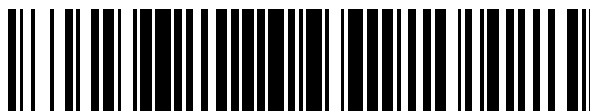


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 958**

51 Int. Cl.:
C10M 141/10 (2006.01)
C10M 135/18 (2006.01)
C10M 141/10 (2006.01)
C10M 135/18 (2006.01)
C10M 137/10 (2006.01)
C10N 10/12 (2006.01)
C10N 30/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **96307408 .3**
96 Fecha de presentación: **11.10.1996**
97 Número de publicación de la solicitud: **0768367**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.1997**

54 Título: **Composición lubricante**

30 Prioridad:
12.10.1995 JP 26434495
01.11.1995 JP 28522895

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.11.2012

73 Titular/es:
ADEKA CORPORATION (100.0%)
2-35, HIGASHIOGU 7-CHOME ARAKAWA-KU
TOKYO, JP

72 Inventor/es:
TANAKA, NORIYOSHI;
FUKUSHIMA, ARITOSHI;
TATSUMI, YUKIO;
MORITA, KAZUHISA y
SAITO, YOKO

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 390 958 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición lubricante.

5 Esta invención se refiere generalmente a composiciones lubricantes y hace referencia en particular a una composición lubricante que contiene un aceite lubricante de base y uno o más compuestos de molibdeno y que tiene un contenido de metal alcalino total que contiene sodio por debajo de 100 ppm.

10 En la presente situación relativa a los vehículos automóviles, los controles que se refieren a la economía del combustible, emisiones de gases de escape y similares se han hecho más estrictos. Detrás de estos controles están las preocupaciones sobre la protección del medio ambiente del calentamiento global, contaminación del aire, lluvia ácida y similares, así como la protección de los recursos naturales, especialmente de preocupación el agotamiento de los depósitos limitados de petróleo. En la misma línea que la tendencia anterior, la economía de combustible de los automóviles es el medio más eficaz disponible en la actualidad. Con esta finalidad, es importante que el automóvil sea mejorado con respecto al peso de la estructura, rendimiento del motor y similares, mientras que las mejoras en el aceite del motor, en lo que respecta a una viscosidad disminuida, la adición de aditivos adecuados reguladores del rozamiento, etc., son también muy importantes.

15 Los aceites para motores de automóviles, sin embargo, deben ser usados actualmente bajo condiciones más graves que en el pasado. Esto se debe parcialmente a las condiciones de rozamiento dificultadas o adversas entre el aceite del motor y el motor, y las elevadas temperaturas del aceite que acompañan a los aumentos de la producción de rendimiento del motor. Otra causa se observa en las cantidades reducidas de aceite de motor con el fin de reducir el peso del automóvil. Por tanto, las reducciones de la viscosidad son una causa de desgaste o gripado del motor.

20 Por lo tanto, ha surgido una demanda intensa en cuanto al desarrollo de un aditivo que pueda superar los problemas que surgen de los aceites de motor que tienen viscosidades reducidas. Un aceite de motor contiene generalmente, para mantener el rendimiento deseado, diversos aditivos como aditivos reguladores del rozamiento, antioxidantes, agentes limpiadores, dispersantes, agentes para presiones extremas, mejoradores del índice de viscosidad, depresores del punto de congelación, agentes antidesgaste y similares. Por ejemplo, la patente japonesa puesta a disposición pública nº 5-508188 describe una composición lubricante en la que se incorporan una sal de metal alcalino sobre-basificada como un metal de sodio, potasio, litio o similar de un compuesto orgánico ácido, un dispersante, dihidrocarbonil-ditiofosfato y un antioxidante, para reducir el deterioro y evitar el desgaste del motor y para evitar la formación de lodos. Sin embargo, con el fin de resolver los problemas de desgaste y gripado anteriormente indicados, los compuestos de organomolibdeno son actualmente considerados como aditivos esenciales.

35 También, la patente japonesa puesta a disposición pública nº 5-279686 sugiere que las características de rozamiento de un aceite de motor pueden ser mejoradas, sin que se perjudiquen la resistencia al desgaste y otras cualidades importantes, mediante la formulación de un compuesto de organomolibdeno, un éster graso, un agente limpiador metálico (sulfonato de calcio, sulfonato de magnesio, fenato de calcio y fenato de magnesio), un dispersante limpiador para suprimir cenizas (bencilamina, su derivado de boro, una imida de alquencil-succinato y su derivado de boro) y un agente anti-desgaste [ditiofosfato de zinc (ZDTP) y ditiocarbamato de zinc (ZDTC)].

