

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 884**

51 Int. Cl.:
C10M 141/06 (2006.01)
C10M 141/10 (2006.01)
C10M 161/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09151448 .9**
96 Fecha de presentación: **27.01.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2090642**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.08.2009**

54 Título: **Lubricación de motor**

30 Prioridad:
08.02.2008 US 28021

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.05.2012

73 Titular/es:
**INFINEUM INTERNATIONAL LIMITED
P.O. BOX 1, MILTON HILL
ABINGDON, OXFORDSHIRE OX13 6BB, GB**

72 Inventor/es:
**Bera, Tushar Kanti ;
Emert, Jacob;
Rincon-Barbado, Alvaro;
Dodd, James Christian y
Spencer, Jeremy Roger**

74 Agente/Representante:
de Elizaburu Márquez, Alberto

ES 2 380 884 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

Lubricación de motor.

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a la lubricación de un motor diesel, más especialmente, a la lubricación de un motor diesel de pistón tubular ("TPEO") y a la lubricación del sistema de motores diesel de cruceta (también denominados de dos tiempos o de baja velocidad).

Antecedentes de la invención

10 Los motores diesel de pistón tubular se usan en aplicaciones marinas, en generación de energía y en tracción en ferrocarriles y, de forma típica, tienen una velocidad de 300 a 1000 rpm. En los motores diesel marinos de pistón tubular se usa una única composición lubricante para la lubricación del cárter y del cilindro. Todas las partes móviles principales del motor, es decir, los cojinetes principal y de cabeza de biela, el árbol de levas y la distribución, están lubricados por un sistema de circulación bombeado. Las camisas del cilindro son lubricadas en parte por engrase por borbotado y en parte por el aceite del sistema de circulación que llega a los orificios pasantes de la pared del cilindro en la falda del pistón a través de la biela del cigüeñal y del muñón. Por otro lado, los motores diesel de cruceta se lubrican usando dos lubricantes separados; los cilindros del motor se lubrican usando un lubricante de cilindro diesel marino (o "MDCL") y el cárter del motor se lubrica usando un lubricante separado que se denomina aceite del sistema.

20 Los motores diesel de pistón tubular usan un sistema centrífugo para eliminar los contaminantes, tales como por ejemplo, hollín y agua, de la composición de aceite lubricante. Se usan sistemas centrífugos similares para tratar el aceite de sistema de motores diesel marinos de cruceta. El sistema centrífugo se basa en el uso de un medio de sellado que es más pesado que la composición de aceite lubricante. El medio de sellado es, por lo general, agua. Cuando la composición de aceite lubricante pasa a través del sistema centrífugo, este entra en contacto con el agua. Por tanto, es necesario que la composición de aceite lubricante pueda desprenderse del agua y permanecer estable en presencia de agua. Si la composición de aceite lubricante es incapaz de eliminar el agua, el agua se acumula en la composición de aceite lubricante formando una emulsión, que conduce a la acumulación de depósitos en el sistema centrífugo y evita que el sistema centrífugo funcione de forma apropiada.

25 El documento US-A1-2006/0189492 describe ciertos compuestos aromáticos enlazados que actúan como dispersantes del hollín en composiciones de aceite lubricante. Sin embargo, no describe su uso en la lubricación de motores diesel de pistón tubular o de cruceta o la necesidad de que sean capaces de eliminar el agua.

30 El documento WO 92/13933 describe desemulsionantes de poliol de polioxialquileno reticulados para una emulsión de agua en aceite que contiene un aditivo dispersante exento de cenizas.

Sumario de la invención

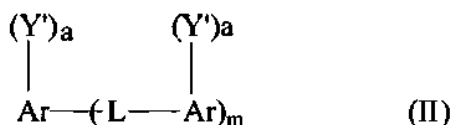
35 La presente invención proporciona lubricación que mejora el tratamiento de hollín y que puede desprenderse de medios usados en sistemas centrífugos. La invención emplea los compuestos aromáticos enlazados citados antes en combinación con dispersante exento de cenizas que contiene nitrógeno en relaciones definidas.

En un primer aspecto, la invención comprende una composición lubricante de motor diesel de pistón tubular o de cruceta que tiene un índice de basicidad total de al menos 15, tal como al menos 20, mg KOH/g, como se determina por la norma ASTM D2896, que comprende:

(A) al menos 40% en masa de un aceite de viscosidad lubricante; y

40 (B) de 0,04 a 5% en masa, expresado como ingrediente activo, de la composición de aceite lubricante, de una combinación de:

(B1) al menos un compuesto aromático enlazado de la fórmula:



en la que:

45 Ar es naftaleno;

L es CH₂;

Y' es ZOCH₂CH₂O-, donde Z es un grupo acilo; cada a es independientemente 0 a 3, con la condición de que al menos un resto Ar tenga al menos un grupo Y'; y m es 1 a 100; y

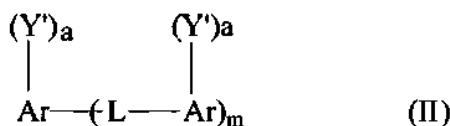
5 (B2) al menos un dispersante que contiene nitrógeno, en el que la relación masa:masa de (B1) a (B2) varía en el intervalo de 1:3 a 9:1; y la concentración de (B2) en la composición de aceite lubricante, expresada como el % en masa de nitrógeno, es menor que 0,03% en masa.

En un segundo aspecto, un procedimiento de lubricación de un motor diesel de pistón tubular, o un motor diesel de cruceta, que tiene un sistema centrífugo que incluye un medio de sellado, comprendiendo el procedimiento la operación del motor y la lubricación del motor de pistón tubular o la lubricación del sistema del motor de cruceta con una composición de aceite lubricante que comprende:

10 (A) un aceite de viscosidad lubricante, en una cantidad mayoritaria; y

(B) de 0,04 a 5% en masa, expresado como ingrediente activo, de la composición de aceite lubricante, de una combinación de:

(B1) al menos un compuesto aromático enlazado de la fórmula:



15 en la que:

Ar es naftaleno;

L es CH₂;

Y' es ZOCH₂CH₂O-, donde Z es un grupo acilo; cada a es independientemente 0 a 3, con la condición de que al menos un resto Ar tenga al menos un grupo Y'; y m es 1 a 100; y

20 (B2) al menos un dispersante que contiene nitrógeno, en el que la relación masa:masa de (B1) a (B2) varía en el intervalo de 1:3 a 9:1; y la concentración de (B2) en la composición de aceite lubricante, expresada como el % en masa de nitrógeno, es menor que 0,03% en masa.

25 En un tercer aspecto, la invención comprende un procedimiento para potenciar las propiedades de eliminación de agua, medidas por un ensayo de eliminación de agua en centrífuga, de una composición de aceite lubricante en la lubricación de un motor de pistón tubular, o en la lubricación del sistema de un motor diesel de cruceta, que tiene un sistema centrífugo que incluye un medio de sellado, empleando una composición de aceite lubricante como la que se ha definido en el primer aspecto de la invención cuando se compara con una composición de aceite lubricante correspondiente en la que (B) solo contiene (B2).

30 En esta memoria descriptiva, los siguientes términos y expresiones, cuando se usen, tienen los significados indicados a continuación:

“ingrediente activo” o “i.a.” se refiere a material aditivo que no es diluyente o disolvente;

35 “que comprende” o cualquier término equivalentes especifica la presencia de las características, etapas, o números enteros o componentes indicados, pero no excluye la presencia o adición de una o más de otras características, etapas, números enteros, componentes o grupos de los mismos; las expresiones “consiste en” o “consiste esencialmente en” o sus equivalentes pueden estar incluidos dentro de “comprende” o equivalentes, donde “consiste esencialmente en” permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente a las características de la composición a la que se aplica;

“cantidad mayoritaria” significa más de 50% en masa de una composición;

“cantidad minoritaria” significa menos de 50% en masa de una composición;

40 “TBN” significa índice de basicidad total, medido por la norma ASTM D2896.

Además, en la presente memoria descriptiva:

el “contenido en fósforo” se mide por la norma ASTM D5185;

el “contenido en cenizas de azufre” se mide por la norma ASTM D874;

el “contenido en azufre” se mide por la norma ASTM D2622;

"KV100" significa viscosidad cinemática a 100 °C medida por la norma ASTM D445.

Además, se sobreentiende que diversos componentes usados, esenciales, así como óptimos y personalizados, pueden reaccionar en condiciones de formulación, almacenamiento o uso y que la invención también proporciona el producto que se puede obtener como resultado de cualquiera de dichas reacciones.

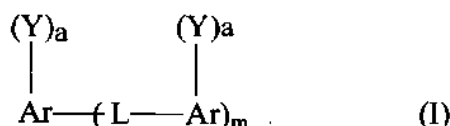
- 5 Por otro lado, se sobreentiende que cualquier límite relativo a cantidad superior, inferior, intervalo y relación indicado en el presente documento se puede combinar de forma independiente.

