

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 238**

51 Int. Cl.:

C10M 161/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2011** **E 11751754 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016** **EP 2609179**

54 Título: **Lubricantes que contienen dispersantes aromáticos y titanio**

30 Prioridad:

23.08.2010 US 375993 P

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

13.10.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GALIC RAGUZ, MARY;
CARRICK, VIRGINIA, A. y
PUDELSKI, JOHN, K.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 586 238 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

Lubricantes que contienen dispersantes aromáticos y titanio

5 Antecedentes de la invención

La tecnología desvelada se refiere a lubricantes con buena estabilidad oxidativa, que contienen una combinación de un compuesto de titanio soluble en aceite y un producto de condensación de un polímero funcionalizado carboxílico con un resto aromático.

10 Los fabricantes de motores se han concentrado en mejorar el diseño de los motores con el fin de minimizar las emisiones de materiales formados por partículas, las emisiones de otros contaminantes, y también mejorar la limpieza, economía de combustible, y eficacia. Una de las mejoras en el diseño de los motores es el uso de motores de recirculación de gases de escape (EGR). Aunque las mejoras en el diseño y la operación de los motores han contribuido a reducir las emisiones, se cree que algunas ventajas en el diseño de los motores han generado otros retos por el lubricante. Por ejemplo, se cree que la EGR ha conducido a un aumento de la formación y/o acumulación de hollín y lodo.

20 El espesamiento del aceite mediado por hollín es habitual en los motores diesel para servicio pesado. Algunos motores diesel emplean EGR. El hollín formado en un motor EGR tiene diferentes estructuras y causa un aumento de la viscosidad del lubricante del motor a menores niveles de hollín que el hollín formado en un motor sin EGR. Los intentos de aliviar el espesamiento del aceite mediado por hollín han incluido el uso de dispersantes que contienen funcionalidad aromática, como se desvela, por ejemplo, en el documento de publicación PCT WO2010/062842, de 3 de junio de 2010; el documento de Solicitud de Estados Unidos 2006-0025316, de Covitch *et al.*, de 2 de febrero de 2006; o el documento de Solicitud de Estados Unidos 2006-0189492, de Bera *et al.*, de 24 de agosto de 2006.

30 Al mismo tiempo, se ha producido un continuo interés en proporcionar lubricantes de cárter que cumplan las especificaciones del gobierno tales como límites reducidos de azufre y fósforo. Se cree ampliamente que la disminución de estos límites puede tener un serio impacto en el rendimiento del motor, el desgaste del motor, y la oxidación de los aceites para el motor. Esto es debido a que históricamente la contribución principal al contenido de fósforo en los aceites para motor ha sido el dialquilditiofosfato de cinc (ZDP), y ZDP se ha usado mucho tiempo para impartir rendimiento antidesgaste y antioxidante a los aceites para motor. De ese modo, dado que se prevé una reducción de las cantidades de ZDP en los aceites para motor, existe la necesidad de alternativas para impartir protección frente al deterioro en una o más de las propiedades de rendimiento del motor, desgaste del motor, y oxidación de los aceites para el motor. Tal mejora de protección es deseable tanto si se incluyen ZDP y materiales relacionados en el lubricante, como si no. Se han formulado lubricantes que abordan estos problemas que contienen compuestos de titanio solubles en aceite, como se desvela en los documentos de Patente de Estados Unidos 7.727.943, de Brown *et al.*, de 1 de junio de 2010, y 7.615.520, de Esche, JR, de 10 de noviembre de 2009.

40 El documento de Patente WO 2010/039602 A2 desvela una composición de aceite lubricante que comprende (a) una cantidad principal de un aceite de viscosidad que lubricante, y (b) un compuesto de titanio soluble en aceite, donde la composición está exenta de cualquier dialquilditiofosfato de cinc.

