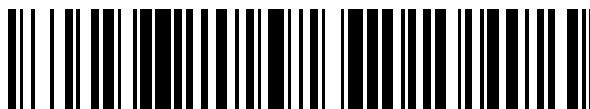


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 719**

51 Int. Cl.:

C10M 135/26	(2006.01)	C10N 40/25	(2006.01)
C10N 20/00	(2006.01)	C10N 40/30	(2006.01)
C10N 30/06	(2006.01)	C10N 50/10	(2006.01)
C10N 30/10	(2006.01)		
C10N 40/00	(2006.01)		
C10N 40/02	(2006.01)		
C10N 40/04	(2006.01)		
C10N 40/08	(2006.01)		
C10N 40/12	(2006.01)		
C10N 40/20	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.04.2012** **PCT/JP2012/060954**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.11.2012** **WO12147732**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2012** **E 12777183 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018** **EP 2703475**

54 Título: **Uso para mejorar la estabilidad al almacenamiento de una composición de aditivo de aceite lubricante**

30 Prioridad:
25.04.2011 JP 2011096762

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.10.2018

73 Titular/es:
ADEKA CORPORATION (100.0%)
2-35, Higashiogu 7-chome Arakawa-ku
Tokyo 116-8554, JP

72 Inventor/es:
TATSUMI, YUKIO;
MORIIZUMI, YUKIYA y
IINO, SHINJI

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 684 719 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

Uso para mejorar la estabilidad al almacenamiento de una composición de aditivo de aceite lubricante

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere al uso de un compuesto a base de éster de ácido tiocarboxílico para mejorar la estabilidad al almacenamiento de composiciones de aditivo de aceite lubricante a base de azufre que tienen propiedades antioxidantes y propiedades de resistencia al desgaste.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

Los aceites lubricantes se usan en diversos campos de la tecnología, tales como aceites de motor, aceites de sistemas de propulsión, aceites de procesamiento y grasa. Los efectos básicos de los mismos son ajustar la fricción y evitar el desgaste. Se requiere mejorar las propiedades antioxidantes de los aceites lubricantes para conseguir un uso de larga duración de los mismos. Además de estos efectos básicos, los aceites lubricantes muestran diversos efectos (tales como estabilidad a la hidrólisis y propiedades anticorrosivas) y se aplican a diversos usos. Se conocen aditivos de aceite lubricantes que muestran una pluralidad de efectos resultantes a partir de un tipo de aditivo. Por ejemplo, se conoce en la técnica el ácido ditiofosfórico de zinc como un aditivo que muestra tanto propiedades antioxidantes como propiedades de resistencia al desgaste. Los aditivos como los anteriores que muestran una pluralidad de efectos son ventajosos puesto que se pueden reducir las cantidades de otros aditivos, no hay necesidad de añadir otros aditivos, pueden reducirse los costes del aceite lubricante y solucionarse problemas resultantes de muchos tipos de aditivos presentes en los mismos (por ejemplo, el problema de que un aditivo contrarreste el efecto del otro aditivo y similares).

Los ésteres de ácido tiocarboxílico tales como ésteres de ácido tiodipropiónico son conocidos como antioxidantes a base de azufre (por ejemplo, véase la patente japonesa abierta a inspección pública n.º 7-062368 y la patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2008-095076 (publicaciones de patente 1 y 2)). Se conoce que los aditivos tienen propiedades de resistencia al desgaste, así como propiedades antioxidantes (por ejemplo, véase la patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2009-519930 (publicación de patente 3)). Los ésteres de ácido tiocarboxílico muestran dos propiedades, es decir, propiedades antioxidantes y propiedades de resistencia al desgaste, pero tienen los inconvenientes de estabilidad al almacenamiento deficiente y aumento en el valor de acidez de los productos durante un almacenamiento a largo plazo. En general, el aumento en el valor de acidez de un aditivo no es preferible ya que se inhiben las propiedades del aditivo y se inhibe el rendimiento de una composición de aceite lubricante que comprende el aditivo. En particular, puesto que el valor de acidez de los ésteres de ácido tiocarboxílico aumenta gradualmente con el tiempo, el valor de acidez es distinto, dependiendo del momento de su uso. Por lo tanto, en general, los ésteres de ácido tiocarboxílico no se han usado como aditivos de aceite lubricante porque resulta complicado obtener composiciones de aceite lubricante que comprendan los mismos y tengan un rendimiento estable.

El documento JP 2010 121098 describe un diéster tiodipropiónico y un monoéster tiodipropiónico que se incorporan en al menos un tipo de un aceite de base seleccionado a partir de un grupo que comprende aceite mineral, aceite animal y vegetal y aceite sintético.

El documento US 2.649.416 A1 se refiere a un aceite lubricante que contiene un monoéster de un ácido tiodiacético.

El documento WO 2010/087398 se refiere una composición de aceite lubricante para una transmisión automática.