Descripción detallada de la invención

Las características de la invención que se refieren, cuando sea apropiado, a todos y cada uno de los aspectos de la invención, se describirán a continuación con más detalle:

10 (B1) Compuesto aromático enlazado

El documento US 2006/0189492 describe estos compuestos que se pueden preparar a partir de compuestos de fórmula (I) siguiente:



- 15 en la que cada uno de Ar representa, de forma independiente, un resto aromático que tiene 0 a 3 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo, alcoxi, alcoxialquilo, hidroxilo, hidroxialquilo, halo y combinaciones de los mismos; cada L es, de forma independiente, un resto enlazante que comprende un enlace sencillo carbono-carbono o un grupo enlazante; cada Y es, de forma independiente, un resto de la fórmula $\text{H}(\text{O}(\text{CR}'_2)_n)_y\text{X}$ -, en la que X se selecciona del grupo que consiste en $(\text{CR}'_2)_z$, O y S; cada uno de R y R' se selecciona, de forma independiente, de H alquilo C_1 a C_6 y arilo; z es 1 a 10; n es 0 a 10 cuando X es $(\text{CR}'_2)_z$, y 2 a 10 cuando X es O o S; e y es 1 a 30; cada a es, de forma independiente, 0 a 3, con la condición de que al menos un resto Ar tenga al menos un grupo Y; y m es 1 a 100.

- 25 Restos aromáticos Ar de Fórmula (I) pueden ser un resto carbocíclico mononuclear (fenilo) o un resto carbocíclico polinuclear. Restos carbocíclicos polinucleares pueden comprender dos o más anillos condensados, teniendo cada anillo de 4 a 10 átomos (por ejemplo, naftaleno) o pueden ser restos aromáticos mononucleares enlazados, tales como bifenilo, o pueden comprender anillos condensados enlazados (por ejemplo, binaftilo). Ejemplos de restos aromáticos carbocíclicos polinucleares incluyen naftaleno, antraceno, fenantreno, ciclopentofenantreno, benzoantraceno, dibenzoantraceno, criseno, pireno, benzopirano y coroneno y polímeros dímeros y superiores de los mismos. Ar también puede representar un resto heterocíclico mono- o polinuclear. Restos heterocíclicos Ar incluyen los que comprenden uno o más anillos que contienen cada uno 4 a 10 átomos, incluyendo uno o más heteroátomos seleccionados de N, O y S. Ejemplos de restos aromáticos heterocíclicos monocíclicos adecuados incluyen pirrol, furano, tiofeno, imidazol, oxazol, tiazol, pirazol, piridina, pirimidina y purina. Restos heterocíclicos polinucleares Ar adecuados incluyen, por ejemplo, quinolina, isoquinolina, carbazol, pipiridilo, cinolina, ftalazina, quinazolina, quinoxalina y fenantrolina. Cada resto aromático (Ar) se puede seleccionar de forma independiente tal que todos los restos Ar sean iguales o distintos. Se prefieren los restos aromáticos carbocíclicos policíclicos. Los más preferentes son los compuestos de Fórmula I en la que cada Ar es naftaleno. Cada resto aromático Ar puede estar, de forma independiente, no sustituido o sustituido con 1 a 3 sustituyentes seleccionados de alquilo, alcoxi, alcoxialquilo, hidroxilo, hidroxialquilo, halo y combinaciones de los mismos. De preferencia, cada Ar es no sustituido (salvo para los grupo(s) Y y grupos terminales).

- 40 Cada grupo enlazante (L) puede ser igual o distinto, y puede ser un enlace sencillo carbono-carbono entre los átomos de carbono de restos Ar adyacentes, o un grupo enlazante. Grupos enlazantes adecuados incluyen enlaces alquilenos, enlaces éter, enlaces diacilo, enlaces éter-acilo, enlaces amino, enlaces amido, enlaces carbamido, enlaces uretano y enlaces azufre. Grupos enlazantes preferentes son enlaces alquilenos tales como $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2-$ o $\text{C}(\text{CH}_3)_2-$; enlaces diacilo tales como $-\text{COCO}-$ o $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$; y enlaces azufre, tales como $-\text{S}_1-$ o $-\text{S}_x-$. Los grupos enlazantes más preferentes son enlaces alquilenos, lo más preferentemente $-\text{CH}_2-$.

- 45 Preferentemente, Ar de Fórmula (I) representa naftaleno y, más preferentemente, Ar deriva de 2-(2-naftiloxi)-etanol. Preferentemente, cada Ar deriva de 2-(2-naftiloxi)-etanol, y m es 2 a 25. Preferentemente, Y de Fórmula (I) es el grupo $\text{H}(\text{O}(\text{CR}'_2)_n)_y\text{O}-$, en el que y es 1 a 6. Más preferentemente, Ar es naftaleno, Y es $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ y L es $-\text{CH}_2-$.

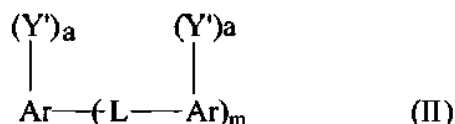
- 50 Procedimientos para la preparación de compuestos de Fórmula (I) serán evidentes para los expertos en la técnica. Un compuesto hidroxil aromático, tal como naftol, se puede hacer reaccionar con un carbonato de alquileno (por ejemplo, carbonato de etilo) proporcionando un compuesto de Fórmula $\text{AR}-(\text{Y})_a$. Preferentemente, el compuesto hidroxil aromático y el carbonato de alquileno se hacen reaccionar en presencia de un catalizador básico tal como hidróxido sódico acuoso, y a una temperatura de 25 a 300, más preferentemente, de 50 a 200 °C. Durante la

reacción se puede eliminar el agua de la mezcla de reacción por destilación azeotrópica u otro medio convencional. Si se desea la separación del producto intermedio resultante, tras completarse la reacción (indicado porque se interrumpe la generación de CO₂), se puede recoger el producto de reacción, y enfriarse hasta que solidifique. De forma alternativa, se puede hacer reaccionar un compuesto hidroxil aromático, tal como naftol, con un epóxido, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de butileno u óxido de estireno, en condiciones similares para incorporar uno o más grupos oxi-alquileo.

Para formar un compuesto de Fórmula (I), el compuesto intermedio resultante Ar-(Y)_a se puede hacer reaccionar con un compuesto hidrocarbonado polihalogenado (preferentemente dihalogenado) (por ejemplo, 1-4-diclorobutano, 2,2-dicloropropano, etc.), o una di- o poliolefina (por ejemplo, butadieno, isopreno, divinilbenceno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, etc.) proporcionando un compuesto de Fórmula (I) que tiene grupos enlazantes alquileo. La reacción de restos Ar-(Y)_a y una cetona o aldehído (por ejemplo, formaldehído, acetona, benzofenona, acetofenona, etc.) proporciona un compuesto enlazado por alquileo. Se puede formar un compuesto enlazado por acilo haciendo reaccionar restos Ar-(Y)_a con un diácido o anhídrido (por ejemplo, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, anhídrido succínico, etc.). Se pueden proporcionar enlaces sulfuro, polisulfuro, sulfonilo y sulfonilo mediante la reacción de los restos Ar-(Y)_a con un agente sulfurizador difuncional adecuado (por ejemplo, monocloruro de azufre, dicloruro de azufre, cloruro de tionilo (SOCl₂), cloruro de sulfurilo (SO₂Cl₂), etc.). Para proporcionar un compuesto de Fórmula (I) con un enlace alquileo éter, se pueden hacer reaccionar restos Ar-(Y)_a con un diviniléter. Los compuestos de Fórmula (I), en la que L es un enlace carbono a carbono directo, se pueden formar por polimerización por acoplamiento oxidativo usando una mezcla de cloruro de aluminio y cloruro cuproso, como se describe, por ejemplo, por P. Kovacic, et al., *J. Polymer Science: Polymer Chem. Ed.*, 21, 457 (1983). De forma alternativa, tales compuestos se pueden formar haciendo reaccionar restos Ar-(Y)_a y un metal alcalino como se describe, por ejemplo, en "Catalytic Benzene Coupling on Caesium/Nanoporous Carbon Catalysts", M.G. Stevens, K.M. Sellers, S. Subramoney and H.C. Foley, *Chemical Communications*, 2679-2680 (1988).

Para formar compuestos preferentes de Fórmula (I), que tienen un grupo enlazante alquileo, más preferentemente, un grupo enlazante metileno, se puede neutralizar la base que queda en la mezcla de reacción de Ar-(Y)_a con ácido, preferentemente con un exceso de ácido (por ejemplo, ácido sulfónico) y hacer reaccionar con un aldehído, preferentemente formaldehído, y en particular en presencia de ácido residual, proporcionando un compuesto con puente alquileo, preferentemente metileno de Fórmula (I). El grado de polimerización de los compuestos de Fórmula I varía de 2 a 101 (que corresponde a un valor de m de 1 a 100), preferentemente de 2 a 50, lo más preferentemente de 2 a 25.

Los compuestos de Fórmula (II) se pueden formar haciendo reaccionar un compuesto de Fórmula (I) con al menos uno de un agente acilante, un agente alquilante y un agente arilante, y están representados por la fórmula:



en la que cada Y' es independientemente un resto de la Fórmula Z(O(CR₂)_n)_yX-; Z es un grupo acilo, un grupo alquilo o un grupo arilo o H, y Ar, L, X, R, z, n e y son los mismos que se han definido en la Fórmula (I), con la condición de que, al menos un resto Ar tenga al menos un grupo sustituyente Y' en el que Z no es H; y m es 1 a 100.