40 Las juntas homocinéticas (CVJ) están siendo ampliamente usadas para los números rápidamente crecientes de vehículos FF y 4WD o vehículos FR con suspensión independiente. Aunque las CVJ son usadas para transmitir la potencia del motor a las ruedas, la transmisión de potencia suave es necesaria también incluso cuando el volante ha sido girado a la izquierda o a la derecha. Con esta finalidad, las CVJ son generalmente una junta de tipo émbolo que es axialmente deslizable en el lado del motor y una junta de tipo fija que está fijada axialmente en el lado de la rueda. La junta de émbolo implica una resistencia al deslizamiento que surge en la dirección axial a partir de sus balanceos y deslizamiento y sus recíprocos, conduciendo así a un ruido y vibración no deseables en un vehículo de transmisión automática, a saber, vibración durante el ralentí, balanceo durante la puesta en marcha y aceleración del coche y frecuencia de percusión y ruidos ocultos del coche a ciertas velocidades. La amortiguación de las vibraciones es actualmente un problema significativo para cumplir con la demanda de vehículos automóviles más silenciosos y confortables. Consecuentemente, la atención se ha dirigido no solamente a mejorar las propias juntas, sino también a mejorar las composiciones de grasas que se aplican a las mismas.

50 Debido al hecho de que las vibraciones amortiguadas de un automóvil están correlacionadas con el coeficiente de rozamiento y, por tanto, conducen a un ahorro de combustible, se ha buscado una composición grasa que pudiera mantener las vibraciones en un mínimo absoluto.

El disulfuro de molibdeno, un aditivo de tipo azufre-fósforo, un aditivo de tipo plomo o similar ha sido empleado hasta ahora como un aditivo para ser incorporado en una composición grasa para ser usada con juntas homocinéticas. Sin embargo, en los últimos años, se han empezado a usar compuestos de organomolibdeno en la producción de una

grasa que exhiba vibraciones amortiguadas, que es una cualidad clave en la técnica, es decir, una grasa con una baja producción de rozamiento.

5 La patente japonesa puesta a disposición pública nº 6-184583, por ejemplo, describe una grasa para ser usada con juntas homocinéticas y también una composición grasa para estas juntas que se formula una grasa con molibdeno, ditiofosfato, ditiocarbamato de molibdeno y ZDTC.

Sin embargo, los aceites para motores están compuestos habitualmente por una amplia diversidad de aditivos, como ya se ha expuesto. En estos aceites, los aditivos tienden a interactuar en algunos casos unos con otros, no consiguiendo así conferir sus respectivas propiedades inherentes.

10 Además de ello, cuando se tiene en cuenta la tendencia predominante respecto a un ahorro de combustible mejorado por kilometraje, resultan importantes el desarrollo del rendimiento físico de un compuesto de organomolibdeno dado y su retención. En este caso, es necesaria una investigación para comprobar cuál de los diversos aditivos seleccionado tendría que ser formulado de forma de que el compuesto de organomolibdeno pudiera desarrollar completamente su rendimiento.

15 En el caso de la grasa de la patente japonesa puesta a disposición pública nº 6-184583 anteriormente citada, se ha encontrado que no es necesariamente alcanzable un buen rendimiento de reducción del rozamiento.

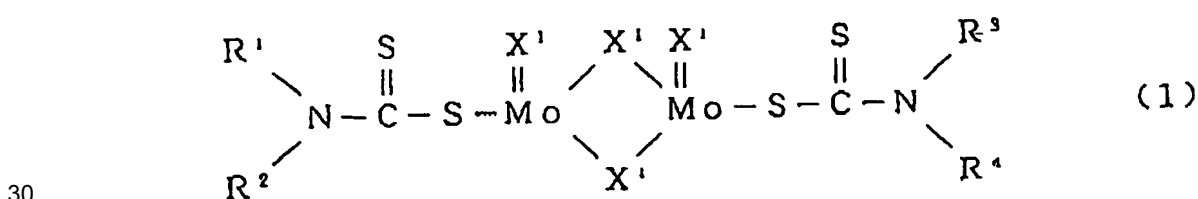
El documento EPO 638.582 describe una composición de oxisulfuro-ditiocarbamato de molibdeno en polvo que exhibe una baja acción corrosiva y excelentes propiedades lubricantes.

El documento JP 51080825 describe un aditivo a presión elevada para lubricantes preparados a partir de trisulfuro de molibdeno, sec-amina y disulfuro de carbono.

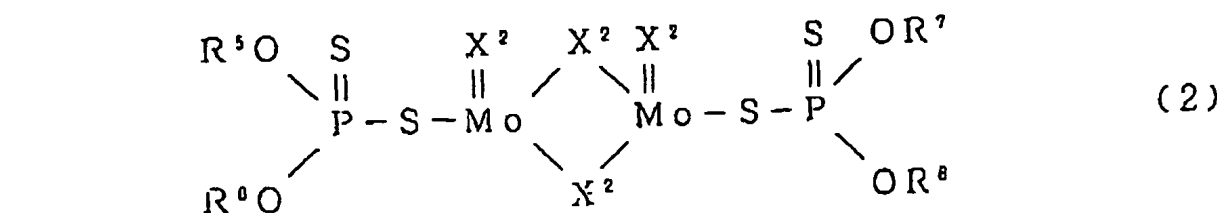
20 Consecuentemente, la presente invención busca proporcionar una composición lubricante adecuada para ser usada como un aceite lubricante.

