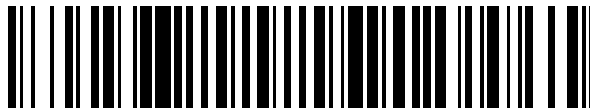


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 221**

51 Int. Cl.:

C10M 159/24 (2006.01) **C10N 70/00** (2006.01)

C10M 177/00 (2006.01)

C10N 10/08 (2006.01)

C10N 10/02 (2006.01)

C10N 20/02 (2006.01)

C10N 20/04 (2006.01)

C10N 30/04 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

C10N 30/12 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2009 E 09756684 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013 EP 2356203**

54 Título: **Proceso para la preparación de aditivos para lubricantes y que contienen cerio**

30 Prioridad:

24.11.2008 IT MI20082093

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

30.09.2013

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (100.0%)
Piazzale E. Mattei 1
00144 Rome, IT**

72 Inventor/es:

**NOTARI, MARCELLO;
D'ELIA, LUIGI y
PIANTA, ORAZIO**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 424 221 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

Proceso para la preparación de aditivos para lubricantes y que contienen cerio

5 **[0001]** La presente invención se refiere a un proceso mejorado para la preparación de aditivos sobrebasificados de ácidos orgánicos, con una alta basicidad, estables en aceite lubricante, y que contienen cerio y un metal alcalinotérreo. Estos productos son útiles en aceites lubricantes como aditivos detergentes, aditivos antifricción y aditivos para acoplamientos tribológicos bajo presión extrema y también como aditivos para potenciar la calidad de emisiones de motores diesel.

10 **[0002]** La solicitud de patente italiana MI2007A001953 describe un proceso para la preparación de aditivos sobrebasificados de ácidos orgánicos que contienen cerio y un metal alcalinotérreo, consistente en el tratamiento de una dispersión, en aceite, de un compuesto de cerio de ácidos orgánicos con un óxido o hidróxido de un metal alcalinotérreo y la subsiguiente carbonatación con dióxido de carbono. En los ejemplos incluidos en la anterior solicitud de patente, los compuestos de ácido orgánico que contienen cerio usados en el proceso de preparación de sales sobrebasificadas que contienen cerio y metal alcalinotérreo tienen un contenido de cerio menor que el valor estequiométrico, lo cual se corresponde con una neutralización incompleta del ácido orgánico, a partir del cual se obtienen los mismos. La misma solicitud de patente indica también que el incremento de contenido de cerio en estos compuestos, correspondiente con el incremento del grado de neutralización de los ácidos orgánicos, hace que la preparación de dispersiones coloidales estables de sales sobrebasificadas que contienen cerio y un metal alcalinotérreo resulte más difícil. Por otro lado, la disponibilidad de dispersiones, en aceite, estables, de sales de cerio neutras y sales sobrebasificadas que contienen cerio y metal alcalinotérreo, con un mayor contenido de cerio, puede resultar ventajosa para mejorar la eficiencia de estos productos en aceites lubricantes como aditivos antidesgaste, aditivos antifricción, aditivos para acoplamientos tribológicos bajo presión extrema y aditivos para mejorar la calidad de emisiones de motores diesel. De hecho, su uso en aceites lubricantes, permite que el cerio sea transportado sobre la trampa de partículas para el tratamiento de gases expulsados, mejorando su eficiencia.

25 **[0003]** El documento WO 2007/120352 da a conocer un proceso para la preparación de un detergente sobrebasificado mediante varias etapas de carbonatación en aceite mineral de un compuesto básico.

30 **[0004]** Los problemas de la técnica conocida se solucionan por medio del proceso mejorado, objeto de la presente invención. Este proceso permite obtener aditivos sobrebasificados que contienen cerio y metal alcalinotérreo, caracterizados por una alta basicidad, una alta estabilidad en aceite y un mayor contenido de cerio.

35 **[0005]** El objetivo del proceso de síntesis, objeto de la presente invención, es no solamente preparar sales sobrebasificadas que contienen cerio y metal alcalinotérreo, sino más bien obtener una dispersión coloidal de estas sales la cual se puede filtrar fácilmente, es estable en aceite y consecuentemente no tiene problemas de coagulación del coloide con la formación de gel.

40 **[0006]** Se ha observado sorprendentemente que, llevando a cabo la fase de carbonatación del proceso para la preparación de aditivos sobrebasificados que contienen cerio y metal alcalinotérreo en dos o más etapas subsiguientes, se obtienen dispersiones coloidales, que tienen una alta basicidad, un alto contenido de cerio y son estables en aceite lubricante, las cuales no se podrían obtener de otro modo trabajando con una única etapa de carbonatación.

45 **[0007]** Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso de síntesis mejorado de dispersiones en aceite de sales sobrebasificadas que contienen cerio y metal alcalinotérreo. Dicho proceso consiste en el tratamiento de las dispersiones en aceite de sales de cerio de ácidos orgánicos con un hidróxido u óxido de un metal alcalinotérreo y la posterior carbonatación con dióxido de carbono, llevada a cabo en dos o más etapas subsiguientes.

50 **[0008]** Las dispersiones, en aceite, de sales sobrebasificadas de ácidos orgánicos, que contienen cerio y metal alcalinotérreo, preparadas con el proceso objeto de la presente invención, se caracterizan por un contenido de aceite lubricante que va desde el 20% al 90% en peso, preferentemente desde el 30% al 70% en peso, un contenido de cerio correspondiente a una relación entre los equivalentes de cerio y aquellos del ácido orgánico que va desde 0,8 a 1,2, preferentemente desde 0,9 a 1,1, y un contenido de metal alcalinotérreo correspondiente a una relación entre los equivalentes de metal alcalinotérreo y los equivalentes de ácido orgánico que va desde 1 a 50, preferentemente desde 5 a 30. El valor de TBN (índice de basicidad total), expresado en mg de KOH/g va desde 50 a 450, preferentemente desde 100 a 400. El cerio contenido en las anteriores dispersiones en aceite puede estar en los estados de oxidación (III) y (IV), preferentemente en el estado de oxidación (III). Los metales alcalinotérreos preferidos son magnesio y calcio. El metal alcalinotérreo preferido es calcio.

