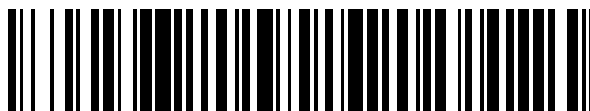


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 242**

51 Int. Cl.:

C10M 129/20	(2006.01)	C10N 50/10	(2006.01)
C10L 1/18	(2006.01)	C10M 141/06	(2006.01)
C10N 10/04	(2006.01)	C10M 141/10	(2006.01)
C10N 30/10	(2006.01)	C10L 1/185	(2006.01)
C10N 40/02	(2006.01)	C10L 1/19	(2006.01)
C10N 40/04	(2006.01)	C10L 1/223	(2006.01)
C10N 40/08	(2006.01)	C10L 1/224	(2006.01)
C10N 40/20	(2006.01)	C10L 1/24	(2006.01)
C10N 40/25	(2006.01)	C10L 10/00	(2006.01)
C10N 40/26	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2011** **E 11755481 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016** **EP 2614131**

54 Título: **Derivados de hidroxicromano como antioxidantes**

30 Prioridad:

07.09.2010 US 380412 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.10.2016

73 Titular/es:

THE LUBRIZOL CORPORATION (100.0%)
29400 Lakeland Boulevard
Wickliffe, Ohio 44092-2298, US

72 Inventor/es:

CRAWLEY, SETH, L. y
CARRICK, VIRGINIA, A.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 586 242 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

Derivados de hidroxicromano como antioxidantes

5 Campo de la invención

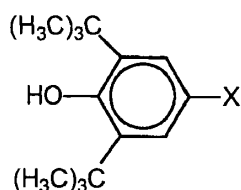
La presente invención se refiere a composiciones apropiadas para su uso como lubricantes y composiciones de aditivo de lubricante que contienen antioxidante derivado de hidroxicromano, en el que dichos antioxidantes pueden también describirse como compuestos de hidroxicromano, y que además contienen opcionalmente otros aditivos apropiados para los lubricantes tales como un detergente o un dispersante. La presente invención proporciona un antioxidante rentable que tiene buenas propiedades de rendimiento cuando se usa en formulaciones lubricantes especialmente para los motores diésel de altas prestaciones y los motores de cigüeñal para vehículos de pasajeros.

15 Antecedentes de la invención

Los antioxidantes son una clase importante de aditivos que se usan para proporcionar y/o mejorar el rendimiento de anti-oxidación de las composiciones orgánicas, incluyendo composiciones de lubricante que contienen componentes orgánicos, evitando o retardando la descomposición oxidativa y térmica. Los antioxidantes en algunas aplicaciones pueden tener como resultado un aumento de la volatilidad lo cual puede resultar indeseable debido a la normativa ambiental y/o las normas sobre rendimiento.

Se sabe que el uso de un antioxidante de fenol con sustitución de éster e impedimento estérico en un aceite de viscosidad lubricante reduce la ruptura por oxidación y mejora las condiciones de limpieza.

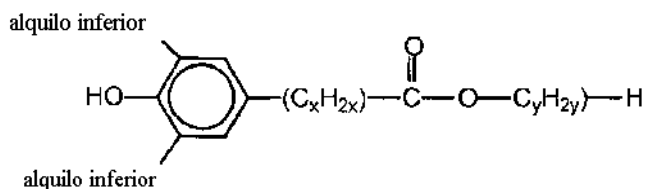
La patente de Estados Unidos 5.523.007, Kristen et al., 4 de junio de 1996, divulga una composición de aceite lubricante que comprende un aceite lubricante de un motor diésel y, como antioxidante, un compuesto de fórmula



X puede ser $-CH_2-CH_2-C(=O)-OR$ y R es una cadena lineal o un radical de alquilo ramificado de fórmula $-C_nH_{2n+1}$, en el que n es un número entero de 8 a 22.

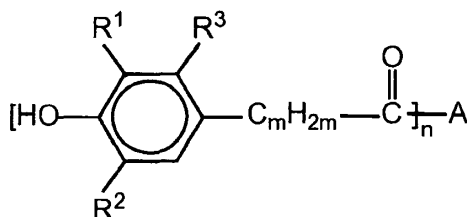
La patente de Estados Unidos 2.535.058 de Gleim et al., 3 de marzo de 1947, divulga para-hidroxi-cumaranos y para-hidroxi cromanos que tienen un radical de hidrocarburo que contiene al menos 3 átomos de carbono sustituidos en posición orto con respecto al grupo hidroxilo como inhibidores.

La patente de Estados Unidos 3.285.855, Dexter et al., 15 de noviembre de 1966, divulga la estabilización de un material orgánico con ésteres que contienen un grupo alquilhidroxifenilo. El éster puede tener la estructura



en la que x tiene un valor de 0 a 6, de forma inclusiva, e y tiene un valor de 6 a 30, de forma inclusiva. Los grupos de "alquilo inferior" pueden ser t-butilo. Los materiales orgánicos que se pueden estabilizar incluyen, entre otros muchos, aceite lubricante del tipo éster alifático y aceite mineral.

La patente de Estados Unidos 5.206.414, Evans et al., 27 de abril de 1993, divulga un proceso para la preparación de compuestos de fórmula general

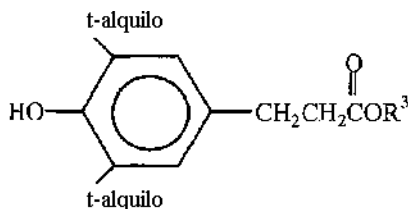


en la que R1 y R2 son idénticos o diferentes y son hidrógeno, alquilo C1-C18, fenilo, fenilo sustituido con alquilo C1-C4, fenilalquilo C7-C9, cicloalquilo C5-C12 o cicloalquilo C5-C12 sustituido con alquilo C1-C4, R3 es hidrógeno o metilo, m es 0, 1, 2 o 3 y n es un número de 1 a 4 o 6, y A puede ser -OR4 en la que R4 puede ser alquilo C2-C45.

Scott, J. W. et al., "6-Hydroxychroman-2-carboxylic acids: Novel antioxidants, Journal of the American Oil Chemists Society, vol. 51, 1 de abril de 1974, 200-203 divulga ácidos 6-hidroxicroman-2-carboxílicos como antioxidantes eficaces en grasas animales, aceites vegetales y sistemas de emulsión.

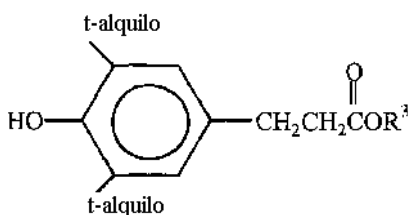
La patente de Estados Unidos 3.947.473, Scott John William et al., 30 de marzo de 1976 divulga derivados de ácido (6-hidroxicroman-2-il)acético o carboxílico útiles como antioxidantes.

La patente de Estados Unidos N.º 6.559.105 de Abraham et al. implica composiciones lubricantes que contienen antioxidantes de fenol con impedimento estérico y sustitución de éster.



en la que R3 es un grupo alquilo que contiene 2 a 6 átomos de carbono y un dispersante o un detergente, es un envase de aditivo útil para las composiciones de lubricante.

