

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 598**

51 Int. Cl.:

C10M 159/20 (2006.01)

C10M 159/22 (2006.01)

C10M 159/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2014 PCT/US2014/047513**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2015 WO15017172**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2014 E 14750646 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 3027720**

54 Título: **Método de lubricación de una transmisión que incluye un sincronizador con una superficie no metálica**

30 Prioridad:

31.07.2013 US 201361860310 P

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

14.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WALKER, GARY M. y
BROWN, GARETH**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 712 598 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

Método de lubricación de una transmisión que incluye un sincronizador con una superficie no metálica

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un método para lubricar una transmisión que incluye un sincronizador con una superficie no metálica, el método comprende suministrar a la misma un lubricante que comprende: (a) un aceite de viscosidad lubricante; (b) un detergente de metal alcalinotérreo; y (c) un ácido carboxílico no aromático o una sal del mismo que
10 tiene 8 a 24 átomos de carbono.

Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a lubricantes para transmisiones que incluyen un sincronizador con una superficie no metálica. Dichos lubricantes muestran un rendimiento mejorado con componentes de sincronizador no metálicos. Se producen problemas con las piezas de sincronismo en las transmisiones que incluyen un sincronizador con una superficie no metálica con muchos aceites que proporcionan una fricción no óptima.

Un sincronizador es uno de los componentes más importantes de las transmisiones manuales y de doble embrague. El aumento del rendimiento, la reducción de la fuerza de cambio y la minimización de las pérdidas de energía entre los engranajes son los objetivos principales de una nueva generación de sistemas sincronizadores. Las mejoras en la capacidad del sistema mecánico y la introducción de varios sincronizadores de diversos diseños y materiales están permitiendo una reingeniería económica de los diseños de sincronizadores existentes en diseños más eficientes. Los lubricantes o aditivos para los aceites lubricantes de transmisión de embrague manual y doble deben reformularse para que estos diseños puedan mantener una fricción adecuada entre las partes que interactúan con el sincronizador y para proteger estas piezas del desgaste.

Los aceites convencionales para engranajes o los aceites de transmisión manual suelen contener componentes químicos, como azufre activo y aminoras organofosforadas de superficie activa. Si bien son excelentes como aditivos para proporcionar lubricación a presión extrema, en las cantidades habituales, estos aditivos solos son generalmente muy resbaladizos y no protegen adecuadamente las superficies lubricadas contra el desgaste abrasivo o corrosivo.

La Patente de EE.UU. No. 6,503,872, Tomaro, 7 de enero de 2003, divulga lubricantes de transmisión manual de drenaje extendido que contienen al menos una sal de metal alcalino básico o alcalinotérreo de un compuesto orgánico ácido. El material sobrebasificado generalmente tiene un número base total de aproximadamente 600 o aproximadamente 500, o aproximadamente 400. En el Ejemplo 1, se prepara un lubricante de transmisión manual al mezclar en una base de transmisión manual, 1.2 partes del Ejemplo A-6 [un ditiofosfato metálico] con 0.4 partes de una solución de aceite de un sulfonato de magnesio sobrebasificado (42% de aceite diluyente, relación de metal 14.7, 9.4% de magnesio y 400 en el número de base total) para formar un intermedio, a este intermedio se agregan 0.5 partes de dibutilfosfito. En otros ejemplos, también está presente un fenato sulfurizado con calcio (38% de aceite diluyente, 255 número total de bases).

La publicación PCT WO 1987/05927, del 8 de octubre de 1987, divulga fluidos de transmisión manual que comprenden, entre otros componentes, una sal de metal alcalinotérreo seleccionada. En el Ejemplo IV, se prepara un fluido de transmisión manual al combinar, con otros ingredientes, 3.5 partes de alquilbencenosulfonato de calcio (sobrebasificado) en donde el alquilo contiene aproximadamente 24 átomos de carbono en promedio. En una descripción de sales sobrebasificadas, se establece que, típicamente, el exceso de metal alcalinotérreo estará presente sobre el requerido para neutralizar el anión en aproximadamente 10:1 a 30:1, preferiblemente de 11:1 a 18:1 en un equivalente base.

La Patente de EE.UU. No. 6,617,287, Gahagan, 9 de septiembre de 2003, divulga los lubricantes de transmisión manual con un rendimiento mejorado de la sincronización. Se dice que los problemas de desgaste y la fricción demasiado baja para una transmisión manual con partes de metal sinterizado en el sincronizador se resuelven usando un aceite lubricante formulado con un alto nivel de sulfonato alcalinotérreo en combinación con fosfatos de amina. Las sales metálicas preferidas son magnesio o calcio, más preferiblemente magnesio. Los materiales sobrebasificados generalmente tienen un número base total de aproximadamente 20 a aproximadamente 700, preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 600, y más preferiblemente de aproximadamente 250 a aproximadamente 500. En ejemplos, se emplea un alquilbencenosulfonato de magnesio sobrebasificado con un TBN de 400 y que contiene aproximadamente un 32% de diluyente de aceite mineral.

La publicación de patente de EE.UU. 2008/0119378, Gandon et al., 22 de mayo de 2008, divulga fluidos funcionales que comprenden alquil tolueno sulfonatos como agentes modificadores de la fricción. Los fluidos pueden ser fluidos de tractores, fluidos de transmisión o fluidos hidráulicos. Las sales de alquil tolueno sulfonato pueden ser sales neutras o sobrebasificadas, y pueden estar muy sobrebasificadas para tener un TBN de entre aproximadamente 50 a aproximadamente 400, o aproximadamente 280 a aproximadamente 350, o aproximadamente 320.

- 5 La solicitud de patente europea EP 0 552 863, del 28 de julio de 1993, divulga composiciones de aceite mineral con alto contenido de azufre y reduce la corrosividad del cobre de los aceites minerales que tienen un alto contenido de compuestos de azufre. El Ejemplo 1 divulga un concentrado de aditivo que contiene, entre otros componentes, 1,33% de un fenato sulfurizado con calcio sobrebasificado, que se indica que tiene un TBN de 254, y dinonilnaftenosulfonato de calcio al 1,33% como una solución al 50% en aceite mineral ligero. Las composiciones de aceite lubricante pueden usarse en una variedad de aplicaciones tales como aceites lubricantes de cárter de automóviles, fluidos de transmisión automática, aceites para engranajes, aceites hidráulicos o aceites de corte. La aplicación preferida es como fluidos de transmisión de potencia, especialmente aceites hidráulicos.
- 10 La Patente de EE.UU. No. 4.792.410, Schwind et al., 20 de diciembre de 1988, divulga una composición lubricante adecuada para fluidos de transmisión manual. El Ejemplo II divulga un fluido de transmisión manual que contiene, entre otros componentes, 3,0 partes de alquilbencenosulfonato de calcio (sobrebasificado). El Ejemplo III incluye 3.5 partes de fenato de alquilo (C12) acoplado con azufre de calcio sobrebasificado hasta 200 bases totales.
- 15 La publicación PCT WO 2000/26328, 11 de mayo de 2000, divulga lubricantes que tienen sales metálicas sobrebasificadas y fosfitos orgánicos. Los lubricantes pueden ser utilizados en transmisiones manuales. El Ejemplo 1 divulga un lubricante preparado mezclando (con otros componentes) 0.7% de un benceno sulfonato de calcio que tiene 53% de aceite y un número total de bases de 41.
- 20 La solicitud de patente europea EP 0 987 311, 22 de marzo de 2000, divulga composiciones de fluidos de transmisión. Una composición que comprende un aceite y (entre otros componentes) al menos el 0.1 por ciento en peso de una sal metálica sobrebasificada proporciona un fluido mejorado para transmisiones continuamente variables. Se dice que los fluidos de transmisión manual (entre otros) pueden beneficiarse de la incorporación de los componentes de esa invención. El Ejemplo 5 divulga una mezcla de componentes que incluyen 0.3 partes de sulfonato de calcio sobrebasificado, incluyendo 0.1 partes de aceite diluyente (300 TBN). Los propios materiales sobrebasificados adecuados tienen preferiblemente un número total de bases de 50 a 550, más preferiblemente de 100 a 450, sobre una base libre de aceite.
- 25 Patente de EE.UU. 3.652.410, Hollinghurst et al., 28 de marzo de 1972, divulga composiciones lubricantes para un aceite lubricante multipropósito que se puede usar para, entre otras cosas, transmisiones. Los ejemplos en la Tabla I contienen una base total de sulfonato de calcio básica No. 300.
- 30 Patente de EE.UU. No. 7.238.651, Kocsis et al., 3 de julio de 2007, divulga un proceso para preparar un detergente sobrebasificado y el uso de tal detergente en motores de combustión interna. Un ejemplo divulga la preparación de 500 TBN sulfonato de calcio. El Número Base Total se divulga como una medida del detergente sobrebasificado final que contiene el aceite utilizado en el procesamiento. También pueden estar presentes varios aditivos de rendimiento opcionales.
- 35 La Publicación de Patente de Estados Unidos 2010-0152080, Tipton et al., 17 de junio de 2010, divulga una composición lubricante que presenta un buen rendimiento de fricción dinámica. La composición lubricante comprende un aceite de viscosidad lubricante y una sal de ácido arenosulfónico sustituido con hidrocarbilo de cadena ramificada soluble en aceite que tiene al menos un sustituyente hidrocarbilo que es un grupo altamente ramificado como se define por tener una relación Chi (0)/Sombra XY mayor que alrededor de 0.180.
- 40 Patente de EE.UU. El documento US 5.635.459 (Stoffa et al., Publicado el 3 de junio de 1997) divulga una composición fluida funcional que tiene un rendimiento de engranaje mejorado que comprende un aceite de viscosidad lubricante, y se le añade (a) un complejo de sal de metal alcalino o alcalinotérreo en forma de borato y/o sales no boratadas; (b) un agente antidesgaste/EP que comprende una mezcla de sales de zinc de ácido dialquilsfosforoditioico y ácido 2-etilhexanoico calentado con fosfito de trifenilo o una olefina; y (c) un epóxido borado.
- 45 La publicación de Estados Unidos 2009/0203564, Seddon et al., 13 de agosto de 2009, divulga un proceso para preparar un detergente neutro o un sobrebasificado. En ciertas realizaciones, el detergente puede tener un TBN que varía de 100 a 1300, o de 250 a 920. Se dice que el detergente sobrebasificado es adecuado para cualquier composición lubricante; Los lubricantes listados incluyen fluidos de transmisión y aceites para engranajes, entre otros.
- 50 El documento WO 2012/087775 A1 divulga un método para lubricar un dispositivo de transmisión.
- 55 Se conocen lubricantes que proporcionan una fricción deseable para la interacción con los sincronizadores. Sin embargo, es deseable tener un lubricante que tenga características de cambio de fricción deseables (como la pendiente y la curvatura del acoplamiento) compatibles con el material del sincronizador, pero también un lubricante duradero, de manera que el nivel de fricción dinámica no se degrade, pero permanece en un nivel sustancialmente constante durante un largo período de la transmisión en uso. Cuanto mayor sea la durabilidad de las propiedades de fricción del lubricante, el desgaste del sincronizador y, por lo tanto, aumentará la vida útil del sincronizador, junto con el rendimiento de cambio optimizado.
- 60 Resumen de la invención
- 65