45 El documento de Patente WO 2009/042590 A1 desvela una composición de aceite lubricante que comprende un aceite de viscosidad lubricante, al menos 25 ppm en peso de titanio en forma de un material que contiene titanio soluble en aceite, y al menos 70 ppm de boro en forma de un compuesto de boro soluble tal como un éster de borato.

50 Sin embargo, existe la necesidad de lubricantes que tengan propiedades buenas o mejoradas tales como las descritas anteriormente, incluyendo una estabilidad oxidativa mejorada adicionalmente. La tecnología que se desvela en el presente documento proporciona un lubricante que tiene una o más de tales propiedades.

Sumario de la invención

La tecnología desvelada proporciona una composición de lubricante, que comprende

55 (a) un aceite de viscosidad lubricante; (b) de un 0,2 a un 5 por ciento en peso de un dispersante que comprende el producto de condensación de un polímero funcionalizado carboxílico con un resto aromático a través de una unión amida, imida, o éster; en la que el dispersante comprende un producto de condensación con una amina aromática que tiene al menos 3 anillos aromáticos y al menos un grupo amina primaria o secundaria; y (c) un compuesto de titanio soluble en aceite, en la que el compuesto de titanio soluble en aceite está presente en una cantidad para proporcionar de 5 a 10.000 partes por millón en peso de titanio.

65 La tecnología desvelada proporciona además un método para lubricar un dispositivo mecánico que comprende suministrar a dicho dispositivo la composición de lubricante anterior.

La tecnología desvelada comprende además un método para mejorar la estabilidad oxidativa de un lubricante para un dispositivo mecánico, que comprende incluir en dicho lubricante (b) de un 0,2 a un 5 por ciento en peso de un dispersante que comprende el producto de condensación de un polímero funcionalizado carboxílico con un resto aromático a través de una unión amida, imida, o éster;

5 en el que el dispersante comprende un producto de condensación con una amina aromática que tiene al menos 3 anillos aromáticos y al menos un grupo amina primaria o secundaria;

y (c) un compuesto de titanio soluble en aceite, en el que el compuesto de titanio soluble en aceite está presente en una cantidad para proporcionar de 5 a 10.000 partes por millón en peso titanio.

10 Descripción detallada de la invención

A continuación se describirán diversas características y realizaciones preferentes a modo de ilustración no limitante.

15 La cantidad de cada componente químico descrito está presente exclusive cualquier disolvente o aceite diluyente, que pueda estar presente habitualmente en el material comercial, es decir, en una base química activa, a menos que se indica otra cosa. Sin embargo, a menos que se indica otra cosa, se debería interpretar que cada composición o compuesto químico a que se hace referencia en el presente documento es 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.

20 Como se usa en el presente documento, la expresión "sustituyente hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" se usa en su sentido habitual, 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 que no son hidrocarburo que, en el contexto de la presente invención, no alteran la naturaleza principal de hidrocarburo del sustituyente; y heterosustituyentes, es decir, sustituyentes que de forma similar tienen carácter principal de hidrocarburo pero contienen átomos distintos al carbono en un anillo o cadena. Se encuentra una definición más detallada de la expresión "sustituyente hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" en los párrafos [0118] a [0119] del documento de Publicación Internacional WO2008147704.

25 Un componente de la tecnología desvelada es un aceite de viscosidad lubricante. El aceite base que se usa en la composición de aceite lubricante de la presente invención se puede seleccionar entre cualquiera de los aceites base de los Grupos I-V que se especifican en las Directrices de Intercambiabilidad de Aceite Base del Instituto Americano del Petróleo (API). Los cinco grupos de aceite base son los que siguen a continuación:

Categoría del aceite base	Azufre (%)	Saturados (%)	Índice de visc.
Grupo I	> 0,03 y/o	< 90	80 a 120
Grupo II	≤ 0,03 y	≥ 90	80 a 120
Grupo III	≤ 0,03 y	≥ 90	>120
Grupo IV	Todo polialfaolefinas (PAO)		
Grupo V	Todos los demás no incluidos en los Grupos I, II, III o IV.		

