

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 566**

51 Int. Cl.:

C10M 161/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2014 E 14752735 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.01.2016 EP 2882834**

54 Título: **Método de lubricación de un ajustador de juego libre de un tren de válvulas de balancín de pivote terminal**

30 Prioridad:

08.08.2013 US 201361863616 P

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

25.04.2016

73 Titular/es:

**THE LUBRIZOL CORPORATION (100.0%)
29400 Lakeland Boulevard
Wickliffe, Ohio 44092-2298, US**

72 Inventor/es:

**JONES, JOANNE L.;
SUTTON, MICHAEL R.;
DAVIES, MARK C.;
JAYNE, DOUGLAS T. y
O'RYAN, WILLIAM H.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 567 566 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

Método de lubricación de un ajustador de juego libre de un tren de válvulas de balancín de pivote terminal

5 Campo de la invención

La invención proporciona un método de lubricación de un ajustador de juego libre de un tren de válvulas de balancín de pivote terminal de un motor de combustión interna de encendido por compresión de un vehículo de pasajeros que tiene una masa de referencia que no excede de 2610 kg que comprende suministrar al motor de combustión interna una composición lubricante que comprende un aceite de viscosidad lubricante de un 0,01 % en peso a un 3 % en peso de un modificador de viscosidad dispersante, y de un 0,01 % en peso a un 3 % del peso de un agente antidesgaste que contiene azufre exento de cinc, en el que la composición lubricante tiene un contenido de azufre de menos de 5000 ppm, un contenido de fósforo de 1000 ppm o menos, y un contenido de ceniza sulfatada de 12.000 ppm o menos, o 10.000 ppm o menos.

15 Antecedentes de la invención

Se sabe que el tren de válvulas de los motores de combustión interna varía tanto en el diseño como con el tipo de combustible. Por ejemplo, el tipo de combustible puede ser gasolina o diesel; y el tren de válvulas puede tener tipos de configuración generales tales como una leva y pistón de accionamiento directo, un balancín de pivote terminal, una biela de empuje o un balancín. Los tipos de trenes de válvulas se describen en "Valve Train Components, Technology Failure Diagnosis", publicado por Schaeffler (véase www.schaeffler-Aftermarket.com, con el número de serie 94410002202266/0/0/1/2010/PDF-GB). Cuando se consideran los diseños de los trenes de válvulas desde el punto de vista tribológico de su interacción con un lubricante, el tipo específico de tren de válvulas, la proporción de deslizamiento frente a rodadura entre los contactos y la metalurgia se pueden ver todos afectados de forma diferente por el régimen de lubricación, lo que significa que la metalurgia del motor, la presión de contacto, la velocidad de contacto, el acabado de superficie, el contacto de deslizamiento frente al de rodadura (o la proporción de deslizamiento frente a rodamiento) se verán todos afectados por la forma en que los aditivos de lubricante interactúan y contribuyen a la reducción del desgaste, corrosión, o fatiga de los componentes del motor.

Por ejemplo, las diferencias en el diseño del motor permiten diferentes tipos de diseño de tren de válvulas. Los diseños de trenes de válvulas se seleccionan por el fabricante de equipo original (OEM) dependiendo de los requisitos de diseño para su motor y mientras que no exista ningún diseño "mejor" para un motor, el OEM considera factores de diseño que incluyen el diseño del tren de válvulas en combinación con otros factores tales como diferentes tipos de combustible y tamaño del motor.

Se ha de observar que los motores diesel pesados se limitan a todos los vehículos de motor con una "masa máxima en carga permisible técnicamente" superior a 3500 kg, equipados con motores de encendido por compresión o motores de gas natural (NG) o LPG de encendido positivo. Por el contrario, la unión europea indica que los nuevos vehículos ligeros (vehículos de pasajeros y vehículos comerciales ligeros) incluidos dentro del alcance de la sección "C" de ensayo de AECA tienen una "masa máxima en carga permisible técnicamente" que no excede de 2610 kg.

Existe una clara diferencia entre los motores de un vehículo de pasajeros y un vehículo diesel pesado. La diferencia en tamaño de más de 3500 kg a no más de 2610 kg significa que los motores de ambos tipos experimentarán unas condiciones de operación significativamente diferentes tales como carga, temperatura del aceite, ciclo de trabajo y velocidad del motor. Los motores diesel pesados se diseñan para maximizar el par de torsión para el transporte de carga útil con la economía de combustible máxima mientras que los vehículos diesel de pasajeros se diseñan para el viaje de personas y la aceleración con la economía de combustible máxima. El fin del diseño de un motor de transporte frente a viaje da como resultado diferentes diseños de soporte físico y es el resultado de las tensiones impartidas al lubricante diseñado para proteger y lubricar el motor. Otra diferencia de diseño distinta es el régimen de revoluciones por minuto (rpm) de operación en que opera cada motor para el transporte frente al viaje. Un motor diesel pesado tal como un motor de camión de 12-13 litros habitual no excedería por lo general 2200 rpm mientras que un motor de vehículo de pasajeros puede aumentar hasta 4500 rpm. La diferencia en rpm entre un motor diesel pesado y un vehículo de pasajeros significa que debido a las condiciones más extremas de operación, un lubricante de un vehículo de pasajeros se expondrá a mayores temperaturas de operación, mayor cizalladura, aumento de oxidación y cantidad de depósitos.

Durante muchos años, el diseño de motores se ha centrado en motores diesel pesados y de gasolina que tienen un tren de válvulas que comprende una leva y pistón de accionamiento directo, o un balancín. Las referencias de la técnica anterior resumidas a continuación enfatizan los esfuerzos realizados para mejorar el diseño del lubricante del motor para mejorar la gestión del hollín para los motores diesel pesados tales como Mack T-10 o T-11, o la minimización del desgaste o la formación de lodos en los motores de gasolina tales como los requeridos para la autorización GF-3 o la autorización Sequence IIF, o el motor Peugeot TU3M. Se han realizado esfuerzos para reducir la formación de depósitos en el tren de válvulas de leva y pistón de los motores TDi Volkswagen.

65

5 El documento de Patente US 2013/0143781 (Barton *et al.*, publicado el 20 de mayo de 2013) desvela un método de lubricación de un motor de combustión interna y una composición lubricante que comprende un aceite de viscosidad lubricante y de un 0,1 % en peso a un 70 % en peso de un copolímero que comprende unidades derivadas de los monómeros (i) una α -olefina y (ii) un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o derivados del mismo, esterificado y amidado con un alcohol y una amina aromática, respectivamente, en el que el copolímero se obtiene mediante un proceso que comprende: (1) hacer reaccionar los monómeros (i) una α -olefina y (ii) un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o derivados del mismo para formar un copolímero; (2) hacer reaccionar el producto de la etapa (1) con una amina aromática; y (3) hacer reaccionar el copolímero de la etapa (2) con un alcohol, para formar un copolímero que está amidado y esterificado.

10 El documento de Patente US 2013/0143780 (Gieselman *et al.*, publicado el 20 de mayo de 2013) desvela una composición lubricante que comprende un aceite de viscosidad lubricante y un compuesto que comprende el producto de reacción de una poliolefina, un agente acilante aromático etilénicamente insaturado (o reactivo con carboxílico), y una amina. En una realización, la amina es una poliamina acíclica, la poliolefina es un polibuteno, y la composición lubricante tiene un contenido de ceniza sulfatada de un 0,3 % en peso a un 1,2 % en peso de la composición lubricante. La composición lubricante se desvela para su uso en un motor de combustión interna que tiene una superficie de acero o aluminio (por lo general una superficie de acero).

15 El documento de Patente US 2012/0184473 (Boffa *et al.*, publicado el 20 de diciembre de 2012) desvela una composición de aceite lubricante que comprende: i) una cantidad mayoritaria de un aceite base, ii) al menos un compuesto de molibdeno soluble en aceite y iii) un compuesto de dialquilditiofosfato de cinc, en el que el contenido de molibdeno derivado del compuesto de molibdeno es al menos 10 ppm de molibdeno basado en el peso total de la composición de aceite lubricante y el contenido de fósforo derivado del compuesto de dialquilditiofosfato de cinc es de aproximadamente 200 ppm a 500 ppm basado en el peso total de la composición de aceite lubricante. También se desvela el método de lubricación de un motor que comprende la etapa de operar el motor con la composición de aceite lubricante.

20 El documento de Patente US 2012/0046206 (Gieselman *et al.*, publicado el 23 de febrero de 2012) desvela una composición lubricante que comprende un aceite de viscosidad lubricante, un dispersante y un aditivo funcionalizado con amina, en la que el aditivo funcionalizado con amina deriva de una amina que tiene al menos 3 o 4 grupos aromáticos, en la que el aditivo funcionalizado con amina es un producto obtenido/obtenible por reacción de la amina que tiene al menos 3 grupos aromáticos con un polímero funcionalizado con carboxílico. Los lubricantes se usan en un ensayo Mack T 11, y además se muestra a modo de ejemplo el uso de antioxidante de olefina sulfurado en una cantidad sin especificar.

25 El documento de Patente US 2009/0325831 (Mathur *et al.*, publicado el 30 de junio de 2008) desvela una composición lubricante que comprende: una cantidad mayoritaria de un aceite de viscosidad lubricante; y una cantidad minoritaria de un aditivo concentrado que comprende un copolímero modificador del índice de viscosidad que comprende el producto de reacción de un copolímero de etileno-olefina acilado y una poliamina, en el que la poliamina comprende al menos dos grupos funcionales amina primaria o secundaria. La composición lubricante se desvela como útil para un método de lubricación de un motor de automóvil.

30 El documento de Patente US 2009/0305923 (Visger *et al.*, publicado el 10 de diciembre de 2009) desvela una composición lubricante que comprende una cantidad mayoritaria de un aceite de viscosidad lubricante y una cantidad minoritaria de una composición de interpolímero funcionalizado con nitrógeno esterificado derivado de monómeros que comprenden (i) al menos un monómero seleccionado entre (a) monómeros aromáticos de vinilo, y (ii) al menos un agente acilante α,β -insaturado; en la que una parte de dichas unidades derivadas de agente acilante se esterifica y en la que una parte de dichas unidades derivadas de agente acilante se condensa con al menos una amina aromática que contiene al menos un grupo N-H capaz de condensarse con la unidad derivada de monómero de agente acilante, seleccionándose la amina entre el grupo que consiste en 4-aminodifenilamina, 4-fenilazoanilina, 2-aminobenzimidazol, y 3-nitroanilina. El lubricante se desvela como útil para reducir el aumento de viscosidad inducido por hollín en motores diesel pesados y se muestra a modo de ejemplo en el ensayo Mack T-11.

