



(51) МПК
C10M 169/04 (2006.01)
C10M 107/46 (2006.01)
C10N 20/04 (2006.01)
C10N 10/10 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C10M 169/04 (2020.02); *C10M 107/46* (2020.02); *C10N 2220/021* (2020.02); *C10N 2010/10* (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2018126972, 22.12.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.12.2016

Дата регистрации:
04.08.2020

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
24.12.2015 JP 2015-252572

(43) Дата публикации заявки: 24.01.2020 Бюл. № 3

(45) Опубликовано: 04.08.2020 Бюл. № 22

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 24.07.2018

(86) Заявка РСТ:
EP 2016/082402 (22.12.2016)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2017/109084 (29.06.2017)

Адрес для переписки:
101000, Москва, ул. Мясницкая, д. 13, стр. 5,
ООО "Союзпатент"

(72) Автор(ы):

ООХАРА Кендзи (JP),
ХАНЮДА Киёси (JP),
КАМАТА Кумико (JP),
КОБАЯСИ Идзуми (JP)

(73) Патентообладатель(и):

ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ
МААТСХАППИЙ Б.В. (NL)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 20150126419 A1, 07.05.2015. WO
2015193395 A1, 23.12.2015. US 20070060483 A1,
15.03.2007. EP 2727981 A4, 25.03.2015. RU
2451720 C2, 27.05.2012. RU 2205865 C2,
10.06.2003.

(54) КОМПОЗИЦИЯ СМАЗОЧНОГО МАСЛА ДЛЯ ДВИГАТЕЛЯ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к композиции смазочного масла для двигателей внутреннего сгорания. Композиция смазочного масла для двигателей внутреннего сгорания содержит дитиокарбамат молибдена (ДТК-Мо), полиалкиленгликоль (ПАГ) и базовое масло, причём средневесовая молекулярная масса полиалкиленгликоля составляет 2750-4500 и

содержание полиалкиленгликоля составляет не менее чем 0,05% мас. и менее чем 10% мас. по отношению к общей массе композиции. Технический результат – уменьшение трения и топливная экономичность в двигателях внутреннего сгорания как в оснащенных DLC (алмазоподобный углерод), так и в смазочной системе без DLC. 2 з.п. ф-лы, 2 табл., 19 пр.

RU 2 7 2 9 0 6 3 C 2

RU 2 7 2 9 0 6 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C10M 169/04 (2006.01)
C10M 107/46 (2006.01)
C10N 20/04 (2006.01)
C10N 10/10 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C10M 169/04 (2020.02); C10M 107/46 (2020.02); C10N 2220/021 (2020.02); C10N 2010/10 (2020.02)

(21)(22) Application: **2018126972, 22.12.2016**

(24) Effective date for property rights:
22.12.2016

Registration date:
04.08.2020

Priority:

(30) Convention priority:
24.12.2015 JP 2015-252572

(43) Application published: **24.01.2020 Bull. № 3**

(45) Date of publication: **04.08.2020 Bull. № 22**

(85) Commencement of national phase: **24.07.2018**

(86) PCT application:
EP 2016/082402 (22.12.2016)

(87) PCT publication:
WO 2017/109084 (29.06.2017)

Mail address:
**101000, Moskva, ul. Myasnitskaya, d. 13, str. 5,
OOO "Soyuzpatent"**

(72) Inventor(s):

**OOKHARA Kendzi (JP),
KHANYUDA Kiesi (JP),
KAMATA Kumiko (JP),
KOBAYASI Idzumi (JP)**

(73) Proprietor(s):

**SHELL INTERNESHNL RISERCH
MAATSKHAPPIJ B.V. (NL)**

(54) **LUBRICATING OIL COMPOSITION FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE**

(57) Abstract:

FIELD: lubricants.

SUBSTANCE: invention relates to a lubricating oil composition for internal combustion engines. Lubricating oil compositions for internal combustion engines contains molybdenum dithiocarbamate (DTC-Mo), polyalkylene glycol (PAG) and base oil, wherein the average molecular weight of the polyalkylene glycol is 2750–4500 and the content of the polyalkylene glycol

is not less than 0.05 wt % and less than 10 wt % with respect to total weight of composition.