40 En una realización, el aceite base que se usa en la presente tecnología tiene menos de 300 ppm de azufre y/o al menos un 90 % de contenido saturado, según la norma ASTM D2007. En ciertas realizaciones, el aceite base tiene un índice de viscosidad de al menos 95 o al menos 115.

45 Los Grupos I, II y III son materiales de base de aceite mineral. De ese modo, el aceite de viscosidad lubricante puede incluir aceites lubricantes naturales o sintéticos y las mezclas de los mismos. A menudo se usa una mezcla de aceite mineral y aceites sintéticos, particularmente aceites de polialfaolefinas y aceites de poliéster.

50 Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino, aceite de manteca de cerdo, y otros ésteres de ácidos vegetales) así como aceites lubricantes minerales tales como aceites de petróleo líquido y aceites lubricantes minerales tratados con disolvente o tratados con ácidos de tipo parafínico, naftalénico, o mixto parafínico-naftalénico. Se incluyen los aceites hidrotratados o hidrocraqueados dentro del alcance de los aceites de viscosidad lubricante útiles.

55 También son útiles los aceites de viscosidad lubricante derivados de carbón o esquisto. Algunos aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites de hidrocarburo y aceites de hidrocarburo sustituido con halógeno tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas y las mezclas de las mismas, alquilbencenos, polifenilos (por ejemplo, bifenilos, terpenilos, y polifenilos alquilados), ésteres de difenilo alquilados y sulfuros de difenilo alquilados y los derivados, análogos y homólogos de los mismos. Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo y los derivados de los mismos, y aquellos en los que se han modificado los grupos hidroxilo terminales mediante, por ejemplo, esterificación o eterificación, constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos que se pueden usar. Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos que se pueden usar comprende los ésteres de ácidos

dicarboxílicos y los preparados a partir de ácidos mono carboxílicos C5 a C12 y polioles o poliol éteres. Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo, tetrahidrofuranos poliméricos, aceites basados en silicona tales como los aceites de polialquil, poliaril, polialcoxi, o poliariloxisiloxano, y aceites de silicato.

También se conocen y se pueden usar los aceites naftalénicos hidrotratados. Se pueden usar aceites sintéticos, tales como los producidos 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 a líquido de Fischer-Tropsch así como otros aceites de gas a líquido.

En las composiciones de la presente invención se pueden usar aceites sin refinar, refinados y nuevamente refinados, ya sean naturales o sintéticos (así como mezclas de dos o más de cualquiera de estos) del tipo desvelado en el presente documento. Los aceites sin refinar son los obtenidos directamente de una fuente natural o sintética sin tratamiento de purificación adicional. Los aceites refinados son similares a los aceites sin refinar excepto porque se han tratado adicionalmente en una o más etapas de purificación para mejorar uno más propiedades. Los aceites nuevamente refinados son los obtenidos mediante procesos similares a los usados para obtener los aceites refinados aplicados a aceites refinados que ya se han usado en servicio. Tales aceites nuevamente refinados a menudo se procesan además mediante técnicas orientadas a la retirada de aditivos gastados y productos de descomposición del aceite.

La cantidad de aceite en un lubricante completamente formulado será por lo general la cantidad restante para igualar un 100 por ciento después de que se hayan tenido en cuenta los restantes aditivos. Por lo general está puede ser de un 60 a un 99 por ciento en peso, o de un 70 a un 97 por ciento, o de un 80 a un 95 por ciento, o de un 85 a un 93 por ciento. La tecnología desvelada también se puede suministrar en forma de un concentrado, en cuyo caso se reduce por lo general la cantidad de aceite y las concentraciones de los demás componentes se aumentan en correspondencia. En tales casos la cantidad de aceite puede ser de un 30 a un 70 por ciento en peso o de un 40 a un 60 por ciento.

