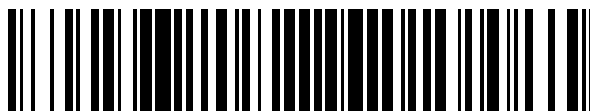


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 239**

51 Int. Cl.:

**C10M 129/10** (2006.01)

**C10M 129/91** (2006.01)

**C10M 145/20** (2006.01)

**C10M 167/00** (2006.01)

**C10N 10/04** (2006.01)

**C10N 20/02** (2006.01)

**C10N 30/02** (2006.01)

**C10N 30/04** (2006.01)

**C10N 30/06** (2006.01)

**C10N 30/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2006 E 06122378 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015 EP 1798278**

54 Título: **Uso de un inhibidor de corrosión de una composición de aceite lubricante**

30 Prioridad:

**15.12.2005 EP 05270092**

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

**28.08.2015**

73 Titular/es:

**INFINEUM INTERNATIONAL LIMITED (100.0%)  
PO BOX 1 MILTON HILL BUSINESS AND  
TECHNOLOGY CENTRE  
ABINGDON OXFORDSHIRE OX13 6BB, GB**

72 Inventor/es:

**FELLOWS, RAYMOND;  
SHAW, ROBERT WILLIAM y  
CHUNG, SIMON SIU MING**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 544 239 T3**

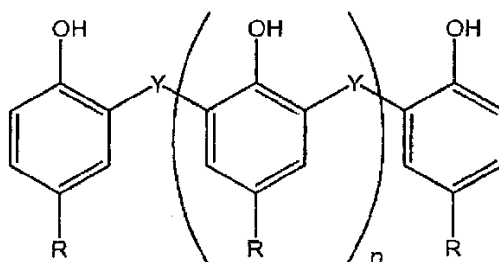
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

## DESCRIPCIÓN

Uso de un inhibidor de corrosión de una composición de aceite lubricante.

La invención se refiere al uso de un condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído soluble en aceite sin cenizas como inhibidor de corrosión en una composición de aceite lubricante.

- 5 Las composiciones de aceite lubricante para uso en aceites del cárter de motor comprende una cantidad principal de aceite de base y cantidades minoritarias de aditivos que mejoran el rendimiento del motor. Hay muchos tipos diferentes de aditivos usados en composiciones de aceite lubricante, que realizan cada una una o más funciones diferentes en el aceite.
- 10 Cuando disminuyen los niveles permitidos de emisiones de cenizas sulfatadas, fósforo y azufre (SAPS) de vehículos motorizados de pasajeros, disminuyen los niveles de aditivos convencionales tales como detergentes basados en metales que se pueden usar. Esto conduce a un desequilibrio en las combinaciones de aditivos convencionalmente usados en vehículos motorizados de pasajeros y conduce al formulador a considerar nuevas combinaciones de aditivos para cumplir los requisitos de los fabricantes de vehículos.
- 15 La solicitud de patente europea número 0 575 154 describe un aceite lubricante que comprende un dispersante carboxílico, una combinación de inhibidor de corrosión que comprende una mezcla de un ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo y un tensioactivo no iónico, una combinación antioxidante que comprende por lo menos un producto de reacción de un fenol sustituido con hidrocarbilo y un aldehído y opcionalmente un fenol impedido, y por lo menos un material que tiene una funcionalidad ácido o fenólica que se ha hecho reaccionar con una especie metálica básica, tal que el contenido total de cenizas sulfatadas de la composición está entre 0,25 y 1% en peso.
- 20 La presente invención proporciona el uso de un condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído soluble en aceite sin cenizas como inhibidor de corrosión en una composición de aceite lubricante que tiene un contenido de cenizas sulfatadas de menos de 1,0% en peso de la composición, teniendo el condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído soluble en aceite sin cenizas la siguiente estructura,



Fórmula (I)

- 25 en la que n es de 0 a 10, Y es un grupo puente divalente, y es preferentemente un grupo hidrocarbilo, que tiene preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono; y R es un grupo hidrocarbilo que tiene de 4 a 30 átomos de carbono.

Otros objetivos, ventajas y características adicionales de la presente invención se entenderán por referencia a la siguiente memoria descriptiva.

- 30 El condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído es preferentemente un condensado de hidrocarbilo-fenol-formaldehído. El término "hidrocarbilo" como se usa aquí quiere decir que el grupo citado está compuesto principalmente de átomos de hidrógeno y carbono y está unido al resto de la molécula vía un átomo de carbono, pero no excluye la presencia de otros átomos o grupos en una proporción insuficiente para quitarle valor a las características sustancialmente de hidrocarburo del grupo. El grupo hidrocarbilo está preferentemente compuesto solo de átomos de hidrógeno y carbono. Ventajosamente, el grupo hidrocarbilo es un grupo alifático, preferentemente un grupo alquilo o alquileo, especialmente grupos alquilo, que pueden ser lineales o ramificados.
- 35 R es preferentemente un grupo alquilo o alquileo. R está preferentemente ramificado.

