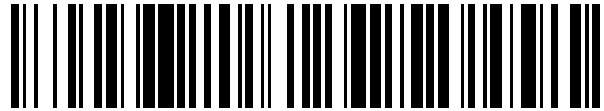


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 304**

51 Int. Cl.:

**G01N 33/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2007 E 07787000 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.12.2015 EP 2087347**

54 Título: **Un método y un aparato para la determinación de la estabilidad oxidativa de un fluido lubricante**

30 Prioridad:

**11.10.2006 US 545421**

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

**21.03.2016**

73 Titular/es:

**EVONIK OIL ADDITIVES GMBH (100.0%)  
Kirschenallee  
64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es:

**KINKER, BERNARD y  
ROMASZEWSKI, RAYMOND**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 564 304 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

Un método y un aparato para la determinación de la estabilidad oxidativa de un fluido lubricante

La presente invención se refiere a un método para la determinación de la estabilidad oxidativa de un fluido lubricante.

5 Existen varios ensayos de Secuencia de motor de ASTM que pueden ejecutarse para lograr resultados aprobatorios a fin de certificar formulaciones candidatas de lubricantes para motores para que cumplan con las normas de API (American Petroleum Institute) y el ILSAC (International Lubricant Standardization and Approval Committee). Estos ensayos son muy costosos y consumen tiempo. Por lo tanto, es conveniente agregar el banco del laboratorio al proceso de certificación del lubricante cuando es posible a fin de controlar la escalación de costes y la complejidad de un desarrollo de categorías nuevas.

Existen ejemplos de intentos por desarrollar ensayos significativos tales como aquellos que se citan a continuación. Pero, ninguno de los siguientes ejemplos ha sido utilizado en alguna especificación para aceites de motor.

Por ejemplo, Glenn A. Mazzamaro, "Using Laboratory Tests to Predict Oxidation in Today's Engines", Lubricating Oil, Vol. 19, No. 6, 2004, p 6-11, describe un ensayo de oxidación especial que comprende una etapa de preenvejecimiento. El gas oxígeno se utiliza para el ensayo de oxidación de lubricante. Además, Mazzamaro repasa diversos ensayos de oxidación en banco conocidos y después se centra en el "VIT" (ensayo de incremento de viscosidad) que es mencionado en una publicación de 1994 como un ensayo de cribado para la Secuencia IIIE. El ensayo de Secuencia IIIE se desarrolló en 1988 y ha sido sustituido por la Secuencia IIIF (2001), más exigente, y posteriormente por la Secuencia IIIG (2004), aún más exigente. Sin embargo, el envejecimiento de acuerdo con la Secuencia IIIG o IIIGA no se menciona en el documento de Mazzamaro. Además, como se menciona anteriormente, el gas oxígeno se utiliza para oxidar el fluido lubricante.

En S.H. Roby, "Development of a Bench Test to Predict Oxidative Viscosity Thickening in the Sequence IIIG Engine Test", SAE Technical Paper Series 2004-01-2985 se menciona un ensayo de oxidación típico como se revisa por Mazzamaro. El oxígeno gaseoso se usa para el ensayo de oxidación de lubricante. El documento de Roby no menciona el uso de óxido de nitrógeno. Además, la correlación del ensayo de Roby con el Ensayo de Motor de Secuencia IIIG es mala.

La patente US 2005/0095717 A1 describe un método de identificación de alto rendimiento para determinar el comportamiento de lubricantes de una pluralidad de composiciones de aceites lubricantes diferentes sometiendo muestras de las composiciones en una pluralidad de receptáculos de ensayo a una atmósfera de oxígeno y midiendo la estabilidad frente a la oxidación. Los receptáculos de ensayo se colocan en una celda cerrada, que entonces se mantiene a una temperatura entre 100°C-200°C, y se suministra una cantidad conocida de oxígeno a la celda mientras que un agitador o un burbujeador de N<sub>2</sub> agita la muestra de aceite. Se mide el volumen de captación de oxígeno y la viscosidad del aceite lubricante.

El documento EP 1 369 469 A describe un método para determinar la estabilidad oxidativa de un aceite lubricante. El aceite de ensayo se oxida catalíticamente en un tubo de ensayo burbujeador de aire seco a través del aceite a una velocidad específica y a una temperatura de 160°C o más durante un período de tiempo específico. La viscosidad del aceite que reacciona se mide a intervalos predeterminados de tiempo y se compara con la viscosidad del aceite antes del ciclo de oxidación. Se determina el incremento del porcentaje de viscosidad del aceite oxidado frente al aceite reciente.

