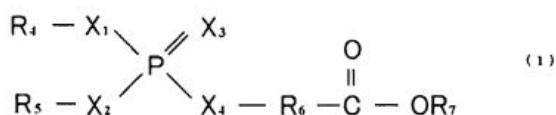
(73) Proprietor(s):  
ShELL INTERNEhShNL RISERCh  
MAATSKhAPPIJ B.V. (NL)

#### (54) LUBRICATING COMPOSITION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

**SUBSTANCE:** invention relates to lubricating composition, which can be used in roller and in roller and sliding contact systems. Composition contains, counted per its total quantity: basic oil (A), from 0.5 to 30 wt % of poly(meth)acrylate (B) with added hydroxyl groups and at least one additional compound, selected from the group, consisting of: up to 10 wt % of alkylnaphthalene (C) and up to 1.0 wt % of compound (D) of phosphorus-containing carboxylic acid. Said compound (D) of phosphorus-containing carboxylic acid has chemical formula



In formula (1)  $R_4$  and  $R_5$  can be similar or different and stand for hydrogen atom or hydrocarbon group with number of carbon atoms from 1 to 30,  $R_6$  stands for alkylene group with number of carbon atoms from 1 to 20, and  $R_7$  stands for hydrogen atom or hydrocarbon group with number of carbon atoms from 1 to 30.  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  and  $X_4$  can be similar or different, and each of them stands for oxygen atom or sulphur atom.

EFFECT: obtaining lubricating composition with increased anti-wear characteristics, providing increased thickness of oil film, high viscosity piecoefficient, increased value of production of pressure on rate and, as a result, achievement of excellent lubricating characteristics of composition.

3 cl, 2 tbl, 4 ex

Настоящее изобретение относится к смазочной композиции для использования в роликовых контактных или в роликовых и скользящих контактных системах, таких как роликоподшипники и зубчатые передачи (шестерни); в частности, оно относится к смазочной композиции для использования в роликовых контактных или в роликовых и скользящих контактных системах, в которых прикладывается нагрузка (масса).

Проведены многочисленные исследования смазочных композиций, предназначенных для улучшения функционирования машин, которые находятся в контакте с жесткими внешними условиями высоких скоростей и больших нагрузок. Например, выложенный патент Японии 2008-133440 предлагает смазочную композицию, которая может использоваться в трансмиссиях, в которых повышение компактности создает условия работы при высоких скоростях и высоких нагрузках. Эта смазочная композиция включает в составе базовых масел, которые могут быть минеральными и/или синтетическими маслами, дитиофосфаты металлов и поли(мет)акрилаты, содержащие гидроксильные группы. Она имеет хорошие противозадирные свойства; возможно также получение смазочной композиции, которая демонстрирует способность выдерживать экстремальные [сверхвысокие] давления, такую же или более высокую, чем смазочные композиции с присадками на основе серы/фосфора, низкие усталостные характеристики, высокую окислительную стабильность и перспективу более длительного срока службы. Хорошая смазочная композиция может быть получена даже при том условии, что трансмиссии были изготовлены более компактно и также эксплуатируются при высоких скоростях и высоких нагрузках.

Однако механизмы смазывания в роликовых контактных или в роликовых и скользящих контактных системах, в которых прикладывается нагрузка (масса), имеют аспекты, отличающие их от механизмов смазывания в трансмиссиях, и изучались именно эти механизмы. Например, в Tribologist, Vol.53, No.10, page 653, было показано, что смазочная композиция, которая образует EHL (упруго-гидродинамическая смазка) масляную пленку и предупреждает, тем самым, интерференцию между протуберанцами зубьев на поверхностях скольжения, может применяться в качестве смазочной композиции для использования в роликовых контактных или в роликовых и скользящих контактных системах, таких как роликоподшипники и зубчатые передачи, и главным образом в качестве смазочной композиции для использования в роликовых контактных или в роликовых и скользящих контактных системах под нагрузкой (массой).

Согласно Tribologist, Vol.53, No.10, page 653, важными элементами смазочной композиции, которая образует EHL масляную пленку, являются минимальная толщина масляной пленки в линейном контакте и пьезокоэффициент вязкости. Минимальная толщина масляной пленки - это минимальная толщина масляной пленки зазора линейного контакта, т.е. минимальная толщина пленки масла, которая присутствует в зазоре линейного контакта. Она определяет условие минимальности для поддержания смазывания. Пьезокоэффициент вязкости - это коэффициент, который показывает взаимосвязь между давлением, прикладываемым в контактной системе, и вязкостью смазочной композиции. Он представляет собой числовую величину, обозначенную как  $\alpha$  в формуле Хэмрока-Доусона, и чем больше его значение, тем выше вязкость по мере роста давления. Он показывает тенденцию, посредством чего в упруго-гидродинамических условиях смазывания поддерживается увеличенная толщина масляной пленки.

В Journal of Lubrication Technology, Transactions of ASME, 99 (Apr.), 264 (1977) также сообщается, что смазочная композиция, которая образует EHL (упруго-гидродинамическая смазка) масляную пленку, играет определенную роль в

предупреждении интерференции между протуберанцами зубцов на поверхностях скольжения в роликоподшипниках, и представлена формула Хэмрока-Доусона, показывающая связь между минимальной толщиной масляной пленки в точечном контакте ( $H_{min}$ : безразмерная величина минимальной толщины масляной пленки) и

5 толщиной масляной пленки в центре зоны контакта ( $H_c$ : безразмерная величина толщины масляной пленки в центре).

Конкретным примером смазочной композиции, которая может использоваться в подшипниках высокоскоростных главных шпинделей (станков), имеющих роликоподшипники с керамическими шариками, работающие в жестких внешних

10 условиях высоких скоростей и больших нагрузок в центрах высокоскоростной обработки, которые обрабатывают детали самолетов и, в частности, металлы, такие как титан, является смазочная композиция для использования в керамических смазках, предложенная в выложенном патенте Японии 2008-179669. В этой смазочной композиции базовое масло, будучи, по меньшей мере, одним видом масла, выбранного из

15 минеральных масел и/или синтетических масел, содержит по меньшей мере один вид присадки, выбранной из группы, состоящей из кислотных амидов, полученных реакцией аминов с насыщенными одноосновными карбоновыми кислотами с числом атомов углерода от 12 до 30 или с ненасыщенными одноосновными карбоновыми кислотами с числом атомов углерода от 18 до 24; саркозиновых кислот, производных

20 аспарагиновой кислоты или производных янтарной кислоты. Если даже она используется в высокоскоростных главных шпинделях станков, которые имеют роликоподшипники с керамическими шариками, работающие в жестких внешних условиях высоких скоростей и больших нагрузок, то она все равно демонстрирует удовлетворительные охлаждающие свойства и хорошую защиту от коррозии, высокий уровень термической и окислительной

25 стабильности и высокую способность выдерживать экстремальные [сверхвысокие] давления.

Для достижения превосходных эксплуатационных характеристик смазки в ответ на изменяющиеся условия использования необходимо изменить состав присадки. Поэтому целью настоящего изобретения является решение вышеупомянутых проблем

30 предшествующего уровня техники путем предложения смазочной композиции для использования в роликовых контактных или в роликовых и скользящих контактных системах, таких как роликоподшипники и зубчатые передачи, и, в частности, смазочной композиции для использования в роликовых контактных или в роликовых и скользящих контактных системах, в которых прикладывается нагрузка (масса), т.е. смазочной

35 композиции, которая использует присадки, отличающиеся от присадок предшествующего уровня техники, и характеризуется увеличенной минимальной толщиной масляной пленки, высоким пьезокоэффициентом вязкости и большой величиной произведения давления на скорость (критерий PV).

Настоящее изобретение относится к следующему.

40 (1) Смазочная композиция, содержащая базовое масло (A) и поли(мет)акрилат (B) с добавленными гидроксильными группами.

(2) Смазочная композиция по вышеуказанному (1), которая дополнительно содержит алкилнафталин (C).

(3) Смазочная композиция по вышеуказанному (1) или (2), которая дополнительно

45 содержит соединение (D) фосфорсодержащей карбоновой кислоты.

(4) Смазочная композиция по любому из вышеуказанных (1)-(3), в которой базовое масло (A) имеет %CA не выше 10 и отношение %CN к %CP (%CN/%CP) не ниже 0,4.

(5) Смазочная композиция по любому из вышеуказанных (1)-(4), которая содержит

в пересчете на ее общее количество от 70% до 99,5% масс, базового масла (А) и от 0,5% до 30% масс. поли(мет)акрилата (В) с добавленными гидроксильными группами.

(6) Смазочная композиция по любому из вышеуказанных (2)-(5), которая содержит в пересчете на ее общее количество от 0 до 10% масс. алкилнафталина (С).