Agentes acilantes adecuados incluyen ácido hidrocarbilo carbónico, haluros de ácido hidrocarbilo carbónico, ácido hidrocarbilo sulfónico y haluros de ácido hidrocarbilo sulfónico, ácido hidrocarbilo fosfórico y haluros de ácido hidrocarbilo fosfórico, isocianatos de hidrocarbilo y agentes de ácido hidrocarbilo succínico. Agentes acilantes preferentes son isocianatos de hidrocarbilo C₈ y superiores, tales como isocianato de dodecilo e isocianato de hexadodecilo y agentes acilantes de hidrocarbilo C₈ y superiores, más preferentemente, agentes acilantes de polibutenil succínico tales como anhídrido polibutenil o poliisobutenil succínico (PIBSA). Preferentemente, el agente acilante de hidrocarbilo succínico tendrá un peso molecular promedio en número (Mn) de 100 a 5000, preferentemente de 200 a 3000, más preferentemente de 450 a 2500. El agente acilante de isocianato de hidrocarbilo tendrá un peso molecular promedio en número (Mn) de 100 a 5000, preferentemente de 200 a 3000, más preferentemente de 200 a 2000.

Se pueden preparar agentes acilantes por procedimientos convencionales conocidos por los expertos en la técnica, tales como procedimientos asistidos por cloro, por calor y por injerto de radicales. Los agentes acilantes pueden ser mono- o polifuncionales. Preferentemente, los agentes acilantes tienen una funcionalidad menor de 1,3. Los agentes acilantes se usan en la preparación de dispersantes, y en la descripción de dispersantes adecuados, presentada más adelante, se describe una descripción más detallada de procedimientos para formar agentes acilantes.

Agentes alquilantes adecuados incluyen alcano alcoholes C₈ a C₃₀, preferentemente alcano alcoholes C₈ a C₁₈. Agentes arilantes adecuados incluyen mono- o polihidróxidos de arilo sustituidos con alcano C₈ a C₃₀, preferentemente C₈ a C₁₈.

Cantidades molares del compuesto de Fórmula (I) y el agente acilante, alquilante y/o arilante se pueden ajustar de modo que todo, o solo una parte, tal como 25% o más, 50% o más o 75% o más de los grupos Y se hayan convertido a grupos Y'. En el caso de que el compuesto de Fórmula (I) tenga sustituyentes hidroxilo y/o alquihidroxilo, y tales compuestos se hagan reaccionar con un grupo acilante, es posible que todo, o una porción de dichos sustituyentes hidroxilo y/o alquihidroxilo se convierta en grupos aciloxi o aciloxialquilo. En el caso de que el compuesto de Fórmula (I) tenga sustituyentes hidroxilo y/o alquihidroxilo y tales compuestos se hagan reaccionar con un grupo arilante, es posible que todo, o una parte de dichos sustituyentes hidroxilo y/o alquihidroxilo se conviertan en grupos ariloxi o ariloxialquilo. Por tanto, se considera que los compuestos de Fórmula (II) sustituidos con grupos aciloxi, aciloxi alquilo, ariloxi y/o ariloxi alquilo están incluidos dentro del alcance de la presente invención. También se considera que una forma de sal de los compuestos de Fórmula (II) en la que Z es un grupo acilante, obteniéndose dicha sal de la neutralización con base (como puede producirse, por ejemplo, debido a la interacción con un detergente metálico, bien en un envase de aditivos o un lubricante formulado) está incluida dentro del alcance de la invención.

Los compuestos de Fórmula (II) se pueden obtener de precursores de Fórmula (I) haciendo reaccionar los precursores de Fórmula (I) con el agente acilante, preferentemente en presencia de un catalizador ácido líquido, tal como ácido sulfónico, por ejemplo, ácido dodecilbenceno sulfónico, un ácido paratolueno sulfónico o un ácido polifosfórico, o un catalizador ácido sólido tal como Amberlyst-15, Amberlyst-36, zeolitas, arcillas de ácido mineral o ácido tungsteno polifosfórico; a una temperatura de aproximadamente 0 a 300, preferentemente de 50 a 250 °C. En las condiciones anteriores, los agentes acilantes de polibutenil succínico preferentes pueden ser diésteres, ésteres de ácidos o ésteres de lactona con el compuesto de Fórmula (I).

Los compuestos de Fórmula (II) se pueden obtener de precursores de Fórmula (I) haciendo reaccionar los precursores de Fórmula (I) con el agente alquilante o agente arilante, preferentemente en presencia de trifetilfosfina o azodicarboxilato de dietilo (DEAD), un catalizador ácido líquido, tal como ácido sulfónico, por ejemplo, ácido dodecilbenceno sulfónico, un ácido paratoluenosulfónico o un ácido polifosfórico, o un catalizador ácido sólido tal como Amberlyst-15, Amberlyst-36, zeolitas, arcillas de ácido mineral o ácido tungsteno polifosfórico; a una temperatura de aproximadamente 0 a 300, preferentemente de 50 a 250 °C.

(B2) Dispersante exento de cenizas

Dispersantes exentos de cenizas útiles en las composiciones de la presente invención comprenden una estructura de cadena larga, soluble en aceite, que tiene grupos funcionales que pueden asociarse con las partículas a dispersar. De forma típica, tales dispersantes comprenden restos polares amina, alcohol, amida o éster unidos a la estructura polimérica, con frecuencia a través de un grupo de puente. El dispersante exento de cenizas se puede seleccionar, por ejemplo, de sales, ésteres, amino-ésteres, amidas, imidas y oxazolininas de ácidos mono- y policarboxílicos o anhídridos de los mismo, sustituidos, con estructuras hidrocarbonadas de cadena larga, solubles en aceite; derivados tiocarboxilato de estructuras hidrocarbonadas de cadena larga; estructuras hidrocarbonadas de cadena larga alifáticas que tienen restos poliamida unidos directamente a las mismas; y productos de condensación de Mannich formados por condensación de un fenol sustituido de cadena larga con formaldehído y polialquilenpoliamina.

Preferentemente, el dispersante exento de cenizas es un dispersante de "alto peso molecular" que tiene un peso molecular promedio en número (Mn) mayor o igual de 4000, tal como de 4000 a 20 000. Los intervalos exactos de peso molecular dependerán del tipo de polímero usado para formar el dispersante, el número de grupos funcionales presentes, y el tipo de grupo funcional empleado. Por ejemplo, para un dispersante derivatizado con poliisobutileno, un dispersante de alto peso molecular es el formado con una estructura polimérica que tenga un peso molecular promedio en número de 1680 a 5600. Dispersantes basados en poliisobutileno disponibles de forma comercial contienen polímeros de poliisobutileno que tienen un peso molecular promedio en número que varía de 900 a 2300, funcionalizados por anhídrido maleico (MW = 98), y derivatizados con poliaminas que tienen un peso molecular de 100 a 350. También se pueden usar polímeros de menor peso molecular para formar dispersantes de alto peso molecular incorporando cadenas poliméricas en el dispersante, lo cual se puede llevar a cabo usando procedimientos que son conocidos en la técnica.

El peso molecular de un polímero, en especial el peso molecular promedio en peso (Mn), se puede determinar por diversas técnicas conocidas. Un procedimiento conveniente es la cromatografía de exclusión molecular (GPC), que proporciona además información sobre la distribución de pesos moleculares (véase W. W. Yau, J. J. Kirkland and D. D. Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography", John Wiley and Sons, Nueva York, 1979). Si se está determinando el peso molecular de un dispersante que contiene amina (por ejemplo, PIBSA-poliamina o PIBSA-PAM), la presencia de la amina puede causar que el dispersante sea adsorbido por la columna, conduciendo a una determinación imprecisa del peso molecular. Los que estén acostumbrados al funcionamiento del equipo de GPC comprenderán que este problema se puede eliminar usando un sistema disolvente mixto, tal como tetrahidrofurano (THF) mezclado con una cantidad minoritaria de piridina, y no con THF puro. El problema se puede solucionar con un remate terminal de la amina con anhídrido acético y corrigiendo el peso molecular en base al número de grupos con remate terminal. Otro procedimiento útil para determinar el peso molecular, en particular para polímeros de menor peso molecular, es la osmometría de presión de vapor (véase, por ejemplo, la norma ASTM D3592).

El grado de polimerización Dp de un polímero es:

$$Dp = \sum_i \frac{Mn \times \% \text{ en moles de monómero } i}{100 \times \text{ peso en moles de monómero } i}$$

y así para los copolímeros de dos monómeros se puede calcular Dp como sigue:

$$Dp = \frac{Mn \times \% \text{ en moles de monómero } 1}{100 \times \text{ peso en moles de monómero } 1} + \frac{Mn \times \% \text{ en moles de monómero } 2}{100 \times \text{ peso en moles de monómero } 2}$$

- 5 Preferentemente, el grado de polimerización para las estructuras poliméricas usadas en la invención es al menos 30, de forma típica, de 30 a 165, más preferentemente 35 a 100.