- Las realizaciones preferidas de la presente invención comprenden un condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído según la Fórmula (I) anterior, en la que n es preferentemente de 1 a 8, más preferentemente de 2 a 7, y lo más preferentemente de 3 a 6 y/o R preferentemente comprende de 8 a 18, y lo más preferentemente de 9 a 15 átomos de carbono.
- 40

El condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) en el intervalo de 600 a 4.000, preferentemente de 800 a 3.500, más preferentemente de 1.000 a 2.000, incluso más preferentemente de

1.200 a 1.900, y lo más preferentemente de 1.250 a 1.680, tal como se mide por espectrometría de masas MALDI-TOF (ionización/desorción láser asistida por matriz – tiempo de vuelo).

5 El condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído se obtiene preferentemente por una reacción de condensación entre por lo menos un aldehído o cetona o su equivalente reactivo y por lo menos un hidrocarbifenol, en presencia de un catalizador ácido tal como, por ejemplo, un ácido alquilbencenosulfónico. El producto se somete preferentemente a retroextracción para retirar cualquier hidrocarbifenol sin reaccionar, preferentemente hasta menos de 5% en masa, más preferentemente a menos de 3% en masa, incluso más preferentemente hasta menos de 1% en masa, de hidrocarbifenol sin reaccionar. Lo más preferentemente, el producto incluye menos de 0,5% en masa, tal como, por ejemplo, menos de 0,1% en peso de hidrocarbifenol sin reaccionar.

10 Aunque se puede usar un catalizador básico, se prefiere un catalizador ácido. El catalizador ácido se puede seleccionar de una amplia variedad de compuestos ácidos tales como, por ejemplo, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido oxálico y ácido clorhídrico. El ácido puede estar también presente como componente de un material sólido tal como arcilla tratada con ácido. La cantidad de catalizador usado puede variar de 0,05 a 10% en masa o más, tal como por ejemplo de 0,1 a 1% en masa de la mezcla total de reacción.

15 En particular, el condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído es preferentemente un condensado de dodecilo-fenol-formaldehído ramificado, tal como, por ejemplo, un condensado de (tetrapropenilo tetramero)-fenol-formaldehído.

El condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído sin cenizas tiene un número de base total (TBN) de 0, debido a la ausencia de iones metálicos en el compuesto.

20 La composición de aceite lubricante usada en la realización de la presente invención puede comprender adicionalmente uno o más aditivos detergentes. Los aditivos detergentes apropiados incluyen sales metálicas sobrebásificadas de ácidos orgánicos.

25 Las sales metálicas sobrebásificadas de un ácido orgánico generalmente comprenden una cabeza polar con una larga cola hidrófoba. La cabeza polar comprende una sal metálica de un compuesto orgánico ácido. En una sal neutra o normal la sal puede contener una cantidad sustancialmente estequiométrica del metal y tendría típicamente un número de base total o TBN (como se puede medir por la ASTM D2896) de 0 a 80. En una sal metálica sobrebásificada se puede incorporar una gran cantidad de un metal base haciendo reaccionar compuesto metálico en exceso (por ejemplo, un óxido o hidróxido) con un gas ácido (por ejemplo, dióxido de carbono). El detergente sobrebásificado resultante comprende detergente neutralizado como capa exterior de una micela de base metálica (por ejemplo, carbonato). Tales detergentes sobrebásificados pueden tener un TBN de 150 o más, y típicamente tendrán un TBN de 250 a 450 o más.

30 Las sales metálicas sobrebásificadas de ácidos orgánicos que se pueden usar en la composición detergente incluyen, sulfonatos sobrebásificados solubles en aceite, fenatos, fenatos sulfurados, tiosulfonatos, salicilatos, incluyendo hidroxibenzoatos, naftenatos y otros carboxilatos solubles en aceite de un metal, particularmente los metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo, bario, sodio, potasio, litio, calcio, y magnesio. Los metales más comúnmente usados son calcio, magnesio y sodio, y las mezclas de calcio y/o magnesio.

Las sales metálicas sobrebásificadas particularmente convenientes de ácidos orgánicos son sales metálicas sobrebásificadas de sulfonatos, fenatos, fenatos sulfurados y salicilatos.

35 El metal de la sal metálica es preferentemente, sodio, magnesio o calcio, y más preferentemente calcio o magnesio. La una o más sales metálicas sobrebásificadas de ácidos orgánicos útiles como detergente puede comprender una pluralidad de diferentes sales metálicas derivadas de diferentes ácidos orgánicos y comprende diferentes metales. En una realización, la pluralidad de sales metálicas sobrebásificadas comprende sales metálicas derivadas de los mismos o diferentes ácidos orgánicos y que comprende cada una el mismo metal. Por ejemplo, el detergente puede comprender una pluralidad de sales de calcio sobrebásificadas de ácidos orgánicos. Alternativamente, el detergente puede comprender una pluralidad de sales de magnesio sobrebásificadas de ácidos orgánicos. Como una alternativa adicional, el detergente puede comprender una mezcla de una o más sal de magnesio sobrebásificada de un ácido orgánico y una o más sal de calcio de un ácido orgánico.