El uso de gas de óxido de nitrógeno para determinar la estabilidad oxidativa de componentes lubricantes se menciona por DeBarros Bouchet (M.I. DeBarros Bouchet et al., "Mechanism of the MoS<sub>2</sub> formation by MoDTC in the presence of ZnDTP: effect of oxidative degradation", Wear, (2005) 1643 -1650) y J.M. Martin (J.M. Martin et al., "Effect of oxidative degradation on the mechanism of friction reduction by MoDTC", Boundary and Mixed Lubrication: Science and Applications, D. Dowson et al. (Editors) Elsevier Science 2002). Sin embargo, los documentos de DeBarros Bouchet y Martin se refieren a la degradación oxidativa de MoDTC y la modificación final de la pérdida de fricción, y de este modo a la mejora de la economía del combustible. Aunque la experimentación utiliza óxido de nitrógeno como un "gas que pasa de la cámara de explosión al cárter", el trabajo no se refiere a la predicción de la reología del aceite usado ya sea a temperaturas más elevadas o frías ni al ensayo del motor de Secuencia IIIG. De hecho, se refiere a un tema totalmente diferente, a saber, la economía del combustible en lugar de la robustez del aceite de motor según se predice mediante la reología del aceite usado. En términos prácticos, esto se traduce en una vida prolongada del lubricante, que corresponde a intervalos prolongados de drenaje.

Teniendo en consideración la técnica anterior, es un objeto de esta invención proporcionar un método simple y barato para la determinación de la estabilidad oxidativa de un fluido lubricante. Además, es un objeto de la presente invención proporcionar un método para la determinación de la estabilidad oxidativa de un fluido lubricante para predecir los resultados reológicos de un ensayo de motor de Secuencia IIIG.

Estos así como otros objetivos no mencionados explícitamente, que pueden derivarse o desarrollarse fácilmente de la parte introductoria, se logran mediante el método para la determinación de la estabilidad oxidativa de un fluido

lubricante según la presente reivindicación 1. En las reivindicaciones dependientes se describen modificaciones oportunas del método según la invención.

5 El método para la determinación de la estabilidad oxidativa de un fluido lubricante proporciona una mejora inesperada en la predicción de los resultados reológicos de un ensayo de motor de Secuencia IIIG. El método de la presente invención proporciona un procedimiento simple y barato para determinar los resultados de un ensayo de motor de Secuencia IIIG.

Al mismo tiempo, se puede lograr un gran número de otras ventajas a través del método según la invención. Entre éstas están:

El método se puede llevar a cabo en un tiempo relativamente corto.

10 El método para determinar la estabilidad oxidativa de un fluido lubricante necesita solamente una cantidad muy pequeña de fluido lubricante.

El método según la presente invención es menos complejo que el procedimiento de envejecimiento de motor de Secuencia IIIG. En consecuencia, el método se puede llevar a cabo de manera semiautomática y sin un personal muy cualificado.

15 La presente invención proporciona un método para la determinación de la estabilidad oxidativa de un fluido lubricante, que comprende las etapas de:

introducir una muestra del fluido lubricante bajo ensayo en una celda de reacción;

introducir cantidades catalíticas de un catalizador a la celda de reacción;

calentar la celda hasta la temperatura de oxidación del fluido lubricante y mantener esta temperatura;

20 suministrar un gas que comprende oxígeno a un caudal constante a través de la celda durante el curso de la reacción;

suministrar un gas que comprende dióxido de nitrógeno a un caudal constante a través de la celda durante un tiempo específico;

aplicar y mantener un vacío específico en la celda de reacción;

25 permitir que la mezcla reaccione durante un tiempo específico;

medir la viscosidad del fluido lubricante oxidado;

y determinar el incremento en la viscosidad.

30 La celda de reacción usada para determinar la estabilidad oxidativa del fluido lubricante es conocida en la técnica. Estas celdas pueden estar hechas de cualquier material que sea estable en las condiciones del ensayo. Los materiales útiles son, por ejemplo, vidrio, plásticos especiales, metales, o acero inoxidable. Adicionalmente, la celda de oxidación está equipada con un medio para agitar o revolver el fluido lubricante.

35 Para la determinación de la estabilidad oxidativa de un fluido lubricante, la celda se calienta hasta la temperatura de reacción deseada para el fluido lubricante. La temperatura de oxidación se puede seleccionar para lograr la severidad oxidativa deseada. Preferiblemente, la temperatura de oxidación está en el intervalo de 140°C a 220°C, más preferiblemente 150°C a 200°C, y lo más preferible 160°C a 180°C. Según una realización preferida, se puede usar una temperatura de oxidación de alrededor de 170°C. El calentamiento se puede iniciar después de que la muestra se ha introducido en la celda de reacción.

40 Según una realización preferida de la presente invención, el calentamiento de la celda se puede llevar a cabo a presión reducida. La presión reducida se puede aplicar antes y/o durante el calentamiento. Preferiblemente, la presión reducida es 0,1 MPa o menos, más preferiblemente 0,08 MPa o menos. Según una realización preferida, la presión reducida está en el intervalo de 0,05 a 0,07 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 0,057 a 0,064 MPa, y lo más preferible 0,061 a 0,063 MPa.

45 A fin de oxidar el fluido lubricante, se puede usar un catalizador. Por ejemplo, el catalizador se puede mezclar con el fluido lubricante antes de que la muestra se introduzca en la celda de reacción. Preferiblemente, el catalizador comprende un metal, por ejemplo cobre, hierro. En una realización preferida, el ferroceno de hierro es el catalizador deseado, ya que es un líquido soluble y metal del desgaste del motor.