35 El documento de Patente US 2008/182768 (Devlin *et al.*, publicado el 31 de julio de 2008) desvela composiciones de lubricante mejoradas para motores de combustible biodiesel. El motor biodiesel opera con un combustible que comprende de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 100 % en peso de componentes biodiesel y se lubrica con una composición de aceite lubricante que comprende una cantidad mayoritaria de aceite de viscosidad lubricante, y una cantidad minoritaria de al menos un copolímero de olefina multifuncional altamente injertado preparado por reacción de un agente acilante con un copolímero de olefina que tiene un peso molecular promedio en número mayor de aproximadamente 1000 y en presencia de un iniciador de radicales libres para proporcionar un copolímero de olefina acilado que tiene un grado de injerto (DOG) del agente acilante en el copolímero de olefina de al menos un 0,5 % en peso, y reacción del copolímero de olefina acilado con una amina para proporcionar el copolímero de olefina multifuncional altamente injertado, en la que el copolímero de olefina multifuncional altamente injertado es eficaz para reducir el aumento de viscosidad en la composición de aceite lubricante para el motor hasta una cantidad menor o igual que el aumento de viscosidad en la composición de aceite de lubricación para un motor

que opera con un combustible desprovisto de componentes biodiesel. El lubricante cumple con el ensayo de depósito de hollín T-11.

El documento de Patente US 2007/0111904 (Van Dam, publicado el 17 de mayo de 2007) desvela una composición de aceite lubricante baja en azufre y baja en fósforo que comprende: (a) una cantidad mayoritaria de un aceite de viscosidad lubricante; (b) uno o más dispersantes; (c) uno o más antioxidantes; y (d) uno o más detergentes; en el que la composición de aceite lubricante está básicamente exenta de dialquilditiofosfatos de cinc y contiene no más de un 0,1 por ciento en peso de azufre y con la condición de que la composición de aceite lubricante no contenga aminos aromáticas alquiladas y no alquiladas ni compuestos de molibdeno trinucleares. El lubricante se evalúa en un ensayo de desgaste de revestimiento de cilindro de motor diesel Mack T-10.

El documento de Patente US 2006/0264342 (Shaw *et al.*, publicado el 23 de noviembre de 2006) desvela un método de lubricación de un motor de combustión interna que tiene una leva y un taqué rotatorio, comprendiendo el método emplear como lubricante para el motor una composición lubricante que comprende un aceite base de viscosidad lubricante, fósforo en una cantidad de 50 a 900 ppm en masa, azufre que una cantidad de 1500 a 3000 ppm en masa, boro en una cantidad de 0,0 a 100 ppm, ceniza sulfatada en una cantidad que no excede un 1,0 % en masa y modificador de fricción en una cantidad de un 0,0 a un 0,1 % en masa, basándose dichas cantidades en la masa de la composición de aceite lubricante completamente formulada. Las composiciones lubricantes preferentes también contienen un dispersante mejorador del índice de viscosidad. Algunos ejemplos de dispersantes mejoradores del índice de viscosidad incluyen productos de reacción de aminos, por ejemplo poliaminas, con un ácido mono o dicarboxílico sustituido con hidrocarbilo en el que el sustituyente hidrocarbilo comprende una cadena de longitud suficiente para impartir propiedades de mejoría del índice de viscosidad a los compuestos. En general, el dispersante mejorador del índice de viscosidad puede ser, por ejemplo, un polímero de un éster insaturado C4 a C24 de alcohol vinílico o un ácido monocarboxílico insaturado C3 a C10 o un ácido dicarboxílico C4 a C10 con un monómero insaturado que contiene nitrógeno que tiene de 4 a 20 átomos de carbono; un polímero de una olefina C2 a C20 con un ácido mono o dicarboxílico C3 a C10 neutralizado con una amina, hidroxiamina o un alcohol; o un polímero de etileno con una olefina C3 a C20 hecho reaccionar además por injerto en el mismo de un monómero insaturado C4 a C20 que contiene nitrógeno o por injerto de un ácido insaturado en la cadena principal de polímero y a continuación reacción de los grupos ácido carboxílico del ácido injertado con una amina, hidroxiamina o alcohol.

El documento de Patente US 2003/0148895 (Robson *et al.*, publicado el 9 de noviembre de 2001) desvela composiciones de aceite lubricante destinadas a reducir el desgaste en el Ensayo de Desgaste por Fricción de gasolina Peugeot TU3M. Este ensayo se destina a investigar el desgaste en la leva y los taqués de un motor de combustión interna. Las divulgaciones de este documento muestran que se requieren niveles relativamente altos de boro (derivado de dispersante borado) y preferentemente aumentados con cantidades significativas de molibdeno (derivado de, por ejemplo, un aditivo de molibdeno trinuclear) para reducir el desgaste de la leva y el taqué hasta niveles aceptables.

El documento de Patente US 2006/0205614 (Artman *et al.*, publicado el 14 de septiembre de 2006) desvela una composición baja en azufre y baja en fósforo adecuada para lubricar un motor de combustión interna encendido por compresión, que comprende: (a) un aceite de viscosidad lubricante; (b) un agente antidesgaste de olefina sulfurada básicamente exenta de nitrógeno, en una cantidad suficiente para proporcionar rendimiento antidesgaste mejorado a la composición; (c) de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 10 por ciento en peso de un dispersante que contiene nitrógeno; y (d) un detergente con exceso de basicidad seleccionado entre el grupo que consiste en salixaratos, saligeninas, salicilatos, glioxilatos, y las mezclas de los mismos; conteniendo dicha composición menos de aproximadamente un 0,1 por ciento en peso de fósforo, menos de aproximadamente un 0,4 por ciento en peso de azufre, y teniendo menos de aproximadamente un 1,2 % de ceniza sulfatada. El motor de combustión interna mostrado a modo de ejemplo es un motor diesel pesado API CH-4 Cummins M11.

El documento de Patente US 8.420.583 (Boegner *et al.*, publicado el 22 de mayo de 2003) desvela una composición de aceite lubricante que comprende: una cantidad mayoritaria de aceite de viscosidad lubricante; y una cantidad minoritaria de al menos un copolímero de olefina multifuncional altamente injertado preparado por reacción de un agente acilante con un copolímero de olefina que tiene un peso molecular promedio en número mayor de aproximadamente 10.000 hasta aproximadamente 50.000 en presencia de un iniciador de radicales libres para proporcionar un copolímero de olefina acilado que tiene un grado de injerto (DOG) del agente acilante en el copolímero de olefina de más de aproximadamente un 1,5 a aproximadamente un 3,0 % en peso, y reacción del copolímero de olefina acilado con una amina para proporcionar el copolímero de olefina multifuncional altamente injertado. Las composiciones lubricantes se desvelan para lubricar motores de combustión interna con encendido por compresión para reducir los depósitos de hollín.

El documento de Patente US 8.168.574 (Visger *et al.*, publicado el 10 de diciembre de 2009) desvela la reducción del aumento de viscosidad inducido por hollín en motores diesel pesados. La composición lubricante que se desvela en el mismo comprende un aceite de viscosidad lubricante y una composición de interpolímero funcionalizado con nitrógeno esterificado derivado de monómeros que comprenden (i) al menos un monómero seleccionado entre (a) monómeros aromáticos de vinilo, y (ii) al menos un agente acilante α,β -insaturado; en la que una parte de dichas unidades derivadas de agente acilante se esterifica y en la que una parte de dichas unidades derivadas de agente acilante se condensa con al menos una amina aromática que contiene al menos un grupo N-H capaz de

condensarse con dicha unidad derivada de monómero de agente acilante, seleccionándose dicha amina entre el grupo que consiste en 4-aminodifenilamina, 4-fenilazoanilina, 2-aminobenzimidazol, y 3-nitroanilina.

El documento de Patente US 8.093.189 (Devlin *et al.*, publicado el 13 de marzo de 2008) desvela una composición de aceite lubricante baja en SAP para motores diesel pesados, y particularmente motores CJ-4, CI-4 PLUS o CI-4 que comprende una cantidad mayoritaria de aceite de viscosidad lubricante y una cantidad minoritaria de un mejorador del índice de viscosidad dispersante de copolímero de olefina funcionalizado con amina que comprende el producto de reacción de un copolímero de olefina acilado y un compuesto de poliamina, en la que el mejorador del índice de viscosidad dispersante de copolímero de olefina está presente en una cantidad eficaz para inhibir la obstrucción de filtros inducida por refrigerante, según se mide mediante el Ensayo Cummins ISM EGR, estando contaminada la composición de aceite lubricante con aproximadamente un 2 por ciento de refrigerante de motor compuesto por una mezcla aproximadamente 50:50 de agua y (poli)etilenglicol puro (total), con respecto a una forma modificada de la composición de aceite lubricante que contiene en su lugar una forma no funcionalizada con amina ni acilada del dispersante de copolímero de olefina pero que por lo demás es igual.

El documento de Patente US 2006/025316 (Covitch *et al.*, publicado el 2 de febrero de 2006) desvela un método para lubricar un motor diesel pesado equipado con recirculación de gas de escape, que comprende suministrar a este una composición que comprende un aceite de viscosidad lubricante y el producto de reacción de: (a) un polímero que comprende funcionalidad ácido carboxílico o un equivalente reactivo de la misma, teniendo dicho polímero un peso molecular promedio en número de más de 5000; y (b) un componente de amina que comprende al menos una amina aromática que contiene al menos un grupo amino capaz de condensarse con dicha funcionalidad ácido carboxílico para proporcionar un grupo colgante y al menos un grupo adicional que comprende al menos un átomo de nitrógeno, oxígeno, o azufre, en la que dicha amina aromática se selecciona entre el grupo que consiste en (i) una anilina sustituida con nitro (tal como 3-nitroanilina), (ii) aminas que comprenden dos restos aromáticos unidos mediante un grupo -C(O)NR-, un grupo -C(O)O-, un grupo -O-, un grupo -N-N-, o un grupo -SO₂-, donde R es hidrógeno o hidrocarbilo, portando uno de dichos restos aromáticos dicho grupo amino condensable, (iii) una aminoquinolina, (iv) un aminobenzimidazol, (v) una N,N-dialquil-fenilendiamina, y (vi) una bencilamina sustituida en el anillo.

El documento de Patente US 2004/038836 (Devlin *et al.*, publicado el 26 de febrero de 2004) desvela un lubricante adecuado para su uso en un motor diesel que comprende: un aceite lubricante que tiene una viscosidad adecuada para su uso en un motor diesel; al menos un polímero de olefina funcionalizado; y un dialquil ditiocarbamato de cinc (ZDDP) en el que el ZDDP se prepara a partir de una mezcla de alcoholes primarios o una mezcla de alcoholes primarios y secundarios, en el que el lubricante tiene un valor elevado de fricción de película límite según se mide mediante un dispositivo de oscilación de alta frecuencia (HFRR) mayor o igual de 15.

El documento de Patente US 2003/134754 (Kelley, publicado el 17 de julio de 2003) desvela una composición que comprende: (a) una cantidad mayoritaria de una reserva base de aceite mineral de API Grupo I que contiene al menos 300 ppm de azufre en peso; (b) un ditiocarbamato de molibdeno en una cantidad adecuada para proporcionar de aproximadamente 25 a aproximadamente 600 ppm de molibdeno a la composición; (c) un dispersante de succinimida basado en una estructura de succínico sustituido con poliolefina, donde la poliolefina tiene un peso molecular promedio en número de al menos aproximadamente 1300; (d) un dialquilditiocarbamato de cinc derivado de al menos un alcohol secundario; y (e) al menos un inhibidor de oxidación seleccionado entre el grupo que consiste en fenoles impedidos, aminas aromáticas alquiladas, y olefinas sulfuradas. La composición se indica como útil para lubricar aceites de motor formulados para cumplir las nuevas especificaciones de ILSAC GF-3 usando reservas de base de azufre altamente convencional y sometidos a ensayo en el motor de gasolina Sequence IIIF.