La presente invención proporciona un método para lubricar una transmisión que incluye un sincronizador con una superficie no metálica el método comprende suministrar a la misma un lubricante. En particular, el lubricante pretende incluir un coeficiente de fricción deseable y durabilidad para usar con sincronizadores basados en latón, molibdeno, resina fenólica o carbón. En una realización, la invención proporciona un método para lubricar una transmisión que incluye un sincronizador con una superficie no metálica, el método comprende suministrar a la misma un lubricante, en el que la superficie del sincronizador comprende carbono.

Como se usa en el presente documento, el término TBN es el número total de base (medido por ASTM D2896) y tiene una unidad de mg KOH/g.

Tal como se usa en el presente documento, el término de transición “que comprende”, que es sinónimo de “que incluye”, “que contiene” o “caracterizado por”, es incluyente o abierto y no excluye elementos o pasos de métodos adicionales no recitados. Sin embargo, en cada recitación de “que comprende” en el presente documento, se pretende que el término también incluya, como realizaciones alternativas, las frases “que consiste esencialmente en” y “que consiste en” donde “que consiste en” excluye cualquier elemento o etapa no especificada y “consiste esencialmente en” permite la inclusión de elementos o etapas no mencionadas adicionales que no afectan materialmente las características básicas y novedosas, y las características esenciales de la composición o método en consideración.

La tecnología divulgada proporciona un método para lubricar una transmisión que incluye un sincronizador con una superficie no metálica, el método comprende suministrar a la misma un lubricante que comprende: (a) un aceite de viscosidad lubricante; (b) un detergente de metal alcalinotérreo; y (c) un ácido carboxílico no aromático o una sal del mismo que tiene 8 a 24 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, al menos una superficie lubricada en el sincronizador comprende carbono como el constituyente principal. La transmisión que incluye un sincronizador puede ser una transmisión manual o una transmisión de doble embrague, típicamente una transmisión manual.

La cantidad de ácido carboxílico no aromático en el lubricante es de 0.01 a 2% en peso. o de 0.02 a 1% en peso o de 0.05 a 0.75% en peso o de 0.05 a 0.5% en peso de la composición lubricante. En una realización, la cantidad de ácido carboxílico no aromático en el lubricante es de 0.05 a 0.2% en peso de la composición lubricante.

El detergente de metal alcalinotérreo puede tener una proporción de metal en el intervalo de 10 a 40, o de 11 a 30, o de 12 a 25. El término “relación de metal” es la relación de los equivalentes totales del metal a los equivalentes del compuesto orgánico ácido. Una sal de metal neutro tiene una relación de metal de uno. Una sal que tenga 4.5 veces más metal que la presente en una sal normal tendrá un exceso de metal de 3.5 equivalentes, o una proporción de 4.5. El término relación de metales también se explica en el libro de texto estándar titulado “Chemistry and Technology of Lubricants”, tercera edición, editado por R. M. Mortier y S. T. Orszulik, Copyright 2010, página 219, subtítulo 7.25.

El detergente de metal alcalinotérreo en una base que contiene aceite puede tener un TBN que varía de 250 a 500, con una relación de metal que varía de 10 a 35. Por ejemplo, el detergente de metal alcalinotérreo en diferentes realizaciones puede tener un TBN de 300 y una proporción de metal de 12.3; o el TBN puede ser 400, y una relación de metal de 22.4.

Descripción detallada de la invención

La invención se expone en el conjunto de adjuntas.

Varias características y realizaciones preferidas se describirán a continuación a modo de ilustración no limitativa.

El lubricante empleado para lubricar una transmisión que incluye un sincronizador con una superficie no metálica contendrá un aceite de viscosidad lubricante, también denominado aceite base. El aceite base se puede seleccionar de cualquiera de los aceites base en los Grupos I-V de las Pautas de Intercambiabilidad del Aceite Base del American Petroleum Institute (API), a saber:

Categoría de aceite base	Azufre (%) Saturados (%)	Índice de viscosidad
Grupo I	> 0.03 y/o < 90	80 a 120
Grupo II	≤ 0.03 y ≥ 90	80 a 120
Grupo III	≤ 0.03 y ≥ 90	> 120
Grupo IV	Todas las polialfaolefinas (PAO)	
Grupo V	Todos los otros no incluidos en los Grupos I, II, III o IV	

Los grupos I, II y III son reservas de base de aceite mineral. El aceite de viscosidad lubricante puede incluir aceites naturales o sintéticos y mezclas de los mismos. Se puede usar una mezcla de aceite mineral y aceite sintético, por ejemplo, aceites de polialfaolefina y/o aceites de poliéster. En ciertas realizaciones, el aceite empleado es un stock base de aceite mineral y puede ser uno o más de los aceites base del Grupo I, Grupo II y Grupo III o mezclas de los mismos. En ciertas realizaciones, el aceite no es un aceite sintético. En ciertas realizaciones, el aceite es Grupo I, Grupo II, Grupo III, o mezclas de los mismos.

Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, ésteres de ácidos vegetales), así como aceites lubricantes minerales tales como aceites líquidos de petróleo y aceites lubricantes minerales tratados con disolventes o tratados con ácidos de los tipos parafínicos, nafténicos o mixtos parafínicos-nafténicos. Los aceites hidrotreatados o hidrocraqueados también son aceites útiles de viscosidad lubricante. Los aceites de viscosidad lubricante derivados de carbón o esquisto también son útiles.

Los aceites sintéticos incluyen aceites hidrocarbonados y aceites hidrocarbonados sustituidos con halos tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas y mezclas de las mismas, alquilbencenos, polifenilo, difenil éteres alquilados y sulfuros de difenilo alquilados y sus derivados, análogos y homólogos de los mismos. Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo y sus derivados, y aquellos en los que los grupos hidroxilo terminales se han modificado, por ejemplo, por esterificación o eterificación, son otras clases de aceites lubricantes sintéticos.

Otros aceites lubricantes sintéticos adecuados comprenden ésteres de ácidos dicarboxílicos y aquellos hechos de ácidos monocarboxílicos y polioles o éteres de polioliol de C₅ a C₁₂. Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo, tetrahidrofuranos poliméricos, aceites a base de silicio, tales como aceites de polialquil, poliaril, polialcoxi o poliariloxi siloxano y aceites de silicato.

Otros aceites sintéticos incluyen los producidos por las reacciones de Fischer-Tropsch, típicamente hidrocarburos o ceras hidroisomerizadas de Fischer-Tropsch. En una realización, los aceites pueden prepararse mediante un procedimiento sintético de gas a líquido de Fischer-Tropsch, así como otros aceites de gas a líquido.

Se pueden usar aceites sin refinar, refinados y refinados, ya sea naturales o sintéticos (así como mezclas de los mismos) de los tipos divulgados anteriormente en este documento. Los aceites sin refinar son aquellos que se obtienen directamente de una fuente natural o sintética sin un tratamiento de purificación adicional. Los aceites refinados son similares a los aceites sin refinar, excepto que se han tratado en una o más etapas de purificación para mejorar una o más propiedades. Los aceites refinados se obtienen mediante procesos similares a los utilizados para obtener aceites refinados aplicados a aceites refinados que ya se han utilizado en servicio. Los aceites refinados a menudo se procesan adicionalmente para eliminar los aditivos usados y los productos de descomposición del aceite.