EFFECT: technical result is reduced friction and fuel efficiency in internal combustion engines both in equipped with DLC (diamond-like carbon), and in lubrication system without DLC.

3 cl, 2 tbl, 19 ex

RU 2 729 063 C2

RU 2 729 063 C2

Область техники, к которой относится изобретение

Данное изобретение относится к композиции смазочного масла для двигателей внутреннего сгорания, содержащей заданные компоненты.

Уровень техники

5 В прошлом было предложено много композиций смазочного масла. Например, в WO2005014763 предложено смазочное масло, содержащее базовое смазочное масло и серосодержащий комплекс молибдена. При этом, в «Wear Analysis of DLC Coating in Oil Containing Mo-DTC», Takatoshi Shinyoshi, Yoshio Fuwa, Yoshinori Ozaki, JSAE 20077103 SAE 2007-01-1969 предложен случай, когда улучшается износ пленки, если ДТК-Мо
10 объединить с водородсодержащей DLC пленкой (a-C:H).

Однако, в случае композиции смазочного масла согласно WO2005014763, оценивание проводят с использованием реального двигателя. Оценки эффективности уменьшения трения проводят на системах, в которых одновременно смазываются как контактные поверхности DLC (DLC - алмазоподобный углерод), так и контактные поверхности без
15 DLC, не имеющие DLC пленки, например, обычные стальные материалы для двигателей, но если смазывающий эффект стального материала является большим, чем смазывающий эффект контактной поверхности DLC, то неясно, подходит ли это для DLC пленок. Кроме того, в «Wear Analysis of DLC Coating in Oil Containing Mo-DTC», Takatoshi Shinyoshi, Yoshio Fuwa, Yoshinori Ozaki, JSAE 20077103 SAE 2007-01-1969 не предложено средство
20 решения проблемы.

С учетом этих обстоятельств цель данного изобретения состоит в том, чтобы предложить композицию смазочного масла для двигателей внутреннего сгорания, которая может осуществлять малое трение как в оснащенных DLC двигателях внутреннего сгорания, так и в не оснащенных DLC двигателях внутреннего сгорания.

25 Сущность изобретения

В результате тщательных исследований, проведенных для достижения этой цели, авторы данного изобретения обнаружили, что посредством смешивания полиалкиленгликоля (ПАГ) и определенного органического молибденового соединения в качестве дополнительных компонентов в композиции смазочного масла для двигателей
30 внутреннего сгорания, задавая молекулярную массу ПАГ и задавая смешиваемое количество ПАГ, стало возможным осуществить малое трение в двигателях внутреннего сгорания независимо от наличия или отсутствия DLC, и, таким образом, совершили данное изобретение.

То есть, данное изобретение представляет собой композицию смазочного масла для
35 двигателей внутреннего сгорания, которая является композицией, полученной посредством смешивания дитиокарбамата молибдена (ДТК-Мо) и полиалкиленгликоля (ПАГ) в базовом масле, причём средневесовая молекулярная масса полиалкиленгликоля составляет 2750-4500, и содержание полиалкиленгликоля составляет не менее чем 0,005% мас. и менее чем 10% мас. по отношению к общей массе композиции.

40 Кроме того, композиция смазочного масла для двигателей внутреннего сгорания данного изобретения может быть композицией смазочного масла для двигателей внутреннего сгорания, которую можно использовать как в оснащенных DLC двигателях внутреннего сгорания, так и в не оснащенных DLC двигателях внутреннего сгорания (обычные двигатели внутреннего сгорания).

45 Подробное описание изобретения

Согласно данному изобретению стало вполне возможным предложить композицию смазочного масла для двигателей внутреннего сгорания, которую можно применять как в оснащенных DLC двигателях внутреннего сгорания, так и в не оснащенных DLC

двигателях внутреннего сгорания.

Теперь будут представлены пояснения о химическом составе, свойствах и предполагаемом использовании композиций смазочного масла для двигателей внутреннего сгорания согласно данному аспекту.