60 **[0009]** El proceso para la preparación de las anteriores dispersiones en aceite de sales sobrebasificadas que contienen cerio y metal alcalinotérreo, comprende la relación entre los siguientes componentes:

(A) una dispersión en aceite de una sal de cerio de ácidos orgánicos;

- (B) un compuesto base de un metal alcalinotérreo;
 (C) un disolvente o mezcla de disolventes;
 (D) un promotor o mezcla de promotores de la reacción de carbonatación;
 (E) aceite base lubricante;
 (F) dióxido de carbono, adicionado en por lo menos dos etapas.

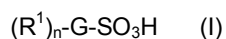
5

[0010] El Componente (A) es una dispersión, en aceite, de una sal de cerio de ácidos orgánicos caracterizada por un contenido de aceite lubricante que va desde el 20% al 90% en peso, preferentemente desde el 30% al 70% en peso, y caracterizada por un contenido de cerio correspondiente a una relación entre los equivalentes de cerio y aquellos del ácido orgánico, del cual se deriva, que va desde 0,8 a 1,2, preferentemente desde 0,9 a 1,1. La dispersión en aceite de la sal de cerio de ácidos orgánicos (A) se obtiene mediante la reacción de un ácido orgánico (A') con un compuesto básico de cerio (B'), en presencia de un disolvente, un promotor y aceite base lubricante (en general el aceite base lubricante (E)), de acuerdo con el método descrito en la solicitud de patente italiana MI2007A001953. El ácido orgánico (A') puede ser:

10

15

- un ácido sulfónico que presenta la fórmula:



20

en donde R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene entre 6 y 40 átomos de carbono o R^1 es un sustituyente de alquilo que se obtiene a partir de un polímero de una olefina C_2-C_6 ;

G es un hidrocarburo aromático C_6-C_{20} , un hidrocarburo alifático que contiene entre 5 y 20 átomos de carbono. G es preferentemente benceno, naftaleno, tolueno, xilenos, y más preferentemente benceno;

25

n es cero o un entero que va de 1 a 5, preferentemente 1, 2 ó 3, más preferentemente 1 ó 2.

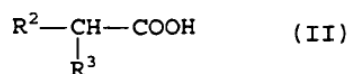
[0011] Los ejemplos de ácidos sulfónicos que se pueden usar son ácidos di-alquil benceno sulfónicos y ácidos mono-alquil benceno sulfónicos. Son ejemplos de ácidos di-alquil benceno sulfónicos: ácido di-nonil benceno sulfónico, ácido di-decil benceno sulfónico, ácido di-undecil benceno sulfónico, ácido di-dodecil benceno sulfónico, ácidos dialquil benceno sulfónicos que contienen sustituyentes de alquilo que se obtienen a partir de polipropileno, poliisobuteno y poli-1-buteno, o mezclas de los anteriores ácidos. Los ejemplos de ácidos mono-alquil benceno sulfónicos que se pueden usar son aquellos que contienen sustituyentes de alquilo que se obtienen a partir de polipropileno, poliisobuteno, o mezclas de los anteriores ácidos.

35

[0012] Los ácidos sulfónicos preferidos tienen un contenido de ácido que va desde el 50 al 99% en peso, preferentemente desde el 60 al 90% en peso y tienen una acidez inorgánica, expresada como ácido sulfúrico, preferentemente inferior al 5% en peso.

40

- un ácido carboxílico que presenta la fórmula



45

en donde R^2 es un grupo alquenoil o alquilo lineal o ramificado, que contiene entre 6 y 40 átomos de carbono y preferentemente entre 10 y 24;

R^3 es o bien hidrógeno, o bien un grupo alquilo que contiene entre 1 y 4 átomos de carbono, o bien $-CH_2COOH$.

50

[0013] Son ejemplos de ácidos carboxílicos saturados que presentan la fórmula (II) ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido araquídico, ácido behénico y ácido lignocérico.

[0014] Son ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados que presentan la fórmula (II) ácido lauroleico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido gadoleico, ácido erúcico, ácido linoleico y ácido linolénico. Se pueden usar mezclas de ácidos, tales como por ejemplo mezclas de ácidos o bien sintéticos o bien naturales, que contengan ácidos tanto saturados como insaturados.

55

- un ácido salicílico posiblemente sustituido con grupos alquilo lineales o ramificados, en un número que va de 1 a 3, preferentemente 1 y 2, con entre 6 y 40 átomos de carbono. Son ejemplos de ácidos salicílicos alquil-sustituidos aquellos que contienen sustituyentes de alquilo que se obtienen a partir de polipropileno, poliisobuteno y poli-1-buteno.

60

- un fenol o fenol sulfurizado, posiblemente sustituido con grupos alquilo lineales o ramificados, en un número que va de 1 a 3, preferentemente 1 y 2, con entre 6 y 40 átomos de carbono. Son ejemplos de fenoles o fenoles sulfurizados alquil-sustituidos aquellos que contienen sustituyentes de alquilo que se obtienen a partir de polipropileno, poliisobuteno y poli-1-buteno.

5

[0015] El ácido orgánico (A') también puede ser una mezcla de los anteriores ácidos orgánicos. El mismo es preferentemente un ácido sulfónico o una mezcla de ácidos sulfónicos.

