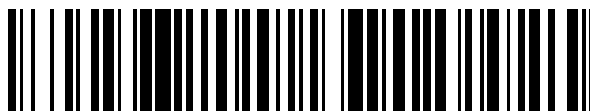


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 711**

51 Int. Cl.:

C10M 105/24 (2006.01)

C10M 133/04 (2006.01)

C10M 133/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2007 E 07761337 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.10.2014 EP 2013321**

54 Título: **Agente antioxidante sinérgico para composiciones lubricantes**

30 Prioridad:

26.04.2006 US 745634 P

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

14.01.2015

73 Titular/es:

**VANDERBILT CHEMICALS, LLC (100.0%)
30 Winfield Street
Norwalk, CT 06856, US**

72 Inventor/es:

**AGUILAR, GASTON A.;
STUNKEL, BRIAN y
DONNELLY, STEVEN G.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 526 711 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

Agente antioxidante sinérgico para composiciones lubricantes.

CAMPO DE LA INVENCIÓN

5 Esta invención se refiere a composiciones lubricantes que tienen resistencia mejorada a la oxidación. Otro aspecto de la invención se refiere a agentes antioxidantes sinérgicos y su incorporación en composiciones lubricantes para mejorar la resistencia a la oxidación de las mismas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

10 Los aceites de motor funcionan en condiciones de oxidación severas. La descomposición oxidante del aceite de motor crea lodos y depósitos, deteriora las características de viscosidad del aceite, y produce cuerpos ácidos que corroen partes del motor. Para combatir los efectos de la oxidación, los aceites de motor se formulan con una serie de antioxidantes que incluyen fenoles impedidos, aminas aromáticas, ditiofosfatos de cinc (ZDDP), hidrocarburos sulfurados, ditiocarbamatos metálicos y sin cenizas y compuestos orgánicos de molibdeno. Antioxidantes particularmente eficaces son difenilaminas alquiladas (ADPAs), y ZDDPs. En combinación, estos dos compuestos proporcionan la mayor parte de la capacidad antioxidante en los aceites de motor en la práctica actual. Sin embargo, el uso de ZDDP en aceites de motor está disminuyendo debido al efecto de envenenamiento del fósforo sobre el catalizador de postratamiento del escape. Además, los niveles de azufre en los aceites de motor están disminuyendo también debido al efecto de los postratamientos del escape de las cenizas sulfatadas. Por tanto, existe necesidad de química antioxidante eficaz que pueda reducir o eliminar la necesidad de antioxidantes que contengan fósforo y azufre.

20 Adicionalmente, se han utilizado compuestos orgánicos de molibdeno como componente antioxidante en aceites de motor. Sin embargo, debido a los elevados costes asociados con el metal y el impacto que tiene este coste sobre los niveles de tratamiento y el coste global de los paquetes de aditivos, ha surgido un interés en la industria en el sentido de aminorar la dependencia de los antioxidantes basados en molibdeno. Además del coste, sin embargo, el molibdeno suscita problemas o preocupaciones con respecto a la corrosión de los cojinetes cobre/plomo, inhibición de la herrumbre y particularmente con el test de herrumbre de la bola que forma parte de la especificación GF-4 para aceites de motor. Existe además la preocupación con respecto al procedimiento TEOST 33 que está siendo propuesto para GF-5. Dicho test estudia el control de los depósitos a temperaturas elevadas y la exposición a ambientes de NOx. Se ha encontrado que con niveles de Mo mayores que 350 ppm se forman niveles elevados de depósitos, lo que hace difícil formular un aceite que pase satisfactoriamente la especificación GF-5 propuesta. Hasta ahora, sin embargo, no se han encontrado formulaciones adecuadas que puedan obtener los beneficios del molibdeno, al tiempo que eviten su uso.

35 Los mono-ésteres de glicerol, o monoglicéridos, amidas etoxiladas, y ésteres borato de las mismas se han reconocido desde hace largo tiempo como aditivos eficaces reductores de la fricción y antidesgaste para lubricantes como se describe por las patentes U.S. 4.389.322, 4.450.771, y 5.629.272. Adicionalmente, estos materiales se han combinado con compuestos de molibdeno reductores de la fricción para mejorar adicionalmente la capacidad reductora de la fricción de los aceites de motor y mejorar con ello la economía de combustible de los vehículos de pasajeros.

40 En la Patente U.S. 6.723.685 B2, Hartley da a conocer una composición de aceite lubricante que comprende a) un aceite de viscosidad lubricante que tiene índice de viscosidad de al menos 96; b) al menos un detergente de calcio; c) al menos un compuesto orgánico de molibdeno; d) al menos un modificador de la fricción orgánico exento de nitrógeno y sin cenizas; es al menos un modificador de la fricción orgánico sin nitrógeno y exento de cenizas; y e) al menos un compuesto de dihidrocarbilditiofosfato metálico, teniendo la composición molibdeno en una cantidad de al menos 10 ppm y un compuesto de dihidrocarbilditiofosfato metálico de fósforo en cantidad de hasta aproximadamente 0,1% en peso. El nitrógeno orgánico sin cenizas preferido es un mono-éster de glicerol en el cual el éster es un oleato. Hartley afirma que esta composición es muy eficaz en lo referente a reducir el consumo de combustible en el Test de motor de la Secuencia VIB modificado sin tener efecto perjudicial sobre los cierres de elastómero. No obstante, Hartley no indica que el mono-oleato de glicerol tenga función antioxidante o de control de los depósitos.

50 En la Patente U.S. 2006/0025313 A1, Boffa da a conocer una composición de aceite lubricante baja en fósforo para motores de combustión interna que demuestra beneficios de economía de combustible al tiempo que proporciona también oxidación a temperatura elevada, depósitos de pistón, y protección del desgaste. La composición de aceite lubricante de esta invención comprende a) mayor cantidad de aceite base de viscosidad lubricante; b) detergente de sulfonato alcalinotérreo con exceso de base, c) 0,02 a 10% en peso de un complejo que contiene oximolibdeno, d) desde 0,1 a 5% en peso de éster modificador de la fricción; y e) desde aproximadamente 0,2 a 10% en peso de antioxidante seleccionado del grupo constituido por un tipo de difenilamina, un compuesto sulfurado que contiene éster y mezclas de los mismos, en donde el contenido de fósforo de la composición es 0,08% en peso o menor. En esta invención, el éster modificador de la fricción preferido es monooleato de glicerol borado. No obstante, Boffa no expone que el éster modificador de la fricción tenga función antioxidante y está basado a la vez en antioxidantes de

tipo difenilamina y complejo de molibdeno para proporcionar protección contra la oxidación y control de los depósitos.

5 US 2006/079413 A1 da a conocer una composición lubricante pobre en cenizas y en azufre y con bajo contenido de fósforo que comprende en el Ejemplo C2 0,4% en peso de monooleato de glicerol, 2,2% en peso de un antioxidante y 5% en peso de un dispersante de succinimida. En US 2004/138073 A1 se dan a conocer composiciones lubricantes que comprenden molibdeno.