Las estructuras hidrocarbonadas o polímeros preferentes empleados en esta invención incluyen homopolímeros, interpolímeros o estructuras hidrocarbonadas de menor peso molecular. Una familia de polímeros útiles comprende polímeros de etileno y/o al menos una alfa olefina C₃ a C₂₈ que tiene la Fórmula H₂C=CHR¹, en la que R¹ es radical alquilo de cadena lineal o ramificada que comprende de 1 a 26 átomos de carbono y en la que el polímero contiene insaturación carbono a carbono, preferentemente un alto grado de insaturación etenilideno terminal. Una clase preferente de tales polímeros empleada en esta invención comprende interpolímeros de etileno y al menos una alfa-olefina de la fórmula anterior, en la que R¹ es alquilo de 1 a 18 átomos de carbono y, más preferentemente, es alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y, todavía más preferentemente, de 1 a 2 átomos de carbono. Por tanto, monómeros y comonómeros de alfa-olefina útiles incluyen, por ejemplo, propileno, buteno-1, hexeno-1, octeno-1, 4-metilpenteno-1, deceno-1, dodeceno-1, trideceno-1, tetradeceno-1, pentadeceno-1, hexadeceno-1, heptadeceno-1, octadeceno-1, nonadeceno-1, y mezclas de los mismos (por ejemplo, mezclas de propileno y buteno-1, y similares). Ejemplos de tales polímeros son homopolímeros de propileno, homopolímeros de buteno-1, copolímeros de propileno-buteno, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-buteno-1 y similares, conteniendo el polímero al menos alguna insaturación terminal y/o interna. Polímeros preferentes son copolímeros insaturados de etileno y propileno y etileno y buteno-1. Los interpolímeros de esta invención contienen una cantidad minoritaria, por ejemplo, de 0,5 a 5% en moles de un comonómero de diolefina C₄ a C₁₈ no conjugado. Sin embargo, se prefiere que los polímeros de esta invención comprendan solo homopolímeros de alfa-olefina, interpolímeros de comonómeros de alfa-olefina e interpolímeros de etileno y comonómeros de alfa-olefina. El contenido molar de etileno de los polímeros empleados en esta invención varía preferentemente en el intervalo de 20 a 80, más preferentemente de 30 a 70%. Cuando se emplean propileno y/o buteno-1 como comonómero(s) con etileno, el contenido en etileno de tales copolímeros varía más preferentemente de 45 a 65%, aunque pueden estar presentes contenidos de etileno mayores o menores.

Estos polímeros se pueden preparar polimerizando monómeros de alfa-olefina, o mezclas de monómeros de alfa-olefina, o mezclas que comprenden etileno y al menos un monómero de alfa olefina C₃ a C₂₈, en presencia de un sistema catalizador que comprende al menos un metaloceno (por ejemplo, un compuesto de ciclopentadienilo-metal de transición) y un compuesto de alumoxano. Usando este procedimiento, se puede proporcionar un polímero en el que 95% o más de la cadena polimérica posee insaturación de tipo etenilideno terminal. El porcentaje de cadena polimérica que presenta insaturación etenilideno terminal se puede determinar por análisis por espectroscopía FTIR, valoración o RMN de ¹³C. Los interpolímeros de este último tipo se pueden caracterizar por la fórmula POLY-C(R¹)=CH₂, en la que R¹ es alquilo C₁ a C₂₆, preferentemente alquilo C₁ a C₁₈, más preferentemente alquilo C₁ a C₈, y lo más preferentemente alquilo C₁ a C₂, (por ejemplo, metilo o etilo) y en la que POLY representa la cadena de polímero. La longitud de la cadena del grupo (grupo alquilo R¹ variará dependiendo de los comonómeros seleccionados para usar en la polimerización. Una cantidad minoritaria de las cadenas de polímero puede contener etenilo terminal, es decir vinilo, insaturación, es decir, POLY-CH=CH₂, y una porción de los polímeros puede contener monoinsaturación interna, por ejemplo, POLY-CH=CH(R¹), en la que R¹ es como se ha definido antes. Estos interpolímeros con insaturaciones terminales se pueden preparar por la química metalocénica conocida como se describe en las patentes de Estados Unidos números 5.498.809; 5.663.130; 5.705.577; 5.814.715; 6.022.929 y 6.030.930.

Otra clase útil de polímeros es la de los copolímeros preparados por polimerización catiónica de isobuteno, estireno y similares. Polímeros habituales de esta clase incluyen poliisobutenos obtenidos por polimerización de una corriente de refino C₄ que tiene un contenido en buteno de 35 a 75% en peso, y un contenido en isobuteno de aproximadamente 30 a 60% en peso, en presencia de un catalizador ácido de Lewis, tal como tricloruro de aluminio o trifluoruro de boro. Una fuente preferente de monómero para preparar poli-n-butenos es la de una corriente de alimentación de petróleo tales como refinado de extracción II. Estas corrientes de alimentación se divulgan en la técnica tales como en la patente de Estados Unidos n° 4.952.739. Una estructura más preferente de la presente invención es poliisobutileno debido a que está disponible fácilmente por polimerización catiónica a partir de corrientes de buteno (por ejemplo, usando catalizadores de AlCl₃ o BF₃). Tales poliisobutilenos contienen en general insaturación residual en cantidades de aproximadamente un doble enlace etilénico por cadena polimérica, dispuesto a lo largo de la cadena.

Como se ha indicado antes, los polímeros de poliisobutileno que se pueden emplear están basados en general en una estructura hidrocarbonada de aproximadamente 900 a 2300. Se conocen procedimientos para la preparación de poliisobutileno. Se puede funcionalizar poliisobutileno por halogenación (por ejemplo, cloración), por la reacción "térmica" "eno", o por injerto por radicales libres usando un catalizador (por ejemplo, peróxido) como se describe más adelante.

Procedimientos para hacer reaccionar compuestos hidrocarbonados con ácidos carboxílicos insaturados, anhídridos o ésteres y la preparación de derivados a partir de tales compuestos se divulga en las patentes de Estados Unidos números 3.087.936; 3.172.892; 3.215.707; 3.231.587; 3.272.746; 3.275.554; 3.381.022; 3.442.808; 3.565.804; 3.912.764; 4.110.349; 4.234.435; y en el documento GB-A-1.440.219. El polímero o compuesto hidrocarbonado se puede funcionalizar, por ejemplo, con restos productores de ácido carboxílico (preferentemente ácido o anhídrido) haciendo reaccionar el polímero o compuesto hidrocarbonado en condiciones que den lugar a la adición de restos funcionales o agentes funcionales, es decir, restos ácido, anhídrido, éster, etc., sobre las cadenas polimérica o hidrocarbonada fundamentalmente en los sitios de la insaturación carbono-carbono (también denominado como insaturación etilénica u olefínica) usando el procedimiento de funcionalización asistida por halógeno (por ejemplo, cloración) o la reacción térmica "eno".

Cuando se usa el procedimiento de injerto por radicales libres empleando un catalizador (por ejemplo, peróxido), la funcionalización se efectúa al azar a lo largo de la cadena polimérica. La funcionalización selectiva se puede llevar a cabo por halogenación, por ejemplo, cloración o bromación del polímero de α -olefina insaturado a 1 a 8% en peso, preferentemente 3 a 7% en peso de cloro, o bromo, en base al peso de polímero o compuesto hidrocarbonado, haciendo pasar el cloro o bromo a través del polímero a una temperatura de 60 a 250 °C, preferentemente 110 a 160 °C, por ejemplo, 120 a 140 °C, durante 0,5 a 10, preferentemente 1 a 7 horas. El polímero o compuesto hidrocarbonado halogenado (en lo sucesivo estructuras) se hace reaccionar entonces con suficiente reaccionante monoinsaturado capaz de añadir restos funcionales a la estructura, por ejemplo, reaccionante carboxílico monoinsaturado, a 100 a 250 °C, normalmente 180 °C a 235 °C, durante aproximadamente 0,5 a 10, por ejemplo, 3 a 8 horas, tal que el producto obtenido contendrá el número deseado de moles del reaccionante carboxílico monoinsaturado por mol de las estructuras halogenadas. De forma alternativa, la estructura y el reaccionante carboxílico monoinsaturado se pueden mezclar y calentar mientras se añade cloro al material caliente.

La estructura hidrocarbonada o de polímero se puede funcionalizar, por ejemplo, con restos productores de ácido carboxílico (preferentemente restos ácido o anhídrido) de forma selectiva en sitios de insaturación carbono a carbono de las cadenas de polímero o hidrocarbonada, o al azar a lo largo de cadenas usando los tres procedimientos citados antes, o combinaciones de los mismos, en cualquier secuencia.

Los reaccionantes monoinsaturados preferentes que se usan para funcionalizar la estructura comprenden materiales ácido mono- y dicarboxílico, es decir, materiales ácido, anhídrido o éster ácido, incluyendo (i) ácido dicarboxílico C_4 a C_{10} monoinsaturado en el que (a) los grupos carboxilo son vecinales (es decir, dispuestos en átomos de carbono adyacentes) y (b) al menos uno, preferentemente ambos, de dichos átomos de carbono adyacentes son parte de dicha monoinsaturación; (ii) derivados de (i) tales como anhídridos o mono- o diésteres derivados de alcoholes C_1 a C_5 de (i); (iii) ácido monocarboxílico C_3 a C_{10} monoinsaturado en el que el doble enlace carbono-carbono está conjugado con el grupo carboxilo, es decir, de la estructura $-C=C-CO-$; y (iv) derivados de (iii) tales como mono- o diésteres de alcoholes C_1 a C_5 de (iii). También se pueden usar mezclas de materiales (i) a (iv) carboxílicos monoinsaturados. Tras la reacción con la estructura, la monoinsaturación del reaccionante carboxílico monoinsaturado se satura. Así, por ejemplo, el anhídrido maleico se convierte en anhídrido succínico sustituido en la estructura, y el ácido acrílico se convierte en ácido propionico sustituido en la estructura. Ejemplos de tales reaccionantes carboxílicos monoinsaturados son ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido cloromaleico, anhídrido cloromaleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido cinámico, y ésteres ácidos de alquilo inferior (por ejemplo, alquilo C_1 a C_4) de los anteriores, por ejemplo, maleato de metilo, fumarato de etilo y fumarato de metilo. El reaccionante carboxílico monoinsaturado, preferentemente anhídrido maleico, se usará de forma típica en una cantidad que varía de 0,01 a 20, preferentemente de 0,5 a 10% en peso, en base al peso del polímero o compuesto hidrocarbonado.