Para un motor diesel de vehículo de pasajeros diseñado para tener un tren de válvulas de balancín de pivote terminal con un ajustador de juego libre, se han informado menos estudios que intenten mejorar el rendimiento lubricante por reducción del desgaste. En consecuencia, Peugeot ha introducido un método de ensayo titulado Ensayo de Ajustador de Juego Libre DW10, realizado en el laboratorio de ensayo APL (Automobil-Prüftechnik Landau GmbH) para el motor que tiene este diseño. Un lubricante debe obtener una calificación de desgaste de 7 o superior para cumplir los requisitos del desgaste de este ensayo. El objetivo de la presente invención es reducir del desgaste en un motor diesel de vehículo de pasajeros que tiene un tren de válvulas de balancín de pivote terminal con un ajustador de juego libre y en una realización específica tiene una calificación de desgaste de más de 7 según se mide mediante el Ensayo de Ajustador de Juego Libre DW10

Sumario de la invención

Como se usa en el presente documento, la referencia a las cantidades de aditivos presentes en la composición lubricante que se desvela en el presente documento se cita en una base exenta de aceite, es decir, cantidad de compuestos activos, a menos que se indique otra cosa.

Como se usa en el presente documento, el término transicional "comprender", que es sinónimo de "incluir", "contener" o "caracterizado por" es inclusivo o abierto y no excluye elementos o etapas de método adicionales no enumerados. Sin embargo, cada vez que se enumera "comprender" en el presente documento, se pretende que el término también incluya, como realizaciones alternativas, las expresiones "consistir básicamente en" y "consistir en",

donde "consistir en" excluye cualquier elemento o etapa no especificado y "consistir básicamente en" permite la inclusión de elementos o etapas adicionales no enumeradas que no afecten sensiblemente a las características básicas y nuevas de la composición o método en consideración.

5 La invención se refiere a un método de lubricación de un ajustador de juego libre de un tren de válvulas de balancín de pivote terminal de un motor de combustión interna de encendido por compresión de un vehículo de pasajeros que tiene una masa de referencia que no excede 2610 kg que comprende suministrar al motor de combustión interna una composición lubricante que comprende un aceite de viscosidad lubricante de un 0,01 % en peso a un 3 % en peso de un modificador de viscosidad dispersante, y de un 0,01 % en peso a un 3 % en peso de un agente antidesgaste que contiene azufre exento de cinc, en el que la composición lubricante tiene un contenido de azufre de menos de 5000 ppm, un contenido de fósforo de 1000 ppm o menos, y un contenido de ceniza sulfatada de (por lo general 3000 a 12.000 ppm), o 10.000 ppm o menos.

15 Una masa de referencia de vehículo de pasajeros que no excede 2610 kg es una característica técnica definida por la Unión Europea que se especifica en los requisitos de emisión Euro 5 y 6. Aplica el mismo estándar la asociación de industria profesional AECA (Asociación Europea de Fabricantes de Automóviles) de modo que define un vehículo de pasajeros ligero en la Sección C de AECA European Oil Sequences para 2010. Como tal, el método de la presente invención se refiere a lubricar un motor de combustión interna de encendido por compresión de vehículo de pasajeros ligero (un motor diesel) que comprende un ajustador de juego libre de un tren de válvulas de balancín de pivote terminal.

20 La composición lubricante puede tener un contenido de azufre de 500 a 4000 ppm, o de 1000 a 3000 ppm, un contenido de fósforo de 300 a 900 ppm, o de 400 a 750 ppm, y un contenido de ceniza sulfatada de 3000 a 7000 ppm.

25 La composición lubricante puede comprender un agente antidesgaste que contiene azufre exento de cinc que comprende de un 0,1 a un 0,5 % en peso de olefina sulfurada, y de un 0,1 a un 0,5 % en peso de un copolímero de olefina funcionalizado además con un grupo amina dispersante, en la que el copolímero de olefina es un copolímero de etileno-propileno.

30 La composición lubricante puede comprender de un 0,1 % en peso a un 0,4 % en peso de ditiocarbamato de molibdeno, un agente de desgaste que contiene azufre exento de cinc, y de un 0,1 a un 0,5 % en peso, de un copolímero de olefina funcionalizado además con un grupo amina dispersante, en la que el copolímero de olefina es un copolímero de etileno-propileno.

35 La composición lubricante que se desvela en el presente documento puede comprender además detergente con exceso de basicidad de sulfonato de calcio presente de un 0,01 a un 0,5 % en peso, o de un 0,05 a un 0,3 % en peso de la composición lubricante (por lo general en la que el detergente con exceso de basicidad de sulfonato de calcio tiene un TBN de 300 a 500 mg KOH/g).

40 El ajustador de juego libre comprende por lo general una rótula.

El ajustador de juego libre es por lo general un ajustador de juego libre hidráulico.

45 El ajustador de juego libre es por lo general un ajustador de juego libre hidráulico que comprende una rótula. En una realización, el ajustador de juego libre no tiene ningún revestimiento de cromo, ni revestimiento de estaño, ni revestimiento de nitruro, ni revestimiento de boruro.

50 La invención proporciona además el método o uso de una composición lubricante que comprende:

un aceite de viscosidad lubricante, de un 0,01 % en peso a un 3 % en peso de un modificador de viscosidad dispersante, y de un 0,01 % en peso a un 3 % en peso de un agente antidesgaste que contiene azufre exento de cinc, en el que la composición lubricante tiene un contenido de azufre de menos de 5000 ppm, un contenido de fósforo de 1000 ppm o menos, y un contenido de ceniza sulfatada de por lo general 3000 a 12.000 ppm, o 10.000 ppm o menos, para reducir el desgaste en un motor de combustión interna que comprende un ajustador de juego libre de un tren de válvulas de balancín de pivote terminal.

60 La reducción en el desgaste se puede medir mediante el Ensayo de Ajustador de Juego Libre Peugeot DW10 con una calificación de 7 o superior.

Descripción detallada de la invención

65 La presente invención proporciona un método para lubricar un motor de combustión interna y su uso como se ha desvelado anteriormente.

Aceites de viscosidad lubricante

La composición lubricante comprende un aceite de viscosidad lubricante. Tales aceites incluyen aceites naturales y sintéticos, aceite derivado de hidrocrackeo, hidrogenación, e hidroacabado, aceites sin refinar, refinados, 5 doblemente refinados o las mezclas de los mismos. Se proporciona una descripción más detallada de aceites sin refinar, refinados y doblemente refinados en el documento de Publicación Internacional de Patente WO2008/147704, párrafos [0054] a [0056] (se proporciona una divulgación similar en el documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos 2010/197536, véase de [0072] a [0073]). Una descripción más detallada de aceites lubricantes naturales y 10 sintéticos se describe en los párrafos [0058] a [0059] respectivamente del documento de Patente WO2008/147704 (se proporciona una divulgación similar en el documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos 2010/197536, véase de [0075] a [0076]). Los aceites sintéticos también se pueden producir mediante reacciones de Fischer-Tropsch y por lo general pueden ser hidrocarburos o ceras de Fischer-Tropsch hidroisomerizados. En una realización, los aceites se pueden preparar mediante un procedimiento sintético de gas en líquido de Fischer-Tropsch así como otros aceites de gas en líquido.

Los aceites de viscosidad lubricante también se pueden definir como se especifica en la versión de abril de 2008 de "Appendix E - API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils", sección 1.3 subcabecera 1.3. "Base Stock Categories". Las Directrices API también se resumen en el documento de Patente de Estados Unidos 7.285.516 (véase el de la columna 11, línea 64 a la columna 12, línea 10).

En una realización, el aceite de viscosidad lubricante puede ser un aceite mineral, un éster o un aceite sintético del Grupo I a IV API, o las mezclas de los mismos. En una realización, el aceite de viscosidad lubricante puede ser un aceite mineral, un éster o un aceite sintético del Grupo II, Grupo III, Grupo IV API, o las mezclas de los mismos.

La cantidad del aceite de viscosidad lubricante presente es por lo general el equilibrio restante después de restar de un 100 % en peso la suma de la cantidad de los aditivos de la invención y los demás aditivos de rendimiento.

La composición lubricante puede estar en la forma de un lubricante concentrado y/o completamente formulado. Si la composición lubricante de la invención (que contiene los aditivos que se desvelan en el presente documento) está en la forma de un concentrado que se puede combinar con aceite adicional para formar, total o parcialmente, un lubricante acabado), la proporción de estos aditivos con respecto al aceite de viscosidad lubricante y/o al aceite diluyente incluye los intervalos de 1:99 a 99:1 en peso, o de 80:20 a 10:90 en peso. Por lo general, la composición lubricante de la invención comprende al menos un 50 % en peso, o al menos un 60 % en peso, o al menos un 70 % en peso, o al menos un 80 % en peso de un aceite de viscosidad lubricante.

Modificador de viscosidad dispersante

La composición lubricante de la invención contiene un modificador de viscosidad dispersante. El modificador de viscosidad dispersante puede estar presente de un 0,05 % en peso a un 1,5 % en peso, o de un 0,1 % en peso a un 1 % en peso, o de un 0,1 a un 0,5 % en peso.

El modificador de viscosidad dispersante puede incluir poliolefinas funcionalizadas, por ejemplo, copolímeros de etileno-propileno que se han funcionalizado con un agente acilante tal como anhídrido maleico y una amina; polimetacrilatos funcionalizados con una amina, o copolímeros de estireno-anhídrido maleico hechos reaccionar con una amina. Se desvela una descripción más detallada de los modificadores de viscosidad dispersantes en el documento de Publicación Internacional de Patente WO2006/015130 o en los documentos de Patente de Estados Unidos 4.863.623; 6.107.257; 6.107.258; 6.117.825; y US 7.790.661. En una realización, el modificador de viscosidad dispersante puede incluir los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos 4.863.623 (véase de la columna 2, línea 15 a la columna 3, línea 52) o en el documento de Publicación Internacional de Patente WO2006/015130 (véase la página 2, párrafo [0008] y los ejemplos preparativos que se describen en los párrafos [0065] a [0073]).

En una realización particular, el modificador de viscosidad dispersante comprende un copolímero de olefina funcionalizado además con un grupo amina dispersante. Por lo general, el copolímero de olefina es un copolímero de etileno-propileno.

El copolímero de olefina tiene un peso molecular promedio en número de 5000 a 100.000, o de 7000 a 60.000, o de 8000 a 45.000.

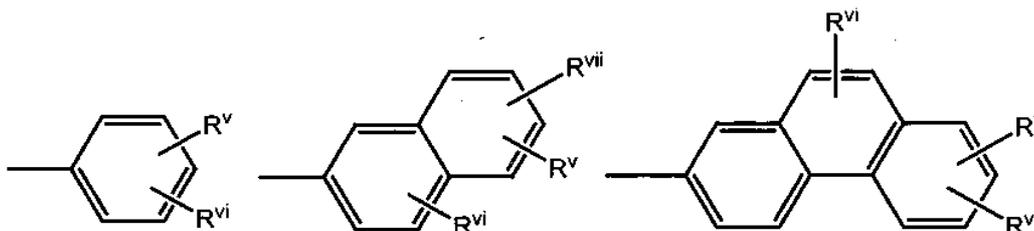
El grupo amina dispersante se puede preparar/puede derivar de la reacción de un copolímero de olefina (por lo general, un copolímero de etileno-propileno) con un agente acilante (por lo general anhídrido maleico) y una amina aromática que tiene un grupo amino primario o secundario. Por lo general, el modificador de viscosidad dispersante puede ser un copolímero de etileno-propileno acilado con anhídrido maleico y hecho reaccionar con amina aromática.

