

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 614**

51 Int. Cl.:

C10M 133/54 (2006.01)

C10M 133/06 (2006.01)

C10N 20/06 (2006.01)

C10N 30/00 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2013** **E 13176405 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017** **EP 2687583**

54 Título: **Composiciones de aceites lubricantes que contienen aminas con impedimento estérico como fuentes de TBN sin cenizas**

30 Prioridad:

17.07.2012 US 201213550646

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

07.12.2017

73 Titular/es:

**INFINEUM INTERNATIONAL LIMITED (100.0%)
P.O. Box 1, Milton Hill Abingdon
Oxfordshire OX13 6BB, GB**

72 Inventor/es:

**BERA, TUSHAR;
HARTLEY, JOSEPH PETER;
CANDIDO, GABRIELE;
GULACSY, CHRISTINA ELIZABETH y
LI, GUIFENG (MARIA)**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 645 614 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

Composiciones de aceites lubricantes que contienen aminas con impedimento estérico como fuentes de TBN sin cenizas

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere a una nueva clase de aminas con impedimento estérico útiles como reforzadores de TBN (número de base total) sin cenizas de composiciones de aceites lubricantes, en particular composiciones de aceites lubricantes para cárter que tienen niveles reducidos de cenizas sulfatadas (SASH), que contienen reforzadores de TBN (número de base total) sin cenizas aminas con impedimento estérico.

Antecedentes de la invención

- 10 La preocupación medioambiental ha conducido a esfuerzos continuados para reducir las emisiones de CO, hidrocarburos y óxido de nitrógeno (NO_x) de motores de combustión interna de trabajo ligero de encendido por compresión (combustible diésel) y de encendido por chispa (combustible gasolina). Además, se han hecho esfuerzos continuos para reducir las emisiones de partículas de motores de combustión interna de encendido por compresión. Para cumplir los estándares de emisiones previstos para vehículos diésel de trabajo pesado, los
- 15 fabricantes de equipos originales (OEM, por sus siglas en inglés *Original Equipment Manufacturers*) se basarán en el uso de dispositivos adicionales de postratamiento de los gases de escape. Dichos dispositivos de postratamiento de los gases de escape pueden incluir convertidores catalíticos, que pueden contener uno o más catalizadores de oxidación, catalizadores de almacenamiento de NO_x, y/o catalizadores de reducción del NH₃; y/o una trampa de partículas.
- 20 Los catalizadores de oxidación se pueden envenenar y convertirse en menos eficaces por la exposición a algunos elementos/compuestos presentes en los gases de escape del motor, en particular, por la exposición a fósforo y compuestos de fósforo introducidos en los gases de escape por la degradación de los aditivos de aceites lubricantes que contienen fósforo. Los catalizadores de reducción son sensibles al azufre y compuestos de azufre en el gas de escape del motor introducidos por la degradación tanto del aceite base usado para mezclar el lubricante, como por
- 25 los aditivos de los aceites lubricantes que contienen azufre. Las trampas de partículas quedan bloqueadas por cenizas metálicas, que es un producto de los aditivos de aceites lubricantes que contienen metal degradado.

- Para asegurar una vida útil larga, se deben identificar los aditivos de aceites lubricantes que ejercen un impacto negativo mínimo en dichos dispositivos de postratamiento, y las especificaciones de los OEM para los lubricantes de motores diésel para trabajos pesados (HDD) de "nuevo llenado de servicio" y de "primer llenado" requieren niveles
- 30 de azufre máximos de 0,4% en masa, niveles de fósforo máximos de 0,12% en masa, y contenidos de cenizas sulfatadas inferior a 1,1% en masa, cuyos lubricantes se denominan lubricantes "mid-SAPS" (donde "SAPS" es un acrónimo del inglés *"Sulphated Ash, Phosphorus, Sulfur"* (Ceniza sulfatada, fósforo, azufre). En el futuro, los OEM pueden restringir más estos niveles máximos a niveles de 0,08% en masa de fósforo, 0,2% en masa de azufre y 0,8% en masa de cenizas sulfatadas, denominándose dichos lubricantes composiciones de aceite lubricante "low-SAPS".
- 35

- Cuando se reducen las cantidades de aditivos de los lubricantes que contienen fósforo, azufre y cenizas para proporcionar los lubricantes *mid-* y *low-SAPS* que son compatibles con los dispositivos de postratamiento de los gases de escape, la composición de aceite lubricante debe continuar proporcionando los niveles altos de
- 40 "primer llenado" de los OEM, tal como las especificaciones ACEA E6 y MB p228.51 (Europea) y API CI-4+ y API CJ-4 (EE.UU.) para lubricantes de motores de trabajo pesado. Los criterios para la clasificación como una composición de aceite lubricante que cumple con los estándares de la industria citados antes, son conocidos para los expertos en la materia.

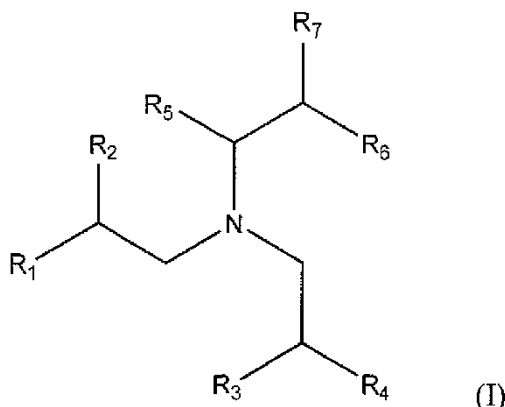
- La capacidad de un lubricante para neutralizar subproductos ácidos de combustión, que aumenta en motores
- 45 provistos de sistemas de recirculación de gases de escape (EGR), en particular sistemas de EGR condensados en los que los gases de escape se enfrían previamente a la recirculación, se puede mejorar y se puede extender el intervalo de drenaje del lubricante, aumentando el número de base total (TBN) de la composición. Históricamente, el TBN se ha proporcionado mediante detergentes sobrebasificados que introducen cenizas sulfatadas en la composición. Sería ventajoso proporcionar una composición de aceite lubricante con un nivel alto de TBN usando un
- 50 componente reforzador de TBN que no aporte cenizas sulfatadas. Puesto que se sabe que los componentes altamente básicos inducen corrosión y, en algunos casos, reducen la compatibilidad entre las composiciones de aceites lubricantes y los materiales fluoroelastómeros de sellado usados en motores, sería preferible proporcionar un componente tal que no induzca corrosión y, preferiblemente, que no afecte de forma adversa a la compatibilidad de los sellados. Debido a la demanda de mayor ahorro de combustible, se han convertido en más prevalentes
- 55 lubricantes menos viscosos, tales como lubricantes de grado 0W y 5W 20 y 30. Para permitir la formulación más fácil de dichos lubricantes, preferiblemente se minimiza la cantidad de polímero introducida por aditivos. Por lo tanto, sería más preferible proporcionar una fuente de TBN sin cenizas, no polimérica.

Las patentes de EE.UU. nº 5.525.247; 5.672.570; y 6.569.818 se dirigen a composiciones de aceites lubricantes

de "bajo contenido en cenizas" en los que el contenido de cenizas sulfatadas se reduce sustituyendo los detergentes sobrebasificados por detergentes neutros. Estas patentes describen que dichos lubricantes proporcionan suficiente detergencia, pero no reivindican que dichos lubricantes proporcionen suficiente TBN para usar, por ejemplo, en motores HDD. La solicitud de patente de EE.UU. 2007/0203031 describe el uso de dispersantes que contienen nitrógeno con alto TBN como fuentes de TBN sin cenizas.

Resumen de la invención

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de aceite lubricante que comprende una cantidad mayoritaria de aceite de viscosidad lubricante y una cantidad minoritaria de uno o más compuestos de fórmula (I):



en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono; R_5 y R_6 son cada uno independientemente H o un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y R_7 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo arilo; en donde al menos 5% del TBN de la composición (medido según la norma ASTM D4739) de la composición de aceite lubricante deriva de uno o más compuestos de fórmula I y con la condición de que cuando R_5 es H y R_7 es un grupo alquilo, R_6 es un grupo alquilo, y con la condición adicional de que no más de 3 de R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son metilo, simultáneamente.

Preferiblemente, la composición de aceite lubricante, es una composición de aceite lubricante para cárter para motores diésel para trabajos pesados (HDD), que contienen una o más aminas impedidas como aditivos para aumentar el TBN de las composiciones de aceites lubricantes sin introducir cenizas sulfatadas.

Preferiblemente, la composición de aceite lubricante, como en el primer aspecto, tiene un TBN de aproximadamente 6 a aproximadamente 15 y un contenido de cenizas sulfatadas (SASH) menor de 1,1% en masa, preferiblemente menor de 0,8% en masa.

Preferiblemente, la composición de aceite lubricante, como en el primer aspecto, cumple los criterios de rendimiento de una o más de las especificaciones ACEA E6, MB p228.51, API CI-4+ y API CJ-4 para lubricantes de motores para trabajos pesados.

Por consiguiente, se proporciona un motor diésel para trabajos pesados con un sistema de recirculación de los gases de escape (EGR), preferiblemente un sistema de EGR condensado y una trampa de partículas, y el cárter de dicho motor se lubrica con una composición de aceite lubricante del primer aspecto.

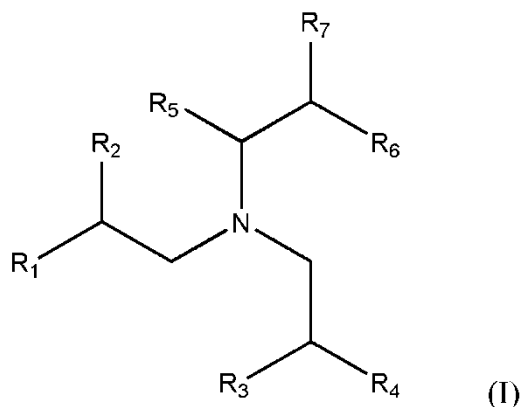
De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona el uso de uno o más compuestos de fórmula I, como se definen en el primer aspecto de la presente invención, como un aditivo en una composición de aceite lubricante para aumentar el TBN de la composición de aceite lubricante sin aumentar simultáneamente el contenido de SASH.

Por consiguiente, se proporciona un método para formar un lubricante de TBN alto que tiene un contenido reducido de SASH, que comprende incorporar en dicha composición de aceite lubricante una o más aminas impedidas útiles como aditivos para aumentar el TBN de las composiciones de aceites lubricantes, sin introducir cenizas sulfatadas.

Adecuadamente, la una o más aminas impedidas se usan como una fuente de TBN de la composición de aceite lubricante sin cenizas.