Aunque la cloración ayuda normalmente a aumentar la reactividad de los polímeros olefínicos de partida con reaccionante funcionalizante monoinsaturado, no es necesaria con algunos de los polímeros o compuestos hidrocarbonados contemplados para uso en la presente invención, en particular los polímeros o compuestos hidrocarbonados preferentes que poseen un elevado contenido de enlaces terminales y alta reactividad. Por tanto, preferentemente la estructura y el reaccionante con funcionalidad monoinsaturado, por ejemplo, reaccionante carboxílico, se ponen en contacto a temperatura elevada para provocar que tenga lugar una reacción térmica "eno" inicial. Las reacciones "eno" son conocidas.

La estructura hidrocarbonada o polimérica se puede funcionalizar por unión al azar de restos funcionales a lo largo de las cadenas poliméricas por una diversidad de procedimientos. Por ejemplo, el polímero, en solución o en forma sólida, se puede injertar con el reaccionante carboxílico monoinsaturado, como se ha descrito antes, en presencia de un iniciador de radicales libres. Cuando se lleva a cabo en solución, la reacción de injerto tiene lugar a una elevada temperatura en el intervalo de aproximadamente 100 a 260 °C, preferentemente 120 a 240 °C. Preferentemente, el injerto iniciado por radicales libres se llevará a cabo en una solución de aceite lubricante mineral

que contenga, por ejemplo, 1 a 50%, preferentemente 5 a 30% en peso de polímero en base a la solución de aceite total inicial.

Los iniciadores de radicales libres que se pueden usar son peróxidos, hidroperóxidos y compuestos azoicos, preferentemente los que tengan un punto de ebullición mayor de aproximadamente 100 °C y se descompongan térmicamente en el intervalo de temperatura de la reacción de injerto proporcionando radicales libres. Son representativos de los iniciadores de radicales libres azobutironitrilo, peróxido de bis-butilo terciario y peróxido de dicumeno. El iniciador, cuando se usa, lo hace de forma típica en una cantidad de 0,005% a 1% en peso en base al peso de la solución de mezcla de reacción. De forma típica, el material reaccionante carboxílico monoinsaturado antes citado y el iniciador de radicales libres se usan en un intervalo de relaciones en peso de aproximadamente 1,0:1 a 30:1, preferentemente 3:1 a 6:1. El injerto se lleva a cabo preferentemente en una atmósfera inerte, tal como en condiciones de cobertura con nitrógeno. El polímero injertado resultante se caracteriza por tener restos ácido carboxílico (o éster o anhídrido) unidos al azar a lo largo de las cadenas poliméricas, naturalmente se sobreentiende que algunas de las cadenas poliméricas quedarán sin injertar. El injerto por radicales libres descrito antes se puede usar para otros polímeros y cadenas hidrocarbonadas de la presente invención.

La estructura hidrocarbonada polimérica soluble en aceite funcionalizada se puede derivatizar entonces con un reaccionante nucleófilo, tal como una amina, amino-alcohol, alcohol, compuesto metálico o mezcla de los mismos, para formar un derivado correspondiente. Compuestos de amina útiles para derivatizar polímeros funcionalizados comprenden al menos una amina y pueden comprender una o más aminas adicionales u otros grupos reactivos o polares. Estas aminas pueden ser hidrocarbilo aminas o pueden ser predominantemente hidrocarbilo aminas en las que el grupo hidrocarbilo incluya otros grupos, por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos amida, nitrilos, grupos imidazolina y similares. En particular, compuestos de amina útiles incluyen mono- y poliaminas, por ejemplo, poliaminas de polialqueno y polioxialqueno de aproximadamente 2 a 60, tal como de 2 a 40 (por ejemplo, 3 a 20) átomos de carbono totales que tienen aproximadamente 1 a 12, tal como 3 a 12, preferentemente 3 a 9, átomos de nitrógeno por molécula. Se pueden usar de forma ventajosa mezclas de compuestos de amina, tales como las preparadas mediante la reacción de dihaluros de alqueno con amoníaco. Son aminas preferentes las aminas saturadas alifáticas, incluyendo, por ejemplo, 1,2-diaminoetano; 1,3-diaminopropano; 1,4-diaminobutano; 1,6-diaminohexano; polietilenaminas tales como dietilentriamina; trietilentetramina; tetraetilenpentamina; y polipropilenaminas tales como 1,2-propilendiamina; y di-(1,2-propileno)triamina.

Otros compuestos de amina útiles incluyen: diaminas alicíclicas tales como 1,4-di(aminometil)ciclohexano y compuestos de nitrógeno heterocíclicos tales como imidazolinas. Otra clase útil de aminas es la de las poliamido aminas y amido-aminas relacionadas que se divulgan en las patentes de Estados Unidos números 4.857.217; 4.956.107; 4.963.275; y 5.229.022. También puede usarse tris(hidroxi)metilamino metano (TAM) como se describe en las patentes de Estados Unidos números 4.102.798; 4.113.639; 4.116.876; y en el documento UK 989.409. También se pueden usar dendrímeros, aminas tipo estrella y aminas con estructura de peine. De igual modo, se pueden usar aminas condensadas, como se describe en la patente de Estados Unidos nº 5.053.152. El polímero funcionalizado se hace reaccionar con el compuesto de amina usando técnicas convencionales, como se describe, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos números 4.234.435 y 5.229.022, así como en el documento EP-A-208.560.

Las estructuras hidrocarbonadas poliméricas solubles en aceite y funcionalizadas también se pueden derivatizar con compuesto hidroxilados tales como alcoholes monohidroxilados y polihidroxilados, o con compuestos aromáticos tales como fenoles y naftoles. Alcoholes polihidroxilados preferentes incluyen alquilenglicoles en los que el radical alqueno contiene de 2 a 8 átomos de carbono. Otros alcoholes polihidroxilados útiles incluyen glicerol, monooleato de glicerol, monoestearato de glicerol, monometiléter de glicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol y mezclas de los mismos. Un dispersante de éster también se puede derivatizar a partir de alcoholes insaturados, tales como alcohol alílico, alcohol cinamílico, alcohol propargílico, 1-ciclohexeno-3-ol y alcohol oleílico. Otra clase más de alcoholes que pueden proporcionar dispersantes exentos de cenizas comprenden éter-alcoholes, incluyendo oxi-alqueno y oxi-arileno. Tales éter alcoholes se ejemplifican por éter-alcoholes que tienen hasta 150 radicales oxi-alqueno en los que el radical alqueno contiene de 1 a 8 átomos de carbono. Los dispersantes de éster pueden ser diésteres de ácidos succínicos o ácido-ésteres, es decir, ácidos succínicos parcialmente esterificados, así como alcoholes polihidroxilados o fenoles parcialmente esterificados, es decir, ésteres que tienen alcoholes libres o radicales hidroxilo fenólicos. Un dispersante de éster se puede preparar por uno cualquiera de los diversos procedimientos conocidos que se describen, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos nº 3.381.022.

Grupos preferentes de dispersantes incluyen dispersantes de poli α -olefina derivatizados con poliamina, en particular dispersantes basados en etileno/buteno α -olefina y basados en poliisobutileno. Se prefieren de forma particular los dispersantes exentos de cenizas derivados de poliisobutileno sustituidos con grupos anhídrido succínico y que reaccionan con polietilenaminas, por ejemplo, polietileno diamina, tetraetilen pentamina; o una polioxialquilen poliamina, por ejemplo, polioxipropileno diamina, trimetilolaminometano; un compuesto hidroxilado, por ejemplo, pentaeritritol; y combinaciones de los mismos. Una combinación de dispersante particularmente preferente es una combinación de (A) poliisobutileno sustituido con grupos anhídrido succínico y que reaccionan con (B) un compuesto hidroxilado, por ejemplo, pentaeritritol; (C) una polioxialquilen poliamina, por ejemplo, polioxipropileno diamina, o (D) una polialquilen diamina, por ejemplo, polietileno diamina y tetraetilen pentamina usando 0,3 a 2 moles de (B), (C) y/o (D) por mol de (A). Otra combinación de dispersante preferente comprende una combinación de (A) anhídrido

poliisobutenil succínico con (B) una polialquilen poliamina, por ejemplo, tetraetilen pentamina, y (C) un alcohol polihidroxilado o amina alifática primaria sustituida con polihidroxi, por ejemplo, pentaeritritol o trimetilolaminometano, como se describe en la patente de Estados Unidos nº 3.632.511.