COMPENDIO DE LA INVENCION

PROBLEMAS A RESOLVER POR LA INVENCION

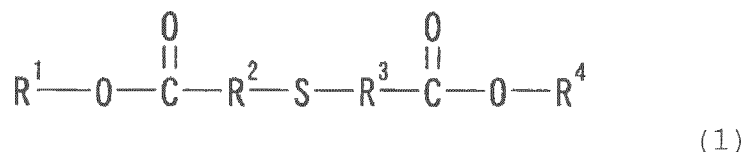
Los ésteres de ácido tiocarboxílico son aditivos que tienen una pluralidad de características de rendimiento y, por lo tanto, son extremadamente atractivos como aditivos. Así pues, el problema a resolver por la presente invención es mejorar la estabilidad al almacenamiento de tales aditivos.

MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

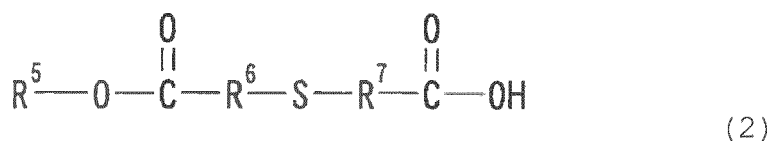
Aquí, los inventores de la presente solicitud, después de exhaustivas investigaciones, han presentado una nueva función de reducción de fricción a aditivos de aceite lubricante a base de éster de ácido tiocarboxílico y han descubierto composiciones que comprenden el aditivo y que tienen una estabilidad al almacenamiento excelente.

A saber, la presente invención se refiere al uso de un compuesto (B) representado por la fórmula general (2) para mejorar la estabilidad al almacenamiento de una composición de aditivo de aceite lubricante que comprende una combinación de un compuesto (A) representado por la fórmula general (1) a continuación y un compuesto (B)

representado por la fórmula general (2) a continuación ajustando un valor de acidez de la composición de aditivo de aceite lubricante a 0,01 a 0,4 mg KOH/g,



(en la fórmula, R^1 y R^4 representan cada uno independientemente un grupo hidrocarburo que tiene de 6 a 18 átomos de carbono y R^2 y R^3 representan cada uno independientemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono)



(en la fórmula, R^5 representa un grupo hidrocarburo que tiene de 6 a 18 átomos de carbono y R^6 y R^7 representan cada uno independientemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono).

EFFECTO DE LA PRESENTE INVENCION

El efecto de la presente invención es mejorar la estabilidad al almacenamiento de composiciones de aditivos de aceite lubricante a base de ésteres de ácido tiodicarboxílico sin inhibir las propiedades antioxidantes y propiedades de resistencia al desgaste de los ésteres de ácido tiodicarboxílico.

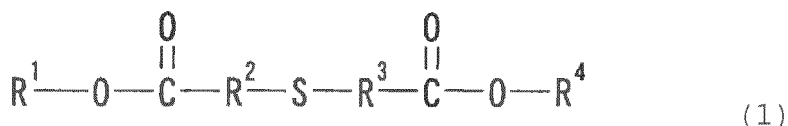
BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

[Fig. 1] muestra los resultados de ensayos de desgaste en los ejemplos.

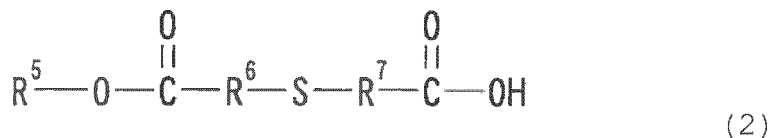
[Fig. 2] muestra los resultados de ensayos de estabilidad al almacenamiento en los ejemplos.

DESCRIPCION DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

La presente invención se refiere al uso de un compuesto (B) representado por la fórmula general (2) para mejorar la estabilidad al almacenamiento de una composición de aditivo de aceite lubricante que comprende una combinación de compuesto (A) representado por la fórmula general (1) a continuación y un compuesto (B) representado por la fórmula general (2) a continuación ajustando el valor de acidez de la composición de aditivo lubricante,



(en la fórmula, R^1 y R^4 representan cada uno independientemente un grupo hidrocarburo que tiene de 6 a 18 átomos de carbono y R^2 y R^3 representan cada uno independientemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono)



(en la fórmula, R^5 representa un grupo hidrocarburo que tiene de 6 a 18 átomos de carbono y R^6 y R^7 representan cada uno independientemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono).