40 Los sulfonatos se pueden preparar a partir de ácidos sulfónicos que típicamente se obtienen por la sulfonación de hidrocarburos aromáticos substituidos con alquilo tales como los obtenidos del fraccionamiento de petróleo o por la alquilación de hidrocarburos aromáticos. Los ejemplos incluyen los obtenidos alquilando 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 alrededor de 3 a más de 70 átomos de carbono. Los alcarilsulfonatos contienen usualmente de alrededor de 9 a alrededor de 80 o más átomos de carbono, preferentemente de alrededor de 16 a alrededor de 60 átomos de carbono por resto aromático substituido con alquilo.

55 Los sulfonatos solubles en aceite o ácidos alcarilsulfónicos se pueden neutralizar con óxidos, hidróxidos, alcóxidos, carbonatos, carboxilato, sulfuros, hidrosulfuros, nitratos, boratos y éteres del metal. La cantidad de compuesto metálico se escoge teniendo en cuenta el TBN deseado del producto final, pero típicamente varía de alrededor de

100 a 220% en masa (preferentemente por lo menos 125% en masa) de lo estequiométricamente requerido.

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 o sobrebásificados por métodos bien conocidos en la técnica. Se pueden preparar fenoles sulfurados haciendo reaccionar un fenol con azufre o un compuesto que contiene azufre tal como sulfuro de hidrógeno, monohaluro de azufre o dihaluro de azufre, para formar productos que son generalmente mezclas de compuestos en los que 2 o más fenoles están unidos por puentes que contienen azufre.

Se pueden preparar detergentes de carboxilato, por ejemplo, salicilatos, haciendo reaccionar un ácido carboxílico aromático con un compuesto metálico apropiado, tal como un óxido o hidróxido y se pueden obtener productos neutros o sobrebásificados por métodos bien conocidos en la técnica. El resto aromático del ácido carboxílico aromático puede contener heteroátomos, tales como nitrógeno y oxígeno. Preferentemente, el resto contiene sólo átomos de carbono; más preferentemente el resto contiene seis o más átomos de carbono; por ejemplo, el benceno es un resto preferido. El ácido carboxílico aromático puede contener uno o más restos aromáticos, tales como uno o más anillos bencénicos, condensados o conectados vía puentes alquilenos. El resto carboxílico puede estar unido directa o indirectamente al resto aromático. Preferentemente, el grupo ácido carboxílico está unido directamente a un átomo de carbono en el resto aromático, tal como un átomo de carbono en el anillo bencénico. Más preferentemente, el resto aromático también contiene un segundo grupo funcional, tal como un grupo hidroxilo o un grupo sulfonato, que se puede unir directa o indirectamente a un átomo de carbono en el resto aromático.

Los ejemplos preferidos de ácidos carboxílicos aromáticos son los ácidos salicílico y sus derivados sulfurados, incluyendo hidroxibenzoatos tales como los descritos en el documento US 5.808.145 o EP 933 417, tales como ácido salicílico sustituido con hidrocarbilo y sus derivados. Los procedimientos para la sulfuración, por ejemplo, un ácido salicílico sustituido con hidrocarbilo, son conocidos por los expertos en la técnica. Los ácidos salicílicos se preparan típicamente por carboxilación, por ejemplo, por el procedimiento de Kolbe-Schmitt, de fenóxidos, y en ese caso, se obtendrán generalmente, normalmente en un diluyente, mezclados con fenol sin carboxilar.

Los sustituyentes preferidos en ácidos salicílicos solubles en aceite son sustituyentes alquilo. En los ácidos salicílicos sustituidos con alquilo, los grupos alquilo contienen ventajosamente de 5 a 100, preferentemente de 9 a 30, especialmente de 14 a 20, átomos de carbono. Donde hay más de un grupo alquilo, el número medio de átomos de carbono en todos los grupos alquilo es preferentemente por lo menos 9 para asegurar la adecuada solubilidad en aceite.

Las sales metálicas sobrebásificadas de ácidos orgánicos generalmente útiles en la formulación de composiciones de aceite lubricante también incluyen detergentes "híbridos" formados con sistemas tensioactivos mixtos, por ejemplo, fenato/salicilatos, sulfonato/fenatos, sulfonato/salicilatos, y sulfonato/fenato/salicilatos, como se describe, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 6.429.178, 6.429.179, 6.153.565 y 6.281.179.