Preferiblemente, la cantidad del catalizador metálico puede estar en el intervalo de 5 a 25 ppm, más preferiblemente en el intervalo de 10 a 20 ppm, en base al peso total de la muestra a oxidar.

El método de la presente invención incluye una etapa de suministro de un gas que comprende oxígeno a un caudal constante a través de la celda durante el curso de la reacción. Habitualmente se puede usar cualquier gas que comprenda una cantidad eficaz de oxígeno. Según una realización preferida de la presente invención, se usa un gas que comprende al menos 5% en volumen, más preferiblemente al menos 10% en volumen de oxígeno. Preferiblemente, el gas que contiene oxígeno comprende 15 a 30% en volumen, más preferiblemente 20 a 22% en volumen de oxígeno. Adicionalmente, el gas que contiene oxígeno puede comprender gases adicionales, como gases inertes, por ejemplo nitrógeno (N<sub>2</sub>) y gases nobles, por ejemplo argón, neón, helio. Preferiblemente, se puede usar gas seco como gas que contiene oxígeno.

El gas que contiene oxígeno se suministra a la celda a un caudal constante. Caudal constante significa que la cantidad de gas que contiene oxígeno en la celda de oxidación se mantiene esencialmente a un valor constante durante el curso de la reacción. Sin embargo, pequeños cambios que no tienen influencia significativa en el resultado del ensayo se deberían incluir en el significado de la expresión "caudal constante". Preferiblemente, el caudal del gas que contiene oxígeno está en el intervalo de 120 a 240 mililitros por minuto, más preferiblemente 150 a 200 mililitros por minuto, y más preferiblemente en el intervalo de 180 a 190 mililitros por minuto a lo largo de la reacción, en base a un volumen de celda de reacción de alrededor de 1 litro.

Según el método de la presente invención, un gas que comprende dióxido de nitrógeno se suministra a un caudal constante a través de la celda durante un tiempo específico para proporcionar un catalizador de oxidación gaseoso vigoroso. El gas que comprende dióxido de nitrógeno comprende preferiblemente al menos 1% en peso, más preferiblemente 50% en peso o más, y más preferiblemente 90% en peso o más de dióxido de nitrógeno. La persona experta en la técnica sabe que el dióxido de nitrógeno está habitualmente en equilibrio con una mezcla de óxido de nitrógeno y oxígeno. Por lo tanto, también se puede añadir una mezcla apropiada a la celda de reacción. Adicionalmente, el gas que contiene dióxido de nitrógeno comprende gases adicionales, como gases inertes, por ejemplo nitrógeno (N<sub>2</sub>), y gases nobles, por ejemplo argón, neón, helio.

El gas que comprende dióxido de nitrógeno se suministra después del calentamiento, y entonces continúa a lo largo del calentamiento restante de la celda de reacción a la temperatura de reacción durante un tiempo específico. "Calentamiento restante" significa que la celda ha alcanzado la temperatura de reacción y se mantiene a la temperatura deseada. Preferiblemente, la celda de oxidación alcanza la temperatura de reacción en 45 minutos, más preferiblemente en 30 minutos.

A fin de oxidar el fluido lubricante para determinar la estabilidad oxidativa del fluido, se suministra un gas que comprende dióxido de nitrógeno gaseoso a la celda a un caudal constante. Caudal constante significa que la cantidad de gas que contiene dióxido de nitrógeno en la celda de oxidación se mantiene esencialmente a un valor constante durante un tiempo específico. Sin embargo, pequeños cambios que no tienen influencia significativa en el resultado del ensayo se deberían incluir en el significado de la expresión "caudal constante". Preferiblemente, el caudal del gas que comprende dióxido de nitrógeno está en el intervalo de 0,14 a 0,2 mililitros por hora, más preferiblemente en el intervalo de 0,15 a 0,18 mililitros por hora, en base a un volumen de celda de reacción de alrededor de 1 litro. El gas que comprende dióxido de nitrógeno se suministra durante un tiempo específico. Preferiblemente, el tiempo específico para suministrar el gas que comprende dióxido de nitrógeno está en el intervalo de 5 a 30 horas, más preferiblemente en el intervalo de 8 a 15 horas, y más preferiblemente en el intervalo de 11 a 13 horas.

Preferiblemente, la cantidad total de dióxido de nitrógeno gaseoso suministrado a la celda de reacción está en el intervalo de 0,0043 a 0,0063 moles por gramo del fluido lubricante, más preferiblemente en el intervalo de 0,004697 a 0,00564 moles por gramo del fluido lubricante.

Preferiblemente, la cantidad total de dióxido de nitrógeno suministrado a la celda de reacción está en el intervalo de 0,1 a 5% en peso, más preferiblemente 0,5 a 3% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 1 a 2% en peso, y más preferiblemente en el intervalo de 1,4 a 1,5% en peso, en base a la cantidad total del fluido lubricante al comienzo del ensayo.

Según una realización preferida de la presente invención, el suministro del gas a la celda se puede llevar a cabo a presión reducida. Preferiblemente, la presión reducida es 0,1 MPa o menos, más preferiblemente 0,08 MPa o menos. Según una realización preferida, la presión reducida está en el intervalo de 0,05 a 0,07 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 0,057 a 0,064 MPa, y lo más preferible 0,061 a 0,063 MPa.