La patente de Estados Unidos 6.787.663, Adams et al., 7 de septiembre de 2004, divulga un proceso para la preparación de un fenol sustituido con éster con impedimento estérico y su uso en una composición lubricante de fórmula general

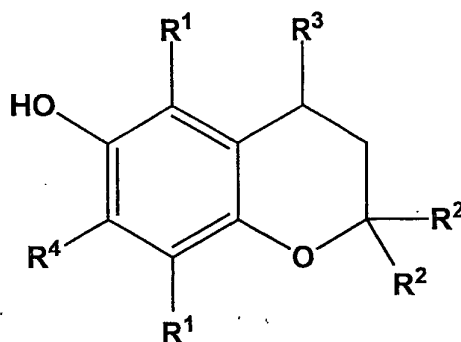


en la que R3 es un grupo alquilo que contiene 2 a 6 átomos de carbono.

Aunque los materiales tales como los fenoles con impedimento estérico descritos anteriormente pueden proporcionar un buen rendimiento anti-oxidante en aceites lubricantes, su rendimiento generalmente sufre a temperaturas elevadas. De manera cada vez mayor, la actual tecnología de motores se dirige a aumentar las temperaturas de operación de los motores y los aceites lubricantes en los cuales se basan. Por ejemplo, los EGR modernos, turbocargadores, y el uso creciente de motores eficaces de combustible, más potentes y pequeños está conduciendo a un aumento de las temperaturas medias de operación de los motores. Por tanto, es necesario para la nueva tecnología antioxidante que proporcione al menos un rendimiento tan bueno como la tecnología de antioxidante conocida, al tiempo que también proporcione una estabilidad térmica mejorada y/o rendimiento a temperaturas elevadas.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona una composición lubricante que contiene un aceite de viscosidad lubricante y un antioxidante que tiene la fórmula:



en la que R³ es un grupo metilo, ambos grupos R² son grupos metilo, todos los grupos R¹ son hidrógeno y R⁴ es un grupo alquilo ramificado que contiene de 1 a 10 átomos de carbono;

en la que el antioxidante está presente en la composición lubricante de un 0,1 a un 10 por ciento en peso;

en la que la composición lubricante además comprende un antioxidante amínico;

en la que la composición lubricante es una composición lubricante de motor de combustión interna, una composición de lubricante para transmisión de potencia, una composición lubricante para caja de cambios, una composición lubricante para metalurgia, una composición lubricante para sistema hidráulico, una composición lubricante para cojinetes, en la que la composición lubricante es una grasa.

La invención además proporciona composiciones lubricantes como se ha descrito anteriormente, en la que la composición contiene no más de 1200 ppm de fósforo, tiene un contenido de azufre de no más de un 0,4 por ciento en peso, tiene un contenido de ceniza sulfatada de no más de un 1,0 por ciento en peso, tiene dialquilditiofosfato de cinc en una cantidad no inferior a 300 ppm o cualquiera de sus combinaciones. En algunas realizaciones, la composición puede tener una cantidad de fósforo de al menos 300 ppm.

La invención además proporciona métodos para lubricar un motor de combustión interna. Dichos métodos incluyen la etapa de proporcionar las composiciones lubricantes descritas anteriormente a cualquier motor.

La invención además proporciona una composición lubricante apropiada para lubricar un motor de combustión interna, que comprende (A) una cantidad principal de un aceite de viscosidad lubricante; (B) una cantidad menor de al menos un antioxidante de hidroxicromano, como se ha descrito en la presente memoria; y (C) una cantidad menor de al menos otro aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en modificadores de viscosidad, aditivos para rebajar la temperatura de descongelación, dispersantes, detergentes, agentes antidesgaste, antioxidantes diferentes del componente (B), modificadores de fricción, inhibidores de corrosión, agentes de engrosamiento de juntas estancas, desactivadores de metal, inhibidores de espuma y sus mezclas.

La invención además proporciona un concentrado de lubricante apropiado para su uso en la preparación de una composición lubricante apropiada para lubricar un motor de combustión interna, que comprende: (A) una cantidad formadora de concentrado de un aceite de viscosidad lubricante; (B) una cantidad menor de al menos un antioxidante de hidroxicromano, como se ha descrito anteriormente; y (C) al menos otro aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en modificadores de viscosidad, aditivos para rebajar la temperatura de descongelación, dispersantes, detergentes, agentes anti-desgaste, antioxidantes que son diferentes del componente (B), modificadores de fricción, inhibidores de corrosión, agentes de engrosamiento de juntas estancas, desactivadores de metal, inhibidores de espuma y sus mezclas.

La presente invención además proporciona un método para lubricar un motor de combustión interna, que comprende: (A) proporcionar a dicho motor un lubricante que comprende: (i) un aceite de viscosidad lubricante; (ii) una cantidad menor de al menos un antioxidante de hidroxicromano, como se describe en la presente memoria; y (iii) una cantidad menor de al menos otro aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en modificadores de viscosidad, aditivos para rebajar la temperatura de descongelación, dispersantes, detergentes, agentes anti-desgaste, antioxidantes que son diferentes del componente (ii), modificadores de fricción, inhibidores de corrosión, agentes de engrosamiento de juntas estancas, desactivadores de metal, inhibidores de espuma y sus mezclas.

Descripción detallada de la invención

A continuación se describen diversas realizaciones y características preferidas a modo de ilustración no limitante.

La presente invención proporciona diversas composiciones que comprenden uno o más antioxidantes derivados de hidroxicromano, en los que dichos antioxidantes pueden por sí mismos describirse como compuestos de hidroxicromano, y métodos de lubricación de los motores de combustión interna que utilizan dichos antioxidantes. Se ha descubierto que dichos antioxidantes proporcionan un rendimiento superior en condiciones de operación más

severas volviéndose más y más común en la tecnología de motores modernos. El tránsito hacia el diseño de motores más potentes y de menor tamaño junto con el tránsito hacia el aumento de ahorro de combustible y menores emisiones, ha conducido a una demanda mayor de lubricantes y tecnología de aditivos de lubricante. Se ha descubierto que los antioxidantes de la presente invención proporcionan un rendimiento superior en comparación con los antioxidantes convencionales.

Las composiciones de la presente invención comprenden un aceite de viscosidad lubricante, uno o más antioxidantes procedentes de hidroxicromano, y opcionalmente uno o más aditivos de rendimiento adicionales.

La composición lubricante de la presente invención puede encontrar uso en diversas aplicaciones, para incluir como composición lubricante para un motor de combustión interna, para incluir un motor de ignición por chispa o gasolina tal como un motor para vehículos de pasajeros, un motor diésel o de ignición por compresión tal como un motor de camión diésel de altas prestaciones, un motor alimentado con combustible natural tal como un motor de potencia estacionaria, un motor de dos ciclos, un pistón de aviación y motores de turbina, motores diésel marinos y terrestres; para transmisiones de potencia tales como transmisión de tractor agrícola, automática o de eje transversal; para cajas de cambios tales como cajas de cambios industriales o de automóvil; para metalurgia; para sistemas hidráulicos; para aplicaciones especiales tales como cojinetes que pueden requerir que la composición lubricante sea una grasa.

Aceite de Viscosidad Lubricante

La composición lubricante de la presente invención puede comprender (A) una cantidad menor de un aceite de viscosidad lubricante. El aceite de viscosidad lubricante puede funcionar proporcionando lubricación y sirviendo como medio para disolver o dispersar los otros componentes o aditivos de la composición lubricante. El aceite de viscosidad lubricante puede ser un aceite individual o una mezcla de dos o más aceites. La composición lubricante comprende uno o más aceites de base que están generalmente presentes en una cantidad principal (es decir, una cantidad mayor de un 50 por ciento en peso). Generalmente, el aceite de base está presente en una cantidad mayor de un 60 por ciento o mayor de un 70 por ciento, o mayor de un 80 por ciento en peso de la composición de aceite lubricante. En una realización, el contenido de azufre del aceite de base puede ser de un 0,001 a un 0,2 por ciento en peso, en otra realización de un 0,0001 a un 0,1 o un 0,05 por ciento en peso.