5 (7) Смазочная композиция по любому из вышеуказанных (3)-(6), которая содержит в пересчете на ее общее количество от 0 до 1,0% масс, соединения (D) фосфорсодержащей карбоновой кислоты.

(8) Смазочная композиция по любому из вышеуказанных (1)-(7), предназначенная для использования в роликовых контактных или в роликовых и скользящих контактных  
10 системах.

Смазочная композиция, составляющая предмет настоящего изобретения, представляет собой смазочную композицию для использования в роликовых контактных или в роликовых и скользящих контактных системах, таких как роликоподшипники и зубчатые передачи, и, в частности, смазочную композицию для использования в роликовых  
15 контактных или в роликовых и скользящих контактных системах, в которых прикладывается нагрузка (масса). Элементы, подлежащие смазыванию в шпинделях, несущих элементах и опорных деталях, которые составляют роликовые контактные или роликовые и скользящие контактные системы, представляют собой смазываемые элементы, изготовленные из таких материалов, как железо, сталь и керамика, и  
20 используемые в большинстве случаев в роликовых контактных или в роликовых и скользящих контактных системах, таких как роликоподшипники и зубчатые передачи, но существует и особая сфера применимости масел - для смазывания высокоскоростных подшипников в контактных системах, которые содержат керамику.

%СА базового масла (А), используемый в настоящем изобретении, предпочтительно  
25 составляет не выше 10, но более предпочтительно - не выше 5 и наиболее предпочтительно - не выше 1. Если %СА базового масла смазочной композиции превысит указанный выше верхний предел, то ее вязкостно-температурные характеристики, термическая и окислительная стабильность и фрикционные характеристики ухудшатся. Доведение %СА базового масла смазочной композиции  
30 настоящего изобретения по меньшей мере до 1 позволит повысить растворимость присадок, но %СА может также равняться 0.

%CN/%CP базового масла (А) составляет, как указывалось выше, предпочтительно не ниже 0,4, более предпочтительно - не ниже 0,5. Если %CN/%CP меньше указанного  
35 выше нижнего предела, то пьезокоэффициент вязкости, который связывает противоизносные свойства и способность к образованию масляной пленки, снизится.

Далее, %CN базового масла (А) предпочтительно составляет от 30 до 60, более предпочтительно - от 30 до 50 и даже более предпочтительно - от 30 до 40. Если %CN базового масла смазочной композиции превысит указанный выше верхний предел 60 или будет меньше указанного выше нижнего предела 30, то будет иметь место тенденция  
40 к снижению пьезокоэффициента вязкости, который связывает противоизносные свойства и способность к образованию масляной пленки.

Под %CP, %CN и %СА в настоящем изобретении подразумевается процентное содержание, определяемое методом ASTM D-3238-85 (n-d-M-метод кольцевого анализа), и оно соответственно относится к процентной доле количества атомов углерода в парафине от общего количества атомов углерода, к процентной доле количества атомов  
45 углерода в нафтеновом компоненте от общего количества атомов углерода и к процентной доле количества атомов углерода в ароматическом соединении от общего количества атомов углерода. Другими словами, предпочтительные диапазоны

вышеупомянутых %СР, %СN и %СА основаны на показателях, получаемых вышеуказанным методом, и, даже если, например, базовое масло смазочной композиции не содержит нафтенный компонент, оно все равно может показать процентное содержание, в котором %СN, полученный вышеуказанным методом, превышает 0.

5 В качестве базового масла (А) по настоящему изобретению могут применяться такие базовые масла из вышеприведенной композиции базовых масел, которые используются как базовые масла смазочных композиций. Нет ограничений относительно происхождения, способа очистки или т.п. Базовые масла, которые могут использоваться, могут быть минеральными маслами, известными как высокоочищенные базовые масла,  
10 и синтетическими маслами. Поскольку базовые масла, которые относятся к API (Американский институт нефти) категориям базовых масел группы I, группы II, группы III, группы IV и группы V, могут входить или могут не входить в вышеприведенные диапазоны композиции, возможен выбор одного вида из базовых масел, относящихся к указанным категориям, либо смеси нескольких видов для использования в качестве  
15 базового масла по настоящему изобретению.

Подходящими примерами базового масла (А) для использования в настоящем изобретении являются масла с плотностью при 15°C от 0,75 до 0,95 г/см<sup>3</sup>, но предпочтительно - от 0,80 до 0,90 г/см<sup>3</sup>. Подходящими примерами являются масла с  
20 кинематической вязкостью при 40°C от 1,7 до 100 мм<sup>2</sup>/с, но предпочтительно - от 2 до 68 мм<sup>2</sup>/с, со среднечисловой молекулярной массой от 140 до 590, но предпочтительно - от 170 до 500, и с кинематической вязкостью при 100°C от 0,75 до 20 мм<sup>2</sup>/с, но предпочтительно - от 1 до 8 мм<sup>2</sup>/с, а индекс вязкости может свободно выбираться в  
25 зависимости от цели применения, но он может быть от 20 до 160, предпочтительно - от 40 до 130.

Особенно пригодными в качестве базового масла (А) для использования в настоящем изобретении являются такие масла, которые демонстрируют толщину масляной пленки в центре зоны контакта при 80°C (в измерениях устройством оптического типа для  
30 измерения толщины ENL масляной пленки) не менее 150 нм, предпочтительно - не менее 160 нм. Метод измерения толщины масляной пленки в центре зоны контакта описан ниже.

В случае базового масла (А) для использования в настоящем изобретении только те базовые масла, которые показывают пьезокоэффициент вязкости (средний) при 80°C, рассчитанный по толщине масляной пленки в центре зоны контакта, измеренной с  
35 помощью устройства оптического типа для измерения толщины ENL масляной пленки, не ниже 13 ГПа<sup>-1</sup>, предпочтительно - не ниже 14 ГПа<sup>-1</sup>, а также увеличенную толщину масляной пленки в центре зоны контакта, и способны увеличить пьезокоэффициент вязкости и величину произведения давления на скорость (критерий PV), являются  
40 пригодными в качестве базового масла (А) для использования в смазочных композициях, используемых в высокоскоростных главных шпинделях станков. Метод расчета пьезокоэффициента вязкости описан ниже.

Важным фактором, влияющим на смазывающие свойства, является "минимальная толщина (Hmin) масляной пленки", образующейся на поверхности смазывания.  
45 Существует несколько методов измерения толщины масляной пленки, и измеряемыми показателями, которые могут быть измерены этими методами, являются "минимальная толщина (Hmin) масляной пленки", "толщина (Hc) масляной пленки в центре зоны контакта" [далее по тексту - "центральная толщина масляной пленки"] и др. Из них

"минимальная толщина (Hmin) масляной пленки" - это толщина масляной пленки на участке, на котором масляная пленка, образовавшаяся на поверхности смазывания, имеет минимальную толщину, и поэтому необходима методика нахождения участка минимальной толщины по данным, полученным путем измерений. В противоположность этому, "центральная толщина (Hc) масляной пленки" - это толщина масляной пленки, определяемая по данным центральной зоны шарикового контакта. В этом случае методика проще, и измерения можно провести за более короткое время. Как описано в Journal of Lubrication Technology, Transactions of ASME, 99 (Apr.) 264 (1977) (page 274), Hmin и Hc выражаются приближенными формулами и между ними существует почти пропорциональная взаимосвязь, так что в основном нет особой разницы в том, определяются свойства по Hmin или Hc. Поэтому в настоящем изобретении легко измеряемая "центральная толщина (Hc) масляной пленки" измеряется как показатель "минимальной толщины (Hmin) масляной пленки", а характеристики базовых масел и смазочных композиций выражаются с учетом "центральной толщины (Hc) масляной пленки".

Метод измерения толщины масляной пленки, принятый в настоящем изобретении, является методом вычисления толщины ENL масляной пленки с помощью оптической интерферометрии. Основные принципы измерений следующие.

Белый свет излучается сверху на переднюю кромку (центр) контактного стального шарика в точечном контакте ниже вращающегося стеклянного диска. Часть этого белого света отражается хромированным слоем, который покрывает поверхность стеклянного диска, а остальной свет проходит сквозь слой диоксида кремния и масляную пленку и возвращается, отражаясь от стального шарика. Полученные при этом интерференционные полосы передаются в компьютер с помощью спектрометра и цифровой ПЗС-камеры (полупроводниковой камеры на приборах с зарядовой связью) высокого разрешения, и компьютер вычисляет толщину масляной пленки.

Толщина пленки, полученная этим методом измерения, представляет собой толщину в центре зоны контакта (центральная толщина масляной пленки), и, следовательно, "пьезокоэффициент вязкости" рассчитывается по формуле (I), описанной ниже.