El gas que comprende dióxido de nitrógeno y el gas que contiene oxígeno se pueden proporcionar separadamente o como una mezcla a la celda de reacción. Preferiblemente, ambos gases se mezclan a fin de lograr una buena distribución del gas que contiene dióxido de nitrógeno.

El presente método incluye una etapa de aplicar y mantener un vacío específico en la celda de reacción. Por lo tanto, la reacción de oxidación se lleva a cabo a presión reducida. Preferiblemente, la presión reducida es 0,1 MPa o menos, más preferiblemente 0,08 MPa o menos. Según una realización preferida, la presión reducida está en el intervalo de 0,05 a 0,07 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 0,057 a 0,064 MPa, y lo más preferible 0,061 a 0,063 MPa.

- Asombrosamente, la operación del motor se puede imitar aplicando una presión reducida. Tal etapa no es sugerida por ninguna otra técnica anterior. Sorprendentemente, un análisis detallado reveló que la Secuencia IIIG volatiliza realmente a alrededor de 40 a 50% del fluido lubricante que se carga al motor. Esto es, al final del procedimiento de la Secuencia IIIG de 100 horas, solamente 50 a 60% del fluido lubricante permanece en el motor. La presente invención también elimina alrededor de 40 a 50% de la carga de fluido lubricante tal como lo hace la Secuencia IIIG. Ningún otro procedimiento de acondicionamiento oxidativo de banco en el área de ensayo de lubricantes usa vacío, y ningún otro procedimiento oxidativo de banco puede duplicar los resultados del procedimiento de motor Secuencia IIIG. Los resultados del presente método no fueron predecibles para la persona experta en la técnica.
- Los presentes inventores han encontrado sorprendentemente que los componentes volátiles menos viscosos tienen un efecto desfavorable con respecto a la duplicación de la reología de aceite usado procedente del procedimiento de motor de Secuencia IIIG.
- La oxidación del fluido lubricante en la celda de reacción se lleva a cabo durante un tiempo específico. Preferiblemente, el tiempo específico está en el intervalo de 30 a 50 horas, más preferiblemente 38 a 42 horas.
- Preferiblemente, el fluido lubricante se puede agitar y/o remover durante el suministro de los gases a la celda de reacción y/o el calentamiento del fluido lubricante en la celda de oxidación y la aplicación de vacío.
- A fin de determinar la estabilidad oxidativa del fluido lubricante, se mide la viscosidad del fluido lubricante oxidado. Preferiblemente, la Viscosidad Mini-Rotatoria del fluido lubricante se mide según ASTM D 4684, y la viscosidad cinemática a 40°C del fluido lubricante se mide según ASTM D 445. Estas propiedades reológicas se pueden medir antes y después de que se ha llevado a cabo la oxidación. Preferiblemente, el fluido lubricante se oxida mediante suministro de los gases que contienen dióxido de nitrógeno y oxígeno junto con un catalizador a una temperatura específica a vacío en la celda de reacción. El fluido lubricante obtenido al final del período de la reacción de oxidación y de volatilización se considera como el fluido lubricante oxidado. Preferiblemente, se determina el cambio inducido por la oxidación y volatilización en la viscosidad MRV a temperatura fría y en la viscosidad cinemática a temperaturas más elevadas tales como 40°C del fluido lubricante.
- El método de la presente invención se puede llevar a cabo en el análisis de todos los tipos de fluidos lubricantes. Estos fluidos incluyen lubricantes de motores en particular, pero también pueden incluir otros fluidos funcionales tales como fluidos de transmisión o incluso fluidos hidráulicos. Estos fluidos son bien conocidos en la técnica, y se describen, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición en CD-ROM, 1997, por ejemplo bajo la entrada "lubricantes y productos relacionados".
- Los fluidos lubricantes preferidos están clasificados por la American Petroleum Institute (API), por la Society of Automotive Engineers (SAE) y por la International Lubricant Standardization and Approval Committee (ILSAC).
- Los aceites base lubricantes se categorizan en cinco grupos por la API. Los aceites de motores se categorizan además por su clase de servicio de API. Las clases de servicio de API tienen dos clasificaciones generales: S para Servicio (coches típicos de pasajeros y camiones ligeros que usan motores de gasolina), y C para aplicaciones comerciales (equipo diésel típico). La designación más reciente de estándar de servicio de API es SM para motores de gasolina.
- El estándar más reciente según ILSAC, GF-4 fue aprobado en 2004. La Secuencia IIIG implica hacer funcionar un motor 3 Serie II 3800 CC GM V-6 1996/1997 a 125 caballos de vapor, 3600 rpm, y temperatura del aceite 150°C durante 100 horas. El ensayo se divide en cinco segmentos de 20 horas cada uno, seguidos de la toma de muestras.
- La Secuencia IIIGA incluye ensayos relativos a deposición de lodos y barniz, consumo de aceite, y desgaste del motor; y el espesamiento del aceite a 40°C (KV). Además, la Secuencia IIIGA incluye la determinación del espesamiento del aceite a la temperatura de bombeo de grado SAE W original o a 5°C más caliente (MRV). El incremento de viscosidad cinemática máximo permitido a 40°C es 150%. La viscosidad de temperatura baja del aceite envejecido se determina según ASTM D 4684 (MRV TP-1). La viscosidad MRV TP-1 del final de la muestra de ensayo debe de satisfacer los requisitos del grado original o del siguiente grado más alto. Una referencia pertinente es ASTM D4485-03a "Standard Specification for Performance of Engine Oils".
- El ensayo de Secuencia IIIG es alrededor de 50% más difícil que el ensayo previo de IIIF, usado en aceites GF-3 y API SL (véase, por ejemplo, D. McFall, Lubes and Greases Magazine, enero de 2005, p. 2.3). El ensayo de Secuencia IIIF se describe en ASTM D 6984-5a, "Standard Test method for valuation of Automotive Engine Oils in the Sequence IIIF, Spark-Ignition Engine".
- Los fluidos lubricantes preferidos comprenden al menos un aceite mineral y/o un aceite sintético y/o un aceite de fuente biológica.
- Los aceites minerales son bien conocidos en la técnica y están comercialmente disponibles. En general se obtienen de petróleo o petróleo crudo mediante destilación y/o refinado y opcionalmente métodos adicionales de purificación y procesamiento, especialmente las fracciones de mayor punto de ebullición del petróleo crudo o del petróleo caen