La composición de aceite lubricante puede tener una viscosidad cinética tal y como se mide por medio de ASTM D445 de hasta 16,3 mm²/s a 100 °C, y en una realización de 5 a 16,3 mm²/s (cSt) a 100 °C, y en una realización de 6 a 13 mm²/s (cSt) a 100 °C. En una realización, la composición de aceite lubricante tiene un Grado de Viscosidad SAE de 0W, 0W-20, 0W-30, 0W-40, 0W-50, 0W-60, 5W, 5W-20, 5W-30, 5W-40, 5W-50, 5W-60, 10W, 10W-20, 10W-30, 10W-40 o 10W-50.

La composición de aceite lubricante puede tener una viscosidad de alta cizalladura/alta temperatura a 150 °C medida según el procedimiento de ASTM D4683 de hasta 4 mm²/s (cSt), y en una realización de hasta 3,7 mm²/s (cSt) y en una realización de 2 a 4 mm²/s (cSt), y en una realización de 2,2 a 3,7 mm²/s (cSt), y en una realización de 2,7 a 3,5 mm²/s (cSt).

El aceite de base usado en la composición lubricante puede ser un aceite natural, aceite sintético o una de sus mezclas, con la condición de que el contenido de azufre de dicho aceite no supere el límite de concentración de azufre indicado anteriormente requerido para la composición de aceite lubricante de bajo contenido en azufre, bajo contenido en fósforo y bajo contenido de ceniza. Los aceites naturales que son útiles incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino, aceite de manteca) así como también aceites lubricantes minerales tales como aceites de petróleo líquidos y disolventes tratados o aceites lubricantes minerales tratados con ácido de los tipos nafténicos-parafínicos mixtos o parafínicos y nafténicos. Los aceites procedentes de carbón o esquistos también son útiles. Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites de hidrocarburos tal como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (por ejemplo, polibutenos, polipropilenos e copolímeros de propileno e isobutileno); poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos), etc y sus mezclas; di-(2-etilhexil)bencenos; polifenilos (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, polifenilos alquilados); éteres de difenilo alquilados y sus derivados, análogos y homólogos.

Los polímeros e interpolímeros de óxidos de alquileo y sus derivados en los cuales se han modificado los grupos hidroxilo terminales por medio, por ejemplo, de esterificación, eterificación, constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos que se pueden usar. Estos se ejemplifican mediante los aceites preparados a través de polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, los éteres de alquilo y arilo de estos polímeros de polioxialquileo (por ejemplo, éter de metil-polipropilen glicol que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 1000, éter difenílico de polietilen glicol que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 500-1000, éter dietílico de polipropilen glicol que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 1000-1500, etc.) o sus ésteres mono- y policarboxílicos, por ejemplo, los ésteres de ácido acético, ésteres de ácido graso C₃-C₈ mixtos, o los diésteres de ácido carboxílico de tetraetilen glicol.

Otra clase apropiada de aceites lubricantes sintéticos que se pueden usar comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquil succínicos, ácidos alquenil succínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido linoleico, ácido dodecanoico) con una diversidad de alcoholes (por ejemplo, alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilen glicol, monoéter de dietilen glicol y propililen glicol). Los ejemplos específicos de estos ésteres incluyen adipato de dibutilo, sebacato de di(2-etilhexilo), fumarato de di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, azelato de diisooctilo, azelato de diisododecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, el diéster de 2-etilhexilo de dímero de ácido linoleico y el éster complejo formado por medio de reacción de un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilen glicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.

Los ésteres útiles como aceites sintéticos también incluyen los formados a partir de ácidos monocarboxílicos C5 y C12 y polioles y éteres de poliol tales como neopentil glicol, trimetilol propano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.

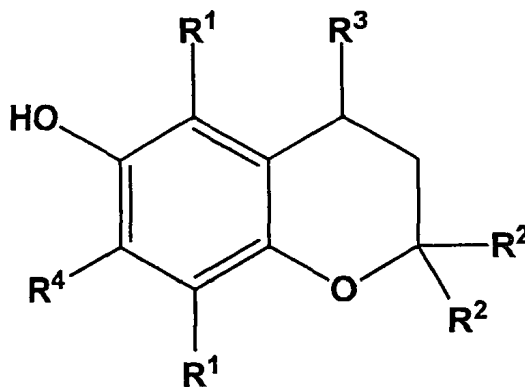
El aceite puede ser una poli-alfa-olefina (PAO). Normalmente, las PAO procedentes de monómeros que tienen de 4 a 30, o de 4 a 20, o de 6 a 16 átomos de carbono. Los ejemplos de PAO útiles incluyen los procedentes de octeno, deceno y sus mezclas. Estas PAO pueden tener una viscosidad de 2 a 15, o de 3 a 12, o de 4 a 8 mm²/s (cSt), a 100 °C. Los ejemplos de PAO útiles incluyen polialfaolefinas de 4 mm²/s (cSt) a 100 °C, poli-alfa-olefina de 6 mm²/s (cSt) a 100 °C y sus mezclas. También se pueden usar las mezclas de aceite mineral con una o más PAO de las anteriores.

Los aceites no refinados, refinados y re-refinados, ya sean naturales o sintéticos (así como también sus mezclas de dos o más de cualquiera de estos) del tipo divulgado en la presente memoria anteriormente se pueden usar en los lubricantes de la presente invención. Los aceites no refinados son los que se obtienen directamente de una fuente sintética o natural sin tratamiento adicional de purificación. Por ejemplo, un aceite de esquisto obtenido directamente de operaciones de retorta, un aceite de petróleo obtenido directamente de una destilación primaria o un aceite de éster obtenido directamente de un proceso de esterificación y usado sin tratamiento de purificación adicional serían un aceite no refinado. Los aceites refinados son similares a los aceites no refinados exceptuando que se tratan de forma adicional en una o más etapas de purificación con el fin de mejorar una o más propiedades. Muchas de dichas técnicas de purificación se conocen por los expertos en la técnica tal como extracción con disolvente, destilación secundaria, extracción con ácido o base, filtración, percolación, etc. Los aceites re-refinados se obtienen mediante procesos similares a los usados para obtener aceites refinados aplicados a aceites refinados que ya se han usado en servicio. Dichos agentes re-refinados también se conocen como aceites regenerados o reprocesados y con frecuencia se procesan adicionalmente por medio de técnicas destinadas a la retirada de aditivos gastados y productos de ruptura de aceite.

Adicionalmente, los aceites sintéticos se pueden producir por medio de un procedimiento sintético de Fischer-Tropsch de gas a líquido, así como también otros aceites de gas a líquido. En una realización la composición polimérica de la presente invención es útil cuando se emplea en un aceite de gas a líquido. Con frecuencia, los hidrocarburos de Fischer-Tropsch o ceras se pueden hidro-isomerizar.

Antioxidantes Procedentes de Hidroxicromano

Los aditivos de antioxidante de la presente invención proceden de hidroxicromano. Como se ha comentado anteriormente, los antioxidantes apropiados se pueden representar por medio de la fórmula:



en la que R³ es un grupo metilo, ambos grupos R² son grupos metilo, todos los grupos R¹ son hidrógeno y R⁴ es un grupo alquilo ramificado que contiene de 1 a 10 átomos de carbono.