Las sales metálicas sobrebásificadas de ácidos orgánicos apropiadamente tienen un número de base total (TBN) de por lo menos 250, y preferentemente por lo menos 300. La una o más sales metálicas sobrebásificadas de ácidos orgánicos que proporcionan el componente (A) de la composición detergente puede comprender una combinación de aditivos con diferentes valores de TBN. En este caso, el TBN medio de las sales metálicas sobrebásificadas de ácidos orgánicos es adecuadamente por lo menos 250 y preferentemente por lo menos 300.

Las sales metálicas sobrebásificadas de ácidos orgánicos se pueden definir por su relación de metal, que es la relación de los equivalentes totales de metal a los equivalentes de compuestos orgánico ácido que reaccionó con el metal. Las sales metálicas sobrebásificadas de ácidos orgánicos apropiadas para su uso en la presente invención tienen apropiadamente una relación de metal mayor de 1, preferentemente por lo menos 5, más preferentemente por lo menos 10 y, posiblemente, de hasta 25.

La cantidad total de la una o más sales metálicas sobrebásificadas de ácidos orgánicos proporciona apropiadamente a la composición de aceite lubricante un contenido de ceniza sulfatada de menos de 1,0% en masa basado en la masa de la composición de aceite lubricante, preferentemente menos de 0,5% en masa y más preferentemente menos de 0,3% en masa.

El aceite de viscosidad lubricante, útil para preparar composiciones de aceite lubricante, se puede seleccionar de aceites lubricantes naturales (vegetales, animales o minerales) y sintéticos y sus mezclas. Puede variar en viscosidad de los aceites minerales de destilados ligeros a aceites lubricantes pesados tales como aceite de motor de gas, aceite lubricante mineral, aceite de vehículo de motor, y el aceite diésel para servicio severo. Generalmente, la viscosidad del aceite varía de 2 centistokes a 30 centistokes, especialmente de 5 centistokes a 20 centistokes, a 100°C.

Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino, aceite de manteca de cerdo); aceites de petróleo líquido e hidrorefinados, aceites minerales tratados con disolvente o tratados con ácido de los tipos parafínico, nafténico y mixto parafínico-nafténico. Los aceites de viscosidad lubricante derivados de carbón o de esquisto también sirven como aceites de base útiles.

- Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites hidrocarbonados y aceites hidrocarbonados halo-sustituidos tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (por ejemplo, polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenas)); alquilbencenos (por ejemplo, dodecilbencenos, tetradecilbencenos, dinonilbencenos, di(2-etilhexil)bencenos); polifenilos (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, polifenoles alquilados); y éteres de difenilo alquilados y sulfuros de difenilo alquilados y sus derivados, análogos y homólogos.
- Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo y sus derivados en los que los grupos hidroxilo terminales se han modificado por esterificación, eterificación, etc., constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Estos se ejemplifican por los polímeros de polioxialquileo preparados por polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, y los éteres de alquilo y arilo de polímeros de polioxialquileo (por ejemplo, metilpoliisopropilenglicol-éter que tiene un peso molecular de 1.000 o éter difenílico de polietilenglicol que tiene un peso molecular de 1.000 a 1.500); y sus ésteres y mono- y poli-carboxílicos, por ejemplo, los ésteres de ácido acético, ésteres de ácido graso de C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> mixtos y diéster de oxoácido de C<sub>13</sub> y de tetraetilenglicol.
- Otra clase apropiada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquilsuccínicos y ácidos alquenilsuccínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido linoleico, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos alquenilmalónicos) con una variedad de alcoholes (por ejemplo, alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoéter de dietilenglicol, propilenglicol). Los ejemplos 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 diisodecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, el diéster 2-etilhexílico del dímero de ácido linoleico, y el éster complejo formado haciendo reaccionar un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.
- Los ésteres útiles como aceites sintéticos también incluyen aquellos hechos de ácidos monocarboxílicos de C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub> y polialcoholes y ésteres de polialcohol tales como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.
- Los aceites basados en silicio tales como los aceites de polialquil-, poliaryl-, polialcoxi- o poliarioloxi-silicona y aceites de silicato comprenden otra clase útil de lubricantes sintéticos; tales aceites incluyen silicato de tetraetilo, silicato de tetraisopropilo, silicato de tetra-(2-etilhexilo), silicato de tetra-(4-metil-2-etilhexilo), silicato de tetra-(p-terc-butil-fenilo), hexa-(4-metil-2-etilhexil)disiloxano, poli(metil)siloxanos y poli(metilfenil)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 un aceite del Grupo I, Grupo II, Grupo III, Grupo IV Grupo V o mezclas de los aceites mencionados anteriormente. El aceite de viscosidad lubricante puede comprender también una mezcla de un aceite del Grupo I y uno o más aceites del Grupo II, Grupo III, Grupo IV o Grupo V.
- Las definiciones para los aceites tal como se usan aquí son las mismas que las que se encuentran en la publicación del American Petroleum Institute (API) "Engine Oil Licensing and Certification System", Industry Service Department, decimocuarta edición, diciembre de 1996, Anexo 1, diciembre de 1998. Dicha publicación categoriza los aceites de la siguiente manera:
- Los aceites del Grupo I contienen menos de 90 por ciento de saturados y/o más de 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad igual o mayor de 80 y menor de 120 usando los métodos de ensayo especificados en la Tabla 1.
  - Los aceites del Grupo II contienen igual o más del 90 ciento de compuestos saturados e igual o menos del 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad igual o mayor de 80 y menor de 120 usando los métodos de ensayo especificados en la Tabla 1. Aunque no es un Grupo independiente reconocido por la API, los aceites del Grupo II que tienen un índice de viscosidad mayor de alrededor de 110 se denominan a menudo aceites del "Grupo II +".
  - Los aceites del Grupo III contienen igual o más del 90 por ciento de saturados e igual o menos del 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad igual o mayor de 120 usando los métodos de ensayo especificados en la Tabla 1.
  - Los aceites del Grupo IV son polialfaolefinas (PAO).
  - Los aceites del Grupo V son todas las demás materias prima base no incluidas en el Grupo I, II, III o IV.

