

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 257**

51 Int. Cl.:

**C10M 163/00** (2006.01)  
**C10M 135/00** (2006.01)  
**C10M 137/02** (2006.01)  
**C10M 137/10** (2006.01)  
**C10M 159/24** (2006.01)  
**C10N 10/04** (2006.01)  
**C10N 20/02** (2006.01)  
**C10N 30/00** (2006.01)  
**C10N 30/06** (2006.01)  
**C10N 40/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2005 E 05745980 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2013 EP 1752517**

54 Título: **Composición de aceite lubricante para transmisión manual**

30 Prioridad:

**01.06.2004 JP 2004163030**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**22.10.2013**

73 Titular/es:

**NIPPON OIL CORPORATION (50.0%)  
3-12, NISHI-SHIMBASHI 1-CHOME, MINATO-KU  
TOKYO 105-8412, JP y  
TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA (50.0%)**

72 Inventor/es:

**KUROSAWA, OSAMU;  
TAKAHASHI, MASATO;  
MATSUOKA, TOORU;  
YAMAMORI, KAZUO;  
SAITO, KOJI;  
YONEDA, TETUZO;  
YAMAMOTO, YOSHIKAZU y  
ICHIKAWA, AKIHIKO**

74 Agente/Representante:

**MILTENYI, Peter**

**ES 2 426 257 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 de aceite lubricante para transmisión manual

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a composiciones de aceite lubricante para transmisiones manuales, particularmente a composiciones de aceite lubricante para transmisión manual con excelentes propiedades de ahorro de combustible.

**Antecedentes de la invención**

10 En los últimos años, se han buscado con urgencia ahorros de energía de automóviles, máquinas de construcciones y máquinas agrícolas como una de las medidas para reducir la emisión de gas de dióxido de carbono desde el punto de vista de tratar con problemas medioambientales. Por consiguiente, se requiere que los aceites lubricantes usados en estas máquinas tengan más menos resistencia a la agitación y resistencia a la fricción que antes.

15 Las transmisiones manuales de automóviles tienen sistemas de cojinetes de engranajes. Por tanto, el ahorro de energía, es decir, el ahorro de combustible de automóviles equipados con tales transmisiones puede lograrse reduciendo la viscosidad de un aceite lubricante de transmisión porque puede reducirse la resistencia a la agitación y la resistencia a la fricción (pérdida por fricción) del mismo, dando como resultado una mejora en la eficacia de transmisión de potencia de las transmisiones.

20 Los aceites lubricantes conocidos para transmisiones manuales, que tienen excelente lubricidad y fluidez a baja temperatura, incluyen aquellos con una viscosidad cinemática a 40°C de aproximadamente 150 mm<sup>2</sup>/s (véase, por ejemplo, el documento de patente 1 a continuación). Sin embargo, tales aceites lubricantes conocidos tienen una resistencia a la agitación y resistencia a la fricción demasiado altas para contribuir a la mejora de la eficacia de combustible.

25 Por otro lado, cuando se reduce la viscosidad de un aceite lubricante para transmisiones manuales, se deterioran drásticamente sus propiedades antigripado. Por tanto, el aceite lubricante provoca gripado no sólo de los engranajes y cojinetes de las transmisiones sino también de las horquillas de cambio que determinan la relación de engranajes tras el cambio de marchas, dando posiblemente como resultado vibraciones y defectos, por ejemplo, en las características de cambio de marchas. Se considera que las propiedades antigripado pueden mejorarse con el uso de un aceite lubricante de alta viscosidad tal como se da a conocer en el documento de patente 1 a continuación o con la adición de un aditivo de presión extrema. Se sabe que un compuesto de polisulfuro es eficaz para mejorar las propiedades de fricción entre anillos sincronizadores y conos de engranajes (véase, por ejemplo, el documento de patente 2). Sin embargo, se encuentra que un aceite lubricante de baja viscosidad plantea otros problemas tales como el deterioro de sus propiedades antidesgaste, en particular para evitar que las horquillas de cambio y los anillos sincronizadores que determinan las características de cambio de marchas se desgasten y también el deterioro de las características de cambio de marchas y características de sincronización, dependiendo de la selección de aditivo o la interacción mutua de los mismos. Por tanto, es necesario optimizar la selección de aceites de base, aditivos de presión extrema y otros aditivos que van a combinarse.

(1) Documento de patente 1: publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 9-208976

(2) Documento de patente 2: publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2001-311090

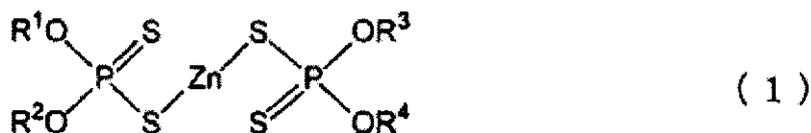
**Descripción de la invención**

40 La presente invención proporciona una composición de aceite lubricante para transmisiones manuales que tiene propiedades antigripado para horquillas de cambio y puede proporcionar a transmisiones manuales excelentes características de cambio de marchas aunque tiene una baja viscosidad. Por consiguiente, la composición puede ahorrar combustible que va a usarse en automóviles.

45 Como resultado de extensos estudios realizados por los inventores de la presente invención para solucionar los problemas descritos anteriormente, la presente invención se logró encontrando que una composición de aceite lubricante de baja viscosidad para transmisiones manuales que comprende un aceite de base lubricante con una viscosidad específica, un detergente metálico específico, un ditiofosfato de zinc específico, un aditivo de presión extrema que contiene azufre y un compuesto que contiene fósforo específico, cada uno en una cantidad específica, tiene propiedades antigripado extremadamente excelentes y podía permitir que las transmisiones mostraran excelentes características de cambio de marchas y contribuir al ahorro de combustible debido a su resistencia a la agitación y pérdida por fricción extremadamente reducidas.

50 Es decir, la presente invención se refiere a una composición de aceite lubricante para transmisiones manuales, que comprende un aceite de base lubricante con una viscosidad cinemática a 100°C de 4 a 6 mm<sup>2</sup>/s, basándose en la masa total de la composición, (A) del 0,14 al 0,20 por ciento en masa en cuanto a magnesio de sulfonato de magnesio, (B) del 0,14 al 0,18 por ciento en masa en cuanto a zinc de ditiofosfato de zinc representado por la

- 5 fórmula (1) a continuación, (C) del 0,3 al 0,5 por ciento en masa en cuanto a azufre de un aditivo de presión extrema que contiene azufre distinto de ditiofosfato de zinc que se selecciona del grupo que consiste en (C-1) compuestos de tiazol, (C-2) compuestos de tiadiazol, (C-3) compuestos de ditiocarbamato, (C-4) compuestos de polisulfuro de dihidrocarbilo y (C-5) compuestos de éster sulfurado, y (D) del 0,02 al 0,05 por ciento en masa en cuanto a fósforo de un fosfito de alquilo, y que tiene una viscosidad cinemática a 40°C de 25 a 30 mm<sup>2</sup>/s:



en la que de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> son cada uno un grupo alquilo secundario que tiene 3 ó 6 átomos de carbono.