En otra realización, R⁴ es un grupo alquilo ramificado que contiene de 3 a 10 u 8 átomos de carbono. En algunas realizaciones, R⁴ es un grupo terc-butilo.

El antioxidante (B) puede estar presente en una base en peso en la composición lubricante de la presente invención en un 0,3 a un 8 %, o un 0,6 a un 6 %.

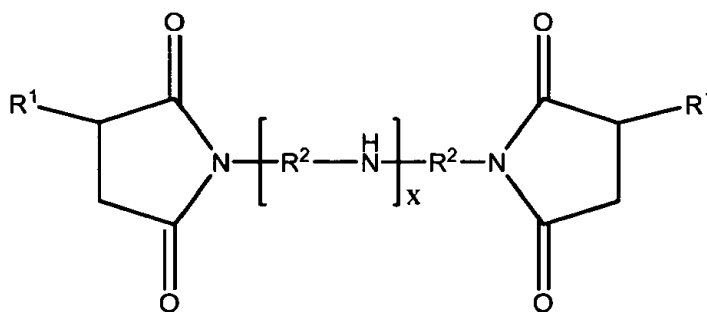
Aditivos Adicionales

La composición lubricante de la invención puede comprender opcionalmente (C) una cantidad menor de al menos otro aditivo. El otro aditivo (C) puede comprender un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en un modificador de viscosidad, un aditivo de rebaja de la temperatura de descongelación, un dispersante, un detergente, un agente anti-desgaste, un antioxidante que es diferente del componente (B), un modificador de fricción, un inhibidor de corrosión, un agente de engrosamiento de juntas estancas, un desactivador de metal, un inhibidor de espuma y una de sus mezclas. La mezcla de otros aditivos pueden ser 2 o más aditivos del mismo tipo tal como por ejemplo un detergente de sulfonato y fenato, 2 o más aditivos de tipos diferentes tales como por ejemplo un detergente y un dispersante y un agente anti-desgaste, o 2 o más aditivos del mismo tipo así como también 2 o más aditivos de tipos diferentes tales como por ejemplo un detergente de sulfonato o fenato y un dispersante y un agente anti-desgaste.

La composición lubricante de la presente invención puede contener uno o más dispersantes. Los dispersantes carboxílicos son productos de reacción de agentes acilantes carboxílicos (ácidos, anhídridos, ésteres, etc.) que contienen al menos 34 y preferentemente al menos 54 átomos de carbono que se hacen reaccionar con compuestos que contienen nitrógeno (tales como aminas), compuestos hidroxí orgánicos (tales como compuestos alifáticos que incluyen alcoholes monohídricos y polihídricos, o compuestos aromáticos que incluyen fenoles y naftoles) y/o materiales inorgánicos básicos. Estos productos de reacción incluyen productos de reacción de imida, amida y éster de dispersantes de éster carboxílico.

Los dispersantes de succinimida son especies de dispersantes carboxílicos. Son el producto de reacción de un agente acilante succínico con sustitución de hidrocarbilo con un compuesto hidroxí orgánico o, una amina que contiene al menos un hidrógeno ligado a un átomo de nitrógeno, o una mezcla de dichos compuestos hidroxí y amina. La expresión "agente acilante succínico" se refiere a un ácido succínico con sustitución de hidrocarburo o un compuesto productor de ácido succínico (cuyo término engloba el propio ácido). Dichos materiales normalmente incluyen ácidos succínicos sustituidos con hidrocarbilo, anhídridos, ésteres (incluyen semi ésteres) y haluros.

Los dispersantes basados en succínico tienen una amplia variedad de estructuras químicas que incluyen normalmente estructuras tales como



En la estructura anterior, cada R¹ es de manera independiente un grupo hidrocarbilo, tal como un grupo procedente de poliolefina que tiene un $\bar{M}_n$ de 500 o 700 a 10.000. Normalmente, el grupo basado en hidrocarburo es un grupo alquilo, frecuentemente un grupo poliisobutileno procedente de poliisobutileno que tiene un peso molecular de 500 o 700 a 5000, o alternativamente de 1500 o 2000 a 5000. Expresado alternativamente, los grupos R¹ pueden contener de 40 a 500 átomos de carbono, por ejemplo al menos 50, por ejemplo, de 50 a 300 átomos de carbono, tales como átomos de carbono alifáticos. Los R² son grupos alquilenos, comúnmente grupos etileno (C₂H₄). X es un número entero y no es encuentra demasiado limitado. En algunas realizaciones, X tiene el valor dentro del intervalo de cero, 1 o incluso 2 hasta 10, o 6 o 4. Dichas moléculas proceden comúnmente de la reacción de un agente acilante de alquenilo con una poliamida, una amplia variedad de enlaces entre los dos restos es posible además de la estructura de imida simple mostrada anteriormente, incluyendo una variedad de amidas y sales de amonio cuaternario. Los dispersantes de succinimida se describen de manera más completa en las patentes de Estados Unidos 4.234.435, 3.172.892 y 6.165.235.

Algunos detalles y ejemplos de los procedimientos de preparación de los dispersantes de succinimida de la presente invención se incluyen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos Nos. 3.172.892, 3.219.666, 3.272.746, 4.234.435, 6.440.905 y 6.165.235.

Los "dispersantes de amina" son productos de reacción de haluros alifáticos de peso molecular relativamente elevado y aminas, preferentemente polialquilen poliaminas. Sus ejemplos se describen, por ejemplo, en las

siguientes patentes de Estados Unidos: 3.275.554, 3.438.757, 3.454.555 y 3.565.804.

Los "dispersantes de Mannich" son los productos de reacción de alquil fenoles en los que el grupo alquilo contiene al menos 30 átomos de carbono con aldehídos (especialmente formaldehído) y aminas (especialmente polialquilen poliaminas). Los materiales descritos en las siguientes patentes de Estados Unidos son ilustrativos: 3.036.003, 3.236.770, 3.414.347, 3.448.047, 3.461.172, 3.539.633, 3.586.629, 3.591.598, 3.634.515, 3.725.480, 3.726.882 y 3.980.569.

Los dispersantes pos-tratados se obtienen por medio de reacción de dispersantes carboxílicos, de amina o de Mannich con reactivos tales como dimercaptotiadiazoles, urea, tiourea, disulfuro de carbono, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, anhídridos succínico sustituido con hidrocarburo, epóxidos de nitrilo, compuestos de boro, compuestos de fósforo o similares. Los materiales ejemplares de este tipo se describen en las siguientes patentes de Estados Unidos: 3.200.107, 3.282.955, 3.367.943, 3.513.093, 3.639.242, 3.649.659, 3.442.808, 3.455.832, 3.579.450, 3.600.372, 3.702.575 y 3.708.422.

Los dispersantes poliméricos son interpolímeros de monómeros altamente-solubilizantes tales como metacrilato de decilo, éter decílico y vinílico y olefinas de peso molecular elevado con monómeros que contienen sustituyentes polares, por ejemplo, acrilatos de aminoalquilo o acrilamidas y acrilatos con sustitución de poli-(oxietileno). Los ejemplos de dispersantes poliméricos se divulgan en las siguientes patentes de Estados Unidos: 3.329.658, 3.449.250, 3.519.656, 3.666.730, 3.687.849 y 3.702.300.