5 Otra clase de dispersantes exentos de cenizas de alto peso molecular comprende los productos de condensación de base de Mannich. En general, estos productos se preparan condensando aproximadamente un mol de un mono- o polihidroxibenceno sustituido con alquilo con aproximadamente 1 a 2,5 moles de compuesto(s) carbonílico(s) (por ejemplo, formaldehído y paraformaldehído) y aproximadamente 0,5 a 2 moles de polialquilenamina, como se divulga, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos nº 3.442.808. Tales productos de condensación de base de Mannich pueden incluir un producto polimérico de una polimerización catalizada por metaloceno como sustituyente en el grupo benceno, o se pueden hacer reaccionar con un compuesto que contenga dicho polímero sustituido en un anhídrido succínico de una forma similar a la descrita en la patente de Estados Unidos nº 3.442.808. Ejemplos de polímeros olefínicos funcionalizados y/o derivatizados usando sistemas de catalizadores metalocénicos se describen en las publicaciones identificadas *supra*.

15 El dispersante se puede tratar además posteriormente por una diversidad de postratamientos convencionales tales como boración, como se describe de forma general en las patentes de Estados Unidos números 3.087.936 y 3.254.025. La boración del dispersante se lleva a cabo fácilmente tratando un dispersante que contiene nitrógeno de acilo con un compuesto de boro tal como óxido de boro, haluro de boro, ácidos de boro y ésteres de ácidos de boro, en una cantidad suficiente para proporcionar de 0,1 a 20 proporciones atómicas de boro por cada mol de composición de nitrógeno acilado. Dispersantes útiles contienen de 0,05 a 2,0, por ejemplo, de 0,05 a 0,7% en masa de boro. El boro, que aparece en el producto como polímeros de ácido bórico deshidratados (principalmente (HBO₂)₃), se cree que se une a las imidas y diimidas del dispersante en forma de sales de amina, por ejemplo, la sal metaborato de la diimida. La boración de puede llevar a cabo añadiendo de 0,5 a 4, por ejemplo, de 1 a 3% en masa (en base a la masa de compuesto de acil nitrógeno) de un compuesto de boro, preferentemente ácido bórico, normalmente como una suspensión, al compuesto de acil nitrógeno y calentando con agitación de 135 a 190, por ejemplo, de 140 a 170 °C, durante 1 a 5 horas, seguido por destilación del nitrógeno. De forma alternativa, el tratamiento con boro se puede llevar a cabo añadiendo ácido bórico a una mezcla de reacción caliente del material de ácido dicarboxílico y amina, mientras se elimina el agua. También se pueden aplicar otros procesos de posreacción habitualmente conocidos en la técnica.

30 El dispersante también se puede tratar con posterioridad mediante reacción con lo que se denomina "agente de remate" adecuado. De forma habitual, los dispersantes que contienen nitrógeno han sido "rematados" para reducir los efectos adversos que tales dispersantes tienen sobre las juntas herméticas del motor de fluoroelastómero. Se conocen numerosos agentes de remate y procedimientos de remate. De los "agentes de remate" conocidos los más adecuados son los que convierten grupos amino básicos del dispersante en restos no básicos (por ejemplo, grupos amido o imido). La reacción de un dispersante que contiene nitrógeno y acetoacetato de alquilo (por ejemplo, acetoacetato de etilo (EAA)) se describe, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos números 4.839.071; 4.839.072 y 4.579.675. La reacción de un dispersante que contiene nitrógeno y ácido fórmico se describe, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos nº 3.185.704. La reacción de un dispersante que contiene nitrógeno y otros agentes de remate adecuados se describe en las patentes de Estados Unidos números 4.663.064 (ácido glicólico); 4.612.132; 5.334.321; 5.356.552; 5.716.912; 5.849.676; 5.861.363 (carbonatos de alquilo y de alquilenos, por ejemplo, carbonato de etileno); 5.328.622 (mono-epóxido); 5.026.495; 5.085.788; 5.259.906; 5.407.591 (poli (por ejemplo, bis)-epóxidos) y 4.686.054 (anhídrido maleico y anhídrido succínico). La lista anterior no es exhaustiva y son conocidos por los expertos en la técnica otros procedimientos para rematar dispersantes que contienen nitrógeno.

Aceite de viscosidad lubricante (A)

45 Aceites de viscosidad lubricante útiles en el contexto de la presente invención se pueden seleccionar de aceites lubricantes naturales, aceites lubricantes sintéticos y mezclas de los mismos. El aceite lubricante puede tener una viscosidad que varíe desde aceites minerales de destilados ligeros a aceites lubricantes pesados tales como agentes para motores de gasolina, aceites lubricantes minerales y aceites para motores diesel pesados. En general, la viscosidad del aceite varía de 2 a 40, en especial de 4 a 20, centistokes medida a 100 °C.

50 Aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino, aceite de tocino); aceites de petróleo líquidos y aceites minerales hidrorrefinados, tratados con disolvente o tratados con ácido de los tipos parafínico, nafténico y parafínico-nafténico mixtos. También sirven como aceites de base útiles aceites de viscosidad lubricante derivados de carbón y de esquistos bituminosos.

55 Aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites hidrocarbonados y aceites hidrocarbonados sustituidos con halógeno tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (por ejemplo, polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos)); alquilbencenos (por ejemplo, dodecibencenos, tetradecibencenos, dinonilbencenos, di(2-etilhexil)bencenos); polifenilos (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, polifenoles alquilados); y difenil éteres alquilados y difenilsulfuros alquilados y derivados, análogos y homólogos de los mismos. También son útiles aceites sintéticos derivados de procesos de licuefacción de gas a partir de compuestos hidrocarbonados sintetizados por el método de Fischer-Tropsch, a los que se hace

referencia corrientemente como aceites de base gas a líquido o "GTL".

Polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo y sus derivados en los que los grupos hidroxilo terminales han sido modificados por esterificación, eterificación y similares, constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Estos se ejemplifican por polímeros de polioxialquileo preparados por polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, y los alquil y aril éteres de polímeros de polioxialquileo (por ejemplo, éter de poliisopropilenglicol con un peso molecular de 1000 o difeniléter de polietilenglicol con un peso molecular de 1000 a 1500); y sus ésteres mono- y policarboxílicos, por ejemplo, los ésteres de ácido acético, ésteres mixtos de ácidos grasos C₃-C₈ y diéster de oxo ácido C₁₃ de tetraetilenglicol.

Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquil succínicos y ácidos alquencil succínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebásico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido linoleico dimérico, ácido malónico, ácido alquilmalónico, ácidos alquencil malónico) con una diversidad de alcoholes (por ejemplo, alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoéter de dietilenglicol, propilenglicol). Ejemplos específicos de tales ésteres incluyen adipato de dibutilo, sebacado de di(2-etilhexilo), fumarato de di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, azelato de diisooctilo, azelato de diisododecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, el diéster 2-etilhexílico de ácido linoleico dimérico y el éster complejo formado por reacción de un mol de ácido sebásico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.

Ésteres útiles como aceites sintéticos también incluyen los preparados a partir de ácidos monocarboxílicos C₅ a C₁₂ y polioles y polioliésteres tales como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.

Aceites con base de silicio tales como aceites de polialquil-, poliaril-, polialcoxi- o poliariloxisilicona y aceites de silicato comprenden otra clase útil de lubricantes sintéticos; tales aceites incluyen silicato de tetraetilo, silicato de tetraisopropilo, silicato de tetra-(2-etilhexilo), silicato de tetra-(4-metil-2-etilhexilo), silicato de tetra-(p-terc-butyl-fenilo), hexa-(4-metil-2-etilhexil)disiloxano, poli(metil)siloxanos y poli(metifenil)siloxanos. Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo (por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, éster dietílico de ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos poliméricos.

El aceite de viscosidad lubricante puede comprender materias primas de base del Grupo I, Grupo II o Grupo III, o mezclas de aceites de base de las materias primas de base antes citadas. De preferencia, el aceite de viscosidad lubricante es una materia prima de base del Grupo II o del Grupo III, o una mezcla de las mismas, o una mezcla de una materia prima de base del Grupo I y una o más de una materia prima de base del Grupo II y del Grupo III. Preferentemente, una cantidad mayoritaria del aceite de viscosidad lubricante es una materia prima de base del Grupo II, Grupo III, Grupo IV o Grupo V, o una mezcla de las mismas. La materia prima de base o mezcla de materias primas de base tiene preferentemente un contenido en saturados de al menos 65, más preferentemente al menos 75, tal como al menos 85%. Lo más preferentemente, la materia prima de base o mezcla de materias primas de base, tiene un contenido en saturados mayor de 90%. Preferentemente, el aceite o mezcla de aceites tendrá un contenido en azufre menor de 1, preferentemente menor de 0,6, lo más preferentemente menor de 0,4%.

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

Las definiciones para las materias primas de base y aceites de base de esta invención son las mismas que se encuentran en la publicación del Instituto Americano del Petróleo "American Petroleum Institute" (API) "Engine Oil Licensing and Certification System", Industry Services Department, Decimocuarta edición, diciembre de 1996, Adenda 1, diciembre de 1998. Dicha publicación clasifica las materias primas de base como sigue:

- a) Las materias primas de base del Grupo I contienen menos de 90 por ciento de saturados y/o más de 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor o igual de 80 y menor de 120 usando los procedimientos de ensayo especificados en la Tabla 1.
- b) Las materias primas de base del Grupo II contienen una cantidad mayor o igual de 90 por ciento de saturados y menor o igual de 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor o igual de 80 y menor de 120 usando los procedimientos de ensayo especificados en la Tabla 1.
- c) Las materias primas de base del Grupo III contienen una cantidad mayor o igual de 90 por ciento de saturados y menor o igual de 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor o igual de 120 usando los procedimientos de ensayo especificados en la Tabla 1.
- d) Las materias primas de base del Grupo IV son polialfaolefinas (PAO).
- e) Las materias primas de base del Grupo V incluyen todas las materias primas de base restantes no incluidas en los Grupos I, II, III o IV.