Dispersante polimérico

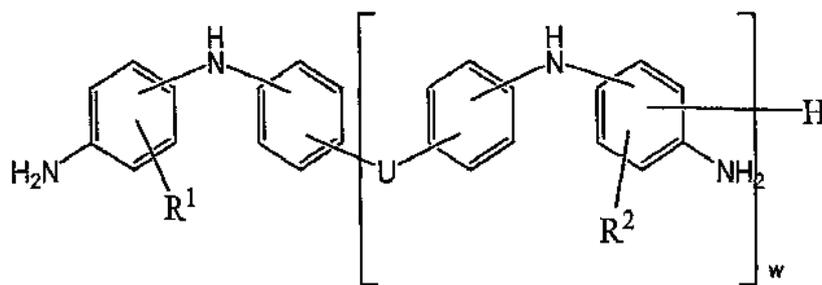
La composición lubricante de la invención contiene un dispersante que comprende el producto de condensación de un polímero funcionalizado carboxílico con un resto aromático a través de una unión amida, imida, o éster, en la que el dispersante comprende un producto de condensación con una amina aromática que tiene al menos 3 anillos aromáticos y al menos un grupo amina primaria o secundaria.

Si la condensación es a través del átomo de nitrógeno de la amina aromática, puede dar como resultado una unión amida o imida. Alternativamente, el dispersante puede ser el producto de condensación con un alcohol aromático o fenol de cualquiera de una diversidad de tipos (incluyendo ésteres que se puede considerar que son un equivalente reactivo a un alcohol o un fenol). Si la condensación es a través del átomo de oxígeno del alcohol aromático o el fenol, puede dar como resultado una unión éster. Si el compuesto aromático contiene funcionalidad tanto amina como alcohol, entonces puede dar como resultado cualquiera de una amida, imida, o éster, o mezclas de los mismos, dependiendo de las condiciones de reacción o de si la reacción se produce principalmente en el grupo amina o alcohol.

En ciertas realizaciones, el dispersante comprende un polímero funcionalizado con un cierto tipo de amina. La amina que se usa para el dispersante polimérico es por lo general una amina que tiene al menos 3 o al menos 4 grupos aromáticos, por ejemplo, de 4 a 10 o de 4 a 8 o de 4 a 6 grupos aromáticos, y al menos un grupo amino primario o secundario. En algunas realizaciones la amina comprende un grupo amino tanto primario como al menos uno secundario. En ciertas realizaciones, la amina comprende al menos 4 grupos aromáticos y al menos 2 grupos amino secundario o terciario (es decir, cualquier combinación de grupos amino secundario y/o terciario que totalice al menos 2).

Como se usa en el presente documento, la expresión "grupo aromático" se usa en el sentido habitual del término y se sabe que está definido por la teoría de Hückel de $4n+2$ electrones π por sistema de anillos. Por lo tanto, un grupo aromático de la invención puede tener 6, o 10, o 14 electrones π . Un anillo de benceno tiene 6 electrones π , un anillo de naftaleno tiene 10 electrones π , y un grupo acridina tiene 14 electrones π .

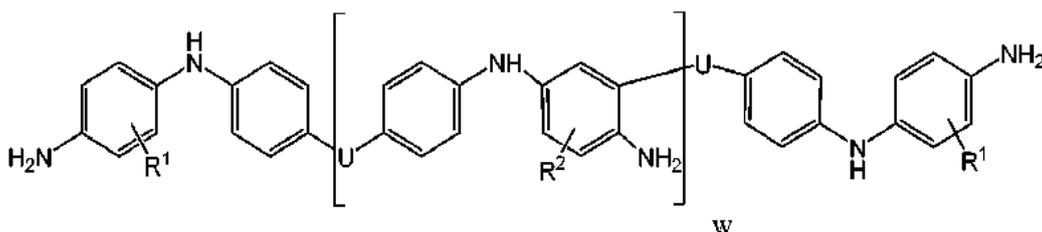
Un ejemplo de una amina que tiene 2 grupos aromáticos es N-fenil-p-fenilendiamina (también denominada 4-aminodifenilamina, ADPA). Un ejemplo de una amina que tiene al menos 3 o 4 grupos aromáticos se puede representar mediante la Fórmula (1):