25 Como consecuencia de una investigación intensiva realizada en un esfuerzo de superar las deficiencias que anteceden de la técnica anterior, los presentes inventores han encontrado ahora que la reducción del rozamiento puede ser mejorada con un buen coeficiente de rozamiento disminuyendo el contenido de metal alcalino, particularmente de sodio metálico, en una composición lubricante. La presente invención está basada en este descubrimiento.

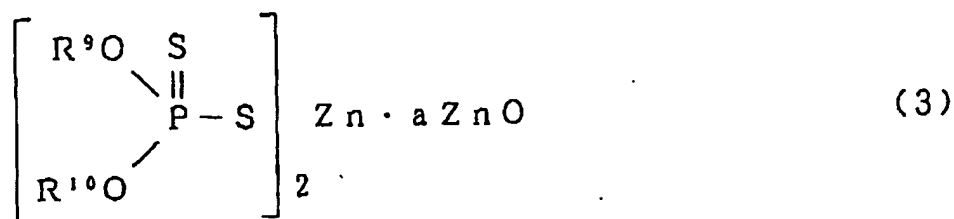
La presente invención proporciona una composición lubricante que comprende un aceite de base, uno o más compuestos de organomolibdeno seleccionados entre el grupo que consiste en ditiocarbamatos de oximolibdeno sulfurados representados por la fórmula (1)



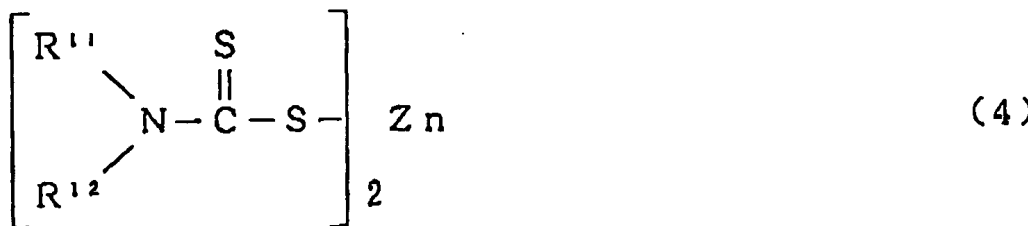
en la que R¹ a R⁴ son cada uno un grupo hidrocarbilo, X¹ es un átomo de oxígeno o azufre y la relación atómica de oxígeno a azufre es de 1:3 a 3:1; y ditiofosfatos de oximolibdeno sulfurados representados por la fórmula (2)



en la que R⁵ a R⁸ son cada uno un grupo hidrocarbilo y X² es un átomo de oxígeno o azufre y la relación atómica de oxígeno a azufre es de 1:3 a 3:1; y uno o más compuestos de organozinc seleccionados entre el grupo que consiste en ditiofosfatos de zinc representados por la fórmula (3)



en la que a es 0 o 1/3 y R⁹ a R¹⁰ son cada uno un grupo hidrocarbilo; y ditiocarbamatos de zinc representados por la fórmula (4)



5 en la que R¹¹ y R¹² son cada uno un grupo hidrocarbilo; y agentes limpiadores seleccionados entre sulfonatos, fenatos y carboxilatos de metales alcalinotérreos neutros o altamente básicos;

caracterizada porque dicha composición tiene un contenido total de metales alcalinos, incluido sodio metálico por debajo de 100 ppm y en que el aceite de base es un aceite de base para aceites lubricantes.

10 En un segundo aspecto de la presente invención, una cantidad del compuesto de organomolibdeno añadida varía en el intervalo de 0,005 a 0,2 por ciento en peso en términos de molibdeno basado en el peso del aceite de base para aceites lubricantes, y una cantidad añadida al compuesto de organozinc varía en el intervalo de 0,0005 a 2 por ciento basado en el peso del aceite de base para aceites lubricantes.

15 La composición lubricante según la presente invención contiene dicho compuesto de organomolibdeno como un componente esencial. Con el fin de asegurar que este compuesto es capaz de exhibir sus características físicas peculiares, el contenido total de un metal alcalino que incluye sodio en la composición debe ser ajustado por debajo de 100 ppm, preferentemente por debajo de 50 ppm. Adicionalmente, los metales alcalinos mencionados en la presente memoria descriptiva son los clasificados en el grupo I de la Tabla Periódica en los que están incluidos litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y francio.

20 En general, un metal alcalino como sodio queda introducido en la composición lubricante resultante en los casos en que este metal alcalino no haya sido completamente retirado después de ser empleado como un catalizador o material de partida en la separación y purificación y síntesis del aceite lubricante de base deseado. Otro caso se encuentra con respecto a metales alcalinos o sus sales que no son completamente eliminados con posterioridad a su uso como un catalizador o material de partida en las síntesis de diversos aditivos, como es común en la práctica frecuentemente. Los compuestos de metales alcalinos para ser usados como materiales de partida y catalizadores
25 están ilustrados por reactivos básicos como hidróxidos alcalinos, sulfuros alcalinos, hidrosulfuros alcalinos, óxidos alcalinos, alcoholatos alcalinos y similares y reactivos reductores como metales alcalinos, haluros de metales alcalinos, haluros de álcali-aluminio, haluros de álcali-boro y similares.