Базовые масла, пригодные для применения в настоящем изобретении в качестве базового масла (A) для использования в смазочных композициях для высокоскоростных главных шпинделей станков, - это масла, критерий PV которых, рассчитываемый по максимальной нагрузке (P) и максимальной частоте вращения (V) по нижеприведенной формуле (I), определяемых в ходе проводимых в условиях экстремального [сверхвысокого] давления испытаний на 4-шариковой машине Shell с использованием керамических шариков, составляет не менее  $50 \times 10^4$ , предпочтительно - не менее  $55 \times 10^4$ . Метод расчета критерия PV описан ниже.

$$\text{Критерий PV} = (P) \times (V) \quad (I)$$

В качестве предпочтительных примеров базового масла (A), используемого в настоящем изобретении, можно назвать высокоочищенные базовые масла на нефтяной основе. В большинстве случаев примеры с нефтяным компонентом (%CN) от 30 до 50 называются базовыми маслами на нефтяной основе, но в качестве высокоочищенных базовых масел на нефтяной основе для применения в настоящем изобретении могут использоваться только масла, которые являются базовыми маслами на нефтяной основе, которые подвергаются дополнительной очистке и поэтому содержат нефтяной компонент (%CN) и ароматический компонент (%CA), регулируемые в пределах вышеупомянутых диапазонов. Метод очистки является



методом, цель которого состоит не только в удалении серосодержащего компонента и других примесей, но и в крекинге и удалении ароматического компонента. Бывают ситуации, когда очистка проводится с применением растворителей и т.п., но гидроочистка более предпочтительна. Предпочтительно, если процесс гидроочистки проходит стадии гидрокрекинга, вакуум-дистилляции, депарафинизации растворителями и гидрофинишинга.

Гидроочищенные базовые масла на нефтяной основе - это масла с пониженным в результате гидроочистки %СА. Поскольку %СН, %СА и %СР таких гидроочищенных базовых масел на нефтяной основе находятся в пределах вышеупомянутых

диапазонов, предпочтительно, чтобы в качестве базовых масел настоящего изобретения использовались базовые масла именно такого состава. Базовое масло (А), в котором %СН, %СА и %СР находятся в пределах вышеупомянутых диапазонов, равно как и в вышеуказанных гидроочищенных базовых маслах на нефтяной основе, используется в таком количестве, что оно является основным компонентом и служит в качестве материала для приготовления смазочной композиции настоящего изобретения.

Пропорции смешивания вышеуказанного базового масла (А) в смазочной композиции настоящего изобретения специально не лимитируются. Оно используется в количестве, соответствующем количеству композиции за минусом количеств введенных различных присадок, описанных ниже, но желательно, чтобы пропорции смешивания в пересчете на общее количество смазочной композиции составляли от 70% до 99,5% масс, предпочтительно - от 75% до 92% масс. Ароматический компонент в обычных базовых маслах на нефтяной основе, количественно отражаемый в %СА, включает, как правило, многие виды ароматических соединений, такие как моноциклические, дициклические и трициклические, и имеет место широкое распределение по молекулярной массе. Поэтому эти компоненты удаляются в максимально возможном количестве, а алкилнафталин, который способен придавать новые свойства, добавляется отдельно, так что может гарантироваться получение смазочной композиции со стабильными свойствами.

Алкилнафталины (С), вводимые в смазочную композицию настоящего изобретения, представляют собой алкилнафталины, которые используются в качестве синтетических базовых масел. Алкилнафталин является ароматическим компонентом, но он способен улучшать эксплуатационные качества и характеристики смазочной композиции при подмешивании его в небольшом количестве в качестве присадки так, чтобы ароматический компонент (%СА) составлял от 0 до 10% относительно базового масла.

Из алкилнафталинов (С), вводимых в смазочную композицию настоящего изобретения, предпочтительно использовать, например, алкилнафталины с плотностью при 15°C порядка 0,908 г/см<sup>3</sup>, кинематической вязкостью при 40°C порядка 29 мм<sup>2</sup>/с, кинематической вязкостью при 100°C порядка 47 мм<sup>2</sup>/с и с индексом вязкости 74. Вышеуказанные алкилнафталины (С) вводятся в диапазоне от 0 до 10% масс., но предпочтительно - от 0 до 5% масс., в пересчете на общее количество смазочной композиции.

В качестве примеров поли(мет)акрилатов (В) с добавленными гидроксильными группами, вводимых в смазочную композицию настоящего изобретения, можно назвать улучшители индекса вязкости недиспергаторного типа, такие как полиметакрилаты, или олефиновые полимеры, такие как этилен-пропиленовые сополимеры, стирол-диеновые сополимеры, полиизобутилен и полистирол, и улучшители индекса вязкости диспергаторного типа, в которых азотсодержащие мономеры сополимеризуются с последними. Средняя молекулярная масса варьирует в очень широких пределах - от

10000 до 1500000, а что касается молекулярной структуры, то она бывает двух типов: недиспергаторного и диспергаторного типов. Диспергаторный тип имеет полярные группы и оказывает влияние на способность к образованию масляной пленки и на моюще-диспергирующие свойства.

Поли(мет)акрилаты (В) с добавленными гидроксильными группами, вводимые в смазочную композицию настоящего изобретения, являются сополимерами, причем сополимерами, в которых основными структурными мономерами являются алкил(мет)акрилаты, содержащие алкильные группы с числом атомов углерода от 1 до 20, и виниловые мономеры, содержащие гидроксильные группы.

В качестве конкретных примеров вышеупомянутых алкил(мет)акрилатов (а), содержащих алкильные группы с числом атомов углерода от 1 до 20, можно назвать:

(a1) алкил(мет)акрилаты, содержащие алкильные группы с числом атомов углерода от 1 до 4,

например, метил(мет)акрилат, этил(мет)акрилат, n - или изопропил(мет)акрилат, n-, изо- или втор-бутил(мет)акрилат;

(a2) алкил(мет)акрилаты, содержащие алкильные группы с числом атомов углерода от 8 до 20,

например, n-октил(мет)акрилат, 2-этилгексил(мет)акрилат, n-децил(мет)акрилат, n-изодецил(мет)акрилат, n-ундецил(мет)акрилат, n-додецил(мет)акрилат, 2-метил-ундецил (мет)акрилат, n-тридецил(мет)акрилат, 2-метил-додецил(мет)акрилат, n-тетрадецил(мет)акрилат, 2-метил-тридецил(мет)акрилат, n-пентадецил(мет)акрилат, 2-метил-тетрадецил (мет)акрилат, n-гексадецил(мет)акрилат и n-октадецил(мет)акрилат, n-эйкозил(мет)акрилат, n-докозил(мет)акрилат, метакрилат Dobanol 23 [смесь C<sub>12</sub>/C<sub>13</sub> оксоспиртов от Mitsubishi Chemical (Ltd.)] и метакрилат Dobanol 45 [смесь C<sub>13</sub>/C<sub>14</sub> оксоспиртов от Mitsubishi Chemical Company Ltd.];

(a3) алкил(мет)акрилаты, содержащие алкильные группы с числом атомов углерода от 5 до 7,

например, n-пентил(мет)акрилат и n-гексил(мет)акрилат.

Из вышеперечисленных (a1)~(a3) предпочтительными веществами являются вещества, относящиеся к (a1) и (a2), причем (a2) являются особенно предпочтительными.

Следовательно, предпочтительными веществами из вышеперечисленных (a1) с точки зрения индекса вязкости являются вещества с числом атомов углерода от 1 до 2 в алкильных группах. Предпочтительными веществами из вышеперечисленных (a2) с точки зрения растворимости в базовом масле и низкотемпературных характеристик являются вещества с числом атомов углерода от 10 до 20 в алкильных группах и особенно предпочтительными - вещества с числом атомов углерода от 12 до 14.