Descripción detallada de la invención

Las aminas impedidas según la presente invención, útiles como fuentes de TBN sin cenizas para las composiciones de aceites lubricantes se definen por la fórmula (I):



en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono; R_5 y R_6 son cada uno independientemente H o un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y R_7 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo arilo; con la condición de que cuando R_5 es H y R_7 es un grupo alquilo, R_6 es un grupo alquilo, y con la condición adicional de que no más de 3 de R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son metilo, simultáneamente. Alternativamente, las aminas impedidas según la presente invención se pueden describir como aminas que llevan 2 grupos alquilo β -ramificados (ramificados en el segundo átomo de carbono de la cadena de alquilo) y un grupo alquilo que es β -ramificado, 2-sustituido con arilo o α -ramificado (ramificado en el primer átomo de carbono de la cadena de alquilo). Se ha encontrado que esta combinación de grupos sustituyentes proporciona un nivel de impedimento estérico que previene que el compuesto amina tenga efectos adversos en la corrosión y la compatibilidad con materiales fluoroelastómeros de sellado de motores, cuando se usan en composiciones de aceites lubricantes.

Las aminas impedidas preferidas son compuestos de fórmula (I) en donde R_5 es H, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_6 son cada uno grupos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, y R_7 es bien alquilo C_1 a C_6 o 2-arilo, con la condición de que no más de 3 de R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son metilo simultáneamente. Preferiblemente, los compuestos de amina impedida de fórmula (I) tienen un peso molecular de al menos aproximadamente 175 daltons, tal como al menos aproximadamente 225 daltons, más preferiblemente al menos aproximadamente 275 daltons, y un peso molecular máximo de aproximadamente 690 daltons, tal como aproximadamente 600 daltons, más preferiblemente aproximadamente 400 daltons. Preferiblemente, los compuestos de amina impedida de fórmula (I) tienen un peso molecular de aproximadamente 175 a aproximadamente 690 daltons, tal como de aproximadamente 225 a aproximadamente 600 daltons, preferiblemente de aproximadamente 275 a aproximadamente 400 daltons.

Las aminas impedidas adecuadas para usar en las composiciones de aceites lubricantes de la presente invención, preferiblemente tienen un TBN (solas) de al menos 50 mg de KOH/g, tal como al menos aproximadamente 100 mg de KOH/g, más preferiblemente al menos aproximadamente 150 mg de KOH/g, medido según la norma ASTM D-4739. Las aminas impedidas adecuadas para usar en las composiciones de aceites lubricantes de la presente invención preferiblemente tienen un TBN (solas) no mayor que 300 mg de KOH/g, tal como no mayor que aproximadamente 250 mg de KOH/g, más preferiblemente no mayor que aproximadamente 200 mg de KOH/g, medido de acuerdo con la norma ASTM D-4739.

Las composiciones de aceites lubricantes de la presente invención comprenden una cantidad mayoritaria de aceite de viscosidad lubricante y una cantidad minoritaria de una amina de fórmula I.

Los aceites de viscosidad lubricante útiles en el contexto de la presente invención, se pueden seleccionar de aceites lubricantes naturales, aceites lubricantes sintéticos y mezclas de los mismos. El aceite lubricante puede tener una viscosidad en el intervalo de aceites minerales de destilación ligeros a aceites lubricantes pesados tales como aceites para motores de gasolina, aceites lubricantes minerales y aceite para diésel para trabajos pesados. En general, la viscosidad del aceite está en el intervalo de aproximadamente 2 centistokes a aproximadamente 40 centistokes, en especial de aproximadamente 4 centistokes a aproximadamente 20 centistokes, medido a 100°C.

Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (p. ej., aceite de ricino, aceite de manteca de cerdo); aceites de vaselina líquida y aceites minerales tratados con disolvente o tratados con ácido hidrorrefinados de tipos parafínico, nafténico y parafínico-nafténico mixtos. Los aceites de viscosidad lubricante derivados de carbón o esquisto también sirven como aceites base útiles.

Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites de hidrocarburos y aceites de hidrocarburos sustituidos con halógenos tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (p. ej., polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos)); alquilbencenos (p. ej., dodecilbencenos, tetradecilbencenos, dinonilbencenos, di(2-etilhexil)bencenos); polifenilos (p. ej., bifenilos, terfenilos, polifenoles alquilados); y éteres de difenilo alquilados y sulfuros de difenilo alquilados y derivados, análogos y homólogos de los mismos. También son útiles aceites sintéticos derivados de un procedimiento de gas a

líquido de hidrocarburos sintetizados por Fischer-Tropsch, que se denominan en común aceites base de gas a líquido o "GTL" (por sus siglas en inglés *gas to liquid*).

Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo y sus derivados donde los grupos hidroxilo terminales se han modificado por esterificación, eterificación, etc. constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos. Estos se ilustran por polímeros de polioxialquileo preparados por polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno y los éteres de alquilo y arilo de polímeros de polioxialquileo (p. ej., éter de metilo de poliisopropilenglicol que tiene un peso molecular de 1000 daltons, o éter de difenilo de polietilenglicol que tiene un peso molecular de 1000 a 1500 daltons); y ésteres mono y policarboxílicos de los mismos, por ejemplo, los ésteres de ácido acético, ésteres de ácido graso C₃-C₈ mezclados y diéster de oxoácido C₁₃ del tetraetilenglicol.

Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (p. ej., ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquil-succínicos y ácidos alquénil-succínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido linoleico, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos alquénilmalónicos) con una variedad de alcoholes (p. ej., alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoéter de dietilenglicol, propilenglicol). Los ejemplos específicos de dichos ésteres incluyen adipato de dibutilo, sebazato de di(2-etilhexilo), fumarato de di-n-hexilo, sebazato de dioctilo, azelato de diisooctilo, azelato de diisododecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebazato de dieicosilo, el diéster de 2-etilhexilo del dímero de ácido linoleico, y el éster complejo formado por reacción de un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y 2 moles de ácido 2-etilhexanoico.

Los ésteres útiles como aceites sintéticos incluyen también aquellos preparados a partir de ácidos monocarboxílicos de C₅ a C₁₂ y polioles y ésteres de poliol tales como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.

Los aceites basados en silicio, tales como los aceites de polialquil-, poliaryl-, polialcoxi- o poliariloxisilicona y aceites de silicato comprenden otra clase útil de lubricantes sintéticos; dichos aceites incluyen silicato de tetraetilo, silicato de tetraisopropilo, silicato de tetra-(2-etilhexilo), silicato de tetra-(4-metil-2-etilhexilo), silicato de tetra-(p-terc-butilfenilo), hexa-(4-metil-2-etilhexil)disiloxano, poli(metil)siloxanos y poli(metilfenil)siloxanos. Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo (por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, éster de dietilo de ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos poliméricos.

El aceite de viscosidad lubricante puede comprender un aceite base del grupo I, grupo II o grupo III o mezclas de los aceites bases mencionados antes. Preferiblemente, el aceite de viscosidad lubricante es un aceite base del grupo II o grupo III, o una mezcla de los mismos, o una mezcla de un aceite base del grupo I y uno o más del grupo II y grupo III.

Preferiblemente, una cantidad mayoritaria del aceite de viscosidad lubricante es un aceite base del grupo II, grupo III, grupo IV o grupo V, o una mezcla de los mismos. El aceite base o mezcla de aceites base preferiblemente tiene un contenido saturado de al menos 65%, más preferiblemente al menos 75%, tal como al menos 85%. Lo más preferiblemente, el aceite base o mezcla de aceites base tiene un contenido saturado mayor de 90%. Preferiblemente, el aceite o mezcla de aceites tendrá un contenido de azufre menor de 1%, preferiblemente menor de 0,6%, más preferiblemente menor de 0,4%, en peso.

Preferiblemente, la volatilidad del aceite o mezcla de aceites, medida por el ensayo de volatilidad de Noack (ASTM D5880), es menor o igual a 30%, preferiblemente menor o igual a 25%, más preferiblemente menor o igual a 20%, lo más preferiblemente menor o igual a 16%. Preferiblemente, el índice de viscosidad (VI) del aceite o mezcla de aceites es al menos 85, preferiblemente al menos 100, lo más preferiblemente de aproximadamente 105 a 140.

Las definiciones para los aceites base y aceites básicos en esta invención son las mismas que se encuentran en la publicación del American Petroleum Institute (API) "Engine Oil Licensing and Certification System", Industry Services Department, 14ª edición, diciembre de 1996, Anexo 1, diciembre de 1998. Dicha publicación clasifica los aceites base como:

a) Los aceites base del grupo I contienen menos de un 90% de saturados y/o más de 0,03% de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor o igual a 80 y menor de 120 usando los métodos de ensayo especificados en la Tabla 1.

b) Los aceites base del grupo II contienen más de o igual a 90% de saturados y menos de o igual a 0,03% de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor o igual a 80 y menor de 120 usando los métodos especificados en la Tabla 1.

c) Los aceites base del grupo III contienen más de o igual a 90% de saturados y menos de o igual a 0,03% de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor o igual a 120 usando los métodos especificados en la Tabla 1.

d) Los aceites base del grupo IV son polialfaolefinas (PAO).

e) Los aceites base del grupo V incluyen todos los demás aceites base no incluidos en los grupos I, II, III o IV.

Tabla I - Métodos analíticos para el aceite base

Propiedad	Método de ensayo
Saturados	ASTM D 2007
Índice de viscosidad	ASTM D 2270
Azufre	ASTM D 2622
	ASTM D 4294
	ASTM D 4927
	ASTM D 3120

Los detergentes que contienen metales o que forman cenizas funcionan tanto como detergentes para reducir o eliminar depósitos y como neutralizadores de ácido o inhibidores de óxido, reduciendo así el desgaste y la corrosión y prolongando la vida del motor. Los detergentes en general comprenden una cabeza polar con una cola hidrófoba larga, comprendiendo la cabeza polar una sal de metal de un compuesto orgánico ácido. Las sales pueden contener una cantidad sustancialmente estequiométrica del metal, en cuyo caso se describen normalmente como sales normales o neutras, y típicamente tendrán un número de base total o TBN (que se puede medir por ASTM D2896) de 0 a 80. Se puede incorporar una gran cantidad de una base metálica haciendo reaccionar exceso del compuesto metálico (p. ej., un óxido o hidróxido) con un gas ácido (p. ej., dióxido de carbono). El detergente sobrebasificado resultante comprende detergente neutralizado como la capa externa de una micela de base metálica (p. ej., carbonato). Dichos detergentes sobrebasificados pueden tener un TBN de 150 o mayor, y típicamente tendrán un TBN de 250 a 450 o más. En presencia de los compuestos de fórmula I, se puede reducir la cantidad de detergente sobrebasificado, o se pueden usar detergentes que tengan niveles reducidos de sobrebasificación (p. ej., detergentes que tienen un TBN de 100 a 200), o detergentes neutros, dando como resultado una reducción correspondiente en el contenido de SASH de la composición de aceite lubricante sin una reducción de su rendimiento.