R^1 y R^4 del Compuesto (A) representan cada uno independientemente un grupo hidrocarburo que tiene de 6 a 18 átomos de carbono. Ejemplos de grupo hidrocarburo incluyen grupos alquilo tales como grupo hexilo, grupo isohexilo, grupo hexilo secundario, grupo heptilo, grupo isoheptilo, grupo heptilo secundario, grupo octilo, grupo isooctilo, grupo octilo secundario, grupo nonilo, grupo isononilo, grupo nonilo secundario, grupo decilo, grupo isodecilo, grupo decilo secundario, grupo undecilo, grupo isoundecilo, grupo undecilo secundario, grupo dodecilo, grupo isododecilo, grupo dodecilo secundario, grupo tridecilo, grupo isotridecilo, grupo tridecilo secundario, grupo tetradecilo, grupo isotetradecilo, grupo tetradecilo secundario, grupo hexadecilo, grupo isohexadecilo, grupo hexadecilo secundario y grupo estearilo; grupos alquilenos tales como grupo hexenilo, grupo heptenilo, grupo

octenilo, grupo nonenilo, grupo decenilo, grupo undecenilo, grupo dodecenilo, grupo tetradecenilo, grupo hexadecenilo y grupo octadecenilo; y grupos arilo tales como grupo fenilo, grupo toliilo, grupo xililo, grupo cumenilo, grupo mesitilo, grupo bencilo, grupo fenetilo, grupo estirilo, grupo cinamilo, grupo bencihidrido, grupo tritilo, grupo etilfenilo, grupo propilfenilo, grupo butilfenilo, grupo pentilfenilo, grupo hexilfenilo, grupo heptilfenilo, grupo octilfenilo, grupo nonilfenilo, grupo decilfenilo, grupo undecilfenilo, grupo dodecilfenilo, grupo fenilo estirenado, grupo p-cumilfenilo, grupo fenilfenilo, grupo bencilfenilo, grupo α -naftilo, y grupo β -naftilo. Entre ellos, se prefieren los grupos alquilo, aquellos que tienen de 8 a 16 átomos de carbono son más preferidos, y los grupos alquilo ramificados que tienen de 8 a 16 átomos de carbono son incluso más preferidos, debido a su acción reductora de fricción y solubilidad excelente en aceites lubricantes. R^1 y R^4 pueden ser iguales o diferentes, pero son preferiblemente iguales puesto que la producción de los mismos es sencilla.

R^2 y R^3 del Compuesto (A) representan cada uno independientemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos del grupo alquileo incluyen grupo metileno, grupo etileno, grupo propileno, grupo isopropileno, grupo butileno, grupo butileno terciario y similares. Entre ellos, R^2 y R^3 son preferiblemente cada uno un grupo etileno puesto que el material se encuentra fácilmente disponible.

R^5 del Compuesto (B) representa un grupo hidrocarburo que tiene de 6 a 18 átomos de carbono. Ejemplos del grupo hidrocarburo incluyen los grupos hidrocarburo ilustrados como R^1 y R^4 del Compuesto (A). Entre ellos, son preferidos los grupos alquilo, aquellos que tienen de 8 a 16 átomos de carbono son más preferidos, y los grupos alquilo ramificados que tienen de 8 a 16 átomos de carbono son incluso más preferidos, debido a su acción reductora de fricción y solubilidad excelente en aceites lubricantes.

R^1 y R^4 pueden ser iguales o diferentes, pero preferiblemente son iguales puesto que la producción de los mismos es sencilla.

R^6 y R^7 del Compuesto (B) representan cada uno independientemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de grupo alquileo incluyen grupo metileno, grupo etileno, grupo propileno, grupo isopropileno, grupo butileno, grupo butileno terciario y similares. Entre ellos, R^7 y R^8 son preferiblemente cada uno un grupo etileno porque el material se encuentra fácilmente disponible.

Además, de acuerdo con la presente invención la composición de aditivo de aceite lubricante debería tener un valor de acidez de 0,01 a 0,4 mg KOH/g, preferiblemente de 0,01 a 0,3 mg KOH/g, más preferiblemente de 0,02 a 0,15 mg KOH/g, incluso más preferiblemente de 0,02 a 0,1 mg KOH/g. Si el valor de acidez es inferior a 0,01 mg KOH/g, no pueden obtenerse propiedades de resistencia al desgaste excelentes. Si el valor de acidez es superior a 0,4 mg KOH/g, la estabilidad al almacenamiento a largo plazo de la composición de aditivo de aceite lubricante se vuelve deficiente. Si el valor de acidez es inferior, la estabilidad al almacenamiento a largo plazo se vuelve más excelente, pero al mismo tiempo, las propiedades de resistencia al desgaste se vuelven deficientes. Por lo tanto, no pueden satisfacerse ambas propiedades al mismo tiempo a menos que el valor de acidez se encuentre dentro del intervalo de 0,01 a 0,4 mg KOH/g. El valor de acidez es diferente, dependiendo del tipo de ácido carboxílico contenido en el Compuesto (B) y, de este modo, puede determinarse el valor específico de acidez, dependiendo de la cantidad del Compuesto (B) mezclado. Sin embargo, el valor de acidez también es diferente, dependiendo de la estructura del Compuesto (B) (diferencia en peso molecular).