La formación de un modificador de viscosidad dispersante se conoce bien en la técnica. El modificador de viscosidad dispersante puede incluir, por ejemplo, los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos US 7.790.661 de la columna 2, línea 48 a la columna 10, línea 38.

En una realización, el modificador de viscosidad dispersante se puede preparar por injerto de un agente acilante de ácido carboxílico olefínico en un polímero de un 15 a un 80 por ciento en moles de etileno, de un 20 a un 85 por ciento en moles de una α -monoolefina C_{3-10} , y de un 0 a un 15 por ciento en moles de un dieno o trieno no conjugado, teniendo dicho polímero un peso molecular promedio que varía de 5000 a 500.000, y por reacción adicional de dicho polímero injertado con una amina (por lo general una amina aromática).

En otra realización, el modificador de viscosidad dispersante puede ser un producto de reacción de: (a) un polímero que comprende funcionalidad ácido carboxílico o un equivalente reactivo de la misma, teniendo dicho polímero un peso molecular promedio en número de más de 5000; y (b) un componente de amina que comprende al menos una amina aromática que contiene al menos un grupo amino capaz de condensarse con dicha funcionalidad ácido carboxílico para proporcionar un grupo colgante y al menos un grupo adicional que comprende al menos un átomo de nitrógeno, oxígeno, o azufre, en el que dicha amina aromática se selecciona entre el grupo que consiste en (i) una anilina sustituida con nitro, (ii) una amina que comprende dos restos aromáticos unidos por un grupo $-C(O)NR-$, un grupo $-C(O)O-$, un grupo $-O-$, un grupo $-N=N-$, o un grupo $-SO_2-$, donde R es hidrógeno o hidrocarbilo, portando uno de dichos restos aromáticos dicho grupo amina condensable, (iii) una aminoquinolina, (iv) un aminobenzimidazol, (v) una N,N-dialquilfenilendiamina, (vi), una aminodifenilamina (también N,N-fenildiamina), y (vii) una bencilamina sustituida en el anillo.

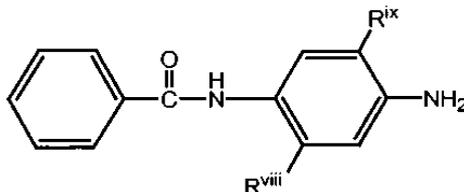
La amina aromática del modificador de viscosidad dispersante también puede incluir los que se pueden representar mediante la estructura general NH_2-Ar o $T-NH-Ar$, donde T puede ser alquilo o aromático, Ar es un grupo aromático, incluyendo grupos aromáticos que contienen nitrógeno o sustituidos con amino y los grupos Ar que incluyen cualquiera de las siguientes estructuras:



así como múltiples anillos aromáticos no condensados o unidos. En estas estructuras y en estructuras relacionadas, R^v , R^{vi} , y R^{vii} pueden ser independientemente, entre otros grupos que se desvelan en el presente documento, $-H$, grupos $-alquilo C_{1-18}$, grupos nitro, $-NH-Ar$, $-N=N-Ar$, $-NH-CO-Ar$, $-OOC-Ar$, $-OOC-alquilo C_{1-18}$, $-COO-alquilo C_{1-18}$, $-OH$, grupos $-O-(CH_2CH_2-O)_n$ alquilo C_{1-18} , y $-O-(CH_2CH_2O)_nAr$ (donde n es 0 de a 10).

Las aminas aromáticas incluyen las aminas en las que un átomo de carbono de la estructura del anillo aromático se une directamente al átomo de nitrógeno. Las aminas pueden ser monoaminas o poliaminas. El anillo aromático será por lo general un anillo aromático mononuclear (es decir, derivado de benceno) pero puede incluir anillos aromáticos condensados, especialmente los derivados de naftaleno. Algunos ejemplos de aminas aromáticas incluyen anilina, N-alquilanilinas tales como N-metilanilina y N-butilanilina, di-(para-metilfenil)amina, 4-aminodifenilamina, N,N-dimetilfenilendiamina, naftilamina, 4-(4-nitrofenilazo)anilina (naranja disperso 3), sulfametazina, 4-fenoxianilina, 3-nitroanilina, 4-aminoacetanilida (N-(4-aminofenil)acetamida), éster de fenilo del ácido 4-amino-2-hidroxi-benzoico (amino salicilato de fenilo), N-(4-amino-fenil)-benzamida, diversas bencilaminas tales como 2,5-dimetoxibencilamina, 4-fenilazoanilina, y versiones sustituidas de estas. Otros ejemplos incluyen para-etoxianilina, para-dodecilanilina, naftilamina sustituida con ciclohexilo, y anilina sustituida con tienilo. Algunos ejemplos de otras aminas aromáticas adecuadas incluyen compuestos aromáticos sustituidos con amino y aminas en las que el nitrógeno de la amina es una parte de un anillo aromático, tales como 3-aminoquinolina, 5-aminoquinolina, y 8-aminoquinolina. También se incluyen aminas aromáticas tales como 2-aminobenzimidazol, que contiene un grupo amino secundario unido directamente al anillo aromático y un grupo amino primario unido al anillo de imidazol. Otras aminas incluyen N-(4-anilino-fenil)-3-aminobutanamida o 3-amino propil imidazol. Aún otras aminas incluyen 2,5-dimetoxibencilamina.

Se desvelan aminas aromáticas adicionales y compuestos relacionados en los documentos de Patente de Estados Unidos 6.107.257 y 6.107.258; algunas de estas incluyen aminocarbazoles, benzoimidazoles, aminoindoles, aminopirroles, aminoindazolinonas, aminoperimidinas, mercaptotriazoles, aminofenotiazinas, aminopiridinas, aminopirrazinas, aminopirimidinas, piridinas, pirazinas, pirimidinas, aminotiadiazoles, aminotiotiadiazoles, y aminobenzotriazoles. Otras aminas adecuadas incluyen 3-amino-N-(4-anilino-fenil)-N-isopropil butanamida, y N-(4-anilino-fenil)-3-((3-aminopropil)-(cocoalquil)amino) butanamida. Otras aminas aromáticas que se pueden usar incluyen diversos compuestos intermedios de colorante de amina aromática que contienen múltiples anillos aromáticos unidos mediante, por ejemplo, estructuras amida. Algunos ejemplos incluyen materiales de estructura general:

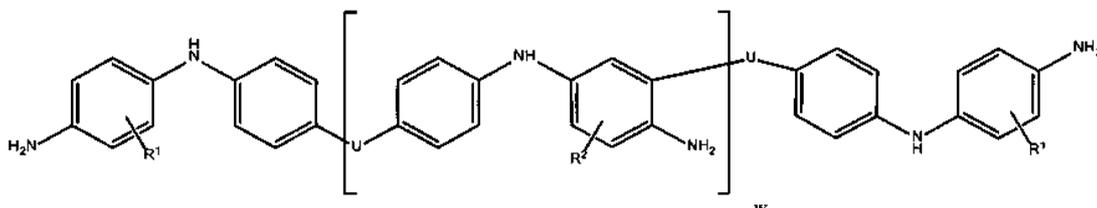


y variaciones isoméricas de la misma, donde R^{viii} y R^{ix} son independientemente grupos alquilo o alcoxi tales como metilo, metoxi, o etoxi. En un ejemplo, R^{viii} y R^{ix} son ambos $-OCH_3$ y el material se conoce como Azul Rápido RR [N.º CAS 6268-05-9].

5 En otro ejemplo, R^{ix} es $-OCH_3$ y R^{viii} es $-CH_3$, y el material se conoce como Violeta Rápido B [99-21-8]. Cuando tanto R^{viii} como R^{ix} son etoxi, el material es Azul Rápido BB [120-00-3]. El documento de Patente de Estados Unidos 5.744.429 desvela otros compuestos de amina aromática, particularmente aminoalquilfenotiazinas. También se pueden usar para los fines de la presente invención compuestos de amida ácida sustituidos en N aromático, tales como los que se desvelan en el documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos 2003/0030033 A1. Algunas aminas aromáticas adecuadas incluyen aquellas en las que el nitrógeno de la amina es un sustituyente en un compuesto carboxílico aromático, es decir, el nitrógeno no se hibrida sp^2 dentro de un anillo aromático

15 La amina aromática también puede comprender una amina formada por reacción de un aldehído con 4-aminodifenilamina. La amina resultante se puede describir como una amina acoplada a alquileo que tiene al menos 4 grupos aromáticos, al menos un grupo funcional $-NH_2$, y al menos 2 grupos amino secundarios o terciarios. El aldehído puede ser alifático, alicíclico o aromático. El aldehído alifático puede ser lineal o ramificado. Algunos ejemplos de aldehídos aromáticos adecuados incluyen benzaldehído u o-vainillina. Algunos ejemplos de aldehídos alifáticos incluyen formaldehído (un equivalente reactivo del mismo tal como formalina o paraformaldehído), etanal o propanal. Por lo general, el aldehído puede ser formaldehído o benzaldehído. Alternativamente, esta amina aromática también se puede preparar mediante la metodología que se describe en Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (1910), 43, 728-39.

25 La amina aromática formada por acoplamiento de un aldehído y 4-aminodifenilamina se describe en el documento de Solicitud de Patente Europea EP 2 401 348 A y también se puede representar mediante la fórmula:



en la que cada variable

R^1 puede ser hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-5} (por lo general hidrógeno);

R^2 puede ser hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-5} (por lo general hidrógeno);

30 U puede ser un grupo alifático, alicíclico o aromático, con la condición de que cuando U es alifático, el grupo alifático puede ser un grupo alquileo lineal o ramificado que contiene de 1 a 5, o de 1 a 2 átomos de carbono; y w puede ser de 0 a 9 o de 0 a 3 o de 0 a 1 (por lo general 0).

35 En una realización, la amina aromática incluye 4-aminodifenilamina, 4-aminodifenilamina acoplada a aldehído (por lo general formaldehído), nitro-anilina (3-nitro-anilina), naranja disperso 3 (DO3), o por las mezclas de las mismas.

Agente antidesgaste que contiene azufre exento de cinc

40 La composición lubricante de la invención contiene un agente antidesgaste que contiene azufre exento de cinc. El agente antidesgaste que contiene azufre exento de cinc puede estar presente de un 0,01 % en peso a un 1,5 % en peso, de un 0,05 % en peso a un 1 % en peso, o de un 0,1 a un 0,5 % en peso de la composición lubricante.

45 El agente antidesgaste que contiene azufre exento de cinc se puede seleccionar entre el grupo que consiste en una olefina sulfurada, un compuesto de molibdeno, una sal de amina de un compuesto que contiene (tio)fósforo, un tiadiazol, y las mezclas de los mismos.