En una realización, el aceite de viscosidad lubricante puede ser un aceite mineral API de los Grupos I a IV, un éster o un aceite sintético, o mezclas de los mismos.

La cantidad de aceite de viscosidad lubricante presente es típicamente el saldo restante después de restar del 100% en peso la suma de la cantidad del detergente de metal alcalinotérreo y el ácido carboxílico no aromático o una sal del mismo que tiene 8 a 24, o 10 a 20 átomos de carbono descritos con mayor detalle más adelante y los otros aditivos de rendimiento que pueden estar presentes.

Otro componente del lubricante divulgado es un detergente de arilsulfonato de calcio carbonatado sobrebasificado que tiene un número de base total de 250 a 500. Por ejemplo, el detergente de arilsulfonato de calcio carbonatado y sobrebasificado puede tener un TBN de al menos 640 como se calcula sobre una base libre de aceite (o 400 TBN que contiene aceite), o una mezcla de dichos detergentes. Los detergentes en general son típicamente materiales sobrebasificados, también denominados sales sobrebasificados o sobrebasificados, que generalmente son sistemas newtonianos homogéneos que tienen un contenido de metal en exceso superior al que estaría presente para la neutralización de acuerdo con la estequiometría del metal y el anión detergente.

Si bien es necesario que esté presente un detergente de sulfonato sobrebasificado (típicamente un detergente de sulfonato de calcio sobrebasificado), también pueden estar presentes otros metales, ya sea en un detergente de sulfonato (por ejemplo, un detergente de arilsulfonato de magnesio sobrebasificado) o un sustrato detergente diferente (por ejemplo, un detergente de fenato de calcio sobrebasificado). Los compuestos metálicos generalmente útiles para hacer las sales metálicas básicas son generalmente cualquier compuesto metálico del Grupo 1 o Grupo 2 (versión CAS de la Tabla Periódica de los Elementos). Los ejemplos incluyen metales alcalinos tales como sodio, potasio, litio, cobre, magnesio, calcio, bario, zinc y cadmio.

En una realización, los metales son sodio, magnesio o calcio. La porción aniónica de la sal puede ser hidróxido, óxido, carbonato, borato o nitrato. Los detergentes de particular interés para la presente tecnología serán detergentes de calcio, típicamente preparados usando óxido de calcio o hidróxido de calcio. Dado que los detergentes de particular interés son detergentes carbonatados, serán materiales que hayan sido tratados con dióxido de carbono. Dicho tratamiento conduce a una incorporación más eficiente de metal básico en la composición. La formación de detergentes con alto contenido de TBN que implican una reacción con dióxido de carbono se divulga, por ejemplo, en la patente de EE.UU. No. 7.238.651, Kocsis et al., 3 de julio de 2007, véanse, por ejemplo, los ejemplos 10-13 y las reivindicaciones. Sin embargo, también pueden estar presentes opcionalmente otros detergentes, que no necesitan ser carbonatados o que no tienen que estar muy sobrebasificados (es decir, de menor TBN). Por ejemplo, el lubricante puede comprender un detergente de arilsulfonato de calcio sobrebasificado y un detergente neutro o sobrebasificado diferente del detergente de arilsulfonato de calcio. Un detergente neutro tiene una proporción de metal de aproximadamente 1 a 1.3 o de 1 a 1.1. Sin embargo, si están presentes múltiples detergentes, es deseable que el detergente sobrebasificado de arilsulfonato de calcio esté presente como la cantidad predominante en peso de los

detergentes metálicos, es decir, al menos 50 por ciento en peso o al menos 60 o 70 o 80 o 90 por ciento en peso de los detergentes que contienen metales en una base sin aceite.

5 Los lubricantes útiles en la presente tecnología contendrán un detergente de sulfonato sobrebasificado. Los ácidos sulfónicos adecuados incluyen ácidos sulfónicos y tiosulfónicos, que incluyen compuestos aromáticos o cicloalifáticos mono o polinucleares. Ciertos sulfonatos solubles en aceite pueden representarse por $R^2-T-(SO_3^-)_a$ en donde a es al menos uno; T es un núcleo cíclico tal como benceno o tolueno; R^2 es un grupo alifático tal como alquilo, alquenilo, alcoxi o alcoxilalquilo; (R^2)-T típicamente contiene un total de al menos 15 átomos de carbono;

10 Los grupos T, R^2 también pueden contener otros sustituyentes orgánicos o inorgánicos; también pueden ser descritos como grupos hidrocarbilo. En una realización, el detergente de sulfonato puede ser un detergente de alquilbencenosulfonato predominantemente lineal. En algunas realizaciones, el grupo alquilo (o hidrocarbilo) lineal puede estar unido al anillo de benceno en cualquier lugar a lo largo de la cadena lineal del grupo alquilo, pero a menudo en la posición 2, 3 o 4 de la cadena lineal, y en algunos casos predominantemente en la posición 2. En otras realizaciones, el grupo alquilo (o hidrocarbilo) puede estar ramificado, es decir, formado a partir de una olefina ramificada tal como propileno o 1-buteno o isobuteno. También se pueden usar detergentes de sulfonato que tienen una mezcla de grupos alquilo lineales y ramificados.

20 En ciertas realizaciones, el detergente de arilsulfonato de calcio carbonatado de la tecnología divulgada puede basarse en un benceno alquilado y sulfonado; en otra realización, puede basarse en un tolueno alquilado y sulfonado. En cualquier caso, puede haber uno o dos o tres y, en ciertas realizaciones, un grupo alquilo (o hidrocarbilo) unido al anillo aromático, además del grupo metilo si se usa tolueno como compuesto aromático de partida.

25 En una realización, el detergente es un monoalquilbencenemonosulfonato, y en otra realización es un monoalquiltoluenemonosulfonato. Si hay un grupo aromático, puede contener un número suficiente de átomos de carbono para impartir solubilidad en aceite al detergente, como al menos 8 átomos de carbono, o 10 a 100 átomos de carbono, o 10 a 50 átomos de carbono, o 12 a 36 átomos de carbono, o 14 a 24 o 16 a 20 o alternativamente unos 18 átomos de carbono. Si está presente más de un grupo alquilo (que no sea metilo), cada grupo alquilo puede tener el número de átomos de carbono descrito anteriormente, o todos los grupos alquilo juntos pueden tener en total el número de átomos de carbono descrito anteriormente (por ejemplo, dos grupos alquilo C12 para un total de 24 átomos de carbono en los grupos alquilo).

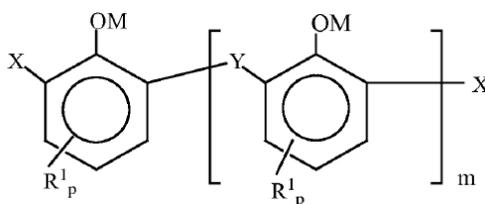
35 Otro tipo de material sobrebasificado que puede estar presente adicionalmente (es decir, además del detergente de arilsulfonato) en ciertas realizaciones de la presente invención es un detergente de fenato sobrebasificado. Ciertos grados comerciales de detergentes de sulfonato de calcio contienen cantidades menores de detergentes de fenato de calcio para ayudar en su procesamiento o por otras razones y pueden contener, por ejemplo, 4% de contenido de sustrato de fenato y 96% de contenido de sustrato de sulfonato.

40 Los fenoles útiles para hacer detergentes de fenato pueden representarse por $(R^1)_a-Ar-(OH)_b$, donde R^1 es un grupo hidrocarbilo alifático de 4 a 400 o de 6 a 80 o de 6 a 30 o 8 a 25 u 8 a 15 átomos de carbono; Ar es un grupo aromático tal como benceno, tolueno o naftaleno; a y b son cada uno al menos uno, siendo la suma de a y b el número de hidrógenos desplazables en el núcleo aromático de Ar, como 1 a 4 o 1 a 2. Típicamente, hay un promedio de al menos 7 u 8 átomos de carbono alifáticos proporcionados por los grupos R^1 para cada compuesto de fenol, y en algunos casos aproximadamente 12 átomos de carbono.

45 Los detergentes de fenato también se proporcionan a veces como especies con puentes de azufre o como especies con puentes de metileno. Las especies con puentes de azufre se pueden preparar haciendo reaccionar un hidrocarbifilfenol con azufre. Las especies puenteadas con metileno pueden prepararse haciendo reaccionar un hidrocarbifilfenol con formaldehído (o un equivalente reactivo tal como paraformaldehído). Los ejemplos incluyen dodecilfenol con puente de azufre (sal de Ca sobrebasificada) y heptilfenol acoplado con metileno.