Para obtener la composición de aditivo de aceite lubricante, el Compuesto (A) y el Compuesto (B) se sintetizan por separado y se mezclan de modo que la composición resultante tiene un valor de acidez de 0,01 a 0,4 mg KOH/g. Sin embargo, el Compuesto (B) debería formarse preferiblemente en el momento en el que el Compuesto (A) se sintetiza para obtener la composición de aditivo de aceite lubricante mediante una reacción. Ambos compuestos pueden producirse del siguiente modo, por ejemplo. Un ácido tiodicarboxílico tal como ácido tiodipropiónico se esterifica con un alcohol que tiene de 6 a 18 átomos de carbono. Al mismo tiempo, si se hace reaccionar la cantidad total del alcohol, es decir, dos moles basados en un mol del ácido tiodicarboxílico, el Compuesto (A) se forma completamente. Sin embargo, si la reacción se detiene o la relación de los reactivos se ajusta de tal modo que la reacción de esterificación no se completa, puede formarse un Compuesto (B) monoéster. La composición de aditivo de aceite lubricante de la presente invención puede obtenerse controlando la cantidad del monoéster formado. Si el valor de acidez de la composición obtenida no se encuentra dentro del intervalo de 0,01 a 0,4 mg KOH/g, el valor de acidez puede reducirse mediante el método para ajustar el valor de acidez que comprende la adición por separado del Compuesto (A) o Compuesto (B) a la composición obtenida. Si el valor de acidez es elevado, puede reducirse usando un adsorbente de ácido.

El aceite lubricante contiene del 0,1 al 5 % en peso de la composición de aditivo de aceite lubricante de la presente invención. Si representa una cantidad inferior al 0,1% en peso, no puede obtenerse suficientemente un efecto como aditivo, mientras que, si representa una cantidad superior al 5 % en peso, no puede obtenerse el nivel de efecto esperado a obtener según la cantidad de la composición mezclada. Los aceites minerales, aceites vegetales y animales o aceites sintéticos pueden usarse como aceites de base del aceite lubricante. Sin embargo, se usa preferiblemente un aceite mineral o un aceite sintético puesto que el efecto de la composición de aceite lubricante puede obtenerse fácilmente.

Los aceites minerales están separados de los aceites crudos naturales y se producen mediante destilación, purificación y similares de los mismos. Los componentes principales de los aceites minerales son los hidrocarburos (la mayoría, parafina), pero también comprenden naftenos, componentes aromáticos y similares. En general, los aceites minerales, denominados aceites minerales a base de parafina y también aceites minerales a base de nafteno, son aceites minerales obtenidos mediante purificación, tal como hidrorrefinado, desasfaltado con disolventes, extracción con disolventes, desparafinado con disolventes, desparafinado por hidrogenación, desparafinado catalítico, hidrogenólisis, destilación alcalina, lavado con ácido sulfúrico y tratamiento con arcilla. Cualquiera de ellos puede usarse en la presente invención. Los aceites sintéticos son aceites lubricantes sintetizados químicamente. Ejemplos de los mismos incluyen poli- α -olefinas, poliisobutileno (polibuteno), diésteres, ésteres de poliol, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido silícico, glicoles de polialquilenos, ésteres de polifenilo, bencenos de alquilo y similares. Entre estos aceites sintéticos, se usan preferiblemente poli- α -olefinas, poliisobutileno (polibuteno), diésteres, ésteres de poliol y polialquilen glicoles.

La composición de aditivo de aceite lubricante puede contener otros compuestos siempre y cuando no inhiban los efectos de la presente invención. Ejemplos de otros aditivos de aceite lubricante incluyen agentes aceitosos, agentes reductores de la fricción, agentes de presión extrema, antioxidantes, agentes de limpieza, dispersantes, mejoradores del índice de viscosidad, agentes antiespumantes, agentes antiherrumbre, depresores del punto de vertido, emulsionantes, tensioactivos, anticorrosivos, desactivadores de metales y similares.

La composición de aditivo de aceite lubricante puede usarse en aceites lubricantes de diversos campos técnicos. Los campos específicos de la tecnología en los que puede usarse la composición de aditivo de aceite lubricante incluyen, por ejemplo, aceites de engranajes, aceites de turbina, aceites de superficies deslizantes, aceites de motor, aceites de funcionamiento, fluidos de metalistería, aceites de miembros de compresión, líquido hidráulico, aceites de base de grasa, aceites de medios térmicos, aceites de herramientas, aceites de ruedas de engranaje, aceites de cojinetes y similares. Se usa preferiblemente en aceites de engranajes, aceites de turbina, aceites de motor, aceites de funcionamiento y fluidos de metalistería.

EJEMPLOS

La presente invención se explicará en mayor detalle con referencia a los ejemplos a continuación.