5 В композициях смазочного масла для двигателей внутреннего сгорания согласно данному аспекту дитиокарбамат молибдена (ДТК-Мо) и полиалкиленгликоль (ПАГ) смешивают в базовом масле, также, при необходимости, другие присадки могут быть смешаны в базовом масле. Теперь будет представлено подробное объяснение композиций смазочного масла для двигателей внутреннего сгорания согласно данному

10 аспекту, но данное изобретение никоим образом не ограничено этими композициями. Базовое масло, применяемое в данном аспекте, не является особенно ограниченным, и по мере необходимости могут применяться минеральные масла, синтетические масла, растительные и животные масла и соответствующие смеси, применяемые в обычных смазочных маслах и консистентных смазочных композициях. Конкретные примеры

15 включают базовые масла групп 1-5 в категориях базовых масел API (American Petroleum Institute/Американского Института Нефти). В данном документе категории базовых масел API представляют собой широкую классификацию материалов базового масла, определенных Американским Институт Нефти в целях подготовки нормативов для базовых смазочных масел. Для достижения превосходной стойкости к окислению

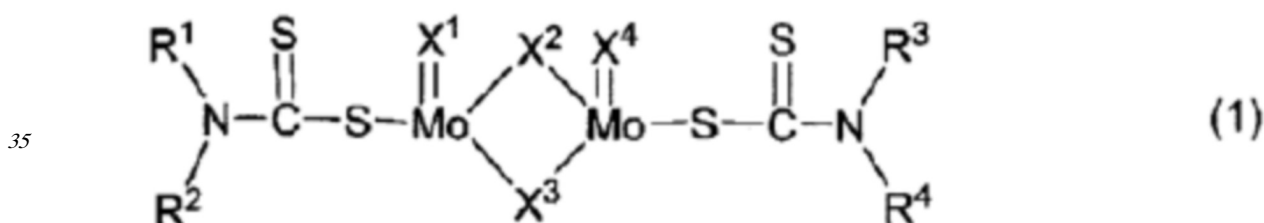
20 предпочтительным является базовое масло, принадлежащее 3 группе.

Кинематическая вязкость базового масла не является особенно ограниченной, но с практической точки зрения, например, для предотвращения износа и достижения топливной экономичности, кинематическая вязкость при 100°C составляет

25 предпочтительно 2-32 мм²/с, и более предпочтительно 3-8 мм²/с.

Индекс вязкости базового масла не является особенно ограниченным, но с практической точки зрения, например, для предотвращения износа и достижения топливной экономичности, индекс вязкости составляет предпочтительно 10-200, и более предпочтительно 100-200.

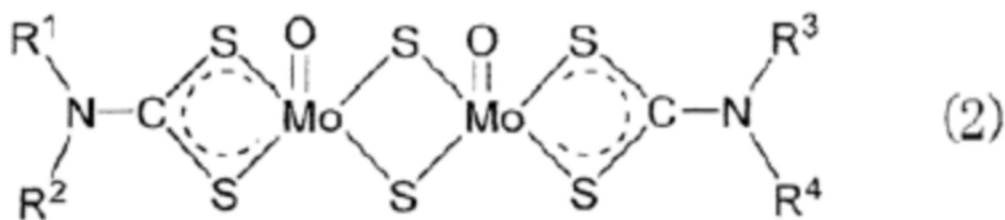
30 Дитиокарбамат молибдена (ДТК-Мо), применяемый в данном аспекте, может быть, например, диалкилдитиокарбаматом молибдена, представленным формулой (1) ниже.



40 В формуле 1 каждый из R¹-R⁴ обозначает алкильную группу, а каждый из X¹-X⁴ обозначает атом кислорода или атом серы.

Каждая из алкильных групп R¹, R², R³ и R⁴, содержащихся в диалкилдитиокарбамате молибдена, представленном формулой (1), является отдельной липофильной группой, имеющей 2-30 атомов углерода, и предпочтительным по меньшей мере для одной из этих четырех липофильных групп является быть вторичной липофильной группой.

45 В данном документе дитиокарбамат молибдена (ДТК-Мо), применяемый в данном аспекте, представляет собой, предпочтительно, дитиокарбамат молибдена, представленный формулой (2) ниже.



В формуле (2) каждый из R¹-R⁴ обозначает алкильную группу.