Tabla 1 - Procedimientos de análisis para las materias primas de base

| Propiedad | Procedimiento de ensayo |
|----------------------|-------------------------|
| Saturados | ASTM D 2007 |
| Índice de viscosidad | ASTM D 2270 |
| Azufre | ASTM D 2622 |
| | ASTM D 4294 |
| | ASTM D 4927 |
| | ASTM D 3120 |

(B) Combinación de aditivos

5 Como se ha indicado, la relación masa:masa de (B1) a (B2) varía en el intervalo de 1:3 a 9:1. Preferentemente, en el intervalo de 1:1 a 6:1, más preferentemente, en el intervalo de 3:1 a 6:1. Las masas respectivas se dan en términos de ingrediente activo.

La relación de (B1) a (B2) se puede expresar como el % en masa de (B1), como ingrediente activo, respecto al % en masa de nitrógeno en (B2). Por ejemplo, en estos términos, puede ser 30:1 a 750:1, tal como 80:1 a 500:1, por ejemplo 250:1 a 500:1; preferentemente, es 40:1 a 80:1.

10 Además, como se ha indicado, la combinación de aditivos (B) constituye de 0,04 a 5% en masa de la composición de aceite lubricante. Preferentemente, constituye de 0,2 a 2,5, más preferentemente, de 0,4 a 2% en masa.

Además, la concentración de (B2) en la composición de aceite lubricante, expresada como % en masa de nitrógeno, puede ser menor de 0,03, tal como menor de 0,02, por ejemplo, en el intervalo de 0,002 a 0,01, tal como en el intervalo de 0,004 a 0,004 o hasta 0,01% en masa.

15 Coaditivos

La composición de aceite lubricante, que será útil en un motor diesel de pistón tubular o en un motor diesel de cruceta, contendrá al menos un detergente metálico sobrebasificado para proporcionar el TBN requerido. Tales detergentes son bien conocidos y establecidos en la técnica y los ejemplos incluyen aditivos de metales alcalinos o alcalinotérreos tales como sales de calcio, magnesio, sodio o bario solubles en aceite o dispersables en aceite de tensioactivos seleccionados de fenol, ácido sulfónico, ácido carboxílico, ácido salicílico y ácido nafténico, en los que la sobrebasificación se proporciona por sales insolubles en aceite del metal, por ejemplo, carbonato, carbonato básico, acetato, formiato, hidróxido u oxalato, que están estabilizadas por la sal soluble en aceite del tensioactivo. El metal de la sal del tensioactivo soluble en aceite puede ser igual o distinto del metal de la sal insoluble en aceite. De preferencia, el metal, sea el metal de la sal soluble en aceite o de la sal insoluble en aceite, es calcio.

20 El TBN del detergente puede ser bajo, es decir, menor de 50, medio, es decir, de 50-150, o alto, es decir, mayor de 150. De preferencia, el TBN es medio o alto, es decir, mayor de 50. Más preferentemente, el TBN es al menos 60, más preferentemente, al menos 100, más preferentemente al menos 150 y hasta 500, tal como hasta 350.

Tensioactivos para el sistema tensioactivo del detergente sobrebasificado contienen preferentemente al menos un grupo hidrocarbilo, por ejemplo, como sustituyente en un anillo aromático. El término "hidrocarbilo" tal como se usa en el presente documento, significa que el grupo en cuestión está formado esencialmente de átomos de hidrógeno y carbono, y está unido al resto de la molécula a través de un átomo de carbono pero no excluye la presencia de otros átomos o grupos en una proporción insuficiente para que le reste las características sustancialmente hidrocarbonadas del grupo. De forma ventajosa, los grupos hidrocarbilo en los tensioactivos para uso conforme a la invención son grupos alifáticos, preferentemente, grupos alquilo o alquileo, en especial, grupos alquilo, que pueden ser lineales o ramificados. El número total de átomos de carbono en los tensioactivos será al menos suficiente para impartir la solubilidad deseada en el aceite.

Otros coaditivos que se pueden usar incluyen, por ejemplo:

40 Aditivos antidesgaste tales como sales metálicas (por ejemplo, cinc) de dihidrocarbilo-ditiofosfatos (por ejemplo, en una cantidad de 0,1 a 3,0% en masa de la composición de aceite lubricante), antioxidantes, o inhibidores de la oxidación, por ejemplo, en forma de aminas aromáticas o fenoles impedidos (por ejemplo, en una cantidad de hasta 3% en masa de la composición de aceite lubricante).

Si fuera necesario, se pueden disponer otros aditivos tales como depresores del punto de fluidez crítica, antiespumantes, inhibidores de óxido metálico y desemulsionantes.

45 Los términos "soluble en aceite" o "dispersable en aceite" tal como se usa en el presente documento no indican necesariamente que los compuestos o aditivos sean solubles, puedan disolverse, sean miscibles o se puedan suspender en el aceite en todas las proporciones. Sin embargo, significa que éstos son, por ejemplo, solubles o dispersables de forma estable en aceite en un grado suficiente para ejercer su efecto deseado en el entorno en el

que se emplee el aceite. Por otro lado, la incorporación adicional de otros aditivos también puede permitir la incorporación de mayores niveles de un aditivo particular, si así se desea.

Las composiciones de lubricante de esta invención comprenden componentes individuales (es decir, separados) que pueden alterarse o no químicamente antes y después de la mezcla.

- 5 Puede ser deseable, aunque no fundamental, preparar uno o más envases o concentrados de aditivos que comprendan aditivos, por lo que se pueden añadir varios aditivos de forma simultánea al aceite para formar la composición de aceite lubricante. La disolución del envase o envases de aditivos en el aceite lubricante puede verse facilitada por disolventes y mezclar acompañando de un leve calentamiento, aunque esto no es esencial. El envase o envases de aditivos se formularán de forma típica para que contengan los aditivos en cantidades apropiadas para proporcionar la concentración deseada, y/o para llevar a cabo la función deseada en la formulación final cuando el envase o envases de aditivos se combinen con una cantidad predeterminada de lubricante de base.

- 15 Así, los aditivos se pueden mezclar con pequeñas cantidades de aceite de base u otros disolventes compatibles junto con otros aditivos deseables para formar envases de aditivos que contengan ingredientes activos en una cantidad, en base al envase de aditivo, de por ejemplo, 2,5 a 90, preferentemente de 5 a 75, lo más preferentemente de 8 a 60, % en masa, de los aditivos en las proporciones apropiadas, siendo el resto aceite de base.

Ejemplos

Esta invención se describirá ahora en los siguientes ejemplos que no pretenden limitar el alcance de sus reivindicaciones.

Síntesis

20 Ejemplo de síntesis 1

Preparación de un compuesto de Fórmula (II):

Etapas 1 - Preparación de 2-(2-naftiloxi)etanol

- 25 Se cargó un recipiente de resina de dos litros equipado con agitador mecánico, condensador/trampa de Dean-Stark y entradas para nitrógeno, con 2-naftol (600 g, 4,16 mol), carbonato de etileno (372 g, 4,22 mol) y xileno (200 g), y la mezcla se calentó hasta 90 °C bajo nitrógeno. Se añadió hidróxido sódico acuoso (50% en masa, 3,0 g) y se eliminó el agua por destilación azeotrópica a 165 °C. La mezcla de reacción se mantuvo a 165 °C durante 2 horas. A medida que transcurría la reacción se generaba CO₂ y se determinó que la reacción estaba cerca de finalizar cuando cesó la generación de CO₂. El producto se recogió y solidificó mientras se enfriaba hasta temperatura ambiente. La finalización de la reacción se confirmó por FT-IR y HPLC. La estructura del 2-(2-naftiloxi)etanol producto se confirmó por RMN de ¹H y ¹³C.