Fórmula 1

5 en la que, independientemente, cada variable es como sigue a continuación: 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); U puede ser un grupo alifático, alicíclico o aromático (cuando U es alifático, el grupo alifático puede ser un grupo alqueno lineal o ramificado que contiene de 1 a 5, o de 1 a 2 átomos de carbono); y w puede ser de 1 a 10, o de 1 a 4, o de 1 a 2 (por lo general 1). En una realización, cuando U es un grupo alifático, U es en particular un grupo alqueno que contiene de 1 a 5 átomos de carbono.

10 Un ejemplo de la amina que tiene al menos 3 o 4 grupos aromáticos se puede representar alternativamente mediante una estructura como se muestra en la Fórmula (1a):

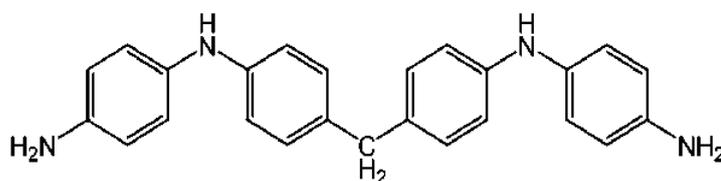


Fórmula 1a

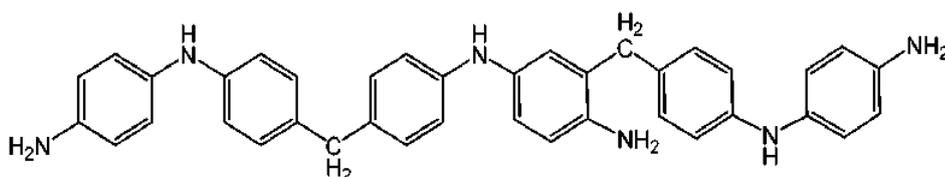
15 en la que cada variable U, R^1 , y R^2 es igual que se ha descrito anteriormente y w es, en esta representación, de 0 a 9 o de 0 a 3 o de 0 a 1 (por lo general 0).

Algunos ejemplos adicionales de una amina que tiene al menos 3 o 4 grupos aromáticos se pueden representar mediante cualquiera de las siguientes Fórmulas (2) y/o (3):

20

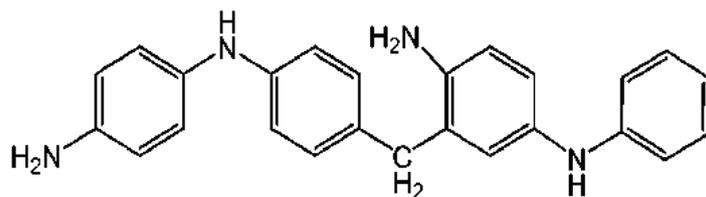


Fórmula (2)



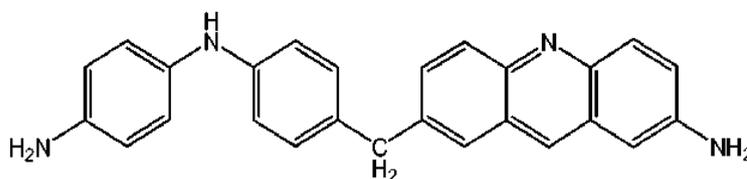
Fórmula (3)

También son posibles isómeros con diversas ubicaciones de los grupos amino con respecto a los puentes de alqueno, incluyendo, únicamente a modo de ejemplo, el de Fórmula (2x):