10 Содержание дитиокарбамата молибдена, применяемого в данном аспекте, не является особенно ограниченным, но предпочтительным является 50-1500 м.д. по показателю содержания молибдена по отношению к общей массе композиции смазочного масла.

Полиалкиленгликоль (ПАГ) представляет собой соединение, в котором полимеризовано множество алкиленгликолей, представленное общей формулой HO-(C_nH_mO)_s-H или общей формулой HO-(C_nH_mO)_s-OH, но оно не является особенно
15 ограниченным. Для того, чтобы применять материал, имеющий низкую растворимость в масле, предпочтительно применять одно или большее количество соединений, выбранных среди следующих: полиэтиленгликоля, полипропиленгликоля и полибутиленгликоля. По показателю совместимости с базовым маслом более
20 предпочтительными являются полипропиленгликоль и полибутиленгликоль.

Кроме того, средневесовая молекулярная масса полиалкиленгликоля согласно данному аспекту составляет 2750-4500, и предпочтительно 3000-4000. Посредством установления средневесовой молекулярной массы полиалкиленгликоля в пределах такого диапазона, улучшается совместимость с базовым маслом и коэффициент трения
25 может быть снижен.

Кроме того, полиалкиленгликоль согласно данному аспекту содержится в количестве не менее чем 0,05% мас. и менее чем 10% мас., предпочтительно 0,5-8,0% мас., и более предпочтительно 1,0-5,0% мас. по отношению к общей массе композиции смазочного
30 масла. Посредством установления содержания полиалкиленгликоля в пределах такого диапазона улучшается совместимость с базовым маслом и могут быть проявлены смазочные свойства полиалкиленгликоля.

Одна или большее количество из разнообразных присадок, например, беззольные дисперсионные агенты, агенты для предотвращения износа, противозадирные присадки, моющие средства на основе металлов, антиоксиданты, улучшающие индекс вязкости
35 агенты, модификаторы трения, ингибиторы коррозии, неионные поверхностно-активные вещества, деэмульгаторы, дезактивирующие металл агенты и антипенные агенты могут быть примешаны в качестве необязательных компонентов к композициям смазочного масла согласно данному аспекту.

НТНС вязкость композиции смазочного масла данного изобретения при 150°C и 10⁶
40 с⁻¹ составляет предпочтительно 3,5 мПа·с или менее, более предпочтительно 3,0 мПа·с или менее, ещё более предпочтительно 2,8 мПа·с или менее, и особо предпочтительно 2,7 мПа·с или менее. Кроме того, эта НТНС вязкость составляет предпочтительно 1,4 мПа·с или более, более предпочтительно 2,0 мПа·с или более, ещё более предпочтительно
45 2,3 мПа·с или более, особо предпочтительно 2,5 мПа·с или более, и наиболее предпочтительно 2,6 мПа·с или более. Более того, эта вязкость при высокой температуре и высокой скорости сдвига представляет собой численное значение, определенное с использованием способа испытания, раскрытого в стандарте ASTM D5481.

Объем применения композиций смазочного масла согласно данному аспекту не

является особенно ограниченным в том случае, когда композиции применяются в двигателях внутреннего сгорания.

В частности, в соответствии с композициями смазочного масла согласно данному аспекту, посредством установления средневесовой молекулярной массы и содержания полиалкиленгликоля в пределах заявленных диапазонов в композиции, которая получена посредством смешивания дитиокарбамата молибдена и полиалкиленгликоля в базовом масле, стало возможным уменьшить трение на поверхностях, не оснащенных DLC, а также значительно уменьшить трение на поверхностях, оснащенных DLC, и следовательно, стало возможным осуществление малого трения, независимо от наличия или отсутствия DLC. В результате, композиция смазочного масла согласно данному аспекту может быть использована в обоих двигателях внутреннего сгорания: оснащённом DLC и не оснащённом DLC (то есть, может быть применена в качестве композиции смазочного масла для оснащённых DLC двигателей внутреннего сгорания и не оснащённых DLC двигателей внутреннего сгорания).