Tabla 1

Propiedad	Método de ensayo
Saturados	ASTM D2007
Índice de viscosidad	ASTM D2270
Azufre	ASTM D4294

- 5 El aceite de viscosidad lubricante tiene preferentemente un contenido de saturado de por lo menos 65%, más preferentemente por lo menos 75%, tal como por lo menos 85%. Más preferentemente, el aceite de viscosidad lubricante tiene un contenido de saturado de más de 90%. Preferentemente, el aceite de viscosidad lubricante tiene un contenido de azufre de menos de 1%, preferentemente menos de 0,6%, más preferentemente menos de 0,3%, en masa, tal como de 0 a 0,3% en masa.
- 10 Preferentemente, la volatilidad del aceite de viscosidad lubricante, tal como se mide por el ensayo de Noack (ASTM D5880), es igual o menor de alrededor de 40% en masa, tal como igual o menor de alrededor de 35% en masa, preferentemente igual o menor de alrededor de 32% en masa, tal como igual o menor de alrededor de 28% en masa, más preferentemente igual o menor de alrededor de 16% en masa. Preferentemente, el índice de viscosidad (VI) del aceite de viscosidad lubricante es por lo menos 85, preferentemente por lo menos 100, lo más preferentemente de alrededor de 105 a 140.
- 15 El TBN de una composición de aceite lubricante dependerá hasta cierto punto de la aplicación de la composición. Para lubricar el cárter de un motor de combustión interna, el TBN de la composición es apropiadamente menor de 20, preferentemente menor de 15, y más preferentemente menor de 10.
- 20 El contenido de cenizas sulfatadas de la composición de aceite lubricante útil en la presente invención dependerá también hasta cierto punto de la aplicación de la composición y de los actuales requerimientos del mercado. El contenido total de ceniza sulfatada de una composición de aceite lubricante apropiada para su uso en la presente invención puede tener un contenido de ceniza sulfatada de menos de 0,8% en masa, más preferentemente menos de 0,5% en masa y potencialmente menos de 0,1% en masa.
- 25 Una composición de aceite lubricante apropiadamente tiene un contenido de azufre de menos de 1,0% en masa, preferentemente menos de 0,5% en masa y más preferentemente menos de 0,3% en masa basado en la masa de la composición de aceite lubricante.
- Una composición de aceite lubricante apropiadamente tiene un contenido de fósforo de menos de 0,5% en masa, preferentemente menos de 0,3% en masa y apropiadamente 0,1% en peso o menos.
- 30 Una composición de aceite lubricante apropiada para su uso en la presente invención puede comprender adicionalmente uno o más de otros aditivos de mejora del rendimiento seleccionados de dispersantes sin cenizas, agentes antidesgaste, inhibidores de oxidación o antioxidantes, modificadores de fricción sin cenizas y que contienen metales y agentes de economía de combustible, antiespumantes, inhibidores de corrosión, y agente de acilación de polialqueno. Convencionalmente, cuando se formula un lubricante, se proporcionarán los lubricantes al formulador en uno o más, preferentemente un solo paquete aditivo concentrado, denominado a veces paquete DI (dispersante-inhibidor) y se proporcionará en un segundo paquete un mejorador VI y/o mejorador VI y LOFI.
- 35 Los dispersantes sin cenizas mantienen en suspensión los materiales insolubles del aceite que son el resultado de la oxidación del aceite durante el desgaste o la combustión. Son particularmente ventajosos para prevenir la precipitación de lodo y la formación de barniz, particularmente en motores de gasolina.
- 40 Se usan frecuentemente sales de dihidrocarbilitiofosfato de metal 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 lo más comúnmente en aceite lubricante y se pueden preparar según técnicas conocidas formando primero un ácido dihidrocarbilitiofosfórico (DDPA), usualmente por reacción de uno o más alcoholes o un fenol con  $P_2S_5$  y neutralizando a continuación el DDPA formado con un compuesto de cinc. Por ejemplo, un ácido ditiofosfórico se puede preparar haciendo reaccionar mezclas de alcoholes primarios y secundarios. Alternativamente, se pueden preparar ácidos ditiofosfóricos múltiples en los que los grupos hidrocarbilo en uno son totalmente de carácter secundario y los grupos hidrocarbilo en los otros son de carácter totalmente
- 45 primario. Para preparar la sal de cinc, se podría usar cualquier compuesto de cinc neutro o básico pero se emplean más generalmente los óxidos, hidróxidos y carbonatos. Los aditivos comerciales frecuentemente contienen un exceso de cinc debido al uso de un exceso del compuesto de cinc básico en la reacción de neutralización.
- 50 Los inhibidores de oxidación o antioxidantes reducen la tendencia de los aceites minerales a deteriorarse en el servicio. El deterioro oxidativo se puede evidenciar por el lodo en el lubricante, depósitos del tipo de barniz sobre las