Вышеупомянутые содержащие гидроксильные группы виниловые мономеры (b), которые образуют сополимеры с алкил(мет)акрилатами, имеющими алкильные группы с числом атомов углерода от 1 до 20, представляют собой виниловые мономеры, содержащие одну или более гидроксильных групп (предпочтительно - одну или две) в своих молекулах. В качестве конкретных примеров можно назвать:

(b1) гидроксиалкил (мет)акрилаты, содержащие алкильные группы с числом атомов углерода от 2 до 6,

например, 2-гидроксиэтил(мет)акрилат, 2- или 3-гидроксипропил(мет)акрилат, 2-гидроксибутил(мет)акрилат, 1-метил-2-гидроксиэтил(мет)акрилат;

(b2) моно- или дигидроксиалкил-замещенные (мет)акриламида, содержащие алкильные группы с числом атомов углерода от 1 до 4, например,

N,N-дигидроксиметил(мет)акриламид, N,N-дигидроксипропил(мет)акриламид, N,N-

ди-2-гидроксипропил(мет)акриламид;

(b3) виниловые спирты (получаемые гидролизом винилацетатных звеньев);

(b4) алкенолы с числом атомов углерода от 3 до 12,

например, (мет)аллиловый спирт, кротиловый спирт, изокротиловый спирт, 1-октен-1-ол, 1-ундецен-1-ол;

(b5) алкендиолы с числом атомов углерода от 4 до 12, например, 1-бутен-3-ол, 2-бутен-1-ол, 2-бутен-1,4-диол;

(b6) гидроксиалкил-алкениловые простые эфиры, содержащие алкильные группы с числом атомов углерода от 1 до 6 и алкениловые группы с числом атомов углерода от 3 до 10,

например, 2-гидроксиэтилпропиловый простой эфир;

(b7) ароматические мономеры, содержащие гидроксильные группы, например, о-, m- или p-гидроксистирол;

(b8) многоатомные (от трехатомных до восьмиатомных) спирты, например, алкановые полиолы, их внутримолекулярные или межмолекулярные дегидраты, алкениловые простые эфиры (с числом атомов углерода от 3 до 10) Сахаров (например, глицерина, пентаэритритола, сорбитола (сорбита), сорбитана, диглицерина, сахарозы) или (мет)акрилаты сахаров (например, (мет)аллиловый простой эфир сахарозы);

(b9) виниловые мономеры, содержащие гидроксильные группы и

полиоксиалкиленовые цепи,

например, моно(мет)акрилаты или моно(мет)аллиловые простые эфиры полиоксиалкиленгликолей (алкиленовая группа с числом атомов углерода от 2 до 4, степень полимеризации от 2 до 50), или полиоксиалкиленовые полиолы [полиоксиалкиленовые простые эфиры (алкильные группы с числом атомов углерода от 2 до 4, степень полимеризации от 2 до 100) вышеупомянутых многоатомных спиртов - от трехатомных до восьмиатомных] [например, полиэтиленгликоль (степень полимеризации от 2 до 9)-моно(мет)акрилаты, полипропиленгликоль (степень полимеризации от 2 до 12)-моно(мет)акрилаты, полипропиленгликоль (степень полимеризации от 2 до 30)-моно(мет)аллиловые простые эфиры].

Из вышеперечисленных (b1)-(b9) с точки зрения эффекта улучшения индекса вязкости предпочтительным типом является (b1), в частности, 2-гидроксиэтил-метакрилат.

Соответствующие соотношения между мономерами, являющимися структурными звеньями вышеупомянутых сополимеров поли(мет)акрилатов, содержащих гидроксильные группы, с точки зрения индекса вязкости предпочтительно следующие.

Нижний предел для вышеупомянутого компонента (a) предпочтительно составляет 50% масс., но более предпочтительно - 75% масс. Верхний предел составляет предпочтительно 95% масс., но более предпочтительно - 85% масс.

Нижний предел для вышеупомянутого (a1) предпочтительно составляет 0% масс., более предпочтительно - 1% масс. Верхний предел составляет предпочтительно 20% масс., более предпочтительно - 10% масс.

Нижний предел для вышеупомянутого (a2) предпочтительно составляет 50% масс., более предпочтительно - 70% масс. Верхний предел составляет предпочтительно 95% масс., более предпочтительно - 90% масс.

Нижний предел для вышеупомянутого (b) предпочтительно составляет 5% масс., более предпочтительно - 7% масс., но особенно предпочтительным является 11% масс. Верхний предел составляет предпочтительно 50% масс., более предпочтительно - 30% масс., но особенно предпочтительным является 15% масс.

Нижний предел для суммы вышеупомянутых (a)+(b) предпочтительно составляет

55% масс., более предпочтительно - 82% масс. Верхний предел предпочтительно составляет 100% масс.

Гидроксильное число содержащих гидроксильные группы поли(мет)акрилатов (В), вводимых в смазочную композицию настоящего изобретения в качестве присадки, составляет от 10 до 100, но предпочтительно - от 20 до 50, более предпочтительно - от 25 до 35. Измерение гидроксильного числа дает число, полученное измерением в соответствии с JIS K3342 (1961), и оно показывает количество гидроксильных групп в присадке.

Из содержащих добавленные гидроксильные группы поли(мет)акрилатов (В), вводимых в смазочную композицию настоящего изобретения, предпочтительно использовать поли(мет)акрилаты, например, с молекулярной массой примерно 17000 и гидроксильным числом примерно 28.

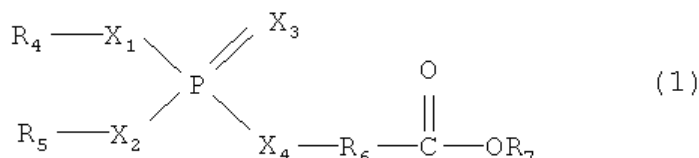
Соединения (D) фосфорсодержащих карбоновых кислот, вводимые в смазочную композицию настоящего изобретения, представляют собой сложные эфиры

дителифосфатов или их производные, примерами которых являются следующие:

моноалкиловые сложные эфиры дителифосфатов (алкильные группы могут быть линейными или разветвленными), такие как монопропил-дителифосфат, монобутил-дителифосфат, монопентил-дителифосфат, моногексил-дителифосфат, моногептил-дителифосфат, монооктил-дителифосфат и монолаурил-дителифосфат; моно((алкил)арил)овые сложные эфиры дителифосфатов, такие как монофенил-дителифосфат и монокрезил-дителифосфат; диалкиловые сложные эфиры дителифосфатов (алкильные группы могут быть линейными или разветвленными), такие как дипропил-дителифосфат, дибутил-дителифосфат, дипентил-дителифосфат, дигексил-дителифосфат, дигептил-дителифосфат, диоктил-дителифосфат и дилаурил-дителифосфат; ди((алкил)арил)овые сложные эфиры дителифосфатов, такие как дифенил-дителифосфат и дикрезил-дителифосфат; триалкиловые сложные эфиры дителифосфатов (алкильные группы могут быть линейными или разветвленными), такие как трипропил-дителифосфат, трибутил-дителифосфат, трипентил-дителифосфат, тригексил-дителифосфат, тригептил-дителифосфат, триоктил-дителифосфат и трилаурил-дителифосфат; три((алкил)арил)овые сложные эфиры, такие как трифенил-дителифосфат и трикрезил-дителифосфат.

Соединения фосфорсодержащих карбоновых кислот должны содержать карбоксильные группы и атомы фосфора в одних и тех же молекулах. Специального ограничения их структуры не предусмотрено. Однако с точки зрения способности выдерживать экстремальные [сверхвысокие] давления и термической и окислительной стабильности предпочтительными являются фосфорилированные карбоновые кислоты или сложные эфиры фосфорилированных карбоновых кислот.

В качестве примеров фосфорилированных карбоновых кислот и сложных эфиров фосфорилированных карбоновых кислот можно назвать соединения, которые могут быть представлены следующей химической формулой (1):

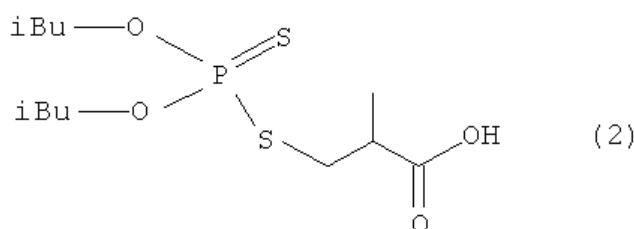


В химической формуле (1) R<sub>4</sub> и R<sub>5</sub> могут быть одинаковыми или разными и обозначать соответственно атом водорода или углеводородную группу с числом атомов углерода от 1 до 30; R<sub>6</sub> обозначает алкиленовую группу с числом атомов углерода от 1 до 20, а R<sub>7</sub> обозначает атом водорода или углеводородную группу с числом атомов углерода

от 1 до 30.  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  и  $X_4$  могут быть одинаковыми или разными, и каждый из них обозначает атом кислорода или атом серы.

В вышеприведенной химической формуле (1)  $R_4$  и  $R_5$  обозначают соответственно атом водорода или углеводородную группу с числом атомов углерода от 1 до 30, и в качестве примеров углеводородной группы с числом атомов углерода от 1 до 30 можно назвать алкильные группы, алкенильные группы, арильные группы, алкиларильные группы и арилалкильные группы.

Вышеупомянутые фосфорилированные карбоновые кислоты включают такие кислоты, которые имеют структуру химической формулы (2) (см. ниже), обозначающей пригодные  $\beta$ -дитиофосфорилированные пропионовые кислоты.