En una realización, el agente antidesgaste que contiene azufre exento de cinc puede ser un compuesto de molibdeno. El compuesto de molibdeno puede ser un agente antidesgaste o un antioxidante. El compuesto de molibdeno se puede seleccionar entre el grupo que consiste en dialquilditiofosfatos de molibdeno, ditiocarbamatos

de molibdeno, sales de amina de compuestos de molibdeno, y las mezclas de los mismos. Por lo general, el compuesto de molibdeno puede ser ditiocarbamato de molibdeno, o ditiiofosfato de molibdeno.

5 El compuesto de molibdeno puede proporcionar la composición lubricante con 0 a 1000 ppm, o de 5 a 1000 ppm, o de 10 a 750 ppm, de 5 ppm a 400 ppm, o de 20 ppm a 350 ppm de molibdeno. Algunos ejemplos de ditiocarbamatos de molibdeno, que se pueden usar como un antioxidante, incluyen materiales comerciales comercializados con nombres comerciales tales como Vanlube 822™ y Molyvan™ A de R. T. Vanderbilt Co., Ltd., y Adeka Sakura-Lube™ S-100, S-165, S-600 y 525, o las mezclas de los mismos.

10 En otra realización, el agente antidesgaste que contiene azufre exento de cinc puede ser una olefina sulfurada. La olefina sulfurada puede ser un polisulfuro.

15 En una realización, las olefinas sulfuradas incluyen polisulfuros de dihidrocarbilo; olefinas sulfuradas; ésteres de ácidos grasos sulfurados de origen tanto natural como sintético; tritonas; derivados de tienilo sulfurados; terpenos sulfurados; oligómeros sulfurados de monoolefinas C2-C8; y aductos Diels-Alder sulfurados tales como los que se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos Número Re 27.331. Algunos ejemplos específicos incluyen poliisobuteno sulfurado, isobutileno sulfurado, diisobutileno sulfurado, triisobutileno sulfurado, polisulfuro de dicitclohexilo, polisulfuro de difenilo, polisulfuro de dibencilo, polisulfuro de dinonilo, y las mezclas de polisulfuro de di-terc-butilo tales como mezclas de trisulfuro de di-terc-butilo, tetrasulfuro de di-terc-butilo y pentasulfuro de di-terc-butilo, entre otros. También se pueden usar combinaciones de tales categorías de agentes antidesgaste y/o de presión extrema que contienen azufre, tales como una combinación de isobutileno sulfurado y trisulfuro de di-terc-butilo, una combinación de isobutileno sulfurado y trisulfuro de dinonilo, una combinación de sebo sulfurado y polisulfuro de dibencilo.

25 En una realización adicional, al menos un 50 % en peso de las moléculas de polisulfuro son una mezcla de tri o tetrasulfuros. En otras realizaciones, al menos un 55 % en peso, o al menos un 60 % en peso de las moléculas de polisulfuro son una mezcla de tri o tetrasulfuros.

30 El polisulfuro incluye un polisulfuro orgánico sulfurado de aceites, ácidos grasos o ésteres (tales como una olefina sulfurada que contiene éster), olefinas o poliolefinas.

35 Algunos aceites que se pueden sulfurar incluyen aceites naturales o sintéticos tales como aceites minerales, aceite de cerdo, ésteres de carboxilato derivados de alcoholes alifáticos y ácidos grasos o ácidos carboxílicos alifáticos (por ejemplo, oleato de miristilo y oleato de oleílo), y ésteres o glicéridos insaturados sintéticos.

40 Algunos ácidos grasos incluyen los que contienen de 8 a 30, o de 12 a 24 átomos de carbono. Algunos ejemplos de ácidos grasos incluyen oleico, linoleico, linolénico, y sebo. Algunos ésteres de ácidos grasos sulfurados preparados a partir de ésteres de ácidos grasos insaturados mixtos se obtienen a partir de grasas animales y aceites vegetales, incluyendo sebo, aceite de linaza, aceite de soja, aceite de colza, y aceite de pescado.

45 El polisulfuro incluye olefinas derivadas de una amplia diversidad de alquenos. Los alquenos tienen por lo general uno o más dobles enlaces. En una realización, las olefinas contienen de 3 a 30 átomos de carbono. En otras realizaciones, las olefinas contienen de 3 a 16, o de 3 a 9 átomos de carbono. En una realización, la olefina sulfatada incluye una olefina derivada de propileno, isobutileno, penteno o las mezclas de las mismas.

50 En otra realización, el polisulfuro comprende una poliolefina derivada de la polimerización mediante técnicas conocidas, de una olefina como se ha descrito anteriormente.

55 En aún otra realización, el polisulfuro incluye tetrasulfuro de dibutilo, éster de metilo sulfurado de ácido oleico, alquilfenol sulfurado, dipenteno sulfurado, dicitclopentadieno sulfurado, terpeno sulfurado, y aductos Diels-Alder sulfurados.

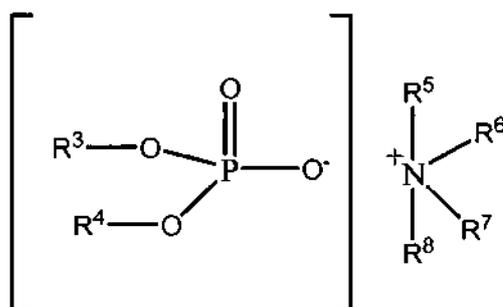
60 En una realización adicional, la olefina sulfurada puede ser una olefina sulfurada que contiene éster. La olefina sulfurada que contiene éster puede incluir un 4-carbobutoxiciclohexeno sulfurado.

65 En otra realización adicional, el agente antidesgaste que contiene azufre exento de cinc puede ser un compuesto de tiadiazol. Algunos ejemplos de un tiadiazol incluyen 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, u oligómeros del mismo, un 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol sustituido con hidrocarbilo, un 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol sustituido con hidrocarbilio, u oligómeros de los mismos. Los oligómeros del 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol sustituido con hidrocarbilo se forman por lo general por formación de un enlace azufre-azufre entre las unidades de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol para formar oligómeros de dos o más de dichas unidades de tiadiazol. Estos compuestos de tiadiazol también se pueden usar en el tratamiento posterior de dispersantes como se menciona posteriormente en la formación de un derivado de dimercaptotiadiazol de una poliisobutilensuccinimida.

Algunos ejemplos de un compuesto de tiadiazol adecuado incluyen al menos uno de dimercaptotiadiazol, 2,5-dimercapto-[1,3,4]-tiadiazol, 3,5-dimercapto-[1,2,4]-tiadiazol, 3,4-dimercapto-[1,2,5]-tiadiazol, o 4-5-dimercapto-

[1,2,3]-tiadiazol. Por lo general, se utilizan habitualmente materiales fácilmente disponibles tales como 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol o un 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol sustituido con hidrocarbilo o un 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol sustituido con hidrocarbilitio.

- 5 En una realización, el agente antidesgaste que contiene azufre puede ser una sal de amina de un compuesto que contiene (tio)fosforo. La sal de amina de un compuesto que contiene (tio)fosforo puede ser una sal de amina de un éster de hidrocarburo de fosfato (es decir, una sal de amina de un éster de hidrocarburo de ácido fosfórico). La sal de amina de un éster de hidrocarburo de fosfato puede derivar de una sal de amina de un fosfato. La sal de amina del éster de hidrocarburo de fosfato se puede representar mediante la fórmula:



- 10 en la que
 R³ y R⁴ pueden ser independientemente hidrógeno o un hidrocarburo que contiene por lo general de 4 a 40, o de 6 a 30, o de 6 a 18, o un 8 a 18 átomos de carbono, con la condición de que al menos uno es un grupo hidrocarburo; y
 R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ pueden ser independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo, con la condición de que al menos
 15 uno es un grupo hidrocarbilo.

Los grupos hidrocarburo de R³ y/o R⁴ pueden ser lineales, ramificados o cíclicos.

- 20 La sal de amina de un éster de hidrocarburo de fosfato se puede preparar como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos 6.468.946. La columna 10, líneas 15 a 63 describe ésteres de ácido fosfórico formados por reacción de compuestos de fósforo, seguido por reacción con una amina para formar una sal de amina de un éster de hidrocarburo de fosfato. De la columna 10, línea 64, a la columna 12, línea 23, describe ejemplos preparativos de reacciones entre pentóxido de fósforo con un alcohol (que tiene de 4 a 13 átomos de carbono),
 25 seguido por una reacción con una amina (por lo general Primene[®] 81-R) para formar una sal de amina de un éster de hidrocarburo de fosfato.

- La sal de amina de un compuesto que contiene (tio)fosforo también puede ser un compuesto descrito en los documentos de solicitud de Patente Europea EP 2 318 493 A, y 2 113 023 A. En ambos documentos de solicitud EP se desvela una sal de amina exenta de azufre de un compuesto de fósforo obtenida/obtenible mediante un proceso que comprende: hacer reaccionar una amina con (i) un diéster sustituido con hidroxilo de ácido fosfórico, o (ii) un di o triéster sustituido con hidroxilo fosforilado de ácido fosfórico, y representada mediante la Fórmula (1) y (1a) en
 30 ambas solicitudes.

- 35 La composición lubricante puede comprender de un 0,01 % en peso a un 1,5 % en peso olefina sulfurada, de un 0,05 % en peso a un 1,5 % en peso, un copolímero de olefina funcionalizado además con un grupo amina dispersante.

- 40 La composición lubricante puede comprender además un compuesto que contiene molibdeno seleccionado entre el grupo que consiste básicamente en ditiocarbamato de molibdeno, y ditiofosfato de molibdeno (por lo general ditiocarbamato de molibdeno) presente en una cantidad que varía de un 0,01 a un 0,75 % en peso, o de un 0,05 % en peso a un 0,5 % en peso, o de un 0,1 % en peso a un 0,4 % en peso.

- 45 La composición lubricante puede comprender de un 0,01 % en peso a un 0,75 % en peso de ditiocarbamato de molibdeno, de un 0,05 % en peso a un 1,5 % en peso, de un copolímero de olefina funcionalizado además con un grupo amina dispersante, en el que el copolímero de olefina es un copolímero de etileno-propileno.

- 50 La composición lubricante puede comprender de un 0,01 % en peso a un 1,5 % en peso de olefina sulfurada, de un 0,01 % en peso a un 0,75 % en peso ditiocarbamato de molibdeno, de un 0,05 % en peso a un 1,5 % en peso, de un copolímero de olefina funcionalizado además con un grupo amina dispersante, en el que el copolímero de olefina es un copolímero de etileno-propileno.

Otros aditivos de rendimiento

Una composición lubricante se puede preparar por adición del producto del proceso que se describe en el presente documento a un aceite de viscosidad lubricante, opcionalmente en presencia de otros aditivos de rendimiento (como se describe posteriormente en el presente documento).

5 La composición lubricante de la invención comprende opcionalmente otros aditivos de rendimiento. Los otros aditivos de rendimiento incluyen al menos uno de desactivantes de metales, modificadores de la viscosidad, detergentes, modificadores de la fricción, agentes antidesgaste, inhibidores de la corrosión, dispersantes, modificadores de viscosidad dispersantes, agentes de presión extrema, antioxidantes, inhibidores de espuma, demulgentes, inhibidores del punto de fluidez, agentes de hinchamiento sellado y las mezclas de los mismos. Por lo general, el
10 aceite lubricante completamente formulado contendrá uno o más de estos aditivos de rendimiento.