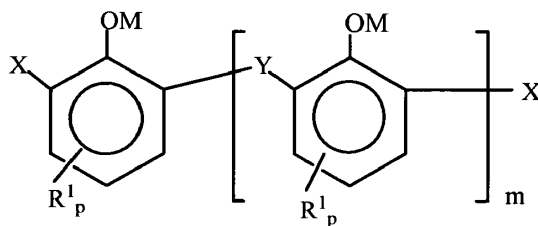
La composición también puede contener uno o más detergentes, que normalmente son sales, y específicamente sales con exceso de base. Dichos materiales con exceso de base se conocen bien por parte de los expertos en la técnica. Las patentes que describen técnicas para la preparación de sales básicas de ácidos sulfónicos, ácidos carboxílicos, fenoles con sustitución de hidroxicarbilo, ácidos fosfónicos, y mezclas de cualesquiera de dos o más de estos incluyen las patentes de Estados Unidos 2.501.731; 2.616.905; 2.616.911; 2.616.925; 2.777.874; 3.256.186; 3.384.585; 3.365.396; 3.320.162; 3.318.809; 3.488.284 y 3.629.109. Los materiales con exceso de base, denominados también sales con exceso de base o superbásicas, generalmente son sistemas Newtonianos homogéneos de fase individual caracterizados por una cantidad de metal en exceso que sería necesaria para la neutralización de acuerdo con la estequiometría del metal y el compuesto orgánico particular que se hace reaccionar con el metal. La cantidad de metal en exceso se expresa comúnmente en términos de relación de sustrato con respecto a metal. La expresión "relación de sustrato con respecto a metal" es la relación de equivalentes totales del metal con respecto a los equivalentes del sustrato. Una descripción más detallada de la expresión relación de metal se proporciona en "Chemistry and Technology of Lubricants", Edición Segunda, Editado por R. M. Mortier y S. T. Orszulik, páginas 85 y 86, 1997. Los detergentes de metal alcalino o alcalino térreo con exceso de base apropiados para su uso en la presente invención pueden tener una relación de metal de 0,8 a 10 o de 3 a 9, o de 4 a 8 o de 5 a 7. Los detergentes pueden tener un exceso de base con hidróxido de calcio. En diferentes realizaciones, los detergentes de metal alcalino o alcalino térreo pueden tener un número de base total (TBN) de 30 o 50 a 400; o de 200 a 350; o de 220 a 300, y en otra realización 255. En otras realizaciones, el detergente tiene un TBN dentro del intervalo de 30, 40 o 50 a 220, 205 o 190, y en otra realización 150. En otras realizaciones el detergente tiene un TBN de 300 o más, 350 o más, 400 o más, o de 300 o 350 a 400, y en otra realización 395.

En una realización el lubricante de la presente invención puede contener un detergente de sulfonato con exceso de base. Los ácidos sulfónicos apropiados incluyen ácidos sulfónicos y tiosulfónicos. Los ácidos sulfónicos incluyen compuestos mono- o polinucleares aromáticos o cicloalifáticos. Los sulfonatos solubles en aceite pueden venir representados en su mayor parte por una de las fórmulas siguientes: $R_2-T-(SO_3^-)_a$ y $R_3-(SO_3^-)_b$, en la que T es un núcleo cíclico tal como normalmente benceno; R_2 es un grupo alifático tal como alquilo, alqueno, alcoxi o alcoxialquilo; $(R_2)+T$ normalmente contiene un total de al menos aproximadamente 15 átomos de carbono; y R_3 es un grupo basado en hidrocarburo alifático que normalmente contiene al menos 15 átomos de carbono. Los ejemplos de R_3 son grupos alquilo, alqueno, alcoxialquilo y carboalcoxialquilo. Los grupos T, R_2 y R_3 en las fórmulas anteriores también pueden contener otros sustituyentes inorgánicos y orgánicos además de los enumerados anteriormente tales como, por ejemplo, hidroxí, mercapto, halógeno, nitro, amino, nitroso, sulfuro o disulfuro. En las fórmulas anteriores, a y b son al menos 1.

Otro material con exceso de base que puede estar presente es un detergente de fenato con exceso de base. Los fenoles útiles en la preparación de detergentes de fenato pueden venir representados por la fórmula $(R_1)_a-Ar-(OH)_b$, en la que R_1 es como se ha definido anteriormente; Ar es un grupo aromático (que puede ser un grupo benceno u otro grupo aromático tal como naftaleno); a y b son de manera independiente números de al menos uno, la suma de a y b está dentro del intervalo de dos hasta el número de hidrógenos desplazables sobre el núcleo aromático o núcleos de Ar. En una realización, a y b son de manera independiente números dentro del intervalo de 1 a 4, o de 1 a 2. R_1 y a son normalmente tales que existe una media de al menos 8 átomos de carbono alifáticos proporcionados por los grupos R_1 para cada compuesto de fenol. Los detergentes de fenol también, en ocasiones, están proporcionados como especies con enlaces de azufre.

En una realización, el material con exceso de base es un detergente con exceso de base seleccionado entre el grupo que consiste en detergentes de salixarato con exceso de base, detergentes de saligenina con exceso de base, detergentes de salicilato con exceso de base y detergentes de glioxilato con exceso de base y sus mezclas.

Los detergentes de saligenina con exceso de base son normalmente sales de magnesio con exceso de base que están basadas en derivados de saligenina. Un ejemplo general de dicho derivado de saligenina puede venir representado por medio de la fórmula

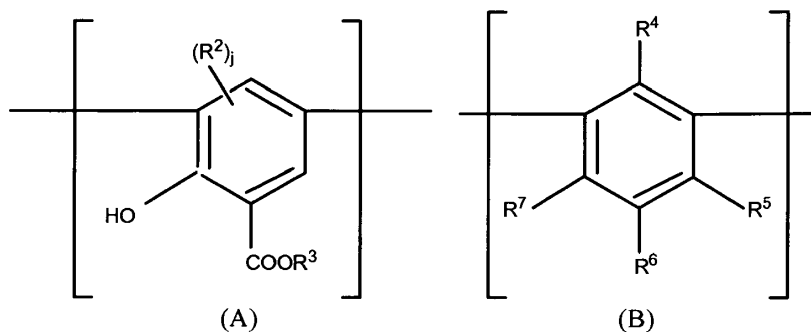


en la que X comprende $-\text{CHO}$ o $-\text{CH}_2\text{OH}$, Y comprende $-\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, y en la que dichos grupos $-\text{CHO}$ normalmente comprenden al menos 10 por ciento en moles de los grupos X e Y; M es hidrógeno, amonio, o una valencia de un ión metálico, R_1 es un grupo basado en hidrocarburo que contiene de 1 a 60 átomos de carbono; m es de 0 a normalmente 10, y cada p es de manera independiente 0, 1, 2 o 3, con la condición de que al menos un anillo aromático contenga un sustituyente R_1 y que el número total de átomos de carbono en todos los grupos R_1 sea al menos 7. Cuando m es 1 o mayor, uno de los grupos X puede ser hidrógeno. En una realización, M es un equivalente del ion Mg o una mezcla de Mg e hidrógeno (y por ello en algunas realizaciones puede ser menor que un ion Mg completo y/o incluir un ión Mg parcial). Otros metales incluyen metales alcalinos tales como litio, sodio o potasio; metales alcalino térreos tales como calcio o bario; y otros metales tales como cobre, cinc y estaño.