5 superficies metálicas, y por el crecimiento de viscosidad. Tales inhibidores de oxidación incluyen fenoles impedidos, sales de metal alcalinotérreo de alquilfenoltioésteres que tienen preferentemente cadenas secundarias de alquilo de C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub>, nonilfenolsulfuro de calcio, fenatos solubles en aceite y fenatos sulfurados, hidrocarburos fosfosulfurados o sulfurados, ésteres fosforosos, tiocarbamatos metálicos, compuestos de cobre solubles en aceite como se describe en la patente de EE.UU. No. 4.867.890, y compuestos que contienen molibdeno y aminas aromáticas.

10 Los conocidos modificadores de fricción que contienen metal incluyen compuestos de organomolibdeno solubles en aceite. Tales modificadores de fricción de organomolibdeno proporcionan también beneficios antioxidantes y antidesgaste a una composición de aceite lubricante. Como ejemplo de tales compuestos de organomolibdeno solubles en aceite se pueden mencionar los ditiocarbamatos, ditioposfatos, ditioposfinatos, xantatos, tioantatos, sulfuros, y similares, y sus mezclas. Son particularmente preferidos los ditiocarbamatos, dialquilditioposfatos, alquixantatos y alquiltioantatos de molibdeno.

15 Los modificadores de fricción libres de metal se conocen comúnmente como modificadores de fricción orgánicos, e incluyen compuestos solubles en aceite que contienen por lo menos un grupo polar seleccionado de grupos hidroxilo y amina, compuestos que son capaces de reducir la fricción en condiciones hidrodinámicas y mixtas hidrodinámicas/capa límite. Los ejemplos de tales materiales incluyen ésteres de glicerol de ácidos grasos superiores, por ejemplo, monooleato de glicerol, ésteres de ácidos policarboxílicos de cadena larga con dialcoholes, por ejemplo, el éster de butanodiol de un ácido graso insaturado dimerizado; compuestos de oxazolina; y monoaminas substituidas con alquilo alcoxiladas, diaminas y alquil-éter-aminas, por ejemplo, amina de sebo etoxilada y éter-amina de sebo etoxilada. Los agentes tensioactivos particularmente preferidos incluyen oleatos de glicerol, particularmente monooleato de glicerol, y aminas etoxiladas, particularmente amina de sebo etoxilada.

20 Se puede proporcionar control de la espuma por medio de un antiespumante del tipo de polisiloxano, por ejemplo, aceite de silicona o polidimetilsiloxano.

25 Apropiadamente, una composición de aceite lubricante no comprende inhibidor de corrosión aparte del condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído soluble en aceite sin cenizas de fórmula (I). En particular la composición de aceite lubricante preferentemente no comprende un inhibidor de corrosión de tensioactivo no iónico o un inhibidor de corrosión de ácido carboxílico substituido con hidrocarbilo o sus derivados como se describe en la página 4, líneas 16-48 del documento EP 0 575 154.

30 Algunos de los anteriormente mencionados aditivos pueden proporcionar una multiplicidad de efectos; de este modo por ejemplo, un solo aditivo puede actuar como dispersante-inhibidor de oxidación. Este enfoque es bien conocido y no se necesita desarrollar adicionalmente aquí.

