

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 938**

51 Int. Cl.:  
**C10M 163/00** (2006.01)  
**C10M 167/00** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05110265 .5**
- 96 Fecha de presentación: **02.11.2005**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1661970**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.05.2006**

54 Título: **Composiciones de aceite lubricante**

30 Prioridad:  
**30.11.2004 EP 04257416**

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  
PO BOX 1 MILTON HILL BUSINESS AND  
TECHNOLOGY CENTRE  
ABINGDON OXFORDSHIRE OX13 6BB, GB**

72 Inventor/es:  
**Irving, Matthew y  
Arrowsmith, Stephen**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 380 938 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de aceite lubricante.

La presente invención se refiere a composiciones de aceite lubricante. Más en particular, la presente invención se refiere a composiciones de aceite lubricante que proporcionan un comportamiento lubricante mejorado en motores diesel provistos de sistemas de recirculación de gases de escape (EGR) que tienen niveles reducidos de cenizas sulfatadas, fósforo y azufre (bajo contenido en "SAPS").

## Antecedentes de la invención

Los problemas medioambientales han conducido a continuos esfuerzos por reducir las emisiones de NO<sub>x</sub> de los motores de combustión interna encendidos por compresión (diesel). La última tecnología que se ha usado para reducir las emisiones de NO<sub>x</sub> de motores diesel se conoce como recirculación de gases de escape o EGR. La EGR reduce las emisiones de NO<sub>x</sub> mediante la introducción de componentes no combustibles (gas de escape) en la carga de aire-combustible de entrada introducida en la cámara de combustión del motor. Esto reduce la temperatura de llama máxima y la generación de NO<sub>x</sub>. Además del simple efecto de dilución de la EGR, enfriando el gas de escape antes de que sea devuelto al motor se consigue incluso una mayor reducción en la emisión de NO<sub>x</sub>. La carga de entrada al enfriador permite un mejor llenado del cilindro y así, mejora la generación de potencia. Además, debido a que los componentes de la EGR tienen mayores valores caloríficos específicos que la mezcla de aire y combustible de entrada, el gas de EGR enfría adicionalmente la mezcla de combustible conduciendo a una mayor generación de potencia y a una mejor economía de combustible a un nivel determinado de generación de NO<sub>x</sub>.

El documento EP 1203804 describe aceites lubricantes para uso con motores diesel que pueden comprender un sistema EGR para reducir el desgaste en condiciones de altos niveles de hollín. Las composiciones de aceite lubricante comprenden de 0,03 a 0,50% en peso de molibdeno de un detiocarbamato de oximolibdeno, de 0,04 a 0,50% en peso de fósforo de un dialquilditiofosfonato de cinc y al menos una sal de calcio, magnesio o cinc de un salicilato de alquilo que proporciona de 0,004 a 1,0% en peso de Ca, de 0,002 a 0,60% en peso de Mg o de 0,006 a 1,60% en peso de Zn, respectivamente.

El combustible diesel contiene azufre. Incluso el combustible diesel "con bajo contenido en azufre" contiene de 300 a 500 ppm de azufre. Cuando el combustible se quema en el motor, este azufre se convierte en SO<sub>x</sub>. Además, uno de los subproductos principales de la combustión de un combustible hidrocarbonato es vapor de agua. Por tanto, la corriente de escape contiene ciertos niveles de NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> y vapor de agua.

El documento US 2004/0102335 A1 describe un lubricante que tiene un contenido reducido de fósforo y de azufre manteniendo al mismo tiempo un comportamiento aceptable; que comprende un detergente de sulfonato metálico, un detergente de salixarato metálico, un detergente de saligenina metálico y opcionalmente otro detergente metálico.

En el pasado, la presencia de estas sustancias no ha resultado un problema debido a que los gases de escape permanecían extremadamente calientes y estos componentes eran expulsados en un estado gaseoso desasociado. Sin embargo, cuando el motor está equipado con un sistema EGR y el gas de escape se mezcla con aire de entrada frío y se recircula a través del motor, el vapor de agua puede condensar y reaccionar con los componentes NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub> formando una neblina de ácidos nítrico y sulfúrico en la corriente EGR. Este fenómeno se ve exacerbado además cuando la corriente de EGR es enfriada antes de ser devuelta al motor.

Junto con el desarrollo del motor con EGR condensado, se ha producido un esfuerzo continuado por reducir el contenido de cenizas sulfatadas, fósforo y azufre en el lubricante del cárter debido tanto a problemas medioambientales como por garantizar compatibilidad con los dispositivos de control de la contaminación usados en combinación con los modernos motores (por ejemplo, convertidores catalíticos de tres vías y filtros de partículas). En Europa, un lubricante que cumpla la norma ACEA E6 de bajo contenido en SAPS debe cumplir, entre otros, el ensayo de motor "Mack T10", que mide el comportamiento en un motor que tiene un alto grado de recirculación de gases de escape enfriados, y la presencia resultante de un mayor nivel de ácidos minerales inorgánicos.

El documento EP 1310549 se refiere a composiciones de aceite lubricante que contienen un contenido reducido en fósforo con un aceptable comportamiento frente al desgaste. La reducción del fósforo se compensa mediante la inclusión de boro. El lubricante puede incluir adicionalmente más molibdeno para proporcionar un comportamiento mejorado frente a la fricción y comportamiento frente a la oxidación.

El documento WO 2005/021693 divulga un lubricante que está sustancialmente exento de cinc y fósforo que comprende un detergente metálico, un dispersante exento de cenizas, al menos uno de los cuales está borado, un antioxidante aminico exento de cenizas y un compuesto de molibdeno trinuclear exento de fósforo, que comprende al menos 120 ppm de boro y al menos 80 ppm de molibdeno.

Los detergentes de salicilato son conocidos por proporcionar una detergencia que es superior a la de los detergentes basados en fenato y sulfonato. Debido a esta mejor detergencia, el uso de un detergente de salicilato permite una reducción en la relación de tratamiento, y una reducción correspondiente en el contenido metálico al que contribuye la detergencia. Así, los detergentes de salicilato se han visto favorecidos en la formulación de

composiciones de aceites lubricantes con bajo contenido en SAPS. Ya se conoce el uso de una combinación de un detergente de salicilato con bajo índice de basicidad (neutro) y un detergente de salicilato con alto índice de basicidad (sobrebasicados) permitiendo a los formuladores equilibrar de forma precisa la detergencia y la capacidad de neutralización de los ácidos, con el mínimo nivel de cenizas. Los detergentes de salicilato de calcio son los usados más comúnmente debido a una percepción de que los detergentes basados en magnesio pueden ser la causa de ciertas deficiencias en el comportamiento, en particular pulido del interior del cilindro, en diversos ensayos normalizados en la industria a la que se someten los lubricantes.

En la formulación de lubricantes con bajo contenido en SAPS para la categoría ACEA E6, la cantidad de cenizas con las que contribuye el detergente o detergentes de salicilato de calcio, combinada con las cenizas con las que contribuyen los agentes antidesgaste que contienen cenizas en la formulación, debe ser menor de el límite de 1,0% en masa del contenido en cenizas de la especificación. La necesidad de cumplir esta estricta limitación sobre el nivel de cenizas y proporcionar un adecuado comportamiento de detergencia conduce a los formuladores a reducir el nivel de sobrebasicación del detergente. Sin embargo, esta reducción en la cantidad de sobrebasicación reduce la capacidad de neutralización de ácidos de la contribución del aceite lubricante. Se encontró que los lubricantes que contienen niveles reducidos de sobrebasicación en el detergente proporcionaban una inaceptable pérdida de peso en el anillo superior, y en menor grado, un desgaste lineal en el cilindro, en el ensayo Mack T10. Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, se cree que estos problemas de comportamiento se deben a la corrosión ácida en el área de la ranura superior del pistón del motor.

Por tanto, sería ventajoso identificar composiciones de aceite lubricante con bajo contenido en SAPS con mejor comportamiento en motores diesel, en particular, motores diesel equipados con sistemas de EGR. De forma sorprendente, se ha encontrado que seleccionando ciertas combinaciones de detergente e introduciendo cantidades relativamente pequeñas de compuestos que contienen molibdeno y azufre, se pueden proporcionar composiciones de aceite lubricante con bajo contenido en SAPS que demuestren un comportamiento excelente en motores diesel, incluyendo motores diesel provistos con sistemas de EGR.

## 25 Sumario de la invención

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona una composición de aceite lubricante que tiene un contenido en cenizas sulfatadas no superior a 1,0% en masa y que contiene de 300 a menos de 800 ppm de fósforo, que comprende una cantidad mayoritaria de aceite de viscosidad lubricante, una cantidad minoritaria de detergente de salicilato de calcio, una cantidad de detergente basado en magnesio que proporciona a la composición de aceite lubricante al menos 200 ppm de magnesio, una cantidad de compuesto de molibdeno que contiene azufre que proporciona a la composición de aceite lubricante al menos 20 ppm de molibdeno, al menos un dispersante que contiene nitrógeno que proporciona a la composición de aceite lubricante al menos 0,09% en masa de nitrógeno y un dihidrocarbilo-ditiofosfato de cinc.

Preferentemente, el detergente de salicilato de calcio es uno o más detergentes de salicilato de calcio sobrebasicado, o una combinación de uno o más detergentes de salicilato de calcio sobrebasicados y uno o más detergentes de salicilato de calcio neutros.

Preferentemente, la composición de aceite lubricante es una composición de aceite lubricante para motor diesel pesado.

Preferentemente, la composición de aceite lubricante tiene un contenido en azufre no mayor de 0,4% en masa, preferentemente, no mayor de 0,3% en masa.

Otros objetos, ventajas y características de la presente invención se comprenderán por referencia a la siguiente memoria descriptiva.

## Descripción detallada de la invención

La viscosidad del aceite lubricante útil en la práctica de la invención puede variar en viscosidad desde aceites minerales destilados ligeros a aceites lubricantes pesados tales como aceites para motores de gasolina, aceites lubricantes minerales y aceites para motores diesel pesados. En general, la viscosidad del aceite varía de aproximadamente 2 mm<sup>2</sup>/s (centistokes) a aproximadamente 40 mm<sup>2</sup>/s, en especial de aproximadamente 3 mm<sup>2</sup>/s a aproximadamente 20 mm<sup>2</sup>/s, lo más preferentemente, de aproximadamente 4 mm<sup>2</sup>/s a aproximadamente 10 mm<sup>2</sup>/s, medido a 100 °C.

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

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.

5 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 10 C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> y diéster de oxo ácido C<sub>13</sub> 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 azeleico, 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 15 específicos de tales ésteres incluyen adipato de dibutilo, sebacato de di(2-etilhexilo), fumarato de di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, azelato de diisooctilo, azelato de diisodécilo, 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.

20 Ésteres útiles como aceites sintéticos también incluyen los preparados a partir de ácidos monocarboxílicos C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub> y polioles y poliol ésteres tales como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.