Los detergentes que se pueden usar incluyen sulfonatos, fenatos, fenatos sulfurizados, tiofosfonatos, salicilatos y naftenatos solubles en aceites neutros y sobrebasificados y otros carboxilatos de un metal solubles en aceite, en particular de metales alcalinos o alcalinotérreos, p. ej., sodio, potasio, litio, calcio y magnesio. Los metales más habitualmente usados son calcio y magnesio, los cuales pueden estar ambos presentes en detergentes usados en un lubricante, y mezclas de calcio y/o magnesio con sodio. Los detergentes de metal particularmente convenientes son sulfonatos de calcio neutros o sobrebasificados, que tienen un TBN de 20 a 450, y fenatos de calcio neutros y sobrebasificados, y fenatos sulfurizados que tiene un TBN de 50 a 450. Se pueden usar combinaciones de detergentes, sean sobrebasificados o neutros o ambos.

Se pueden preparar sulfonatos a partir de ácidos sulfónicos que se obtienen típicamente por la sulfonatación de hidrocarburos aromáticos sustituidos con alquilo, tales como los obtenidos del fraccionamiento del petróleo o por alquilación de hidrocarburos aromáticos. Los ejemplos incluían los obtenidos por alquilación de benceno, tolueno, xileno, naftaleno, difenilo o sus derivados halogenados tales como clorobenceno, clorotolueno y cloronaftaleno. La alquilación se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador con agentes de alquilación que tienen de aproximadamente 3 a más de 70 átomos de carbono. Los sulfonatos de alcarilo normalmente contienen de aproximadamente 9 a aproximadamente 80 o más átomos de carbono, preferiblemente de aproximadamente 16 a aproximadamente 60 átomos de carbono por resto aromático sustituido con alquilo.

Los sulfonatos o ácidos alcarilsulfónicos solubles en aceite se pueden neutralizar con óxidos, hidróxidos, alcóxidos, carbonatos, carboxilato, sulfuros, hidrosulfuros, nitratos, boratos y éteres del metal. La cantidad del compuesto metálico se elige teniendo en cuenta el TBN deseado del producto final, pero típicamente está en el intervalo de aproximadamente 100 a 220% en masa (preferiblemente al menos 125% en masa) del que se requiere estequiométricamente.

Las sales de metales de fenoles y fenoles sulfurizados se preparan por reacción con un compuesto metálico adecuado tal como un óxido o hidróxido, y los productos neutros o sobrebasificados se pueden obtener por métodos bien conocidos en la materia. Los fenoles sulfurizados se pueden preparar haciendo reaccionar un fenol con azufre o un compuesto que contiene azufre, tal como sulfuro de hidrógeno, monohaluro de azufre o dihaluro de azufre para formar productos que en general son mezclas de compuestos en los que 2 o más fenoles están unidos por puentes mediante puentes que contienen azufre.

Las composiciones de aceites lubricantes de la presente invención pueden contener además uno o más dispersantes sin cenizas, que reducen eficazmente la formación de depósitos tras el uso en motores de gasolina y diésel, cuando se añaden a aceites lubricantes. Los dispersantes sin cenizas útiles en las composiciones de la

presente invención comprenden una cadena principal larga polimérica soluble en aceite que tiene grupos funcionales capaces de asociarse con partículas para ser dispersadas. Típicamente, dichos dispersantes comprenden restos polares amina, alcohol, amida o éster unidos a la cadena principal de polímero, a menudo por un grupo puente. El dispersante sin cenizas se puede seleccionar, por ejemplo, de sales solubles en aceite, ésteres, aminoésteres, amidas, imidas y oxazolinas de ácidos mono y policarboxílicos sustituidos con hidrocarburos de cadena larga o anhídridos de los mismos; derivados de tiocarboxilato de hidrocarburos de cadena larga; hidrocarburos alifáticos de cadena larga que tienen restos de poliamina unidos directamente a los mismos; y productos de condensación de Mannich formados por condensación de un fenol sustituido con cadena larga con formaldehído y polialquilen-poliamina. El dispersante más común usado es el dispersante de succinimida, que es un producto de condensación de un anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo y una poli(alquilenamina). Los dispersantes tanto mono como bis-succinimida (y mezclas de los mismos) son bien conocidos.

Preferiblemente, el dispersante sin cenizas es un dispersante de "alto peso molecular" que tiene un peso molecular medio numérico (M_n) mayor o igual a 4.000 daltons, tal como entre 4.000 y 20.000 daltons. Los intervalos de peso molecular precisos dependerán del tipo de polímero usado para formar el dispersante, el número de grupos funcionales presentes, y el tipo de grupo funcional polar usado. Por ejemplo, para un dispersante derivado de poliisobutileno, un dispersante de alto peso molecular es uno formado con una cadena principal de polímero que tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 1680 daltons a aproximadamente 5600 daltons. Los dispersantes basados en poliisobutileno típicos disponibles en el mercado contienen polímeros de poliisobutileno que tienen un peso molecular medio numérico de aproximadamente 900 daltons a aproximadamente 2300 daltons, funcionalizado con anhídrido maleico ($MW = 98$), y derivatizado con poliaminas que tienen un peso molecular de aproximadamente 100 a aproximadamente 350 daltons. También se pueden usar polímeros de menor peso molecular para formar dispersantes de alto peso molecular, incorporando cadenas de polímero múltiples en el dispersante, lo cual se puede llevar a cabo usando métodos que son conocidos en la materia.

Los grupos de dispersantes preferidos incluyen dispersantes de poli- α -olefina derivatizado con poliamina, en particular dispersantes basados en alfa-olefina etileno/buteno y poliisobutileno. Son particularmente preferidos los dispersantes sin cenizas derivados de poliisobutileno sustituido con grupos anhídrido succínico y que han reaccionado con polietilenaminas, p. ej., poletilendiamina, tetratilenpentamina; o una polioxialquilen-poliamina, p. ej., polioxipropilendiamina, trimetilolaminometano; un compuesto hidroxilo, p. ej., pentaeritritol; y combinaciones de los mismos. Una combinación de dispersante particularmente preferida es una combinación de (A) poliisobutileno sustituido con grupos anhídrido succínico y que han reaccionado con (B) un compuesto hidroxilo, p. ej., pentaeritritol; y (C) una polioxialquilen-poliamina, p. ej., polioxipropilendiamina, o (D) un polialquilendiamina, p. ej., polietilendiamina y tetraetilenpentamina, usando de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 2 moles de (B), (C) y/o (D) por mol de (A). Otra combinación de dispersante preferida comprende una combinación de (A) poliisobutenilo-anhídrido succínico con (B) una polioxialquilen-poliamina, p. ej., tetraetilenpentamina, y (C) un alcohol polihídrico o amina primaria alifática sustituida con polihidroxilo, p. ej., pentaeritritol o trismetilolaminometano, como se describe en la patente de EE.UU. n° 3.632.511.

Otra clase de dispersantes sin cenizas comprenden productos de condensación de la base de Mannich. En general, estos productos se preparan por condensación de aproximadamente un mol de un mono- o polihidroxibenceno sustituido con alquilo con aproximadamente 1 a 2,5 moles de compuesto(s) carbonílico(s) (p. ej., formaldehído y paraformaldehído) y aproximadamente de 0,5 a 2 moles de polioxialquilen-poliamina, como se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n° 3.442.808. Dichos productos de condensación de base de Mannich pueden incluir un producto polímero de una polimerización catalizada por metaloceno como un sustituyente en el grupo benceno, o se pueden hacer reaccionar con un compuesto que contiene dicho polímero sustituyente en un anhídrido succínico de una forma similar a la descrita en la patente de EE.UU. n° 3.442.808. Los ejemplos de polímeros de olefinas funcionalizados y/o derivatizados sintetizados usando sistemas catalíticos de metalocenos, se describen en las publicaciones identificadas antes.

El dispersante se puede tratar más posteriormente por una variedad de postratamientos convencionales tales como boración, como se enseña en general en las patentes de EE.UU. n° 3.087.936 y 3.254.025. La boración del dispersante se lleva a cabo fácilmente tratando un dispersante que contiene acil-nitrógeno con un compuesto de boro tal como óxido de boro, haluro de ácidos de boro y ésteres de ácidos de boro, en una cantidad suficiente para proporcionar de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 proporciones en átomos de boro por cada mol de composición de nitrógeno acilado. Los dispersantes útiles contienen de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2,0% en masa, p. ej., de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,7% en masa de boro. El boro que aparece en el producto como polímeros de ácido bórico deshidratado (principalmente $(HBO_2)_3$), se cree que se une a las imidas y diimidas del dispersante como sales de amina, p. ej., la sal de metaborato de la diimida. La boración se puede llevar a cabo añadiendo de aproximadamente 0,5 a 4% en masa, p. ej., de aproximadamente 1 a aproximadamente 3% en masa (basado en la masa del compuesto de acil-nitrógeno) de un compuesto de boro, preferiblemente ácido bórico, normalmente como una suspensión, al compuesto de acil-nitrógeno y calentando con agitación de aproximadamente 135°C a aproximadamente 190°C, p. ej., de 140°C a 170°C, durante de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 horas, seguido de separación del nitrógeno. Alternativamente, el tratamiento con boro se puede llevar a cabo añadiendo ácido bórico a una mezcla de reacción caliente del material de ácido dicarboxílico y amina, mientras se separa el agua. También se pueden aplicar otros procedimientos post-reacción conocidos habitualmente en la materia.

El dispersante también se puede tratar más posteriormente por reacción con un llamado "agente de rematado". De forma convencional, los dispersantes que contienen nitrógeno se han "rematado" para reducir los efectos adversos que dichos dispersantes tienen en los sellados de motores con fluoroleastómeros. Se conocen numerosos agentes y métodos de rematado. De los "agentes de rematado" conocidos, los más adecuados son los que convierten los grupos amino básicos del dispersante en restos no básicos (p. ej., grupos amido o imido). Se describe la reacción de un dispersante que contiene nitrógeno y acetoacetato de alquilo (p. ej., acetoacetato de etilo (EAA)), por ejemplo, en las patentes de EE.UU. n° 4.839.071; 4.839.072 y 4.579.675. La reacción de un dispersante que contiene nitrógeno y ácido fórmico se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n° 3.185.704. El producto de reacción de un dispersante que contiene nitrógeno y otros agentes de rematado adecuados, se describe en las patentes de EE.UU. n° 4.663.064 (ácido glicólico); 4.612.132; 5.334.321; 5.356.552; 5.716.912; 5.849.676; 5.861.363 (carbonatos de alquilo y alquileo, p. ej., carbonato de etileno); 5.328.622 (mono-epóxido); 5.026.495; 5.085.788; 5.259.906; 5.407.591 (poli (p. ej., bis)-epóxidos) y 4.686.054 (anhídrido maleico o anhídrido succínico). La lista anterior no es exhaustiva; los expertos en la materia conocen otros métodos de rematado de dispersantes que contienen nitrógeno.