В качестве конкретного примера этих  $\beta$ -дитиофосфорилированных пропионовых кислот можно назвать 3-(ди-изобутокситиофосфорилсульфанил)-2-метилпропионовую кислоту.

Количество соединений фосфорсодержащих карбоновых кислот в смазочной композиции специально не лимитируется, но в пересчете на общее количество смазочной композиции оно предпочтительно составляет от 0,001% до 1% масс., более предпочтительно - от 0,002% до 0,5% масс.

Если количество соединений фосфорсодержащих карбоновых кислот меньше вышеуказанного нижнего предела, то такая тенденция делает невозможным достижение адекватных трибологических характеристик, в то время как в случае превышения вышеуказанного верхнего предела будет иметь место тенденция к эффекту улучшения трибологических характеристик, не соответствующему используемому количеству.

Вдобавок возникнет опасность того, что термическая и окислительная стабильность и гидролитическая стабильность ухудшатся, что нежелательно.

Помимо вышеупомянутых соединений фосфорсодержащих карбоновых кислот, могут также использоваться соединения фосфора при условии, что они отличаются наличием элементов, способных улучшать эксплуатационные качества, такие как способность выдерживать экстремальные [сверхвысокие] давления. Предпочтительными являются фосфатные сложные эфиры [сложные фосфатэфиры], кислотные сложные фосфатэфиры, аминные соли кислотных сложных фосфатэфиров, хлорсодержащие сложные фосфатэфиры, фосфитные сложные эфиры и фосфортионаты, более предпочтительными - сложные фосфатэфиры; триарилфосфаты, такие как трифенилфосфат, трикрезилфосфат, монокрезил-дифенилфосфат и дикрезил-монофенилфосфат также относятся к предпочтительным соединениям.

Количество вышеуказанных фосфорсодержащих соединений специально не ограничивается, но в пересчете на общее количество смазочной композиции оно предпочтительно составляет от 0,01% до 5% масс., более предпочтительно - от 0,01% до 1% масс., даже более предпочтительно - от 0,01% до 0,5% масс. и еще более предпочтительно - от 0,01% до 0,3% масс. Если количество фосфорсодержащего соединения превышает 0,3% масс., то это сопряжено с риском снижения термической и окислительной стабильности.

Помимо вышеперечисленных структурных составляющих (А)-(D), возможно смешивание со смазочной композицией настоящего изобретения присадок смазочных композиций, повсеместно используемых в качестве присадок к смазочным композициям. Например, можно назвать обычные антиоксиданты, деактиваторы металлов, 5 улучшители маслянистости, противовспениватели, ингибиторы коррозии, деэмульгаторы и другие известные присадки смазочных композиций.

В качестве примеров антиоксидантов, которые могут использоваться в настоящем изобретении, можно назвать антиоксиданты на основе аминов, антиоксиданты на основе фенолов, антиоксиданты на основе серы и антиоксиданты на основе фосфора. 10 Эти антиоксиданты могут использоваться в силу того, что они имеют формы, приемлемые для практики производства стандартных смазочных композиций. Эти антиоксиданты могут использоваться по отдельности или в множественных комбинациях в диапазоне от 0,01% до 5% масс. в пересчете на общее количество смазочной композиции.

В качестве примеров деактиваторов металлов, которые могут использоваться в настоящем изобретении, можно упомянуть производные бензотриазолов, производные бензимидазолов, производные бензотиазолов, производные бензоксазолов, производные тиадиазолов и производные триазолов. Эти деактиваторы металлов могут 15 использоваться по отдельности или в множественных комбинациях в диапазоне от 0,01% до 0,5% масс. в пересчете на общее количество смазочной композиции.

В качестве улучшителей маслянистости, которые могут использоваться в настоящем изобретении, можно, например, примешивать сложные эфиры жирных кислот и многоатомных спиртов. Например, возможно использование сложных эфиров частично 20 или полностью насыщенных или ненасыщенных жирных кислот с числом атомов углерода от 1 до 24 и многоатомных спиртов, таких как глицерины, сорбиты, алкиленгликоли, неопентилгликоли, триметилпропаны, пентаэритритолы и ксилиты. Эти улучшители маслянистости могут использоваться по отдельности или в множественных комбинациях в диапазоне от 0,01% до 5% масс. в пересчете на общее количество смазочной композиции.

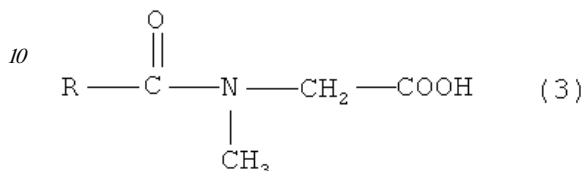
В качестве примеров противовспенивающих агентов, которые могут использоваться в настоящем изобретении для придания пеногасящих характеристик, можно назвать органосиликаты, такие как диметилполисилоксаны, диэтилсиликаты и фторсиликоны, 30 и противовспенивающие агенты на не силиконовой основе, такие как полиалкилакрилаты. Эти противовспенивающие агенты могут использоваться по отдельности или в множественных комбинациях в диапазоне от 0,0001% до 0,1% масс. в пересчете на общее количество смазочной композиции.

Что касается ингибиторов коррозии, применяемых в настоящем изобретении, то в качестве них можно использовать, например, по меньшей мере один вид присадки, 40 выбранной из кислотных амидов, саркозиновых кислот, производных аспарагиновой кислоты или производных янтарной кислоты, оказывающих преимущественно коррозионноингибирующий эффект. Эти ингибиторы коррозии могут использоваться по отдельности или в множественных комбинациях в диапазоне от 0,01% до 0,1% масс. в пересчете на общее количество смазочной композиции.

Подходящими примерами вышеупомянутых кислотных амидов являются соединения 45 кислотных амидов, полученные реакцией насыщенных одноосновных карбоновых кислот с числом атомов углерода от 12 до 30 или ненасыщенных одноосновных карбоновых кислот с числом атомов углерода от 18 до 24 с аминами, и среди них следует назвать такие, как амид лауриновой кислоты, амид миристиновой кислоты, амид

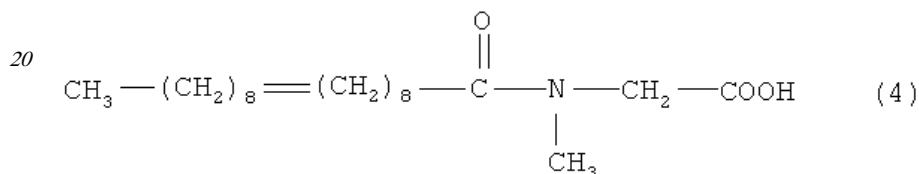
пальмитиновой кислоты, амид стеариновой кислоты, амид изостеариновой кислоты и амид олеиновой кислоты. Могут также с успехом использоваться полиалкилполиамиды, полученные реакцией с полиалкиламинами, например, амиды карбоновых кислот, такие как триэтилен-тетрамид изостеариновой кислоты, тетраэтилен-пентамид изостеариновой кислоты, пентаэтилен-гексамид изостеариновой кислоты, диэтилен-триамид олеиновой кислоты и диэтаноламид олеиновой кислоты.

Вышеупомянутые саркозиновые кислоты являются производными глицина, как показывает нижеприведенная химическая формула (3).

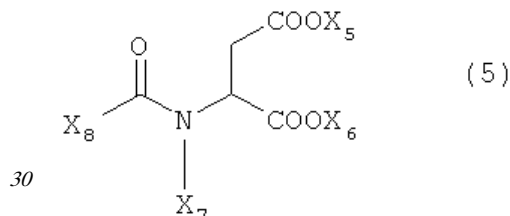


В приведенной химической формуле (3) R обозначает линейную или разветвленную алкильную или алкенильную группу с числом атомов углерода от 1 до 30.

В качестве конкретного примера вышеуказанных саркозиновых кислот можно назвать (2)-N-метил-N-(1-оксо-9-октадеценил)глицин химической формулы (4), приведенной ниже.



К вышеупомянутым производным аспарагиновой кислоты относятся ее производные, представленные нижеприведенной химической формулой (5).



В вышеприведенной химической формуле (5) каждый из X<sub>5</sub> и X<sub>6</sub> представляют водород или алкильные либо гидроксильные группы с числом атомов углерода от 3 до 6, которые могут быть одинаковыми или разными. Более предпочтительно, если они представляют соответственно 2-метилпропильную группу или трет-бутильную группу.