En una realización la invención proporciona una composición lubricante que comprende además un detergente que contiene metal con exceso de basicidad. El metal del detergente que contiene metal puede ser cinc, sodio, calcio, bario, o magnesio. Por lo general, el metal del detergente que contiene metal puede ser sodio, calcio, o magnesio.

15 El detergente que contiene metal con exceso de basicidad se puede seleccionar entre el grupo que consiste en fenatos que no contienen azufre, fenatos que contienen azufre, sulfonatos, salixaratos, salicilatos, y las mezclas de los mismos, o los equivalentes borados de los mismos. El detergente con exceso de basicidad se puede borrar con un agente de boración tal como ácido bórico.

20 El detergente que contiene metal con exceso de basicidad también puede incluir detergentes "híbridos" formados con sistemas tensioactivos mixtos que incluyen componentes de fenato y/o sulfonato, por ejemplo fenato/salicilatos, sulfonato/fenatos, sulfonato/salicilatos, sulfonato/fenato/salicilatos, como se describe, por ejemplo, en los documentos de Patente de Estados Unidos 6.429.178; 6.429.179; 6.153.565; y 6.281.179. Cuando se emplee, por
25 ejemplo, un detergente híbrido de sulfonato/fenato, el detergente híbrido se debería considerar equivalente a las cantidades de los distintos detergentes de fenato y sulfonato que se introducen como cantidades de jabones de fenato y sulfonato, respectivamente.

30 Por lo general, un detergente que contiene metal con exceso de basicidad puede ser una sal de cinc, sodio, calcio, o magnesio de un fenato, fenato que contiene sulfuro, sulfonato, salixarato o salicilato. Los salixaratos, fenatos y salicilatos tienen por lo general un índice de base total de 180 a 450 TBN. Los sulfonatos con exceso de basicidad tienen por lo general un índice de base total de 250 a 600, o de 300 a 500. Los detergentes con exceso de basicidad se conocen en la técnica. En una realización, el detergente de sulfonato puede ser un detergente de alquil bencenosulfonato principalmente lineal que tiene una proporción de metal de al menos 8 como se describe en los
35 párrafos [0026] a [0037] del documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos 2005065045 (y concedido como US 7.407.919). El detergente de alquil bencenosulfonato principalmente lineal puede ser particularmente útil para ayudar en la mejora de economía de combustible.

40 Por lo general, el detergente que contiene metal con exceso de basicidad puede ser un detergente con exceso de basicidad de calcio o magnesio.

45 Los detergentes con exceso de basicidad se conocen en la técnica. Los materiales con exceso de basicidad, denominados de otro modo sales con exceso de basicidad o superbásicas, son generalmente sistemas newtonianos homogéneos de fase individual caracterizados por un contenido de metal en exceso del que estaría presente para la neutralización de acuerdo con estequiometría del metal y el compuesto orgánico ácido particular con el que se hace reaccionar el metal. Los materiales con exceso de basicidad se preparan por reacción de un material ácido (por lo general un ácido inorgánico o un ácido carboxílico inferior, preferentemente dióxido de carbono) con una mezcla que comprende un compuesto orgánico ácido, un medio de reacción que comprende al menos un disolvente orgánico inerte (aceite mineral, nafta, tolueno, xileno, etc.) para dicho material orgánico ácido, un exceso de estequiometría de una base metálica, y un promotor tal como cloruro de calcio, ácido acético, fenol o un alcohol. El material orgánico ácido tendrá normalmente un número de átomos de carbono suficiente para proporcionar cierto grado de solubilidad en aceite. La cantidad de metal en "exceso" (estequiométricamente) se expresa habitualmente en términos de proporción de metal. La expresión "proporción de metal" es la proporción de los equivalentes totales del metal con respecto a los equivalentes del compuesto orgánico ácido. Una sal metálica neutra tiene una proporción de metal de uno. Una sal que tiene 3,5 veces tanto metal como está presente en una sal normal tendrá un exceso de metal de 3,5 equivalentes, o una proporción de 4,5. La expresión "proporción de metal" se explica también en el libro de texto convencional titulado "Chemistry and Technology of Lubricants", tercera edición, editado por R. M. Mortier y S. T. Orszulik, Copyright 2010, página 219, subcabecera 7.25.

60 En otra realización, la composición lubricante comprende además un detergente con exceso de basicidad de sulfonato de calcio y un detergente con exceso de basicidad de fenato de calcio en una cantidad tal que el contenido de ceniza sulfatada es 1000 ppm o menos (tal como de 100 ppm a 1000 ppm, o de 300 ppm a 900 ppm).

65 La composición lubricante comprende en una realización adicional un antioxidante, en la que el antioxidante comprende un antioxidante fenólico o aminico o las mezclas de los mismos. Algunos antioxidantes incluyen diarilaminas, diarilaminas alquiladas, fenoles impedidos, o las mezclas de los mismos. Cuando se presenta el

antioxidante, está presente de un 0,1 % en peso a un 3 % en peso, o de un 0,5 % en peso a un 2,75 % en peso, o de un 1 % en peso a un 2,5 % en peso de la composición lubricante.

5 La diarilamina o la diarilamina alquilada puede ser una fenil- α -naftilamina (PANA), una difenilamina alquilada, o una fenilnaftilamina alquilada, o las mezclas de las mismas. La difenilamina alquilada puede incluir difenilamina dinonilada, nonil difenilamina, octil difenilamina, difenilamina dioctilada, difenilamina didecilada, decil difenilamina y las mezclas de las mismas. En una realización, la difenilamina puede incluir nonil difenilamina, dinonil difenilamina, octil difenilamina, dioctil difenilamina, o las mezclas de las mismas. En otra realización, la difenilamina alquilada puede incluir nonil difenilamina, o dinonil difenilamina. La diarilamina alquilada puede incluir octil, dioctil, nonil, dinonil, decil o didecil fenilnaftilaminas.

15 El antioxidante de fenol impedido contiene a menudo un grupo butilo secundario y/o un grupo butilo terciario como grupo impedido estéricamente. El grupo fenol puede estar sustituido además con un grupo hidrocarbilo (por lo general alquilo lineal o ramificado) y/o un grupo que forma un puente que se une a un segundo grupo aromático. Algunos ejemplos de antioxidantes de fenol impedido adecuados incluyen 2,6-di-terc-butilfenol, 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol, 4-etil-2,6-di-terc-butilfenol, 4-propil-2,6-di-terc-butilfenol o 4-butil-2,6-di-terc-butilfenol, o 4-dodecil-2,6-di-terc-butilfenol. En una realización, el antioxidante de fenol impedido puede ser un éster y puede incluir, por ejemplo, Irganox™ L-135 de Ciba. Se encuentra una descripción más detallada de la química de los antioxidantes de fenol impedido que contienen éster adecuados en el documento de Patente de Estados Unidos 6.559.105.

20 La composición lubricante puede incluir, en una realización adicional, un dispersante, o las mezclas de los mismos. El dispersante puede ser un dispersante de succinimida, un dispersante de Mannich, un dispersante de succinamida, un éster, una amida, o un éster-amida de ácido poliolefina succínico, o las mezclas de los mismos. En una realización, el dispersante puede estar presente como un dispersante individual. En una realización, el dispersante puede estar presente en forma de una mezcla de dos o tres dispersantes diferentes, en la que al menos uno puede ser un dispersante de succinimida.

30 El dispersante de succinimida puede derivar de una poliamina alifática, o las mezclas de las mismas. La poliamina alifática puede ser una poliamina alifática tal como una etilendipoliamina, una propilendipoliamina, una butilendipoliamina, o las mezclas de las mismas. En una realización, la poliamina alifática puede ser etilendipoliamina. En una realización, la poliamina alifática se puede seleccionar entre el grupo que consiste en etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, residuos de reacción de poliamina, y las mezclas de las mismas.

35 En una realización, el dispersante puede ser un éster, una amida, o un éster-amida de ácido poliolefina succínico. Por ejemplo, un éster de ácido poliolefina succínico puede ser un éster de pentaeritritol de ácido poliisobutileno succínico, o las mezclas de los mismos. Un éster-amida de ácido poliolefina succínico puede ser un ácido poliisobutileno succínico hecho reaccionar con un alcohol (tal como pentaeritritol) y una poliamina como se ha descrito anteriormente.

40 El dispersante puede ser una alqueniil succinimida de cadena larga sustituida en N. Un ejemplo de una alqueniil succinimida de cadena larga sustituida en N es poliisobutileno succinimida. Por lo general, el poliisobutileno del que deriva el anhídrido poliisobutileno succínico tiene un peso molecular promedio en número de 350 a 5000, o de 550 a 3000 o de 750 a 2500. Se desvelan dispersantes de succinimida y su preparación, por ejemplo, en los documentos de Patente de Estados Unidos 3.172.892, 3.219.666, 3.316.177, 3.340.281, 3.351.552, 3.381.022, 3.433.744, 3.444.170, 3.467.668, 3.501.405, 3.542.680, 3.576.743, 3.632.511, 4.234.435, Re 26.433, y 6.165.235, 7.238.650 y en el documento de Solicitud de Patente EP 0 355 895 A.

50 Los dispersantes también se pueden tratar posteriormente mediante métodos convencionales por reacción con cualquiera de una diversidad de agentes. Entre estos se encuentran compuestos de boro (tales como ácido bórico), urea, tiourea, dimercaptotiadiazoles, disulfuro de carbono, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos tales como ácido tereftálico, anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarburos, anhídrido maleico, nitrilos, epóxidos, y compuestos de fósforo. En una realización, el dispersante tratado posteriormente está borado. En una realización, el dispersante tratado posteriormente se hace reaccionar con dimercaptotiadiazoles. En una realización, el dispersante tratado posteriormente se hace reaccionar con ácido fosfórico o fosforoso. En una realización, el dispersante tratado posteriormente se hace reaccionar con ácido tereftálico y ácido bórico (como se describe en el documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos US2009/0054278).

60 Cuando está presente, el dispersante puede estar presente de un 0,01 % en peso a un 20 % en peso, o de un 0,1 % en peso a un 15 % en peso, o de un 0,1 % en peso a un 10 % en peso, o de un 1 % en peso a un 6 % en peso, o de un 1 a un 3 % en peso de la composición lubricante.

65 En una realización, el modificador de fricción se puede seleccionar entre el grupo que consiste en derivados de ácidos grasos de cadena larga de aminas, ésteres de ácidos grasos de cadena larga, o derivados de epóxidos grasos de cadena larga; imidazolininas grasas; sales de lámina de ácidos alquil fosfóricos; alquil tartratos grasos; alquil tartrimidas grasas; alquil tartramidas grasas; glicolatos grasos; y glicolamidas grasas. El modificador de fricción

puede estar presente de un 0 % en peso a un 6 % en peso, o de un 0,01 % en peso a un 4 % en peso, o de un 0,05 % en peso a un 2 % en peso, o de un 0,1 % en peso a un 2 % en peso de la composición lubricante.