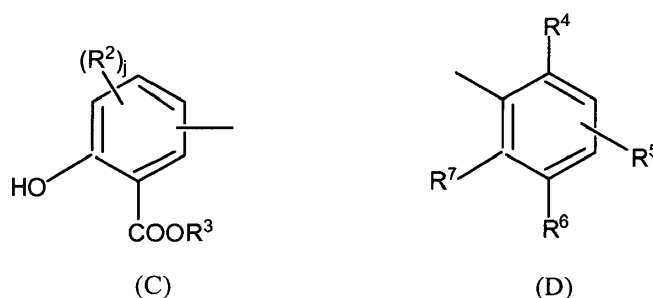
Según se usa en la presente memoria, la expresión "representado por la fórmula" indica que la fórmula presentada es generalmente representativa de la estructura de la sustancia química en cuestión. No obstante, se sabe bien que pueden tener lugar pequeñas variaciones, incluyendo en la isomerización posicional particular, es decir, la ubicación de los grupos X, Y y R en posición diferente sobre el anillo aromático de las que se muestran en la estructura. Se pretende que la expresión "representada por la fórmula" englobe dichas variaciones.

Los detergentes de saligenina se divulgan con más detalle en la patente de Estados Unidos 6.310.009, con especial referencia a sus métodos de síntesis (Columna 8 y Ejemplo 1) y cantidades preferidas de las diversas especies de X e Y (Columna 6).

Los detergentes de salixarato son materiales con exceso de base que pueden venir representados por un compuesto sustancialmente lineal que comprende al menos una unidad de la fórmula (A) o fórmula (B):



y en la que cada extremo del compuesto tiene un grupo terminal de fórmula (C) o fórmula (D):

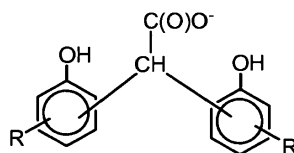


estando dichos grupos ligados por medio de grupos A de enlace divalentes, que pueden ser iguales o diferentes para cada enlace; en la que en las fórmulas (A)-(D) R^3 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo; R^2 es un grupo basado en hidroxilo o un hidrocarburo y j es 0, 1 o 2; R^6 es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarbilo con

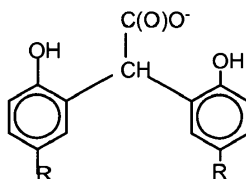
sustitución hetero; cada R^4 es hidroxilo y R^5 y R^7 son de forma independiente bien hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo con sustitución hetero, o además R^5 y R^7 son ambos hidroxilo y R^4 es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarbilo con sustitución hetero; con la condición de que al menos uno de R^4 , R^5 , R^6 y R^7 sea un hidrocarbilo que contiene al menos 8 átomos de carbono; y en el que las moléculas de media contienen al menos uno de unidad (A) o (C) y al menos uno de unidad (B) o (D) y la relación del número total de unidades (A) y (C) con respecto al número total de unidades de (B) y (D) en la composición es de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 2:1. El grupo "A" de enlace divalente, que puede ser igual o diferente en cada aparición, incluye $-\text{CH}_2-$ (enlace metileno) y $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ (enlace éter), cualquiera de los cuales puede proceder de formaldehído o un equivalente de formaldehído (por ejemplo, paraform, formalina).

Los derivados de salixarato y los métodos de su preparación se describen con más detalle en la patente de Estados Unidos número 6.200.936 y la publicación PCT WO 01/56968. Se piensa que los derivados de salixarato tienen una estructura predominantemente lineal, en lugar de macrocíclica, aunque se pretende que ambas estructuras queden englobadas por el término "salixarato".

Los detergentes de glioxilato son materiales similares con exceso de base que están basados en un grupo aniónico que, en una realización, pueden tener la estructura



y más específicamente



en la que cada R es de manera independiente un grupo alquilo que contiene al menos 4, y preferentemente al menos 8 átomos de carbono, con la condición de que el número total de átomos de carbono en todos los grupos R citados sea al menos 12, preferentemente al menos 16 o 24. Alternativamente, cada R puede ser un sustituyente polimérico de olefina. El material ácido sobre el cual se prepara el detergente de glioxalato con exceso de base es el producto de condensación de un material hidroxiaromático tal como un fenol con sustituyente de hidrocarbilo con un reaccionante carboxílico tal como ácido glioxílico y otros ácidos omega-oxoalcanoicos. Los detergentes glioxílicos con exceso de base y sus métodos de preparación se divulgan con más detalle en la patente de Estados Unidos 6.310.011 y las referencias citadas en la misma.

Otro detergente puede ser un detergente de salicilato. El alquilsalicilato puede ser una sal de metal alcalino o una sal de metal alcalino térreo de un ácido alquilsalicílico que, a su vez, se puede preparar a partir de un alquilfenol por medio de reacción de Kolbe-Schmitt. El alquilfenol se puede preparar por medio de reacción de α -olefina que tiene de 8 a 30 átomos de carbono (número medio) con fenol. Alternativamente, el salicilato de calcio puede producirse por medio de neutralización directa de alquilfenol y posterior carbonatación.

La composición de lubricante comprende un antioxidante que comprende un antioxidante amínico que es diferente del componente (B). En algunas realizaciones, este antioxidante adicional comprende uno o más antioxidantes descritos anteriormente. En otras realizaciones el antioxidante adicional es un fenol con impedimento estérico que es diferente del componente (B), una diarilamina, un compuesto olefínico sulfurado, un antioxidante que contiene molibdeno y una de sus mezclas. En realizaciones adicionales de la invención el antioxidante puede comprender un 3-(3,5-di-t-alquil-4-hidroxifenil)propionato, tal como un 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de alquilo en el que el grupo alquilo del resto éster tiene 1 o más átomos de carbono, 2 o más átomos de carbono, de 2 a 30 átomos de carbono, de 2 a 20 átomos de carbono, o de 2 a 10 átomos de carbono. En algunas realizaciones esta combinación de antioxidantes conduce a mejoras adicionales en el rendimiento de la composición.

El componente (C) puede comprender un agente anti-desgaste. El agente anti-desgaste puede comprender un dialquilditiofosfato de cinc. En algunas realizaciones, las composiciones de la presente invención contienen un dialquilditiofosfato de cinc, y en algunas de estas realizaciones, el dialquilditiofosfato de cinc está presente en una cantidad de no menos de 300 ppm (o en otras realizaciones el dialquilditiofosfato de cinc está presente en una cantidad tal que la cantidad de fósforo proporcionada a la composición procedente del aditivo no es menor de 300 ppm), de manera que, en combinación con algunos de los límites siguientes, esencialmente todo el fósforo presente

en la composición viene proporcionado por el dialquilditiofosfato de cinc.

En algunas realizaciones, las composiciones de la presente invención además comprenden un modificador de fricción, tal como un hidroxí ácido procedente del modificador de fricción, por ejemplo oleil tartrímida, o un modificador de fricción basado en amida tal como oleil amida.

El otro aditivo o aditivos del componente (C) puede estar presente cada uno en la composición lubricante en una base en peso de un 0,001 a un 14 %, de un 0,001 a un 11 % o de un 0,001 a un 8 %.

Azufre, Fósforo, Contenido de Cenizas

La presente invención proporciona una composición como se ha descrito anteriormente. En algunas realizaciones, la composición tiene un contenido total de azufre de no más de un 0,4 por ciento en peso y en otras realizaciones de no más de un 0,3, 0,2 o incluso un 0,1 por ciento en peso. En algunas realizaciones, el contenido de azufre de las composiciones descritas en la presente memoria es de al menos un 0,01 o incluso un 0,05 por ciento en peso. Con frecuencia, la fuente principal de azufre en la composición de la invención procede del aceite diluyente convencional.

En algunas realizaciones, las composiciones descritas en la presente memoria tienen un contenido total de fósforo de no más de 1200 ppm, y en otras realizaciones no más de 1000, 800, 500, 300, 200 o incluso 100 ppm. En algunas realizaciones, las composiciones descritas en la presente memoria tienen un contenido de fósforo dentro de un intervalo que incluye un valor mínimo de 100 ppm.