30 En el caso en que la composición lubricante de la presente invención se aplique como una composición de aceite lubricante, se pueden añadir a menudo aditivos como, por ejemplo, un agente limpiador de tipo metal alcalino. Sin embargo, el uso de este aditivo particular no es preferible en la práctica de la presente invención.

35 Los compuestos de organomolibdeno que pueden ser usados en la presente invención incluyen, además de MoDTC y MoDTP, los productos de reacción de ácido molibídico con aminas, organofosfatos de oximolibdeno, xantato de oximolibdeno (sulfurado), productos de reacción de molibdeno con nitrógenos básicos, dispersantes que contienen molibdeno y similares. El MoDTC y el MoDTP entre estos compuestos resultan particularmente afectados por el contenido de sodio en la composición lubricante.

40 Según la composición lubricante de la presente invención, el MoDTC está representado por los compuestos de fórmula (1) anteriormente indicada, mientras que el MoDTP está representado por los compuestos de fórmula (2) anteriormente mostrada. En ambas fórmulas, R¹ a R⁴ y R⁵ a R⁸ son grupos hidrocarbilos que pueden ser de naturaleza saturada, insaturada, encadenada, de cadena ramificada o de cadena lineal. Estos grupos hidrocarbilos pueden ser de naturaleza alifática, alicíclica o aromática, en los que están incluidos los grupos alquilo, alquenilo,

alquilarilo, cicloalquilo, cicloalquenilo y similares.

5 Los grupos alquilos adecuados se escogen entre los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo terciario, pentilo, isopentilo, neopentilo, pentilo terciario, exilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, isotridecilo, miristilo, palmitilo, estearilo, eicosilo, docosilo, tetracosilo, triacontilo, 2-octil-dodecilo, 2-dodecilhexadecilo, 2-tetradecilooctadecilo, monometil-isoestearilo ramificado y similares.

Los grupos alquilenos adecuados se escogen entre vinilo, alilo, propenilo, isopropenilo, butenilo, isobutenilo, pentenilo, isopentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, undecenilo, dodecenilo, tetradecenilo, oleilo y similares.

10 Los grupos alquilarilos adecuados se escogen entre los grupos fenilo, tolilo, xililo, cumenilo, mesitilo, bencilo, fenetilo, estirilo, cinamilo, benzohidrido, tritilo, etilfenilo, propilfenilo, butilfenilo, pentilfenilo, hexilfenilo, heptilfenilo, octilfenilo, nonilfenilo, alfa-naftilo, beta-naftilo y similares.

Los grupos cicloalquilo y cicloalquenilo se escogen entre los grupos ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, metil-ciclopentilo, metil-ciclohexilo, metil-cicloheptilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, cicloheptenilo, metil-ciclopentenilo, metil-ciclohexenilo, metil-cicloheptenilo y similares.

15 Los grupos sustituyentes R^1 a R^8 pueden ser iguales o diferentes, es decir, R^1 a R^4 pueden ser iguales o diferentes respecto a R^5 a R^8 . Cuando el aceite de base es un aceite de base para aceites lubricantes, es decir, en que la composición lubricante es una composición de aceite lubricante, un grupo alquilo de 8 a 13 átomos es preferido como R^1 a R^4 que están en MoDTC y un grupo alquilo de 6 a 13 átomos como R^5 a R^8 que están en MDTP. En el caso de que R^1 a R^4 sean diferentes unos de otros, es preferible que la composición de aceite lubricante resultante tenga un agotamiento largo o una vida de servicio larga.

20

Cada uno de X^1 en la fórmula (1) y X^2 en la fórmula (2) es un átomo de oxígeno o azufre y pueden ser iguales o diferentes. Un número demasiado pequeño de átomos de oxígeno conduce a una lubricidad insuficiente y un número demasiado grande de átomos de azufre hace que la composición lubricante acabada sea altamente corrosiva. La relación atómica de oxígeno a azufre es de 1:3 a 3:1.

25 En la composición lubricante según la presente invención, los compuestos de organomolibdeno anteriormente especificados pueden ser usados aisladamente o en combinación. Aunque no está particularmente restringida, la cantidad de este compuesto añadido está por sí misma limitada en cuanto a ganar en una lubricidad adecuada y evitar una formación adversa de lodos. Por ejemplo, cuando la composición lubricante es una composición de aceite lubricante, el compuesto de organomolibdeno puede ser usado en una cantidad de 0,005 a 0,2 por ciento en peso en términos de molibdeno, preferentemente 0,01 a 0,1 por ciento en peso, basado en el aceite de base seleccionado.

30

El MoDTC y el MoDTP tienden a contener un mayor contenido de metales alcalinos, particularmente metales de sodio, ya que son sintetizados habitualmente o con el uso de un compuesto de metal alcalino, especialmente de hidrosulfuro de sodio. Por tanto, es preferido que el MoDTC y el MoDTP para ser usados en la composición lubricante de la presente invención deriven, por ejemplo, de los métodos de producción anteriormente establecidos.