50 En otra realización, un material opcional, sobrebasificado adicional, es un detergente de saligenina sobrebasificado. Los detergentes de saligenina sobrebasificados son sales de magnesio sobrebasadas que se basan en derivados de saligenina. Un ejemplo general de tal derivado de saligenina puede representarse por la fórmula:

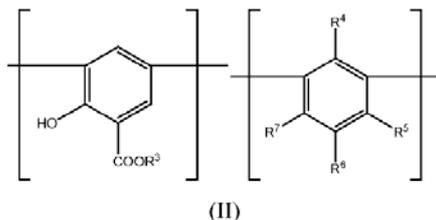
55



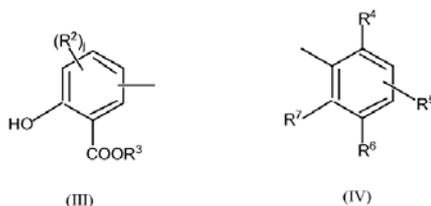
60 donde X es -CHO o -CH₂OH, Y es -CH₂- o -CH₂OCH₂-, y los grupos -CHO típicamente comprenden al menos 10 por ciento en moles de los grupos X e Y; M es hidrógeno, amonio o una valencia de un ión metálico (es decir, si M es multivalente, una de las valencias es satisfecha por la estructura ilustrada y otras valencias son satisfechas por otras

especies tales como aniones o por otro ejemplo de la misma estructura), R^1 es un grupo hidrocarbilo de 1 a 60 átomos de carbono, m es 0 a típicamente 10, y cada p es independientemente 0, 1, 2 o 3, siempre que al menos un anillo aromático contenga un R^1 sustituyente y que el número total de átomos de carbono en todos los grupos R^1 es al menos 7. Cuando m es 1 o mayor, uno de los grupos X puede ser hidrógeno. En una realización, M es una valencia de un ion Mg o una mezcla de Mg e hidrógeno. Los detergentes de saligenina se divulgan con mayor detalle en las patentes de EE.UU. No. 6,310,009, con especial referencia a sus métodos de síntesis (Columna 8 y Ejemplo 1) y las cantidades preferidas de las diversas especies de X e Y (Columna 6).

Otros detergentes opcionales incluyen detergentes de salixarato. Los detergentes de salixarato son materiales sobrebásificados que pueden representarse por un compuesto que comprende al menos una unidad de fórmula (I) o fórmula (II):

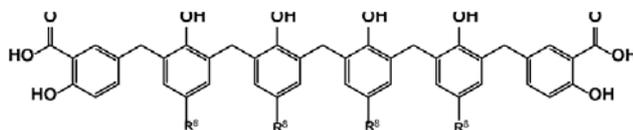


cada extremo del compuesto tiene un grupo terminal de fórmula (III) o (IV):



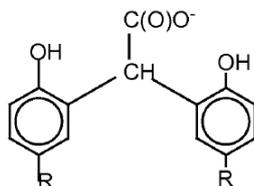
dichos grupos están unidos por grupos puente divalentes A , que pueden ser iguales o diferentes. En las fórmulas (I)-(IV) R^3 es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o una valencia de un ion metálico; R^2 es hidroxilo o un grupo hidrocarbilo, y j es 0, 1 o 2; R^6 es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo hetero-sustituido; o bien R^4 es hidroxilo y R^5 y R^7 son independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo heterosustituido, o bien R^5 y R^7 son ambos hidroxilo y R^4 es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarbilo hetero-sustituido; siempre que al menos uno de R^4 , R^5 , R^6 y R^7 sea hidrocarbilo que contenga al menos 8 átomos de carbono; y en donde las moléculas contienen en promedio al menos una unidad (I) o (III) y al menos una unidad (II) o (IV) y la relación del número total de unidades (I) y (III) al número total de unidades de (II) y (IV) en la composición es de 0.1:1 a 2:1. El grupo puente divalente "A", que puede ser igual o diferente en cada aparición, incluye $-CH_2-$ y $-CH_2OCH_2-$, cualquiera de los cuales puede derivar de formaldehído o un equivalente de formaldehído (por ejemplo, paraforma, formalina).

Los derivados de salixarato y los métodos de su preparación se describen con mayor detalle en las patentes de EE.UU. No. 6,200,936 y la publicación PCT WO 01/56968. Se considera que los derivados de salixarato tienen una estructura predominantemente lineal, en lugar de macrocíclica, aunque ambas estructuras deben incluirse en el término "salixarato". En una realización, un detergente de salixarato puede contener una porción de moléculas representadas (antes de la neutralización) por la estructura



donde los grupos R^8 son independientemente grupos hidrocarbilo que contienen al menos 8 átomos de carbono.

Los detergentes de glioxilato también son materiales opcionales sobrebásificados. Se basan en un grupo aniónico que, en una realización, puede tener la estructura



5 en el que cada R es independientemente un grupo alquilo que contiene al menos 4 u 8 átomos de carbono, siempre que el número total de átomos de carbono en todos estos grupos R sea al menos 12 o 16 o 24. Alternativamente, cada R puede ser un sustituyente de polímero de olefina. El material ácido a partir del cual se prepara el detergente de glioxilato sobrebasificado es el producto de condensación de un material hidroxiaromático tal como un fenol sustituido con hidrocarbilo con un reactivo carboxílico tal como ácido glioxílico u otro ácido omega-oxoalcanoico. Los detergentes glioxílicos sobrebasificados y sus métodos de preparación se describen con mayor detalle en las patentes de EE.UU. No. 6,310,011 y las referencias citadas en el mismo.

10 Otro detergente sobrebasificado opcional es un salicilato sobrebasificado, por ejemplo, una sal de metal alcalino o de metal alcalinotérreo de un ácido salicílico sustituido. Los ácidos salicílicos pueden estar sustituidos con hidrocarbilo en los que cada sustituyente contiene un promedio de al menos 8 átomos de carbono por sustituyente y 1 a 3 sustituyentes por molécula. Los sustituyentes pueden ser sustituyentes de polialqueno. En una realización, el grupo sustituyente hidrocarbilo contiene de 7 a 300 átomos de carbono y puede ser un grupo alquilo que tiene un peso molecular de 150 a 2000. Los detergentes de salicilato sobrebasificados y sus métodos de preparación se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 4,719,023 y 3,372,116.

15 Otros detergentes sobrebasificados opcionales pueden incluir detergentes sobrebasificados que tienen una estructura de base de Mannich, como se divulga en la Patente de EE.UU. No. 6,569,818.

20 En ciertas realizaciones, los sustituyentes hidrocarbilo en los anillos aromáticos sustituidos con hidroxilo en los detergentes anteriores (por ejemplo, fenato, saligenina, salixarato, glioxilato o salicilato) están libres o sustancialmente libres de grupos hidrocarbilo alifáticos C₁₂ (por ejemplo, menos del 1%, 0.1%, o 0.01% en peso de los sustituyentes son grupos hidrocarbilo alifáticos C₁₂). En algunas realizaciones, dichos sustituyentes hidrocarbilo contienen al menos 14 o al menos 18 átomos de carbono.

25 La cantidad de detergente de arilsulfonato de calcio carbonatado sobrebasificado en las formulaciones de la presente tecnología es típicamente de al menos de 0.14 a 4 por ciento en peso, o de 0.2 a 3.5 por ciento en peso, o 0.5 a 3 por ciento en peso, o 1 a 2 por ciento en peso. Las cantidades alternativas incluyen 0.5 a 4 por ciento, 0.6 a 3.5 por ciento, 1.0 a 3 por ciento, o 1.5 a 2.8%, por ejemplo, al menos 1.0 por ciento. Puede haber uno o una pluralidad de detergentes de arilsulfonato de calcio carbonatados sobrebasificados, y si hay más de uno, la cantidad total de dichos materiales puede estar dentro de los rangos de porcentaje mencionados anteriormente. La cantidad de calcio proporcionada al lubricante por tales materiales dependerá, por supuesto, de la cantidad de sobrebasificación del detergente o los detergentes, pero en algunas realizaciones, la cantidad de calcio proporcionada puede ser de 0.03 a 1.0 por ciento en peso, o de 0.1 a 0.6 porcentaje en peso, o 0.2 a 0.5% en peso.

30 Cualquier detergente adicional opcional, pueden estar presente en cantidades similares. Es decir, en ciertas realizaciones puede haber un detergente de fenato sobrebasificado presente, que puede ser opcionalmente un fenato de calcio y que puede ser opcionalmente un detergente carbonatado, por ejemplo, un fenato de calcio carbonatado sobrebasificado. También puede ser un material con puente de azufre. La cantidad de tal material, si está presente, puede ser de 0 a 4 por ciento, o de 0.05 a 4 por ciento, de 0.1 a 4 por ciento, o de 0.5 a 4 por ciento, o de 1 a 3 por ciento, o de 1.5 a 2.8 por ciento en peso, o, alternativamente de 0.05 a 0.1 por ciento. Asimismo, en ciertas realizaciones puede haber un detergente de sulfonato de magnesio sobrebasificado presente. Opcionalmente, puede ser un detergente carbonatado, por ejemplo, un arilsulfonato de magnesio carbonatado sobrebasificado, basado en cualquiera de los ácidos sulfónicos descritos anteriormente. La cantidad de tal material, si está presente, puede ser de 0 a 4 por ciento, o de 0.05 a 4 por ciento, de 0.1 a 4 por ciento, o de 0.5 a 4 por ciento, o de 1 a 3 por ciento, o de 1.5 a 2.8 por ciento en peso.