- 10 Los aceites de base lubricantes elegibles en la composición de aceite lubricante para transmisiones manuales de la presente invención (también denominada a continuación en el presente documento "composición de aceite lubricante") incluyen cualquier aceite mineral y aceite sintético que se han usado generalmente como aceites de base para aceites lubricantes.

- 15 Los ejemplos de aceites de base lubricantes minerales incluyen aceites parafínicos o nafténicos que pueden producirse sometiendo una fracción de aceite lubricante producida mediante destilación atmosférica o a vacío de un aceite bruto parafínico o nafténico, a una de, o dos o más de, cualquier combinación adecuada de procedimientos de refinado seleccionados de desasfaltado con disolvente, extracción de disolvente, desparafinado con disolvente, desparafinado catalítico, hidrocrackeo, hidrorrefinado, lavado con ácido sulfúrico y tratamiento con arcilla; y n-parafinas. Cuando se combinan dos o más de los procedimientos de refinado, pueden realizarse en cualquier orden o puede repetirse el mismo procedimiento de refinado una pluralidad de veces en diferentes condiciones.

- 20 Los ejemplos de aceites de base sintéticos incluyen, pero no se limitan a, poli- $\alpha$ -olefinas tales como oligómero de 1-octeno, oligómero de 1-deceno y oligómero de etileno-propileno, y/o hidruros de los mismos; oligómeros de isobuteno y/o hidruros de los mismos; isoparafinas; alquilbencenos; alquilnaftalenos; diésteres tales como glutarato de ditridecilo, adipato de di-2-etilhexilo, adipato de diisodecilo, adipato de ditridecilo y cebacato de di-2-etilhexilo; poliol ésteres tales como caprilato de trimetilolpropano, pelargonato de trimetilolpropano, 2-etilhexanoato de pentaeritritol y pelargonato de pentaeritritol; polioxialquilenglicoles; dialquil difenil éteres; polifenil éteres; y mezclas de dos o más cualesquiera seleccionados de estos aceites.

25 Alternativamente, también se usan preferiblemente mezclas de cualquiera de esos aceites minerales y cualquiera de esos aceites sintéticos en una razón arbitraria, es decir, aceites semisintéticos.

El aceite de base lubricante usado en la presente invención tiene necesariamente una viscosidad cinemática a 100°C de 4 a 6 mm<sup>2</sup>/s, preferiblemente de 4,2 a 5,8 mm<sup>2</sup>/s y más preferiblemente de 4,5 a 5,5 mm<sup>2</sup>/s.

- 30 Un aceite de base lubricante con una viscosidad cinemática a 100°C de 4 mm<sup>2</sup>/s o superior hace posible producir una composición de aceite lubricante que es suficiente en cuanto a la formación de película de aceite que conduce a una excelente lubricidad y menos pérdida por evaporación del aceite de base en condiciones de temperatura elevada. Un aceite de base lubricante con una viscosidad cinemática a 100°C de 6 mm<sup>2</sup>/s o menos hace posible producir una composición de aceite lubricante con una pequeña resistencia a la fricción (pérdida por fricción) en sitios de lubricación y menos resistencia a la agitación debido a su pequeña resistencia fluida.

Aunque no se limita, el índice de viscosidad del aceite de base lubricante es preferiblemente de 90 o superior y más preferiblemente de 110 o superior. Un aceite de base lubricante con un índice de viscosidad de 90 o superior hace posible producir una composición de aceite lubricante que tiene tanto capacidad de formación de película de aceite como capacidad de reducción de la resistencia fluida o a la agitación.

- 40 Aunque no se limita, el punto de fluidez del aceite de base lubricante es preferiblemente de 0°C o inferior y más preferiblemente de -5°C o inferior. Un aceite de base lubricante con un punto de fluidez de 0°C o inferior hace posible producir una composición de aceite lubricante que previene menos el movimiento de máquinas a bajas temperaturas.

- 45 Aunque no se limita, la viscosidad cinemática a 40°C del aceite de base lubricante es preferiblemente de 18 mm<sup>2</sup>/s o superior, más preferiblemente de 19 mm<sup>2</sup>/s o superior, y aún más preferiblemente de 21 mm<sup>2</sup>/s o superior con los objetivos de una excelente capacidad de formación de película de aceite, excelente lubricidad y menos pérdida por evaporación del aceite de base a temperaturas elevadas. La viscosidad cinemática a 40°C es preferiblemente de 33 mm<sup>2</sup>/s o menos, más preferiblemente de 32 mm<sup>2</sup>/s o menos, y aún más preferiblemente de 30 mm<sup>2</sup>/s o menos con los objetivos de menos resistencia a la fricción (pérdida por fricción) en sitios de lubricación y menos resistencia a la agitación debido a su menor resistencia fluida.

(A) El sulfonato de magnesio (también denominado "componente (A)" a continuación en el presente documento) de la composición de aceite lubricante de la presente invención es de manera deseable un sulfato de magnesio básico o con exceso de base con un índice de basicidad de preferiblemente 20 a 450 mg de KOH/g y más preferiblemente de 50 a 400 mg de KOH/g. El componente (A) con un índice de basicidad de menos de 20 mg de KOH/g no es preferible porque no puede proporcionar las características requeridas de cambio de marchas, mientras que el componente (A) con un índice de basicidad superior a 450 mg de KOH/g porque es estructuralmente inestable y por tanto deteriora la estabilidad en almacenamiento de la composición resultante. El término "índice de basicidad" usado en el presente documento indica un índice de basicidad medido mediante el método de valoración potenciométrico con ácido perclórico según la sección 7 de la norma JIS K2501 "Productos de petróleo y lubricantes – Determinación del índice de neutralización".

Los ejemplos de sulfonato de magnesio que puede usarse como componente (A) en la presente invención incluyen sales de magnesio de ácidos alquilosulfónicos aromáticos producidos sulfonando compuestos aromáticos de alquilo que tienen un peso molecular de 100 a 1500, preferiblemente de 200 a 700. Los ejemplos específicos de los ácidos alquilosulfónicos aromáticos incluyen ácidos sulfónicos de petróleo y ácidos sulfónicos sintéticos.

Los ácidos sulfónicos de petróleo pueden ser los producidos sulfonando un compuesto aromático de alquilo contenido en la fracción de lubricante de un aceite mineral o ácido de color caoba obtenido como subproducto tras la producción de aceite blanco. Los ácidos sulfónicos sintéticos pueden ser los producidos sulfonando un alquilbenceno que tiene un grupo alquilo ramificado o de cadena lineal, producido como subproducto de una planta para la producción de un alquilbenceno usado como materiales de partida de detergentes o producido alquilando una poliolefina para dar benceno, o los producidos sulfonando un dinonilnaftaleno. Aunque no se limitan, los agentes de sulfonación usados para sulfonar esos compuestos aromáticos de alquilo pueden ser ácido sulfúrico y ácidos sulfúricos fumantes.