35 El MoDTC puede ser producido preferentemente mediante el método descrito, por ejemplo, en la patente japonesa puesta a disposición pública nº 56-12638. En este método conocido, el trióxido de molibdeno o la sal de molibdato se hace reaccionar con un sulfuro alcalino o hidrosulfuro alcalino, seguido de la adición de disulfuro de carbono y una amina secundaria y la reacción se continúa a una temperatura apropiada.

40 El MoDTP puede ser producido preferentemente mediante los métodos expuestos, por ejemplo, en la patente japonesa hecha pública nº 61-87690 y 61-106587. Ambos métodos están concebidos para hacer reaccionar un sulfuro de metal alcalino o hidrosulfuro de metal alcalino, seguido de la adición de P_2S_5 y una amina secundaria y la reacción se continúa a una temperatura apropiada.

45 La composición lubricante de la presente invención incorpora uno o ambos de ZDTP y ZDTC como compuestos de organozinc. El ZDTP está representado por los compuestos de fórmula (3) como se mostró anteriormente y R^9 y R^{10} en la fórmula son cada uno grupos hidrocarbilos análogos a R^1 a R^8 . El ZDTC está representado por los compuestos de fórmula (4) también indicados con anterioridad y R^{11} y R^{12} son cada uno grupos hidrocarbilos similares a R^1 a R^8 .

En el ZDTP de fórmula (3), R^9 y R^{10} son cada uno grupos hidrocarbilos y pueden ser iguales o diferentes. Ambos grupos sustituyentes pueden ser seleccionados, como R^1 a R^8 , entre grupos alquilo, alquenilo o alquilarilo y similares, entre los cuales es particularmente preferido un grupo alquilo de 3 a 14 átomos de carbono.

50 Además, entre el R^9 y el R^{10} de uno o más compuestos ZDTP para ser usados, más de un 60% están ocupados preferentemente por un grupo alquilo primario. La cantidad restante de menos de 40% puede ser un grupo alquilo

secundario y/o alquilo terciario.

En la fórmula (3), a es 0 ó 1/3 y el compuesto resultante se denomina un "ZnDTP neutro" cuando a es cero y un "ZnDTP básico" cuando a es 1/3.

5 El ZDTP para ser usado en la presente invención puede ser obtenido mediante el método descrito, por ejemplo, en la patente japonesa puesta a disposición pública nº 48-37251. Es decir, P_2S_5 se hace reaccionar con un alcohol dado para formar un ácido ditio-fosfórico sustituido con alquilo que es seguidamente neutralizado o basificado con óxido de zinc, con lo que se prepara una sal de zinc.

10 En el ZDTC de fórmula (4) R^{11} y R^{12} son cada uno grupos hidrocarbilos y pueden ser iguales o diferentes. Los dos grupos sustituyentes se seleccionan, como R^1 a R^8 , entre grupos alquilo, alquenoilo o alquilarilo y similares, entre los que es particularmente preferido un grupo alquilo de 3 a 14 átomos de carbono.

15 Uno o más miembros de los compuestos de organozinc anteriores son usados en la composición lubricante de la presente invención. Cuando la composición es aplicada en forma de una composición de aceite lubricante, no existe ninguna restricción particular sobre la cantidad del compuesto de organozinc que va a ser añadido. Sin embargo, una cantidad demasiado pequeña de este compuesto da lugar a un nivel insuficiente de rendimiento a presiones extremas. Inversamente, una cantidad demasiado grande del compuesto es responsable de propiedades impedidas de rendimiento a presiones extremas y resistencia a la oxidación. En lo que respecta al ZDTP, como contiene fósforo, tiende a contaminar los catalizadores empleados en sistemas de tratamiento de gases de escape. Por lo tanto, el compuesto de organozinc es añadido en una cantidad de 0,005 a 2% en peso, preferentemente de 0,01 a 1% en peso, basado en el peso del aceite lubricante de base seleccionado. El compuesto de organozinc contribuye a mejoras en el rendimiento a presiones extremas y la resistencia a la oxidación de la composición lubricante.

20 La composición lubricante de la presente invención está comprendida por un aceite de base, uno o más compuestos de organomolibdeno como se especificó anteriormente y uno o más compuestos de organozinc, como se estableció anteriormente. En este caso, el aceite de base es un aceite de base para aceites lubricantes.

25 El aceite de base para aceites lubricantes que puede ser usado como el aceite de base puede ser de aceites minerales o sintéticos. Mediante la expresión "aceite mineral" se quiere indicar los derivados del craqueo de petróleo en bruto y de la posterior destilación y refinado. En la expresión "aceite mineral" están incluidos aceites parafínicos, aceites nafténicos y aceites disponibles a partir de la hidrogenación y refinado con disolventes de los mismos. La expresión "aceites sintéticos" indica un aceite lubricante químicamente sintetizado e incluye poli-alfa-olefinas, poliisobutileno (polibutenos), diésteres, ésteres de polioles, ésteres de fosfatos, ésteres de silicatos, polialquilenlicos, polifenil-éteres, siliconas, compuestos de flúor, alquil-bencenos y similares.

30 Cuando la composición lubricante de la presente invención es usada como una composición de aceite para motor, es preferido seleccionar como la base un aceite mineral como aceites hidrogenados y aceites refinados de hidrogenación, aceites sintéticos como poli-alfa-olefinas, diésteres, ésteres de polioles y similares.