5 bajo el concepto de aceite mineral. En general, el punto de ebullición del aceite mineral es mayor que 200°C, preferiblemente mayor que 300°C, a 5000 Pa. Igualmente es posible la preparación mediante destilación a baja temperatura de aceite de esquisto, la coquización de carbón duro, la destilación de lignita bajo exclusión de aire, así como la hidrogenación de carbón duro o lignita. Preferiblemente, el fluido lubricante se basa en aceite mineral del Grupo I, II, y/o III de API, o mezclas de estos.

10 Los aceites de origen biológico también se pueden producir a partir de materias primas de origen vegetal (por ejemplo aceite de jojoba, de colza (cánola), de girasol, y de soja) o de origen animal (por ejemplo aceite de sebo o de pezuñas). En consecuencia, los aceites minerales muestran cantidades diferentes de hidrocarburos aromáticos, cíclicos, ramificados y lineales, en cada caso según el origen. Los aceites sintéticos son, entre otras sustancias, polialfaolefinas, ésteres orgánicos como ésteres carboxílicos y ésteres de fosfato, éteres orgánicos como aceites de silicona y polialquilenglicol; e hidrocarburos sintéticos, especialmente poliolefinas. Generalmente son en cierto modo más caros que los aceites minerales, pero tienen ventajas con respecto al comportamiento. Para una explicación, se hace referencia a las 5 clases API de tipos de aceite base (API: American Petroleum Institute).

15 El fluido lubricante puede comprender otros aditivos bien conocidos en la técnica, tales como mejoradores del índice de la viscosidad, antioxidantes, agentes contra el desgaste, inhibidores de la corrosión, detergentes, dispersantes, aditivos de EP, desespumantes, agentes que reducen la fricción, aditivos para rebajar el punto de congelación, colorantes, odorizantes y/o desemulsionantes. Estos aditivos se usan en cantidades convencionales. Habitualmente, los fluidos lubricantes contienen 0 a 50% en peso, preferiblemente 0,1 a 20% en peso, y más preferiblemente 0,2 a 10% en peso de aditivos.

20 Un aparato preferido para llevar a cabo la presente invención comprende una celda de reacción, por ejemplo una celda de reacción de un litro, con un elemento calefactor integral para contener una muestra de lubricante;

El aparato de la invención se define en la reivindicación 15.

El aparato de la invención comprende

- una celda para contener una muestra de lubricante;
- 25 para calentar la celda hasta la temperatura de oxidación del lubricante; un medio para mezclar el lubricante;
- un medio para suministrar a la celda un gas que comprende oxígeno;
- un medio para suministrar a la celda dióxido de nitrógeno gaseoso;
- un medio para hacer burbujear a través de la celda un gas que comprende oxígeno a un caudal constante en alimentación por debajo de la superficie;
- 30 un medio para hacer burbujear a través de la celda, durante un tiempo específico, dióxido de nitrógeno gaseoso a un caudal constante en alimentación por debajo de la superficie;
- un medio para reducir la presión de la celda a un caudal constante y recoger el destilador resultante;
- un medio para introducir cantidades catalíticas de catalizador, por ejemplo ferroceno de hierro, al lubricante;
- un medio para medir el dióxido de nitrógeno líquido;
- 35 un medio para medir y controlar el tiempo transcurrido de la reacción.

Según una realización preferida, la celda de reacción con un elemento calefactor integral puede incluir una cabeza plana de acero inoxidable con diversos puertos roscados; un alojamiento de prensaestopas para proporcionar un cierre hermético alrededor del brazo del agitador; varillas para apoyar la cabeza y la celda a un armazón de campana de laboratorio, y una abrazadera para conectar la celda a la cabeza.