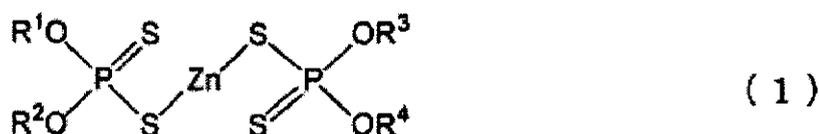
Siempre que el sulfonato de magnesio tenga un índice de basicidad dentro del intervalo de 20 a 450 mg de KOH/g, puede ser una sal neutra (sal normal) producida haciendo reaccionar un ácido alquilsulfónico aromático directamente con una base de magnesio tal como un óxido o hidróxido de magnesio o producida convirtiendo una vez un ácido alquilsulfónico aromático en una sal de metal alcalino tal como una sal de sodio o una sal de potasio y después sustituyendo la sal de metal alcalino por una sal de metal alcalinotérreo; una sal básica producida calentando una sal neutra (normal) de este tipo con una cantidad en exceso de una sal o base de magnesio (hidróxido u óxido de magnesio) en presencia de agua; o una sal con exceso de base (sal superbásica) producida haciendo reaccionar una sal neutra (normal) de este tipo con una base de magnesio en presencia de gas de ácido carbónico.

Estas reacciones se realizan habitualmente en un disolvente (un disolvente de hidrocarburo alifático tal como hexano, un disolvente de hidrocarburo aromático tal como xileno, y aceite de base lubricante ligero). Aunque habitualmente el sulfonato de magnesio está disponible comercialmente en forma diluida con un aceite de base lubricante ligero, es preferible usar tal sulfonato de magnesio cuyo contenido de metal está dentro del intervalo del 1,0 al 20 por ciento en masa y preferiblemente del 2,0 al 16 por ciento en masa.

La composición de aceite lubricante de la presente invención contiene componente (A) en una cantidad necesariamente del 0,14 al 0,20 por ciento en masa y preferiblemente del 0,16 al 0,18 por ciento en masa en cuanto a magnesio basándose en la masa total de la composición. Componente (A) en menos del 0,14 por ciento en masa no es preferible porque la composición resultante no puede proporcionar características de cambio de marchas requeridas y por tanto será mala en cuanto a propiedades antigripado para horquillas de cambio, mientras que composición (A) en más del 0,20 por ciento en masa tampoco es preferible porque la composición resultante estará deteriorada en cuanto a la estabilidad frente a la oxidación.

El uso de sulfonato de magnesio en la cantidad predeterminada en la composición de aceite lubricante de la presente invención puede proporcionar excelentes propiedades antigripado para horquillas de cambio aunque se reduzca la viscosidad de la composición y puede mantener excelentes características de cambio de marchas.

El componente (B) de la composición de aceite lubricante de la presente invención es ditiofosfato de zinc representado por la fórmula



En la fórmula (1), R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son cada uno independientemente un grupo alquilo secundario que tiene 3 ó 6 átomos de carbono. Alternativamente, el componente (B) puede ser una mezcla de ditiofosfato de zinc de fórmula (1) en la que todos de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> son grupos alquilo secundario que tienen 3 átomos de carbono y ditiofosfato de zinc de fórmula (1) en la que todos de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> son grupos alquilo secundario que tienen 6 átomos de carbono, o ditiofosfato

5 de zinc de fórmula (1) en la que uno cualquiera de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> es un grupo alquilo secundario que tiene 3 átomos de carbono y los otros son grupos alquilo secundario que tienen 6 átomos de carbono. En la presente invención, se prefiere particularmente que la composición de aceite lubricante contenga ditiósfato de zinc de fórmula (1) en la que uno cualquiera de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> es un grupo alquilo secundario que tiene 3 átomos de carbono y los otros son grupos alquilo secundario que tienen 6 átomos de carbono con el objetivo de la disolubilidad en un aceite lubricante y una excelente estabilidad en almacenamiento. Tal ditiósfato de zinc puede producirse usando una mezcla de un alcohol secundario que tiene 3 átomos de carbono y un alcohol secundario que tiene 6 átomos de carbono como material de partida.

10 El límite inferior del contenido de componente (B) en la composición de aceite lubricante es del 0,14 por ciento en masa y preferiblemente del 0,15 por ciento en masa en cuanto a zinc basándose en la masa total de la composición. El límite superior del contenido es del 0,18 por ciento en masa y preferiblemente del 0,17 por ciento en masa en cuanto a zinc basándose en la masa total de la composición. Componente (B) en menos del 0,14 por ciento en masa en cuanto a zinc basándose en la masa total de la composición no es eficaz en mejorar las propiedades antigripado. Componente (B) en más del 0,18 por ciento en masa en cuanto a zinc basándose en la masa total de la composición no es eficaz en mejorar las propiedades antigripado y además deteriora la estabilidad frente a la oxidación de la composición de aceite lubricante resultante.

15 El componente (C) se selecciona de los siguientes compuestos (C-1) a (C-5). Entre de (C-1) a (C-5), se usan de manera particularmente preferible compuestos de polisulfuro de dihidrocarbilo (C-4) y/o compuestos de éster sulfurado (C-5) en la presente invención.

20 (C-1) compuestos de tiazol

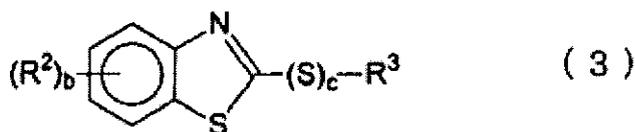
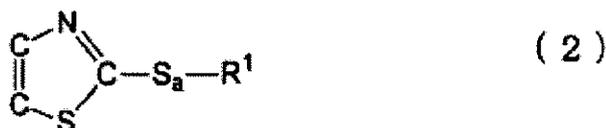
(C-2) compuestos de tiadiazol

(C-3) compuestos de ditiocarbamato

(C-4) compuestos de polisulfuro de dihidrocarbilo

(C-5) compuestos de éster sulfurado

25 Los compuestos de tiazol (C-1) son preferiblemente compuestos representados por las fórmulas (2) y (3):



En las fórmulas (2) y (3), R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, R<sup>3</sup> es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y a, b y c son cada uno independientemente un número entero de 0 a 3.

30 Los ejemplos del grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono incluyen grupos alquilo, cicloalquilo, alquilocicloalquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo y arilalquilo.

Los ejemplos del grupo alquilo incluyen grupos alquilo ramificados o de cadena lineal tales como grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo y octadecilo.

35 Los ejemplos del grupo cicloalquilo incluyen aquellos que tienen de 5 a 7 átomos de carbono, tales como grupos ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

Los ejemplos de los grupos alquilocicloalquilo incluyen aquellos que tienen de 6 a 11 átomos de carbono, tales como grupos metilciclopentilo, dimetilciclopentilo, metileticiclopentilo, dietilciclopentilo, metilciclohexilo, dimetilciclohexilo, metileticiclohexilo, dietilciclohexilo, metilcicloheptilo, dimetilcicloheptilo, metileticicloheptilo y dietilcicloheptilo, de los

cuales los grupos alquilo pueden unirse a cualquier posición de los grupos cicloalquilo.