35 Si la composición lubricante de la presente invención es usada como una composición de aceite lubricante, pueden ser incorporados numerosos aditivos conocidos que se escogen entre relajantes del rozamiento como ácidos grasos, alcoholes superiores, ésteres y similares, agentes para presiones extremas como de tipo azufre, cloro, fósforo u organometálico o similares, antioxidantes como fenoles, aminas y similares, dispersantes como imido-succinatos, bencilaminas y similares, mejoradores del índice de viscosidad como poli(met)acrilatos de peso molecular elevado, poliisobutilenos, poliestirenos, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de estireno-isobutileno y similares, antiespumantes como ésteres, siliconas y similares, agentes para prevenir la corrosión, depresores del punto de congelación y aminas de ácido molíbdico. La cantidad de cada uno de estos aditivos que va a ser añadido está dentro del intervalo comúnmente aceptado en la técnica.

45 Ventajosamente, la composición de aceite lubricante que tiene la formulación anteriormente establecida puede ser usada como un lubricante para motores de combustión interna como motores para vehículos que incluyen automóviles, motores de dos tiempos, motores de aeronaves, motores marinos, motores para locomotoras (independientemente de si el sistema de combustión es de gasolina, diesel, gas o turbina), como un fluido de transmisión automática, como lubricante de ejes de transmisión, como lubricante de engranajes y como lubricante para el tratamiento de metales.

50 De acuerdo con la invención, se proporciona una nueva composición de aceite lubricante que exhibe un buen rendimiento o reducción de rozamiento.

Ejemplos

La presente invención se describe adicionalmente a continuación con referencia a los siguientes ejemplos.

ES 2 390 958 T3

Los detalles de los componentes usados en las composiciones lubricantes de la invención y comparativas se proporcionan a continuación.

Aceites de base

Aceite de base para aceite lubricante:

- 5 Un aceite de IV (índice de viscosidad) elevado de una clase mineral derivado sometiendo un aceite mineral inducido de petróleo en bruto a un procedimiento de hidrocrackeo; viscosidad cinemática: 4,1 cSt a 100°; IV: 126; contenido de sodio: por debajo de 100 ppm.

Compuestos de organomolibdeno

Compuesto de Mo 1:

- 10 MoDTC de R¹ a R⁴ = grupo 2-etilhexilo, X¹ = S/O = 2:2 en la fórmula (1); contenido de sodio: por debajo de 10 ppm.

Compuesto de Mo 2:

MoDTC de R¹ a R⁴ = grupo 2-etilhexilo:grupo isotridecilo = 1:1, X¹ = S/O = 2:2 en la fórmula (1); contenido de sodio: por debajo de 10 ppm.

Compuesto de Mo 3:

- 15 MoDTP de R⁵ a R⁸ = grupo 2-etilhexilo, X² = S/O = 2:2 en la fórmula (2); contenido de sodio: por debajo de 10 ppm.

Compuesto de Mo 4:

MoDTC de R¹ a R⁴ = grupo n-butilo, X¹ = S/O = 2:2 en la fórmula (1); contenido de sodio: por debajo de 10 ppm.

Agente limpiador 1:

- 20 Sulfonato de calcio; contenido de sodio: por debajo de 10 ppm.

Agente limpiador 2:

Sulfonato de magnesio; contenido de sodio: por debajo de 10 ppm.

Agente limpiador 3:

Salicilato de calcio; contenido de sodio: por debajo de 10 ppm.

- 25 Agente limpiador 4:

Fenato de sodio; contenido de sodio: 10,5 por ciento en peso.

Compuestos de organozinc

ZDTP:

- 30 R⁹ a R¹⁰ = grupo 2-etilhexilo (grupo alquilo primario), sal neutra:sal básica = 55:45 (en relación en moles) en la fórmula (3); contenido de sio: por debajo de 10 ppm.

ZDTC:

R¹¹ a R¹² = grupo 2-etilhexilo en la fórmula (4); contenido de sio: por debajo de 10 ppm.

Compuesto de Na:

Sulfito de sodio (prevención de la corrosión) (contenido de sodio: 36,5%)

ES 2 390 958 T3

El contenido de sodio de cada uno de los componentes anteriores se midió mediante un procedimiento ICP después de una incineración. Se detectaron metales alcalinos distintos de sodio metálico en el aceite de base para aceite lubricante, compuestos de Mo 1 a 4, ZDTP, ZDTC o agentes limpiadores 1 a 3.

Ejemplo 1

- 5 Los componentes anteriormente preparados se formularon en las proporciones mostradas en las Tablas 1 y 2 siguientes, mediante los cuales se proporcionaron las composiciones lubricantes de la invención y comparativas. En estas Tablas, los valores numéricos relativos a los compuestos de Mo están expresados en porcentaje en peso en términos de molibdeno y los demás valores están expresados en porcentaje en peso.

Las composiciones lubricantes resultantes fueron examinadas en cuanto a sus coeficientes de rozamiento.