Se ha demostrado que una combinación de una difenilamina alquilada y monoglicérido borado/amida etoxilada exhibe sinergia antioxidante en una composición lubricante. Sin embargo, esta combinación no es suficiente por sí sola para proporcionar protección antioxidante adecuada en el caso que se utilizan niveles más bajos de fósforo.

10 La presente invención da a conocer composiciones lubricantes pobres en fósforo o exentas de fósforo, y exentas de molibdeno que alcanzan el mismo nivel de estabilidad a la oxidación que composiciones con mayor nivel de fósforo. Por exenta de molibdeno, se entiende que la composición lubricante está exenta de molibdeno en cualquier forma, sea elemental, o como parte de un ion combinado o no combinado, o como parte de una molécula o complejo inorgánico u orgánico.

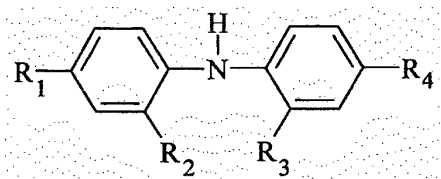
15 **SUMARIO DE LA INVENCION**

Conforme a la invención, se describen una composición lubricante que comprende una porción principal de un aceite lubricante base y composiciones antioxidantes sinérgicas que contienen (1) difenilamina alquilada (ADPA) en una proporción de 0,1 a 2,5% en peso de la composición lubricante, (2) dispersante de poliamina en proporción de 1 a 9% en peso de la composición lubricante, y (3) una mezcla de monoglicérido y amida etoxilada en proporción de 0,05 a 2,0% en peso de la composición lubricante, que se obtiene por reacción de un éster de glicerilo con menos de tres equivalentes molares de amida etoxilada, en donde la composición lubricante está exenta de molibdeno, y en donde el nivel de fósforo en la composición lubricante es de 0 a menos de 0,08% en peso. Estas mezclas se preparan haciendo reaccionar parcialmente aceite graso, aceite vegetal, triglicérido u otro éster de glicerol con menos de 3 equivalentes de amida etoxilada. En otro aspecto de la invención, los compuestos descritos en (3) están borados para mejorar la eficiencia antidesgaste sin afectar a la sinergia con ADPA.

Las composiciones lubricantes comprenden una cantidad principal de un aceite de viscosidad lubricante y una cantidad inhibidora de la oxidación de la composición antioxidante sinérgica anterior que contiene (1) la ADPA, (2) el dispersante de poliamina, y (3) la mezcla de monoglicérido y amida etoxilada. Como ya se ha mencionado, los compuestos descritos en (3) están borados para mejorar la eficiencia antidesgaste sin afectar a la oxidación de las composiciones lubricantes. Preferiblemente, la composición antioxidante ocupa el lugar de una porción de ZDDP presente usualmente en una composición lubricante de este tipo, a fin de conseguir resultados eficaces con una reducción en los niveles de fósforo y azufre.

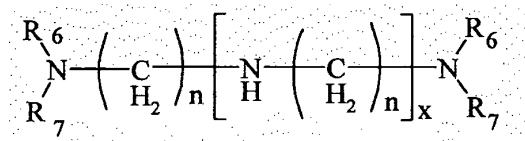
DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Los antioxidantes de ADPA de esta invención son diarilaminas secundarias de la fórmula general siguiente:



en donde R₁, R₂, R₃, y R₄ representan cada uno independientemente grupos hidrógeno, alquilo, aralquilo, arilo, y alcarilo que tienen 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono por cada grupo. Grupos preferidos son hidrógeno, 2-metil-propenilo, 2,4,4-trimetil-pentenilo, estirenilo, y nonilo.

40 El segundo componente de las composiciones antioxidantes sinérgicas dadas a conocer en esta memoria está constituido por dispersantes de poliamina basados en compuestos polialquenilamina:

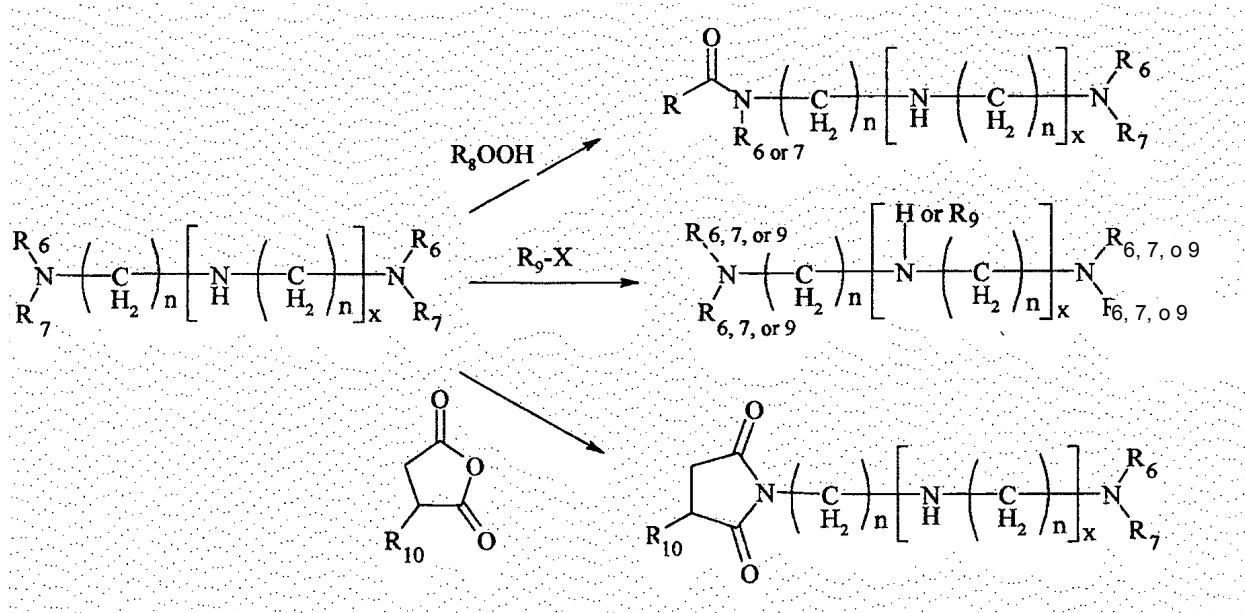


en donde R₆ y R₇ son independientemente hidrógeno, grupos alquilo normales y ramificados que contienen 1 a 25 átomos de carbono, grupos alcoxi que contienen 1 a 12 átomos de carbono, grupos alquilenos que contienen 2 a 6 átomos de carbono, y grupos hidroxilo o amino-alquilenos que contienen 2 a 12 átomos de carbono, x es 2 a 6,

preferiblemente 2 a 4, y n es 0 a 10, preferiblemente 2 a 6. Muy preferidas particularmente son trietileno-tetramina, tetraetileno-pentamina, y mezclas de las mismas en las cuales R₆ y R₇ son ambos hidrógeno, x es 2 a 3, y n es 2.