10

[0016] El compuesto básico de cerio (B') puede contener cerio en el estado de oxidación (IV) o en el estado de oxidación (III), preferentemente en el estado de oxidación (III). El compuesto básico de cerio preferido es carbonato de cerio (III), en la medida en la que permite la completa neutralización del ácido orgánico (A'). La cantidad de compuesto básico de cerio usada se corresponde con una relación entre los equivalentes del compuesto básico de cerio y aquellos de ácido orgánico que van de 0,9 a 3, preferentemente de 0,9 a 1,5.

15

[0017] El componente (B) es un compuesto básico de un metal alcalinotérreo, preferentemente un compuesto básico de calcio, magnesio, bario, más preferentemente un compuesto básico de calcio. El compuesto básico es preferentemente un óxido o un hidróxido. El compuesto básico preferido es hidróxido de calcio (Ca(OH)_2). La cantidad de compuesto básico de metal alcalinotérreo usada se corresponde con una relación entre los equivalentes del compuesto básico de metal alcalinotérreo y los correspondientes del componente (A), que va desde 1 a 50, preferentemente desde 5 a 30.

20

[0018] El componente (C) es un disolvente o una mezcla de disolventes seleccionados de entre:

25

un disolvente de hidrocarburos que puede ser o bien aromático o bien alifático. Los ejemplos de disolventes de hidrocarburos adecuados incluyen benceno; benceno alquil-sustituido, tal como, por ejemplo, tolueno, xilenos, bencenos halógeno-sustituidos; parafinas alifáticas, tales como, por ejemplo, hexano y heptano; parafinas cicloalifáticas. El disolvente preferido es tolueno.

30

[0019] El disolvente se usa en una cantidad correspondiente a un porcentaje en peso, calculado con respecto al componente (A), que va de 10 a 500, preferentemente de 50 a 300.

[0020] El componente (D) es el promotor de la reacción seleccionado de entre:

35

- D-1) Un alcohol que contiene entre 1 y 20 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, metanol ó 2-etil hexanol.
- D-2) Agua, la cual puede provenir del disolvente, de otro promotor, puede ser el agua de reacción, o se puede adicionar.
- D-3) Un glicol, tal como, por ejemplo, etilenglicol o un polialquilenglicol.
- D-4) Una cetona que contenga entre 1 y 20 átomos de carbono, tal como ciclohexanona.
- D-5) Un éster de un ácido carboxílico, tal como acetato de etilo.

40

[0021] En el proceso de preparación, objeto de la presente invención, se pueden usar varios promotores. Los promotores que se adoptan preferentemente son agua y metanol.

45

[0022] El promotor se adiciona en una cantidad correspondiente a un porcentaje en peso, calculada con respecto al compuesto básico de metal alcalinotérreo, que va de 2 a 400, preferentemente de 5 a 200.

50

[0023] El componente (F) es dióxido de carbono, usado para la carbonatación del exceso de componente (B) y adicionado en dos o más etapas subsiguientes. El dióxido de carbono se puede adicionar como un gas, o como un sólido, preferentemente como un gas. La cantidad total de dióxido de carbono usada se corresponde con una relación entre los equivalentes de dióxido de carbono y aquellos correspondientes de la base de metal alcalinotérreo que va de 0,6 a 1,1, preferentemente de 0,7 a 0,9. El dióxido de carbono se adiciona preferentemente por defecto con respecto a la base a carbonatar (óxido o hidróxido) con el fin de estabilizar la dispersión coloidal del producto, facilitando su posterior filtración. La cantidad de dióxido de carbono que se usa en cada etapa de carbonatación, expresada en porcentaje en peso con respecto a la cantidad total, va de 5 a 95, preferentemente de 20 a 80.

55

[0024] El componente (E) es un aceite base lubricante usado como dispersante de la sal sobrebásica que contiene cerio y metal alcalinotérreo. El aceite base lubricante puede ser de origen animal, vegetal, mineral, o puede ser un aceite sintético. Se prefieren aceites base lubricantes minerales y sintéticos. Los aceites base lubricantes minerales adecuados son aquellos que se obtienen a partir de petróleo, tales como, por ejemplo, aceites base de nafteno, aceites base parafínicos o una mezcla de los mismos. Los aceites base lubricantes sintéticos adecuados son ésteres, tales como, por ejemplo, adipato de di-octilo, sebacato de di-octilo, adipato de tri-decilo, o hidrocarburos poliméricos, tales como, por ejemplo, poli-alfa-olefinas o poliisobutenos líquidos. Los aceites base lubricantes particularmente preferidos son aceites base minerales. El aceite base lubricante se adiciona en el comienzo del proceso de preparación junto con los otros reactivos, o durante el proceso, o al final, o en partes fraccionadas en las diferentes fases del proceso, en una

60

cantidad total correspondiente a un porcentaje en peso, calculada con respecto al componente (A), que va de 10 a 400, preferentemente de 20 a 200.

5 **[0025]** Opcionalmente se pueden adicionar otros componentes para favorecer la carbonatación, con el fin de controlar la variación de la viscosidad y mejorar la filtrabilidad, tales como, por ejemplo, ácidos carboxílicos de cadena corta y haluros inorgánicos.

10 **[0026]** El proceso para la preparación de la dispersión en aceite de sales sobrebasificadas de ácidos orgánicos que contienen cerio y un metal alcalinotérreo, objeto de la presente invención, se puede llevar a cabo adicionando componentes (A), (B), (C), (D) y (E) a la reacción en cualquier orden. El componente (F) se debe adicionar subsiguientemente al componente (B), en dos o más etapas subsiguientes.

15 **[0027]** El proceso de preparación se lleva a cabo preferentemente inicialmente adicionando el componente (B) o una mezcla compuesta por componente (C) y una parte de componente (E) y, subsiguientemente, adicionando componente (A). Tras la adición subsiguiente de componente (D), se lleva a cabo la carbonatación con dióxido de carbono (componente F) en dos o más etapas subsiguientes, llevándose a cabo al final de cada una de ellas la fase de maduración de la dispersión coloidal. Al final de la última fase de maduración, se adiciona opcionalmente una segunda parte de aceite base lubricante (E).