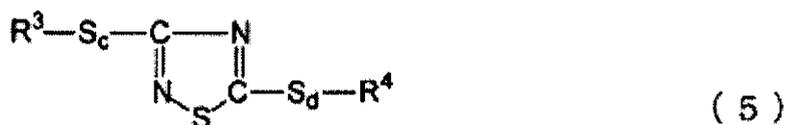
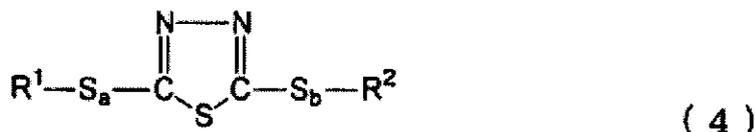
Los ejemplos del grupo alquenoilo incluyen grupos butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, noneilo, decenilo, undecenilo, dodecenilo, tridecenilo, tetradecenilo, pentadecenilo, hexadecenilo, heptadecenilo y octadecenilo, todos los cuales pueden ser ramificados o de cadena lineal y en los que la posición de los dobles enlaces puede variar.

- 5 Los ejemplos del grupo arilo incluyen grupos fenilo y naftilo.

Los ejemplos del grupo alquilarilo incluyen aquellos que tienen de 7 a 18 átomos de carbono, tales como grupos toliilo, xililo, etilfenilo, propilfenilo, butilfenilo, pentilfenilo, hexilfenilo, heptilfenilo, octilfenilo, nonilfenilo, decilfenilo, undecilfenilo y dodecilfenilo, de los cuales los grupos alquilo pueden ser ramificados o de cadena lineal y pueden unirse a cualquier posición de los grupos arilo.

- 10 Los ejemplos del grupo arilalquilo incluyen aquellos que tienen de 7 a 12 átomos de carbono, tales como grupos bencilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, fenilpentilo y fenilhexilo, de los cuales los grupos alquilo pueden ser ramificados o de cadena lineal.

Los compuestos de tiadiazol (C-2) son preferiblemente compuestos representados por las fórmulas (4) y (5):



- 15 En las fórmulas (4) y (5), R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y pueden ser el mismo o diferentes, y a, b, c y d son cada uno independientemente un número entero de 0 a 8.

Los ejemplos del grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono incluyen grupos alquilo, cicloalquilo, alquilcicloalquilo, alquenoilo, arilo, alquilarilo y arilalquilo.

- 20 Los ejemplos del grupo alquilo incluyen grupos alquilo ramificados o de cadena lineal tales como grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo y octadecilo.

Los ejemplos del grupo cicloalquilo incluyen aquellos que tienen de 5 a 7 átomos de carbono, tales como grupos ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

- 25 Los ejemplos de los grupos alquilcicloalquilo incluyen aquellos que tienen de 6 a 11 átomos de carbono, tales como grupos metilciclopentilo, dimetilciclopentilo, metiletilciclopentilo, dietilciclopentilo, metilciclohexilo, dimetilciclohexilo, metiletilciclohexilo, dietilciclohexilo, metilcicloheptilo, dimetilcicloheptilo, metiletilcicloheptilo y dietilcicloheptilo, de los cuales los grupos alquilo pueden unirse a cualquier posición de los grupos cicloalquilo.

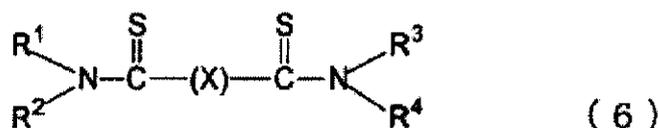
- 30 Los ejemplos del grupo alquenoilo incluyen grupos butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, noneilo, decenilo, undecenilo, dodecenilo, tridecenilo, tetradecenilo, pentadecenilo, hexadecenilo, heptadecenilo y octadecenilo, todos los cuales pueden ser ramificados o de cadena lineal y en los que la posición de los dobles enlaces puede variar.

Los ejemplos del grupo arilo incluyen grupos fenilo y naftilo.

- 35 Los ejemplos del grupo alquilarilo incluyen aquellos que tienen de 7 a 18 átomos de carbono, tales como grupos toliilo, xililo, etilfenilo, propilfenilo, butilfenilo, pentilfenilo, hexilfenilo, heptilfenilo, octilfenilo, nonilfenilo, decilfenilo, undecilfenilo y dodecilfenilo, de los cuales los grupos alquilo pueden ser ramificados o de cadena lineal y pueden unirse a cualquier posición de los grupos arilo.

Los ejemplos del grupo arilalquilo incluyen aquellos que tienen de 7 a 12 átomos de carbono, tales como grupos bencilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, fenilpentilo y fenilhexilo, de los cuales los grupos alquilo pueden ser ramificados o de cadena lineal.

Los compuestos de ditiocarbamato (C-3) son preferiblemente compuestos representados por las fórmulas (6) y (7):



5 En las fórmulas (6) y (7), R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son cada uno independientemente un grupo alquilo ramificado o de cadena lineal que tiene de 1 a 18 y preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono y pueden ser el mismo o diferentes. En la fórmula (6), (X) representa S, S-S, S-CH<sub>2</sub>-S, S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S, S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S o S-Zn-S.

Los ejemplos del grupo alquilo incluyen grupos metilo, etilo, propilo, n-butilo, isobutilo, pentilo, isopentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, tridecilo y octadecilo. Cuando se introduce un grupo alquilo, puede usarse una mezcla de α-olefina como material de partida. En este caso, puede usarse un compuesto de alquiltiocarbamilo que tiene una pluralidad de tipos de grupos alquilo.

10 Los ejemplos preferidos de los compuestos de ditiocarbamato incluyen bis(dibutilditiocarbamato) de metileno, monosulfuro de bis(dimetiltiocarbamilo), disulfuro de bis(dimetiltiocarbamilo), disulfuro de bis(dibutiltiocarbamilo), disulfuro de bis(dipentiltiocarbamilo), disulfuro de bis(dioctiltiocarbamilo) y dipentilditiocarbamato de zinc.

Los compuestos de polisulfuro de dihidrocarbilo (C-4) son preferiblemente compuestos representados por la fórmula (8):



En la fórmula (8), R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno independientemente un grupo alquilo o alqueno ramificado o de cadena lineal que tiene de 1 a 22 átomos de carbono, o un grupo arilo, alquilarilo o arilalquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono y pueden ser el mismo o diferentes, y a es un número entero de 1 a 5 y preferiblemente 1 ó 2. El grupo alquilo incluyen grupos alquilo primario, secundario y terciario.

20 Los ejemplos específicos para R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, ciclohexilo, fenilo, naftilo, toliilo, xililo, bencilo y fenetilo.

25 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son preferiblemente grupos alquilo que tienen de 3 a 18 átomos de carbono derivados de propileno o isobuteno, o grupos arilo, alquilarilo o arilalquilo que tienen de 6 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de estos grupos incluyen grupos alquilo incluyendo todos los isómeros ramificados, tales como isopropilo, hexilo ramificado derivado de dímero de propileno, nonilo ramificado derivado de trímero de propileno, dodecilo ramificado derivado de tetrámero de propileno, pentadecilo ramificado derivado de pentámero de propileno, octadecilo ramificado derivado de hexámero de propileno, terc-butilo, octilo ramificado derivado de dímero de isobuteno, octilo ramificado derivado de trímero de isobuteno y hexadecilo ramificado derivado de tetrámero de isobuteno; grupos arilo tales como fenilo; grupos alquilarilo tales como toliilo, etilfenilo y xililo, de los cuales los grupos alquilo pueden ser ramificados o de cadena lineal y pueden unirse a cualquier posición de los grupos arilo; y grupos arilalquilo tales como bencilo y feniletilo, de los cuales los grupos fenilo pueden unirse a cualquier posición de los grupos alquilo.