En algunas realizaciones, la composición tiene un contenido total de cenizas sulfatadas como se determina por medio de ASTM D-874 de no más de 1,0 por ciento en peso, y en otras realizaciones de no más de un 0,7, 0,4, 0,3, 0,05 por ciento en peso. En algunas realizaciones el contenido de azufre de las composiciones descritas en la presente memoria es de al menos un 0,01 o incluso un 0,05 por ciento en peso.

Composición Lubricante

La composición lubricante puede ser una composición lubricante para una aplicación que comprende las listadas anteriormente. En una realización de la invención la composición lubricante puede ser una composición lubricante para un motor de combustión interna. El motor de combustión interna puede comprender un motor de ignición por chispa o un motor de ignición por compresión.

Composición de Concentrado

Los componentes (B) y (C) de la invención se pueden combinar en una forma concentrada como composición de concentrado para una manipulación y transporte convenientes e eficaces antes de la dilución en una reserva de base o aceite de viscosidad lubricante para su uso en una composición lubricante para una aplicación. Una composición de concentrado de la presente invención puede comprender una cantidad formadora de concentrado de un aceite de viscosidad lubricante, al menos un diéster que contiene un antioxidante de fenol impedido estéricamente como se ha descrito anteriormente, y al menos otro aditivo como se ha descrito anteriormente. Cada uno de los antioxidantes y otro aditivo o aditivos puede estar presente en la composición de concentrado en una base a un valor de un 1 a un 99 %, de un 5 a un 85 %, o de un 10 a un 75 %. El aceite de viscosidad lubricante puede estar presente en una composición de concentrado en una base en peso a un valor de un 99 a un 1 %, de un 95 a un 15 % o a un valor de un 90 a un 25 %.

Preparación de las Composiciones

Las composiciones de lubricante y concentrado de la invención se pueden preparar por medio de mezcla, normalmente con un dispositivo de mezcla, los componentes en cualquier orden apropiado desde temperatura ambiente hasta temperatura elevada de 60 °C, 80 °C o 100 °C, hasta que la composición sea homogénea o los componentes se dispersen.

Método para Mejorar el Rendimiento de la Composición Lubricante

Un método de la presente invención para mejorar el rendimiento de una composición lubricante comprende incorporar a la composición lubricante una cantidad que mejore el rendimiento de un antioxidante procedente de un hidroxicromano como se ha descrito anteriormente en el que la composición lubricante comprenda un aceite de viscosidad lubricante y al menos otro aditivo como se ha descrito anteriormente. La mejora de rendimiento puede comprender una disminución de volatilidad, un aumento de inhibición de oxidación, una reducción de depósitos, o una de sus combinaciones. La composición lubricante puede ser una composición lubricante para un motor de combustión interna. El motor de combustión interna puede comprender un motor de ignición por chispa o un motor de ignición por compresión. El motor de ignición por chispa o por compresión puede tener un sistema de recirculación de gases de escape. El motor de ignición por chispa o compresión puede tener al menos un dispositivo de tratamiento de gases de escape que comprende un convertidor catalítico, un dispositivo de retención de partículas diésel catalizadas, un dispositivo de retención de partículas diésel no catalizadas, un catalizador de

oxidación diésel, un catalizador de reducción catalítica selectiva, un catalizador de NO_x pobres, o una de sus combinaciones. La composición lubricante puede tener niveles reducidos o normales de ceniza sulfatada, fósforo y azufre como se ha descrito anteriormente.

5 Ejemplos

La invención se ilustra de forma adicional por medio de los siguientes ejemplos, que explican realizaciones particularmente ventajosas. Mientras que los ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención, no se pretende que la limiten.

10 Ejemplo 1

Se prepara un derivado de hidroxicromano por medio de adición a un matraz de 1 litro de fondo redondo, equipado con un agitador magnético mecánico, pozo termométrico, entrada de nitrógeno, condensador de Dean-Stark/Friedrich, de 116,5 gramos de 2-terc-butilbenceno-1,4-diol, 124,2 gramos de 2-metilpentano-2,4-diol, 150 gramos de heptano y 23,3 gramos de Amberlyst 15. Se calienta la mezcla de reacción hasta la temperatura de reflujo hasta agua de azeótropo durante un total de aproximadamente 14 horas. El material resultante se filtra después usando un embudo con frita con el fin de retirar el catalizador y el disolvente se retira por medio de separación a vacío. El material final es un sólido oscuro.

20 Ejemplo 2 (Ejemplo Comparativo)

Se prepara un derivado de hidroxicromano por medio de adición a un matraz de 1 litro de fondo redondo, equipado con un agitador magnético mecánico, pozo termométrico, entrada de nitrógeno, condensador de Dean-Stark/Friedrich, 102 gramos de 2-terc-butilbenceno-1,4-diol, 107,7 gramos de 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 150 gramos de heptano y 22,0 gramos de Amberlyst 15. Se calienta la mezcla de reacción hasta la temperatura de reflujo hasta agua de azeótropo durante un total de aproximadamente 14 horas. El material resultante se filtra después usando un embudo con frita con el fin de retirar el catalizador y el disolvente se retira por medio de separación a vacío. El material final es un sólido oscuro.

30 Ensayo de Rendimiento Antioxidante

Se prepararon los ejemplos descritos anteriormente y después se mezclaron en muestras para someter a ensayo los ensayos de tamizado de rendimiento antioxidante.

Cada muestra se prepara por medio de mezcla del aditivo antioxidante objeto de evaluación, si los hubiera, en la cantidad especificada, en una composición de aceite de motor completamente formulada. Cada composición se mezcló en el mismo aceite de base, una mezcla de aceites minerales 100 N y 160 N disponibles a nivel comercial. También se incluyó en cada muestra una oferta de aditivo. La oferta de aditivo contiene una combinación de diversos lubricantes de aditivo que incluye dispersantes, detergentes, antiespumantes, inhibidores de corrosión, etc. La misma oferta de aditivo exacta está presente en el mismo nivel de tratamiento exacto en cada muestra a menos que se indique lo contrario. La tabla siguiente resume las muestras preparadas para el ensayo:

Tabla 1 – Formulaciones de Muestra en PBW

	Ej. A (comp)	Ej. B (invención)	Ej. C (comp)	Ej. D (comp)	Ej. E (comp)	Ej. F (comp)
Aceite de Base ¹	100	100	100	100	100	100
Conjunto de aditivo ²	8,80	8,80	8,80	8,80	8,35	8,35
Fenol AO con Impedimento Estérico	0,45	0,00	0,00	0,58	0,00	0,45
Ejemplo 1 AO	0,00	0,45	0,00	0,00	0,35	0,00
Ejemplo 2 AO	0,00	0,00	0,45	0,00	0,00	0,00

¹ - La oferta de aceite de base usado en todos los ejemplos es una mezcla de aceites minerales 100 N y 160 N disponibles a nivel comercial.

² - La oferta de aditivo usado en los Ejemplos A a D es idéntica. La oferta de aditivo usada en los Ejemplos E y F es idéntica a la usada en los otros ejemplos excepto que se retiraron 0,45 pbw de una alcaril amina que se cree que posiblemente contribuye al rendimiento antioxidante lubricante.