40 Preferiblemente, el medio calefactor puede incluir un regulador de la temperatura con un algoritmo de encendido/apagado para mantener la temperatura de la reacción; un sensor de termopar J; y un regulador de voltaje para mantener un voltaje bajo para el elemento calefactor de la celda.

45 Según otra realización preferida adicional, los medios de mezclamiento pueden incluir un motor eléctrico capaz de mantener revoluciones por minuto constantes; y un agitador de paletas con un ángulo de 45° de acero inoxidable, que tiene preferiblemente un diámetro aproximado de 65 mm, una altura de 30 mm, un grosor de 1,5 mm, y que está unido preferiblemente a una varilla de 8 mm.

50 Los medios de burbujeo del gas oxígeno pueden incluir preferiblemente un suministro de gas capaz de mantener un caudal constante; un caudalímetro para medir el caudal del gas que contiene oxígeno; y un tarro de secado de gas, para filtrar la humedad del gas que contiene oxígeno; y un tubo de temperatura elevada situado en la parte inferior de la celda.

Preferiblemente, los medios de burbujeo de dióxido de nitrógeno gaseoso pueden incluir un tubo graduado de vidrio para medir el caudal de dióxido de nitrógeno, y una válvula medidora de acero inoxidable para mantener un flujo constante de dióxido de nitrógeno al tubo de burbujeo de gas oxígeno.

5 Según una realización preferida, los medios para reducir la presión a un caudal constante y recoger el destilado pueden incluir una bomba de vacío con una capacidad suficiente para lograr un flujo constante a presión reducida con una celda cerrada; un caudalímetro para medir el caudal del gas que contiene oxígeno; una válvula de aguja de acero inoxidable para controlar el caudal del gas que contiene oxígeno; y un condensador de tamaño correcto para limitar la caída de presión y recoger el destilado, y medios para recuperar el destilado.

10 Preferiblemente, los medios para introducir un catalizador pueden incluir una balanza de precisión capaz de pesar hasta el 0,0001 gramo más próximo.

15 Los medios para medir el dióxido de nitrógeno líquido pueden incluir preferiblemente una válvula de bola de acero inoxidable para purgar el sistema cuando el aparato está desconectado; una válvula de aguja de acero inoxidable para controlar el flujo de dióxido de nitrógeno líquido; un tubo de vidrio graduado, más preferiblemente un tubo de vidrio graduado de 12 mililitros; una llave de macho de 3 vías para dirigir el dióxido de nitrógeno líquido al tubo o el dióxido de nitrógeno gaseoso a la celda; y una bomba medidora para evacuar dióxido de nitrógeno del tubo de vidrio graduado.

Los medios para medir y controlar el tiempo transcurrido de la reacción pueden incluir preferiblemente un regulador de tiempo de cuenta atrás de sesenta horas.

20 La presente invención proporciona un método nuevo e inventivo para predecir los cambios en la viscosidad según se determina tras el ensayo de motor de Secuencia IIIG. El ensayo de motor de Secuencia IIIG es bien conocido en la técnica (véase, por ejemplo, GF-4 de ILSAC).

Las correlaciones de los resultados de un ensayo de motor de Secuencia IIIG con los resultados del presente método son asombrosamente buenos.

25 La invención se ilustra con más detalle a continuación mediante el ejemplo 1, sin pretender limitar la invención a ese ejemplo.

**Ejemplo 1**

30 Se preparó una celda de reacción cerrada para condiciones oxidativas ajustando la velocidad de flujo a alrededor de 56,66 litros por minuto a un vacío diana de alrededor de 0,061 MPa (velocidad frontal creada por una presión de vacío de 0,061 MPa); una vez ajustada, la celda se volvió a abrir. Se ha fijado la configuración de la válvula para recoger el dióxido de nitrógeno líquido desde la botella de lectura al tubo de vidrio graduado. La configuración de la válvula se volvió a fijar a reactor para el suministro de dióxido de nitrógeno gaseoso. En un vaso de precipitados de vidrio se pesaron 200,0 gramos del aceite formulado como se menciona en las siguientes tablas con 15 ppm de catalizador de hierro (ferroceno de hierro) en base al peso de aceite, y se mezclaron en el vaso de precipitados. La mezcla de aceite y catalizador se cargó a la celda de reacción, se inició la agitación, y la celda de reacción se cerró.

35 La celda se llevó a presión reducida (ya fijada), el caudal de aire se ajustó a alrededor de 185 mililitros por minuto, y el tiempo se fijó al tiempo de reacción específico de alrededor de 40 horas. El regulador de la temperatura se fijó para calentar la reacción hasta 170° Celsius, y la alimentación de dióxido de nitrógeno se ajustó para suministrar gas durante 12 horas a un caudal de alrededor de 0,16 mililitros por hora. El peso total de dióxido de nitrógeno suministrado a la celda fue 2,886 gramos (1,443% en peso).

40 En las siguientes tablas I, II y III se mencionan los resultados del ensayo de los aceites de referencia 438, 435 y 434 de ASTM.