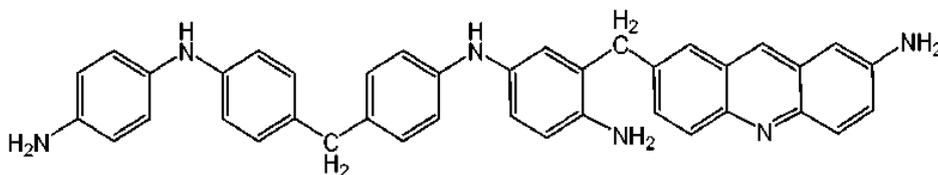


Fórmula (2x)

5 En una realización una amina que tiene al menos 3 o 4 grupos aromáticos puede incluir mezclas de los compuestos representados mediante las fórmulas desveladas anteriormente. El experto en la materia entenderá que los compuestos de Fórmulas (2) y (3) también pueden reaccionar con el aldehído que se describe posteriormente para formar derivados de acridina, incluyendo los representados mediante las siguientes Fórmulas (2a) o (3a) a (3c). Además de los compuestos representados mediante estas fórmulas, pueden ser posibles otras estructuras de acridina donde el aldehído reacciona con otros grupos bencilo formando un puente con el grupo >NH.



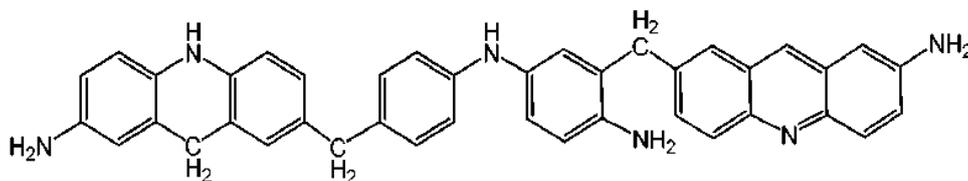
Fórmula (2a)



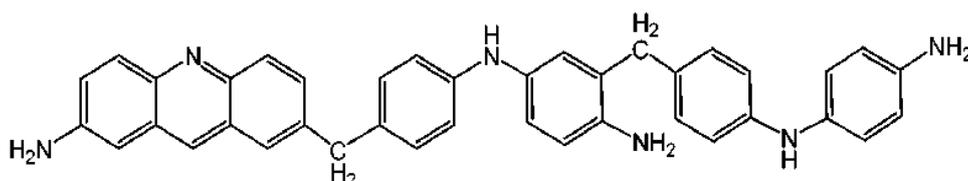
Fórmula (3a)

10

Cualquiera o la totalidad de los anillos aromáticos con puente de N son capaces de tal condensación adicional y posiblemente aromatización. Otra de numerosas estructuras posibles se muestra en la Fórmula (3b).



Fórmula (3b)



Fórmula (3c)

15

Cualquiera de las fórmulas (2), (2a) (3), o (3a) a (3c) también podría experimentar además reacciones de condensación que dieran como resultado la formación de uno o más restos de acridina por molécula.

Algunos ejemplos de la amina que tiene al menos 3 o 4 grupos aromáticos incluyen bis[p-(p-aminoanilino)fenil]-metano, 2-(7-amino-acridin-2-ilmetil)-N-4-{4-[4-(4-amino-fenilamino)-bencil]-fenil}-benceno-1,4-diamina, N-4-{4-[4-(4-amino-fenilamino)-bencil]-fenil}-2-[4-(4-amino-fenilamino)-ciclohexa-1,5-dienilmetil]-benceno-1,4-diamina, N-[4-(7-amino-acridin-2-ilmetil)-fenil]-benceno-1,4-diamina, y las mezclas de las mismas. En una realización, la amina que

5 tiene al menos 3 o 4 grupos aromáticos puede ser bis[p-(p-amino-anilino)fenil]-metano, 2-(7-amino-acridin-2-ilmetil)-N-4-{4-[4-(4-amino-fenilamino)-bencil]-fenil}-benceno-1,4-diamina o las mezclas de las mismas.