Aceites con base de silicio tales como aceites de polialquil-, poliaryl-, polialcoxi- o poliariloxisilicona y aceites de silicato comprenden otras 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-butil-fenilo), 25 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, Grupo III, Grupo IV o Grupo V o mezclas de aceites de base de las materias primas de base antes citadas. De preferencia, el aceite 30 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, 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, Grupo III, Grupo IV o Grupo V. 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%. De preferencia, la materia prima de base o mezcla de materias primas de base es una materia prima de base del Grupo III o superior, o una mezcla de las mismas, o una mezcla de una materia prima de base del Grupo II 35 y una del Grupo III o superior o una mezcla de las mismas. 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% en masa, preferentemente menor de 0,6% en masa, lo más preferentemente menor de 0,4% en masa, tal como menor de 0,3% en masa.

40 Preferentemente la volatilidad del aceite o mezcla de aceites, medida por el ensayo de Noack (ASTM D5880), es menor o igual de 30% en masa, preferentemente menor o igual de 25% en masa, más preferentemente menor o igual de 20% en masa, lo más preferentemente, menor o igual de 16% en masa. 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.

45 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:

50 a) Las materias primas de base del Grupo I contienen una cantidad menor de 90 por ciento de saturados y/o mayor de 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor o igual de 90 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.

55 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 80 y menor 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

5

Los detergentes que contienen metales o que forman cenizas funcionan tanto como detergentes, para reducir o eliminar depósitos, y como neutralizadores de ácidos o inhibidores del óxido, reduciendo de este modo el desgaste y la corrosión y prolongando la vida del motor. Los detergentes comprenden por lo general una cabeza polar con una larga cola hidrófoba. La cabeza polar comprende una sal metálica de un compuesto orgánico ácido. Las sales pueden contener una cantidad sustancialmente estequiométrica del metal, en cuyo caso se describen normalmente como sales normales o neutras y tendrían típicamente un índice de basicidad total o TBN (tal como puede medirse mediante la norma ASTM D2896) de 0 a 80. Es posible incluir grandes cantidades de una base metálica haciendo reaccionar un exceso de un compuesto metálico, tal como un óxido o hidróxido con un gas ácido (por ejemplo dióxido de carbono). El detergente sobrebásificado resultante comprende detergente neutralizado en forma de una capa exterior de micelas con una base metálica inorgánica (por ejemplo, carbonato). Tales detergentes sobrebásificados pueden tener un TBN de 150 o mayor y típicamente de 250 a 450 o mayor.

Los detergentes que se pueden usar incluyen sulfonatos, fenatos, fenatos sulfurados, tiofosfonatos, salicilatos y naftenatos neutros y sobrebásificados solubles en aceite, y otros carboxilatos de un metal solubles en aceite, en particular los metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo, bario, sodio, potasio, litio, calcio y magnesio. Los metales usados más corrientemente son el calcio y el magnesio, que pueden estar presentes ambos en detergentes usados en un lubricante y en mezclas de calcio y/o magnesio con sodio. Detergentes metálicos particularmente adecuados son sulfonatos de calcio sobrebásificados que tienen TBN de 20 a 450, fenatos de calcio neutros y sobrebásificados y fenatos sulfurados que tienen TBN de 50 a 450 y salicilatos de magnesio o de calcio neutros y sobrebásificados que tienen TBN de 20 a 450. Se pueden usar combinaciones de detergentes, ya sean sobrebásificados, neutros o ambos.

Se pueden preparar sulfonatos a partir de ácidos sulfónicos que se obtienen de forma típica por la sulfonación de compuestos hidrocarbonados aromáticos sustituidos con alquilo tales como los obtenidos a partir del fraccionamiento de petróleo o por la alquilación de compuestos hidrocarbonados aromáticos. Ejemplos incluidos son los obtenidos por alquilación de benceno, tolueno, xileno, naftaleno, difenilo o sus derivados halogenados tales como clorobenceno, clorotolueno y cloronaftaleno. La alquilación se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador con agentes de alquilación que tienen de aproximadamente 3 a más de 70 átomos de carbono. Los sulfonatos de alquilarilo contienen normalmente de aproximadamente 9 a aproximadamente 80 o más átomos de carbono, preferentemente de aproximadamente 16 a aproximadamente 60 átomos de carbono por resto aromático sustituido con alquilo.

Los sulfonatos o ácidos alquilaril sulfónicos solubles en aceite se pueden neutralizar con óxidos, hidróxidos, alcóxidos, carbonatos, carboxilatos, sulfuros, hidrosulfuros, nitratos, boratos y éteres del metales. La cantidad de compuesto metálico se elige para que tenga relación con el TBN deseado del producto final aunque, de forma típica, varía de aproximadamente 100 a 220% en masa (preferentemente al menos 125% en masa) de la cantidad requerida estequiométricamente.

Las sales metálicas de fenoles y fenoles sulfurados se preparan por reacción con un compuesto metálico apropiado tal como un óxido o hidróxido y se pueden obtener productos neutros y sobrebásificados por procedimientos bien conocidos en la técnica. Se pueden preparar fenoles sulfurados haciendo reaccionar un fenol con azufre o un compuesto que contenga azufre tal como sulfuro de hidrógeno, monohaluro de azufre o dihaluro de azufre, para formar productos que, por lo general, son mezclas de compuestos en los que 2 o más fenoles están enlazados por puentes de que contienen azufre.

Los detergentes de carboxilato, por ejemplo, salicilatos, se pueden preparar haciendo reaccionar un ácido carboxílico aromático con un compuesto metálico apropiado tal como un óxido o un hidróxido y se pueden obtener productos neutros o sobrebásificados por procedimientos bien conocidos en la técnica. El resto aromático del ácido carboxílico aromático puede contener heteroátomos, tales como nitrógeno y oxígeno. De preferencia, el resto  
5 contiene solo átomos de carbono; más preferentemente el resto contiene seis o más átomos de carbono; por ejemplo, benceno es un resto preferente. El ácido carboxílico aromático puede contener uno o más restos aromáticos, tales como uno o más anillos de benceno, ya sean condensados o conectados a través de puentes alquileo. El resto carboxílico puede estar unido directa o indirectamente al resto aromático. De preferencia, el grupo  
10 ácido carboxílico está unido directamente a un átomo de carbono en el resto aromático, tal como un átomo de carbono del anillo de benceno. Más preferentemente, el resto aromático también contiene un segundo grupo funcional, tal como un grupo hidroxilo o un grupo sulfonato, que puede estar unido directa o indirectamente a un átomo de carbono del resto aromático.

Ejemplos preferentes de ácidos carboxílicos aromáticos son ácidos salicílicos y sus derivados sulfurados, tales como ácido salicílico sustituido con hidrocarbilo y sus derivados. Los expertos en la técnica conocen procedimientos para sulfurar, por ejemplo un ácido salicílico sustituido con hidrocarbilo. Los ácidos salicílicos se preparan de forma típica por carbonilación, por ejemplo, por el procedimiento de Kolbe-Schmitt, de fenóxidos, y en dicho caso, se obtendrán por lo general, normalmente en un diluyente, mezclado con fenol no carboxilado.

Sustituyentes preferentes en ácidos salicílicos solubles en aceite son sustituyentes alquilo. En ácidos salicílicos sustituidos con alquilo los grupos alquilo contienen de forma ventajosa de 5 a 100, preferentemente de 9 a 30, en especial de 14 a 20 átomos de carbono. Cuando hay más de un grupo alquilo, el número promedio de átomos de carbono en los grupos alquilo es preferentemente al menos 9 para garantizar la adecuada solubilidad en el aceite.

Detergentes útiles en general en la formulación de las composiciones de aceite lubricante incluyen también detergentes "híbridos" formados con sistemas tensioactivos mixtos, por ejemplo, fenato/salicilatos, sulfonato/fenatos, sulfonato/salicilatos, sulfonatos/fenatos/salicilatos, como se describe, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos, en trámite junto con la presente, números 6.429.178 y 6.429.179 y en las patentes de Estados Unidos números 6.153.565 y 6.281.179.

Composiciones de aceite lubricante de la presente invención comprenden detergente de salicilato de calcio incluyendo al menos un detergente de salicilato de calcio sobrebásificado o una combinación de al menos un detergente de salicilato de calcio y al menos un detergente de salicilato de calcio neutro (TBN inferior a 100). Preferentemente, se usa detergente de salicilato de calcio en una cantidad que proporciona a la composición de aceite lubricante al menos aproximadamente 0,1, preferentemente al menos 1,15 y, más preferentemente al menos 0,16% en masa de calcio, medido como contenido en cenizas sulfatadas. De preferencia, el detergente de salicilato de calcio se usa en una cantidad que proporciona a la composición de aceite lubricante menos de aproximadamente 0,20% en masa, más preferentemente, menos de 0,18% en masa de calcio, medido como contenido en cenizas sulfatadas (SASH). De preferencia, el detergente de salicilato de calcio contribuye con aproximadamente 5 a aproximadamente 90% del TBN total, tal como de aproximadamente 5 a aproximadamente 70% del TBN total, en particular, de aproximadamente 25 a aproximadamente 55% del TBN total, tal como de aproximadamente 30 a 50%, más preferentemente de aproximadamente 35 a aproximadamente 45% del TBN total de la composición de aceite lubricante.

Las composiciones de aceite lubricante de la presente invención comprenden además al menos un detergente basado en magnesio, que puede ser un detergente de salicilato, un detergente de sulfonato, un detergente de fenato, un detergente de tensioactivo mixto híbrido, o una combinación de los mismos. De preferencia, el detergente de magnesio está presente en una cantidad que proporciona a la composición de aceite lubricante más de 0,02% en masa (200 ppm), tal como más de 0,04% en masa (400 ppm) de magnesio, medido como contenido en cenizas sulfatadas (SASH). De preferencia, el detergente de magnesio está presente en una cantidad que proporciona a la composición de aceite lubricante no más de 0,125% en masa (1250 ppm) de magnesio, tal como desde 200 a 1250 ppm, preferentemente de aproximadamente 500 a aproximadamente 750 ppm de magnesio, medido como contenido en cenizas sulfatadas (SASH). Preferentemente, el detergente o detergentes de magnesio tienen, como promedio, un TBN de al menos 300, tal como de aproximadamente 300 a 500, más preferentemente al menos 400, tal como de aproximadamente 400 a 500. Preferentemente, el detergente de magnesio contribuye con de aproximadamente 5 a aproximadamente 40% del TBN total, tal como de aproximadamente 15 a aproximadamente 35% del TBN total, más preferentemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 30% del TBN total de la composición de aceite lubricante.

Preferentemente, el detergente en total se usa en una cantidad que proporciona a la composición de aceite lubricante de aproximadamente 0,35 a aproximadamente 1,0% en masa, tal como de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 0,9% en masa, más preferentemente de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 0,8% en masa de cenizas sulfatadas (SASH). Preferentemente, la composición de aceite lubricante tiene un TBN de aproximadamente 10 a aproximadamente 15, tal como de aproximadamente 11,5 a aproximadamente 13,5, más preferentemente de aproximadamente 12 a aproximadamente 13. Se puede contribuir al TBN de la composición de aceite lubricante mediante aditivos diferentes de los detergentes. Dispersantes, antioxidantes y agentes antidesgaste pueden en algunos casos contribuir con un 40% o más de la cantidad total del TBN del lubricante.