35 Tal como se utiliza en este documento, expresiones tales como "representado por la fórmula" indican que la fórmula presentada es generalmente representativa de la estructura del producto químico en cuestión. Sin embargo, pueden ocurrir variaciones menores, como la isomerización posicional. Tales variaciones están destinadas a ser abarcadas.

40 Además del aceite de viscosidad lubricante y el detergente o detergentes sobrebasificados, los lubricantes presentes incluirán típicamente otros aditivos que pueden usarse en fluidos de transmisión manual. Uno de estos materiales es un material que contiene fósforo que puede servir como agente antidesgaste o puede proporcionar otros beneficios.

45 El material que contiene fósforo puede incluir al menos un fosfito. En una realización, el fosfito es un di- o trihidrocarbilo fosfito, y en una realización puede ser un dialquifosfito. El fosfito puede estar presente en una cantidad de 0.05 a 3, o 0.2 a 2, o 0.2 a 1.5, o 0.05 a 1.5, o 0.1 a 1, o 0.2 a 0.7 por ciento en peso. Los grupos hidrocarbilo o alquilo pueden tener 1 a 24, o 1 a 18, o 2 a 8 átomos de carbono. Cada grupo hidrocarbilo puede ser independientemente alquilo, alqueno, arilo o mezclas de los mismos. Cuando el grupo hidrocarbilo es un grupo arilo, contendrá al menos 6 átomos de carbono, por ejemplo, 6 a 18 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alquilo o alqueno incluyen grupos propilo, butilo, pentilo, hexilo, octilo heptilo, oleilo, linoleilo y estearilo. Los ejemplos de grupos arilo incluyen grupos fenilo y naftilo y grupos arilo sustituidos tales como grupos heptilfenilo. Los fosfitos y su preparación son conocidos, y muchos fosfitos están disponibles comercialmente. Los fosfitos particularmente útiles incluyen dibutil hidrógeno fosfito, dioleil fosfito, di (C₁₄₋₁₈) fosfito y trifenil fosfito. En una realización, el componente de fósforo es un dialquifosfito.

Otro material que contiene fósforo puede incluir una sal metálica de un ácido de fósforo. Sales metálicas de la fórmula:

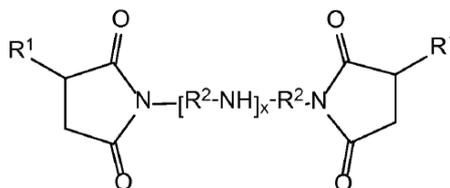


5 donde R^8 y R^9 son independientemente grupos hidrocarbilo que contienen de 3 a 30 átomos de carbono, se pueden obtener fácilmente calentando pentasulfuro de fósforo (P_2S_5) y un alcohol o fenol para formar un ácido O,O-dihidrocarbilo fosforoditioico. El alcohol que reacciona para proporcionar los grupos R^8 y R^9 puede ser una mezcla de alcoholes, por ejemplo, una mezcla de isopropanol y 4-metil-2-pentanol, y en algunas realizaciones una mezcla de un alcohol secundario, y un alcohol primario, tal como isopropanol y 2-etilhexanol. El ácido resultante se puede hacer
10 reaccionar con un compuesto metálico básico para formar la sal. El metal M, que tiene una valencia n, generalmente es aluminio, estaño, manganeso, cobalto, níquel, zinc o cobre y, en muchos casos, zinc, para formar dialquilditiofosfatos de zinc. Dichos materiales son bien conocidos y están fácilmente disponibles para los expertos en la técnica de la formulación de lubricantes. Las variaciones adecuadas para proporcionar una baja volatilidad del fósforo se describen, por ejemplo, en la solicitud de EE.UU. publicada 2008-0015129, véase, por ejemplo, las reivindicaciones.

Aún otro tipo de agente antidesgaste de fósforo puede incluir una sal de amina de un éster de ácido de fósforo. Este material puede servir como uno o más de un agente de presión extrema y un agente de prevención del desgaste. La sal de amina de un éster de ácido de fósforo puede incluir ésteres de ácido fosfórico y sales de los mismos; ésteres de ácido dialquilditiofosfórico y sales de los mismos; fosfitos; amidas, éteres y ésteres carboxílicos que contienen fósforo; y mezclas de los mismos. La sal de amina del éster de ácido de fósforo puede comprender cualquiera de una variedad de estructuras químicas. En particular, es posible una variedad de estructuras cuando el compuesto de éster de ácido de fósforo contiene uno o más átomos de azufre, es decir, cuando el ácido que contiene fósforo es un éster de ácido de tiofósforo, incluidos los ésteres de ácido mono o ditiofosforado. Un éster de ácido de fósforo se puede
20 preparar haciendo reaccionar un compuesto de fósforo tal como pentóxido de fósforo con un alcohol. Los alcoholes adecuados incluyen aquellos que contienen hasta 30 o hasta 24, o hasta 12 átomos de carbono, incluyendo alcoholes primarios o secundarios tales como isopropilo, butilo, amilo, secamilo, 2-etilhexilo, hexilo, ciclohexilo, octilo, decilo y alcoholes oleílicos y mezclas de sus isómeros, así como cualquiera de una variedad de mezclas comerciales de alcohol que tienen, por ejemplo, 8 a 10, 12 a 18, o 18 a 28 átomos de carbono. También se pueden usar polioles tales como
30 dioles. Las aminas que pueden ser adecuadas para usar como la sal de amina incluyen aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias y mezclas de las mismas, incluyendo aminas con al menos un grupo hidrocarbilo, o, en ciertas realizaciones, dos o tres grupos hidrocarbilo que tienen, por ejemplo, 2 a 30 u 8 a 26 o 10 a 20 o 13 a 19 átomos de carbono.

35 En ciertas realizaciones, un agente antidesgaste de fósforo puede estar presente en una cantidad para suministrar 0.01 a 0.2 o 0.015 a 0.15 o 0.02 a 0.1 o 0.025 a 0.08 por ciento de fósforo en el lubricante.

La formulación lubricante típicamente también contendrá al menos un dispersante. Los dispersantes son bien conocidos en el campo de los lubricantes e incluyen principalmente lo que se conoce como dispersantes sin cenizas y dispersantes poliméricos. Los dispersantes sin cenizas se llaman así porque, tal como se suministran, no contienen metal y, por lo tanto, normalmente no contribuyen a la ceniza sulfatada cuando se agregan a un lubricante. Sin embargo, pueden, por supuesto, interactuar con los metales constituyentes una vez que se agregan a un lubricante que incluye especies que contienen metales. Los dispersantes sin cenizas se caracterizan por un grupo polar unido a una cadena de hidrocarburo de peso molecular relativamente alto. Los dispersantes sin cenizas típicos incluyen alqueniil succinimididas de cadena larga N-sustituídas, que tienen una variedad de estructuras químicas que incluyen típicamente:

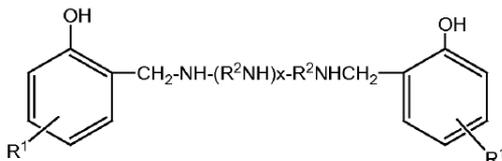


50 donde cada R^1 es independientemente un grupo alquilo, frecuentemente un grupo poliisobutileno con un peso molecular (M_n) de 500-5000 basado en el precursor de poliisobutileno, y R^2 son grupos alquilenos, comúnmente grupos etileno (C_2H_4). Dichas moléculas se derivan comúnmente de la reacción de un agente acilante de alqueniilo con una poliamina, y es posible una amplia variedad de enlaces entre los dos restos junto a la estructura de imida simple mostrada anteriormente, que incluye una variedad de amidas y sales de amonio cuaternario. En la estructura anterior, la porción de amina se muestra como una poliamina de alquilenos, aunque también se pueden usar otras mono y poliaminas alifáticas y aromáticas. Además, es posible una variedad de modos de enlace de los grupos R^1 en la estructura de la imida, incluidos varios enlaces cíclicos. La proporción de los grupos carbonilo del agente acilante con respecto a los átomos de nitrógeno de la amina puede ser de 1:0.5 a 1:3, y en otros casos de 1:1 a 1:2.75 o de 1:1.5 a 1:2.5. Los dispersantes de succinimida y su preparación se divulgan, por ejemplo, en la patente de EE.UU. Nos.

3,172,892, 3,219,666, 3,316,177, 3,340,281, 3,351,552, 3,381,022, 3,433,744, 3,444,170, 3,467,668, 3,501,405, 3,542,680, 3,576,743, 3,632,511, 4,234,435, Re 26,433 y 6,165,235, 7,238,650 y solicitud de patente EP 0 355 895 A.

5 Otra clase de dispersante sin cenizas son los ésteres de alto peso molecular. Estos materiales son similares a las succinimidias descritas anteriormente, excepto que pueden verse como preparadas por la reacción de un agente acilante de hidrocarbilo y un alcohol alifático polihídrico, como glicerol, pentaeritritol o sorbitol. Tales materiales se describen con más detalle en la patente de EE.UU. No. 3,381,022.