Tabla I: Comparación de la viscosidad MRV TP-1 y del incremento de la viscosidad cinemática a 40° Celsius de los aceites envejecidos de la Secuencia IIIG y del reactor de laboratorio

Aceite 438 ASTM Motor de Secuencia IIIG		
Muestra	% de aumento de viscosidad a 40° Celsius	MRV TP-1 Ys, Pa / Viscosidad, cP
1	88,0	No/16,700
2	90,0	No/18,000
3	91,0	No/19,000
4	94,8	No/19,300
5	99,4	No/20,500

ES 2 564 304 T3

6	104,7	No/20,500
7	109,5	No/23,700
8	115,1	No/30,400
Aceite 438 de ASTM Reactor de Laboratorio		
Muestra	% de aumento de viscosidad a 40° Celsius	MRV TP-1 Ys, Pa / Viscosidad, cP
1	74,0	No/16,570
2	101,0	No/14,100
3	109,0	No/21,120
4	113,0	No/26,400
5	127,0	No/30,000
6	133,0	No/29,800
7	152,0	No/27,300

Tabla II: Comparación de la viscosidad MRV TP-1 y del incremento de la viscosidad cinemática a 40° Celsius de los aceites envejecidos de la Secuencia IIIG y del reactor de laboratorio

Aceite 435 de ASTM Motor de Secuencia IIIG		
Muestra	% de aumento de viscosidad a 40° Celsius	MRV TP-1 Ys, Pa / Viscosidad, cP
1	163,0	Sí/84,800
2	168,0	Sí/110,100
3	172,0	Sí/84,500
4	176,0	Sí/91,900
5	222,0	Sí/300,200
6	230,0	Sí/294,000
7	279,0	Sí/210,700
8	305,0	Sí/400,000
Aceite 435 de ASTM Reactor de Laboratorio		
Muestra	% de aumento de viscosidad a 40° Celsius	MRV TP-1 Ys, Pa / Viscosidad, cP
1	185,0	Sí/99,300
2	226,0	Sí/83,500
3	256,0	Sí/182,800
4	310,0	Sí/85,400



## ES 2 564 304 T3

Tabla III: Comparación de la viscosidad MRV TP-1 y del incremento de la viscosidad cinemática a 40° Celsius de los aceites envejecidos de la Secuencia IIIG y del reactor de laboratorio

Aceite 434 de ASTM Motor en Secuencia IIIG		
Muestra	% de aumento de viscosidad a 40° Celsius	MRV TP-1 Ys, Pa / Viscosidad, cP
1	63,0	No/29,000
2	87,0	No/34,200
3	90,0	No/31,900
4	99,0	No/45,600
5	127,0	No/49,200
6	133,0	No/48,900
7	250,0	No/86,400
Aceite 434 de ASTM Reactor de Laboratorio		
Muestra	% de aumento de viscosidad a 40° Celsius	MRV TP-1 Ys, Pa / Viscosidad, cP
1	57,0	No/30,000
2	59,0	No/32,500
3	94,0	No/43,300
4	118,0	No/48,000
5	122,0	No/57,600

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para determinar la estabilidad oxidativa de un fluido lubricante, que comprende las etapas de:
  - medir la viscosidad del fluido lubricante antes de que se haya llevado a cabo la oxidación;
  - introducir en una celda de reacción una muestra del fluido lubricante bajo ensayo;
  - 5 introducir en la celda de reacción cantidades catalíticas de un catalizador;
  - calentar la celda hasta la temperatura de oxidación del fluido lubricante y mantener esta temperatura;
  - suministrar a caudal constante a través de la celda durante el curso de la reacción un gas que comprende oxígeno;
  - 10 suministrar a un caudal constante a través de la celda durante un tiempo específico un gas que comprende dióxido de nitrógeno;
  - aplicar y mantener en la celda de reacción un vacío específico;
  - permitir que la mezcla reaccione durante un tiempo específico;
  - medir la viscosidad del fluido lubricante oxidado;
  - y determinar el incremento en la viscosidad.
- 15 2. El método según la reivindicación 1, en el que la temperatura de oxidación está en el intervalo de 160°C a 180°C.
3. El método según la reivindicación 1 o 2, en el que el tiempo específico para permitir que reaccione la mezcla está en el intervalo de 30 a 50 horas.
4. El método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el caudal de dióxido de nitrógeno está en el intervalo de 0,15 a 0,18 mililitros por hora durante 11 a 13 horas.
- 20 5. El método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el caudal del gas que contiene oxígeno está en el intervalo de 180 a 190 mililitros por minuto a lo largo de la reacción.
6. El método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el calentamiento de la celda se lleva a cabo a presión reducida.
- 25 7. El método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el suministro del gas se lleva a cabo a presión reducida.
8. El método según la reivindicación 5 o 6, en el que la presión reducida del vacío específico está en el intervalo de 0,061 a 0,063 MPa.
9. El método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad total de dióxido de nitrógeno suministrado a la celda de reacción está en el intervalo de 1 a 2% en peso basado en el peso total de fluido lubricante al comienzo del ensayo.
- 30 10. El método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa ferroceno de hierro como catalizador.
11. El método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que ferroceno de hierro se añade a la mezcla de reacción a 10 a 20 ppm en base a la carga de fluido lubricante.
- 35 12. El método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que la Viscosidad Mini-Rotatoria del fluido lubricante se mide según ASTM D 4684.
13. El método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el incremento de la viscosidad cinemática a 40°C del fluido lubricante se mide según ASTM D 445.
- 40 14. El método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el fluido lubricante es un aceite lubricante de motor o un fluido de transmisión o hidráulico.
15. Un aparato para llevar a cabo el método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende
  - una celda de reacción para contener una muestra de lubricante;
  - un medio para calentar la celda hasta la temperatura de oxidación del lubricante;