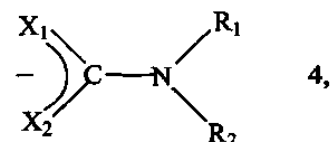
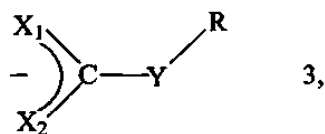
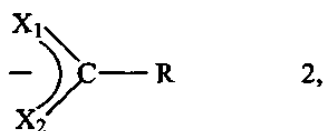
Tradicionalmente en composiciones de aceite lubricante desarrolladas para esta categoría, los detergentes comprenden de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10% en masa, preferentemente de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 7,5% en masa, lo más preferentemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 6,5% en masa de una composición de aceite lubricante formulada para uso en un motor diesel pesado.

- 5 Las composiciones de aceite lubricante de la presente invención comprenden además un compuesto de molibdeno que contiene azufre. Se conocen determinados compuestos de organomolibdeno que contienen azufre por funcionar como modificadores de fricción en composiciones de aceite lubricante, y proporcionar además actividad antioxidante y antidesgaste a una composición de aceite lubricante. Tales compuestos de organomolibdeno que contienen azufre son particularmente bien adecuados para uso como compuestos de molibdeno que contienen azufre de la presente invención.
- 10 Los compuestos de molibdeno que contienen azufre adecuados para la presente invención son compuestos seleccionados del grupo que consiste en ditiocarbamatos, ditioposfato, ditioposfinatos, xantatos, tioantatos, sulfuros de molibdeno solubles en aceite y similares, y mezclas de los mismos. Son particularmente preferentes los ditiocarbamatos, dialquilditioposfosatos, alquixantatos y alquiltioantatos de molibdeno y mezclas de los mismos. Los más preferentes son ditiocarbamato de molibdeno dimérico y trimérico y mezclas de los mismos.
- 15 Entre los compuestos de molibdeno útiles en las composiciones de esta invención se encuentran los compuestos de organomolibdeno de las fórmulas



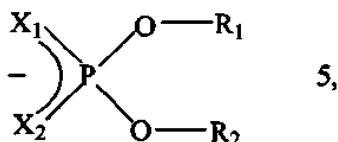
- 20 en las que R es un grupo orgánico seleccionado del grupo que consiste en alquilo, arilo, aralquilo y alcoialquilo, en general de 1 a 30 átomos de carbono y preferentemente de 2 a 12 átomos de carbono y, lo más preferente alquilo de 2 a 12 átomos de carbono. Se prefieren especialmente los dialquilditiocarbamatos de molibdeno.

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



30

y



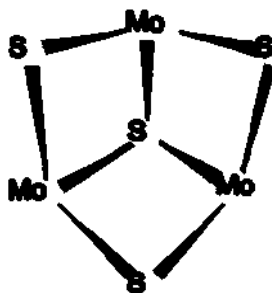
5 y mezclas de los mismos, en los que X, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> y Y se seleccionan independientemente del grupo de oxígeno y azufre, y en los que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R se seleccionan independientemente de hidrógeno y grupos orgánicos que pueden ser iguales o distintos. Preferentemente, los grupos orgánicos son grupos hidrocarbilo tales como grupos alquilo (por ejemplo, en los que el átomo de carbono unido al resto del ligando es primario o secundario), arilo, arilo sustituido y éter. Más preferentemente cada ligando tiene el mismo grupo hidrocarbilo.

El término "hidrocarbilo" significa un sustituyente que tiene átomos de carbono directamente unidos al resto del ligando y es predominantemente de carácter hidrocarbilo en el contexto de la presente invención. Tales sustituyentes incluyen los siguientes:

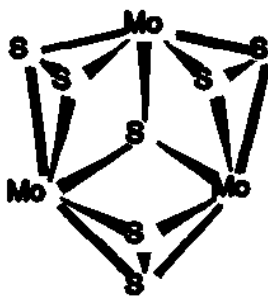
- 10 1. Sustituyentes hidrocarbonados, es decir, sustituyentes alifáticos (por ejemplo, alquilo o alqueno), alicíclicos (por ejemplo, cicloalquilo o cicloalqueno), sustituyentes con núcleos aromáticos sustituidos con grupos aromáticos, alifáticos y alicíclicos y similares, así como sustituyentes cíclicos en los que el anillo se completa mediante otra porción del ligando (es decir, dos sustituyentes cualesquiera de los indicados pueden formar juntos un grupo alicíclico).
- 15 2. Sustituyentes hidrocarbonados sustituidos, es decir, aquellos que contienen grupos no hidrocarbonados que, en el contexto de la presente invención, no alteran el carácter predominantemente hidrocarbilo del sustituyente. Los expertos en la técnica se darán cuenta de los grupos adecuados (por ejemplo, halo, en especial cloro y fluoro, amino, alcoxilo, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso, sulfoxi, etc.).
- 20 3. Sustituyentes heteroaromáticos, es decir, sustituyentes que, aunque de carácter predominantemente hidrocarbilo dentro del contexto de la presente invención, contienen átomos diferentes de carbono presentes en una cadena o anillo formados de otro modo por átomos de carbono.

Cabe destacar, los grupos orgánicos de los ligandos tienen un número suficiente de átomos de carbono como para hacer el compuesto soluble o dispersable en el aceite. Por ejemplo, el número de átomos de carbono en cada grupo variará por lo general de aproximadamente 1 a aproximadamente 100, preferentemente de aproximadamente 1 a 25 aproximadamente 30, y más preferentemente al menos de aproximadamente 4 a aproximadamente 20. Ligandos preferentes incluyen dialquilditiofosfato, alquixantato y dialquilditiocarbamato y de estos, el más preferente es dialquilditiocarbamato. Los ligandos orgánicos que contienen dos o más de las funcionalidades antes citadas también pueden servir como ligandos y unirse a uno o más de los núcleos. Los expertos en la técnica serán conscientes de que la formación de los compuestos de la presente invención requiere la selección de ligandos que 30 tengan la carga apropiada para equilibrar la carga del núcleo.

Compuestos que tienen la fórmula Mo<sub>3</sub>S<sub>k</sub>L<sub>n</sub>Q<sub>z</sub> tienen núcleos catiónicos rodeados por ligandos aniónicos y están representados por estructuras tales como







5 y tienen cargas netas de +4. Por consiguiente, con el fin de solubilizar estos núcleos la carga total entre todos los ligandos deberá ser -4. Se prefieren cuatro ligandos monoaniónicos. Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, se cree que dos o más núcleos trinucleares pueden estar unidos o interconectados por medio de uno o más ligandos y los ligandos pueden ser multidentados. Tales estructuras están dentro del alcance de la presente invención. Esto incluye el caso de un ligando multidentado que tiene varias conexiones a un núcleo sencillo. Se cree que el oxígeno y/o el selenio pueden estar sustituidos por azufre en el núcleo o núcleos.

10 Se pueden preparar compuestos de molibdeno trinucleares solubles o dispersables en aceite haciendo reaccionar en el líquido(s)/disolvente(s) apropiados una fuente de molibdeno tal como  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{Si}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ , donde n varía de 0 a 2 e incluye valores no estequiométricos, con una fuente de ligando adecuada tal como disulfuro de tetraalquiltiuram. Se pueden formar otros compuestos de molibdeno trinucleares solubles en agua o dispersables en agua durante una reacción en el disolvente(s) apropiados de una fuente de molibdeno tal como  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{Si}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ , una fuente de ligando tal como disulfuro de tetraalquiltiuram, ditiocarbamato de dialquilo o ditioposfato de dialquilo, y un agente aceptor de azufre tal como iones cianuro, iones sulfito o fosfinas sustituidas. De  
15 forma alternativa, se puede hacer reaccionar una sal haluro de molibdeno-azufre trinuclear, tal como  $[\text{M}']_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{A}_6]$ , en la que M' es un ion complementario y A es un halógeno tal como Cl, Br o I, con una fuente de ligando tal como ditiocarbamato de dialquilo o ditioposfato de dialquilo en el líquido(s)/disolvente(s) apropiados, para formar un compuesto de molibdeno trinuclear soluble o dispersable en aceite. El líquido/disolvente apropiado puede ser, por ejemplo, acuoso u orgánico.

20 Se puede influir sobre la solubilidad o dispersabilidad en aceite del compuesto mediante el número de átomos de carbono en los grupos ligando orgánicos. En los compuestos de la presente invención, estarán presentes al menos 21 átomos de carbono totales entre todos los grupos orgánicos del ligando. Preferentemente, la fuente de ligando elegida tendrá un número suficiente de átomos de carbono en sus grupos orgánicos como para hacer el compuesto soluble o dispersable en la composición lubricante.

25 Las expresiones "soluble en aceite" o "dispersable en aceite" usadas 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  
30 incorporación de mayores niveles de un aditivo particular, si así se desea.

35 El compuesto de molibdeno que contiene azufre es preferentemente un compuesto de organo-molibdeno. Por otro lado, el compuesto de molibdeno se selecciona preferentemente del grupo que consiste en ditiocarbamato de molibdeno (MoDTC), ditioposfato de molibdeno, ditioposfinato de molibdeno, xantano de molibdeno, tioantato de molibdeno, sulfuro de molibdeno y mezclas de los mismos. Lo más preferentemente, el compuesto de molibdeno está presente como ditiocarbamato de molibdeno. El compuesto de molibdeno también puede ser un compuesto de molibdeno trinuclear. Lo más preferentemente, el compuesto de molibdeno que contiene azufre es un ditiocarbamato de molibdeno dimérico o trimérico y mezclas de los mismos.

40 El compuesto de molibdeno que contiene azufre está presente en la composición de aceite lubricante en una cantidad que proporciona a la composición de aceite lubricante al menos 20 ppm de molibdeno elemental. Preferentemente, las composiciones de aceite lubricante de la presente invención contienen no más de 500 ppm de molibdeno, más preferentemente al menos no más de 200 ppm, tal como de aproximadamente 40 a aproximadamente 200 ppm de molibdeno, todavía más preferentemente, no más de 100 ppm, tal como de aproximadamente 50 a 100 ppm de molibdeno. Preferentemente, el compuesto de molibdeno que contiene azufre contribuye de aproximadamente 0,004 a aproximadamente 0,090% en masa, tal como de aproximadamente 0,006 a  
45 aproximadamente 0,05% en masa, más preferentemente, de aproximadamente 0,008 a aproximadamente 0,02% en masa de azufre a la composición de aceite lubricante.