Los dispersantes de poliamina se preparan por la reacción de compuestos de polialquenilamina con ácidos carboxílicos (ROOH) o derivados reactivos de los mismos; haluros de alquilo o alquenilo (R-X) y ácido succínico sustituido con alquilo o alquenilo para formar respectivamente amidas de ácido carboxílico, polialquenilaminas sustituidas con hidrocarbilo, y succinimidas:

5



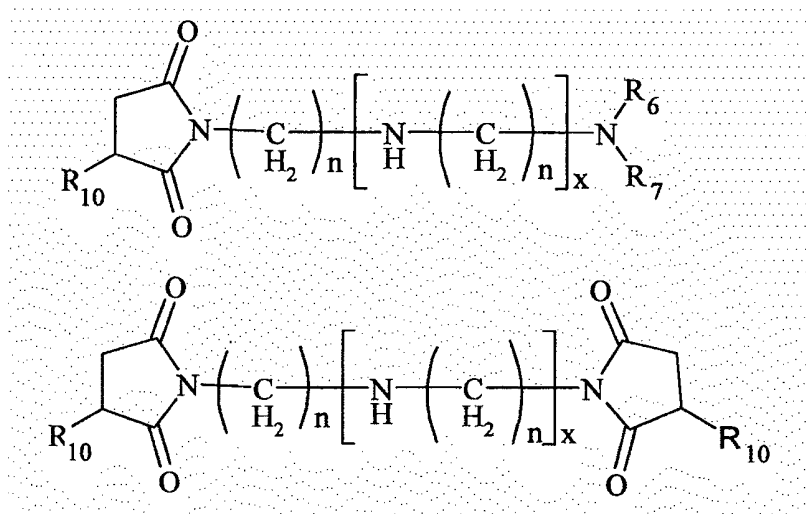
10

Típicas de las amidas de ácido carboxílico son las descritas en la Patente U.S. 3.405.064. Los productos son o bien amidas de ácidos monocarboxílicos como se muestra arriba o amidas de ácidos policarboxílicos en las cuales más de una de las aminas primarias y secundarias (-NH y NH₂) están transformadas en amidas de ácidos carboxílicos. Los grupos R₈ en el ácido carboxílico tienen 12 a 250 átomos de carbono alifáticos. Los grupos R₈ preferidos contienen 12 a 20 átomos de carbono y cadenas poliisobutenilo que contienen 72 a 128 átomos de carbono.

15

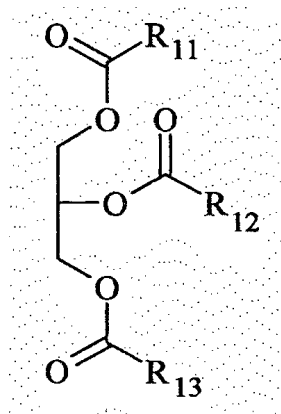
Compuestos típicos de polialquilenamina sustituidos con hidrocarbilo se dan a conocer en la Patente U.S. 3.574.576. Los productos están mono- o poli-sustituidos. Los grupos hidrocarbilo, R₉, tienen preferiblemente 20 a 200 átomos de carbono. Haluros particularmente preferidos utilizados en la formación de compuestos de hidrocarbilo-polialquenilamina son cloruros de poliisobutenilo que contienen 70 a 200 átomos de carbono.

Los dispersantes de poliamina preferidos de esta invención son las succinimidas que están mono- o bis-sustituidas:

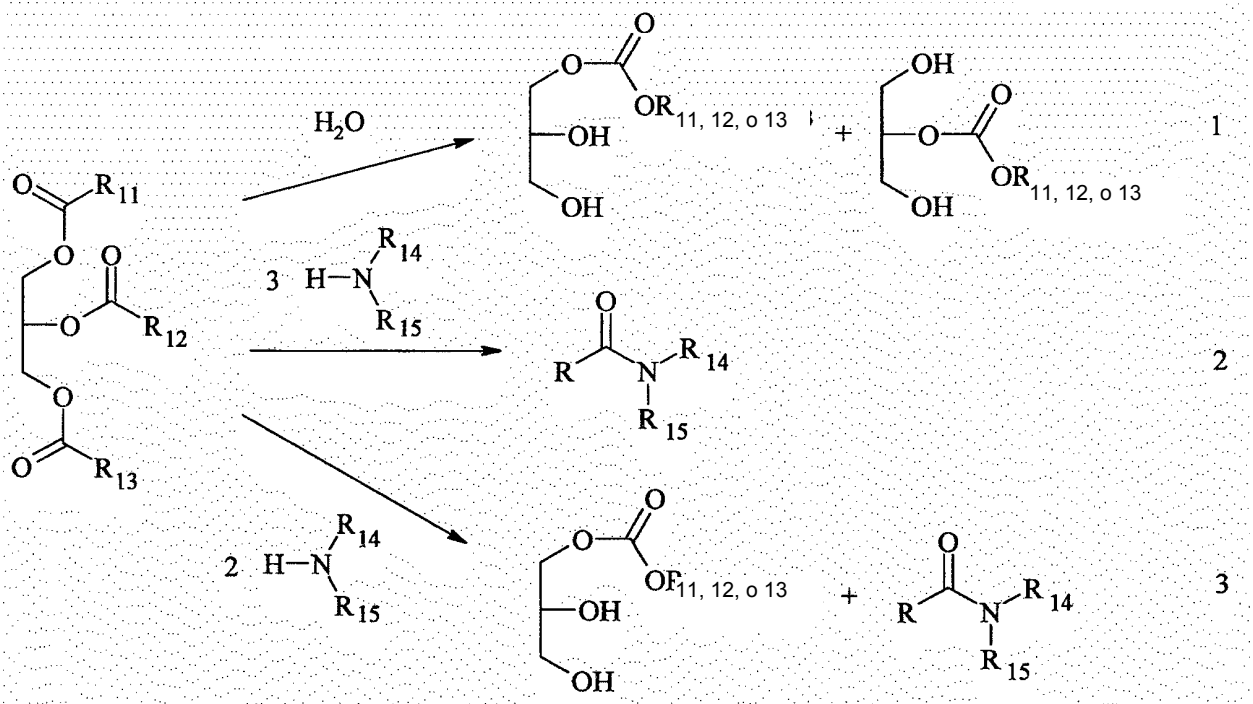


en donde R_{10} tiene 8 a 400 átomos de carbono y preferiblemente 50 a 200 átomos de carbono. Son particularmente preferidos dispersantes de succinimida que se derivan de poliisobutenilo, y polietilenaminas tales como trietileno-tetramina, tetraetilenopentamina, y mezclas de las mismas.