La amina que tiene al menos 3 o 4 grupos aromáticos se puede preparar mediante un proceso que comprende hacer reaccionar un aldehído con una amina (por lo general 4-aminodifenilamina). La amina resultante se puede describir

10 como un alquileo acoplado con amina que tiene al menos 3 o 4 grupos aromáticos, en ciertas realizaciones, al menos un grupo funcional -NH₂ y al menos 2 grupos amino secundario o terciario. El aldehído usado para el acoplamiento 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 (o un equivalente reactivo del mismo tal como formalina o paraformaldehído), etanal, y propanal. Por lo general el aldehído puede ser formaldehído o benzaldehído. Alternativamente, la amina que tiene

al menos 3 o 4 grupos aromáticos también se puede preparar mediante la metodología que se describe en Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (1910), 43, 728-39.

En una realización, la amina que tiene al menos 3 o 4 grupos aromáticos se puede obtener o es obtenible mediante un proceso que comprende hacer reaccionar anhídrido isoatoico o anhídrido isoatoico sustituido con alquilo, con una amina aromática con al menos dos grupos aromáticos y un grupo amino primario o secundario reactivo. El material resultante se puede describir como un derivado antranílico.

En una realización, el derivado antranílico se puede preparar por reacción de anhídrido isoatoico o anhídrido isoatoico sustituido con alquilo y una amina aromática seleccionada entre el grupo que consiste en xililendiamina, 4-aminodifenilamina, 1,4-dimetilfenilendiamina, y las mezclas de las mismas. En una realización, la amina aromática puede ser 4-aminodifenilamina.

El proceso descrito anteriormente para preparar el derivado antranílico se puede llevar a cabo con una temperatura de reacción en el intervalo de 20 °C a 180 °C, o de 40 °C a 110 °C, el proceso se puede llevar a cabo (o no) en presencia de un disolvente. Algunos ejemplos de disolventes adecuados incluyen agua, aceite diluyente, benceno, t-butilbenceno, tolueno, xileno, clorobenceno, hexano, tetrahidrofurano, o las mezclas de los mismos. Las reacciones se pueden llevar a cabo en aire o en una atmósfera inerte tal como nitrógeno o argón, por lo general argón.

La amina aromática puede ser una amina aromática nitrosustituida. Algunos ejemplos de aminas aromáticas nitrosustituidas incluyen 2-nitroanilina, 3-nitroanilina, y 4-nitroanilina. 3-nitroanilina es particularmente útil. Pueden estar presentes otras aminas aromáticas junto con nitroanilina. Los productos de condensación con nitroanilina y opcionalmente también con Naranja Disperso 3 (que es, 4-(4-nitrofenilazo)anilina) se conocen del documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos 2006-0025316, de Covitch *et al.*, publicado el 2 de febrero de 2006.

Polímero funcionalizado carboxílico

El dispersante de la presente tecnología es el producto de reacción de la amina o el alcohol aromáticos descritos anteriormente, con un polímero funcionalizado carboxílico. Se puede describir el producto resultante como un polímero funcionalizado carboxílico funcionalizado con amina. El polímero funcionalizado carboxílico puede comprender un polímero de olefina que porta uno o más grupos carboxílicos (o equivalentes). La cadena principal del polímero funcionalizado carboxílico puede ser un homopolímero o un copolímero, con la condición de que contenga al menos una funcionalidad ácido carboxílico o un equivalente reactivo de una funcionalidad ácido carboxílico (por ejemplo, anhídrido o éster). El polímero funcionalizado carboxílico puede tener una funcionalidad ácido carboxílico (o un equivalente reactivo de la funcionalidad ácido carboxílico) injertada en la cadena principal, en la cadena principal del polímero o como un grupo terminal de la cadena principal del polímero.