- un medio para mezclar el lubricante;
- un medio para suministrar a la celda un gas que comprende oxígeno;
- un medio para suministrar a la celda dióxido de nitrógeno gaseoso;
- 5 un medio para burbujear un gas que comprende oxígeno a un caudal constante en una alimentación por debajo de la superficie a través de la celda;
- un medio para burbujear dióxido de nitrógeno gaseoso a un caudal constante en alimentación por debajo de la superficie a través de la celda durante un tiempo específico;
- un medio para reducir la presión de la celda a un caudal constante y recoger el destilador resultante;
- un medio para introducir cantidades catalíticas de un catalizador al lubricante;
- 10 un medio para medir dióxido de nitrógeno líquido;
- un medio para medir y controlar el tiempo transcurrido de la reacción.
- 16. El aparato según la reivindicación 15, en el que la celda de reacción con un elemento calefactor integral incluye:
  - una cabeza plana de acero inoxidable con diversos puertos roscados;
  - un alojamiento de prensaestopas para proporcionar un cierre hermético alrededor del brazo del agitador;
  - 15 varillas para apoyar la cabeza y la celda a un armazón de campana de laboratorio;
  - una abrazadera para conectar la celda a la cabeza.
- 17. El aparato según la reivindicación 15 o 16, en el que el medio calefactor incluye:
  - un regulador de la temperatura con un algoritmo de encendido/apagado para mantener la temperatura de la reacción;
  - 20 un sensor de termopar J;
  - un regulador de voltaje para mantener un voltaje bajo para el elemento calefactor de la celda.
- 18. El aparato según al menos una de las reivindicaciones 15 a 17, en el que el medio de mezclado incluye:
  - un motor eléctrico capaz de mantener revoluciones por minuto constantes;
  - un agitador de paletas con un ángulo de 45° de acero inoxidable.
- 25 19. El aparato según al menos una de las reivindicaciones 15 a 18, en el que el medio de burbujeo del gas que contiene oxígeno incluye:
  - un suministro de gas oxígeno capaz de mantener un caudal constante;
  - un caudalímetro para medir el caudal del gas que contiene oxígeno;
  - un tarro de secado de gas para filtrar la humedad del gas que contiene oxígeno;
  - 30 un tubo de temperatura elevada situado en la parte inferior de la celda.
- 20. El aparato según al menos una de las reivindicaciones 15 a 19, en el que el medio para burbujear dióxido de nitrógeno gaseoso incluye:
  - un tubo graduado de vidrio para medir el caudal de dióxido de nitrógeno;
  - una válvula medidora de acero inoxidable para mantener un flujo constante de dióxido de nitrógeno al tubo que burbujea gas que contiene oxígeno.
  - 35
- 21. El aparato según al menos una de las reivindicaciones 15 a 20, en el que el medio de presión reducida a un caudal constante y de recogida del destilado incluye:
  - una bomba de vacío con una capacidad suficiente para lograr un caudal constante a presión reducida con una celda cerrada;
  - 40 un caudalímetro para medir el caudal del gas que contiene oxígeno;

## ES 2 564 304 T3

una válvula de aguja de acero inoxidable para controlar el caudal del gas que contiene oxígeno;

un condensador de tamaño correcto para limitar la caída de presión y recoger destilado, y un medio para recuperar el destilado.

5 22. El aparato según al menos una de las reivindicaciones 20 a 21, en el que el medio para introducir un catalizador incluye:

una balanza de precisión capaz de pesar hasta el 0,0001 gramo más próximo.

23. El aparato según al menos una de las reivindicaciones 15 a 22, en el que el medio para medir dióxido de nitrógeno líquido incluye:

una válvula de bola de acero inoxidable para purgar el sistema cuando el aparato se desconecta;

10 una válvula de aguja de acero inoxidable para controlar el caudal de dióxido de nitrógeno líquido;

un tubo de vidrio;

una llave de macho de 3 vías para dirigir el dióxido de nitrógeno líquido hacia tubo o el dióxido de nitrógeno gaseoso hacia la celda;

una bomba medidora para evacuar dióxido de nitrógeno desde el tubo de vidrio graduado.

15 24. El aparato según al menos una de las reivindicaciones 15 a 23, en el que el medio para medir y controlar el tiempo transcurrido de la reacción incluye:

un regulador de tiempo de cuenta atrás de sesenta horas.