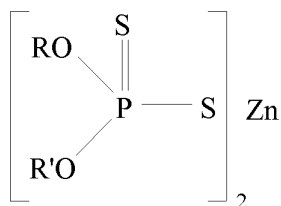
Para el control adecuado de depósitos en los pistones, se puede añadir un dispersante que contiene nitrógeno en una cantidad que proporcione la composición de aceite lubricante con de aproximadamente 0,03% en masa a aproximadamente 0,15% en masa, preferiblemente de aproximadamente 0,07 a aproximadamente 0,12% en masa, de nitrógeno.

Los dispersantes sin cenizas son de naturaleza básica y por lo tanto tienen un TBN que, dependiendo de la naturaleza del grupo polar y de si el dispersante está o no borado o tratado con un agente de rematado, puede ser de aproximadamente 5 a aproximadamente 200 mg de KOH/g. Sin embargo, se sabe que niveles elevados de nitrógeno del dispersante básico tienen un efecto perjudicial en los materiales fluoroleastómeros usados convencionalmente para formar sellados de motores y, por lo tanto, se prefiere usar la cantidad mínima de dispersante necesaria para proporcionar el control de depósitos en los pistones, y sustancialmente no usar dispersante, o preferiblemente no usar dispersante que tenga un TBN mayor que 5. Preferiblemente, la cantidad de dispersante usada contribuirá en no más de 4, preferiblemente no más de 3 mg de KOH/g del TBN a la composición de aceite lubricante. Se prefiere además que el dispersante no proporcione más de 30, preferiblemente no más de 25% del TBN de la composición de aceite lubricante.

Se pueden incorporar aditivos adicionales en las composiciones de la invención para permitir que cumplan requisitos particulares. Los ejemplos de aditivos que se pueden incluir en las composiciones de aceites lubricantes son inhibidores de óxido de metales, mejoradores del índice de viscosidad, inhibidores de la corrosión, inhibidores de oxidación, modificadores de la fricción, otros dispersantes, agentes antiespumantes, agentes antidesgaste y sustancias para rebajar la temperatura de descongelación. Algunos se describen con más detalle a continuación.

Las sales de metales de ditiofosfato de dihidrocarbilo se usan con frecuencia como agentes antidesgaste y antioxidante. El metal puede ser un metal alcalino o alcalinotérreo, o aluminio, plomo, estaño, molibdeno, manganeso, níquel o cobre. Las sales de cinc se usan lo más habitualmente en el aceite lubricante en cantidades de 0,1 a 10, preferiblemente de 0,2 a 2% en peso, basado en el peso total de la composición de aceite lubricante. Se pueden preparar de acuerdo con técnicas conocidas formando primero un ácido dihidrocarbilo-ditiofosfórico (DDPA), normalmente por reacción de uno o más alcoholes o un fenol con P_2S_5 y después neutralizando el DDPA formado con un compuesto de cinc. Por ejemplo, un ácido ditiofosfórico se puede hacer haciendo reaccionar mezclas de alcoholes primarios y secundarios. Alternativamente, se pueden preparar múltiples ácidos ditiofosfóricos donde los grupos hidrocarbilo en uno son totalmente de tipo secundario y los grupos hidrocarbilo en otros son totalmente de tipo primario. Para hacer la sal de cinc, se podría usar cualquier compuesto de cinc básico o neutro, pero los más usados en general son los óxidos, hidróxidos y carbonatos. Los aditivos comerciales contienen con frecuencia un exceso de cinc debido al uso de un exceso del compuesto de cinc básico en la reacción de neutralización.

Los ditiofosfatos de dihidrocarbilo y cinc preferidos son sales solubles en aceite de ácidos de dihidrocarbilo-ditiofosfórico y se pueden representar por la fórmula:



en donde R y R' pueden ser radicales hidrocarbilo iguales o diferentes que contienen de 1 a 18, preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono e incluyen radicales tales como radicales alquilo, alquenoilo, arilo, arilalquilo, alcarilo y cicloalifáticos. Son particularmente preferidos como grupos R y R' grupos alquilo de 2 a 8 átomos de carbono. Por lo tanto, los radicales pueden ser, por ejemplo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, amilo, n-hexilo, i-hexilo, n-octilo, decilo, dodecilo, octadecilo, 2-ethylhexilo, fenilo, butilfenilo, ciclohexilo, metilciclopropilo, propenilo,

- butenilo. Con el fin de obtener solubilidad en aceite, el número total de átomos de carbono (es decir, R y R') en el ácido ditioposfórico en general será aproximadamente 5 o mayor. El ditioposfato de dihidrocarbilo y cinc puede comprender, por lo tanto, ditioposfatos de dialquilo y cinc. La presente invención puede ser particularmente útil cuando se usa con composiciones lubricantes que contienen niveles de fósforo de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,12% en masa, tal como de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,10% en masa, o de aproximadamente 0,05 to aproximadamente 0,08% en masa, basado en la masa total de la composición. En una realización preferida, las composiciones de aceite lubricante de la presente invención contienen ditioposfato de dialquilo y cinc derivado predominantemente (p. ej., más de 50% en moles, tal como más de 60% en moles) de alcoholes secundarios.
- Los inhibidores de la oxidación o antioxidantes reducen la tendencia de los aceites minerales a deteriorarse en el uso. El deterioro oxidativo se puede poner de manifiesto por lodo en el lubricante, depósitos de tipo barniz sobre las superficies de metal y por el aumento de la viscosidad. Dichos inhibidores de la oxidación incluyen fenoles impedidos, sales de metales alcalinotérreos de tioésteres de alquilfenoles que tienen cadenas laterales de alquilo preferiblemente de C₅ a C₁₂, sulfuro nonilfenol y calcio, fenatos solubles en aceite y fenatos sulfurizados, hidrocarburos fosfosulfurizados o sulfurizados, ésteres de fósforo, tiocarbamatos de metal, compuestos de cobre solubles en aceite, como se describe en la patente de EE.UU. n° 4.867.890 y compuestos que contienen molibdeno.
- Las aminas aromáticas solubles en aceite típicas que tienen al menos dos grupos aromáticos unidos directamente a un nitrógeno de amina, contienen de 6 a 16 átomos de carbono. Las aminas pueden contener más de dos grupos aromáticos. Los compuestos que tienen un total de al menos tres grupos aromáticos en los que dos grupos aromáticos están unidos por un enlace covalente o por un átomo o grupo (p. ej., un átomo de oxígeno o azufre, o un grupo -CO-, -SO₂- o alquilenos) y dos están unidos directamente a un nitrógeno de amina, también se consideran aminas aromáticas que tienen al menos dos grupos aromáticos unidos directamente al nitrógeno. Los anillos aromáticos típicamente están sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de grupos alquilo, cicloalquilo, alcoxi, ariloxi, acilo, acilamino, hidroxi y nitro.
- Se usan habitualmente múltiples antioxidantes en combinación. En una realización preferida, las composiciones de aceites lubricantes de la presente invención contienen de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,2% en masa de antioxidante amínico y de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3% en masa de antioxidante fenólico. En otra realización preferida, las composiciones de aceites lubricantes de la presente invención contienen de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,2% en masa de antioxidante amínico, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3% en masa de antioxidante fenólico y un compuesto de molibdeno en una cantidad que proporciona a la composición de aceite lubricante de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000 ppm de molibdeno.
- Los ejemplos representativos de modificadores de la viscosidad adecuados son poliisobutileno, copolímeros de etileno y propileno, polimetacrilatos, copolímeros de metacrilato, copolímeros de un ácido dicarboxílico insaturado y un compuesto de vinilo, interpolímeros de estireno y ésteres acrílicos, y copolímeros parcialmente hidrogenados de estireno/isopreno, estireno/butadieno e isopreno/butadieno, así como homopolímeros parcialmente hidrogenados de butadieno e isopreno.
- También se pueden incluir modificadores de la fricción y agentes de ahorro de combustible que son compatibles con los otros ingredientes del aceite final. Los ejemplos de dichos materiales incluyen monoésteres de glicerilo o ácidos grasos superiores, por ejemplo, monooleato de glicerilo; ésteres de ácidos policarboxílicos de cadena larga con dioles, por ejemplo, el éster de butanodiol de un ácido graso insaturado dimerizado; compuestos de oxazolina; y monoaminas sustituidas con alquilo alcoxiladas, diaminas y alquiléter-aminas, por ejemplo, amina de sebo etoxilada y amina de éter de sebo etoxilada.
- Otros modificadores de la fricción conocidos comprenden compuestos de organomolibdeno solubles en aceite. Dichos modificadores de la fricción de organomolibdeno también proporcionan propiedades antioxidantes y antidesgaste a una composición de aceite lubricante. Los ejemplos de dichos compuestos de organomolibdeno solubles en aceite incluyen ditiocarbamatos, ditioposfatos, ditioposfinatos, xantanos, tioxantatos, sulfuros y similares, y mezclas de los mismos. Son particularmente preferidos los ditiocarbamatos, dialquilditioposfatos, alquiltioxantatos y alquiltioxantatos de molibdeno.
- Además, el compuesto de molibdeno puede ser un compuesto de molibdeno ácido. Estos compuestos reaccionarán con un compuesto de nitrógeno básico medido por el procedimiento de valoración de ASTM D-664 o D-2896 y típicamente son hexavalentes. Se incluyen el ácido molíbdico, molibdato amónico, molibdato sódico, molibdato potásico y otros molibdatos de metal alcalino y otras sales de molibdeno, p. ej., hidrogenomolibdato de sodio, MoOCl₄, MoO₂Br₂, Mo₂O₃Cl₆, trióxido de molibdeno o compuestos de molibdeno ácidos similares.
- Entre los compuestos de molibdeno útiles en las composiciones de esta invención están los compuestos de organomolibdeno de fórmulas:



en donde R es un grupo orgánico seleccionado del grupo que consiste en alquilo, arilo, aralquilo y alcoialquilo, en general de 1 a 30 átomos de carbono, y preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono, y lo más preferiblemente alquilo de 2 a 12 átomos de carbono. Son especialmente preferidos los dialquilditiocarbamatos de molibdeno.

- Otro grupo de compuestos de organomolibdeno útiles en las composiciones lubricantes de esta invención son compuestos de molibdeno trinucleares, en especial los de fórmula $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ y mezclas de los mismos, en donde los L son ligandos seleccionados independientemente que tienen grupos orgánicos con un número suficiente de átomos de carbono para hacer al compuesto soluble o dispersable en el aceite, n es de 1 a 4, k varía de 4 a 7, Q se selecciona del grupo de compuestos donadores de electrones neutros tales como agua, aminas, alcoholes, fosfinas y éteres, y z está en el intervalo de 0 a 5 e incluye valores no estequiométricos. Deben estar presentes al menos 21 átomos de carbono en total entre todos los grupos orgánicos de ligandos, tal como al menos 25, al menos 30 o al menos 35 átomos de carbono.