<Síntesis de las muestras de ensayo>

(Muestra de ensayo 1-A)

178 g (1 mol) de ácido tiodipropiónico y 430 g (2,15 moles) de alcohol de tridecilo ramificado (nombre comercial: TRIDECANOL, distribuido por Kyowa Hakko Chemical Co., Ltd.) se pusieron en un matraz de cuatro bocas de 1.000 ml equipado con un termómetro, una entrada de nitrógeno, un tubo de succión para la reducción de presión y un agitador y, a continuación, se añadieron al sistema 0,6 g de ácido sulfúrico como catalizador. Después de reemplazar el aire en el sistema con nitrógeno, la presión en el sistema se redujo a $1,4 \times 10^4$ Pa mientras se agitaba y la temperatura en el sistema se elevó a 150 °C para llevar a cabo una reacción con presión reducida durante cinco horas. La presión en el sistema se redujo adicionalmente a $3,0 \times 10^3$ Pa y la reacción se llevó a cabo a 150 °C durante tres horas hasta que se completó la reacción de esterificación. Se añadieron al sistema 300 g de disolución de carbonato sódico acuoso al 2 % en peso, la mezcla se agitó a 30 °C durante 30 minutos y, a continuación, se dejó reposar para separar la fase oleosa de la fase acuosa y retirar el catalizador. El lavado con la disolución alcalina del modo anterior se repitió tres veces, todos los componentes ácidos presentes en el sistema se retiraron y, a continuación, se llevó a cabo del mismo modo un lavado con agua con 300 g de agua pura. Después del lavado con agua, la temperatura del sistema se elevó a 100 °C, se llevó a cabo la deshidratación a $3,0 \times 10^3$ durante una hora para obtener la muestra de ensayo 1-A. El valor de acidez de la muestra de ensayo 1-A fue 0.

(Muestra de ensayo 1-B)

178 g (1 mol) de ácido tiodipropiónico y 200 g (1 mol) de alcohol de tridecilo ramificado (nombre comercial: TRIDECANOL, distribuido por Kyowa Hakko Chemical Co., Ltd.) se pusieron en un matraz de cuatro bocas de 1.000 ml equipado con un termómetro, una entrada de nitrógeno, un tubo de succión para la reducción de presión y un agitador y, a continuación, se añadieron 0,5 g de ácido sulfúrico como catalizador al sistema. Después de reemplazar el aire en el sistema con nitrógeno, la presión en el sistema se redujo a $1,4 \times 10^4$ Pa mientras se agitaba y la temperatura en el sistema se elevó a 150 °C para llevar a cabo una reacción con presión reducida durante cinco horas. La presión en el sistema se redujo adicionalmente a $3,0 \times 10^3$ Pa y la reacción se llevó a cabo a 150 °C durante cuatro horas hasta que se completó la reacción de esterificación. Se añadieron al sistema 300 g de disolución de carbonato sódico acuoso al 2 % en peso, la mezcla se agitó a 30 °C durante 30 minutos y, a continuación, se dejó reposar para separar la fase oleosa de la fase acuosa y retirar el catalizador. Además, se añadieron 300 g de agua pura y se llevó a cabo del mismo modo un lavado con agua. Después del lavado con agua,

se llevó a cabo la deshidratación a 100 °C y a $3,0 \times 10^3$ Pa durante una hora para obtener la muestra de ensayo 1-B. El valor de acidez de la muestra de ensayo 1-B fue 156 mg KOH/g.

(Otras muestras)

Las muestras de ensayo 2-A, 2-B, 3-A y 3-B se sintetizaron usando un tipo distinto de alcohol en el mismo proceso de producción que para las muestras de ensayo 1-A y 1-B anteriores. La estructura de cada muestra de ensayo se muestra a continuación. El alcohol de octadecilo ramificado usado fue FINE OXOCOL 180 (nombre comercial) (distribuidor: Nissan Chemical Industries, Ltd.)

Muestra de ensayo 1-A: éster de tridecilo di-ramificado de ácido tiodipropiónico (en fórmula general (1), R^1 y R^4 representan cada uno un grupo tridecilo ramificado y R^2 y R^3 representan cada uno un grupo etileno) que tiene un valor de acidez de 0

Muestra de ensayo 1-B: éster de tridecilo mono-ramificado de ácido tiodipropiónico (en fórmula general (2), R^5 representa un grupo tridecilo ramificado y R^6 y R^7 representan cada uno un grupo etileno) que tiene un valor de acidez de 156 mg KOH/g

Muestra de ensayo 2-A: éster de octadecilo di-ramificado de ácido tiodipropiónico (en fórmula general (2), R^1 y R^4 representan cada uno un grupo octadecilo ramificado y R^2 y R^3 representan cada uno un grupo etileno) que tiene un valor de acidez de 0

Muestra de ensayo 2-B: éster de octadecilo mono-ramificado de ácido tiodipropiónico (en fórmula general (2), R^5 representa un grupo octadecilo ramificado y R^6 y R^7 representan cada uno un grupo etileno) que tiene un valor de acidez de 124 mg KOH/g

Muestra de ensayo 3-A: éster de dibencilo de ácido tiodipropiónico (en fórmula general (1), R^1 y R^4 representan cada uno un grupo bencilo y R^2 y R^3 representan cada uno un grupo etileno) que tiene un valor de acidez de 0