- Otro tipo de dispersante está constituido por mejoradores del índice de viscosidad (VI) injertados con poliamina.
- 5 Está disponible una multitud de patentes que exponen la preparación de estos compuestos. Un muestreo de estas patentes son las Patentes U.S.: 4.089.794; 4.172.273; 4.670.173; 4.517.104; 4.632.769; y 5.512.192. La preparación típica implica el pre-injerto de copolímeros olefínicos con materiales de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados para producir un mejorador del VI acilado. Los grupos acilo se hacen reaccionar luego con poliaminas para formar amidas y succinimidas de ácidos carboxílicos.
- 10 Otra clase de dispersantes de poliaminas está constituida por las composiciones de bases de Mannich. Bases de Mannich típicas que pueden utilizarse en esta invención se dan a conocer en las Patentes U.S. 3.368.972; 3.539.663, 3.649.229 y 4.157.309. Las bases de Mannich se preparan típicamente a partir de alquilfenoles que tienen grupos alquilo de 9 a 200 átomos de carbono, aldehídos, tales como formaldehído y compuestos de polialquenilamina, tales como trietileno-tetramina, tetraetilenopentamina, y mezclas de las mismas.
- 15 El tercer componente de las composiciones antioxidantes sinérgicas dadas a conocer en esta memoria se deriva de ésteres de glicerilo, conocidos también como triglicéridos:

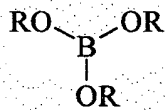


- en donde R_{11} , R_{12} , y R_{13} son independientes unos de otros, y contienen preferiblemente al menos 8 átomos de carbono, y que pueden contener 22 átomos de carbono y más. Tales ésteres se derivan típicamente de fuentes naturales y son conocidos comúnmente como aceites vegetales y animales. Aceites vegetales particularmente útiles son aceite de coco, maíz, semilla de algodón, linaza, soja, y colza. Análogamente, pueden utilizarse aceites grasos animales como sebo. Estos aceites se convierten típicamente en el componente antioxidante de la invención por la reacción con menos de 3 equivalentes de amida etoxilada para formar mezclas como se muestra por la reacción (3) siguiente: El uso de productos de las reacciones (1) y (2) no forma parte de esta invención.
- 20



En las reacciones 2 y 3, R₁₄ es un grupo etoxilo, es decir -CH₂CH₂OH, y R₁₅ es grupo etoxilo, hidrógeno, o un grupo alquilo de 1 o más carbonos. En las reacciones 2 y 3, la sustancia reaccionante aminica preferida es dietanol-amina en la cual R₁₄ y R₁₅ son ambos grupos etoxilo.

- 5 Los productos de las reacciones 1, 2 y 3 pueden hacerse reaccionar ulteriormente con ácido bórico para dar ésteres borato de la fórmula siguiente:



- 10 Los productos borados de las reacciones 1, 2 y 3 pueden contener 0,1-2% en peso de boro sin efecto adverso sobre la sinergia antioxidante. La preparación del producto preferido se indica en la Revisión de Patente U.S. 2004/0138073 A1. Un éster borado preferido es Vanlube® 289, que es un producto comercial disponible de R.T. Vanderbilt Company, Inc.

El componente ADPA comprenderá de modo preferible aproximadamente 0,25 a 1,5% en peso y con más preferencia aproximadamente 0,5 a 1,0% en peso de una composición lubricante.

- 15 El componente dispersante de poliamina comprenderá con preferencia aproximadamente 4,0 a 7% en peso, y con la máxima preferencia aproximadamente 2 a 5% en peso de una composición lubricante.

La mezcla de monoglicérido y amida etoxilada comprenderá con preferencia aproximadamente 0,10 al 1,5% en peso, y con la máxima preferencia aproximadamente 0,15 a 1,0% en peso de una composición lubricante.

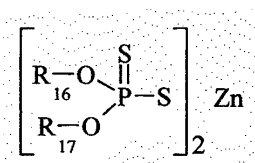
- 20 Las composiciones antioxidantes sinérgicas pueden incorporarse en cualquier medio lubricante por métodos conocidos. Cualquier aceite base de la viscosidad lubricante, como se conoce en la técnica, puede utilizarse conforme a la presente invención, y un aceite base de este tipo comprenderá una porción principal, es decir al menos 50% de la composición lubricante. Los aceites de base petrolífera representativos son, por ejemplo, aceites nafténicos, aromáticos, y parafínicos. Los aceites sintéticos representativos son, por ejemplo, polialquilen-glicoles, ésteres de ácidos carboxílicos, y poli- α -olefinas.

- 25 La composición se incorpora en las composiciones lubricantes en cantidades eficaces para proporcionar las características inhibitoras de la oxidación deseadas. Típicamente, la cantidad puede variar desde aproximadamente 1,1 a 14,0% en peso basada en el peso total de las composiciones lubricantes. El intervalo preferido es aproximadamente 2,0 a 7,0% del aditivo basado en el peso total de la composición lubricante.

La composición lubricante puede incluir también fósforo, preferiblemente por la vía de un dihidrocarbilditiofosfato metálico, a fin de proporcionar niveles de fósforo de 0,01-0,08% en peso, con preferencia aproximadamente 0,03-

0,07% en peso, y con máxima preferencia aproximadamente 0,05%. Adicionalmente, basándose en la invención descrita en esta memoria, particularmente en el caso en que está presente un derivado de éster glicérico borado, es posible tener composiciones lubricantes exentas de fósforo, en tanto que mantienen un comportamiento antioxidante sorprendentemente eficaz.

- 5 Los compuestos de dihidrocarbilditiofosfato se preparan usualmente por reacción de P_2S_5 con alcoholes o fenoles para formar compuestos de ácido dihidrocarbilditiofosfórico, que se neutralizan luego con compuestos metálicos adecuados. Ejemplos de compuestos metálicos incluyen, pero sin carácter limitante, óxidos de cinc, antimonio, bismuto, y cobre. Como se ha mencionado anteriormente, el dihidrocarbilditiofosfato de cinc, ZDDP, es una fuente de fósforo preferida:

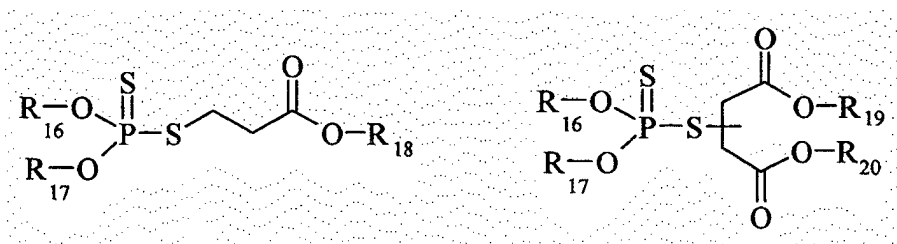


10

en donde R_{16} y R_{17} son grupos hidrocarbilo independientes que contienen 1 a 18, preferiblemente 2 a 12 átomos de carbono con inclusión de grupos alquilo, alqueno, arilo, arilalquilo, alquilarilo y cicloalifáticos. Ejemplos de grupos hidrocarbilo son etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, iso-octilo, 2-etilhexilo, y butilfenilo.