- Un dispersante-mejorador del índice de viscosidad funciona tanto como mejorador del índice de viscosidad y como dispersante. Los ejemplos de dispersantes-mejoradores del índice de viscosidad incluyen productos de reacción de aminas, por ejemplo poliaminas, con un ácido mono o dicarboxílico sustituido con hidrocarbilo, en el que el sustituyente hidrocarbilo comprende una cadena de longitud suficiente para impartir propiedades de mejora del índice de viscosidad a los compuestos. En general, el dispersante-mejorador del índice de viscosidad puede ser, por ejemplo, un polímero de un éster insaturado de C_4 a C_{24} de alcohol vinílico o un ácido monocarboxílico insaturado de C_3 a C_{10} o un ácido dicarboxílico de C_4 a C_{10} con un monómero que contiene nitrógeno insaturado que tiene de 4 a 20 átomos de carbono; un polímero de olefina de C_2 a C_{20} con un ácido mono o dicarboxílico de C_3 a C_{10} insaturado neutralizado con una amina, hidroxilamina o un alcohol; o un polímero de etileno con una olefina de C_3 a C_{20} que ha reaccionado además por injerto en el mismo de un monómero que contiene nitrógeno insaturado C_4 a C_{20} , o por injerto de un ácido insaturado en la cadena principal de polímero y después haciendo reaccionar los grupos ácido carboxílico del ácido injertado con una amina, hidroxilamina o alcohol.

- Las sustancias que rebajan el punto de descongelación, conocidas también como mejoradores de flujo de aceite de aceites lubricantes (LOFI), reducen la temperatura mínima a la que el fluido fluirá o se puede verter. Dichos aditivos son bien conocidos. Son típicos de estos aditivos que mejoran la fluidez del fluido a baja temperatura, los copolímeros de fumarato de dialquilo C_8 a C_{18} /acetato de vinilo, y polimetacrilatos. El control de la espuma se puede proporcionar mediante un antiespumante del tipo polisiloxano, por ejemplo, aceite de silicona o polidimetilsiloxano.

- Algunos de los aditivos mencionados antes pueden proporcionar una multiplicidad de efectos; así por ejemplo, un solo aditivo puede actuar como un dispersante-inhibidor de la oxidación. Este procedimiento es bien conocido y no necesita mayor detalle en la presente memoria.

- En la presente invención, también puede ser preferible incluir un aditivo que mantenga la estabilidad de la viscosidad de la mezcla. Por lo tanto, aunque los aditivos que contienen grupos polares logran una viscosidad adecuadamente baja en la etapa de premezcla, se ha observado que algunas composiciones aumentan la viscosidad cuando se almacenan durante periodos prolongados. Los aditivos que son eficaces para controlar este aumento de viscosidad incluyen hidrocarburos de cadena larga funcionalizados por reacción con ácidos o anhídridos mono o dicarboxílicos que se usan en la preparación de dispersantes sin cenizas como se ha descrito en lo que antecede.

Cuando las composiciones lubricantes contienen uno o más de los aditivos mencionados antes, típicamente cada aditivo se mezcla en el aceite base en una cantidad que permiten al aditivo proporcionar su función deseada.

- Cuando las composiciones lubricantes contienen uno o más de los aditivos mencionados antes, cada aditivo se mezcla típicamente en el aceite base en una cantidad que permite al aditivo proporcionar su función deseada. Las cantidades representativas del efecto de dichos aditivos, cuando se usan en lubricantes para cárter, se citan a continuación. Todos los valores citados se exponen como porcentaje en masa del ingrediente activo.

Tabla II

Aditivo	% en masa (amplio)	% en masa (preferido)
Detergentes de metales	0,1 - 15	0,2-9
Inhibidor de la corrosión	0-5	0-1,5
Ditiofosfato de dihidrocarbilo y metal	0,1-6	0,1 -4
Antioxidante	0-5	0,01-3
Reductor del punto de descongelación	0,01-5	0,01 - 1,5
Agente antiespumante	0-5	0,001-0,15

Agentes antidesgaste complementarios	0-1,0	0-0,5
Modificador de la fricción	0-5	0-1,5
Modificador de la viscosidad	0,01 - 10	0,25 - 3
Aceite base	Resto	Resto

Las composiciones de aceites lubricantes totalmente formuladas de la presente invención, preferiblemente tienen un TBN de al menos 6 mg de KOH/g, tal como de 6 a 18 mg de KOH/g (ASTM D2896). Más preferiblemente, las composiciones de la presente invención tienen un TBN de al menos 8,5 mg de KOH/g, tal como de 8,5 o 9 a 18 mg de KOH/g.

Las composiciones de aceites lubricantes totalmente formuladas de la presente invención, preferiblemente tienen un contenido de cenizas sulfatadas (SASH) (ASTM D-874) de aproximadamente 1,1% en masa o menos, preferiblemente 1,0% en masa o menos, más preferiblemente 0,8% en masa o menos, tal como 0,5% en masa o menos.

Preferiblemente, las composiciones de aceites lubricantes totalmente formuladas de la presente invención, tienen al menos 5%, preferiblemente al menos 10%, más preferiblemente al menos 20% del TBN de la composición (medido según la norma ASTM D4739) procedente de fuentes de TBN sin cenizas que incluyen al menos una amina de fórmula I. Más preferiblemente, las composiciones de aceites lubricantes totalmente formuladas de la presente invención tienen al menos 5%, preferiblemente al menos 10%, más preferiblemente al menos 20% del TBN de la composición procedente de al menos una amina de fórmula I. Preferiblemente, las composiciones de aceites lubricantes totalmente formuladas de la presente invención, contienen una cantidad de una amina de fórmula I que contribuye de 0,5 a 4 mg de KOH/g, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 mg de KOH/g de TBN (ASTM D4739) a la composición.

Las composiciones de aceites lubricantes totalmente formuladas de la presente invención, preferiblemente tienen además un contenido de azufre de menos de 0,4% en masa, más de menos de 0,35% en masa, más preferiblemente menos de aproximadamente 0,03% en masa, tal como menos de aproximadamente 0,20% en masa. Preferiblemente, la volatilidad Noack (ASTM D5880) de la composición de aceite lubricante totalmente formulada (aceite de viscosidad lubricante más todos los aditivos y diluyente de aditivo) no será mayor de 13, tal como no mayor de 12, preferiblemente no mayor de 10. Las composiciones de aceites lubricantes totalmente formuladas de la presente invención, preferiblemente tienen como máximo 1200 ppm de fósforo, tal como, como máximo 1000 ppm de fósforo, o como máximo 800 ppm de fósforo, tal como, como máximo 600 ppm de fósforo, o como máximo 500 o 400 ppm de fósforo.

Puede ser conveniente, aunque no esencial, preparar uno o más concentrados de aditivos que comprenden aditivos (los concentrados a veces se denominan paquetes de aditivos) de modo que se pueden añadir simultáneamente varios aditivos al aceite para formar la composición de aceite lubricante. Una concentración para preparar una composición de aceite lubricante de la presente invención, puede contener, por ejemplo, de 2,5 a 30% en masa de uno o más de los compuestos de fórmula (I); de 10 a 40% en masa de un dispersante que contiene nitrógeno; de 2 a 20% en masa de un antioxidante amínico, un antioxidante fenólico, un compuesto de molibdeno, o una mezcla de los mismos; de 5 a 40% en masa de un detergente; y de 2 a 20% en masa de un ditiofosfato de dihidrocarbilo y metal.

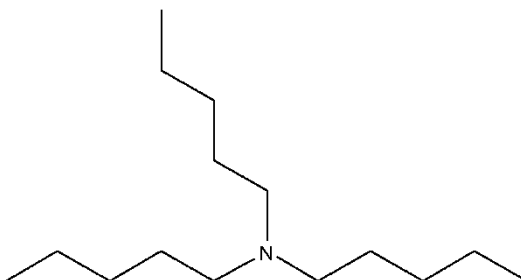
La composición final puede usar de 5 a 25% en masa, preferiblemente de 5 a 18% en masa, típicamente de 10 a 15% en masa del concentrado, siendo el resto aceite de viscosidad lubricante y modificador de la viscosidad.

Todos los porcentajes en peso (y masa) expresados en la presente memoria (salvo que se indique otra cosa) se basan en el contenido de ingrediente activo (I.A.) del aditivo y/o paquete de aditivos, excluyendo cualquier diluyente asociado. Sin embargo, los detergentes se forman convencionalmente en aceite diluyente, que no se elimina del producto, y el TBN de un detergente se proporciona convencionalmente para el detergente activo en el aceite diluyente asociado. Por lo tanto, los porcentajes en peso (y masa), cuando se refiere a detergentes son (salvo que se indique otra cosa) el porcentaje en peso (o masa) total del ingrediente activo y aceite diluyente asociado.

Esta invención se entenderá además por referencia a los siguientes ejemplos, en donde todas las partes son partes en peso (o masa), salvo que se indique otra cosa.

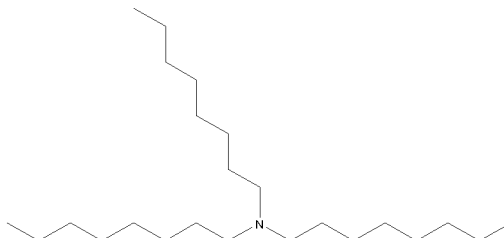
Ejemplos de síntesis

Amina 1: Amina lineal - Tri-n-pentilamina (comparativo)



5 Material disponible en el mercado; disponible en Tokyo Chemical Industry, Tokio, Japón y en TCI America, Portland Oregon, EE.UU. con 98% de pureza.

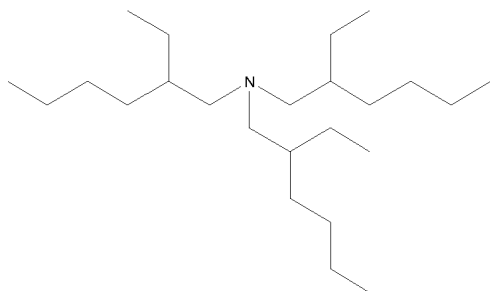
Amina 2: Amina lineal - Tri-n-octilamina (comparativo)



Material disponible en el mercado; disponible en Alfa Aesar, A Johnson Matthey Company, Ward Hill, Massachusetts, EE.UU., con 95% de pureza.