Muestra de ensayo 3-B: éster de monobencilo de ácido tiodipropiónico (en fórmula general (2), R^5 representa un grupo bencilo y R^6 y R^7 representan cada uno un grupo etileno) que tiene un valor de acidez de 193 mg KOH/g

(Muestra de ensayo 4)

178 g (1 mol) de ácido tiodipropiónico y 400 g (2 moles) de alcohol de tridecilo ramificado (nombre comercial: TRIDECANOL, distribuido por Kyowa Hakko Chemical Co., Ltd.) se pusieron en un matraz de cuatro bocas de 1.000 ml equipado con un termómetro, una entrada de nitrógeno, un tubo de succión para la reducción de presión y un agitador y, a continuación, se añadieron al sistema 0,6 g de ácido sulfúrico como catalizador. Después de reemplazar el aire en el sistema con nitrógeno, la presión en el sistema se redujo a $1,4 \times 10^4$ Pa mientras se agitaba y la temperatura en el sistema se elevó a 150 °C para llevar a cabo una reacción con presión reducida durante cinco horas. Se añadieron al sistema 300 g de disolución de carbonato sódico acuoso al 2 % en peso, la mezcla se agitó a 30 °C durante 30 minutos y, a continuación, se dejó reposar para separar la fase oleosa de la fase acuosa y retirar el catalizador. Se llevó a cabo la deshidratación a $3,0 \times 10^3$ Pa durante una hora para obtener la muestra de ensayo 4. El valor de acidez de la muestra de ensayo 4 fue 0,1 mg KOH/g.

<Preparación del aceite de ensayo>

Las muestras se prepararon ajustando los valores de acidez de las muestras de ensayo anteriores y, a continuación, se disolvieron en un aceite de base para obtener aceites de muestra. El aceite de base usado fue un aceite de base lubricante a base de aceite mineral que tiene las siguientes propiedades, es decir, viscosidad cinética de 4,24 mm²/s (a 100 °C) y 19,65 mm²/s (a 40 °C) y un índice de viscosidad de 126.

Aceite de ensayo 1: La muestra de ensayo 1-A (que tenía un valor de acidez de 0) se disolvió en el aceite de base de modo que representaba un 0,5 % en peso.

Aceite de ensayo 2: La muestra de ensayo 1-A y la muestra de ensayo 1-B se mezclaron para preparar una muestra que tenía un valor de acidez de 0,005 mg KOH/g. La muestra se disolvió en el aceite de base de modo que representaba un 0,5 % en peso.

Aceite de ensayo 3: La muestra de ensayo 1-A y la muestra de ensayo 1-B se mezclaron para preparar una muestra que tenía un valor de acidez de 0,01 mg KOH/g. La muestra se disolvió en el aceite de base de modo que representaba un 0,5 % en peso.

Aceite de ensayo 4: La muestra de ensayo 1-A y la muestra de ensayo 1-B se mezclaron para preparar una muestra que tenía un valor de acidez de 0,05 mg KOH/g. La muestra se disolvió en el aceite de base de modo que representaba un 0,5 % en peso.

Aceite de ensayo 5: La muestra de ensayo 1-A y la muestra de ensayo 1-B se mezclaron para preparar una muestra que tenía un valor de acidez de 0,1 mg KOH/g. La muestra se disolvió en el aceite de base de modo que representaba un 0,5 % en peso.

Aceite de ensayo 6: La muestra de ensayo 1-A y la muestra de ensayo 1-B se mezclaron para preparar una muestra que tenía un valor de acidez de 0,2 mg KOH/g. La muestra se disolvió en el aceite de base de modo que representaba un 0,5 % en peso.

Aceite de ensayo 7: La muestra de ensayo 1-A y la muestra de ensayo 1-B se mezclaron para preparar una muestra que tenía un valor de acidez de 0,3 mg KOH/g. La muestra se disolvió en el aceite de base de modo que representaba un 0,5 % en peso.

Aceite de ensayo 8: La muestra de ensayo 1-A y la muestra de ensayo 1-B se mezclaron para preparar una muestra que tenía un valor de acidez de 0,4 mg KOH/g. La muestra se disolvió en el aceite de base de modo que representaba un 0,5 % en peso.

Aceite de ensayo 9: La muestra de ensayo 1-A y la muestra de ensayo 1-B se mezclaron para preparar una muestra que tenía un valor de acidez de 0,5 mg KOH/g. La muestra se disolvió en el aceite de base de modo que representaba un 0,5 % en peso.

Aceite de ensayo 10: La muestra de ensayo 1-A y la muestra de ensayo 1-B se mezclaron para preparar una muestra que tenía un valor de acidez de 1 mg KOH/g. La muestra se disolvió en el aceite de base de modo que representaba un 0,5 % en peso.

Aceite de ensayo 11: La muestra de ensayo 2-A y la muestra de ensayo 2-B se mezclaron para preparar una muestra que tenía un valor de acidez de 0,1 mg KOH/g. La muestra se disolvió en el aceite de base de modo que representaba un 0,5 % en peso.