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son de manera particularmente preferible grupos alquilo que tienen de 3 a 18 átomos de carbono derivados de propileno o isobuteno, y lo más preferiblemente grupos alquilo que tienen de 6 a 15 átomos de carbono.

35 Los ejemplos específicos de los compuestos de polisulfuro de dihidrocarbilo incluyen polisulfuro de dibutilo, polisulfuro de dihexilo, polisulfuro de dioctilo, polisulfuro de dinonilo, polisulfuro de didecilo, polisulfuro de didodecilo, polisulfuro de ditetradecilo, polisulfuro de dihexadecilo, polisulfuro de dioctadecilo, polisulfuro de dieicosilo, polisulfuro de difenilo, polisulfuro de dibencilo, polisulfuro de difenetilo, polisulfuro de polipropenilo, polisulfuro de polibutenilo, y mezclas de los mismos. Entre estos compuestos, se prefieren particularmente polisulfuro de polipropenilo, polisulfuro de polibuterilo, y mezclas de los mismos. El polisulfuro de polipropenilo, polisulfuro de polibutenilo, y mezclas de los mismos, pueden producirse sulfurando un hidrocarburo olefínico tal como propileno, isobuteno, de dímeros a tetrámeros de esos monómeros, o una mezcla de cualquiera de esos monómeros o polímeros con un azufre elemental, azufre halogenado (por ejemplo, monoclورو de azufre o dicloruro de azufre),

sulfuro de hidrógeno, o una mezcla de los mismos.

Los ejemplos de compuestos de éster sulfurado (C-5) incluyen aquellos producidos sulfurando grasas y aceites animales o vegetales tales como sebo de vaca, manteca de cerdo, aceite de pescado, aceite de colza y aceite de semilla de soja; ésteres de ácidos grasos insaturados producidos haciendo reaccionar ácidos grasos insaturados tales como ácido oleico, ácido linólico y ácidos grasos extraídos de las grasas y aceites animales o vegetales anteriores con diversos alcoholes; o mezclas de los mismos, mediante cualquier método adecuado.

La composición de aceite lubricante de la presente invención contiene componente (C) en una cantidad del 0,3 al 0,5 por ciento en masa y preferiblemente del 0,3 al 0,4 por ciento en masa en cuanto a azufre basándose en la masa total de la composición. Componente (C) en menos del 0,3 por ciento en masa no es preferible porque la composición resultante será mala en cuanto a propiedades antigripado para horquillas de cambio mientras que componente (C) en más del 0,5 por ciento en masa tampoco es preferible porque la composición resultante no logrará proporcionar suficientes características de cambio de marchas y será probable que se produzca óxido o ácido fuerte que provoque corrosión cuando se deteriore la composición. Cuando se usan en combinación dos o más seleccionados de los componentes (C-1) a (C-5) descritos anteriormente, el contenido de cada componente es de desde el 0,01 hasta el 0,49 por ciento en masa, preferiblemente desde el 0,05 hasta el 0,45 por ciento en masa y de manera particularmente preferible del 0,1 al 0,4 por ciento en masa en cuanto a azufre. En particular, el contenido de compuestos de polisulfuro de dihidrocarbilo (C-4) es preferiblemente de desde el 0,01 hasta el 0,2 por ciento en masa y más preferiblemente del 0,02 al 0,15 por ciento en masa, mientras que el contenido de compuestos de éster sulfurado (C-5) es preferiblemente de desde el 0,1 hasta el 0,4 por ciento en masa y más preferiblemente desde el 0,2 hasta el 0,3 por ciento en masa.

Los ejemplos específicos de un fosfito de alquilo (D) (también denominado "componente (D)" a continuación en el presente documento) de la composición de aceite lubricante de la presente invención incluyen monofosfitos, difosfitos, trifosfitos, sales de fosfitos, teniendo cada uno un grupo hidrocarbonado que tiene de 2 a 30 y preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono, y mezclas de los mismos.

Los ejemplos específicos del grupo hidrocarbonado que tiene de 2 a 30 átomos de carbono incluyen grupos alquilo ramificados o de cadena lineal tales como grupos etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo y octadecilo; grupos alqueno ramificados o de cadena lineal tales como grupos butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, noneilo, decenilo, undecenilo, dodecenilo, tridecenilo, tetradecenilo, pentadecenilo, hexadecenilo, heptadecenilo y octadecenilo, en los que la posición de los dobles enlaces puede variar; grupos cicloalquilo que tienen de 5 a 7 átomos de carbono, tales como grupos ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo; grupos alquilocicloalquilo que tienen de 6 a 11 átomos de carbono, tales como grupos metilciclopentilo, dimetilciclopentilo, metiletilciclopentilo, dietilciclopentilo, metilciclohexilo, dimetilciclohexilo, metiletilciclohexilo, dietilciclohexilo, metilcicloheptilo, dimetilcicloheptilo, metiletilcicloheptilo y dietilcicloheptilo, de los cuales los grupos alquilo pueden unirse a cualquier posición de los grupos cicloalquilo; grupos arilo tales como grupos fenilo y naftilo; grupos alquilarilo que tienen de 7 a 18 átomos de carbono, tales como grupos toliilo, xililo, etilfenilo, propilfenilo, butilfenilo, pentilfenilo, hexilfenilo, heptilfenilo, octilfenilo, nonilfenilo, decilfenilo, undecilfenilo y dodecilfenilo, de los cuales los grupos alquilo pueden ser ramificados o de cadena lineal y pueden unirse a cualquier posición de los grupos arilo; y grupos arilalquilo que tienen de 7 a 12 átomos de carbono, tales como grupos bencilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, fenilpentilo y fenilhexilo, de los cuales los grupos alquilo pueden ser ramificados o de cadena lineal.

Los compuestos preferidos para el componente (D) incluyen fosfitos de monoalquilo tales como fosfito de monopropilo, fosfito de monobutilo, fosfito de monopentilo, fosfito de monohexilo, fosfito de monoheptilo y fosfito de monooctilo, de los cuales los grupos alquilo pueden ser ramificados o de cadena lineal; fosfitos de mono(alquil)arilo tales como fosfito de monofenilo y fosfito de monocresilo, de los cuales los grupos alquilo pueden ser ramificados o de cadena lineal; fosfitos de dialquilo tales como fosfito de dipropilo, fosfito de dibutilo, fosfito de dipentilo, fosfito de dihexilo, fosfito de diheptilo y fosfito de dioctilo, de los cuales los grupos alquilo pueden ser ramificados o de cadena lineal; fosfitos de di(alquil)arilo tales como fosfito de difenilo y fosfito de dicresilo; fosfitos de trialquilo tales como fosfito de tripropilo, fosfito de tributilo, fosfito de tripentilo, fosfito de trihexilo, fosfito de triheptilo y fosfito de trioctilo, de los cuales los grupos alquilo pueden ser ramificados o de cadena lineal; fosfitos de tri(alquil)arilo tales como fosfito de trifenilo y fosfito de tricresilo; y mezclas de los mismos.