10 Ejemplo de síntesis 1

Amina 3: Tris(2-etilhexilamina)

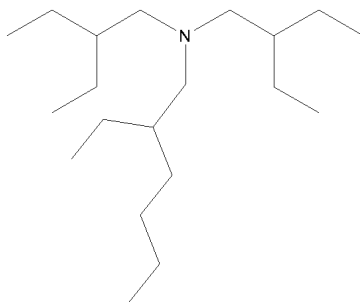


15 Se agitaron bis(2-etilhexil)amina (30 g, 124 mmol), 2-etilhexanal (23,9 g, 186 mmol) y diclorometano (DCM, 50 g) a temperatura ambiente en un matraz de fondo redondo, de 4 bocas, de 250 ml, equipado con un refrigerante de reflujo, termopar, agitador de hélice y con una capa de nitrógeno durante 5,5 horas. Se añadió lentamente en porciones triacetoxiborohidruro sódico (STAB, 31,6 g, 149 mmol) al matraz (precaución: reacción exotérmica). Se usó un baño de hielo para reducir la temperatura y controlar la reacción exotérmica, según fuera necesario. La mezcla de reacción se dejó agitar 48 horas. El análisis por RMN ¹H mostró que la reacción se había completado y se inactivó con disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico (precaución: efervescencia). La capa orgánica se lavó con disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico y salmuera. Esta capa después se secó sobre sulfato magnésico, se filtró y se concentró dando un aceite transparente. El producto se purificó por cromatografía en columna [heptano/acetato de etilo 90/10] (31,8 g, 72,4% de rendimiento). El análisis por GC-MS confirmó que la pureza del producto era 94,50%. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 0,87 (m, 18H), 1,27 (m, 27H), 2,04 (d, 6H).

20

Ejemplo de síntesis 2

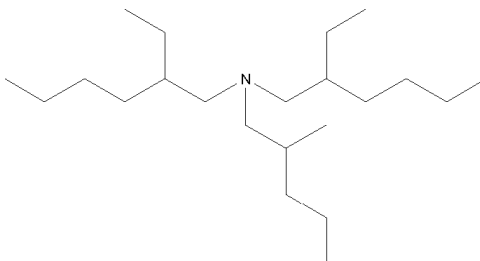
Amina 4: 2-Etil-N,N-bis(2-etilbutil)hexan-1-amina



- Se agitaron 2-etilhexan-1-amina (15 g, 116 mmol), 2-etilbutanal (25,6 g, 255 mmol) y DCM (50 g) a temperatura ambiente en un matraz de fondo redondo, de 4 bocas, de 250 ml, equipado con un refrigerante de reflujo, termopar, agitador de hélice y con una capa de nitrógeno durante 6 horas. Se añadió lentamente en porciones triacetoxiborohidruro sódico (STAB, 54,1 g, 255 mmol) al matraz (precaución: reacción exotérmica). Se usó un baño de hielo para reducir la temperatura y controlar la reacción exotérmica, según fuera necesario. La mezcla de reacción se dejó agitar 12 horas. El análisis por RMN ^1H mostró que la reacción se había completado y se inactivó con disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico (precaución: efervescencia). La capa orgánica se lavó con disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico y salmuera. Esta capa después se secó sobre sulfato magnésico, se filtró y se concentró dando un aceite transparente. El producto se purificó por cromatografía en columna [hexanos/acetato de etilo 90/10] dando un 88% de producto puro. El producto se volvió a purificar usando hexanos como la fase móvil, dando un aceite transparente (20,45 g, 58,6% de rendimiento). El análisis por GC-MS confirmó que la pureza del producto era 99,35%. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 0,87 (m, 18H), 1,21-1,54 (m, 19H), 2,03 (d, 6H).

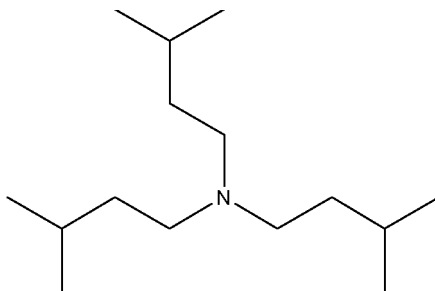
Ejemplo de síntesis 3

Amina 5: 2-Etil-N-(2-etilhexil)-N-(2-metilpentil)hexan-1-amina



- Se agitaron bis(2-etilhexanil)amina (25 g, 104 mmol), 2-metilpentanal (12,4 g, 124 mmol) y DCM (50 g) a temperatura ambiente en un matraz de fondo redondo, de 4 bocas, de 250 ml, equipado con un refrigerante de reflujo, termopar, agitador de hélice y con una capa de nitrógeno durante 4 horas. Se añadió lentamente en porciones triacetoxiborohidruro sódico (STAB, 26,3 g, 124 mmol) al matraz (precaución: reacción exotérmica). Se usó un baño de hielo para reducir la temperatura y controlar la reacción exotérmica, según fuera necesario. La mezcla de reacción se dejó agitar 12 horas. El análisis por RMN ^1H indicaba que la reacción se había completado y se inactivó con disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico (precaución: efervescencia). La capa orgánica se lavó con disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico y salmuera. Esta capa después se secó sobre sulfato magnésico, se filtró y se concentró dando un aceite transparente. El producto se purificó por cromatografía en columna [hexanos/acetato de etilo 90/10] dando un producto 88% puro. El producto se volvió a purificar usando hexanos como la fase móvil, dando un aceite transparente (20,45 g, 58,6% de rendimiento). El análisis por GC-MS confirmó que la pureza del producto era 99,62%. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 0,81-0,91 (m, 18H), 1,19-1,44 (m, 23 H), 1,92-2,08 (m, 6H).

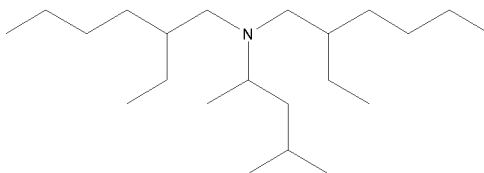
Amina 6: Triisopentilamina (Comparativo)



Material disponible en el mercado; disponible en Tokyo Chemical Industry, Tokio, Japón y TCI America, Portland Oregon, EE.UU. con 95% de pureza.

5 Ejemplo de síntesis 4

Amina 7: 2-Etil-N-(2-etilhexil)-N-(4-metilpentan-2-il)hexan-1-amina

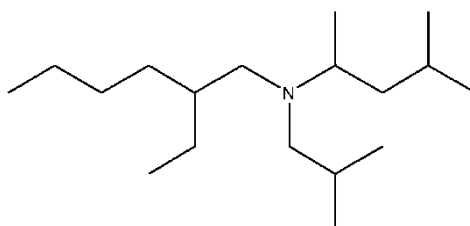


Se agitaron 2-etilhexilamina (20 g, 155 mmol), 4-metilpentan-2-ona (18,6 g, 186 mmol) y DCM (50 g) a temperatura ambiente en un matraz de fondo redondo, de 4 bocas, de 250 ml, equipado con un refrigerante de reflujo, termopar, agitador de hélice y con una capa de nitrógeno durante 3,5 horas. Se añadió lentamente en porciones triacetoxiborohidruro sódico (STAB, 39,4 g, 186 mmol) al matraz (precaución: reacción exotérmica). Se usó un baño de hielo para reducir la temperatura y controlar la reacción exotérmica, según fuera necesario. La reacción se dejó agitar 12 horas. El análisis por RMN ^1H indicaba que la reacción se había completado y se inactivó con disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico (precaución: efervescencia). La capa orgánica se lavó con disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico y salmuera. Esta capa después se secó sobre sulfato magnésico, se filtró y se concentró para dar la 2-etil-N-(4-metilpentan-2-il)hexan-1-amina en forma de un aceite transparente.

La 2-etil-N-(4-metilpentan-2-il)hexan-1-amina (16,5 g, 77 mmol) resultante (usada sin purificación adicional), junto con 2-etilhexanal (10,5 g, 85 mmol) y DCM (50 g) se agitaron a temperatura ambiente en un matraz de fondo redondo, de 4 bocas, de 250 ml, equipado con un refrigerante de reflujo, termopar, agitador de hélice y con una capa de nitrógeno durante 3 horas. Se añadió lentamente en porciones triacetoxiborohidruro sódico (STAB, 19,7 g, 93 mmol) al matraz (precaución: reacción exotérmica). Se usó un baño de hielo para reducir la temperatura y controlar la reacción exotérmica, según fuera necesario. La mezcla de reacción se dejó agitar durante 5 horas. El análisis por RMN ^1H mostraba que la reacción se había completado y se inactivó con disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico (precaución: efervescencia). La capa orgánica se lavó con disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico y salmuera. Esta capa después se secó sobre sulfato magnésico, se filtró y se concentró dando un aceite transparente. El producto se purificó por cromatografía en columna [heptano/acetato de etilo 84/16] (16,5 g, 65,5% de rendimiento). El análisis por GC-MS confirmó que la pureza del producto era 98,56%. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 0,86 (m, 21H), 1,12-1,77 (m, 21 H), 2,09 (d, 4H), 2.70 (m, 1H).

30 Ejemplo de síntesis 5

Amina 8: 2-Etil-N-isobutil-N-(4-metilpentan-2-il)hexan-1-amina



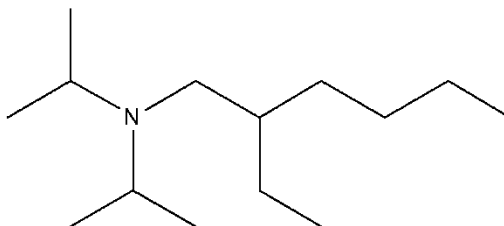
Se agitaron 2-etilhexilamina (20 g, 155 mmol), 4-metilpentan-2-ona (18,6 g, 186 mmol) y DCM (50 g) a temperatura ambiente en un matraz de fondo redondo, de 4 bocas, de 250 ml, equipado con un refrigerante de reflujo, termopar, agitador de hélice y con una capa de nitrógeno durante 3,5 horas. Se añadió lentamente en

porciones triacetoxiborohidruro sódico (STAB, 39,4 g, 186 mmol) al matraz (precaución: reacción exotérmica). Se usó un baño de hielo para reducir la temperatura y controlar la reacción exotérmica, según fuera necesario. La mezcla de reacción se dejó agitar 12 horas. El análisis por RMN ^1H indicaba que la reacción se había completado y se inactivó con disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico (precaución: efervescencia). La capa orgánica se lavó con disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico y salmuera. Esta capa después se secó sobre sulfato magnésico, se filtró y se concentró dando la 2-etil-N-(4-metilpentan-2-il)hexan-1-amina en forma de un aceite transparente.