- 10 Ensayo de medición del coeficiente de rozamiento

Se llevaron a cabo mediciones del coeficiente de rozamiento con un aparato de medición RSV y bajo el conjunto de condiciones indicadas a continuación.

Condiciones de las mediciones:

Contacto de línea:

- 15 El ensayo se hizo de acuerdo con el ensayo de contacto de línea de cilindro sobre placa. A saber, se ajustó un cilindro superior (15 x 22 mm) verticalmente colocado en la dirección de oscilación en una placa (24 x 6,85 mm) y seguidamente se deja vibrar por oscilación. Después del transcurso de 7 minutos, se hizo una medición del coeficiente de rozamiento. Tanto el cilindro como la placa estaban hechos de SUJ-2.

Carga: 200 N

- 20 Temperatura: 80°C

Tiempo de medición: 15 minutos

Amplitud vibracional: 1 mm

Ciclo: 50 Hz

Los resultados del ensayo se muestran en las Tablas 1 y 2.

- 25

Tabla 1

Producto inventivo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Compuesto de Mo 1	0,07	0,07	0,07			0,02		0,07	0,01			0,07
Compuesto de Mo 2				0,07			0,15			0,01	0,06	
Compuesto de Mo 3					0,07							
Agente limpiador 1	1,0					1,0	1,0	1,0			1,0	1,0
Agente limpiador 2		1,0							1,0			
Agente limpiador 3			1,0	1,0	1,0					1,0		
ZDTP								1,0	1,0	1,2	0,2	
ZDTC												1,0

ES 2 390 958 T3

Contenido de Na (ppm)	1,6	2,8	2,2	3,0	1,8	1,5	1,6	2,7	2,2	3,2	2,0	2,3
Coefficiente de rozamiento	0,07	0,09	0,075	0,07	0,075	0,10	0,065	0,076	0,09	0,06	0,06	0,09

Tabla 2

Producto comparativo	1	2	3	4	5	6
Compuesto de Mo 1	0,07					0,07
Compuesto de Mo 2		0,07			0,15	
Compuesto de Mo 3			0,07			
Agente limpiador 4	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
ZDTP						1,0
Contenido de Na (ppm)	1,000	1,010	1,010	1,010	1,010	1,010
Coefficiente de rozamiento	0,12	0,12	0,12	0,15	0,13	0,12

Ejemplo 2, útil para comprender la invención y no una realización de la invención.

5 Los componentes que anteceden fueron formulados en las proporciones recogidas en las Tablas 3 y 4 siguientes, con lo cual se obtuvieron composiciones de grasas de la invención y comparativas. En estas Tablas, todas las cifras numéricas se expresan en porcentaje en peso con relación al peso de una grasa de base dada.

Las composiciones de grasas resultantes fueron ensayadas con respecto a sus propiedades de rozamiento bajo el conjunto de condiciones indicadas a continuación.

Ensayo de rozamiento:

Contacto puntual:

10 El ensayo se hizo de acuerdo con el ensayo de contacto puntual de cilindro sobre placa. A saber, se dispuso una bola superior (10 mm) en una placa (24 x 7,85 mm) y seguidamente se dejó vibrar por oscilación. Tras el transcurso de 2 horas, se hizo una medición del coeficiente de rozamiento. Tanto la bola como la placa estaban hechas de SUJ-2.

Carga: 200 N

15 Temperatura: 50°C

Tiempo de medición: 2 horas

Amplitud vibracional: 1 mm

Ciclo: 50 Hz

Ensayo de resistencia al desgaste:

20 El coeficiente de rozamiento y el diámetro de la marca por desgaste se midieron con un aparato de ensayo de cuatro bolas a velocidad elevada bajo el conjunto de condiciones indicadas a continuación.

Revolución: 1800 rpm

Carga: 40 kg

Temperatura: 40°C

25 Tiempo: 60 minutos

ES 2 390 958 T3

Las composiciones de grasa ensayada y los resultados del ensayo se muestran en las Tablas 3 y 4, en las que las cifras numéricas están expresadas mediante porcentaje en peso.

Tabla 3

Producto inventivo	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Grasa de base nº	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Compuesto de Mo 4	3,0									
Compuesto de Mo 1		3,0								
Compuesto de Mo 2			3,0							
Compuesto de Mo 3				3,0						
ZDTP	3,0	3,0	3,0	3,0		3,0	3,0		0,5	
ZDTC					3,0			3,0		
Contenido de Na (ppm)	10	11	9	9	12	10	15	18	10	13
SRV/Coeficiente de rozamiento	0,32	0,045	0,047	0,035	0,035	0,048	0,034	0,049	0,046	0,046
	0,53	0,52	0,55	0,50	0,45	0,55	0,45	0,57	0,55	0,55