Los ejemplos A, B y c comparan los aditivos de la presente invención frente a un antioxidante de fenol convencional con impedimento estérico sobre la base de igual velocidad de tratamiento, midiéndose la velocidad de tratamiento en porcentaje en peso. El Ejemplo D, cuando se compara con el Ejemplo B, y los Ejemplos E y F, comparan los aditivos de la presente invención frente a un antioxidante de fenol convencional con impedimento estérico en una base igual de activos. Además, los Ejemplos E y F se prepararon usando una oferta de aditivo idéntica a la usada en cada uno

de los otros ejemplos exceptuando que se retiró una alcaril amina presente en la oferta completa de aditivos, que se piensa que posiblemente contribuye al carácter antioxidante lubricante. De este modo, estos ejemplos garantizan que cualquier mejora en el rendimiento antioxidante es el resultado del aditivo de la invención.

Los ensayos usados para evaluar las muestras se usan comúnmente en la industria lubricante para evaluar el rendimiento de los aditivos antioxidantes. El ensayo completo incluye: (i) ASTM D7097, un ensayo de cualificación de un aceite de motor para vehículos de pasajeros a escala de experimental para GF-4 y GF-5. El ensayo mide la cantidad de depósito generado en un rodillo de acero calentado a 285C. Un resultado más bajo indica una cantidad menor de generación de depósito y por tanto un mejor rendimiento. (ii) ASTM D6335, un ensayo de cualificación de aceite de motor de vehículo de pasajeros a escala experimental para GF-2. El ensayo mide la cantidad de depósito generado sobre un rodillo de acero cuando se somete a ciclado la temperatura del rodillo desde 200C hasta 480C. Un resultado más bajo indica una cantidad menor de generación de depósito y con ello un mejor rendimiento. (iii) También se usó un ensayo PDSC doméstico. Este ensayo usa un método de calorimetría para determinar el comienzo de actividad de oxidación en una muestra de aceite y se usa para clasificar las estabilidades de oxidación relativas de un conjunto de muestras. Tiempos de comienzo más elevados indican una mayor estabilidad oxidativa y, con ello, un mejor rendimiento.

La tabla siguiente resume los resultados:

Tabla 2 – Resultados de ensayo

	Ej. A (comp)	Ej. B (invención)	Ej. C (comp)	Ej. D (comp)	Ej. E (comp)	Ej. F (comp)
<i>ASTM D7097</i>						
Depósitos Totales (mg)	54,6	42,3	47,3	47,2	77,3	82,4
<i>ASTM D7097</i>						
Depósitos Totales (mg)	--	--	--	--	21,8	29,3
<i>Actividad de Oxidación</i>						
Tiempo de comienzo (min)	51,6	60,9	57,3	50,8	37,4	29,2

Los resultados muestran que, como se observa en los Ejemplos A, B y C, los derivados de hidroxicromano (véanse los Ejemplos B y C) proporcionan niveles de depósito menores y tiempos de comienzo más elevados que los antioxidantes fenólicos convencionales con impedimento estérico cuando se tratan a un peso igual, lo cual indica una mejor estabilidad de oxidación.

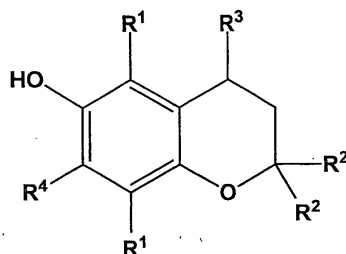
Además, cuando se aumenta el nivel de antioxidante fenólico convencional con impedimento estérico para comparar con los antioxidantes de hidroxicromano en una base de activos igual (véase el Ejemplo D en comparación con el Ejemplo de la Invención B), los inventores todavía aprecian una estabilidad oxidativa mejor para el derivado de hidroxicromano y al final un control de depósitos comparable, si no mejorado.

Cuando se retira el antioxidante de amina adicional, y se llevó a cabo en los Ejemplos E y F al tiempo que se comparan los antioxidantes a activos iguales, los inventores observan un mejor control de oxidación y control de depósitos para los derivados de hidroxicromano en comparación con los antioxidantes fenólicos convencionales con impedimento estérico.

Exceptuando en los Ejemplos, o donde se indique explícitamente lo contrario, todas las cantidades numéricas de la presente descripción especifican cantidades de materiales, condiciones de reacción, pesos moleculares, número de átomos de carbono y similares, que deben entenderse como modificadas por el término "aproximadamente". A menos que se indique lo contrario, todos los valores en porcentaje y los valores en ppm de la presente memoria son valores en porcentaje y/o se calculan sobre una base en peso y hacen referencia a la composición total a la cual se añade el material específico. A menos que se indique lo contrario, cada sustancia química o composición referida en la presente memoria debería interpretarse como que es un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, sub-productos, derivados y otros materiales que normalmente se considera que están presentes a escala comercial. No obstante, la cantidad de cada componente químico está presente excluyendo cualquier disolvente o diluyente, que pueda estar habitualmente presente en el material comercial, a menos que se indique lo contrario. Debe entenderse que la cantidad superior e inferior, el intervalo y los límites de relación explicados en la presente memoria se pueden combinar de forma independiente. Similarmente, los intervalos y las cantidades para cada elemento de la invención se pueden usar junto con los intervalos o cantidades para cualquiera de los otros elementos. Según se usa en la presente memoria, la expresión "que consiste esencialmente en" permite la inclusión de sustancias que no afecten materialmente a las características básicas y nuevas de la composición en consideración.

REIVINDICACIONES

1. Una composición lubricante que comprende un aceite de viscosidad lubricante y un antioxidante que tiene la fórmula:



en la que R³ es un grupo metilo, ambos grupos R² son grupos metilo, todos los grupos R¹ son hidrógeno y R⁴ es un grupo alquilo ramificado que contiene de 1 a 10 átomos de carbono;

en la que el antioxidante está presente en la composición lubricante de un 0,1 a un 10 por ciento en peso;

en la que la composición lubricante además comprende un antioxidante amínico;

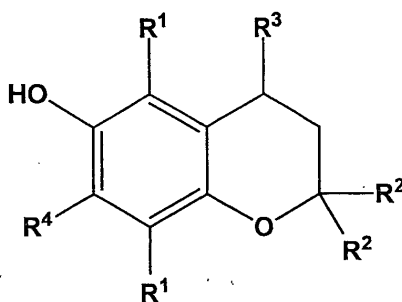
en la que la composición lubricante es una composición lubricante de motor de combustión interna, una composición de lubricante para transmisión de potencia, una composición lubricante para caja de cambios, una composición lubricante para metalurgia, una composición lubricante para sistema hidráulico, una composición lubricante para cojinetes, donde la composición lubricante es una grasa.

2. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que la composición contiene no más de 1200 ppm de fósforo.

3. La composición lubricante de la reivindicación 2, en la que la composición tiene un contenido de azufre de no más de un 0,4 por ciento en peso y un contenido de ceniza sulfatada de no más de 1,0 por ciento en peso.

4. La composición lubricante de la reivindicación 2, que además comprende un dialquilditiofosfato de cinc presente en una cantidad tal que la cantidad de fósforo proporcionada a las composiciones no es inferior a 300 ppm.

5. Un método de lubricación de un motor de combustión interna que comprende las etapas de: (I) proporcionar a dicho motor una composición lubricante que comprende un aceite de viscosidad lubricante y un antioxidante que tiene la fórmula:



en la que R³ es un grupo metilo, ambos grupos R² son grupos metilo, todos los grupos R¹ son hidrógeno y R⁴ es un grupo alquilo ramificado que contiene de 1 a 10 átomos de carbono

en la que el antioxidante está presente en la composición lubricante de un 0,1 a un 10 por ciento en peso;

en la que la composición lubricante además comprende un antioxidante amínico.