La 2-etil-N-(4-metilpentan-2-il)hexan-1-amina (16,5 g, 77 mmol) resultante (usada sin purificación adicional), junto con isobutiraldehído (7,81 g, 108 mmol) y DCM (40 g) se agitaron a temperatura ambiente en un matraz de fondo redondo, de 4 bocas, de 250 ml, equipado con un refrigerante de reflujo, termopar, agitador de hélice y con una capa de nitrógeno durante 2,75 horas. Se añadió lentamente en porciones triacetoxiborohidruro sódico (STAB, 19,85 g, 92,4 mmol) al matraz (precaución: reacción exotérmica). Se usó un baño de hielo para reducir la temperatura y controlar la reacción exotérmica, según fuera necesario. La reacción se dejó agitar durante 24 horas. El análisis por RMN ^1H mostraba que la reacción se había completado y se inactivó con disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico (precaución: efervescencia). La capa orgánica se lavó con disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico y salmuera. Esta capa después se secó sobre sulfato magnésico, se filtró y se concentró dando un aceite transparente. El producto se purificó por cromatografía en columna [heptano/acetato de etilo 75/25] (17,5 g, 84,0% de rendimiento). El análisis por GC-MS confirmó que la pureza del producto era 97,80%. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 0,78-0,95 (m, 21H), 1,00-1,80 (m, 13H), 1,92-2,16 (m, 4H), 2,70 (m, 1H).

Ejemplo de síntesis 6

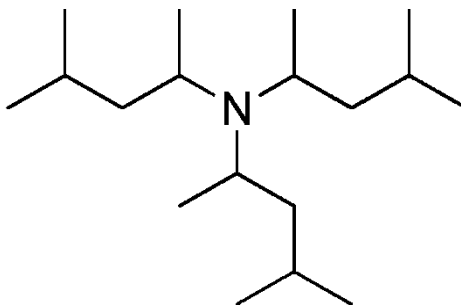
Amina 9: 2-Etil-N,N-diisopropilhexan-1-amina (Comparativo)



Se agitaron diisopropilamina (22,5 g, 222 mmol), 2-etilhexanal (19 g, 148 mmol) y DCM (50 g) a temperatura ambiente en un matraz de fondo redondo, de 4 bocas, de 250 ml, equipado con un refrigerante de reflujo, termopar, agitador de hélice y con una capa de nitrógeno. La mezcla se dejó agitar 12 horas. Se añadió lentamente en porciones triacetoxiborohidruro sódico (STAB, 37,7 g, 178 mmol) al matraz (precaución: reacción exotérmica). Se usó un baño de hielo para reducir la temperatura y controlar la reacción exotérmica, según fuera necesario. El análisis por RMN ^1H mostraba que la reacción se había completado y se inactivó con disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico (precaución: efervescencia). La capa orgánica se lavó con disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico y salmuera. Esta capa después se secó sobre sulfato magnésico, se filtró y se concentró dando un aceite transparente. El producto se purificó por cromatografía en columna [heptano/acetato de etilo 90/10] (20,0 g, 63,3% de rendimiento). El análisis por GC-MS confirmó que la pureza del producto era 92,47%. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 0,86 (dd, 6H), 0,96 (d, 12H), 1,27 (m, 9H), 2,22 (d, 2H), 2,97 (m, 2H).

Ejemplo de síntesis 7

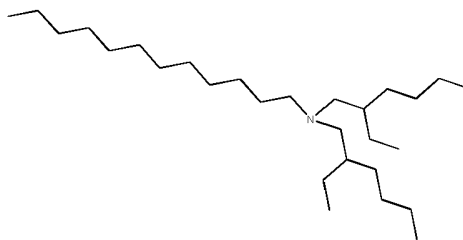
Amina 10: Tris(4-metilpentan-2-il)amina (Comparativo)



El compuesto no se pudo sintetizar.

Ejemplo de síntesis 8

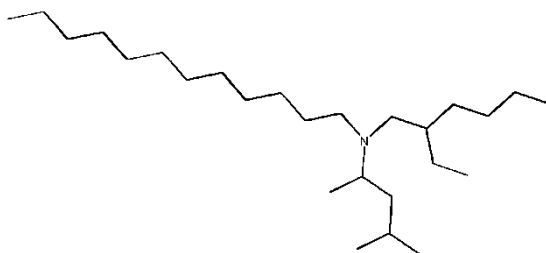
Amina 11: N,N-bis(2-etilhexil)dodecan-1-amina (Comparativo)



Un reactor de metal de 1 litro se cargó con dodecan-1-amina (50 g, 270 mmol), 2-etilhexanal (78 g, 582 mmol),
 5 paladio sobre carbón (3 g, 1% de la amina), y etanol (500 ml). Mientras se agitaba a 600 rpm, se ajustó el flujo de hidrógeno a 5,0 bar a temperatura ambiente (se cargó hidrógeno cuatro veces; la reacción consumió un total de 16,8 bar de hidrógeno). Después, la disolución se filtró sobre Celitey se concentró. La reacción dio 102 g de aceite amarillo que contenía producto mono y dialquilado. El producto dialquilado se purificó y aisló por cromatografía en columna [heptano/acetato de etilo 99,8/0,2]. El análisis por GC-MS mostró la presencia de
 10 producto monoalquilado (4%). El producto se purificó de nuevo por cromatografía en columna [heptano/acetato de etilo 99,8/0,2], que dio como resultado un aceite amarillo pálido (47 g, 43,4% de rendimiento). El análisis por GC-MS confirmó que la pureza del producto era 100,00%. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 0,86 (m, 15H), 1,26 (m, 38H), 2,08 (d, 4H), 2,26 (t, 2H).

Ejemplo de síntesis 9

15 Amina 12: N-(2-etilhexil)-N-(4-metilpentan-2-il)dodecan-1-amina (Comparativo)

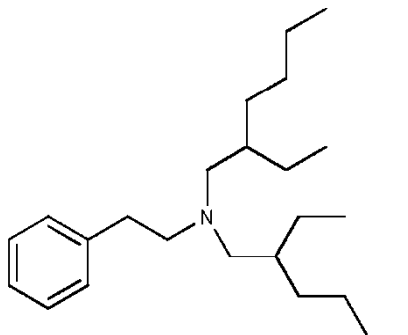


Se cargaron dodecilamina (50,0 g, 264 mmol), triacetoxiborohidruro sódico (STAB, 77 g, 344 mmol) y DCM (625 ml) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas, de 2 litros, equipado con un refrigerante de reflujo, embudo de adición y agitador mecánico. El embudo de adición se cargó con 4-metil-2-pentanona (29,6 g, 291 mmol) y DCM (50 ml). La cetona se añadió lentamente para controlar la reacción exotérmica. La reacción se dejó asentar durante 12 horas sin agitación. Después la reacción se calentó a reflujo durante 7 h. Se añadió ácido acético glacial (16 g) para catalizar la reacción que después se dejó asentar 12 horas sin agitación. La reacción se completó, como se indicaba por TLC, y se inactivó con disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico (precaución: efervescencia). La capa orgánica se lavó con disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico y salmuera.
 20 Esta capa después se secó sobre sulfato magnésico, se filtró y se concentró para dar la N-(4-metilpentan-2-il)dodecan-1-amina en forma de un aceite amarillo.

Se cargaron la N-(4-metilpentan-2-il)dodecan-1-amina (72,7 g, 270 mmol) resultante (usada sin purificación adicional), junto con triacetoxiborohidruro sódico (STAB, 78 g, 351 mmol) y THF (650 ml) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas, de 2 litros, equipado con un refrigerante de reflujo, embudo de adición y agitador mecánico. El embudo de adición se cargó con 2-etilhexanal (39,6 g, 297 mmol) y THF (50 ml). El aldehído se añadió lentamente para controlar la reacción exotérmica. La reacción se llevó a cabo a temperatura de reflujo durante 6 horas antes de añadir ácido acético glacial (16,2 g) para catalizar. La mezcla de reacción después se dejó asentar durante 12 horas sin agitación. El análisis por TLC indicaba que ya no había conversión del material de partida, y la reacción se inactivó con disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico (precaución: efervescencia). La capa orgánica se lavó con disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico y salmuera.
 30 Esta capa después se secó sobre sulfato magnésico, se filtró y se concentró para dar la N-(2-etilhexil)-N-(4-metilpentan-2-il)dodecan-1-amina en forma de un aceite amarillo. El producto se purificó por cromatografía en columna [heptano/acetato de etilo 98/2] (80,6 g, 78% de rendimiento). El análisis por GC-MS confirmó que la pureza del producto era 90,04%. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 0,86 (m, 18H), 1,26 (m, 31H), 1,72 (sep, 1H), 2,22 (m, 4H), 2,71 (sex, 1H).

Ejemplo de síntesis 10

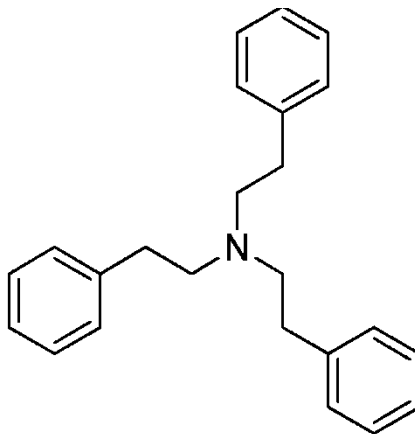
Amina 13: 2-Etil-N-(2-etilhexil)-N-feniletihexan-1-amina



- Se agitaron 2-feniletilamina (12,69 g, 105 mmol), 2-etilhexanal (29,5 g, 230 mmol) y DCM (50 g) a temperatura ambiente en un matraz de fondo redondo, de 4 bocas, de 250 ml, equipado con un refrigerante de reflujo, termopar, agitador de hélice y con una capa de nitrógeno. Se añadió lentamente en porciones triacetoxiborohidruro sódico (48,8 g, 230 mmol) al matraz a lo largo de un periodo de 7 minutos. Se añadió DCM adicional (26 g) para lavar el triacetoxiborohidruro sódico en el matraz. La reacción se dejó agitar a temperatura ambiente hasta completarse (aproximadamente 72 horas). Después, la reacción se inactivó con disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico. La capa orgánica se lavó con disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico y salmuera. Esta capa después se secó sobre sulfato magnésico, se filtró y se concentró dando un aceite amarillo oscuro. El producto se purificó por cromatografía en columna (hexanos 100) (20,5 g, 56% de rendimiento) dando como resultado un aceite transparente. El análisis por GC-MS confirmó que la pureza del producto era 99%. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 0,82-0,91 (m, 12H), 1,23-1,54 (m, 18H), 2,21 (d, 4H), 2,56-2,72 (m, 4H), 7,14-7,28 (m, 5H).