Более того, оснащённый DLC двигатель внутреннего сгорания представляет собой двигатель внутреннего сгорания, в котором все или по меньшей мере некоторые поверхности, которые являются поверхностями трения, покрыты DLC. Кроме того, DLC (алмазоподобный углерод) как правило, означает аморфное вещество, образованное, главным образом, элементарным углеродом, в котором связывание между атомами углерода содержит как алмазоподобную структуру (связи SP³), так и графитовые связи (связи SP²). В частности, они включают а-С структуру (аморфный углерод), содержащую только элементарный углерод, водородсодержащую структуру а-С:Н (гидрированный аморфный углерод) и MeC, которая частично содержит элемент-металл, например, титан (Ti) или молибден (Mo). Кроме того, коэффициент трения имеет тенденцию возрастать по мере увеличения содержания водорода в DLC, но стало возможным выбрать произвольное содержание водорода, например, 10 атом% или менее, 5 атом% или менее, или 0,5 атом% или менее.

Примеры

Данное изобретение теперь будет объяснено более подробно с использованием рабочих примеров и сравнительных примеров, но не ограничено этими примерами.

Приготовление композиции смазочного масла

Исходными материалами, применяемыми в рабочих примерах, являются следующие.

Базовое масло

Базовое масло GTL (gas-to-liquid/из газа в жидкость), синтезированное по способу Фишера-Тропша, принадлежащее 3 группе, при 100°C имеет кинематическую вязкость 7,58 мм²/с и индекс вязкости 141.

Присадки

ПАГ

ПЭГ-400 (производства NOF Corporation, ПЭГ, средневесовая молекулярная масса 100)

D-250 (производства NOF Corporation, ППГ, две концевые OH-группы, средневесовая молекулярная масса 250)

D-1000 (производства NOF Corporation, ППГ, две концевые OH-группы, средневесовая молекулярная масса 1000)

D-2000 (производства NOF Corporation, ППГ, две концевые OH-группы, средневесовая молекулярная масса 2000)

D-4000 (производства NOF Corporation, ППГ, две концевые OH-группы, средневесовая молекулярная масса 4000)

MB7 (производства NOF Corporation, ППГ, одна концевая ОН-группа, средневесовая молекулярная масса 700)

MB700 (производства NOF Corporation, ППГ, одна концевая ОН-группа, средневесовая молекулярная масса 3000)

5 50MB-2 (производства NOF Corporation, ППГ·ПЭГ, средневесовая молекулярная масса 200)

ДТК-Мо

Sakuralube-165 (производства ADEKA, содержание молибдена 4,5% мас., содержание серы 5,0% мас.)

10 1. Агент улучшения индекса вязкости

Агент улучшения индекса вязкости на основе полиметакрилата.

Комплексные присадки

GF-5DI (подробная информация о составе: агент по очистке металлов, беззольный дисперсионный агент, дитиофосфат цинка, ингибитор коррозии, антикоррозионный агент, антиоксидант, беззольный модификатор трения и т.п.).

15 Композиции смазочного масла были получены посредством смешивания и разработки рецептур упомянутых выше исходных материалов, в пропорциях (массовых долях), представленных в таблицах.

Испытания

20 Испытание трением

Композиции смазочного масла рабочих примеров и сравнительных примеров были нанесены на поверхности скольжения, состоящие из покрытого DLC элемента скольжения, который был получен посредством нанесения алмазоподобного углерода с содержанием водорода 0,5 атом.%, и элемента скольжения, состоящего из материала

25 SUJ2, и провели испытание трением. С использованием прибора для испытания трением SRV «цилиндр на диске» (стандарт ASTM D6425) измерили коэффициент трения. Условия следующие: температура: 80°C, частота: 50 Гц, нагрузка: 100 Н. Аналогичное испытание трением было проведено с нанесением композиций смазочного масла рабочих примеров и сравнительных примеров на поверхности скольжения, состоящие из не покрытого

30 DLC элемента скольжения SUJ2 и элемента скольжения, состоящего из SUJ2 материала. Результаты представлены в таблицах.

Как показано в таблицах, данное изобретение приводит к эффекту уменьшения трения на обеих металлических контактных поверхностях, если имеется DLC пленка. Из-за того, что низкий коэффициент трения уменьшает количество генерируемого

35 трением тепла, стало возможным устранить размягчение поверхности, вызываемое карбонизацией (увеличение количества связывания SP2), вызываемой трением в случае DLC поверхности, и улучшить износостойкость DLC, причём снижение сопротивления трению приводит к уменьшению напряжения внутри DLC пленки и между DLC пленкой и элементом под ней, и уменьшает проблему снятия покрывающей DLC пленки.