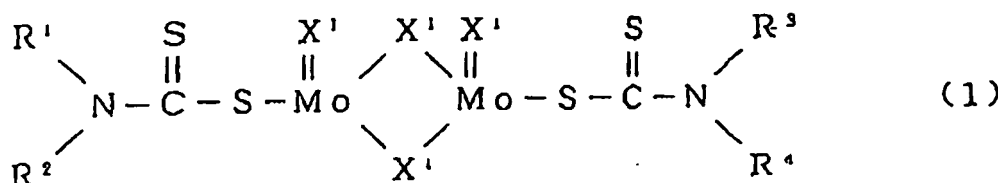
Tabla 4

Producto comparativo	7	8	9	10	11	12	13
Grasa de base nº	1	1	1	1	1	2	2
Compuesto de Mo 4	3,0				3,0	3,0	3,0
Compuesto de Mo 1		3,0					
Compuesto de Mo 2			3,0				
Compuesto de Mo 3				3,0			
ZDTP	3,0	3,0	3,0	3,0		3,0	3,0
ZDTC					3,0		
Compuesto de Na	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
Contenido de Na (ppm)	3,500	3,600	3,500	3,700	3,700	21,000	17,000
SRV/coeficiente de rozamiento	0,06	0,070	0,064	0,07	0,064	0,07	0,07
Ensayo de cuatro bolas a velocidad elevada, marca de desgaste (mm)	0,63	0,75	0,65	0,73	0,65	0,74	0,75

REIVINDICACIONES

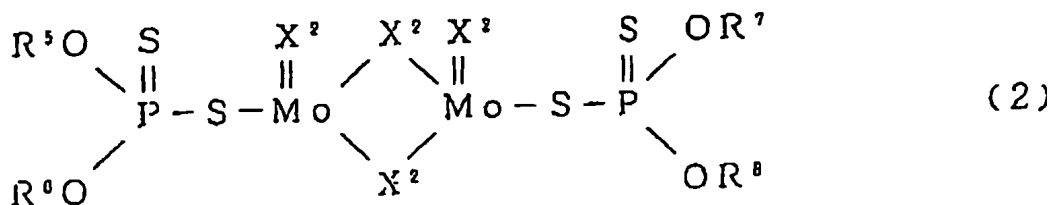
1. Una composición lubricante que comprende un aceite de base, uno o más compuestos de organomolibdeno seleccionados entre el grupo que consiste en ditiocarbamatos de oximolibdeno sulfurados representados por la fórmula (1)

5

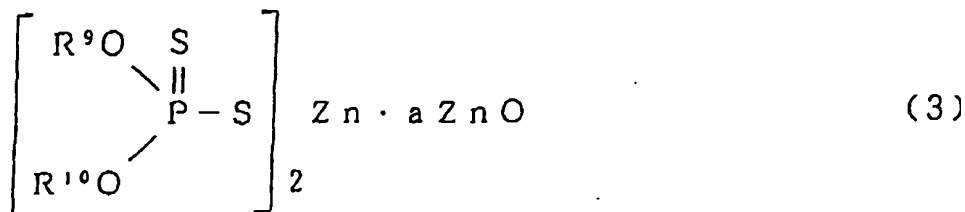


en la que R¹ a R⁴ son cada uno un grupo hidrocarbilo, X¹ es un átomo de oxígeno o azufre y la relación atómica de oxígeno a azufre es de 1:3 a 3:1; y ditiocarbamatos de oximolibdeno sulfurados representados por la fórmula (2)

10

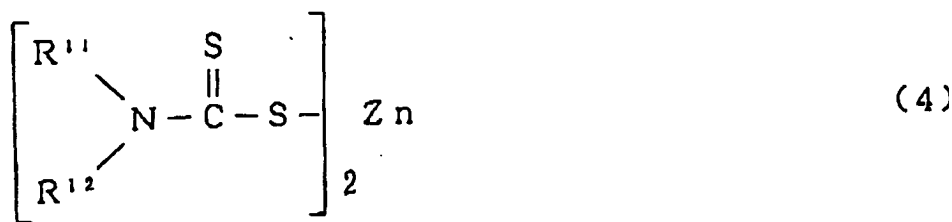


en la que R⁵ a R⁸ son cada uno un grupo hidrocarbilo y X² es un átomo de oxígeno o azufre y la relación atómica de oxígeno a azufre es de 1:3 a 3:1; y uno o más compuestos de organozinc seleccionados entre el grupo que consiste en ditiocarbamatos de zinc representados por la fórmula (3)



en la que a es 0 ó 1/3 y R⁹ a R¹⁰ son cada uno un grupo hidrocarbilo; y ditiocarbamatos de zinc representados por la fórmula (4)

15



en la que R¹¹ y R¹² son cada uno un grupo hidrocarbilo; y agentes limpiadores seleccionados entre sulfonatos, fenatos y carboxilatos de metales alcalinotérreos neutros o altamente básicos;

caracterizada porque dicha composición tiene un contenido total de metales alcalinos, incluido sodio metálico, por debajo de 100 ppm y en que el aceite de base es un aceite de base para aceites lubricantes.

20 2. La composición lubricante según la reivindicación 1, en la que una cantidad del compuesto de organomolibdeno añadido varía en el intervalo de 0,005 a 0,2 por ciento en peso en términos de molibdeno basado en el peso del aceite de base para aceites lubricantes y una cantidad añadida al compuesto de organozinc varía en el intervalo de 0,005 a 2 por ciento basado en el peso de aceite de base para aceites lubricantes.