20 **[0028]** Aún más preferentemente, el proceso de preparación se lleva a cabo inicialmente adicionando componente (B) a una mezcla compuesta por componente (C), componente (D) y una parte de componente (E), y subsiguientemente adicionando componente (A). La carbonatación se lleva a cabo, tal como ya se ha descrito, en dos o más etapas subsiguientes, seguidas por las correspondientes fases de maduración. Al final de la última fase de maduración, se adiciona opcionalmente una segunda parte de aceite lubricante.

25 **[0029]** La temperatura a la cual se lleva a cabo la primera parte del proceso de preparación, que está compuesta por la fase de sobrebasificación, va de 15°C a 200°C, preferentemente de 30°C a 150°C. La selección de la temperatura óptima depende del tipo de disolvente usado. En esta fase, la sal de cerio de ácidos orgánicos (A) se adiciona convenientemente a la mezcla de reacción durante un tiempo que va de 2 minutos a 90 minutos, preferentemente de 10 minutos a 60 minutos.

30 **[0030]** Por otro lado, cada etapa de carbonatación, se lleva a cabo a una temperatura que va de 10°C a 150°C, preferentemente de 15°C a 60°C. Cada adición de dióxido de carbono, en forma de un gas, se lleva a cabo durante un tiempo que va de 10 minutos a 6 horas, preferentemente de 30 minutos a 3 horas. Al final de cada fase de carbonatación, se lleva a cabo la fase de maduración, la cual se efectúa a una temperatura mayor que la de la carbonatación. La temperatura de maduración va de 20°C a 160°C, preferentemente de 30°C a 90°C, mantenida durante un tiempo que va de 5 minutos a 2 horas, preferentemente de 10 minutos a 1 hora. Al final de la última fase de maduración, se adiciona opcionalmente una segunda parte de aceite base lubricante (E), y la mezcla se calienta a una temperatura que va de 40°C a 150°C, durante un tiempo que va de 5 minutos a 2 horas, preferentemente de 10 minutos a 1 hora.

35 **[0031]** Posteriormente, el producto se recupera separando el promotor (D), que incluye el agua de reacción, y el disolvente (C), por destilación. Durante la destilación, se adiciona opcionalmente una tercera porción de aceite base lubricante (E). Al final, el producto se obtiene como una dispersión en aceite base lubricante (E).

40 **[0032]** La destilación de los disolventes se lleva a cabo incrementando gradualmente la temperatura hasta un valor máximo de 200°C, preferentemente hasta 160°C, manteniendo el producto a esta temperatura durante el tiempo necesario para obtener la eliminación completa de los disolventes. La destilación de los disolventes se puede llevar a cabo a presión atmosférica, o al vacío, o parcialmente a presión atmosférica y parcialmente al vacío.

45 **[0033]** Al final, el producto se filtra usando un medio auxiliar de filtración o, alternativamente, el mismo se puede centrifugar.

50 **[0034]** Las dispersiones, en aceite, de sales sobrebasificadas de ácidos orgánicos que contienen cerio y metal alcalinotérreo, cuyo proceso de preparación es objeto de la presente invención, se pueden usar en composiciones lubricantes como aditivos con propiedades detergentes, con capacidad de limitar la formación de depósitos. Estos aditivos, que contienen una gran reserva de basicidad, tienen también la capacidad de neutralizar los productos ácidos formados en el aceite lubricante de un motor de combustión interna evitando fenómenos de corrosión.

55 **[0035]** Estos aditivos, que contienen cerio, también se pueden usar en composiciones lubricantes como aditivos con capacidad de mejorar las propiedades antifricción y antidesgaste, y como aditivos para acoplamientos tribológicos a presión extrema.

[0036] Estos aditivos también se pueden usar en composiciones lubricantes con el fin de mejorar la calidad de las emisiones de motores de combustión interna. En particular, el uso de estos aditivos en aceites lubricantes para motores diesel permite el transporte de los compuestos que contienen cerio sobre la trampa de partículas para el tratamiento de gases expulsados, mejorando su eficiencia.

[0037] Otro objeto de la presente invención se refiere por lo tanto a composiciones lubricantes que contienen uno o más aceites base lubricantes de un origen sintético, mineral, vegetal o animal, y dispersiones en aceite de sales sobrebasificadas de ácidos orgánicos que contienen cerio y metales alcalinotérreos, obtenidas de acuerdo con el proceso de la presente invención, con una concentración, expresada como porcentaje en peso con respecto al aceite lubricante, que va de 0,2 a 10, preferentemente de 0,5 a 7. Estas composiciones lubricantes, usadas, por ejemplo, como aceites de motor para vehículos motorizados, pueden contener otros aditivos tales como dispersiones en aceite de sales de cerio neutras de ácidos orgánicos, otros aditivos detergentes, antifricción, antidesgaste y aditivos para acoplamientos tribológicos bajo presión extrema, antioxidantes, dispersantes, mejoradores del índice de viscosidad, aditivos para reducir el punto de vertido y otros.

[0038] Los siguientes ejemplos se proporcionan con fines puramente ilustrativos y no limitativos de la presente invención.

[0039] En los siguientes ejemplos, los valores de TBN (índice de basicidad total) y TAN (índice de acidez total), expresados como mg de KOH/g, se determinaron según se describe respectivamente en ASTM D2896 y ASTM D664. Los contenidos de calcio y cerio se determinaron por medio de espectrometría de emisión atómica con plasma (ICP-AES), las viscosidades a 100°C se determinaron de acuerdo con el método ASTM D445, los sedimentos al final de la extracción y los correspondientes en el producto acabado de acuerdo con los métodos ASTM D96 y ASTM D2273 respectivamente y la turbidez (expresada en unidades nefelométricas NTU) se midió por medio del instrumento HACH 4100.