15

Compuestos de hidrocarbilditiofosfato no metálicos pueden utilizarse también como fuentes de fósforo a fin de proporcionar propiedades antidesgaste y antioxidantes. Estos aditivos se preparan por adición de ácido dihidrocarbilditiofosfórico a compuestos acrilato y maleato para formar ésteres de ácido carboxílico y succinatos, respectivamente:



20

en donde R_{18} , R_{19} y R_{20} se seleccionan independientemente de grupos alquilo que tienen 2 a 8 átomos de carbono. Ejemplos disponibles comercialmente son Vanlube® 7611M y Vanlube® 727 de R. T. Vanderbilt Company Inc., e Irgalube® 63 de Ciba Geigy Corporation.

Además de los componentes de la invención, las personas expertas comprenderán que una composición lubricante totalmente formulada puede contener uno o más de los siguientes:

1. Compuestos antioxidantes adicionales
- 25 2. Modificador adicional de la fricción además de éster basado en glicerilo y agente sinérgico antioxidante amídico descrito en esta memoria
3. Aditivos adicionales de extrema presión/antidesgaste
4. Modificadores de la viscosidad
5. Depresores del punto de fluidez crítica
- 30 6. Detergentes
7. Agentes antiespumantes
8. Inhibidores de la herrumbre
9. Inhibidores de corrosión
1. Compuestos antioxidantes adicionales

35

En caso deseado, pueden utilizarse otros antioxidantes en las condiciones de la presente invención. Antioxidantes típicos incluyen antioxidantes fenólicos impedidos, antioxidantes fenólicos sulfurados, compuestos de cobre oleosolubles, antioxidantes que contienen fósforo, sulfuros, disulfuros y polisulfuros orgánicos, y compuestos de

ditiocarbamato de dialquilo tales como metileno-bis(dibutilditiocarbamato) y complejos metálicos tales como dialquilditiocarbamatos de cobre, cinc, bismuto y antimonio.

Antioxidantes fenólicos estéricamente impedidos ilustrativos incluyen compuestos fenólicos ortoalquilados tales como 2,6-di-terc-butilfenol, 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol, 2,4,6-tri-terc-butilfenol, 2-terc-butilfenol, 2,6-disopropilfenol, 2-metil-6-terc-butilfenol, 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol, 4-(N,N-dimetilaminometil)-2,8-di-terc-butilfenol, 4-etil-2,6-di-terc-butilfenol, 2-metil-6-estirilfenol, 2,6-diestiril-4-nonilfenol, y sus análogos y homólogos. Son adecuadas también mezclas de dos o más de tales compuestos fenólicos mononucleares. Otros antioxidantes fenólicos preferidos para uso en las composiciones de esta invención son alquilfenoles con puente metileno, y éstos pueden utilizarse aisladamente o en combinaciones unos con otros, o en combinaciones con compuestos fenólicos no puenteados estéricamente impedidos. Compuestos ilustrativos con puentes alquileo incluyen 4,4'-metilenobis(6-terc-butil o-cresol), 4,4'-metilenobis(2-terc-amil-o-cresol), 2,2'-metilenobis(4-metil-6-terc-butilfenol), 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol) y compuestos similares. Se prefieren particularmente mezclas de alquilfenoles con puentes metileno tales como los descritos en la Patente U.S. No. 3.211.652.

Otro tipo útil de antioxidante para inclusión preferida en las composiciones de esta invención son uno o más compuestos fenólicos líquidos parcialmente sulfurados tales como los preparados por reacción de mono-cloruro de azufre con una mezcla líquida de fenoles - al menos aproximadamente 50% en peso de cuya mezcla de fenoles está compuesta de uno o más fenoles reactivos impedidos - en proporciones tales que aporten desde aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,7 átomos-gramo de mono-cloruro de azufre por mol de fenol reactivo impedido, a fin de formar un producto líquido. Mezclas típicas de fenoles útiles en la producción de tales composiciones de producto líquido incluyen una mezcla que contiene, en peso, entre aproximadamente 75% de 2,6-di-terc-butilfenol, aproximadamente 10% de 2-terc-butilfenol, aproximadamente 13% de 2,4,6-tri-terc-butilfenol, y aproximadamente 2% de 2,4-di-terc-butilfenol. La reacción es exotérmica y por tanto se mantiene preferiblemente dentro del intervalo de aproximadamente 15°C a aproximadamente 70°C, de modo muy preferible entre aproximadamente 40°C y aproximadamente 60°C.

Otro tipo útil de antioxidante son polímeros de 2, 2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMDQ) y homólogos que contienen unidades terminales aromatzadas tales como las descritas en la Patente U.S. 6.235.686.

Pueden utilizarse también mezclas de antioxidantes diferentes. Una mezcla adecuada comprende una combinación de: (i) una mezcla oleosoluble de al menos tres fenoles monovalentes de butilo terciario estéricamente impedidos diferentes, que se encuentran en estado líquido a 25°C; (ii) una mezcla oleosoluble de al menos tres polifenoles con puentes metileno y que contienen butilo terciario estéricamente impedidos diferentes; y (iii) al menos una bis(4-alkilfenil)amina en la cual el grupo alquilo es un grupo alquilo ramificado que tiene 8 a 12 átomos de carbono, estando comprendidas las proporciones de (i), (ii) y (iii) sobre una base de peso en el intervalo de 3,5 a 5,0 partes de componente (i) y 0,9 a 1,2 partes de componente (ii) por parte en peso de componente (iii), como se da a conocer en la Patente U.S. 5.328.619. Otros antioxidantes útiles preferidos son los incluidos en la descripción de la Patente U.S. 4.031.023.

2. Modificadores de la fricción

Los modificadores de la fricción son también bien conocidos por los expertos de la técnica. Una lista útil de modificadores de la fricción se incluye en la Patente U.S. 4.792.410. La Patente U.S. 5.110.488 da a conocer sales metálicas de ácidos grasos y especialmente sales de cinc. Modificadores útiles de la fricción incluyen fosfitos grasos, amidas de ácido graso, epóxidos grasos, epóxidos grasos borados, amins grasas, sales metálicas de ácidos grasos, olefinas sulfuradas, imidazolinas grasas, ditiocarbamatos de molibdeno (v.g. Patente U.S. 4.259.254), ésteres molibdato (v.g. Patente U.S. 5.137.647 y Patente U.S. 4.889.647), amina de molibdato con donantes de azufre (v.g. Patente U.S. 4.164.473), y mezclas de los mismos.