10 Otra clase de dispersante sin cenizas son las bases de Mannich. Estos son materiales que se forman por la condensación de un fenol sustituido con alquilo de mayor peso molecular, una poliamina de alquileo y un aldehído tal como formaldehído. Tales materiales pueden tener la estructura general.



15 (incluyendo una variedad de isómeros y similares) y se describen con más detalle en las Patentes de EE.UU. No 3,634,515.

Otros dispersantes incluyen aditivos dispersantes poliméricos, que generalmente son polímeros basados en hidrocarburos que contienen funcionalidad polar para impartir características de dispersión al polímero.

20 Los dispersantes pueden y, a menudo, se tratan posteriormente por reacción con cualquiera de una variedad de agentes. Entre estos se encuentran urea, tiourea, dimercaptotiadiazoles, disulfuro de carbono, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarburos, nitrilos, epóxidos, compuestos de boro y compuestos de fósforo. En ciertas realizaciones, se usa un dispersante y es un dispersante boratado, tal como un dispersante de succinimida boratada. En ciertas realizaciones, el dispersante se trata posteriormente con un ácido tal como ácido tereftálico, por lo tanto, por ejemplo, un dispersante de succinimida tratado con ácido tereftálico. En ciertas realizaciones, el dispersante se trata con al menos uno de entre un compuesto de boro y ácido tereftálico. Los dispersantes de este tipo (que también pueden opcionalmente tratarse adicionalmente con otros materiales tales como un dimercaptotiadiazol) se divulgan con mayor detalle en las patentes de EE.UU. No. 7,902,130, Baumanis et al, 8 de marzo de 2011; Véase, por ejemplo, su Ejemplo 1.

35 La cantidad de dispersante en un lubricante totalmente formulado de la presente tecnología puede ser al menos 0.1% de la composición lubricante, o al menos 0.3% o 0.5% o 1%, y en ciertas realizaciones a lo sumo 5% o 4% o 3% o 2% en peso.

40 Otro componente que puede estar presente es un antioxidante. Los antioxidantes abarcan antioxidantes fenólicos, que pueden comprender un fenol sustituido con butilo que contiene 2 o 3 grupos t-butilo. La posición para también puede estar ocupada por un grupo hidrocarbilo, un grupo que contiene éster o un grupo que une dos anillos aromáticos. Los antioxidantes también incluyen aminas aromáticas, tales como difenilaminas no aisladas, fenil- α -naftilamina ("PANA"), o fenilnaftilamina alquilada. Otros antioxidantes incluyen olefinas sulfuradas, compuestos de titanio y compuestos de molibdeno. Patente de EE.UU. 4,285,822, por ejemplo, divulga composiciones de aceite lubricante que contienen una composición que contiene molibdeno y azufre. La Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos 2006-0217271 divulga una variedad de compuestos de titanio, que incluyen alcóxidos de titanio y dispersantes de titanato, cuyos materiales también pueden impartir mejoras en el control de depósitos y la filtrabilidad. Otros compuestos de titanio incluyen carboxilatos de titanio tales como neodecanoato. Las cantidades típicas de antioxidantes dependerán, por supuesto, del antioxidante específico y su efectividad individual, pero las cantidades totales ilustrativas pueden ser de 0.01 a 5 por ciento en peso o de 0.15 a 4.5 por ciento o de 0.2 a 4 por ciento. Además, puede estar presente más de un antioxidante, y ciertas combinaciones de estos pueden ser sinérgicas en su efecto general combinado.

50 Los mejoradores de la viscosidad (también conocidos en ocasiones como mejoradores del índice de viscosidad o modificadores de la viscosidad) pueden incluirse en las composiciones de esta tecnología. Los mejoradores de la viscosidad son generalmente polímeros, que incluyen poliisobutenos, ésteres de ácido polimetacrílico, polímeros de dieno, polialquilestirenos, copolímeros de estireno-anhídrido maleico esterificados, copolímeros de dieno conjugado con alquencilareno y poliolefinas. Los mejoradores de viscosidad multifuncionales, que también tienen propiedades dispersantes y/o antioxidantes son conocidos y pueden usarse opcionalmente.

60 Otro aditivo es un agente antidesgaste, además de los descritos anteriormente. Los ejemplos de agentes antidesgaste incluyen agentes antidesgaste/presión extrema que contienen fósforo, tales como tiofosfatos metálicos, ésteres de ácido fosfórico y sales de los mismos, ácidos carboxílicos que contienen fósforo, ésteres, éteres y amidas; y fosfitos. Los agentes antidesgaste que no contienen fósforo incluyen ésteres de borato (incluidos los epóxidos borados), compuestos de ditiocarbamato, compuestos que contienen molibdeno y olefinas sulfuradas.

Otros materiales que se pueden usar como agentes antidesgaste incluyen ésteres de tartrato, tartramidas y tartrimidas. Los ejemplos incluyen oleil tartrímida (la imida formada a partir de oleamina y ácido tartárico) y diésteres de oleilo u otros alquilos (de, por ejemplo, alcoholes mixtos C12-16). Otros materiales relacionados que pueden ser útiles incluyen ésteres, amidas e imidas de otros ácidos hidroxicarboxílicos en general, que incluyen ácidos hidroxi-policarboxílicos, por ejemplo, ácidos tales como ácido tartárico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido hidroxipropiónico, ácido hidroxiglutarico y mezclas de los mismos. Estos materiales también se pueden usar en formulaciones que contienen compuestos de fósforo, por ejemplo, aceites con bajo contenido de fósforo. Estos materiales también pueden impartir una funcionalidad adicional a un lubricante más allá del rendimiento antidesgaste. Se describen con mayor detalle en la Publicación de EE. UU. 2006-0079413 y la publicación PCT WO2010/077630. Tales derivados de (o compuestos derivados de) un ácido hidroxicarboxílico, si están presentes, pueden estar presentes típicamente en la composición lubricante en una cantidad de 0.1% en peso a 5% en peso, o 0.2% en peso a 3% en peso, o mayor que 0.2% en peso a 3% en peso.

Otros aditivos que pueden usarse opcionalmente en aceites lubricantes incluyen agentes depresores del punto de vertido, agentes de presión extrema, agentes antidesgaste, estabilizadores de color y agentes antiespumantes.

Las formulaciones de lubricantes descritas en este documento son efectivas para lubricar transmisiones que tienen sincronizadores con un componente hecho de una amplia variedad de no metales y, por lo tanto, que tienen al menos una superficie hecha de dichos materiales. Entre los materiales que pueden usarse están las fibras de carbono, los materiales de carbono grafitico, los materiales celulósicos, que pueden estar presentes típicamente como parte de un material compuesto en una matriz resinosa, y las resinas fenólicas. En ciertas realizaciones, el material no metálico puede estar presente en la superficie de otro material de sustrato, que puede ser resinoso, celulósico o metálico, o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, la superficie no metálica puede ser de un espesor de al menos 1 micrómetro, tal como más de unos pocos átomos (hasta 100) de espesor. En algunas realizaciones, una superficie de sincronizador puede ser de una sustancia no metálica en la que se pueden incrustar partículas de metal; Dichos materiales pueden considerarse no metálicos para los fines de la tecnología actual. En un sincronizador, un componente de acoplamiento (típicamente, el cono del engranaje) está hecho de acero y el otro componente o superficie (típicamente, el anillo sincronizador) está hecho de, o tiene una superficie de, uno de los materiales anteriores. Otra superficie que también puede estar presente opcionalmente puede incluir un material metálico tal como latón sólido, latón sinterizado, bronce (incluyendo bronce sólido y bronce sinterizado), molibdeno y aluminio.

El ácido carboxílico no aromático o una sal del mismo pueden co-solubilizarse con el detergente de metal alcalinotérreo en un proceso como la Solicitud de Patente de Estados Unidos 61/737,867 presentada el 17 de diciembre de 2012 por Cook, Friend, Walker y Dohner. El detergente de metal alcalinotérreo divulgado en él puede prepararse poniendo en contacto un ácido carboxílico no aromático o una sal del mismo y un detergente de metal alcalinotérreo durante la formación del detergente. El detergente de metal alcalinotérreo y el ácido carboxílico no aromático o una sal del mismo pueden ponerse en contacto durante un proceso para preparar un detergente de metal sobrebásificado en un medio de aceite que comprende las etapas de:

(1) proporcionar un ácido orgánico seleccionado de un grupo que consiste en:

un ácido sulfónico orgánico sustituido con hidrocarbilo,

una mezcla de ácidos sulfónicos orgánicos sustituidos con hidrocarbilo,

una sal metálica de dicho ácido orgánico y

mezclas de los mismos

(2) proporcionar además al menos un monoalcohol;

(3) proporcionar además un compuesto metálico básico;

(4) proporcionar además un ácido carboxílico que tiene de 6 a 30 átomos de carbono

(5) hacer reaccionar la mezcla de la etapa (4) con dióxido de carbono para formar un sulfonato de metal sobrebásificado carbonatado;

en el que el detergente metálico sobrebásificado resultante tiene una relación de metal de 5:1 a 27:1, o 12 a 25.