[0040] Las reacciones de preparación de los aditivos que contenían cerio se llevaron a cabo en un calorímetro RC-1 Mettler compuesto por un reactor de vidrio, encamisado, de 5 cuellos, con un volumen de 2 litros, regulado por termostato mediante circulación, en la camisa, de un fluido proveniente de un termocriostato y equipado con: un agitador de paletas mecánico; un condensador Claisen enfriado con agua, equipado con un matraz y conectado a una línea de vacío; una salida inferior equipada con una llave de Teflón a través de la cual se burbujea dióxido de carbono hacia la masa de reacción y un termopar para medir la temperatura. El sistema se controla mediante un ordenador, el cual permite fijar los programas deseados de calentamiento y enfriamiento. La alimentación de dióxido de carbono se lleva a cabo desde un cilindro, posicionado en una balanza, que está conectado a la parte inferior del reactor por medio de un tubo de goma.

Ejemplo 1

Preparación de la dispersión, en aceite, de la sal de cerio (III) neutra

[0041] Los siguientes productos se cargan en el reactor antes descrito: 444 g de tolueno, 50 g de agua. Se inicia la agitación (300 revs/minuto), se cargan 80 g de carbonato de cerio (III) hidratado de Aldrich ($Ce_2(CO_3)_3 \cdot x H_2O$), la temperatura interna se lleva a 50°C y, después de 30 minutos, por medio de un embudo de adición se adicionan 383,4 g (0,5944 moles) de ácido dialquibenceno sulfónico (SP1270 de Sasol Italy S.p.A.), caracterizado por un Peso Molecular = 465, un contenido de sustancia activa (contenido de ácido sulfónico) = 72,11% en peso y una acidez inorgánica (H_2SO_4) = 0,68% en peso. Durante la adición del ácido, la cual se lleva a cabo en 30 minutos, se forman dióxido de carbono y calor. La temperatura interna se incrementa desde 50°C a 60°C, la mezcla se deja bajo agitación a esta temperatura durante una hora y a continuación se dosifican 290 g de aceite base mineral lubricante SN150 de la empresa ENI S.p.A. En este instante, las sustancias volátiles se extraen por destilación usando el siguiente programa de calentamiento a presión atmosférica:

- de 60°C a 70°C en 30 minutos
- de 70°C a 125 °C en 90 minutos
- de 125°C a 160°C en 60 minutos

[0042] Una vez que se ha alcanzado la temperatura de 160°C, se continúa con la destilación, reduciendo la presión a 50 mbar, durante un tiempo total de 60 minutos, con el fin de eliminar las sustancias volátiles residuales. La cantidad de destilado recogida es igual a 530,2 g.

[0043] El producto (702,9 g) se trata con una cantidad de medio auxiliar de filtración igual al 3% en peso y se filtra en un filtro de acero encamisado que tiene un volumen de 1 litro, con una superficie de filtración que consta de una red de acero de malla 80. Antes de la filtración, en el filtro se prepara un panel de tierra filtrante. La filtración se lleva a cabo a una temperatura de 160°C, con una presión de 0,5 MPa (5 atmósferas) de nitrógeno.

[0044] Después de la filtración, el producto presenta las siguientes características:

- Aspecto: líquido negruzco límpido
- Contenido de cerio (ICP-AES): 4,23% en peso
- Viscosidad a 100°C (ASTM D445): 16,60 cSt
- TBN (ASTM D2896): 0 mg de KOH/g
- TAN (ASTM D664): 0 mg de KOH/g

5

[0045] El análisis por infrarrojos del producto revela que se ha completado la neutralización del ácido sulfónico (ausencia de la banda en $898,5\text{ cm}^{-1}$).

10

[0046] A partir de los resultados analíticos, fue posible calcular el contenido de jabón del producto, el cual es igual al 43,2% en peso.

15

Ejemplo 2

Preparación de la dispersión en aceite de la sal de cerio (III) neutra

[0047] Los siguientes productos se cargan en el reactor antes descrito: 444 g de tolueno, 71 g de agua. Se inicia la agitación (300 revs/minuto), se cargan 130 g de carbonato de cerio (III) hidratado de Aldrich ($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), la temperatura interna se lleva a 50°C y, después de 30 minutos, por medio de un embudo de adición se adicionan 742 g (1,182 moles) de ácido dialquibencenosulfónico (SP1270 de Sasol Italy S.p.A.), caracterizado por un Peso Molecular = 465, un contenido de sustancia activa (contenido de ácido sulfónico) = 73,7% en peso y una acidez inorgánica (H_2SO_4) = 0,66% en peso. Durante la adición del ácido, la cual se lleva a cabo en 30 minutos, se forman dióxido de carbono y calor. La temperatura interna se incrementa desde 50°C a 60°C, la mezcla se deja bajo agitación a esta temperatura durante una hora y a continuación se dosifican 191,5 g de aceite base mineral lubricante SN150 de ENI S.p.A. En este instante, las sustancias volátiles se extraen por destilación usando el mismo programa de calentamiento a presión atmosférica que el descrito en el Ejemplo 1.

20

25

30

[0048] Una vez que se ha alcanzado la temperatura de 160°C, se continúa con la destilación, reduciendo la presión a 50 mbar, durante un tiempo total de 60 minutos, con el fin de extraer las sustancias volátiles residuales. La cantidad de destilado recogida es igual a 563 g. Al final de la extracción, el producto (990 g) tiene un contenido de sedimentos, medido en heptano de acuerdo con el método ASTM D96, igual al 0,6% en volumen.

35

[0049] El producto (990 g) se trata con una cantidad de medio auxiliar de filtración igual al 3% en peso y se filtra según se describe en el Ejemplo 1.