Los dispersantes mantienen en suspensión materiales que se producen por la oxidación durante el uso que son insolubles en aceite, previniendo así la floculación y precipitación de lodos, o la deposición en partes metálicas. La composición de aceite lubricante de la presente invención comprende al menos un dispersante, y puede comprender

una pluralidad de dispersantes. El dispersante o dispersantes contribuyen preferentemente, en total, de 0,09 a aproximadamente 0,19% en masa, tal como de aproximadamente 0,09 a aproximadamente 0,18% en masa, lo más preferentemente de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 0,17% en masa de nitrógeno a la composición de aceite lubricante.

- 5 Dispersantes útiles en el contexto de la presente invención incluyen la gama de dispersantes exentos de cenizas (exentos de metales) que contienen nitrógeno conocidos por ser eficaces para reducir la formación de depósitos por el uso en motores de gasolina y diesel, cuando se añade a aceites lubricantes y comprende una estructura de cadena larga polimérica soluble en aceite que tiene grupos funcionales capaces de asociarse con partículas que se van a dispersar. De forma típica, tales dispersantes tienen restos polares amina, amina-alcohol o amida 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 solubles en aceite de ácidos mono- y policarboxílicos sustituidos con hidrocarburos de cadena larga y sus anhídridos; derivados tiocarboxilato de hidrocarburos de cadena larga; hidrocarburos alifáticos de cadena larga que tienen restos poliamina unidos directamente a los mismos; y productos de condensación de Mannich formados por condensación de un fenol sustituido de cadena larga con formaldehído y polialquilen poliamina.

En general, cada resto productor de ácido mono- o dicarboxílico reaccionará con un grupo nucleófilo (amina o amida) y el número de grupos funcionales en el agente acilante carboxílico sustituido con polialquilenilo determinará el número de grupos nucleófilos en el dispersante final.

- 20 El resto polialquilenilo del dispersante de la presente invención tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 700 a aproximadamente 3000, preferentemente de 950 a 3000, tal como de 950 a 2800, más preferentemente de aproximadamente 950 a 2500, y lo más preferentemente de aproximadamente 950 a aproximadamente 2400. En una realización de la invención, el dispersante comprende una combinación de un dispersante de menor peso molecular (por ejemplo, que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 700 a 1100) y un dispersante de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente al menos aproximadamente 1500, preferentemente de 1800 a 3000, tal como de 2000 a 2800, más preferentemente de aproximadamente 2100 a 2500, y lo más preferentemente de aproximadamente 2150 a aproximadamente 2400. El peso molecular de un dispersante se expresa por lo general en términos de peso molecular del resto polialquilenilo puesto que el intervalo de peso molecular exacto del dispersante depende de numerosos parámetros incluyendo el tipo de polímero usado para derivar el dispersante, el número de grupos funcionales y el tipo de grupo nucleófilo empleado.

- El resto polialquilenilo del que derivan los dispersantes de alto peso molecular tiene preferentemente una estrecha distribución de peso molecular (MWD), también denominada polidispersidad, como se determina por la relación de peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) a peso molecular promedio en número ( $M_n$ ). Específicamente, los polímeros de los cuales derivan los dispersantes de la presente invención tienen una  $M_w/M_n$  de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,0, preferentemente de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 1,9, lo más preferentemente de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 1,8.

- Compuestos hidrocarbonados y polímeros adecuados empleados en la formación de los dispersantes de la presente invención incluyen homopolímeros, interpolímeros o compuestos hidrocarbonados de menor peso molecular. Una familia de tales polímeros comprende polímeros de etileno y/o al menos una alfa-olefina  $C_3$  a  $C_{28}$  que tiene la fórmula  $H_2C=CHR^1$  en la que  $R^1$  es un radical alquilo de cadena lineal o ramificada que comprende 1 a 26 átomos de carbono y en la que el polímero contiene insaturaciones carbono-carbono, preferentemente un alto grado de insaturación etenilideno terminal. Preferentemente, tales polímeros comprenden interpolímeros de etileno y al menos una alfa-olefina de la fórmula anterior, en la que  $R^1$  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). Son ejemplos de tales polímeros homopolímeros de propileno, homopolímeros de buteno-1, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-buteno-1, copolímeros de propileno-buteno y similares, conteniendo el polímero al menos alguna insaturación terminal y/o interna. Polímeros preferentes son copolímeros insaturados de etileno y propileno y de etileno y buteno-1. Los interpolímeros de la presente invención pueden contener una cantidad minoritaria, por ejemplo, de 0,5 a 5% en moles de un comonómero de diolefina no conjugado de  $C_4$  a  $C_{18}$ . Sin embargo, se prefiere que los polímeros de la presente 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 en etileno de los polímeros empleados en la presente invención varía preferentemente en el intervalo de 0 a 80%, y más preferentemente 0 a 60%. Cuando se emplean propileno y/o buteno-1 como comonómeros(s) con etileno, el contenido en etileno de tales copolímeros es, lo más preferentemente de 15 a 50%, aunque pueden estar presentes cantidades mayores o menores de etileno.

- 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 de  $C_3$  a  $C_{28}$ , en presencia de un sistema catalizador que comprende al menos un metaloceno (por ejemplo, un compuesto de un metal de transición

con ciclopentadienilo) y un compuesto de aluminóxano. Usando este procedimiento, se puede proporcionar un polímero en el que un 95% o más de la cadena de polímero posea insaturación de tipo etenilideno terminal. El porcentaje de cadena polimérica que presenta insaturación etenilideno terminal se puede determinar por análisis de espectroscopía FTIR, valoración o por RMN de  $^{13}\text{C}$ . Los interpolímeros de este último tipo se pueden caracterizar por la fórmula  $\text{POLY-C}(\text{R}^1)=\text{CH}_2$ , en la que  $\text{R}^1$  es alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{26}$ , preferentemente alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{18}$ , más preferentemente alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$ , y lo más preferentemente alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_2$ , (por ejemplo, metilo o etilo) y en la que POLY representa la cadena de polímero. La longitud de la cadena del grupo alquilo  $\text{R}^1$  variará dependiendo de los comonomeros seleccionados para usar en la polimerización. Una cantidad minoritaria de las cadenas de polímero puede contener etenilo terminal, es decir vinilo, insaturación, es decir,  $\text{POLY-CH}=\text{CH}_2$ , y una porción de los polímeros puede contener monoinsaturación interna, por ejemplo,  $\text{POLY-CH}=\text{CH}(\text{R}^1)$ , en la que  $\text{R}^1$  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  $\text{C}_4$  que tiene un contenido en buteno de 35 a aproximadamente 75% en masa, y un contenido en isobuteno de aproximadamente 30 a aproximadamente 60% en masa, 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 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  $\text{AlCl}_3$  o  $\text{BF}_3$ ). Tales poliisobutenos contienen en general insaturación residual en cantidades de aproximadamente un doble enlace etilénico por cadena polimérica, dispuesto a lo largo de la cadena. Una realización preferente utiliza poliisobutileno preparado a partir de una corriente de isobutileno puro o una corriente de refinado de extracción I para preparar polímeros de isobutileno reactivos con olefinas de vinilideno terminales. Preferentemente, estos polímeros, denominados poliisobutileno altamente reactivo (HR-PIB), tienen un contenido en vinilideno de al menos 65%, por ejemplo, 70%, más preferentemente al menos 80%, lo más preferentemente, al menos 85%. La preparación de tales polímeros se describe, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos n° 4.152.499. HR-PIB es conocido y está disponible de forma comercial con los nombres comerciales Glissopal™ (de BASF) y Ultravis™ (de BP-Amoco).

Los polímeros de poliisobutileno que se pueden emplear están basados en general en una cadena hidrocarbonada de aproximadamente 700 a 3000. Se conocen procedimientos para la preparación de poliisobutileno. Se puede funcionalizar poliisobutileno por halogenación (por ejemplo, cloración), la reacción "térmica" "eno", o por injerto por radicales libres usando un catalizador (por ejemplo, peróxido) como se describe más adelante.

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

Procedimientos para hacer reaccionar compuestos hidrocarbonados con ácidos carboxílicos insaturados, anhídridos o ésteres de derivados de derivados a partir de tales compuestos se divulgan 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; 5.777.025; 5.891.953; así como en los documentos EP 0 382 450 B1; CA-1.335.895 y 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, es decir, restos ácido, anhídrido, éster, etc., sobre las cadenas polimérica o hidrocarbonada fundamentalmente en 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".

La funcionalización selectiva se puede llevar a cabo por halogenación, por ejemplo, cloración o bromación del polímero de  $\alpha$ -olefina insaturado a aproximadamente 1 a 8% en masa, preferentemente 3 a 7% en masa 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 aproximadamente 0,5 a 10, preferentemente 1 a 7 horas. El polímero o cadena hidrocarbonada halogenada (en lo sucesivo estructura) se hace reaccionar entonces con suficiente reaccionante monoinsaturado capaz de añadir el número requerido de restos funcionales a la estructura, por ejemplo, reaccionante carboxílico monoinsaturado, a 100 a 250 °C, normalmente aproximadamente 180 °C a 235 °C, durante aproximadamente 0,5 a 10, por ejemplo, 3 a 8 horas, tal que el producto obtenido contenga 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 mezclan y se calientan mientras se añade cloro al material caliente.

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

5 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.

10 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% en masa, preferentemente 5 a 30% en masa de polímero en base a la solución de aceite total inicial.

15 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, 2,5-dimetilhex-3-eno-2, peróxido de 5-bis-butilo terciario y peróxido de dicumeno. El iniciador, cuando se usa, se usa 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.

20 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<sub>4</sub> a C<sub>10</sub> 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<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> de (i); (iii) ácido monocarboxílico C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub> monoinsaturados 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<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> 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<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>) de los anteriores, por ejemplo, maleato de metilo, fumarato de etilo y fumarato de metilo.

35 Para proporcionar la funcionalidad requerida, el reaccionante carboxílico monoinsaturado, preferentemente anhídrido maleico, se usará de forma típica en una cantidad que varía de aproximadamente cantidad equimolar a aproximadamente 100% en masa en exceso, preferentemente 5 a 50% en masa en exceso, en base a los moles de polímero o cadena hidrocarbonada. Si fuera necesario, el reaccionante carboxílico monoinsaturado en exceso sin reaccionar se puede eliminar del producto final, por ejemplo, por destilación, normalmente a vacío.

40 La estructura hidrocarbonada polimérica soluble en aceite funcionalizada se derivatiza entonces con un reaccionante nucleófilo que contiene nitrógeno, tal como una amina, amino-alcohol, amida o mezcla de los mismos, para formar un derivado correspondiente. Se prefieren los compuestos de amina. 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 polioxilalqueno 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, lo más preferentemente de aproximadamente 6 a aproximadamente 7 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; polietilaminas tales como dietilentriamina; trietilentetramina; tetraetilenpentamina; y polipropilenaminas tales como 1,2-propilendiamina; y di-(1,2-propileno)triamina. Tales mezclas de poliaminas, conocidas como PAM, están disponibles de forma comercial. Se prefieren de forma particular las mezclas de poliaminas derivadas por destilación de fracciones ligeras de productos PAM. Las mezclas resultantes, conocidas como PAM “pesadas” o HPAM,

también están disponibles de forma comercial. Las propiedades y atributos de PAM y/o HPAM se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos números 4.938.881; 4.927.551; 5.230.714; 5.241.003; 5.565.128; 5.756.431; 5.792.730; y 5.854.186.