Aceite de ensayo 12: La muestra de ensayo 3-A y la muestra de ensayo 3-B se mezclaron para preparar una muestra que tenía un valor de acidez de 0,1 mg KOH/g. La muestra se disolvió en el aceite de base de modo que representaba un 0,5 % en peso.

Aceite de ensayo 13: La muestra de ensayo 4 (que tenía un valor de acidez de 0,1 mg KOH/g) se disolvió en el aceite de base de modo que representaba un 0,5 % en peso.

Los aceites 1, 2, 9, 10 y 14 eran productos comparativos.

<Ensayo de desgaste>

Se llevaron a cabo ensayos de propiedades de fricción usando un aparato de ensayo tipo Bauden Leben HHS2000 (Shinto Scientific Co., Ltd.). Se colocó una bola de ensayo SUJ2 y una lámina de ensayo SUJ2 en las posiciones predeterminadas del aparato de ensayo tipo Bauden Leben y se vertieron 50 µl de cada aceite de ensayo enumerado en la Tabla 1 entre los dos materiales de ensayo. A continuación, el ensayo se inició con las condiciones de una carga con 1.000 g y a una velocidad de deslizamiento de 20 mm/s para determinar el tamaño de huella de desgaste (el diámetro de la huella de desgaste) de la bola de ensayo SUJ2 cuando la distancia de deslizamiento total se convirtió en 40 m. Esto mostró que cuanto menor era el tamaño de la huella de desgaste, mayor eran las propiedades de resistencia al desgaste que tenía la muestra. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

<Ensayo de estabilidad al almacenamiento>

Se colocaron 100 g de las muestras de ensayo que se usaron en los aceites de ensayo 1 a 13 (el aceite de ensayo 2 a 12 era productos de mezcla de muestras de ensayo, el aceite de ensayo 1 era la muestra de ensayo 1-A y el aceite de ensayo 13 era la muestra de ensayo 4) en tubos de vidrio de 150 ml que tenía cada uno una tapa y los tubos se sellaron. Los tubos se colocaron en un depósito a temperatura constante a 50 °C durante un mes y se determinaron los valores de acidez de las muestras de ensayo después de un mes. Los resultados de los mismos se muestran en la Tabla 1. Los aceites de ensayo 1 a 13 en la Tabla 1 representan las muestras de ensayo que se usaron en el aceite de ensayo correspondiente.

<Ensayo de estabilidad a la oxidación>

El ensayo se realizó de acuerdo con el método de JIS K-2514. Más específicamente, 50 g de un aceite de ensayo, 5 g de agua y 3 m de un alambre de cobre que tenía un diámetro de 1,6 mm como un catalizador que se había enrollado para ser compacto se colocaron en un cilindro resistente a la presión que tenía un volumen de 100 ml equipado con un manómetro de presión. Después de sellar el cilindro, se inyectó oxígeno en el cilindro hasta que la presión dentro del mismo se convirtió en 620 kPa. El cilindro se giró a una velocidad de rotación de 100 r.p.m mientras que se inclinaba a un ángulo de 30° en el depósito de temperatura constante a 150 °C. En primer lugar, la presión en el cilindro aumentó según se calentaba, pero en el momento en que empezó la degradación por oxidación, se adsorbió el oxígeno y se redujo la presión en el cilindro. La presión se midió en el transcurso del tiempo y se determinó el período de tiempo requerido para que la presión se redujera a 175 kPa desde el punto en que la presión se encontraba en su máximo valor. El período de tiempo se consideró como un período de tiempo requerido para la degradación por oxidación. Si el período de tiempo de una muestra de ensayo es más largo que el de otras muestras de ensayo, significa que la muestra de ensayo tiene propiedades antioxidantes excelentes. Los resultados del mismo se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 (resultados de ensayo)

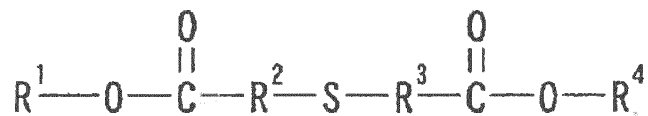
	Ensayo de desgaste (mm)	Ensayo de estabilidad al almacenamiento (mg KOH/g)		Ensayo de estabilidad a la oxidación (min)
		Valor medido	Valor aumentado	
Aceite de ensayo 1	0,63	0,02	0,02	55
Aceite de ensayo 2	0,62	0,03	0,02	56
Aceite de ensayo 3	0,51	0,04	0,03	54
Aceite de ensayo 4	0,49	0,08	0,03	57
Aceite de ensayo 5	0,49	0,14	0,04	56
Aceite de ensayo 6	0,48	0,25	0,05	53
Aceite de ensayo 7	0,47	0,36	0,06	55
Aceite de ensayo 8	0,46	0,52	0,12	57
Aceite de ensayo 9	0,46	0,85	0,35	58
Aceite de ensayo 10	0,46	2,73	1,73	56
Aceite de ensayo 11	0,49	0,15	0,05	62
Aceite de ensayo 12	0,52	0,14	0,04	52
Aceite de ensayo 13	0,49	0,14	0,04	55
Aceite de ensayo 14	0,61	0	0	13
* Aceite de ensayo 14: únicamente se evaluó el aceite de base. * Valor aumentado = el valor de acidez (valor de medición) de la muestra de ensayo después del ensayo de almacenamiento – el valor de acidez de la muestra de ensayo antes del ensayo de almacenamiento				

Los resultados del ensayo de desgaste y el ensayo de estabilidad al almacenamiento se muestran en gráficos. La Fig.1 muestra los resultados del ensayo de desgaste y la Fig.2 muestra los resultados del ensayo de estabilidad al almacenamiento (valores en aumento).