Las cantidades efectivas representativas de tales aditivos adicionales, cuando se usan en lubricantes de cárter totalmente formulados, se listan a continuación en la Tabla 2:

Tabla 2

Aditivo	% en masa (General)	% en masa (Preferido)
Dispersante sin cenizas	0,1-20	1-8
Inhibidor de corrosión	0-5	0-1,5
Dihidrocarbilitiofosfato de metal	0,1-6	0,1-4
Antioxidante	0-5	0,01-2
Depresor del punto de fluidez	0,01-5	0,01-1,5
Agente antiespumante	0-5	0,001-0,15
Agentes antidesgaste complementarios	0-1,0	0-0,5
Modificador de fricción	0-5	0-1,5
Aceite de base	El resto	El resto

35 Esta invención se entenderá adicionalmente por referencia a los siguientes ejemplos, que son ilustrativos de la invención.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

5 Aceites que tienen las composiciones descritas en la Tabla 3 a continuación, se mezclaron y sometieron al ensayo de corrosión de bolas metálicas (Ball Rust Test) ASTM D6657, que mide la corrosión de hierro. Al realizar el ensayo de corrosión de bolas metálicas, se colocan múltiples tubos de ensayo que contiene cada uno el aceite de ensayo y una muestra en una gradilla que está unida a un agitador mecánico. La velocidad y la temperatura del agitador están controladas. Se alimenta continuamente a cada tubo aire y una disolución ácida durante un periodo de 18 horas para crear un medio corrosivo. Las muestras se retiran a continuación, se lavan y se analizan por medio de un sistema de generación de imágenes ópticas diseñado para cuantificar la capacidad anticorrosión de cada aceite. El ensayo de 10 corrosión de bolas metálicas ASTM D6557 es un ensayo de calidad que mide el valor medio de gris, indicando un mayor valor numérico menos formación de corrosión.

Las cantidades dadas en la Tabla 3 son en % en masa de la masa total de la composición de aceite totalmente formulada.

Tabla 3

Componente	Aceite 1	Aceite 2	Aceite 3	Aceite 4
Detergente 1	-	-	1,00	-
Detergente 2	-	-	0,61	1,10
Detergente 3	1,51	-	-	-
Detergente 4	0,95	1,33	-	-
Condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído	-	0,54	-	0,50
Paquete aditivo 1	10,20	10,20	10,20	10,20
Aceite base + modificador de viscosidad	87,34	87,93	88,19	88,2
% de ceniza sulfatada	0,56	0,56	0,56	0,56
Jabón en masa	0,77	0,76	0,58	0,62
% de Ca	0,035	0,000	0,054	0,000
% de Mg	0,072	0,100	0,056	0,100
% de P	0,05	0,05	0,05	0,05
% de S	0,18	0,18	0,21	0,18

15 El detergente 1 es un detergente de fenato de calcio que tiene un TBN de 145. El detergente 2 es un detergente de sulfonato de magnesio que tiene un TBN de 400. El detergente 3 es un detergente de salicilato de calcio que tiene un TBN de 64 y el detergente 4 es un detergente de salicilato de magnesio que tiene un TBN de 342.

20 El condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído es según la fórmula (1) presentada anteriormente, y tiene un peso molecular promedio en número de 1.500.

Cada uno de los aceites 1, 2, 3 y 4 comprendía aditivos adicionales en las mismas cantidades, denominados anteriormente paquete aditivo 1. El paquete aditivo 1 comprendía dispersante, dialquilditiofosfato de cinc, modificador de fricción, antioxidante y antiespumante. El aceite de base y modificador de viscosidad usados para cada aceite 1, 2, 3 y 4 eran los mismos, aunque la cantidad de aceite diluyente en el paquete aditivo variaba 25 ligeramente debido a la variación de las cantidades de detergente. La cantidad de detergente y condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído en cada aceite se equilibró de modo que cada uno de los aceites 1 y 2, y 3 y 4 tienen un contenido equivalente de cenizas sulfatadas, jabón, fósforo y azufre.

Se puede ver de la Tabla 3, que los aceites 1 y 3 son ejemplos comparativos y los aceites 2 y 4 son según la presente invención.

30 Los resultados del ensayo de corrosión de bolas metálicas se presentan a continuación en la Tabla 4.



Tabla 4

Aceite	Aceite 1	Aceite 2	Aceite 3	Aceite 4
Resultado	80	106	67	110

La Tabla 4 ilustra claramente que a cenizas sulfatadas constantes, el uso de un condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído sin cenizas efectúa un rendimiento mejorado en el ensayo de corrosión de bolas metálicas ASTM D6557.

## 5 Ejemplo 2

Los aceites descritos en la Tabla 5 a continuación, se mezclaron y sometieron al ensayo de corrosión de bolas metálicas ASTM D6557, descrito anteriormente. Las cantidades dadas en la Tabla 5 son en % en masa de la masa total de la composición de aceite totalmente formulada.

Tabla 5

Componente	Aceite 5	Aceite 6	Aceite 7	Aceite 8
Detergente 5	-	-	0,77	0,98
Detergente 6	0,92	0,70	-	-
Sal de calcio de condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído	-	0,95	0,90	-
Condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído	0,80	-	-	0,75
Paquete aditivo 2	14,13	14,13	14,13	14,13
Diluyente de paquete aditivo	1,05	1,12	1,10	1,04
Aceite base + modificador de viscosidad	83,1	83,1	83,1	83,1
% de ceniza sulfatada	0,54	0,54	0,54	0,54
Jabón en masa	0,66	0,66	0,66	0,66
% de Ca	0,115	0,114	0,114	0,114
% de P	0,05	0,05	0,05	0,05
% de S	0,125	0,124	0,133	0,137

10 El detergente 5 es un detergente de sulfonato de calcio que tiene un TBN de 300. El detergente 6 es un detergente de salicilato de calcio que tiene un TBN de 344.