5 Otros compuestos de amina útiles incluyen: diaminas alicíclicas tales como 1,4-di(aminometil)ciclohexano y compuestos de nitrógeno heterocíclicos tales como imidazolininas. 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 metil)amino 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. 10 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.

15 Una composición dispersante preferente es la que comprende al menos una polialquenil succinimida, que es el producto de reacción de un anhídrido succínico sustituido con polialquenilo (por ejemplo, PIBSA) y una poliamina (PAM) que tenga una relación de acoplamiento de aproximadamente 0,65 a aproximadamente 1,25, preferentemente de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,1, lo más preferentemente de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1. En el contexto de esta divulgación, "relación de acoplamiento" se puede definir como una relación del número de grupos succinilo en el PIBSA respecto al número de grupos amina primaria en el reaccionante de poliamina. 20

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 de cadena larga 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 un 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*. 25 30

El(los) dispersante(s) de la presente invención son preferentemente no poliméricos (por ejemplo, son mono- o bis-succinimidadas).

Una clase de dispersantes preferentes incluye dispersantes de baja basicidad, en especial dispersantes que contienen nitrógeno en los que una fracción mayor de aproximadamente 50% en masa, preferentemente mayor de 35 aproximadamente 60%, más preferentemente mayor de aproximadamente 65%, lo más preferentemente mayor de aproximadamente 70% de la cantidad total de nitrógeno del dispersante es no básica. El nitrógeno normalmente básico de los dispersantes que contienen nitrógeno se puede hacer no básico haciendo reaccionar el dispersante que contiene nitrógeno 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 40 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 del dispersante básicos 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 45 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 alquileno, por ejemplo, carbonato de etileno); y 4.686.054 (anhídrido maleico y anhídrido succínico). La lista anterior no es exhaustiva y son conocidos por los expertos en la 50 técnica otros procedimientos para rematar dispersantes que contienen nitrógeno y convertir los grupos amino básicos en restos nitrogenados no básicos. En otra realización preferente, una fracción mayor de 50 % (en peso) de la cantidad total del nitrógeno del dispersante es no básica y la cantidad total de dispersante contribuye con no más de aproximadamente 3,5 mmol de nitrógeno por 100 gramos de aceite final.

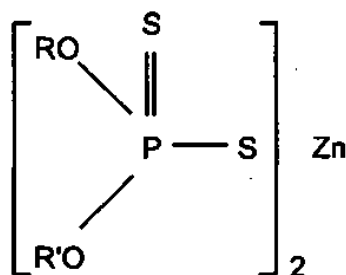
En otra realización preferente, el dispersante proporciona a la composición de aceite lubricante de aproximadamente 55 1 a aproximadamente 7 mmol de hidroxilo (del agente de remate) por 100 gramos de aceite final. Los restos hidroxilo pueden provenir del uso de un dispersante que contiene nitrógeno rematado por la reacción con ciertos agentes de remate como se ha descrito antes, de un dispersante que no contiene nitrógeno que tiene grupos funcionales hidroxilo, o de una combinación de los mismos. De los agentes de remate descritos antes, la reacción de un dispersante que contiene nitrógeno con acetoacetatos de alquilo, ácido glicólico y carbonatos de alquileno 60 proporcionará el dispersante rematado con grupos hidroxilo. En el caso de acetoacetato de alquilo, los grupos hidroxilo tautoméricos proporcionarán un equilibrio con los grupos ceto. Los dispersantes que no contienen nitrógeno

que proporcionan restos hidroxilo incluyen los productos de reacción de ácidos o anhídridos mono- y policarboxílicos sustituidos con grupos hidrocarbonados de cadena larga y compuestos mono-, bis- y/o triscarbonilo. Tales materiales se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos números 5.057.564; 5.274.051; 5.288.811 y 6.077.915; y las solicitudes de Estados Unidos, en trámite junto con la presente, números de serie 09/476.924 y 09/781.004. Se prefieren los productos de reacción dispersantes de bis-carbonilos, tales como ácido glioxílico (véanse las patentes de Estados Unidos números 5.696.060; 5.696.067; 5.777.142; 5.786.490; 5.851.966 y 5.912.213); y los malonatos de alquilo.

El(los) dispersante(s) de la presente invención, en particular los dispersantes de menor peso molecular, pueden estar opcionalmente borados. Tales dispersantes se pueden borrar por medios convencionales, como se enseña de forma general en las patentes de Estados Unidos números 3.087.936, 3.254.025 y 5.430.105. 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 aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 proporciones atómicas de boro por cada mol de composición de nitrógeno acilado. Preferentemente, las composiciones de aceite lubricante de la presente invención contienen menos de 400 ppm de boro, tal como menos de 300 ppm de boro, más preferentemente, menos de 100 ppm, tal como menos de 70 ppm de boro.

Las sales de dihidrocarbilo-ditiofosfato metálico se usan con frecuencia como agentes antidesgaste y antioxidantes. El metal puede ser un metal alcalino o alcalinotérreo, o aluminio, plomo, estaño, molibdeno, manganeso, níquel o cobre. Las sales de cinc se usan más habitualmente en aceites lubricantes en cantidades de 0,1 a 10, preferentemente 0,2 a 2% en masa, en base al peso total de la composición de aceite lubricante. Estos se pueden preparar de acuerdo con técnicas conocidas formando en primer lugar un ácido dihidrocarbilo-ditiofosfórico (DDPA), normalmente por reacción de uno o más alcoholes o un fenol con  $P_2S_5$  y luego neutralizando el DDPA formado con un compuesto de cinc. Por ejemplo, se puede preparar un ácido ditiofosfórico haciendo reaccionar mezclas de alcoholes primarios y secundarios. De forma alternativa, se pueden preparar varios ácidos ditiofosfóricos en los que los grupos hidrocarbilo en uno de ellos tienen carácter totalmente secundario y los grupos hidrocarbilo en el resto de ellos tienen carácter totalmente primario. Para preparar la sal de cinc, se puede usar cualquier compuesto de cinc básico o neutro aunque los empleados más generalmente son los óxidos, hidróxidos y carbonatos. Los aditivos comerciales contienen frecuentemente un exceso de cinc debido al uso de un exceso del compuesto de cinc básico en la reacción de neutralización.

Los dihidrocarbilo-ditiofosfonato de cinc preferentes son sales solubles en aceite de ácidos dihidrocarbilo-ditiofosfóricos y pueden representarse por la siguiente fórmula:



en la que R y R' pueden ser radicales hidrocarbilo iguales o distintos que contienen 1 a 18, preferentemente 2 a 12, átomos de carbono e incluyen radicales tales como radicales alquilo, alquenoilo, arilo, arilalquilo, alquilarilo y cicloalifáticos. Se prefieren particularmente como grupos R y R' los grupos alquilo de 2 a 8 átomos de carbono. Así, los radicales pueden ser, por ejemplo etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, amilo, n-hexilo, i-hexilo, n-octilo, decilo, dodecilo, octadecilo, 2-etilhexilo, fenilo, butilfenilo, ciclohexilo, metilciclopentilo, propenilo, butenilo. Con el fin de conseguir solubilidad en el aceite, el número total de átomos de carbono (es decir, R y R') en el ácido ditiofosfórico variará por lo general de aproximadamente 5 o mayor. El dihidrocarbilo-ditiofosfato de cinc (ZDDP) puede comprender por tanto dialquilo-ditiofosfatos de cinc. Aunque las composiciones de aceite lubricante de la presente invención pueden proporcionar un excelente comportamiento en presencia de cantidades de ZDDP que proporcionen mayores cantidades de fósforo, el comportamiento mejorado de las composiciones de aceite lubricante de la invención es particularmente evidente en formulaciones con bajo contenido en SAPS que, por definición, tienen niveles de fósforo no mayores de aproximadamente 0,08% en masa (800 ppm). Por tanto, preferentemente, las composiciones de aceite lubricante de la presente invención contienen menos de 800 ppm de fósforo, tal como de aproximadamente 100 a 800 ppm de fósforo, más preferentemente de aproximadamente 300 a aproximadamente 750 ppm de fósforo, tal como de aproximadamente 500 a 700 ppm de fósforo.

El índice de viscosidad de la materia prima de base aumenta, o mejora, incorporando determinados materiales poliméricos que funcionan como modificadores de la viscosidad (MV) o mejoradores del índice de viscosidad (MIV). En general, materiales poliméricos útiles como modificadores de la viscosidad con los que tienen pesos moleculares promedio en número (Mn) de aproximadamente 5000 a aproximadamente 250 000, preferentemente de

aproximadamente 15 000 a aproximadamente 200 000, más preferentemente de aproximadamente 20 000 a aproximadamente 150 000. Estos modificadores de la viscosidad pueden injertarse con materiales de injerto tales como, por ejemplo, anhídrido maleico, y el material injertado se puede hacer reaccionar con, por ejemplo, aminas, amidas, compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno o alcohol, para formar modificadores de viscosidad multifuncionales (modificadores de viscosidad-dispersantes).

Los depresores del punto de fluidez crítica (PPD), también conocidos como mejoradores de fluidez de aceite lubricantes (LOFI) reducen la temperatura. Al comparar con MV, los LOFI tienen por lo general un menor peso molecular promedio en número. Al igual que los MV, los LOFI pueden injertarse con materiales de injerto tales como, por ejemplo, anhídrido maleico, y se puede hacer reaccionar el material injertado con, por ejemplo, aminas, amidas, compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno o alcohol, para formar aditivos multifuncionales.

El peso molecular del polímero, en especial  $M_n$ , 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). 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).

En otra realización preferente, las composiciones de aceite lubricante de la presente invención comprenden además una cantidad minoritaria de uno o más polímeros de alto peso molecular que comprenden (i) copolímeros de poli(hidrocarbonado aromático de monovinilo) hidrogenado y poli(dieno conjugado), en el que el segmento poli(hidrocarbonado aromático de monovinilo) hidrogenado comprende al menos aproximadamente 20% en masa del copolímero; (ii) copolímeros olefinicos que contienen alquilo o arilamina, o grupos amida, grupos heterocíclicos que contienen nitrógeno o uniones éster y/o (iii) derivados de copolímeros de acrilato o alquilacrilato con grupos dispersantes.