Sin estar ligado por la teoría si el detergente de metal alcalinotérreo; y un ácido carboxílico no aromático o una sal del mismo que tiene 8 a 24 átomos de carbono definidos por la presente invención son proporcionados por el detergente de metal alcalinotérreo de este proceso. El ácido carboxílico no aromático puede, por ejemplo, unirse en equilibrio a un ion metálico. (como calcio o magnesio, típicamente calcio) para formar el material sobrebásificado y que tiene el ácido carboxílico no aromático en forma de sal, por ejemplo, carboxilato de metal del ácido carboxílico no aromático.

Típicamente, la cantidad de ácido carboxílico no aromático o una sal del mismo en el detergente de metal alcalinotérreo puede ser de hasta aproximadamente 10 por ciento en peso, aproximadamente 7 a 9 por ciento en peso.

El detergente preparado al poner en contacto el detergente de metal alcalinotérreo y el ácido carboxílico no aromático o una sal del mismo durante la producción, como se describe en la solicitud de patente de EE. UU. 61/737.867, puede suministrar el ácido carboxílico no aromático o un componente de sal en un lubricante en una cantidad de 0.01 a 2% en peso, o 0.02 a 1% en peso, o 0.05 a 0.75% en peso, o 0.05 a 0.5% en peso de la composición lubricante. En una realización, la cantidad de ácido carboxílico no aromático en el lubricante es de 0.05 a 0.2% en peso de la composición lubricante.

Alternativamente, el ácido carboxílico no aromático o una sal del mismo pueden premezclarse con el detergente de metal alcalinotérreo. Alternativamente, el lubricante que contiene el detergente de metal alcalinotérreo puede tratarse con el ácido carboxílico no aromático o una sal del mismo.

En una realización, el detergente de metal alcalinotérreo se co-solubiliza con un ácido carboxílico no aromático, por ejemplo, un ácido graso de alquilo o alqueno que tiene 8 a 24 átomos de carbono. El ácido carboxílico no aromático puede ser ácido esteárico. Sin embargo, también se pueden usar otros tipos de ácido, como ácido cáprico, ácido decanoico, ácido decenoico, ácido dodecanoico, ácido dodecenoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido esteárico o mezclas de los mismos. Típicamente, el ácido carboxílico no aromático puede ser ácido oleico, ácido esteárico o mezclas de los mismos. Al co-solubilizar un detergente de metal alcalinotérreo con un ácido carboxílico no aromático, el lubricante resultante produjo propiedades de una fricción deseada y una durabilidad de fricción cuando se probó con un sincronizador de carbono durante una duración de varios ciclos.

Los siguientes ejemplos proporcionan ilustraciones de la invención. Estos ejemplos no son exhaustivos y no pretenden limitar el alcance de la invención.

Ejemplos

Un ejemplo comparativo 1 (CE1) contiene aceite base PAO-100, un dispersante de succinimida borada, bis(4-nonilfenil) amina, 5-bis(nonildisulfanil)-1,3,4-tiadiazol y fosfato de dibutilhidrógeno y no contiene detergente ni esteárico ácido.

Un ejemplo comparativo 2 (CE2) contiene aceite base PAO-100, un dispersante de succinimida borada, bis(4-nonilfenil) amina, 5-bis(nonildisulfanil)-1,3,4-tiadiazol y fosfato de dibutilhidrógeno, sin detergente y ácido esteárico al 0.09% en peso.

Un ejemplo comparativo 3 (CE3) contiene aceite base PAO-100, un dispersante de succinimida borada, bis(4-nonilfenil) amina, 5-bis(nonildisulfanil)-1,3,4-tiadiazol y fosfato de dibutilhidrógeno y detergente sulfonato de calcio derivado de etileno 400 TBN al 0.58% en peso (relación de metal de aproximadamente 22.4) y sin ácido esteárico.

Un ejemplo de la invención (IE1) contiene aceite base PAO-100, un dispersante de succinimida borada, bis(4-nonilfenil) amina, 5-bis(nonildisulfanil)-1,3,4-tiadiazol y dibutilhidrógeno fosfito y detergente sulfonato de calcio derivado de etileno 400 TBN al 0.58% en peso de (relación de metal de aproximadamente 22.4) y 0.53% en peso de ácido esteárico.

Un ejemplo de la invención (IE2) contiene aceite base PAO-100, un dispersante de succinimida borada, bis(4-nonilfenil) amina, 5-bis(nonildisulfanil)-1,3,4-tiadiazol y fosfato de dibutilhidrógeno y detergente de sulfonato de calcio derivado de etileno Número Total de Bases 400 (TBN) co-solubilizado con 8% de ácido esteárico (como se divulga en la Solicitud de Patente de EE. UU. 61/737,867, ejemplo 5, excepto que la cantidad de ácido esteárico que se agrega en cada paso se trata para asegurar que el detergente tenga un 8.19% en lugar de 7% reportado en el ejemplo 5). El detergente de sulfonato está presente en una cantidad suficiente para suministrar un 0.53% en peso de ácido esteárico al lubricante; y la relación de metal es de alrededor de 22.4.

Las formulaciones se preparan y prueban en una plataforma de prueba de sincronizador en una "prueba de durabilidad". Esta es una prueba de detección que se usa habitualmente para evaluar las características de fricción y durabilidad de un sincronizador de embrague. El equipo de prueba normalmente no simula un enganche completo de los componentes del sincronizador, sino que mide la fricción entre el anillo del sincronizador y el cono del engranaje. El equipo comprende un baño de equipo de prueba en el que se ensamblan los componentes.

Un equipo Automax® comprende un baño de equipo de prueba en el que se ensamblan los componentes. El sincronizador está conectado a la llave del equipo de pruebas en un lado de la cámara y el cono ensamblado en una plantilla del equipo de pruebas en el otro lado. Las condiciones de prueba utilizadas se muestran en la siguiente tabla. Los fluidos se mantienen a 80°C con el sincronizador normalmente girando a 1000 rpm. En cada prueba, hay una fase inicial de ingreso de 100 ciclos de activación. A partir de entonces, los ciclos múltiples de compromiso consisten en 0.2 segundos de contacto seguidos por 5 segundos de separación, que se ejecutan a 1000 r.p.m. a 80°C y una carga durante el contacto de 981 N (100 kg).

ES 2 712 598 T3

Temperatura del aceite	(°C)	80
Velocidad	(rpm)	1000
Carga	(kg) (N)	100 980.6
Tiempo encendido	(seg)	0.2
Tiempo apagado	(seg)	5.0
Inercia	(kg cm seg ²)	2.67
Par calculado	(Nm)	41

Las características clave del sincronizador utilizado en este experimento se resumen en la siguiente tabla. Todas las demás piezas son piezas de producción del fabricante del equipo original utilizadas en vehículos estándar:

	Sincronizador de compuesto de carbono
Ángulo del cono del engranaje (grados)	7.0
Ancho de tierra (mm)	10.02
Radio efectivo (mm)	78.5
Composición	compuesto de carbono

5 Los datos de la prueba proporcionan varios parámetros clave que permiten una comparación del rendimiento de fricción de los candidatos. Las comparaciones de la durabilidad relativa y la calidad del cambio de los diferentes candidatos se realizan en función de una serie de parámetros que incluyen el nivel de fricción dinámica evaluado por el valor de fricción durante la prueba de durabilidad, la durabilidad de fricción evaluada por la estabilidad y las tendencias en los valores de fricción promedio durante la fase de durabilidad.

10 La calidad de los cambios se evalúa al examinar los perfiles de las pruebas de rendimiento que muestran la variación de la fricción con la velocidad de rotación. Es deseable tener un perfil de fricción plano, con un nivel o una ligera disminución en la fricción a baja velocidad, lo que proporciona un mejor acoplamiento del sincronizador y una mejor calidad de cambio.

15 El coeficiente dinámico de fricción puede presentarse en función del número de ciclo. Se puede obtener una representación cuantitativa del rendimiento al calcular el número de ciclos a la estabilidad. Idealmente, un fluido debe mostrar una fricción estable durante toda la prueba. Algunos fluidos pueden variar en la fricción al inicio de la prueba, antes de estabilizarse a un valor final después de varios ciclos. Es posible que otros fluidos no se estabilicen y que la fricción siga aumentando o disminuyendo después de 10,000 ciclos. Un método para evaluar la fricción dinámica es evaluar la media y la desviación estándar de los valores de fricción durante la prueba de 10,000 ciclos.

20 Para evaluar la calidad de cambio de un compromiso individual, es necesario evaluar la relación de fricción frente a velocidad. Un parámetro del método que es útil es evaluar la curvatura de la relación velocidad-fricción. Para hacer esto, se dibuja un acorde entre los valores μ a 50 y 1000 rpm. El área de la diferencia entre el μ_d real y el acorde da un valor al que nos referiremos como la curvatura de la línea. Un valor de curvatura negativa grande representa un resultado deficiente y un valor cercano a cero o positivo indica un mejor rendimiento.