Los resultados del ensayo de desgaste indican que las propiedades de resistencia al desgaste del aceite de ensayo 1 que tenía un valor de acidez de 0 y el aceite de ensayo 2 que tenía un valor de acidez de 0,005 mg KOH/g fueron peores, en comparación con el aceite de base (aceite de ensayo 14) sin aditivos, mientras que los aceites de ensayo que tenía un valor de acidez de 0,01 o superior claramente mostraron propiedades de resistencia al desgaste mejoradas. Por otro lado, en el ensayo de estabilidad al almacenamiento, cuanto mayor era el valor de acidez, peor se volvía la estabilidad al almacenamiento. La estabilidad al almacenamiento se redujo significativamente en las muestras de ensayo que tenían un valor de acidez antes del ensayo de estabilidad al almacenamiento superior a 0,4 mg KOH/g. No hubo ninguna diferencia en la estabilidad a la oxidación entre todas las muestras de ensayo.

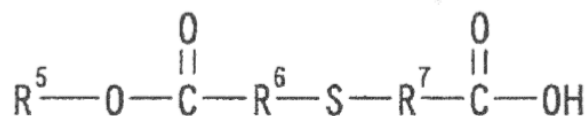
REIVINDICACIONES

1. Uso de un compuesto (B) representado por la fórmula general (2) para mejorar una estabilidad al almacenamiento de una composición de aditivo de aceite lubricante que comprende una combinación de un compuesto (A) representado por la fórmula general (1) a continuación y un compuesto (B) representado por la fórmula general (2) a continuación ajustando un valor de acidez de la composición de aditivo de aceite lubricante a 0,01 a 0,4 mg KOH/g



(1)

R¹ y R⁴ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarburo que tiene de 6 a 18 átomos de carbono y R² y R³ representan cada uno independientemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono



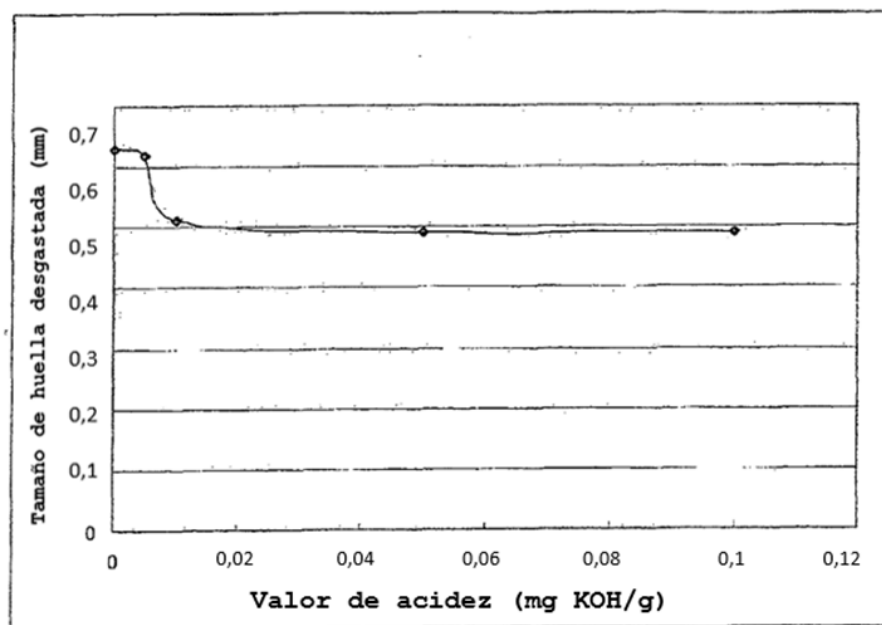
(2)

R⁵ representa un grupo hidrocarburo que tiene de 6 a 18 átomos de carbono y R⁶ y R⁷ representan cada uno independientemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono

2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde cada uno de R², R³, R⁶ y R⁷ es un grupo etileno y R¹, R⁴, y R⁵ son el mismo grupo.
3. El uso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el valor de acidez es de 0,01 a 0,3 mg KOH/g.

[Fig. 1]

Fig. 1: Resultados de ensayo de desgaste



[Fig. 2] Resultados de ensayo de estabilidad al
Fig. 2:) almacenamiento