Los modificadores de la fricción incluyen también sales metálicas de ácidos grasos. Cationes preferidos son cinc, magnesio, calcio, y sodio y pueden utilizarse cualesquiera otros metales alcalinos o alcalinotérreos. Las sales pueden contener exceso de base por inclusión de un exceso de cationes por cada equivalente de amina. Los cationes en exceso se tratan luego con dióxido de carbono para formar el carbonato. Las sales metálicas se preparan por medio de una sal adecuada con el ácido para formar la sal, y en caso apropiado adición de dióxido de carbono a la mezcla de reacción para formar el carbonato de cualquier catión más allá del necesario para formar la sal. Un modificador de la fricción preferido es oleato de cinc.

3. Agentes de Extrema Presión/Antidesgaste

Las composiciones lubricantes pueden incluir también preferiblemente al menos un ácido de fósforo, sal de ácido fósforo, éster de ácido de fósforo o derivado del mismo con inclusión de análogos que contienen azufre, preferiblemente en la cantidad de 0,002-1,0% en peso. Los ácidos, sales, ésteres de fósforo o derivados de los mismos incluyen compuestos seleccionados de ésteres de ácidos de fósforo o sales de los mismos, fosfitos, amidas que contienen fósforo, ácidos carboxílicos o ésteres que contienen fósforo, éteres que contienen fósforo y mezclas de los mismos.

Las sales de amina de alquil-fosfatos se preparan por métodos conocidos, v.g. un método dado a conocer en la Patente U.S. 4.130.494. Un mono- o di-éster adecuado de ácido fosfórico o sus mezclas se neutraliza con una amina. Cuando se utiliza mono-éster, se requerirán dos moles de la amina, mientras que el di-éster requerirá un solo mol de la amina. En cualquier caso, la cantidad de amina requerida puede controlarse por monitorización del punto neutro de la reacción en donde el índice de acidez total es esencialmente igual al índice de basicidad total. Alternativamente, puede añadirse a la reacción un agente neutralizante tal como amoníaco o etilendiamina.

Los ésteres fosfato preferidos son ésteres alifáticos, entre otros, mono- o diéteres de 2-etilhexilo, n-octilo, y hexilo. Las aminas pueden seleccionarse de aminas primarias o secundarias. Son particularmente preferidas terc-alquilaminas que tienen 10 a 24 átomos de carbono. Estas aminas están disponibles comercialmente como, por ejemplo, Primene® 81R fabricada por Rohm and Haas Co.

4. Modificadores de la Viscosidad

Los modificadores de la viscosidad y modificadores de la viscosidad dispersantes son bien conocidos. Ejemplos modificadores de la viscosidad y modificadores de la viscosidad dispersantes son polimetacrilatos, poliacrilatos, poliolefinas, copolímeros estireno-éster maleico, y sustancias polímeras similares que incluyen homopolímeros, copolímeros y copolímeros de injerto. Ejemplos de modificadores de la viscosidad disponible comercialmente, modificadores de la viscosidad dispersantes y sus tipos químicos se enumeran más adelante. Los modificadores de la viscosidad dispersantes se designan por una (D) después de su número. Modificadores de la viscosidad representativos que están disponibles comercialmente se enumeran a continuación en la Tabla 1.

5. Depresores del Punto de Fluidéz Crítica (PPD)

Estos componentes son particularmente útiles para mejorar las cualidades de un aceite lubricante a baja temperatura. Un depresor del punto de fluidéz crítica preferido es un alquilnaftaleno. Depresores del punto de fluidéz crítica se dan a conocer en la Patente U.S. 4.880.553 y 4.753.745. Los depresores del punto de fluidéz crítica se aplican comúnmente a las composiciones lubricantes para reducir la viscosidad medida a temperaturas bajas y tasas de cizalladura bajas. Los depresores del punto de fluidéz crítica se utilizan preferiblemente en el intervalo de 0,1-5% en peso. Ejemplos de tests utilizados para acceder a la reología de baja temperatura y baja tasa de cizallamiento de los fluidos lubricantes incluyen ASTM D97 (punto de fluidéz crítica), ASTM D2983 (viscosidad Brookfield) D4684 (Viscosímetro Mini-rotativo) y D5133 (Brookfield de Escaneo).

Ejemplos de depresores del punto de fluidéz crítica disponibles comercialmente y sus tipos químicos se presentan en la Tabla 2.

Tabla 1

Modificador de la Viscosidad	Nombre Comercial	Fuente Comercial
1. Poliisobutilenos	Indopol® Parapol® Polybutylene® Hyvis®	Amoco Exxon (Paramins) Chevron British Petroleum
Modificador de la Viscosidad	Nombre Comercial	Fuente Comercial
2. Copolímeros de Olefinas	Lubrico® 7060,- 7065, 7067 Paratone® 8900, 8940, 8452,8512 ECA-6911 TLA 347, 555(D), 6723(D) Trilene® CP-40, CP-60	Lubrizol Exxon Exxon (Paramins) Texaco Uniroyal
3. Copolímeros estireno-dieno hidrogenados	Shellvis® 50, 40 LZ® 7341, 7351, 7441	Shell Lubrizol
4. Copolímeros estireno-maleato	LZ® 3702(D), 3715, 3703(D)	Lubrizol

ES 2 526 711 T3

5. Polimetacrilatos(PMA)	Acryloid [®] 702, 954(D), 985(D), 1019, 1265(D) TLA 388, 407, 5010(D), 5012(D) Viscoplex [®] 4-950(D), 6-500(D), 1515	Rohm GmbH Texaco Rohm GmbH
6. Polímero PMA injertado con olefina	Viscoplex [®] 2-500, 2-600	Rohm GmbH
7. Polímeros en estrella de poliisopreno hidrogenado	Shellvis [®] 200, 260	Shell

Sumarios de modificadores de la viscosidad pueden encontrarse en la Patentes U.S. 5.157.088, 5.256.752 y 5.395.539.

Tabla 2

Depresor del Punto de Fluidez Crítica	Nombre Comercial	Fuente
Polimetacrilatos	Acryloid 154-70, 3003, 3007 LZ [®] 7749B, 7742, 7748 TC 5301, 10314	Rohm & Haas Lubrizol Texaco
Copolímeros de acetato, fumarato o maleato de vinilo	ECA 11039, 9153	Exxon (Paraman)
Copolímeros estireno-maleato	LZ [®] 662	Lubrizol

5

6. Detergentes

Las composiciones lubricantes incluyen también preferiblemente en muchos casos detergentes. Los detergentes, como se utilizan en esta memoria, son preferiblemente sales metálicas de ácidos orgánicos. La porción de ácido orgánico del detergente es preferiblemente un sulfonato, carboxilato, fenato, o salicilato. La porción metálica del detergente es preferiblemente un metal alcalino o alcalinotérreo. Metales preferidos son sodio, calcio, potasio y magnesio. Preferiblemente, los detergentes contienen un exceso de base, lo que significa que existe un exceso estequiométrico de metal sobre el necesario para formar la sal metálica neutra.