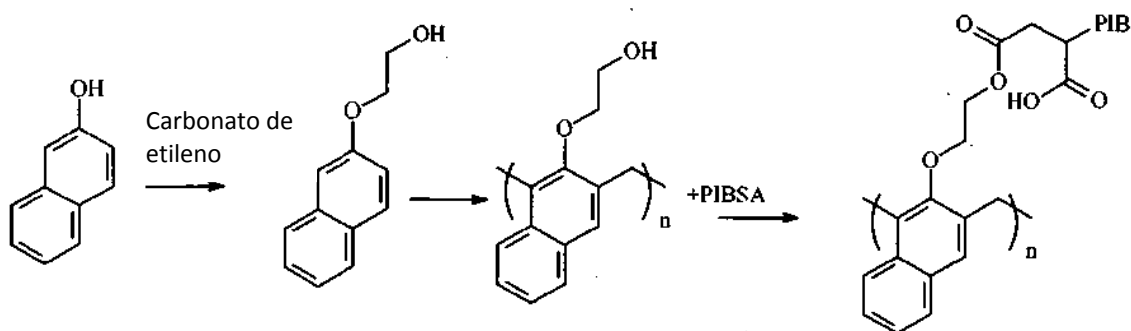
Etapas 2 - Oligomerización de 2-(2-naftiloxi)etanol

- 35 Se cargó un recipiente de resina de dos litros equipado con agitador mecánico, condensador/trampa de Dean-Stark y entradas para nitrógeno, con 2-(2-naftiloxi)etanol de la Etapa 1, tolueno (200 g), SA 117 (60,0 g), y la mezcla se calentó hasta 70 °C bajo nitrógeno. Se añadió para-formaldehído durante 15 min a 70 - 80 °C, y se calentó hasta 90 °C y la mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos a 1 hora. La temperatura se aumentó gradualmente hasta 110 °C a 120 °C durante 2-3 horas y se eliminó el agua (75-83 ml) por destilación azeotrópica. El polímero se recogió y solidificó mientras se enfriaba hasta temperatura ambiente. Se determinó el Mn por GPC usando patrón de poliestireno corregido con el volumen de elución de 2-(2-naftiloxi)etanol como patrón interno. Se usó como eluyente THF. (Mn de 1000 dalton). La RMN de ¹H y de ¹³C confirmaron la estructura. Los análisis por FDMS y MALDI-TOF indicaron que el producto contenía una mezcla de oligómero de 2-(2-naftiloxi)etanol enlazado por metileno de Fórmula (I) que contenía de 2 a 24 unidades de 2-(2-naftiloxi)etanol (m es 1 a 23).

Etapas 3 - Reacción de oligómero de 2-(2-naftiloxi)etanol enlazado por metileno y agente acilante (PIBSA)

- 45 Se cargó un recipiente de resina de cinco litros equipado con agitador mecánico, condensador/trampa de Dean-Stark, entradas para nitrógeno y embudo adicional con poli(2-(2-naftiloxi)etanol)-co-formaldehído de la Etapa 2, tolueno (200 g), y la mezcla se calentó hasta 120 °C bajo nitrógeno. Se añadió en varias porciones anhídrido poliisobutenil succínico (PIBSA Mn de 450, 2.500 g) (~250 g a intervalos de 30 minutos) y la temperatura se mantuvo a 120 °C durante 2 horas seguido por calentamiento hasta 140 °C bajo purga de nitrógeno durante otras 2 horas más para eliminar todo el disolvente por destilación hasta peso constante. Se añadió aceite de base (AMEXOM 100 N, 1100 g) y el producto se recogió a temperatura ambiente. Los análisis por GPC y FT-IR confirmaron la estructura deseada.

El esquema de reacción que representa la síntesis anterior es como se muestra a continuación:



Ensayos y resultados

Los siguientes ejemplos usan un ensayo de eliminación de agua con centrifuga que evalúa la capacidad de un aceite para eliminar agua de una mezcla de ensayo preparada de aceite y agua. El ensayo usa una centrifuga Alfa Laval MAB103B 2.0 acoplada a una bomba peristáltica Watson Marlow. La centrifuga se sella con 800 ml de agua. Se realiza una medida de la cantidad de depósitos formados en la centrifuga durante el ensayo. Se mezclan cantidades previamente medidas de agua y del aceite de ensayo y luego se hacen pasar a través de la centrifuga a un caudal de 2 litros/minuto. El ensayo se lleva a cabo durante una hora y media, dejando que la mezcla pase a través de la centrifuga durante aproximadamente 10 minutos. Se pesa la centrifuga antes y después del ensayo. Un lubricante para motor diesel de pistón tubular de baja calidad producirá una mayor cantidad de depósitos en el sistema de la centrifuga.

Se ensayaron un grupo de formulaciones lubricantes como se muestra en la tabla siguiente. Los Ejemplos de referencia A, B y C tienen fines comparativos. El Ejemplo 1 es un ejemplo de la invención. La clave para la tabla es como sigue:

15 PIBSA/PAM: es un dispersante de anhídrido poliisobutenil succínico/poliamina.

PmNE: es el producto final del Ejemplo de síntesis 1 anterior.

Cada formulación comprendía un aceite de base del Grupo II y una materia prima base parafínica del Grupo 1, un aditivo antidesgaste de dihidrocarbilo-ditiofosfato de cinc, y un sistema detergente en forma de un salicilato de calcio de 225 TBN y un salicilato de calcio de 350 TBN en la relación (masa:masa) de 1,419:1. Adicionalmente, cada formulación contenía uno o ambos de PIBSA/PAM y el PmNE en las cantidades (% en masa) dadas en la tabla siguiente; en caso contrario, las formulaciones son equivalentes.

| Ejemplo | PmNe (ingrediente activo) | PIBSA/PAM (% en masa de N) | Masa total de depósitos medida (g) |
|--------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| Referencia A | | 0,012* | 140 |
| Referencia B | 0,4 | - | 72 |
| Referencia C | - | 0,00426** | 35 |
| 1 | 0,32 | 0,00426** | 45 |

* corresponde a 0,6% en masa de ingrediente activo
 ** corresponde a 0,1% en masa de ingrediente activo

El Ejemplo de referencia C contiene una baja proporción total de dispersante y, por tanto, presenta un buen resultado de eliminación de agua como se demuestra por la baja masa de depósitos. Sin embargo, el Ejemplo de referencia C, presentará unas malas propiedades de tratamiento de agua debido a su baja proporción total de dispersante.

Los Ejemplos de referencia A y B, que contienen, respectivamente, PIBSA/PAM y PmNE como único dispersante y, para el Ejemplo de referencia A, en una mayor proporción que en el Ejemplo de referencia C, presentan malas propiedades de eliminación de agua.

30 El Ejemplo 1 de la invención contiene tanto PIBSA/PAM como PmNE y presenta un comportamiento de eliminación de agua mucho mejor que los Ejemplos de referencia A y B a la misma relación de tratamiento con dispersante total. Además, a causa de su mayor relación de tratamiento con dispersante total, el Ejemplo 1 presentará propiedades mucho mejores en el tratamiento de hollín que el Ejemplo de referencia C.

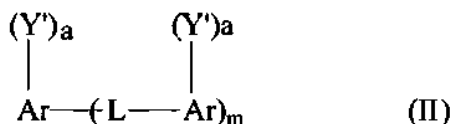
REIVINDICACIONES

1. Una composición de aceite lubricante para un motor diesel de pistón tubular o de cruceta que tiene un índice de basicidad total de al menos 15 mg KOH/g, determinado por la norma ASTM D2896, que comprende:

(A) al menos 40% en masa de un aceite de viscosidad lubricante; y

5 (B) de 0,04 a 5% en masa, expresado como ingrediente activo, del aceite lubricante, de una combinación de:

(B1) al menos un compuesto aromático enlazado de la fórmula:



en la que:

Ar es naftaleno;

10 L es CH₂;

Y' es ZOCH₂CH₂O-, donde Z es un grupo acilo; cada a es independientemente 0 a 3, con la condición de que al menos un resto Ar tenga al menos un grupo Y'; y m es 1 a 100; y

(B2) al menos un dispersante que contiene nitrógeno, que es una polibutenil polialquilenamina succinimida derivada de polibuteno que tiene un Mn de 900 a 2500,

15 en el que la relación masa:masa de (B1) a (B2) varía en el intervalo de 1:3 a 9:1; y la concentración de (B2) en la composición de aceite lubricante, expresada como el % en masa de nitrógeno, es menor de 0,03% en masa.

2. Composición de aceite lubricante para un motor diesel de pistón tubular o de cruceta según la reivindicación 1, en la que dicha relación masa:masa de (B1) a (B2) varía en el intervalo de 1:1 a 6:1.

20 3. Composición de aceite lubricante para un motor diesel de pistón tubular o de cruceta según las reivindicaciones 1 o 2, en la que dicha relación masa:masa de (B1) a (B2) varía en el intervalo de 3:1 a 6:1.

4. Composición de aceite lubricante para un motor diesel de pistón tubular o de cruceta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que Z es un grupo acilo derivado de un agente acilante de polialquil o polialquénil succínico que tiene un Mn de 100 a 5000.

25 5. Composición de aceite lubricante para un motor diesel de pistón tubular o de cruceta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de aceite lubricante comprende uno o más aditivos detergentes de salicilato de calcio sobrebasificados y tiene un índice de basicidad total de al menos 15 mg KOH/g, determinado por la norma ASTM D2896.

30 6. Un procedimiento para lubricar un motor diesel de pistón tubular o de cruceta que tiene un sistema centrífugo que incluye agua como medio de sellado, que comprende la operación del motor y la lubricación del motor de pistón tubular o la lubricación del sistema del motor de cruceta con una composición de aceite lubricante que comprende o que se prepara mezclando:

(A) un aceite de viscosidad lubricante, en exceso del 50% en masa de la composición; y

35 (B) de 0,04 a 5% en masa, expresado como ingrediente activo, del aceite lubricante de una combinación de (B1) y (B2) como se define en la reivindicación 1.

40 7. Un procedimiento para mejorar las propiedades de eliminación de agua, medidas por un ensayo de eliminación de agua en centrífuga, de una composición de aceite lubricante en la lubricación de un motor de pistón tubular o en la lubricación del sistema de un motor diesel de cruceta empleando una composición de aceite lubricante como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, cuando se compara con una composición de aceite lubricante correspondiente en la que (B) contiene solo (B2).