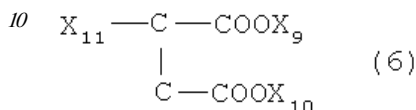
X<sub>7</sub> представляет алкильную группу с числом атомов углерода от 1 до 30 или алкильную группу, имеющую простые эфирные связи, либо гидроксильную группу. Подходящими примерами указанных групп являются октадецильная группа, алкоксипропильная группа или 3-углеводородно-оксиалкильная группа, в которой число атомов углерода в углеводороде составляет от 6 до 18, а число атомов углерода в алкильной группе составляет от 3 до 6; более предпочтительно, если указанные группы являются циклогексил-оксипропильной группой, 3-октил-оксипропильной группой, 3-изооктил-оксипропильной группой, 3-децил-оксипропильной группой, 3-изодецил-оксипропильной группой, 3-додецил-оксипропильной группой, 3-тетрадецил-оксипропильной группой или 3-гексадецил-оксипропильной группой.

X<sub>8</sub> представляет насыщенную или ненасыщенную карбоксильную группу, содержащую от 1 до 30 атомов углерода, либо алкильную, алкенильную, или

гидроксиалкильную группу с числом атомов углерода от 1 до 30. Например, предпочтительной является пропионовая группа или пропионильная группа.

Вышеуказанные производные аспарагиновой кислоты должны иметь кислотное число при определении согласно стандарту JIS K2501 от 10 до 200 мг КОН/г, но более предпочтительно - от 50 до 150 мг КОН/г. Производное аспарагиновой кислоты используется в количестве примерно от 0,001% до 5% масс., но предпочтительно - примерно от 0,01% до 2% масс., в пересчете на общее количество смазочной композиции.

Вышеупомянутые производные янтарной кислоты включают те из них, которые можно описать нижеприведенной химической формулой (6).



В вышеприведенной химической формуле (6) каждый из  $\text{X}_9$  и  $\text{X}_{10}$  представляет водород или алкильные, или алкенильные, или гидроксиалкильные группы с числом атомов углерода от 3 до 6, которые могут быть одинаковыми или разными.

Предпочтительно они представляют атомы водорода, 1-гидроксипропильные группы, 2-гидроксипропильные группы, 2-метилпропильные группы или трет-бутильные группы.

$\text{X}_9$  представляет алкильную группу, или алкенильную группу, или алкильную группу, содержащую простые эфирные связи, или гидроксиалкильную группу с числом атомов углерода от 1 до 30. Подходящими примерами являются метильная группа, этильная группа, пропильная группа, бутильная группа, пентильная группа, гексильная группа, гептильная группа, октальная группа, 2-этилгексильная группа, нонильная группа, децильная группа, ундецильная группа, додецильная группа, додециленовая группа, тридецильная группа, тетрадецильная группа, тетрадециленовая группа, пентадецильная группа, гексадецильная группа, гептадецильная группа, октадецильная группа, октадециленовая группа, эйкозильная группа, докозильная группа, алкокси пропильная группа, 3-( $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ )углеводородно-окси( $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ )алкильная группа; более

предпочтительными являются тетраизопропильная группа, олеильная группа, циклогексил-оксипропильная группа, 3-октил-оксипропильная группа, 3-изооктил-оксипропильная группа, 3-децил-оксипропильная группа, 3-изодецил-оксипропильная группа и 3-( $\text{C}_{12} \sim \text{C}_6$ )алкоксипропильная группа. Аминированные формы этих соединений также пригодны.

Вышеупомянутые производные янтарной кислоты обычно имеют кислотное число при определении согласно стандарту JIS K2501 от 10 до 300 мг КОН/г, но более предпочтительно - от 30 до 200 мг КОН/г. Производное янтарной кислоты используется в количестве примерно от 0,001% до 5% масс., но предпочтительно - примерно от 0,001% до 4,5% масс, более предпочтительно - примерно от 0,005% до 4% масс., в пересчете на общее количество смазочной композиции. Эти производные янтарной кислоты могут использоваться индивидуально или как смеси нескольких видов.

Количество вышеуказанных кислотных амидов, саркозиновых кислот, производных аспарагиновой кислоты и производных янтарной кислоты специально не лимитируется, но в пересчете на общее количество смазочной композиции оно составляет от 0,001% до 5% масс., предпочтительно - от 0,001% до 4,5% масс., более предпочтительно - от 0,01% до 4% масс., даже более предпочтительно - от 0,02% до 3,5% масс., еще более предпочтительно - от 0,05% до 3% масс. Если их количество составляет менее 0,001% масс., то возникает опасность того, что предупреждение коррозии будет неадекватным, в то время как если их количество превышает 5% масс., то возникает опасность того,



что деэмульгирующие и пенообразующие свойства могут ухудшиться.

Деэмульгаторы, которые могут использоваться в настоящем изобретении, могут быть деэмульгаторами предшествующего уровня техники, которые используются в качестве присадок в стандартных смазочных композициях, такими как, например, конденсационные полиоксиэтилен-полиоксипропилены, обратимые формы полиоксиэтилен-полиоксипропиленовых блок-сополимеров и этилендиамин-полиоксиэтилен-полиоксипропиленовых блок-сополимеров. Что касается их количества, то они могут добавляться в диапазоне от 0,0005% до 0,5% масс, в пересчете на общее количество смазочной композиции.

На основании того факта, что смазочная композиция настоящего изобретения содержит вышеуказанное базовое масло (А) и поли(мет)акрилат (В) с добавленными гидроксильными группами, или на основании того факта, что она дополнительно содержит либо алкилнафталин (С), либо соединение (D) фосфорсодержащей карбоновой кислоты, либо и то, и другое, можно получить смазочную композицию, которая демонстрирует такие характеристики, как увеличенная минимальная толщина масляной пленки, высокий пьезокоэффициент вязкости и большая величина произведения давления на скорость (критерий PV).

Под выражением "увеличенная минимальная толщина масляной пленки" имеется в виду, что минимальная толщина масляной пленки в системе роликового контакта или роликового-скользящего контакта, в которой прикладывается нагрузка (масса), является большой. Далее, выражение "высокий пьезокоэффициент вязкости" означает, что в системе, в которой прикладывается нагрузка (масса), вязкость увеличивается при возрастании давления в виде нагрузки (массы) и благодаря этому вышеупомянутая минимальная толщина масляной пленки может поддерживаться большой.

Кроме того, произведение давления на скорость является произведением давления в виде нагрузки (массы) на скорость, соответствующую скольжению, и выражается в виде уже упомянутого выше критерия PV. Поэтому выражение "большая величина произведения давления на скорость" означает, что в скользящей контактной системе в пограничной зоне смазывания, в которой имеют место высокие давления и/или скорости, способность выдерживать экстремальные [сверхвысокие] давления (EP-способность) является высокой и проявляется в высокой противозадирной нагрузочной способности.

По этой причине, если смазочная композиция настоящего изобретения, применяется как смазочная композиция для использования в роликовых контактных или в роликовых и скользящих контактных системах, таких как роликоподшипники или зубчатые передачи, то образуется EHL (упруго-гидродинамическая смазка) масляная пленка и интерференция между протуберанцами зубьев на поверхностях скольжения может быть предупреждена. В частности, если смазочная композиция настоящего изобретения используется в роликовых контактных или в роликовых и скользящих контактных системах, в которых прикладывается нагрузка (масса), то образуется EHL масляная пленка и интерференция между протуберанцами зубьев на поверхностях скольжения может быть предотвращена, даже если прикладывается нагрузка (масса).

На основании того факта, что смазочная композиция настоящего изобретения содержит базовое масло (А) и поли(мет)акрилат (В) с добавленными гидроксильными группами, или на основании того факта, что она дополнительно содержит либо алкилнафталин (С), либо соединение (D) фосфорсодержащей карбоновой кислоты, либо и то, и другое, возможно получение в качестве смазочной композиции для использования в роликовых контактных или в роликовых и скользящих контактных системах, таких

как роликоподшипники или зубчатые передачи, и, в частности, в качестве смазочной композиции для использования в роликовых контактных или в роликовых и скользящих контактных системах, в которых прикладывается нагрузка (масса), смазочной композиции, которая демонстрирует увеличенную минимальную толщину масляной пленки, высокий пьезокоэффициент вязкости и большую величину произведения давления на скорость (критерий PV).

Более подробно изобретение разъясняется в нижеприведенных примерах и сравнительных примерах, но изобретение не ограничено только этими примерами.

#### Примеры

Базовое масло и присадки, использованные в примерах 1-4 и сравнительных примерах 1-4, были следующими.

Базовое масло (А): гидроочищенное базовое масло на нефтяной основе  
%CN: 40, %CA: 0, %CP: 60.

Молекулярная масса: 408

Плотность при 20°C: 0,865 г/см<sup>3</sup>

Кинематическая вязкость при 40°C: 34,0 мм<sup>2</sup>/с

Кинематическая вязкость при 100°C: 5,56 мм<sup>2</sup>/с

Индекс вязкости: 100 Поли(мет)акрилат (В) с добавленными гидроксильными

группами:

Наименование продукта: Aclube V-1070 (изготовитель - Sanyo Chemical Co. Ltd.)