Sales orgánicas con exceso de base preferidas son las sales sulfonato que tienen un carácter sustancialmente lipófilo y que se forman a partir de materiales orgánicos. Los sulfonatos orgánicos son materiales bien conocidos en las técnicas de los lubricantes y detergentes. El compuesto sulfonato debería contener preferiblemente como promedio desde aproximadamente 10 a aproximadamente 40 átomos de carbono, de modo más preferible desde aproximadamente 12 a aproximadamente 36 átomos de carbono y de modo muy preferible desde aproximadamente 14 a aproximadamente 32 átomos de carbono como promedio. Análogamente, los fenatos, oxilatos y carboxilatos tienen preferiblemente un carácter sustancialmente lipófilo.

Si bien la presente invención permite que los átomos de carbono estén en configuración aromática o parafínica, es muy preferido que se empleen compuestos aromáticos alquilados. Si bien pueden emplearse materiales basados en naftaleno, el aromático de elección es el resto benceno.

El único componente particularmente preferido es por tanto un benceno alquilado y monosulfonado con exceso de base, y preferiblemente es el benceno monoalquilado. Preferiblemente, las fracciones de alquil-benceno se obtienen de fuentes de colas de destilador, y están mono- o di-alquiladas. En la presente invención, se cree que los aromáticos mono-alquilados son superiores a los aromáticos dialquilados en propiedades globales.

En la presente invención se prefiere utilizar una mezcla de aromáticos mono-alquilados (benceno) para obtener la sal (benceno-sulfonato) mono-alquilada. Las mezclas en las que una porción sustancial de la composición contiene polímeros de propileno como la fuente de los grupos alquilo favorecen la solubilidad de la sal. El uso de materiales mono-funcionales (v.g., mono-sulfonados) evita la reticulación de las moléculas con menos precipitación de la sal a partir del lubricante. Se prefiere que la sal contenga exceso de base. El exceso de metal procedente de

30

la sobre-basificación tiene el efecto de neutralizar los ácidos, que pueden acumularse en el lubricante. Una segunda ventaja es que la sal sobre-basificada aumenta el coeficiente de fricción dinámica. Preferiblemente, el exceso de sal estará presente con respecto al que se requiere para neutralizar los ácidos en una ratio aproximada de hasta aproximadamente 30:1, preferiblemente 5:1 a 18:1 sobre una base equivalente.

- 5 La cantidad de la sal con exceso de base utilizada en la composición es con preferencia desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso sobre una base exenta de aceite. La sal sobre-basificada está constituida en general por aproximadamente 50% de aceite con un intervalo de TBN de 10-600 sobre una base exenta de aceite. Detergentes sobre-basificados borados y no borados se describen en las Patentes U.S. 5.403.501 y 4.792.410.

7. Agente Antiespumante

- 10 Los agentes antiespumantes son bien conocidos en la técnica como composiciones de silicona o fluorosilicona. Tales agentes antiespumantes están disponibles de Dow Corning Chemical Corporation y Union Carbide Corporation. Un producto antiespumante de fluorosilicona preferido es Dow FS-1265. Productos antiespumantes de silicona preferidos son Dow Corning DC-200 y Union Carbide UC-L45. Otros agentes antiespumantes que pueden incluirse en la composición, sea solos o en mezcla es un agente antiespumante de poliacrilatos disponible de
- 15 Monsanto Polymer Products Co. de Nitro, West Virginia, conocido como PC-1244. Asimismo, puede incluirse también un agente antiespumante copolímero de polieter-siloxano disponible de OSI Specialties, Inc. de Farmington Hills, Michigan. Un material de este tipo es vendido como SILWET-L-7220. Los productos antiespumantes se incluyen preferiblemente en las composiciones de esta invención a un nivel de 5 a 80 partes por millón, expresándose el ingrediente activo sobre una base exenta de aceite.

20 8. Inhibidores de Corrosión

- Realizaciones de inhibidores de la herrumbre incluyen sales metálicas de ácidos alquilnaftalenosulfónicos. Realizaciones de inhibidores de la corrosión del cobre que pueden añadirse opcionalmente incluyen tiazoles, triazoles y tiadiazoles. Realizaciones ilustrativas de tales compuestos incluyen benzotriazol, toliitriazol, octilitriazol, decilitriazol, dodecilitriazol, 2-mercapto-benzotriazol, 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, 2-mercapto-5-hidrocarbilitio-1,3,4-tiadiazoles, 2-mercapto-5-hidrocarbilitio-1,3,4-tiadiazoles, 2,5-bis(hidrocarbilitio)-1,3,4-tiadiazoles, y 2,5-bis(hidrocarbilitio)-1,3,4-tiadiazoles.
- 25

Los ejemplos que siguen se dan para el propósito de ilustrar la invención y no tienen por objeto limitar la misma. Todos los datos están basados en porcentaje en peso a no ser que se indique otra cosa.

Test de Estabilidad a la Oxidación

- 30 La estabilidad a la oxidación se midió por calorimetría de barrido diferencial presurizada (PDSC) como se describe por ASTM D6186. La PDSC mide la estabilidad a la oxidación por detección de la liberación de calor exotérmica cuando la capacidad antioxidante de una composición resultante se agota y el aceite base pasa a tomar parte en una reacción de oxidación en cadena conocida como auto-oxidación. El tiempo desde el comienzo del experimento a la auto-oxidación se conoce como el periodo de inducción de la oxidación (OIT). Por tanto, valores
- 35 OITs mayores indican mayor estabilidad a la oxidación y capacidad antioxidante.

EJEMPLO A

- El ejemplo que sigue, con los datos indicados en la Tabla A, muestra la sinergia antioxidante que existe entre ADPA, monoglicérido C₆₋₁₈ y mezcla de amidas etoxiladas y dispersante de mono-succinimida derivado de polietilenaminas y anhídrido poliisobutileno-succínico disuelto en 35 a 50% en peso de destilados de petróleo
- 40 parafínicos pesados desparafinados con disolvente. La mezcla de monoglicéridos C₆₋₁₈ y amida etoxilada se preparó por reacción de 1 mol de aceite de coco con aproximadamente 2,0 moles de dietanolamina.

Tabla A

	1	2	3	4	5
Mezcla Monoglicérido C ₆₋₁₈ / Amida Etoxilada (ratio de porcentajes en peso 3:7)			1	0,5	0,5
Vanlube 961 ¹		1		0,5	0,5
Dispersante de Mono-succinimida	5	5	5		5
Durasyn 166 ²	95	94	94	99	94
PDSC OIT at 180°C					
Minutos	5,4	41,4	5,2	44,5	67

¹Vanlube® 961 es ADPA, disponible de R.T. Vanderbilt Company Inc.

²Durasyn® 166 es un aceite base sintético de poliol α-olefina.