15 El condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído de los aceites 5 y 8 es según la Fórmula (1) presentada anteriormente, y tiene un peso molecular promedio en número de 1.500. La sal de calcio del condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído de los aceites 6 y 7 es la sal de calcio del condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído usada en los aceites 5 y 8.

20 Cada uno de los aceites 5, 6, 7 y 8 comprendía aditivos adicionales en las mismas cantidades, denominados anteriormente paquete aditivo 2. El paquete aditivo 2 comprendía dispersante, dialquilditiofosfato de cinc, modificador de fricción, antioxidante y antiespumante. El aceite diluyente, aceite de base y modificador de viscosidad usados para cada uno de los aceites 5, 6, 7 y 8 eran los mismos, aunque la cantidad de aceite diluyente en el paquete aditivo variaba ligeramente debido a las variaciones de las cantidades de detergente. La cantidad de detergente y de condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído o su sal de calcio en cada aceite se equilibró de modo que cada uno de los aceites 5 y 6 y aceites 7 y 8 tienen un contenido equivalente de ceniza sulfatada, jabón, calcio, fósforo y azufre.

25 Se puede ver de la Tabla 5 que los aceites 6 y 7 son ejemplos comparativos y los aceites 5 y 8 son según la presente invención.

Los resultados del ensayo de corrosión de bolas metálicas se presentan a continuación en la Tabla 6.

Tabla 6

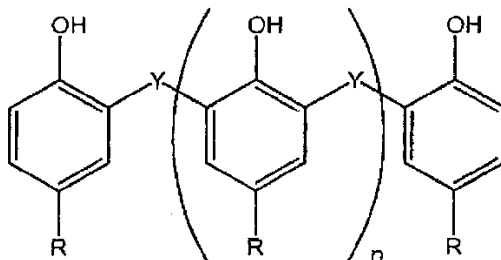
Ensayo	Aceite 5	Aceite 6	Aceite 7	Aceite 8
	88	68	61	69
% de mejora del condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído comparado con la sal de calcio	29			12

5 La tabla 6 claramente ilustra que un contenido constante de cenizas sulfatadas y jabón, el uso de un condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído sin cenizas efectúa un rendimiento mejorado en el ensayo de corrosión de bolas metálicas ASTM D6557 comparado con una sal de calcio de condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído.

Una descripción de una composición que comprende, consiste en, o consiste esencialmente en múltiples componentes especificados, como se represente aquí en las reivindicaciones adjuntas, se debe considerar que también incluye composiciones preparadas mezclando dichos múltiples componentes especificados.

## REIVINDICACIONES

1. El uso de un condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído soluble en aceite sin cenizas como inhibidor de la corrosión en una composición de aceite lubricante que tiene un contenido de ceniza sulfatada de menos de 1,0% en peso de la composición, teniendo el condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído soluble en aceite sin cenizas la siguiente estructura,



Fórmula (I)

- en la que n es de 0 a 10, Y es un grupo puente divalente, y R es un grupo hidrocarbilo que tiene de 4 a 30 átomos de carbono.
2. Un uso según la reivindicación 1, en el que el grupo puente divalente es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.
3. Un uso según la reivindicación 1 o 2, en el que el condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído soluble en aceite tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 600 a 4.000, tal como se mide por espectrometría de masas MALDI-TOF (ionización/desorción láser asistida por matriz – tiempo de vuelo).
4. Un uso según la reivindicación 3, en el que el condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído soluble en aceite tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 800 a 3.500.
5. Un uso según la reivindicación 4, en el que el condensado de hidrocarbilo-fenol-aldehído soluble en aceite tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 1.250 a 1.680.
6. Un uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que n es de 1 a 8.
7. Un uso según la reivindicación 6, en el que n es de 3 a 5.
8. Un uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que R es un grupo hidrocarbilo que tiene de 8 a 18 átomos de carbono.
9. Un uso según la reivindicación 8, en el que R tiene de 9 a 15 átomos de carbono.
10. Un uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el aceite lubricante comprende adicionalmente una o más sales metálicas sobrebásificadas de un ácido orgánico, preferentemente, una o más sales de metal alcalino o una sal de metal alcalinotérreo de un fenato, sulfonato, salicilato o un detergente complejo que comprende una combinación de dos cualesquiera de una sal de metal alcalino o una sal de metal alcalinotérreo de un fenato, sulfonato o salicilato.