Молекулярная масса: примерно 17000

Гидроксильное число: примерно 28,5 Алкилнафталин (С):

Наименование продукта: Synesstic 5 (изготовитель - ExxonMobil Ltd.; товарный знак)

Плотность при 15°C: 0,908 г/см<sup>3</sup>

Кинематическая вязкость при 40°C: 29 мм<sup>2</sup>/с

Кинематическая вязкость при 100°C: 47 мм<sup>2</sup>/с

Индекс вязкости: 74

Соединение (D) фосфорсодержащей карбоновой кислоты: β-дитиофосфорилированная карбоновая кислота

Плотность при 20°C: 1,104 г/см<sup>3</sup>

Кислотное число: 167 мг КОН/г

Содержание серы: 19,8% масс.

Содержание фосфора: 9,3% масс.

Сравнительный пример 5 использовал реализуемый на рынке продукт (Mobil DTE Light, изготовитель - ExxonMobil Ltd; торговое название).

Категории измерения и методы измерения компонентов в примерах и сравнительных примерах были следующими.

(1) %CN: углеродный коэффициент (%) компонента на нефтяной основе в соответствии с ASTM-D-3238

(2) %CA: углеродный коэффициент (%) компонента на ароматической основе в соответствии с ASTM-D-3238

(3) %CP: углеродный коэффициент (%) компонента на парафиновой основе в соответствии с ASTM-D-3238

Категории измерения и методы измерения свойств в примерах и сравнительных примерах были следующие.

(1) Плотность: плотность при 15°C (г/см<sup>3</sup>) в соответствии с JIS-K-2249

(2) Кинематическая вязкость при 40°C (V<sub>k40</sub>): кинематическая вязкость при 40°C (мм<sup>2</sup>/с) в соответствии с JIS-K-2283

(3) Кинематическая вязкость (V<sub>k100</sub>): кинематическая вязкость при 100°C (мм<sup>2</sup>/с) в соответствии с JIS-K-2283

(4) Индекс вязкости: индекс вязкости в соответствии с JIS-K-2283

(5) Среднечисловая молекулярная масса: среднечисловая молекулярная масса в соответствии с ASTM-D-3238.

Для оценки трибологических (смазывающих) свойств керамических и стальных шариков использовалась 4-шариковая машина трения Shell для проведения испытаний на способность выдерживать экстремальные [сверхвысокие] давления и на противоиозносные свойства, как описано ниже.

Испытание на способность выдерживать экстремальные [сверхвысокие] давления на 4-шариковой машине Shell (EP-испытание)

Шарики, использованные в испытании: вращающийся шарик изготовлен из керамики (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), а неподвижные шарики - из подшипниковой стали (SUJ-2).

Нагрузка (P): от 40 до 75 кгс (от 392 до 735 ньютонов (Н))

Частота вращения (V): 10000 мин<sup>-1</sup>

Продолжительность испытания: 30 секунд

Температура: комнатная температура.

Измерение: испытываемая нагрузка увеличивалась в сегментах 5 кгс (49 Н) и определялись максимальная нагрузка (P) и максимальная скорость (V), при которых не наблюдалось образование задиров в течение 30 секунд. Исходя из этих показателей, рассчитывался критерий PV по следующей формуле (I). Оценка может проводиться таким образом, чтобы масла с более высоким критерием PV показали улучшенную способность выдерживать экстремальные [сверхвысокие] давления.

$$\text{Параметр PV} = (P) \times (V) \quad (I)$$

Метод измерения в описанном в примерах варианте соответствует стандартному ASTM методу измерения, но само измерение проводилось в соответствии с условиями применения (условиями эксплуатации) используемой смазочной композиции, поэтому режимы испытания варьировались таким образом, чтобы приблизить их к условиям работы реальных машин настолько, насколько это практически возможно. Сравнение с результатами измерения ASTM методом показано в табл.1 (ниже).

Таблица 1		
Условия испытания	ASTM D2783	Способ настоящего изобретения
Испытание подшипника: неподвижные шарики	Подшипниковая сталь (SUJ2)	Подшипниковая сталь (SUJ2)
вращающийся шарик	Подшипниковая сталь (SUJ2)	Керамические шарики (Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )
Скорость, мин <sup>-1</sup>	1760	10 000
Нагрузка кгс (Н)	Любая	Любая
Продолжительность испытания, с	10	30
Температура тестируемого масла	Комнатная температура	Комнатная температура
Измеряемые категории	LNL, WL, LWI	Максимальное значение критерия PV без образования задиров
Примечания к таблице 1: LNL: длительная нагрузка, не вызывающая образование задиров WL: нагрузка сваривания LWI: индекс задира		

Максимальное значение критерия PV без образования задиров: рассчитывается по

вышеприведенной формуле (II) на основе длительной нагрузки (P), не вызывающей образование задиров, и скорости (V).

(Что касается всех указанных параметров, то чем их значение выше, тем выше способность выдерживать экстремальные [сверхвысокие] давления).

5 В табл.1 "нагрузка" увеличивается последовательно и в ходе испытаний с тем, чтобы установить предельные нагрузки образования задиров; нагрузка, вызывающая образование задиров, варьирует в значительных пределах в зависимости от смазочной композиции и поэтому обозначена в табл.1 как "любая".

10 Что касается характеристик смазочных композиций в примерах и сравнительных примерах, то испытание на противоизносные свойства на 4-шариковой машине трения Shell проводилось стандартным методом испытаний согласно ASTM D 4172 и оценивались смазывающие свойства каждой из смазочных композиций. Ранее испытания на 4-шариковой машине трения Shell проводились в условиях сравнительно низкой частоты вращения (скорость скольжения) - от 1200 мин<sup>-1</sup> до 1800 мин<sup>-1</sup>, но с учетом  
15 реальных условий использования были применены более жесткие условия в ходе испытаний, описанные ниже. Скорость роста измеряемой температуры масла, максимальный крутящий момент, коэффициент трения и диаметр пятен износа на неподвижных шариках использовались в качестве параметров оценки эксплуатационных качеств.

20 Испытания на 4-шариковой машине трения Shell

Испытуемые шарики: вращающийся шарик изготовлен из керамики (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), а неподвижные шарики - из подшипниковой стали (SUJ-2).

Нагрузка (P): 50 кгс (=490 Н) - фиксированная.

25 Однако в случае сравнительного примера 2 нагрузка составляла 45 кгс (=441 Н) (образование задиров происходило при 50 кгс).

В случае сравнительного примера 5 нагрузка составляла 40 кгс (=392 Н) (образование задиров происходило при 45 кгс).

Частота вращения (V): 10000 мин<sup>-1</sup>

30 Продолжительность испытания: 30 секунд

Температура: комнатная температура (в начале испытания).

Измерение: в период от начала испытания и до его окончания измерялись максимальное значение крутящего момента (кгс·см) и значение флуктуации (колебаний) крутящего момента (кгс·см), а после завершения испытания - диаметр пятен износа  
35 (мм) на стали SUJ-2.

Измерение толщины масляной пленки

Толщина масляной пленки образцов масла измерялась при следующих условиях с помощью прибора оптического типа для измерения толщины EHL (упруго-гидродинамическая смазка) масляной пленки (изготовитель - PCS Instruments Ltd).

40 Измерение толщины масляной пленки смазочной композиции проводилось путем измерения контактных взаимодействий стального шарика под вращающимся стеклянным диском. Часть света, излучаемого поверх вращающегося стеклянного диска на зону контакта со стальным шариком, отражалась хромированным слоем, покрывающим поверхность стеклянного диска, а остальной свет проходил через слой  
45 диоксида кремния и масляную пленку и возвращался в результате отражения от стального шарика. Полученные при этом интерференционные полосы переносились в компьютер с помощью спектрометра и цифровой ПЗС-камеры высокого разрешения и измерялась толщина масляной пленки.

Условия измерения

Скорость: 0~4,4 м/с

Нагрузка: 20 Н

Температура масла: 80°C

5 Расчет пьезокоэффициента вязкости при 80°C

Пьезокоэффициент вязкости при 80°C рассчитывается по следующей формуле на основе толщины масляной пленки в центре зоны контакта, измеренной вышеуказанным прибором оптического типа для измерения толщины EHL масляной пленки.

10 Пьезокоэффициент вязкости получали расчетом по данным измерения центральной толщины масляной пленки, как показано в Hamrock, B.J, Dowson, D.: "Isothermal Elastohydrodynamic Lubrication of Point Contacts, Part III", Journal of Lubrication Technology, Transactions of ASME, 99 (Apr.), 264 (1977).