5 Como se usa en el presente documento, la expresión "alquilo graso" o "graso", con respecto a los modificadores de fricción significa una cadena de carbono que tiene de 10 a 22 átomos de carbono, por lo general una cadena de carbono lineal.

10 Algunos ejemplos de modificadores de fricción adecuados incluyen derivados de ácidos grasos de cadena larga de aminas; ésteres grasos, o epóxidos grasos; imidazolin grasas tales como los productos de condensación de ácidos carboxílicos y polialquilenpoliaminas; sales de aminas de ácidos alquilfosfóricos; tartratos de alquilo grasos; alquil tartrimidas grasas; alquil tartramidas grasas; fosfonatos grasos; fosfitos grasos; fosfolípidos borados, epóxidos grasos borados; ésteres de glicerol; ésteres de glicerol borados; aminas grasas; aminas grasas alcoxiladas; aminas grasas alcoxiladas boradas; hidroxil y polihidroxil aminas grasas incluyendo hidroxil aminas grasas terciarias; hidroxil alquil amidas; sales metálicas de ácidos grasos; sales metálicas de salicilatos de alquilo; oxazolin grasas; 15 alcoholes etoxilados grasos; productos de condensación de ácidos carboxílicos y polialquilenpoliaminas; o productos de reacción de ácidos carboxílicos grasos con guanidina, aminoguanidina, urea, o tiourea y sales de los mismos.

20 Los modificadores de fricción también pueden incluir materiales tales como compuestos grasos y olefinas sulfurados, dialquilditiofosfatos de molibdeno, ditiocarbamatos de molibdeno, monoéster de aceite de girasol o aceite de soja de un poliol y un ácido carboxílico alifático.

25 En otra realización, el modificador de fricción puede ser un éster de ácido graso de cadena larga. En otra realización, el éster de ácido graso de cadena larga puede ser un monoéster y en otra realización el éster de ácido graso de cadena larga puede ser un triglicérido.

30 La composición lubricante incluye además opcionalmente al menos un agente antidesgaste. Algunos ejemplos de agentes antidesgaste adecuados incluyen compuestos de titanio, tartratos, tartrimidas, sales de amina solubles en aceite de compuestos de fósforo, olefinas sulfuradas, dihidrocarbilditiofosfatos metálicos (tales como dialquilditiofosfatos de cinc), fosfitos (tales como fosfito de dibutilo), fosfonatos, compuestos que contienen tiocarbamato, tales como ésteres de tiocarbamato, amidas de tiocarbamato, éteres tiocarbámicos, tiocarbamatos acoplados a alquilenol, y disulfuros de bis(S-alquilditiocarbamilo). El agente antidesgaste puede incluir, en una realización, un tartrato, o tartrimida como se desvela en el documento de Publicación Internacional de Patente WO 2006/044411 o en el documento de Patente Canadiense CA 1 183 125. El tartrato o la tartrimida pueden contener grupos éster de alquilo, donde la suma de los átomos de carbono de los grupos alquilo es al menos 8. El agente antidesgaste puede incluir, en una realización, un citrato como se desvela en el documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos 20050198894.

40 Otra clase de aditivos incluye los compuestos de titanio solubles en aceite como se desvela en los documentos de Patente US 7.727.943 y US2006/0014651. Los compuestos de titanio solubles en aceite pueden funcionar como agentes antidesgaste, modificadores de fricción, antioxidantes, aditivos de control de depósitos, o más de una de estas funciones. En una realización, el compuesto de titanio soluble en aceite es alcóxido de titanio (IV). El alcóxido de titanio se forma a partir de un alcohol monohídrico, un poliol o las mezclas de los mismos. Los alcóxidos monohídricos pueden tener de 2 a 16, o de 3 a 10 átomos de carbono. En una realización, el alcóxido de titanio es isopropóxido de titanio (IV). En una realización, el alcóxido de titanio es 2-etilhexóxido de titanio (IV). En una 45 realización, el compuesto de titanio comprende el alcóxido de un 1,2-diol vecinal o poliol. En una realización, el 1,2-diol vecinal comprende un monoéster de ácido graso de glicerol, y a menudo el ácido graso es ácido oleico.

50 En una realización, el compuesto de titanio soluble en aceite es un carboxilato de titanio. En una realización adicional, el carboxilato de titanio (IV) es neodecanoato de titanio.

55 La composición lubricante puede incluir además, en una realización, un agente antidesgaste que contiene fósforo. Por lo general, el agente antidesgaste que contiene fósforo puede ser un dialquilditiofosfato, fosfito, fosfato, fosfonato de cinc, y sales de fosfato de amonio, o las mezclas de los mismos. Los dialquilditiofosfatos de cinc se conocen en la técnica. El agente antidesgaste puede estar presente de un 0 % en peso a un 3 % en peso, o de un 0,1 % en peso a un 1,5 % en peso, o de un 0,5 % en peso a un 0,9 % en peso de la composición lubricante.

60 Algunos agentes de presión extrema (EP) que son solubles en aceite incluyen agentes de EP que contienen azufre y cloroazufre, dimercaptotiadiazol o derivados de CS₂ de dispersantes (por lo general dispersantes de succinimida), agentes de EP de hidrocarburo clorado derivados y agentes de EP de fósforo. Algunos ejemplos de tales agentes de EP incluyen cera clorada; olefinas sulfuradas (tales como isobutileno sulfurado), un 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol sustituido con hidrocarbilo, u oligómeros del mismo, sulfuros y polisulfuros orgánicos tales como disulfuro de dibencilo, disulfuro de bis-(clorobencilo), tetrasulfuro de dibutilo, éster de metilo sulfurado de ácido oleico, alquifenol sulfurado, dipenteno sulfurado, terpeno sulfurado, y aductos de Diels-Alder sulfurados; hidrocarburos fosfosulfurados tales como el producto de reacción de sulfuro de fósforo con turpentina u oleato de metilo; ésteres de fósforo tales 65 como los fosfitos de dihidrocarburo y trihidrocarburo, por ejemplo, fosfito de dibutilo, fosfito de diheptilo, fosfito de dicitclohexilo, fosfito de pentilfenilo; fosfito de dipentilfenilo, fosfito de tridecilo, fosfito de diestearilo y fosfito de fenol

sustituido con polipropileno; tiocarbamatos metálicos tales como dioctilditiocarbamato de cinc y heptilfenol diácido de bario; sales de amina de ácidos alquil y dialquilditiocarbamatos o derivados que incluyen, por ejemplo, la sal de amina de un producto de reacción de un ácido dialquilditiocarbámico con óxido de propileno y seguido posteriormente por una reacción adicional con P₂O₅; y las mezclas de los mismos (como se describe en el documento de Patente US 3.197.405).

Algunos inhibidores de espuma que pueden ser útiles en las composiciones de la invención incluyen polisiloxanos, copolímeros de acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo y opcionalmente acetato de vinilo; demulgentes que incluyen polisiloxanos fluorados, fosfatos de trialquilo, polietilenglicoles, óxidos de polietileno, óxidos de polipropileno y polímeros de (óxido de etileno-óxido de propileno).

Algunos inhibidores del punto de fluidez que pueden ser útiles en las composiciones de la invención incluyen polialfaolefinas, ésteres de copolímeros de anhídrido maleico-estireno, poli(met)acrilatos, poliácridatos o poliácridamidas.

Algunos demulgentes incluyen fosfatos de trialquilo, y diversos polímeros y copolímeros de etilenglicol, óxido de etileno, óxido de propileno, o las mezclas de los mismos.

Algunos desactivadores de metales incluyen derivados de benzotriazoles (por lo general toliitriazol), 1,2,4-triazoles, benzimidazoles, 2-alquilditiobenzimidazoles o 2-alquilditiobenzotiazoles. Los desactivadores de metales también se pueden describir como inhibidores de la corrosión.

Algunos agentes de hinchado sellado incluyen derivados de sulfoleno de Exxon Necton-37™ (FN 1380) y Exxon Mineral Seal Oil™ (FN 3200).

Aplicación industrial

El motor de combustión interna puede ser un motor de 4 tiempos. El motor de combustión interna puede tener o no tener un sistema de Recirculación de Gases de Escape. El motor de combustión interna puede estar equipado con un sistema de control de emisiones o un turbocargador. Algunos ejemplos de sistemas de control de emisión incluyen filtros de partículas diesel (DPF) o sistemas que emplean reducción catalítica selectiva (SCR).

El contenido de azufre de la composición lubricante puede ser un 1 % en peso o menos, o un 0,8 % en peso o menos, o un 0,5 % en peso o menos, o un 0,3 % en peso o menos. En una realización, el contenido de azufre puede estar en el intervalo de un 0,001 % en peso a un 0,5 % en peso, o de un 0,01 % en peso a un 0,3 % en peso. El contenido de fósforo puede ser un 0,2 % en peso o menos, o un 0,12 % en peso o menos, o un 0,1 % en peso o menos, o un 0,085 % en peso o menos, o un 0,08 % en peso o menos, o incluso un 0,06 % en peso o menos, un 0,055 % en peso o menos, o un 0,05 % en peso o menos. En una realización, el contenido de fósforo puede ser de un 0,04 % en peso a un 0,12 % en peso. En una realización, el contenido de fósforo puede ser de 100 ppm a 1000 ppm, o de 200 ppm a 600 ppm. El contenido total de ceniza sulfatada puede ser de un 0,3 % en peso a un 1,2 % en peso, o de un 0,5 % en peso a un 1,1 % en peso de la composición lubricante. En una realización, el contenido de ceniza sulfatada puede ser de un 0,5 % en peso a un 1,1 % en peso de la composición lubricante.

En una realización, la composición lubricante se puede caracterizar por tener al menos uno de (i) un contenido de azufre de un 0,5 % en peso o menos, (ii) un contenido de fósforo de un 0,12 % en peso o menos, y (iii) un contenido de ceniza sulfatada de un 0,5 % en peso a un 1,1 % en peso de la composición lubricante.

La composición lubricante puede tener un grado de viscosidad SAE de XW-Y, en la que X puede ser 0, 5, 10, o 15; e Y puede ser 20, 30, o 40.

Los siguientes ejemplos proporcionan ilustraciones de la invención. Estos ejemplos no son exhaustivos y no se pretende que limite al alcance de la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1 (EJ1): es una composición lubricante 0W-30 que comprende al menos un 74 % en peso de una mezcla de aceite base de Grupo III/Grupo IV API, ditiocarbamato de molibdeno presentan una cantidad para suministrar aproximadamente 300 ppm de molibdeno, un 0,33 % en peso de un modificador de viscosidad dispersante preparado por reacción de copolímero de etileno-propileno con anhídrido maleico y haciéndolo reaccionar con 3-nitroanilina y dimetilaminopropilamina (DMAPA). La composición lubricante contiene además una poliisobutileno succinimida, un 2,1 % en peso de una mezcla de antioxidantes amínicos y fenólicos, un 0,65 % en peso de dialquilditiocarbamato de cinc, un 0,1 % en peso de sulfonato de calcio con exceso de basicidad, un 1 % en peso fenato de calcio con exceso de basicidad, y un 0,6 % en peso de un modificador de la viscosidad. La composición lubricante tiene un contenido de azufre de menos de un 0,3 % en peso, un contenido de fósforo de aproximadamente 600 ppm, y un contenido de ceniza sulfatada de un 0,55 % en peso.