40 В этом случае, данное изобретение способствует повышению топливной экономичности и поддержанию благоприятного состояния в смазочной системе DLC.

В соответствии с данным изобретением, а также в случае металлических поверхностей, органическое соединение молибдена проявляет функциональность, происходит уменьшение трения, причём осуществляется топливная экономичность даже в смазочной

45 системе без DLC.

Таблица 1. Сравнительные примеры 1-8 и Рабочие примеры 1-2

	Сравн. пр. 1	Сравн. пр. 2	Сравн. пр. 3	Сравн. пр. 4	Сравн. пр. 5	Сравн. пр. 6	Сравн. пр. 7	Сравн. пр. 8	Рабочий пр. 1	Рабочий пр. 2
Базовое масло	78,35	73,35	73,35	73,35	68,35	77,35	73,35	68,35	77,35	73,35
Присадки	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Базовое масло 3 группы										
DI агент										
Улучшающий индекс вязкости агент на основе полиметакрилата										
Mo-содержащий модификатор трения - ДПК-Mo	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65
Содержание Mo (м.д.)	700	700	700	700	700	700	700	700	700	700
ПАГ										
ПЭГ 400	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-
D-250	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-
D-1000	-	-	-	5	10	-	-	-	-	-
D-2000	-	-	-	-	-	1	5	10	-	-
D-4000	-	-	-	-	-	-	-	-	1	5
Всего	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Трение цилиндра на диске										
Коэффициент трения, сталь на DLC	0,096	0,121	0,099	0,091	Нет	0,074	0,073	Нет	0,061	0,047
Коэффициент трения, сталь на стали	0,065	-	-	-	деструктивного растворения	0,052	0,049	деструктивного растворения	0,05	0,05

Таблица 2. Сравнительные примеры 9-16 и Рабочий пример 3

		Сравн. пр. 9	Сравн. пр. 10	Сравн. пр. 11	Рабочий пр. 3	Сравн. пр. 12	Сравн. пр. 13	Сравн. пр. 14	Сравн. пр. 15	Сравн. пр. 16
Базовое масло	Базовое масло 3 группы	68,35	77,35	73,35	73,35	77,35	73,35	68,35	80	75
Присадки	DI агент	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	Улучшающий индекс вязкости агент на основе полиметакрилата	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	Mo-содержащий модификатор трения - ДТК-Mo	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	0	0
	Содержание Mo (м.д.)	700	700	700	700	700	700	700	0	0
ПАГ	D-4000	10	-	-	-	-	-	-	-	5
	MB 7	-	1	5	-	-	-	-	-	-
	MB 700	-	-	-	5	-	-	-	-	-
	50MB-2	-	-	-	-	-	-	10	-	-
	Всего	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Трение цилиндра на диске	Коэффициент трения, сталь на DLC	Нет деструктивного растворения	0,074	0,074	0,064	0,09	0,096	0,095	-	0,1
	Коэффициент трения, сталь на стали		0,052	0,051	0,06	-	0,053	-	0,081	-

(57) Формула изобретения

1. Композиция смазочного масла для двигателей внутреннего сгорания, которая содержит дитиокарбамат молибдена (ДТК-Мо), полиалкиленгликоль (ПАГ) и базовое
5 масло, причём средневесовая молекулярная масса полиалкиленгликоля составляет 2750-4500 и содержание полиалкиленгликоля составляет не менее чем 0,05% мас. и менее чем 10% мас. по отношению к общей массе композиции.

2. Композиция смазочного масла для двигателей внутреннего сгорания по п. 1, отличающаяся тем, что может быть применена как в двигателях внутреннего сгорания,
10 оснащенных DLC (DLC - алмазоподобный углерод), так и в не оснащенных DLC двигателях внутреннего сгорания.

3. Композиция смазочного масла для двигателей внутреннего сгорания по п. 1 или 2, отличающаяся тем, что полиалкиленгликоль представляет собой полипропиленгликоль (ППГ).

15

20

25

30

35

40

45