Смазочная композиция образует EHL (упруго-гидродинамическая смазка) масляную пленку в подшипнике и играет определенную роль в предотвращении интерференции 15 между протуберанцами зубьев на поверхностях скольжения. Толщина масляной пленки в центре точечного контакта (Hc: безразмерная величина толщины центральной масляной пленки) согласно Хэмроку-Доусону представлена формулой (III).

$$H_c = 2,69U^{0,67}G^{0,53}W^{-0,067}(1 - 0,61e^{-0,73k}) \quad (III)$$

20

$k=a/b$

параметр эллиптичности

(в случае истинного круга  $k=1$ )

$U=u \eta_0 / E'R$

параметр скорости

$W=w/(E'R^2)$

параметр массы

25

$G=\alpha E'$

параметр материала

$E'$ :

модуль упругости испытываемых шариков

$R$ :

радиус испытываемых шариков (м)

$\eta_0$ :

вязкость смазочной композиции при атмосферном давлении (мПа)

30

$u$ : скорость скольжения (м/с)

$w$ : нагрузка (Н)

$\alpha$ : пьезокоэффициент вязкости.

Пьезокоэффициент вязкости представлен формулой (IV), производной от формулы определения параметра материала вышеупомянутой формулы (III).

35  $\alpha = G / E' \quad (IV)$

Параметр материала "G" рассчитывается по формуле (III) с учетом измеренной толщины масляной пленки (Hc). Затем по формуле (IV) рассчитывается пьезокоэффициент вязкости  $\alpha$ .

40 Формула (III), учитывающая параметры свойств смазочной композиции, показывает, что вязкость  $\eta_0$  в параметре скорости U и пьезокоэффициент вязкости  $\alpha$  в параметре материала G являются факторами влияния на толщину масляной пленки в центре зоны контакта.

С учетом того, что вязкость  $\eta_0$  включена в параметр скорости, толщина масляной 45 пленки в центре зоны контакта варьирует пропорционально показателю степени 0,67 вязкости, так что, чем выше вязкость при атмосферном давлении и температуре смазочной композиции на входе роликового контактного элемента, тем больше увеличивается толщина масляной пленки и тем больше увеличивается срок службы подшипника. Другими словами, предпочтительно, чтобы колебания вязкости

относительно температуры были незначительными (высокий индекс вязкости).

В случае включения пьезокоэффициента вязкости  $\alpha$  в параметр материала толщина масляной пленки варьирует пропорционального показателю степени 0,53. В большинстве случаев согласно формуле Брауса (Tribologist, Vol.53, No.10, page 653), которая

показывает взаимосвязь вязкости с давлением, вязкость при высоком давлении возрастает тем больше, чем выше пьезокоэффициент вязкости  $\alpha$ , так что усталостная долговечность подшипника увеличивается тем больше, чем более высокий  $\alpha$  имеет смазочная композиция.

$$\eta_P = \eta_0 \exp(\alpha P) \quad (V)$$

$P$ : давление на поверхность смазывания (нагрузка)

$\eta_0$ : вязкость смазочной композиции при высоком давлении

Примеры 1-4, сравнительные примеры 1-5

Смазочные композиции для примеров 1-4 и сравнительных примеров 1-4

приготавливали смешиванием вышеописанного базового масла (А) и присадок (В)-(D). В сравнительном примере 5 использовали реализуемый на рынке готовый продукт, и исследовали смазывающие [трибологические] характеристики. Композиция, свойства и измеренные значения характеристик смазочной композиции в каждом отдельном случае представлены в табл.2.

Таблица 2

	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Сравнит. пример 1	Сравнит. пример 2	Сравнит. пример 3	Сравнит. пример 4	Сравнит. пример 5
Базовое масло (А) (%)	97,00	92,00	96,98	91,98	94,98	95,00	99,98	100,00	Промышленный продукт
Присадка (В) (%)	3,00	3,00	3,00	3,00	0	0	0	0	
Присадка (С) (%)	0	5,00	0	5,00	5,00	5,00	0	0	
Присадка (D) (%)	0	0	0,02	0,02	0,02	0	0,02	0	
Плотность (г/см <sup>3</sup> )	0,869	0,878	0,869	0,871	0,869	0,869	0,868	0,867	0,858
Кинематическая вязкость при 40°C (мм <sup>2</sup> /с)	35,5	34,9	35,5	34,9	33,3	33,4	33,9	34,0	30,0
Кинематическая вязкость при 100°C (мм <sup>2</sup> /с)	5,89	5,83	5,89	5,83	5,51	5,50	5,56	5,56	5,40
Индекс вязкости	108	109	108	109	101	100	100	100	115
ЕР-тест PV( $\times 10^4$ )	50	60	50	70	50	45	50	50	40
Испытание на износ: максимальный крутящий момент (кгс-см)	1,4	2,3	3,2	2,4	1,8	2,1	1,9	1,8	2,2
Испытание на износ: колебания крутящего момента (кгс-см)	0,9	1,2	1,0	1,2	1,1	1,2	1,1	1,1	1,5
Испытание на износ: диаметр пятна износа (мм)	0,42	0,42	0,43	0,42	0,43	0,43	0,43	0,42	0,76
толщина масляной пленки в центре зоны контакта 80°C (нм)	163	164	164	163	155	156	159	160	162
пьезокоэффициент вязкости (средний) 80°C (ГПа <sup>-1</sup> )	14,6	15,4	14,3	14,8	11,0	11,7	10,9	11,8	12,1

Таблица 2 показывает, что, если предположить, что переходной точкой является значение критерия PV не менее 50 ( $\times 10^4$ ), толщина масляной пленки в центре зоны контакта (80°C) не менее 160 нм и пьезокоэффициент вязкости (средний) при 80°C, рассчитанный по толщине масляной пленки в центре зоны контакта, не ниже 13 ГПа<sup>-1</sup>, то смазочные композиции примеров 1-4 достигали переходной линии, а композиции сравнительных примеров 1-4 не достигали переходной линии. Само базовое масло (А)

сравнительного примера 4 показало хорошие результаты в ходе испытаний на износ на 4-шариковой машине трения Shell, но можно видеть, что смешивание с присадкой (В и либо с присадкой (С), либо с присадкой (D), либо и с той, и с другой приводило к еще более лучшим результатам в плане характеристик, таких как толщина масляной пленки в центре зоны контакта и пьезокоэффициент вязкости. Другими словами, можно видеть, что толщина масляной пленки в центре зоны контакта больше, пьезокоэффициент вязкости выше, величина произведения давления на скорость (критерий PV) больше и, как следствие, достигаются превосходные смазывающие [трибологические] характеристики композиции.

Настоящее изобретение может использоваться в качестве смазочной композиции в роликовых контактных или в роликовых и скользящих контактных системах, таких как роликоподшипники и зубчатые передачи, и, в частности, в качестве смазочной композиции для использования в роликовых контактных или в роликовых и скользящих контактных системах, в которых прикладывается нагрузка (масса).

#### Формула изобретения

1. Смазочная композиция, которая содержит в пересчете на ее общее количество

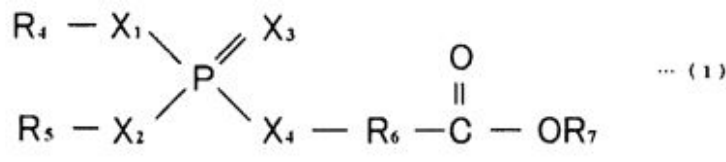
i) базовое масло (А);

ii) от 0,5 до 30 мас.% поли(мет)акрилата (В) с добавленными гидроксильными группами;

и по меньшей мере одно дополнительное соединение, выбранное из группы, состоящей из:

iii) вплоть до 10 мас.% алкилнафталина (С); и

iv) вплоть до 1,0 мас.% соединения (D) фосфорсодержащей карбоновой кислоты, причем указанное соединение (D) фосфорсодержащей карбоновой кислоты имеет химическую формулу (1), приведенную ниже:



где  $R_4$  и  $R_5$  могут быть одинаковыми или разными и обозначать атом водорода или углеводородную группу с числом атомов углерода от 1 до 30,  $R_6$  обозначает алкиленовую группу с числом атомов углерода от 1 до 20, а  $R_7$  обозначает атом водорода или углеводородную группу с числом атомов углерода от 1 до 30.  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  и  $X_4$  могут быть одинаковыми или разными, и каждый из них обозначает атом кислорода или атом серы.

2. Смазочная композиция по п. 1, в которой базовое масло (А) имеет %СА не выше 10, а отношение %CN к %CP (%CN/%CP) составляет не менее 0,4.

3. Смазочная композиция по п. 1 или 2, которая предназначена для использования в роликовых контактных или в роликовых и скользящих контактных системах.