35

[0050] Después de la filtración, el producto presenta las siguientes características:

40

- Aspecto: líquido negruzco límpido
- Viscosidad a 100°C (ASTM D445): 35,50 cSt
- Contenido de cerio (ICP-AES): 5,68% en peso (valores esperado: 5,7% en peso)
- TBN (ASTM D2896): 0 mg de KOH/g
- TAN (ASTM D664): 4,7 mg de KOH/g

45

[0051] El análisis por infrarrojos del producto revela que sigue habiendo una pequeña cantidad de ácido sulfónico no neutralizado (banda en $898,5\text{ cm}^{-1}$). La conversión del ácido, calculada a partir del TAN, es igual al 93%.

50

[0052] A partir de los resultados analíticos, fue posible calcular el contenido de jabón del producto, el cual es igual al 56,7% en peso.

Ejemplo 3

Preparación de la dispersión, en aceite, de la sal sobrebasificada que contiene cerio (III) y calcio, llevada a cabo con dos etapas de carbonatación

55

[0053] Los siguientes productos se cargan en el reactor antes descrito: 481 g de tolueno, 288,7 g de metanol, 41 g de aceite base mineral lubricante SN150, 23,6 g de agua, 230,4 g de hidróxido de calcio (pureza = 96%, 2,989 moles), la temperatura se lleva a 40°C, se agita la mezcla (300 revs/minuto), la cual se mantiene a esta temperatura durante 15 minutos. A continuación, por medio de un embudo de adición, se adicionan 452 g de la sal de cerio (III) neutra del

60

Ejemplo 1. La adición se lleva a cabo durante un periodo de 20 minutos, programando el incremento automático en la agitación desde 300 a 500 revs/minuto. En este instante, la temperatura se reduce a 28°C y el reactor se prepara para la primera etapa de carbonatación, en la cual se introducen 70 g de dióxido de carbono, a través de la válvula situada en la parte inferior del reactor, en aproximadamente 111 minutos (flujo igual a 15 NI/hora). Al final de la primera etapa de carbonatación, la mezcla de la reacción se calienta desde 28°C a 50°C en 30 minutos y la temperatura se mantiene a 50°C durante 20 minutos para permitir la maduración de la dispersión coloidal. A continuación, se lleva a cabo la segunda etapa de carbonatación, reduciendo la temperatura a 28°C e introduciendo 31 g de dióxido de carbono en aproximadamente 49 minutos (flujo igual a 15 NI/hora). La fase de maduración se lleva a cabo posteriormente calentando la mezcla desde 28°C a 50°C en 30 minutos y manteniendo esta temperatura durante 20 minutos. Se adicionan 114,2 g de aceite lubricante SN150, la temperatura se incrementa de 50°C a 65°C en 40 minutos y a continuación los componentes volátiles se eliminan por destilación, usando el siguiente programa de calentamiento:

- de 65°C a 73°C en 90 minutos a presión atmosférica
- de 73°C a 125°C en 60 minutos a presión atmosférica, tras lo cual se adiciona otra fracción de aceite SN150, igual a 114,2 g
- de 125°C a 160°C en 60 minutos, al vacío, a una presión residual de 500 mbar.

[0054] Una vez que se ha alcanzado la temperatura de 160°C, se continúa con la destilación, reduciendo la presión a 50 mbar, durante un tiempo total de 60 minutos, con el fin de eliminar las sustancias volátiles residuales. La cantidad de destilado recogida es igual a 834,6 g. Al final de la extracción, el producto (1.002,3 g) tiene un contenido de sedimentos, medido en heptano de acuerdo con el método ASTM D96, igual al 2,3% en volumen.

[0055] El producto se trata con una cantidad de medio auxiliar de filtración igual al 3% en peso y se filtra en el filtro de acero tal como se describe en el Ejemplo 1. La filtración se lleva a cabo a una temperatura de 160°C, con una presión de **0,5 MPa** (5 atmósferas) de nitrógeno.

[0056] Después de la filtración, el producto presenta las siguientes características:

- Aspecto: líquido oscuro límpido
- Contenido de calcio (ICP-AES): 12% en peso (valor esperado: 11,96% en peso)
- Contenido de cerio (ICP-AES): 1,89% en peso (valor esperado: 1,9% en peso)
- TBN (ASTM D2896): 326 mg de KOH/g
- Sedimentos iniciales (ASTM D2273): 0,2% en volumen
- Sedimentos extendidos (después de 24 horas, ASTM D2273): 0,2% en volumen
- Turbidez (instrumento Hach 4.100): 20,8 NTU (unidades nefelométricas)
- Viscosidad a 100°C (ASTM D445): 68,40 cSt

[0057] A partir de los resultados analíticos, fue posible calcular los siguientes parámetros y verificar que la incorporación de calcio fue total:

- Contenido de jabón = 19,5% en peso
- Contenido de CaCO₃ = 22,9% en peso
- Contenido de Ca(OH)₂ = 5,1% en peso

45 **Ejemplo 4**

Preparación de la dispersión en aceite de la sal sobrebasificada que contiene cerio (III) y calcio, llevada a cabo con dos etapas de carbonatación