Los ejemplos específicos de las sales de fosfitos mencionadas anteriormente incluyen las producidas dejando reaccionar un compuesto que contiene nitrógeno, tal como amoniaco y un compuesto de amina que sólo tiene en sus moléculas un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo hidrocarbonado que contiene grupo hidroxilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, con un monofosfito o un difosfito de modo que se neutraliza la totalidad o una parte del hidrógeno ácido restante.

Los ejemplos específicos de compuestos de nitrógeno incluyen amoniaco, alquilaminas, de las cuales los grupos alquilo pueden ser ramificados o de cadena lineal, tales como monometilamina, monoetilamina, monopropilamina, monobutilamina, monopentilamina, monohexilamina, monoheptilamina, monoctilamina, dimetilamina, metiletilamina, dietilamina, metilpropilamina, etilpropilamina, dipropilamina, metilbutilamina, etilbutilamina, propilbutilamina, dibutilamina, dipentilamina, dihexilamina, diheptilamina y dioctilamina; alcanolaminas, de las cuales los grupos

- 5 alcanol pueden ser ramificados o de cadena lineal, tales como monometanolamina, monoetanolamina, monopropanolamina, monobutanolamina, monopentanolamina, monohexanolamina, monoheptanolamina, monooctanolamina, monononanolamina, dimetanolamina, metanoletanolamina, dietanolamina, metanolpropanolamina, etanolpropanolamina, dipropanolamina, metanolbutanolamina, etanolbutanolamina, propanolbutanolamina, dibutanolamina, dipentanolamina, dihexanolamina, diheptanolamina y dioctanolamina; y mezclas de las mismas.
- Uno o más de los componentes (D) mencionados anteriormente pueden combinarse de manera arbitraria en la composición de aceite lubricante de la presente invención.
- 10 La composición de aceite lubricante de la presente invención contiene componente (D) en una cantidad del 0,02 al 0,05 por ciento en masa, preferiblemente del 0,025 al 0,045 por ciento en masa y de manera particularmente preferible del 0,03 al 0,045 por ciento en masa, en cuanto a fósforo basándose en la masa total de la composición. Componente (D) en menos del 0,02 por ciento en masa en cuanto a fósforo no es preferible porque los anillos sincronizadores experimentan par de palanca mientras que componente (D) en más del 0,05 por ciento en masa tampoco es preferible porque la composición resultante será mala en cuanto a la estabilidad frente a la oxidación.
- 15 La presente invención puede proporcionar una composición de aceite lubricante para transmisiones manuales que tiene excelentes propiedades antigripado y que proporciona a las transmisiones excelentes características de cambio de marchas, combinando un aceite de base lubricante con los componentes (A) a (D) descritos anteriormente en cantidades específicas. Sin embargo, con el fin de potenciar adicionalmente las diversas propiedades de la composición de aceite lubricante, pueden usarse aditivos de lubricante conocidos tales como
- 20 dispersantes sin cenizas, detergentes metálicos distintos del componente (A), modificadores de la fricción, aditivos de presión extrema y agentes antidesgaste distintos del componente (C), inhibidores de la oxidación, inhibidores de la corrosión, mejoradores del índice de viscosidad, reductores del punto de fluidez, agentes de inflado de caucho, agentes antiespumantes y colorantes solos o en combinación.
- 25 Los dispersantes sin cenizas que pueden usarse en combinación con la composición de aceite lubricante pueden ser cualquier compuesto que se usa generalmente como dispersante sin cenizas para aceites lubricantes. Los ejemplos de un dispersante sin cenizas de este tipo incluyen compuestos que contienen nitrógeno que tienen al menos un grupo alquilo o alquenilo que tiene de 40 a 400 átomos de carbono en las moléculas y derivados de los mismos, y productos modificados de alqueniilsuccinimidas.
- 30 El grupo alquilo o alquenilo puede ser ramificado o de cadena lineal pero es preferiblemente un grupo alquilo o alquenilo ramificado derivado de un oligómero de una olefina tal como propileno, 1-buteno e isobutileno o de un cooligómero de etileno y propileno.
- 35 El número de carbonos del grupo alquilo o alquenilo es preferiblemente de desde 40 hasta 400 y preferiblemente desde 60 hasta 350. Un grupo alquilo o alquenilo que tiene menos de 40 átomos de carbono deteriorará la solubilidad del compuesto en un aceite de base lubricante, mientras que un grupo alquilo o alquenilo que tiene más de 400 átomos de carbono deteriorará la fluidez a baja temperatura de la composición de aceite lubricante resultante.
- 40 Los ejemplos específicos de los derivados de los compuestos que contienen nitrógeno mostrados a modo de ejemplo de dispersantes sin cenizas incluyen un compuesto modificado con ácido producido dejando reaccionar cualquiera de los compuestos que contienen nitrógeno descritos anteriormente con un ácido monocarboxílico que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, tales como ácido graso o un ácido policarboxílico que tiene de 2 a 30 átomos de carbono, tales como ácido oxálico, ácido ftálico, ácido trimelítico y ácido piromelítico, de modo que se neutraliza o se amida la totalidad o parte de los grupos amino y/o imino restantes; un compuesto modificado con boro producido dejando reaccionar cualquiera de los compuestos que contienen nitrógeno descritos anteriormente con ácido bórico
- 45 modificado con azufre producido dejando reaccionar cualquiera de los compuestos que contienen nitrógeno descritos anteriormente con un compuesto sulfúrico; y productos modificados producidos mediante una combinación de dos o más seleccionadas de las modificaciones con ácido, boro y azufre, de los compuestos que contienen nitrógeno descritos anteriormente.
- 50 La composición de aceite lubricante puede contener uno cualquiera o más de estos dispersantes sin cenizas en cualquier cantidad. Sin embargo, el contenido es habitualmente de desde el 0,1 hasta el 10 por ciento en masa basándose en la masa total de la composición.
- 55 Detergentes metálicos distintos del componente (A) que pueden usarse en combinación con la composición de aceite lubricante pueden ser cualquier compuesto que se usa generalmente como detergente metálico para aceites lubricantes. Los ejemplos de un detergente metálico de este tipo incluyen sulfonatos de metal alcalino o de metal alcalinotérreo distintos del componente (A), fenatos de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, salicilatos de metal alcalino o de metal alcalinotérreo y naftenatos de metal alcalino o de metal alcalinotérreo. Estos detergentes metálicos pueden usarse solos o en combinación. Los metales alcalinos preferidos incluyen sodio y potasio, mientras que los metales alcalinotérreos preferidos incluyen calcio.

Los ejemplos específicos de detergentes metálicos distintos del componente (A) incluyen sulfonatos, fenatos y salicilatos de calcio. El índice de basicidad y el contenido de estos detergentes metálicos pueden seleccionarse de manera arbitraria dependiendo de las propiedades que se requieran de un aceite lubricante.

5 Los ejemplos de modificadores de la fricción incluyen modificadores de la fricción metálicos orgánicos tales como ditiocarbamato de molibdeno y ditiocarbamato de molibdeno y modificadores de la fricción sin cenizas tales como alcoholes alifáticos monohidroxilados, ácidos grasos o derivados de los mismos, y aminas alifáticas o derivados de las mismas, teniendo cada uno al menos un grupo alquilo o alquenilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono.