Ejemplo 2 (EJ2): es una composición lubricante 0W-30 que comprende al menos un 74 % en peso de una mezcla de aceite base de Grupo III/Grupo IV API, un 0,3 % en peso de una olefina sulfurada, un 0,33 % en peso de un modificador de viscosidad dispersante preparado por reacción de copolímero de etileno-propileno con anhídrido maleico y haciéndolo reaccionar con 3-nitroanilina y dimetilaminopropilamina (DMAPA). La composición lubricante contiene además una poliisobutileno succinimida, un 2,1 % en peso de una mezcla de antioxidantes amínicos y fenólicos, un 0,65 % en peso de dialquilditiofosfato de cinc, un 0,1 % en peso de sulfonato de calcio con exceso de basicidad, un 1 % en peso fenato de calcio con exceso de basicidad, y un 0,6 % en peso de un modificador de la viscosidad. La composición lubricante tiene un contenido de azufre de menos de un 0,3 % en peso, un contenido de fósforo de aproximadamente 600 ppm, y un contenido de ceniza sulfatada de un 0,55 % en peso.

Ejemplo Comparativo 1 (EC1): es similar a EJ1 excepto porque el lubricante no contiene un ditiocarbamato de molibdeno, un modificador de viscosidad dispersante, o una olefina sulfurada. La composición lubricante tiene un contenido de azufre de menos de un 0,3 % en peso, un contenido de fósforo de aproximadamente 600 ppm, y un contenido de ceniza sulfatada de un 0,55 % en peso..

Ejemplo Comparativo 2 (EC2): es similar a EJ1 excepto porque contiene un ditiocarbamato de molibdeno presente en una cantidad para suministrar 500 ppm de molibdeno, y ningún modificador de viscosidad dispersante, ni olefina sulfurada. La composición lubricante tiene un contenido de azufre de menos de un 0,3 % en peso, un contenido de fósforo de aproximadamente 600 ppm, y un contenido de ceniza sulfatada de un 0,55 % en peso.

Ejemplo Comparativo 3 (EC3): es similar a EJ2 excepto porque contiene un 0,2 % en peso de olefina sulfurada y no contiene ningún ditiocarbamato de molibdeno, ni ningún modificador de viscosidad dispersante. La composición lubricante tiene un contenido de azufre de menos de un 0,3 % en peso, un contenido de fósforo de aproximadamente 600 ppm, y un contenido de ceniza sulfatada de un 0,55 % en peso.

Ejemplo Comparativo 4 (EC4): es similar a EJ1 excepto porque no contiene ditiocarbamato de molibdeno. La composición lubricante tiene un contenido de azufre de menos de un 0,3 % en peso, un contenido de fósforo de aproximadamente 600 ppm, y un contenido de ceniza sulfatada de un 0,55 % en peso.

Los Ejemplos de lubricante EJ1, EJ2, y EC1 a EC4 se evaluaron mediante el protocolo de ensayo de motores DW10 llevado a cabo por APL in 2011-2013. Los resultados obtenidos para el ensayo se presentan en la siguiente tabla. Por lo general, se obtienen mejores resultados para las muestras con una calificación de 7 o más, y el ensayo especifica una calificación mínima para superarlo de 7.

Ejemplo de lubricante	Calificación
EC1	5,75
EC2	6,43
EC3	5,89
EC4	6,41
EJ1	8,52
EJ2	7,46

Los resultados obtenidos a partir del ensayo de ajustador de juego libre DW10 indican que una composición lubricante definida por la presente invención supera el ensayo, y las composiciones lubricantes fuera del alcance de la invención reivindicada no superan el ensayo.

Se sabe que algunos de los materiales descritos anteriormente pueden interactuar en la formulación final, de modo que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de los que se añaden inicialmente. Los productos formados de ese modo, incluyendo los productos formados tras emplear la composición de lubricante de la presente invención en su uso destinado, pueden no ser susceptibles de una fácil descripción. No obstante, la totalidad de tales modificaciones y productos de reacción se incluyen dentro del alcance de la presente invención; la presente invención incluye la composición lubricante preparada por mezcla de los componentes descritos anteriormente.

Excepto en los Ejemplos, o donde se indique explícitamente de otro modo, todas las cantidades numéricas en la presente descripción que especifican cantidades de materiales, condiciones de reacción, pesos moleculares, números de átomos de carbono, y similares, se ha de entender que están modificadas por la palabra "aproximadamente". A menos que se indique otra cosa, cada compuesto químico o composición a la que se hace referencia en el presente documento se debería interpretar como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, productos secundarios, derivados, y otros materiales tales que se entiende normalmente que están presentes en la calidad comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta exclusiva de cada aceite disolvente o diluyente, que puede estar presente habitualmente en el material comercial, a

menos que se indique otra cosa. Se ha de entender que los límites de las cantidades superior e inferior, intervalos, y proporciones que se exponen en el presente documento se pueden combinar independientemente. De forma similar, los intervalos y cantidades para cada elemento de la invención se pueden usar junto con intervalos o cantidades para cualquiera de los demás elementos.

5 Como se usa en el presente documento, la expresión "sustituyente hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" se usa en su sentido ordinario, que conocen bien los expertos en la materia. Específicamente, se refiere a un grupo que tiene un átomo de carbono unido directamente al resto de la molécula y que tiene principalmente carácter de hidrocarburo. Algunos ejemplos de grupos hidrocarbilo incluyen: sustituyentes de hidrocarburo, incluyendo sustituyentes alifáticos, alicíclicos, y aromáticos; sustituyentes de hidrocarburo sustituido, es decir, sustituyentes que contienen grupos no hidrocarburo que, en el contexto de la presente invención, no alteran fundamentalmente la naturaleza de hidrocarburo del sustituyente; y hetero sustituyentes, es decir, sustituyentes que de forma similar tienen fundamentalmente carácter de hidrocarburo pero que contienen átomos distintos del carbono en un anillo o cadena. Se describe una definición más detallada de la expresión "sustituyente hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" en los párrafos [0118] a [0119] del documento de Publicación Internacional de Patente WO2008147704, o una definición similar en los párrafos [0137] a [0141] del documento de solicitud publicada de Patente US 2010-0197536.

15 Como se usa en el presente documento, el índice de base total (TBN) de detergentes se puede medir mediante la norma ASTM D2896.

20

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método de lubricación de un ajustador de juego libre de un tren de válvulas de balancín de pivote terminal de un motor de combustión interna de encendido por compresión de un vehículo de pasajeros que tiene una masa de referencia que no excede de 2610 kg que comprende suministrar al motor de combustión interna una composición lubricante que comprende un aceite de viscosidad lubricante, de un 0,01 % en peso a un 3 % en peso de un modificador de viscosidad dispersante, y de un 0,01 % en peso a un 3 % en peso de un agente antidesgaste que contiene azufre exento de cinc, en el que la composición lubricante tiene un contenido de azufre de menos de 5000 ppm, un contenido de fósforo de 1000 ppm o menos, y un contenido de ceniza sulfatada de 3000 a 12.000 ppm.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en el que la composición lubricante tiene un contenido de azufre de 500 a 4000 ppm, o de 1000 a 3000 ppm, un contenido de fósforo de 300 a 900 ppm, o de 400 a 750 ppm, y un contenido de ceniza sulfatada de 3000 a 7000 ppm.
3. El método de cualquier reivindicación precedente 1 a 2, en el que el modificador de viscosidad dispersante es un copolímero de etileno-propileno funcionalizado además con un grupo amina dispersante.
- 20 4. El método de la reivindicación 3, en el que el copolímero de olefina tiene un peso molecular promedio en número de 5000 a 100.000, o de 7500 a 60.000, o de 8000 a 45.000.
- 25 5. El método de cualquier reivindicación precedente 3 a 4, en el que el grupo amina dispersante deriva de la reacción del copolímero de olefina con un agente acilante y una amina aromática que tiene un grupo amino primario o secundario.
- 30 6. El método de cualquier reivindicación precedente 1 a 5, en el que el modificador de viscosidad dispersante está presente de un 0,05 % en peso a un 1,5 % en peso, o de un 0,1 % en peso a un 1 % en peso, o de un 0,1 a un 0,5 % en peso.
- 35 7. El método de cualquier reivindicación precedente 1 a 6, en el que el agente antidesgaste que contiene azufre exento de cinc se selecciona entre el grupo que consiste en una olefina sulfurada, ditiocarbamato de molibdeno, ditioposfato de molibdeno, una sal de amina de un compuesto que contiene (tio)fósforo, un tiadiazol, y las mezclas de los mismos.
8. El método de la reivindicación 7, en el que la olefina sulfurada es una olefina sulfurada que contiene éster.
9. El método de la reivindicación 8, en el que la olefina sulfurada es un 4-carbobutoxiciclohexeno sulfurado.
- 40 10. El método de cualquier reivindicación precedente 1 a 9, en el que el agente antidesgaste que contiene azufre exento de cinc está presente de un 0,01 % en peso a un 1,5 % en peso, de un 0,05 % en peso a un 1 % en peso, o de un 0,1 a un 0,5 % en peso.
- 45 11. El método de cualquier reivindicación precedente 1 a 10, en el que la composición lubricante comprende un agente antidesgaste que contiene azufre exento de cinc que comprende de un 0,01 % en peso a un 1,5 % en peso de olefina sulfurada, y de un 0,05 % en peso a un 1,5 % en peso, de un copolímero de olefina funcionalizado además con un grupo amina dispersante, en el que el copolímero de olefina es un copolímero de etileno-propileno.
- 50 12. El método de cualquier reivindicación precedente 1 a 11, en el que la composición lubricante comprende un agente antidesgaste que contiene azufre exento de cinc que comprende de un 0,1 a un 0,5 % en peso de olefina sulfurada, y de un 0,1 a un 0,5 % en peso de un copolímero de olefina funcionalizado además con un grupo amina dispersante, en el que el copolímero de olefina es un copolímero de etileno-propileno.
- 55 13. El método de cualquier reivindicación precedente 1 a 12, en el que la composición lubricante comprende además un antioxidante, en la que el antioxidante comprende un antioxidante fenólico o amínico o las mezclas de los mismos, y en la que el antioxidante está presente de un 0,1 % en peso a un 3 % en peso, o de un 0,5 % en peso a un 2,75 % en peso, o de un 1 % en peso a un 2,5 % en peso.
- 60 14. El método de cualquier reivindicación precedente 1 a 13, en el que la composición lubricante comprende además un detergente de sulfonato de calcio con exceso de basicidad y un detergente de fenato de calcio con exceso de basicidad en una cantidad tal que el contenido de ceniza sulfatada es 1000 ppm o menos.
15. El método de la reivindicación 14, en el que el detergente de sulfonato de calcio con exceso de basicidad está presente de un 0,01 a un 0,5 % en peso, o de un 0,05 a un 0,3 % en peso de la composición lubricante.
- 65 16. El método de cualquier reivindicación precedente 1 a 15, en el que el ajustador de juego libre comprende una rótula.

17. El método de cualquier reivindicación precedente 1 a 16, en el que el ajustador de juego libre es un ajustador de juego libre hidráulico.