Una clase de polímeros que se puede usar como "polímero de alto peso molecular" de la presente invención es la de los copolímeros de poli(hidrocarbonado aromático de monovinilo) hidrogenado y poli(dieno conjugado), en el que el segmento de poli(hidrocarbonado aromático de monovinilo) hidrogenado comprende al menos aproximadamente 20% en masa del copolímero (en lo sucesivo "Polímero (i)"). Tales polímeros se pueden usar en composiciones de aceite lubricante como modificadores de la viscosidad y están disponibles de forma comercial como, por ejemplo, SV151 (Infineum USA L.P.). Los monómeros hidrocarbonados aromáticos de monovinilo preferentes útiles en la formación de tales materiales incluyen estireno, estireno sustituido con alquilo, estireno sustituido con alcoxi, vinilnaftaleno y vinilnaftaleno sustituido con alquilo. Los sustituyentes alquilo y alcoxi pueden comprender, de forma típica, de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono. El número de sustituyentes alquilo o alcoxi por molécula, si están presentes, puede variar de 1 a 3, se prefiere uno.

Monómeros de dieno conjugados preferentes útiles en la formación de tales materiales incluyen los dienos conjugados que contienen de 4 a 24 átomos de carbono, tales como 1,3-butadieno, isopreno, piperileno, metilpentadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, 3,4-dimetil-1,3-hexadieno y 4,5-dietil-1,3-octadieno.

Se prefieren los copolímeros de bloques que comprenden al menos un bloque poli(hidrocarbonado aromático de monovinilo) y al menos un bloque poli(dieno conjugado). Los copolímeros de bloque preferentes se seleccionan de los de la fórmula AB, en la que A representa un polímero de bloques predominantemente de poli(hidrocarbonado aromático de monovinilo), B representa un bloque predominantemente de poli(dieno conjugado).

Preferentemente, el bloque poli(dieno conjugado) está parcialmente o totalmente hidrogenado. Más preferentemente, los grupos hidrocarbonados aromáticos de monovinilo son estireno y/o estireno sustituido con alquilo, en particular estireno. Dienos conjugados preferentes son los que contienen de 4 a 12 átomos de carbono, más preferentemente de 4 a 6 átomos de carbono. Isopreno y butadieno son los monómeros de dieno conjugado más preferentes. Preferentemente, el poli(isopreno) está hidrogenado.

Los copolímeros de bloques y los copolímeros de bloques hidrogenados selectivamente se conocen en la técnica y están disponibles de forma comercial. Tales copolímeros de bloques se pueden preparar por polimerización aniónica con un iniciador de metal alcalino tal como sec-butil litio, como se describe, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos 4.764.572; 3.231.635; 3.700.633 y 5.194.530.

El bloque o bloques de poli(dieno conjugado) del copolímero de bloques puede hidrogenarse de forma selectiva, de forma típica, hasta un grado tal que la insaturación etilénica residual del bloque se reduzca hasta como máximo el 20%, más preferentemente como máximo 5%, lo más preferentemente como máximo 2% del nivel de insaturación antes de la hidrogenación. La hidrogenación de estos copolímeros puede llevarse a cabo usando una diversidad de procesos bien establecidos que incluyen hidrogenación en presencia de catalizadores tales como níquel Raney, metales nobles tales como platino y similares, catalizadores de metales de transición solubles y catalizadores de titanio como se describe en la patente de Estados Unidos n° 5.299.464.

La polimerización secuencial o reacción con agentes de acoplamiento divalentes se puede usar para formar polímeros lineales. También se conoce que se puede formar un agente de acoplamiento *in situ* mediante la

polimerización de un monómero que tenga dos grupos vinilo polimerizables por separado tal como divinilbenceno proporcionando polímeros en estrella que tienen de aproximadamente 6 a aproximadamente 50 brazos. Son bien conocidos y tales materiales están disponibles de forma comercial los agentes de acoplamiento di- y multivalentes que contienen 2 a 8 grupos funcionales y los procedimientos para formar polímeros en estrella.

- 5 Una segunda clase de "polímeros de alto peso molecular" son los copolímeros olefínicos (OCP) que contienen grupos dispersantes tales como alquilo o arilamina, o grupos amida, grupos heterocíclicos que contienen nitrógeno o uniones éster (en lo sucesivo "Polímero (ii)"). Los copolímeros olefínicos pueden comprender cualquier combinación de monómeros olefínicos, pero los más comunes son etileno y al menos otra  $\alpha$ -olefina. El monómero de la al menos otra  $\alpha$ -olefina es normalmente una  $\alpha$ -olefina que tiene 3 a 18 átomos de carbono, y lo más preferentemente es propileno. Como es bien conocido, copolímeros de etileno y  $\alpha$ -olefinas superiores, tales como propileno, con frecuencia incluyen otros monómeros polimerizables. Típicos de estos otros monómeros son los dienos no conjugados tales como los siguientes ejemplos no limitantes:
- 10 a. dienos de cadena lineal tales como 1,4-hexadieno y 1,6-octadieno;
- b. dienos acíclicos de cadena ramificada tales como 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isómeros mixtos de dihidro-miceno y dihidrocineno;
- 15 c. dienos alicíclicos de anillo sencillo tales como 1,4-ciclohexadieno; 1,5-ciclooctadieno; y 1,5-ciclododecadadieno;
- d. dienos alicíclicos condensados de varios anillos y de anillos con puente tales como tetrahidroindeno; metiltetrahidroindeno; dicitopentadieno; biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alquenil, alquiliden, cicloalquenil y cicloalquiliden norbornenos tales como 5-metilen-2-norborneno (MNB), 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 5-propolen-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentienil)-2-norborneno; 5-ciclohexoliden-2-norborneno.
- 20

De los dienos no conjugados usados de forma típica, se prefieren los dienos que contienen al menos uno de los dobles enlaces en un anillo con tensión. El dieno más preferente es 5-etiliden-2-norborneno (ENB). La cantidad de dieno (base en peso) en el copolímero puede variar de 0% a aproximadamente 20%, siendo preferente de 0% a aproximadamente 15%, y siendo lo más preferente de 0% a aproximadamente 10%. Como se ha indicado antes, el copolímero olefínico más preferente es etileno-propileno. El contenido promedio en etileno del copolímero puede ser de tan solo 20% en base en peso. El contenido promedio mínimo en etileno es aproximadamente 25%. Un mínimo más preferente es 30%. El contenido máximo en etileno puede ser de hasta 90% en una base en peso, preferentemente el contenido máximo en etileno es 85%, lo más preferentemente aproximadamente 80%. Preferentemente, los polímeros olefínicos contienen de aproximadamente 35 a 75% en masa de etileno, más preferentemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 70% en masa de etileno.

25

El peso molecular (promedio en número) del copolímero olefínico puede ser de tan solo 2000, aunque el mínimo preferente es 10 000. El mínimo más preferente es 15 000, siendo el peso molecular promedio en número mínimo más preferente 20 000. Se cree que el peso molecular promedio en número máximo puede ser de hasta 12 000 000. El máximo preferente es aproximadamente 1 000 000, siendo el valor máximo más preferente aproximadamente 750 000. Un intervalo especialmente preferente de peso molecular promedio en número para los copolímeros olefínicos de la presente invención varía de aproximadamente 50 000 a aproximadamente 500 000.

30

Los copolímeros olefínicos se pueden hacer multifuncionales mediante la unión de un resto polar que contiene nitrógeno (por ejemplo, amina, amina-alcohol o amida) a la estructura polimérica. Los restos que contienen nitrógeno son convencionalmente de la fórmula  $R-N-R'$ , en la que R, R' y R" son independientemente alquilo, arilo o H. También son adecuadas las aminas aromáticas de la fórmula  $R-R'-NH-R''-R$ , en la que R' y R" son grupos aromáticos y cada uno de ellos es alquilo. El procedimiento más común para formar un modificador de la viscosidad OCP multifuncional implica la adición por radicales libres del resto polar que contiene nitrógeno a la estructura polimérica. El resto polar que contiene nitrógeno se puede unir al polímero usando un doble enlace en el polímero (es decir, el doble enlace de la porción dieno de un polímero de EPDM, o haciendo reaccionar el polímero con un compuesto que proporcione un grupo de puente que contenga un doble enlace (por ejemplo, anhídrido maleico como se describe, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos números 3.316.177; 3.326.804; y ácidos carboxílicos y cetonas como se describe, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos nº 4.068.056), y seguidamente derivatizando el polímero funcionalizado con el resto polar que contiene nitrógeno. Una lista más exhaustiva de compuestos que contienen nitrógeno que se pueden hacer reaccionar con el OCP funcionalizado se describe más adelante, en la descripción de los dispersantes. OCP funcionalizados y procedimientos para formar tales materiales se conocen en la técnica y están disponibles de forma comercial (por ejemplo, HTTEC 5777 disponible de Ethyl Corporation y PA 1160, un producto de Dutch Staaten Minen).

40

45

50

Se prefieren copolímeros olefínicos con bajo contenido en etileno que contienen aproximadamente 50% en masa de etileno que tienen un peso molecular promedio en número de 10 000 a 20 000 injertados con anhídrido maleico y aminados con aminofenildiamina y otras aminas dispersantes.

55

La tercera clase de "polímeros de alto peso molecular" son derivados de copolímeros de acrilato y acrilacrilato que tienen grupos dispersantes (en lo sucesivo "Polímero (III)"). Estos polímeros se han usado como modificadores de la



viscosidad dispersantes multifuncionales en composiciones de aceite lubricante, y se han usado polímeros de menor peso molecular de este tipo como dispersantes/LOFI multifuncionales. Tales polímeros están disponibles de forma comercial como, por ejemplo, ACRYLOID 954, (un producto de RohMax USA Inc.). Los monómeros de acrilato o metacrilato y los monómeros de acrilato de alquilo y metacrilato de alquilo útiles en la formación del Polímero (III) se pueden preparar a partir de los ácidos acrílicos o metacrílicos correspondientes o de sus derivados. Tales ácidos pueden derivatizarse usando técnicas convencionales y bien conocidas. Por ejemplo, se puede preparar ácido acrílico mediante hidrólisis ácida y deshidratación de cianohidrina de etileno o mediante la polimerización de  $\beta$ -propiolactona y la destilación destructiva del polímero formando ácido acrílico. Se puede preparar ácido metacrílico, por ejemplo, oxidando una  $\alpha$ -alquil vinil cetona con hipocloritos metálicos; deshidratando ácido hidroxibutírico con pentóxido de fósforo; o hidrolizando cianohidrina de acetona.

Se pueden preparar monómeros de acrilatos o metacrilato de alquilo haciendo reaccionar el alcohol primario deseado con el ácido acrílico o ácido metacrílico en una esterificación convencional catalizada por ácido, preferentemente ácido p-tolueno sulfónico e inhibida de la polimerización por MEHQ o hidroquinona. Acrilatos de alquilo o metacrilatos de alquilo adecuados contienen de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono en la cadena de carbonos del alquilo. Ejemplos típicos de alcoholes de partida incluyen alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol butílico, alcohol octílico, alcohol iso-octílico, alcohol isodecílico, alcohol undecílico, alcohol dodecílico, alcohol tridecílico, alcohol caprílico, alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol pentadecílico, alcohol palmitílico y alcohol estearílico. El alcohol de partida se puede hacer reaccionar con ácido acrílico o ácido metacrílico para formar los acrilatos y metacrilatos deseados, respectivamente. Estos polímeros de acrilato pueden tener pesos moleculares promedio en número ( $M_n$ ) de 10 000 - 1 000 000 y preferentemente, el intervalo de pesos moleculares varía de aproximadamente 200 000 - 600 000.