Los ejemplos de aditivos de presión extrema y agentes antidesgaste distintos del componente (C) incluyen disulfuros, sulfuros de olefina, grasas y aceites sulfurados y ditiocarbamato de zinc distinto del componente (B).

10 Los ejemplos de inhibidores de la oxidación incluyen ácido alquenilsuccínico, ésteres de ácido alquenilsuccínico, ésteres de alcohol polihidroxilado, sulfonatos de petróleo y sulfonatos de dinonilnaftaleno.

Los ejemplos de inhibidores de la corrosión incluyen compuestos a base de benzotriazol, tiadiazol e imidazol.

15 Los ejemplos de mejoradores del índice de viscosidad incluyen polimetacrilatos, copolímeros de olefina tales como copolímeros de etileno-propileno o hidruros de los mismos, copolímeros de estireno-dieno, copolímeros de injerto de polimetacrilatos y copolímeros de olefina o hidruros de los mismos.

Los ejemplos de reductores del punto de fluidez incluyen polímeros tales como poliácridatos y polimetacrilatos compatibles con un aceite de base de aceite lubricante que va a usarse.

Los ejemplos de agentes antiespumantes incluyen siliconas tales como dimetilsilicona y fluorosilicona.

20 Aunque los contenidos de estos aditivos se seleccionan de manera arbitraria, el contenido del agente antiespumante es generalmente de desde el 0,0005 hasta el 1 por ciento en masa, el contenido del inhibidor de la corrosión es generalmente de desde el 0,005 hasta el 1 por ciento en masa y el contenido de cada uno de los otros aditivos es generalmente de desde el 0,05 hasta el 15 por ciento en masa, basándose todos en la masa total de la composición.

La composición de aceite lubricante de la presente invención tiene necesariamente una viscosidad cinemática a 40°C de 25 a 30 mm<sup>2</sup>/s y preferiblemente de 27 a 30 mm<sup>2</sup>/s.

25 La composición de aceite lubricante que tiene una viscosidad cinemática a 40°C de 25 mm<sup>2</sup>/s o superior es más excelente en cuanto a la capacidad de formación de película de aceite y lubricidad e inferior en cuanto a la pérdida por evaporación del aceite de base a temperaturas elevadas. La composición de aceite lubricante que tiene una viscosidad cinemática a 40°C de 30 mm<sup>2</sup>/s o menos es inferior en cuanto a resistencia a la fricción (pérdida por fricción) en sitios de lubricación y resistencia a la agitación debido a su resistencia fluida reducida.

30 No hay ninguna restricción particular sobre la viscosidad cinemática a 100°C de la composición de aceite lubricante. Sin embargo, la viscosidad cinemática a 100°C es preferiblemente de 4,8 mm<sup>2</sup>/s o superior y más preferiblemente de 5,2 mm<sup>2</sup>/s o superior con los objetivos de una excelente capacidad de formación de película de aceite y lubricidad y menos pérdida por evaporación del aceite de base a temperaturas elevadas. La viscosidad cinemática a 100°C también es preferiblemente de 6,0 mm<sup>2</sup>/s o menos con los objetivos de una menor resistencia fluida que conduce a una menor resistencia a la fricción (pérdida por fricción) en sitios de lubricación y menos resistencia a la agitación.

#### **Aplicabilidad industrial**

40 Aunque la composición de aceite lubricante para transmisiones manuales de la presente invención tiene una baja viscosidad, es excelente en cuanto a propiedades antigripado para horquillas de cambio y puede permitir que las transmisiones muestren excelentes características de cambio de marchas y alcancen ahorro de combustible para automóviles.

#### **Mejor modo de llevar a cabo la invención**

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalles mediante los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, que no deben interpretarse como limitativos del alcance de la invención.

45 Ejemplos 1 a 3 y ejemplos comparativos 1 a 10

Se prepararon composiciones de aceite lubricante para transmisiones manuales según la presente invención (ejemplos 1 a 3) según las formulaciones expuestas en la tabla 1 a continuación. Se sometieron estas composiciones de aceite lubricante a pruebas de evaluación del rendimiento descritas a continuación, y los resultados también se exponen en la tabla 1.

50 También se prepararon composiciones de aceite lubricante para transmisiones manuales para comparación (ejemplos comparativos 1 a 10) según las formulaciones expuestas en la tabla 2 a continuación. También se

sometieron estas composiciones de aceite lubricante a las mismas pruebas de evaluación del rendimiento, y los resultados también se exponen en la tabla 2.

Prueba de gripado de horquilla de cambio

5 Usando una transmisión manual real, se evaluaron cada una de las composiciones en cuanto a las propiedades antigripado entre una horquilla de cambio y un manguito aplicando una carga sobre la horquilla de cambio con la palanca de cambio. Las condiciones de prueba se facilitan a continuación. Se determinaron las propiedades antigripado mediante cambios en la temperatura del aceite, y la carga a la cual la temperatura del aceite aumentó rápidamente se consideró la carga de gripado. Si la carga aplicada con la palanca de cambio era de 200 N o superior, se reconoce que no hay problemas en su uso práctico.

10 Velocidad de motor: 6750 rpm

Temperatura del aceite: 115°C

Marcha: 3ª marcha

Método de aumento de carga: se aplicó cada carga durante una hora, y se aumento en 10 N

Prueba de evaluación de la fricción de sincronizador

15 Se evaluaron cada una de las composiciones en cuanto a las propiedades de fricción usando una máquina de pruebas en la que se dispuso un anillo sincronizador en alineación con un cono de engranaje que podía hacerse girar con un motor. Esta máquina puede medir el par generado cuando se presionó el anillo sincronizador contra el cono de engranaje mientras giraba. Se repitió la presión 500 veces en las condiciones facilitadas a continuación. Después, se definió el coeficiente de fricción medido cuando se hizo girar el anillo sincronizador a 200 rpm como "μ<sub>d</sub>". Se definió el par generado sobre el anillo sincronizador cuando se inició la rotación del cono de engranaje para el siguiente prensado como "par de palanca". Si μ<sub>d</sub> es de 0,10 o superior, se considera que la composición es excelente en cuanto a las características de cambio de marchas. Una composición que provocó la generación de par de palanca se evaluó como "mala", mientras que una composición que no provocó la generación de par de palanca fue excelente en cuanto a las propiedades de fricción y por tanto se evaluó como "excelente".

25 Temperatura del aceite: 80°C

Velocidad del cono de engranaje: 300 rpm

Inercia: 0,05 kg·m<sup>2</sup>

Carga: 500 N

30 Tal como resulta evidente a partir de los resultados expuestos en las tablas 1 y 2, las composiciones de aceite lubricante de los ejemplos 1 a 3 para transmisiones manuales según la presente invención tuvieron propiedades antigripado y características de cambio de marchas significativamente excelentes.