[0058] Los siguientes productos se cargan en el reactor antes descrito: 481,5 g de tolueno, 288,9 g de metanol, 41,1 g de aceite mineral lubricante SN150, 23,6 g de agua, 230,6 g de hidróxido de calcio (pureza = 96%, 2,99 moles), la temperatura se lleva a 40°C, se agita la mezcla (300 revs/minuto), la cual se mantiene a esta temperatura durante 15 minutos. A continuación, por medio de un embudo de adición, se adicionan 452,4 g de la sal de cerio (III) del Ejemplo 2. La adición se lleva a cabo durante un periodo de 20 minutos, programando el incremento automático en la agitación desde 300 a 500 revs/minuto. En este instante, la temperatura se reduce a 28°C y el reactor se prepara para la primera etapa de carbonatación, en la cual se introducen 70 g de dióxido de carbono, a través de la válvula situada en la parte inferior del reactor, en aproximadamente 111 minutos (flujo igual a 15 NI/hora). Al final de la primera etapa de carbonatación, la mezcla de la reacción se calienta desde 28°C a 50°C en 30 minutos y la temperatura se mantiene a 50°C durante 20 minutos para permitir la maduración de la dispersión coloidal. A continuación, se lleva a cabo la segunda etapa de carbonatación, reduciendo la temperatura a 28°C e introduciendo 33,8 g de dióxido de carbono en

aproximadamente 54 minutos (flujo igual a 15 NI/hora). La fase de maduración se lleva a cabo posteriormente calentando la mezcla desde 28°C a 50°C en 30 minutos y manteniendo esta temperatura durante 20 minutos. Se adicionan 114,3 g de aceite base lubricante SN150, la temperatura se incrementa de 50°C a 65°C en 40 minutos y a continuación los componentes volátiles se eliminan por destilación, usando el siguiente programa de calentamiento:

- de 65°C a 73°C en 90 minutos a presión atmosférica
- de 73°C a 125°C en 60 minutos a presión atmosférica, tras lo cual se adiciona otra fracción de aceite SN150, igual a 114,3 g
- de 125°C a 160°C en 60 minutos, al vacío, a una presión residual de 500 mbar.

[0059] Una vez que se ha alcanzado la temperatura de 160°C, se continúa con la destilación, reduciendo la presión a 50 mbar, durante un tiempo total de 60 minutos, con el fin de eliminar las sustancias volátiles residuales. La cantidad de destilado recogida es igual a 837,1 g. Al final de la extracción, el producto (1.004 g) tiene un contenido de sedimentos, medido en heptano de acuerdo con el método ASTM D96, igual al 2,6% en volumen.

[0060] El producto se trata con una cantidad de medio auxiliar de filtración igual al 3% en peso y se filtra en el filtro de acero tal como se describe en el Ejemplo 1. La filtración se lleva a cabo a una temperatura de 160°C, con una presión de **0,5 MPa** (5 atmósferas) de nitrógeno.

[0061] Después de la filtración, el producto presenta las siguientes características:

- Aspecto: líquido oscuro límpido
- Contenido de calcio (ICP-AES): 11,9% en peso (valor esperado: 11,9% en peso)
- Contenido de cerio (ICP-AES): 2,54% en peso (valor esperado: 2,56% en peso)
- TBN (ASTM D2896): 318 mg de KOH/g
- Sedimentos iniciales (ASTM D2273): 0,01% en volumen
- Sedimentos extendidos (después de 24 horas, ASTM D2273): 0,01% en volumen
- Viscosidad a 100°C (ASTM D445): 29,5 cSt

[0062] A partir de los resultados analíticos, fue posible calcular los siguientes parámetros y verificar que la incorporación de calcio fue total:

- Contenido de jabón = 27,3% en peso
- Contenido de CaCO_3 = 23,5% en peso
- Contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ = 4,5% en peso

Ejemplo 5 comparativo

Preparación de la dispersión, en aceite, de la sal sobrebasificada que contiene cerio (III) y calcio, llevada a cabo con una única etapa de carbonatación

[0063] La primera parte del proceso de preparación, correspondiente a la fase de sobrebasificación, se lleva a cabo según el Ejemplo 3, usando las mismas cantidades de reactivos y las mismas condiciones de trabajo. Al final de la adición a la mezcla de reacción de la dispersión, en aceite, de sal de cerio (III) del Ejemplo 1, la temperatura se reduce a 28°C y el reactor se prepara para la fase de carbonatación, en la cual se introducen 103,5 g de dióxido de carbono, en un único paso, a través de la válvula situada en la parte inferior del reactor, en aproximadamente 165 minutos (flujo igual a 15 NI/hora). Al final de la fase de carbonatación, la mezcla de reacción se calienta de 28°C a 50°C para permitir la maduración de la dispersión coloidal. Durante esta fase, la experimentación se debe interrumpir en la medida en la que se observe un incremento rápido de la viscosidad del producto, con la formación final de un gel debido a la coagulación del coloide.

Ejemplo 6 comparativo

Preparación de la dispersión, en aceite, de la sal sobrebasificada que contiene cerio (III) y calcio, llevada a cabo con una única etapa de carbonatación

[0064] La primera parte del proceso de preparación, correspondiente a la fase de sobrebasificación, se lleva a cabo según el Ejemplo 4, usando las mismas cantidades de reactivos y las mismas condiciones de trabajo. Al final de la adición a la mezcla de reacción de la dispersión, en aceite, de sal de cerio (III) del Ejemplo 2, la temperatura se reduce a 28°C y el reactor se prepara para la fase de carbonatación, en la cual se introducen 103,8 g de dióxido de carbono, en un único paso, a través de la válvula situada en la parte inferior del reactor, en aproximadamente 160 minutos (flujo igual

a 15 NI/hora). Al final de la fase de carbonatación, la mezcla de reacción se calienta de 28°C a 50°C en 30 minutos y la temperatura se mantiene a 50°C durante 20 minutos para permitir la maduración de la dispersión coloidal. Se adicionan 114,3 g de aceite base lubricante SN150, la temperatura se incrementa de 50°C a 65°C en 40 minutos y a continuación los componentes volátiles se eliminan por destilación, usando el siguiente programa de calentamiento:

5

- de 65°C a 73°C en 90 minutos a presión atmosférica
- de 73°C a 125°C en 60 minutos a presión atmosférica, tras lo cual se adiciona aceite SN150, igual a 114,4 g
- de 125°C a 160°C en 60 minutos, al vacío, a una presión residual de 500 mbar.