Ejemplo de síntesis 11

Amina 14: Tris-(2-feniletil)amina (comparativo)



- Un matraz de fondo redondo, de 3 bocas, de 2 litros equipado con un refrigerante de reflujo, embudo de adición, agitador mecánico y sonda de temperatura se cargó con 2-feniletanamina (33,1 g, 273 mmol) y triacetoxiborohidruro sódico (143 g, 656 mmol) en DCM (1000 ml). Se añadió gota a gota 2-fenilacetaldehído (80,0 g, 601 mmol) en DCM (50 ml). La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas. Se añadió ácido acético (16,4 g, 273 mmol) y se agitó durante 24 horas. La reacción se inactivó por la adición cuidadosa de disolución saturada de Na_2CO_3 . La capa orgánica se lavó sucesivamente con disolución acuosa de NaHCO_3 y agua, se secó sobre MgSO_4 y se filtró. El disolvente se evaporó a presión reducida y el residuo se destiló a presión reducida (84-88°C, 1 mbar) para dar un líquido naranja/marrón (87,7 g, 94% de pureza por GC-MS). Después este se purificó usando cromatografía en gel de sílice (tolueno) para dar un líquido naranja brillante (16,8 g, 49,4 mmol, 18% de rendimiento). El análisis por GC-MS confirmó que la pureza del producto era 97%. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 7,12-7,33 (15H, m), 1,72-2,81 (6H, m), 1,72-2,81 (6H, m), 2,81-2,89 (6H, m).

Ejemplos

Se preparó una composición de referencia representativa de un aceite lubricante de motor diésel para trabajos pesados (HDD) comercial que cumplía los requisitos de rendimiento de API CJ-4, usando un paquete de detergente/inhibidor (DI) disponible en el mercado (Infineum D3474, disponible en Infineum USA L.P., Linden

- 5 NJ, EE.UU. y en Infineum UK Ltd., Abingdon Oxfordshire, Reino Unido), que contenía una combinación de aditivos de detergente, antioxidante, antidesgaste y modificadores de la fricción. A este aceite de referencia se le añadieron diferentes compuestos de amina en cantidades que aumentaban el TBN del aceite de referencia de 2 a 3 mg de KOH/g, medido por ASTM D4739. Las composiciones de aceites lubricantes resultantes se sometieron a ensayo de sellado MB AK6 estándar de la industria, diseñado para cuantificar el efecto adverso que una composición de aceite lubricante tiene en materiales fluoroelastómeros usados habitualmente para formar sellados de motores, y que debe pasar para ser calificado como un lubricante MB p228.51. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla III

Ej. Inv./Comp.	Amina	R ¹	R ²	R ³	TBN ¹ Amina	Reforzador ² TBN	Parámetro de ensayo MB AK6 (límite)			
							TS ^a (-50)	EAB ^b (-55)	VC ^c (0 a +5)	H ^d (-5 a +5)
1 (Ref.)	-	-	-	-	-	-	-34,9	-29,6	0,74	0,0
2 (Comp.)	1	n	n	n	241	2	-65	-81,1	0,82	9,0
3 (Comp.)	2	n	n	n	157	2	-71,4	-68,7	3,00	1,2
4 (Inv.)	3	β	β	β	155	2	-46,5	-36,5	0,54	2,0
5 (Inv.)	3	β	β	β	155	3	-44,9	-36,1	0,91	1,0
6 (Inv.)	4	β	β	β	182	2	-40,3	-40,5	0,26	3,0
7 (Inv.)	5	β	β	β	165	2	-43,1	-43,0	0,20	3,0
8 (Comp.)	6	γ	γ	γ	253	2	-67,2	-81,7	0,75	10,0
9 (Inv.)	7	α	β	β	164	2	-47,6	-44,1	0,95	2,0
10 (Inv.)	8	α	β	β	209	2	-43,3	-45,0	0,89	2,0
11 (Comp.)	9	α	α	β	261	2	-48,4	-68,7	1,05	6,0
12 (Comp.)	10	α	α	α	-	-	-	-	-	-
13 (Comp.)	11	n	β	β	135	2	-57,0	-55,0	0,90	0,0
14 (Comp.)	12	n	α	β	91	2	-59,0	-75,0	1,20	5,0
15 (Inv.)	13	2-aril alquilo	β	β	162	2	-44,6	-45,4	0,90	1,0
16 (Comp.)	14	2-aril alquilo	2-aril alquilo	2-aril alquilo	154	2	-53,0	-70,0	5,00	1,5

10 ¹TBN del compuesto amina (ASTM D4739) en unidades de mg de KOH/g

²aumento de TBN en la composición de aceite lubricante (ASTM D4739) debido a la adición de amina (mg de KOH/g)

^acambio de la resistencia a la tracción (%)

^ccambio de volumen (%)

^bcambio en el alargamiento a la rotura (%)

^dDureza Shore A

- 15 Como se muestra por los datos de la tabla III, la adición de una alquilamina lineal a un lubricante como una fuente de TBN sin cenizas da como resultado que no pase el ensayo MB AK-6, indicando que dichos lubricantes tendrían un efecto adverso en el sellado de motores (véase los ejemplos 2 y 3).

La adición de aminas que tienen dos grupos ramificados y un grupo lineal también da como resultado que no pase el ensayo MB AK-6 (véase los ejemplos 13 y 14).

- 20 En cambio, con aminas que llevan solo grupos alquilo β-ramificados, el nitrógeno está impedido en una medida suficiente para lograr la compatibilidad con el sellado de fluoroelastómero (véanse los ejemplos 4, 5, 6 y 7). Igualmente, la compatibilidad con el sellado se logra usando aminas que tienen un grupo alquilo α-ramificado y dos

β -ramificados (véanse los ejemplos 9 y 10). Una amina que lleva todas las ramificaciones en γ no pasa el ensayo MB AK-6 (véase el ejemplo 8).

5 Es difícil sintetizar una amina que lleve más de un grupo α -ramificado. Una amina con dos grupos α -ramificados se puede sintetizar si los grupos α -ramificados son pequeños (p. ej., C_1 a C_3), sin embargo, el uso de dicha amina conduce a que no pase el ensayo MB AK-6 (véase el ejemplo 11). No fue posible sintetizar una amina con tres grupos α -ramificados (véase el ejemplo 12).

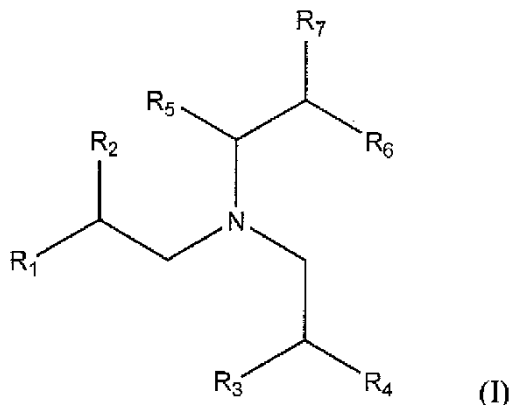
10 El ensayo MB AK-6 también se puede pasar usando una amina que lleva dos grupos alquilo β -ramificados y una cadena de alquilo que lleva un grupo aromático en la posición 2; un grupo 2-arilalquilo (véase el ejemplo 15). Sin embargo, el uso de una amina que lleva tres grupos 2-arilalquilo conduce a que no pase el ensayo MB AK-6 (véase el ejemplo 16).

Una descripción de una composición que comprende, consiste en, o consiste esencialmente en múltiples componentes especificados, como se presenta en la presente memoria y en las reivindicaciones adjuntas, debe considerarse que abarca también composiciones hechas mezclando dichos múltiples componentes especificados. Las realizaciones descritas se consideran como ilustrativas más que limitantes.

15

REIVINDICACIONES

1.- Una composición de aceite lubricante que comprende una cantidad mayoritaria de aceite de viscosidad lubricante y una cantidad minoritaria de uno o más compuestos de fórmula (I):



- 5 en donde R₁, R₂, R₃ y R₄ son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono; R₅ y R₆ son cada uno independientemente H o un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y R₇ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo arilo; en donde al menos 5% del TBN de la composición (medido según la norma ASTM D4739) de la composición de aceite lubricante deriva de uno o más compuestos de fórmula I y con la condición de que cuando R₅ es H y R₇ es un grupo alquilo, R₆ es un grupo alquilo, y con la condición adicional de que no más de 3 de R₁, R₂, R₃ y R₄ son metilo, simultáneamente.
- 10
2. Una composición de aceite lubricante según la reivindicación 1, que tiene un TBN de al menos 6 mg de KOH/g, medido según la norma ASTM D-2896.
3. Una composición de aceite lubricante según la reivindicación 2, que tiene un TBN de 6 a 18 mg de KOH/g, medido según la norma ASTM D-2896.
- 15 4. Una composición de aceite lubricante según la reivindicación 1, 2 o 3, que tiene un contenido de SASH no superior a 1,1% en masa.
5. Una composición de aceite lubricante según la reivindicación 4, que tiene un contenido de SASH no superior a 1,0% en masa.
- 20 6. Una composición de aceite lubricante según la reivindicación 5, que tiene un contenido de SASH no superior a 0,8% en masa.
7. Una composición de aceite lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos 10% del TBN de la composición, medido según la norma ASTM D4739, deriva de fuentes de TBN sin cenizas, que incluyen al menos un compuesto de fórmula (I).
- 25 8. Una composición de aceite lubricante según la reivindicación 7, en donde al menos 20% del TBN de la composición, medido según la norma ASTM D4739, deriva de al menos un compuesto de fórmula (I).
9. Una composición de aceite lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde de 0,5 a 4 mg de KOH/g del TBN de la composición, medido según la norma ASTM D4739, derivan de un compuesto de fórmula (I).
- 30 10. Una composición de aceite lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene un contenido de azufre menor de 0,4% en masa, y no superior a 1200 ppm de fósforo.
11. Una composición de aceite lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende un compuesto de fórmula (I) en donde R₅ es H, R₁, R₂, R₃, R₄ y R₆ son cada uno grupos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono y R₇ es alquilo C₁ a C₆ o 2-arilo, con la condición de que no más de 3 de R₁, R₂, R₃ y R₄ son metilo, simultáneamente.
- 35 12. Una composición de aceite lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende un compuesto de fórmula (I) que tiene un TBN de al menos 50 mg de KOH/g, medido según la norma ASTM D4739.
13. Una composición de aceite lubricante según la reivindicación 12, que comprende un compuesto de fórmula (I) que tiene un TBN no superior a 300 mg de KOH/g, medido según la norma ASTM D4739.

14. Un concentrado para preparar una composición de aceite lubricante, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo dicho concentrado de 2,5 a 30% en masa de uno o más compuestos de fórmula (I); de 10 a 40% en masa de un dispersante que contiene nitrógeno; de 2 a 20% en masa de un antioxidante amínico, un antioxidante fenólico, un compuesto de molibdeno, o una mezcla de los mismos; de 5 a 40% en masa de un detergente; y de 2 a 20% en masa de un ditiofosfato de dihidrocarbilo y metal.
15. El uso de uno o más compuestos de fórmula I, como se define en la reivindicación 1, como un aditivo en una composición de aceite lubricante, para aumentar el TBN de la composición de aceite lubricante sin aumentar simultáneamente el contenido de SASH.