35 Mientras tanto, el ejemplo comparativo 1 con menos componente (A), el ejemplo comparativo 2 sin componente (A), el ejemplo comparativo 3 con menos componente (B), el ejemplo comparativo 4 con demasiado componente (B), el ejemplo comparativo 5 con componente (B) de estructura diferente, el ejemplo comparativo 6 con menos componente (C), el ejemplo comparativo con demasiado componente (C), el ejemplo comparativo 8 con menos componente (D), el ejemplo comparativo 9 con componente (D) de estructura diferente y el ejemplo comparativo 10 con viscosidades cinemáticas menores del aceite de base y la composición fueron todos ellos peores en cuanto a las propiedades antigripado y características de cambio de marchas que las composiciones de aceite lubricante de la presente invención.

40

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Aceite de base-A <sup>(1)</sup>	94,5	94,6	
Aceite de base-B <sup>(2)</sup>			94,5
(A) Sulfonato de magnesio-A <sup>(3)</sup>	1,9	1,9	1,9
Cantidad de magnesio, % en masa	0,18	0,18	0,18
(B) Ditiófosfato de zinc-A <sup>(4)</sup>	1,4	1,4	1,4
Cantidad de zinc, % en masa	0,16	0,16	0,16
(C) Éster sulfurado <sup>(5)</sup>	1	0,5	1
(C) Polisulfuro <sup>(6)</sup>	0,6	1	0,6
Cantidad total de azufre, % en masa	0,34	0,45	0,34
(D) Fosfito <sup>(7)</sup>	0,6	0,6	0,6
Cantidad de fósforo, % en masa	0,04	0,04	0,04

Viscosidad cinemática (40°C), mm <sup>2</sup> /s	29	29	29
Carga de gripado de horquilla de cambio, N	250	240	250
Propiedades de fricción			
μd	0,10	0,10	0,10
Par de palanca	Excelente	Excelente	Excelente

- (1) Aceite mineral hidrorrefinado (viscosidad cinemática a 100°C de 5 mm<sup>2</sup>/s, índice de viscosidad de 120)
- (2) Aceite mineral refinado con disolvente (viscosidad cinemática a 100°C de 5 mm<sup>2</sup>/s, índice de viscosidad de 95)
- (3) Sulfonato de magnesio (índice de basicidad de 300 mg de KOH/g, contenido de magnesio del 9,5% en masa)
- (4) Ditiófosfato de zinc (grupo alquilo: grupo alquilo secundario C<sub>3</sub> o C<sub>6</sub>, contenido de zinc del 11,2% en masa)
- 5 (5) Éster sulfurado (contenido de azufre del 10% en masa)
- (6) Polisulfuro de dihidrocarbilo (contenido de azufre del 40% en masa)
- (7) Fosfito de alquilo (contenido de fósforo del 6% en masa)

Tabla 2

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo comparativo 10
Aceite de base-A <sup>(1)</sup>	95,1	95,0	94,9	94,1	94,5	95,1	93,1	95,0	94,9	
Aceite de base-C <sup>(8)</sup>										94,5
(A) Sulfonato de magnesio-A <sup>(3)</sup>	1,3		1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
Cantidad de magnesio, % en masa	0,12		0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
Sulfonato de calcio-A <sup>(9)</sup>		1,4								
(B) Ditiófosfato de zinc-A <sup>(4)</sup>	1,4	1,4	1	1,8		1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Cantidad de zinc, % en masa	0,16	0,16	0,11	0,20		0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
Ditiófosfato de zinc-B <sup>(10)</sup>					1,4					
(C) Éster sulfurado <sup>(5)</sup>	1	1	1	1	1	0,6	2	1	1	1
(C) Polisulfuro <sup>(6)</sup>	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,4	1	0,6	0,6	0,6
Cantidad total de azufre, % en masa	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,22	0,6	0,34	0,34	0,34
(D) Fosfito <sup>(7)</sup>	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,1		0,6
Cantidad de fósforo, % en masa	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,01		0,04
Fosfato <sup>(11)</sup>									0,2	
Viscosidad cinemática (40°C), mm <sup>2</sup> /s	29,00	29,00	29,00	29	29	29	29	29	29	23
Carga de gripado de horquilla de cambio, N	230	210	140	140	140	120	250	250	250	120
Propiedades de fricción										
μd	0,09	0,08	0,10	0,10	0,10	0,10	0,07	0,10	0,10	0,10
Par de palanca	Excelente	Malo	Malo	Excelente						

- (1) Aceite mineral hidrorrefinado (viscosidad cinemática a 100°C de 5 mm<sup>2</sup>/s, índice de viscosidad de 120)
- 10 (3) Sulfonato de magnesio (índice de basicidad de 300 mg de KOH/g, contenido de magnesio del 9,5% en masa)
- (4) Ditiófosfato de zinc (grupo alquilo: grupo alquilo secundario C<sub>3</sub> o C<sub>6</sub>, contenido de zinc del 11,2% en masa)
- (5) Éster sulfurado (contenido de azufre del 10% en masa)
- (6) Polisulfuro de dihidrocarbilo (contenido de azufre del 40% en masa)
- (7) Fosfito de alquilo (contenido de fósforo del 6% en masa)
- 15 (8) Aceite mineral hidrorrefinado (viscosidad cinemática a 100°C de 3 mm<sup>2</sup>/s, índice de viscosidad de 120)

- (9) Sulfonato de calcio (índice de basicidad de 300 mg de KOH/g, contenido de calcio del 12,0% en masa)
- (10) Ditiolfosfato de zinc (grupo alquilo: grupo alquilo primario C<sub>8</sub>, contenido de zinc del 7,9% en masa)
- (11) Fosfato de alquilo (contenido de fósforo del 12,0% en masa)

REIVINDICACIONES

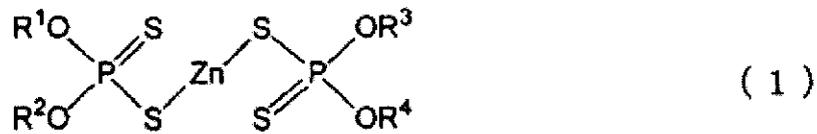
1. Composición de aceite lubricante para transmisiones manuales, que tiene una viscosidad cinemática a 40°C de desde 25 hasta 30 mm<sup>2</sup>/s y comprende:

un aceite de base lubricante con una viscosidad cinemática a 100°C de desde 4 hasta 6 mm<sup>2</sup>/s;

- 5 y, basándose en la masa total de la composición, los siguientes componentes (A) a (D):

(A) del 0,14 al 0,20 por ciento en masa en cuanto a magnesio de sulfonato de magnesio,

(B) del 0,14 al 0,18 por ciento en masa en cuanto a zinc de ditioposfato de zinc representado por la fórmula (1)



- 10 en la que de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> son cada uno un grupo alquilo secundario que tiene 3 ó 6 átomos de carbono;

(C) del 0,3 al 0,5 por ciento en masa en cuanto a azufre de un aditivo de presión extrema que contiene azufre distinto de ditioposfato de zinc que se selecciona del grupo que consiste en (C-1) compuestos de tiazol, (C-2) compuestos de tiadiazol, (C-3) compuestos de ditiocarbamato, (C-4) compuestos de polisulfuro de dihidrocarbilo y (C-5) compuestos de éster sulfurado; y

- 15 (D) del 0,02 al 0,05 por ciento en masa en cuanto a fósforo de un fosfito de alquilo.