Para proporcionar un acrilato o metacrilato con un grupo dispersante, el monómero de acrilato o metacrilato se copolimeriza con un monómero que contiene amina o se proporciona el polímero de la cadena principal de acrilato o metacrilato de modo que contenga viscos adecuados para injertar y luego se injertan las ramificaciones que contienen amina de la cadena principal polimerizando los monómeros que contienen amina.

Ejemplos de monómeros que contienen amina incluyen las olefinas sustituidas con amino básicas tales como p-(2-dietilaminoetil)estireno; heterociclos que contienen nitrógeno básico con un sustituyente etilénicamente insaturado polimerizable tal como las vinil piridinas o las vinil pirrolidonas; ésteres de aminoalcoholes con ácidos carboxílicos insaturados tales como metacrilato de dimetilaminoetilo y aminas básicas insaturadas polimerizables tales como aili amina.

Materiales de Polímero (III) preferentes incluyen copolímeros polimerizables preparados a partir de una mezcla de alcoholes con el número medio de carbonos del éster de 8 a 12 que contienen de 0,1 a 0,4% en peso de nitrógeno.

Los más preferentes son los copolímeros de polimetacrilato preparados a partir de una mezcla de alcoholes con el número medio de carbonos del éster de 9 a 19 que contienen de 0,2 a 0,25% en peso de nitrógeno proporcionados en la forma de metacrilato de N,N-dimetilaminoalquilo.

Composiciones de aceite lubricante útiles en la práctica de la presente invención pueden contener Polímero (i), (ii), (iii), o una mezcla de los mismos, en una cantidad de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 2% en masa, en base al peso de polímero; más preferentemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1% en masa, lo más preferentemente de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,8% en masa. De forma alternativa, en la descripción de los componentes multifuncionales; específicamente los Polímeros (i) y (iii); dichos componentes están presentes proporcionando un contenido de nitrógeno a la composición de aceite lubricante de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 0,02% en masa, preferentemente de aproximadamente 0,0002 a aproximadamente 0,01% en masa, lo más preferentemente de aproximadamente 0,0003 a aproximadamente 0,008% en masa de nitrógeno. Los Polímeros (i), (ii) (iii) y las mezclas de los mismos no necesitan comprender un único MV y/o LOFI en la composición de aceite lubricante, y se pueden usar otros MV, tales como MV de copolímeros olefínicos no funcionalizados y, por ejemplo, se puede usar LOFI de copolímero de fumarato de alquilo/acetato de vinilo en combinación con los mismos. Por ejemplo, se puede lubricar un motor diesel pesado de la presente invención con una composición de aceite lubricante en la que el polímero de alto peso molecular es una mezcla que comprende de aproximadamente 10 a aproximadamente 90% en masa de un copolímero de bloques de estireno-isopreno hidrogenado, y de aproximadamente 10 a aproximadamente 90% en masa de OCP no funcionalizado.

En las composiciones de la invención se pueden incorporar otros aditivos para permitir que se cumplan requerimientos particulares en el comportamiento. Ejemplos de aditivos que se pueden incluir en las composiciones de aceite lubricante de la presente invención son inhibidores de la formación de óxidos metálicos, mejoradores del índice de viscosidad (aparte del Polímero i, ii y/o iii), inhibidores de la corrosión, inhibidores de la oxidación, modificadores de fricción (aparte de los compuestos de molibdeno que contienen azufre), agentes antiespumantes, agentes antidesgaste y depresores del punto de fluidez crítica (aparte del Polímero iii). Algunos de estos se describen a continuación con detalle.

Los inhibidores de la oxidación o antioxidantes reducen la tendencia de los aceites minerales a deteriorarse en servicio. El deterioro por oxidación puede ponerse de manifiesto por la existencia de lodos en el lubricante, depósitos

del tipo barniz sobre las superficies metálicas y por el aumento de la viscosidad. Tales inhibidores de la oxidación incluyen fenoles con impedimento estérico, sales con metales alcalinotérreos de alquilfenoltioéteres que tienen con preferencia cadenas laterales alquilo C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub>, sulfuro de nonilfenol calcio, fenatos y fenatos sulfurados solubles en aceite, compuestos hidrocarbonados fosfosulfurados o sulfurados o ésteres, ésteres fosforosos, tiocarbamatos metálicos, compuestos de cobre solubles en aceite, tal como se describe en la patente de Estados Unidos nº 4.867.890 y compuestos que contienen molibdeno.

Las aminas aromáticas que tienen al menos dos grupos aromáticos unidos directamente al nitrógeno constituyen otra clase de compuestos que se usan frecuentemente por su efecto antioxidante. Aminas aromáticas solubles en aceite típicas que tienen al menos dos grupos aromáticos unidos directamente a un nitrógeno de amina contienen de 6 a 16 átomos de carbono. Las aminas pueden contener más de dos grupos aromáticos. Los compuestos que tienen un total de al menos tres grupos aromáticos en los que dos grupos aromáticos están unidos por un enlace covalente o por un átomo o grupo (por ejemplo, un átomo de oxígeno o de azufre, o un grupo -CO-, -SO<sub>2</sub>- o alquileo) y dos están directamente unidos a un nitrógeno de amina también se consideran aminas aromáticas que tienen al menos dos grupos aromáticos unidos directamente al nitrógeno. Los anillos aromáticos están sustituidos de forma típica por uno o más sustituyentes seleccionados de grupos alquilo, cicloalquilo, alcoxi, ariloxi, acilo, acilamino, hidroxilo y nitro. La cantidad de cualquiera de tales amina aromáticas solubles en aceite que tiene al menos dos grupos aromáticos unidos directamente a un nitrógeno de amina preferentemente no será mayor de 0,4% en masa de ingrediente activo.

Las composiciones de aceite lubricante de acuerdo con la presente invención pueden contener al menos un antioxidante fenólico, un antioxidante amínico o una combinación de los mismos. Preferentemente, las composiciones de aceite lubricante de acuerdo con la presente invención contienen de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5% en masa, preferentemente de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 3% en masa, lo más preferentemente de aproximadamente 0,20 a aproximadamente 2,5% en masa de antioxidante fenólico, de antioxidante amínico o de una combinación de los mismos, en base al peso total de la composición de aceite lubricante.

También se pueden incluir modificadores de fricción y agentes para mejorar la economía de combustible que sean compatibles con el resto de ingredientes del aceite final. Ejemplos de tales materiales incluyen monoésteres de glicerilo de ácidos grasos superiores, por ejemplo, monooleato de glicerilo; ésteres de ácidos policarboxílicos de cadena larga con dioles, por ejemplo, el éster de butanodiol de un ácido graso insaturado dimerizado; compuestos de oxazolona; y monoaminas, diaminas y alquiléter aminas sustituidas con alquilo alcoxiladas, por ejemplo, amina de sebo etoxilada y éter amina de sebo etoxilada. Una composición de aceite lubricante preferente contiene una composición dispersante de la presente invención, aceite de base, y un modificador de fricción que contiene nitrógeno.

Un dispersante-mejorador del índice de viscosidad funciona tanto como mejorador del índice de viscosidad y como dispersante. Ejemplos de dispersantes mejoradores del índice de viscosidad incluyen productos de reacción de aminas, por ejemplo, poliaminas, con un ácido mono- o dicarboxílico sustituido con hidrocarbilo en el que el sustituyente hidrocarbilo comprende una cadena lo suficientemente larga para impartir propiedades de mejora del índice de viscosidad a los compuestos. En general, el dispersante-mejorador del índice de viscosidad puede ser, por ejemplo, un polímero de un éster insaturado C<sub>4</sub> a C<sub>24</sub> de alcohol vinílico o un ácido monocarboxílico C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub> o un ácido dicarboxílico C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub> con un monómero que contiene nitrógeno insaturado que tiene 4 a 20 átomos de carbono; un polímero de una olefina C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub> con un ácido mono- o dicarboxílico C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub> insaturado neutralizado con una amina, hidroxiamina o un alcohol; o un polímero de etileno con una olefina C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub> que además ha reaccionado injertando un monómero que contiene nitrógeno insaturado C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub> sobre la misma o injertando un ácido insaturado sobre la estructura polimérica y luego reaccionando grupos ácido carboxílico del ácido injertado con una amina, hidroxiamina o alcohol. Una composición de aceite lubricante preferente contiene una composición dispersante de la presente invención, aceite de base y un dispersante-mejorador del índice de viscosidad.

Los depresores del punto de fluidez crítica, también conocidos como mejoradores de la fluidez de aceites lubricantes (LOFI), reducen la temperatura mínima a la que el fluido fluirá o puede ser vertido. Dichos aditivos son bien conocidos. Aparte de los compuestos descritos antes como Polímero (iii), los aditivos típicos que pueden mejorar la fluidez a baja temperatura del fluido son copolímeros de fumarato de alquilo C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub>/acetato de vinilo, y polimetacrilatos. Se puede proporcionar un control de la espuma mediante un antiespumante del tipo polisiloxano, por ejemplo, aceite de silicona o polidimetil siloxano.

Algunos de los aditivos citados antes puede mejorar una diversidad de efectos; así por ejemplo, un único aditivo puede actuar como inhibidor de la oxidación y dispersante. Este enfoque es bien conocido y no necesita ser explicado con más detalle en el presente documento.

En la presente invención puede ser necesario incluir un aditivo que mantenga la estabilidad de la viscosidad de la mezcla. Así, aunque los aditivos que contienen grupos polares consiguen una baja viscosidad adecuada en la etapa de premezcla, se ha observado que algunas composiciones aumentan su viscosidad cuando se almacenan durante períodos prolongados. Los aditivos que son eficaces para controlar este aumento de la viscosidad incluyen los compuestos hidrocarbonados de cadena larga funcionalizados por reacción con ácidos o anhídridos mono- o

dicarboxílicos que se usan en la preparación de los dispersantes exentos de cenizas que se han divulgado antes en el presente documento. En otra realización preferente, las composiciones de aceite lubricante de la presente invención contienen una cantidad eficaz de compuestos hidrocarbonados de cadena larga funcionalizados por reacción con ácidos o anhídridos mono- o dicarboxílicos.

- 5 Cuando las composiciones lubricantes contienen uno o más de los aditivos antes citados, cada aditivo se mezcla de forma típica en el aceite de base en una cantidad que permita al aditivo proporcionar su función deseada. A continuación se listan cantidades eficaces representativas de tales aditivos, cuando se usan en lubricantes para cárter. Todos los valores listados se expresen como porcentaje en peso de ingrediente activo.