25 La otra estadística de resumen utilizada en la evaluación de una curva de rendimiento es la pendiente general de la línea, calculada a partir de una regresión lineal. Para las pruebas en las que la curvatura está lejos de cero, la línea de regresión en sí es claramente un ajuste deficiente. Sin embargo, la pendiente de esta línea todavía indica si la fricción ha aumentado considerablemente a medida que disminuye la velocidad. Los resultados obtenidos para CE1 a CE3 y IE1 a IE2 son:

	CE1	CE2	CE3	IE1	IE2
Ciclo de durabilidad 1	0.128	0.128	0.125	0.125	0.12
Ciclo de durabilidad 1000	0.12	0.123	0.124	0.123	0.119
Ciclo de durabilidad 5000	0.118	0.12	0.121	0.122	0.118
Ciclo de durabilidad 10000	0.116	0.118	0.121	0.121	0.118
Fricción estática μ_s / (después de durabilidad)	0.163	0.155	0.136	0.129	0.122
Fricción Dinámica 1000rpm (después de durabilidad)	0.121	0.122	0.122	0.123	0.119
μ_s/μ_d	1.347	1.270	1.032	1.049	1.025
Curvatura	-4.6602	-5.7569	-2.212	-1.186	0.805

Pendiente (x10 ⁻⁵)	-2.40	-2.23	-1.98	-1.45	-1.80
Fricción dinámica media	0.118	0.120	0.122	0.122	0.118
DE fricción	0.00121	0.00207	0.00102	0.00060	0.00023
Nota al pie: μ_s/μ_d es estático para una relación de fricción dinámica DE es la desviación estándar					

5 Los datos experimentales muestran que, al probar los sincronizadores compuestos de carbono con una superficie predominantemente no metálica, la fricción dinámica es comparable para todos los lubricantes, pero los ejemplos inventivos proporcionan una fricción estática reducida que ayuda a la calidad de cambio y la desactivación (o liberación) del sincronizador y proporciona mejoras en la forma de las curvas de enganche individuales, como lo demuestra la curvatura reducida y el gradiente de pendiente. Además, la estabilidad de la fricción dinámica se ve mejorada por los ejemplos inventivos, como lo demuestra la menor desviación estándar de la fricción dinámica en el transcurso de la prueba de 10,000 ciclos.

10 La cantidad de cada componente químico descrito aquí se presenta exclusiva de cualquier disolvente o aceite diluyente, que puede estar presente habitualmente en el material comercial, es decir, sobre una base química activa, a menos que se indique lo contrario. Sin embargo, a menos que se indique lo contrario, cada producto químico o composición a la que se hace referencia en este documento debe interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales similares que normalmente se entienden que están presentes en la categoría comercial.

20 Como se usa en el presente documento, el término "sustituyente hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" se usa en su sentido ordinario, que es bien conocido por los expertos en la técnica. Específicamente, se refiere a un grupo que tiene un átomo de carbono directamente unido al resto de la molécula y que tiene un carácter predominantemente hidrocarburo. Los ejemplos de grupos hidrocarbilo incluyen: sustituyentes hidrocarbonados, es decir, sustituyentes alifáticos (por ejemplo, alquilo o alquenilo), alicíclicos (por ejemplo, cicloalquilo, cicloalquenilo) y sustituyentes aromáticos, aromáticos, alifáticos y alicíclicos sustituidos, así como sustituyentes cíclicos en donde el anillo se completa a través de otra porción de la molécula (por ejemplo, dos sustituyentes forman un anillo); sustituyentes hidrocarbonados sustituidos, es decir, sustituyentes que contienen grupos no hidrocarbonados que, en el contexto de esta invención, no alteran la naturaleza predominantemente hidrocarbonada del sustituyente (por ejemplo, halo (especialmente cloro y flúor), hidroxí, alcoxi, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso y sulfoxi); hetero sustituyentes, es decir, sustituyentes que, aunque tienen un carácter predominantemente hidrocarbonado, en el contexto de esta invención, contienen un carbono distinto de un anillo o cadena compuesto de otros átomos de carbono y abarcan sustituyentes como piridilo, furilo, tienilo e imidazolilo. Los heteroátomos incluyen azufre, oxígeno y nitrógeno. En general, no estarán presentes más de dos, o no más de un sustituyente no hidrocarbonado por cada diez átomos de carbono en el grupo hidrocarbilo; como alternativa, puede que no haya sustituyentes no hidrocarbonados en el grupo hidrocarbilo.

35 Se sabe que algunos de los materiales descritos anteriormente pueden interactuar en la formulación final, por lo que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de los que se agregan inicialmente. Los productos formados de este modo, incluyendo los productos formados al emplear la composición lubricante de la presente invención en su uso pretendido, pueden no ser susceptibles de una descripción fácil. A menos que se indique lo contrario, cada producto químico o composición a la que se hace referencia en el presente documento debe interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales similares que normalmente se considera que están presentes en la categoría comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta exclusiva de cualquier disolvente o aceite diluyente, que puede estar presente habitualmente en el material comercial, a menos que se indique lo contrario. Debe entenderse que los límites superior e inferior de la cantidad, el rango y la proporción establecidos en este documento pueden combinarse independientemente. De manera similar, los rangos y cantidades para cada elemento de la invención pueden usarse junto con rangos o cantidades para cualquiera de los otros elementos.

Si bien la invención se ha explicado en relación con sus realizaciones preferidas, debe entenderse que varias modificaciones de la misma serán evidentes para los expertos en la técnica al leer la memoria descriptiva.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para lubricar una transmisión manual que incluye un sincronizador con una superficie no metálica, el método comprende suministrar al mismo un lubricante que comprende:
- (a) un aceite de viscosidad lubricante;
- (b) 0.14 a 4% en peso de un detergente de arilsulfonato de calcio carbonatado sobrebasificado; y
- 10 (c) 0.01 a 2% en peso, o 0.02 a 1% en peso, o 0.05 a 0.75% en peso, o 0.05 a 0.5% en peso de un ácido carboxílico no aromático o una sal del mismo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono, en el que el ácido carboxílico aromático o una de sales de los mismos es un ácido graso de alquilo o alqueno que tiene de 8 a 24 átomos de carbono o de 12 a 22 átomos de carbono o de 14 a 20 átomos de carbono o de 16 a 18 átomos de carbono.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en el que el ácido carboxílico no aromático o una sal del mismo se premezclan con el detergente de arilsulfonato de calcio carbonatado sobrebasificado.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el detergente de arilsulfonato de calcio carbonatado sobrebasificado tiene una proporción de metal en el intervalo de 5 a 40, o de 10 a 40, o de 11 a 30 o de
- 20 12 a 25.
4. El método de la reivindicación 1, en el que el ácido carboxílico no aromático o una sal del mismo y un detergente de arilsulfonato de calcio sobrebasificado se ponen en contacto durante un proceso para preparar el detergente de arilsulfonato de calcio carbonatado sobrebasificado en un medio de aceite que comprende las etapas de:
- 25 (1) proporcionar un ácido orgánico seleccionado de un grupo que consiste en:
- un ácido arilsulfónico sustituido con hidrocarbilo,
- 30 una mezcla de ácidos arilsulfónicos sustituidos con hidrocarbilo,
- una sal metálica de dicho ácido, y mezclas de los mismos,
- 35 (2) además proporcionar al menos un mono -alcohol;
- (3) además proporcionar un compuesto metálico básico;
- (4) además proporcionar un ácido carboxílico no aromático o una sal del mismo que es un ácido graso de alquilo o alqueno que tiene de 8 a 24 átomos de carbono
- 40 (5) hacer reaccionar la mezcla de la etapa (4) con dióxido de carbono para formar un detergente de arilsulfonato de calcio carbonatado sobrebasificado;
- 45 en el que el detergente de arilsulfonato de calcio carbonatado sobrebasificado resultante tiene una relación de metal de 5:1 a 27:1 o de 12 a 25.
5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ácido carboxílico no aromático o una sal del mismo es ácido decanoico, ácido decenoico, ácido dodecanoico, ácido dodecenoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido esteárico, o mezclas de los mismos.
- 50 6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de ácido carboxílico no aromático o una sal del mismo en el detergente de arilsulfonato de calcio carbonatado sobrebasificado es de hasta el 10 por ciento en peso o del 7 al 9 por ciento en peso.
- 55 7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el detergente de arilsulfonato comprende un anión alquilarilsulfonato en el que el grupo alquilo es lineal o ramificado o cíclico.
- 60 8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el arilsulfonato es un bencenosulfonato sustituido con alquilo o un toluenosulfonato sustituido con alquilo.
9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de calcio en el lubricante es de 0.03 a 1.0 por ciento en peso.
- 65 10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de detergente de arilsulfonato de calcio carbonatado sobrebasificado en el lubricante es de 0.14 por ciento a 3 por ciento en peso.

ES 2 712 598 T3

11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de detergente de arilsulfonato de calcio carbonatado sobrebásificado en el lubricante es al menos el 1.0 por ciento en peso.
- 5 12. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el detergente de arilsulfonato de calcio carbonatado sobrebásificado tiene un TBN de 650 a 1000 mg KOH/g según lo medido por ASTM D2896.
- 10 13. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el lubricante comprende además un dialquifosfito y/o en el que el lubricante comprende además un dispersante de succinimida que se ha tratado con al menos uno de un agente de boración y ácido tereftálico.
14. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos una superficie no metálica lubricada en dicho sincronizador comprende una de fibras de carbono, resina fenólica, materiales de carbono grafitico o materiales celulósicos.