10

[0065] Una vez que se ha alcanzado la temperatura de 160°C, se continúa con la destilación, reduciendo la presión a 50 mbar, durante un tiempo total de 60 minutos, con el fin de eliminar las sustancias volátiles residuales. La cantidad de destilado recogida es igual a 837 g. Al final de la extracción, el producto (1.004 g) tiene un contenido elevado de sedimentos.

15

[0066] El producto se trata con una cantidad de medio auxiliar de filtración igual al 3% en peso y se filtra en el filtro de acero tal como se describe en el Ejemplo 1. La filtración se lleva a cabo a una temperatura de 160°C, con una presión de 0,5 MPa (5 atmósferas) de nitrógeno.

20

[0067] Después de la filtración, el producto presenta las siguientes características:

- Aspecto: líquido oscuro turbio

25

[0068] Los sedimentos presentes en el producto se incrementan rápidamente debido a la precipitación parcial del carbonato de calcio. Por lo tanto, el producto así obtenido no es estable en aceite y es parcialmente insoluble en heptano.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso mejorado para la síntesis de dispersiones, en aceite, de sales sobrebasificadas que contienen cerio y un metal alcalinotérreo, que comprende el tratamiento de dispersiones, en aceite, de sales de cerio de ácidos orgánicos con un hidróxido u óxido de un metal alcalinotérreo y subsiguientemente el sometimiento de dichas dispersiones a carbonatación con dióxido de carbono, caracterizado porque dicha carbonatación se lleva a cabo en dos o más etapas subsiguientes, seguidas por correspondientes fases de maduración.
- 10 2. Proceso según la reivindicación 1, que comprende la reacción entre los siguientes componentes:
- (A) una dispersión en aceite de una sal de cerio de ácidos orgánicos;
 (B) un compuesto básico de un metal alcalinotérreo;
 (C) un disolvente o una mezcla de disolventes;
 (D) un promotor o una mezcla de promotores;
 15 (E) aceite base lubricante;
 (F) dióxido de carbono;
- 20 en donde los componentes (A) a (E) se adicionan siguiendo cualquier orden mientras que el componente (F) se adiciona de forma subsiguiente al componente (B) en por lo menos dos etapas y, al final de la reacción, la dispersión en aceite de la sal sobrebasificada que contiene cerio y metal alcalinotérreo se recupera eliminando, por medio de destilación, el promotor (D), incluyendo el agua de reacción, y el disolvente (C) y separando los subproductos insolubles a través de filtración o centrifugación.
- 25 3. Proceso según la reivindicación 1 ó 2, en el que el contenido de aceite base lubricante en la dispersión está en el intervalo de entre el 20 y el 90% en peso.
- 30 4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el cerio contenido en la dispersión está en el estado de oxidación III.
- 35 5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el metal alcalinotérreo contenido en la dispersión es calcio.
6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el valor de TBN (número base total), expresado en mg de KOH/g, está en el intervalo de entre 50 y 450.
- 40 7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la dispersión, en aceite, de sal de cerio de ácidos orgánicos (A) se obtiene a través de la reacción de un ácido orgánico con un compuesto básico de cerio.
8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto básico de cerio es carbonato de cerio (III).
- 45 9. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de cerio en la dispersión (A) se corresponde con una relación entre el equivalente de cerio y los correspondientes del ácido orgánico en el intervalo de entre 0,8 y 1,2.
- 50 10. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de compuesto básico del metal alcalinotérreo (B) usado se corresponde con una relación entre los equivalentes de dicho compuesto básico metálico y los correspondientes del componente (A), en el intervalo de entre 1 y 50.
- 55 11. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores de la 2 a la 10, en el que el compuesto básico de metal alcalinotérreo es hidróxido de calcio.
12. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente (C) se usa en una cantidad correspondiente a un porcentaje en peso, calculada sobre el componente (A), en el intervalo de entre 10 y 500.
- 60 13. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el promotor (D) se adiciona en una cantidad correspondiente a un porcentaje en peso, calculado sobre el compuesto básico de metal alcalinotérreo, en el intervalo de entre 2 y 400.
14. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de dióxido de carbono total (F) usada se corresponde con una relación, entre los equivalentes de dióxido de carbono y los correspondientes de la base de metal alcalinotérreo, en el intervalo de entre 0,6 y 1,1.

15. Proceso según la reivindicación 14, en el que la cantidad de dióxido de carbono usada en cada etapa de carbonatación, expresada en porcentaje en peso con respecto a la cantidad total, está en el intervalo de entre 5 y 95.
- 5 16. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente (E) es un aceite base lubricante usado para dispersar la sal sobrebasificada que contiene cerio y metal alcalinotérreo.
- 10 17. Proceso según la reivindicación 16, en el que el aceite base lubricante (E) se adiciona al comienzo del proceso de preparación junto a otros reactivos, o durante el proceso, o al final del proceso, o se divide en partes en las diversas etapas del proceso, en una cantidad total correspondiente a un porcentaje en peso, calculado sobre el componente (A), en el intervalo de entre 10 y 400.
- 15 18. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de sobrebasificación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de entre 15°C y 200°C.
- 20 19. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que cada etapa de carbonatación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de entre 10°C y 150°C.
- 20 20. Proceso según la reivindicación 19, en el que cada etapa de carbonatación viene seguida por una etapa de maduración que se lleva a cabo a una temperatura que supera la temperatura de carbonatación y en el intervalo de entre 20°C y 160°C.
- 25 21. Composiciones lubricantes que comprenden:
- a. uno o más aceites base de origen sintético, mineral, vegetal o animal; y
 - b. entre un 0,2 y un 10% en peso de una dispersión en aceite, calculada sobre (a) + (b), de las sales sobrebasificadas de ácidos orgánicos, que contienen cerio y un metal alcalinotérreo, obtenible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20.