ADITIVO	% en masa (Amplio)	% en masa (Preferente)
Dispersante	0,1 - 20	1 - 8
Detergentes metálicos	0,1 - 15	0,2 - 9
Inhibidor de la corrosión	0 - 5	0 - 1,5
Dihidrocarbilo-ditiofosfato metálico	0,1 - 6	0,1 - 4
Antioxidante	0 - 5	0,01 - 2,5
Depresor del punto de fluidez crítica	0,01 - 5	0,01 - 1,5
Antiespumante	0 - 5	0,001 - 0,15
Agentes antidesgaste suplementarios	0 - 1,0	0 - 0,5
Modificador de fricción	0 - 5	0 - 1,5
Modificador de la viscosidad	0,01 - 10	0,25 - 3
Materia prima de base	Resto	Resto

- 10 Las composiciones de aceite lubricante de la presente invención con bajo contenido en SAPS formuladas finales tienen preferentemente un contenido en azufre menor de aproximadamente 0,3% en masa, tal como menor de aproximadamente 0,25% en masa (por ejemplo, menor de 0,24% en masa), más preferentemente al menos menor de aproximadamente 0,20% en masa, lo más preferentemente menor de aproximadamente 0,15% en masa de azufre; un contenido en fósforo menor de 800 ppm; tal como 300 a 800 ppm, más preferentemente al menos 500 a 750 ppm, y un contenido en cenizas sulfatadas menor de 1,05% en masa, preferentemente menor de aproximadamente 0,8% en masa. Preferentemente, la volatilidad Noack de la composición de aceite lubricante formulada final (aceite de viscosidad lubricante más todos los aditivos) no será mayor de 12% en masa, tal como no mayor de 10% en masa, preferentemente no mayor de 8% en masa.

- 15 Puede ser deseable, aunque no fundamental, preparar uno o más concentrados de aditivos que comprendan aditivos (haciéndose referencia a los concentrados a veces como envases de aditivo) por lo que se pueden añadir varios aditivos de forma simultánea al aceite para formar la composición de aceite lubricante.

La composición final puede emplear de 5 a 25% en masa, preferentemente 5 a 22% en masa, de forma típica 10 a 20% en masa del concentrado, siendo el resto aceite de viscosidad lubricante.

- 20 Esta invención se comprenderá por referencia a los siguientes ejemplos que son meramente ilustrativos de la presente invención en los que las partes son partes en peso, a no ser que se indique de otro modo, y que incluyen realizaciones preferentes de la invención.

### Ejemplos

- Se prepararon seis formulaciones lubricantes, que contenían los componentes descritos en la Tabla 2. El Ejemplo 1 (comparativo) representa una composición de aceite lubricante convencional "SAPS convencional", que contiene un sistema detergente de salicilato de calcio y no contiene compuesto de molibdeno que contiene azufre. Los Ejemplos 2 y 3 (comparativos) representan formulaciones correspondientes de bajo contenido en SAPS, de nuevo conteniendo un sistema detergente de salicilato de calcio y sin compuesto de molibdeno que contiene azufre. Los Ejemplos 4 y 5 (invención) corresponden a los Ejemplos 2 y 3, pero sustituyendo una porción del detergente de salicilato de calcio por una cantidad minoritaria de detergente de sulfonato de magnesio e incorporando un compuesto de ditiocarbamato de molibdeno (MoDTC). El ejemplo 6 (comparativo) es similar al Ejemplo 2 pero conteniendo componente de ditiocarbamato de molibdeno.

## ES 2 380 938 T3

- 5 Cada uno de los lubricantes ejemplificados se formuló en una materia prima de base del Grupo III y contenía como “otros aditivos” una combinación de un dispersante borado de bajo peso molecular, antioxidante, inhibidor de la corrosión, modificador de la viscosidad y mejorador de la fluidez del aceite lubricante (LOFI). Cada uno de los lubricantes ejemplificados representa un lubricante de cárter de motor diesel pesado (HDD) multigrado 10W 40. “Det. A” era un detergente de salicilato de calcio 168 BN sobrebasificado. “Det. B” era un detergente de salicilato de calcio 64 BN neutro. “Det. C” era un detergente de sulfonato de magnesio 400 BN altamente basificado. Las cantidades listadas a continuación se dan en términos de % en masa del aditivo total (ingrediente activo + aceite diluyente) y no se presentan en base al ingrediente activo (I.A.).

Tabla 2

Componente	1 (Comp.)	2 (Comp.)	3 (Comp.)	4 (Inv.)	5 (Inv.)	6 (Comp.)
Detergente(s)	A, B	A, B	A, B	A, B, C	A, B, C	A, B
Det. Total	8,62	7,15	6,95	5,65	5,65	7,15
MoDTC	--	--	--	0,09	0,09	0,50
ZDDP	1,47	0,88	0,80	1,00	1,00	1,00
Otros aditivos	20,71	21,50	22,50	22,01	22,51	22,40
Materia prima base	69,20	70,47	69,75	71,25	70,75	68,95
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

- 10 El Análisis de los Ejemplos 1 a 6 se proporciona en la Tabla 3.

Tabla 3

Ensayo	Propiedad	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
D4739	TBN	15,84	9,89	11,85	12,16	12,23	12,30
D874	SASH (% en masa)	1,9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
D5185	Ca (% en masa)	0,48	0,26	0,26	0,17	0,17	0,26
D5185	Mg (% en masa)	—	—	—	0,07	0,07	—
D5185	Mo (% en masa)	—	—	—	0,005	0,005	0,026
D5185	P (% en masa)	0,12	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08
D5185	S (% en masa)	0,35	0,20	0,23	0,25	0,26	0,23
D4629	N (% en masa)	0,08	0,11	0,16	0,17	0,16	0,18

El comportamiento de cada uno de los lubricantes ejemplificados se evaluó en un ensayo de selección Mack T10. Los resultados se proporcionan en la Tabla 4.

Tabla 4

Ensayo	Unidades	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Pasa/Falla Límite*
Desgaste promedio del anillo superior	µM	93	196	203	79	113	166	158
Desgaste promedio del cilindro	µM	21,3	17	24,8	15,8	13,6	23,2	32

\* para la especificación API CI-4/ACEA E6

Los resultados anteriores demuestran que los lubricantes con bajo contenido en SAPS que contienen salicilato de calcio como único detergente (Ejemplo 2 y Ejemplo 3) fallan en la porción de desgaste del anillo superior del ensayo de selección Mack T10. Como contraste, los lubricantes con bajo contenido en SAPS de la presente invención (Ejemplo 4 y Ejemplo 5), en los que el sistema detergente combina salicilato de calcio y un detergente a base de magnesio, y cuyos lubricantes incluyen además un compuesto de molibdeno que contiene azufre pasaron claramente la prueba. El Ejemplo 6 demuestra que la presencia de un compuesto de molibdeno que contiene azufre, incluso en una cantidad relativamente grande, no soluciona el problema en ausencia de detergente a base de magnesio. Como se muestra además por los datos, la introducción de un bajo nivel de magnesio no afecta de forma significativa al comportamiento frente al desgaste del cilindro y, de manera sorprendente, las composiciones de aceite lubricante de la invención que contienen magnesio proporcionaron un comportamiento superior frente al desgaste del cilindro.

Se considerará que las composiciones descritas como “que comprenden” una pluralidad de componentes definidos incluyen composiciones formadas mezclando la pluralidad definida de componentes definidos.

15

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de aceite lubricante que tiene un contenido máximo de cenizas sulfatadas de 1,0% en masa y que contiene de 300 a menos de 800 ppm de fósforo, comprendiendo dicha composición de aceite lubricante:
  - 5 (a) una cantidad mayoritaria de aceite de viscosidad lubricante;
  - (b) una cantidad minoritaria de detergente de salicilato de calcio;
  - (c) una cantidad de un detergente de magnesio sobrebasificado que proporciona a la composición de aceite lubricante al menos 200 ppm de magnesio;
  - (d) una cantidad de un compuesto de molibdeno que contiene azufre soluble en aceite que proporciona a 10 composición de aceite lubricante al menos 20 ppm de molibdeno; y
  - (e) al menos un dispersante que contiene nitrógeno, proporcionando el dispersante que contiene nitrógeno a la composición de aceite lubricante al menos 0,09% en masa de nitrógeno a la composición de aceite lubricante: y
  - (f) un dihidrocarbilo-ditiofosfato de cinc.
- 15 2. Una composición de aceite lubricante de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho detergente de salicilato de calcio es una combinación de al menos un detergente de salicilato de calcio sobrebasificado que tiene un TBN de al menos 100, y al menos un detergente de salicilato de calcio neutro que tiene un TB menor de 100.
3. Una composición de aceite lubricante de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que dicha cantidad minoritaria de detergente de salicilato de calcio proporciona a dicha composición de aceite lubricante al 20 menos 0,10, preferentemente al menos 0,15 y más preferentemente al menos 0,16% en masa de calcio, medido como contenido en cenizas sulfatadas.
4. Una composición de aceite lubricante de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, en la que dicha cantidad minoritaria de detergente de salicilato de calcio proporciona a dicha composición de aceite lubricante menos de 25 0,20% en masa, más preferentemente menos de 0,18% en masa de calcio, medido como contenido en cenizas sulfatadas.
5. Una composición de aceite lubricante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha cantidad de detergente de magnesio sobrebasificado proporciona a dicha composición de aceite lubricante de 200 a 1250 ppm, más preferentemente de 500 a 750 ppm de magnesio.
6. Una composición de aceite lubricante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que 30 dicho compuesto de molibdeno que contiene azufre se selecciona del grupo que consiste en ditiocarbamatos, ditiofosfatos, ditiofosfinatos, xantatos, tioxantatos, sulfuros de molibdeno solubles en aceite, y mezclas de los mismos, preferentemente ditiocarbamatos, dialquilditiofosfatos, alquiltiofosfatos y alquiltiofosfatos de molibdeno, y mezclas de los mismos, lo más preferentemente ditiocarbamatos de molibdeno diméricos y triméricos, y mezclas de los mismos.
7. Una composición de aceite lubricante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que 35 dicho compuesto de molibdeno que contiene azufre introduce en la composición de aceite lubricante de 20 a 500 ppm, preferentemente de 40 a 200 ppm, más preferentemente de 50 a 100 ppm de molibdeno.
8. Una composición de aceite lubricante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que 40 el al menos un dispersante que contiene nitrógeno es uno o una pluralidad de dispersantes que contienen nitrógeno presentes en una cantidad que proporciona a la composición de aceite lubricante de 0,09 a 0,19% en masa, preferentemente de 0,09 a 0,18% en masa, más preferentemente de 0,10 a 0,17% en masa of nitrógeno en total.
9. Una composición de aceite lubricante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un contenido en azufre no mayor de 0,3% en masa.
10. Un procedimiento de operación de un motor diesel encendido por compresión provisto con un sistema de 45 recirculación de gases de escape, comprendiendo el procedimiento lubricar dicho motor con una composición de aceite lubricante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dicho motor es un motor diesel pesado provisto con un sistema de recirculación de gases de escape.
12. Uso de una composición de aceite lubricante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en un 50 motor encendido por compresión para proporcionar el pase en el ensayo Mack T10 para la pérdida de peso del anillo superior.