EJEMPLO B

5 El ejemplo que sigue, con los datos indicados en la Tabla B, muestra las sinergias antioxidantes que existen entre ADPA, dispersante de mono-succinimida, y monoglicérido, amida etoxilada, o mezclas de los mismos en presencia de fósforo en la forma de ZDDP. Los datos demuestran que el carboxilato de glicerol, la amida etoxilada y mezclas de los mismos son útiles en la recuperación de la capacidad antioxidante perdida cuando se reducen los niveles de fósforo.

10

Tabla B

	6	7	8	9	10	11
Mezcla Monoglicérido C ₆₋₁₈ / Amida Etoxilada (ratio másica 3:7)			0,5	0,5		
Monoglicérido C ₆₋₁₈ Amida Dietoxilada C ₆₋₁₈					0,15	0,35
Vanlube 961	0,5	0,5		0,5	0,5	0,5
Dispersante de Mono-succinimida	5	5	5	5	5	5
Durasyn 166	93,7	94	94	93,5	93,85	93,65
ZDDP	0,9	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Contenido de Fósforo	0,08	0,047	0,047	0,047	0,047	0,047
PDSC OIT a 180°C						
Minutos	203	165	19,3	227	227,3	203

EJEMPLO C

15 El ejemplo que sigue, con los datos de la Tabla C, muestra la sinergia antioxidante que existe entre ADPA, dispersante de poliamina y mezcla monoglicérido borado/amida etoxilada en presencia de fósforo (por la vía de ZDDP). Los datos demuestran que la mezcla carboxilato de glicerol/amida etoxilada es útil en la recuperación de la

capacidad antioxidante perdida cuando se reducen los niveles de fósforo, y demuestran también que se consigue una capacidad antioxidante aceptable incluso cuando se elimina el fósforo. Adicionalmente, los datos sirven para demostrar la sinergia particular del sistema de 3 componentes, comparado con un sistema que carece del dispersante (compárese el test 18 frente al test 17). Incluso sin fósforo, el sistema de 3 componentes exhibe un resultado PDSC OIT de 81,1, que es superior al mínimo aceptable de aproximadamente 55.

5

Tabla C

	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Vanlube 289 ⁸	1	1				0,5	0,5	1,0	0,5	1,0
Vanlube 961			0,5	1	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Dispersante de Mono-succinimida		5			5		5	5	5	5
Durasyn 166	99	96	99,5	99	94	99	96	93,6	93,5	93
ZDDP									0,5	0,5
Contenido de Fósforo	0	0	0	0	0	0	0	0	0,047	0,047
PDSC OIT a 180°C										
Minutos	7,3	7,3	26,1	36,5	41,4	52,7	81,1	133	203	250,4

⁸Vanlube® 289 es una mezcla monoglicérido borado/amida di-etoxilada (ratio másica 3:5). Contiene 1% en peso de boro, y está disponible de R. T. Vanderbilt Company, Inc.

Test de Control de Depósitos

10 Un test que se realizó para medir las tendencias a la formación de depósitos para aceites de motor de automóvil es el TEOST MHT4 (Test de Simulación de la Oxidación Térmica de los Aceites de Motor a Temperatura Moderadamente Alta). En este test, un aceite de motor tratado con un catalizador de oxidación se somete a ciclos continuamente por debajo del exterior de una varilla redonda de alambre previamente pesada, que está revestida por una envoltura de vidrio. La varilla se calienta mediante una resistencia para obtener una temperatura máxima de 285°C, y el aceite se somete a ciclos durante 24 horas con aire seco que fluye a través de la envoltura de vidrio en la camisa a una tasa de 10 mL/min. Al final de las 24 horas, la varilla se enjuaga con disolvente para eliminar el aceite residual, y se seca luego. La masa de depósitos en la varilla, además de cualesquiera depósitos que se hayan desprendido de la varilla durante el enjuagado, se pesa y se comparan con el peso de la varilla antes del test. Las especificaciones ILSAC GF-4 para aceites de motor requieren que los depósitos totales sean 35 mg o menos.

15

20

EJEMPLO D

Tres aceites de motor 5W-20 totalmente formulados se testaron por PDSC y TEOST MHT4. El aceite de motor A contiene dispersante de poliamina a un nivel típico de uso en aceites de motor, ADPA a 0,5% en peso, y ZDDP para proporcionar el aceite con 0,1% en peso de fósforo. El aceite de motor B es el mismo que el Motor A, pero contiene menos ZDDP para proporcionar al aceite sólo 0,05% en peso de fósforo. El aceite de motor C es el mismo que el Aceite de Motor B, pero el Aceite de Motor C contiene 1,0% en peso de Vanlube 289, la mezcla de monoglicérido borado/amida etoxilada. Los resultados en la Tabla D confirman que los componentes de esta invención son útiles en la formulación de aceites de motor exentos de molibdeno y bajos en fósforo (P < 0,08% en peso) que son excelentes tanto en características antioxidantes como en control de depósitos.

25

30

Tabla D

Método de Test	Aceite de Motor A	Aceite de Motor B	Motor C
PDSC OIT a 180 °C (minutos)	311,3	114,6	384,7
TEOST MHT4 depósitos totales, (mg)	43,1	55,0	39,6

REIVINDICACIONES

1. Una composición lubricante, que comprende:
una porción principal de un aceite base lubricante, y
una composición de aditivos que comprende:
- 5 (1) una difenilamina alquilada en 0,1 a 2,5% en peso de la composición lubricante,
(2) una mezcla de monoglicérido y amida etoxilada en 0,05 a 2,0% en peso de la composición lubricante, que se obtiene por reacción de un gliceril-éster con menos de 3 equivalentes molares de amida etoxilada;
(3) un dispersante de poliamina en 1 hasta 9% en peso de la composición lubricante,
- 10 en donde la composición lubricante está exenta de molibdeno, y en donde el nivel de fósforo en la composición lubricante es de 0 a menos de 0,08% en peso.
2. La composición lubricante de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente fósforo en una proporción comprendida desde 0,01 hasta 0,08% en peso.
3. La composición lubricante de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende fósforo en 0,03-0,07% en peso.
- 15 4. La composición lubricante de la reivindicación 1, en donde la composición lubricante está exenta de fósforo.
5. La composición lubricante de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (1) está presente en 0,25 a 1,5% en peso de la composición lubricante.
6. La composición lubricante de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (1) está presente en 0,50 a 1,5% en peso de la composición lubricante.
- 20 7. La composición lubricante de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (2) está presente en 0,1 a 1,5% en peso de la composición lubricante.
8. La composición lubricante de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (2) está presente en 0,15 a 1,0% en peso de la composición lubricante.
9. La composición lubricante de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (3) está presente en 4,0 a 7,0% en peso de la composición lubricante.
- 25 10. La composición lubricante de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (3) está presente en 2,0 a 5,0% en peso de la composición lubricante.
11. La composición lubricante de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (2) está borado.