El polímero funcionalizado carboxílico puede ser un anhídrido succínico sustituido con poliisobutileno, un copolímero de anhídrido maleico-estireno, un éster de un copolímero de anhídrido maleico-estireno, un copolímero de alfa olefina-anhídrido maleico, o un copolímero de injerto de anhídrido maleico de (i) un polímero de estireno-etileno-alfa olefina, (ii) un copolímero de alquencil aril dieno conjugado hidrogenado (es decir, un copolímero de alquencil areno dieno conjugado hidrogenado, en particular un copolímero hidrogenado de estireno-butadieno), (iii) una poliolefina injertada con anhídrido maleico (en particular un copolímero de etileno-propileno), o (iv) un polímero de isopreno (en particular un copolímero de isobutileno-isopreno no hidrogenado o un polímero de estireno-isopreno hidrogenado), o las mezclas de los mismos.

El polímero funcionalizado carboxílico que se describe en el presente documento se conoce en la tecnología de lubricantes. Por ejemplo, se conocen ésteres de anhídrido maleico y polímeros que contienen estireno del documento de Patente de Estados Unidos 6.544.935. Se enseñan polímeros de estireno-etileno-alfa olefina injertados en el documento de Publicación Internacional WO 01/30947. Se han usado copolímeros derivados de isobutileno e isopreno en la preparación de dispersantes y se informan en el documento de publicación WO

01/98387. Se describen copolímeros de estireno-butadieno y estireno-isopreno injertados en una diversidad de referencias que incluyen el documento de Patente DE 3.106.959; y los documentos de Patente de Estados Unidos 5.512.192, y 5.429.758. Se han descrito poliisobutileno anhídridos succínicos en numerosas publicaciones que incluyen los documentos de Patente de Estados Unidos 4.234.435; 3.172.892; 3.215.707; 3.361.673; y 3.401.118.

5 Se han descrito copolímeros injertados de etileno-propileno en los documentos de Patente de Estados Unidos 4.632.769; 4.517.104; y 4.780.228. Se han descrito ésteres de copolímeros de (alfa olefina y anhídrido maleico) en el documento de Patente de Estados Unidos 5.670.462. Se han descrito copolímeros de isobutileno y dienos conjugados (tales como copolímero de isobutileno-isopreno) en los documentos de Patente de Estados Unidos 7.067.594 y 7.067.594 y el documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos US 2007/0293409. Se describen

10 terpolímeros de etileno, propileno y dieno conjugado (tal como dicitropentadieno o butadieno) en los documentos de Patente de Estados Unidos 5.798.420 y 5.538.651. Por lo general, los polímeros mencionados en este párrafo que contienen monómeros de dieno (por ejemplo, butadieno o isopreno) están parcial o completamente hidrogenados. Muchas de las cadenas principales de polímero también se describen en "Chemistry and Technology of Lubricants", segunda edición, editado por R. M. Mortier y S. T. Orszulik, publicado por Blackie Academic & Professional. En particular las páginas 144-180 discuten muchas de las cadenas principales de polímero (i)-(iv) y (vi)-(viii).

15

La cadena principal de polímero (distinta de poliisobutileno) de la presente invención puede tener un peso molecular promedio en número (mediante cromatografía de permeación en gel, patrón de poliestireno), que puede ser hasta 150.000 o mayor, por ejemplo, de 1000 o 5000 a 150.000 o a 120.000 o a 100.000. Un ejemplo de un intervalo de

20 peso molecular promedio en número adecuado incluye de 10.000 a 50.000, o de 6000 a 15.000, o de 30.000 a 50.000. En una realización, la cadena principal de polímero tiene un peso molecular promedio en número de más de 5000, por ejemplo, mayor de 5000 a 150.000. También se contemplan otras combinaciones de las limitaciones de peso molecular identificadas anteriormente. Cuando la cadena principal de polímero de la invención es un poliisobutileno. Su peso molecular promedio en número (mediante cromatografía de permeación en gel, patrón de poliestireno), puede ser de 350 a 15.000, o de 550 a 10.000, o de 500 a 10.000, o de 750 a 5000 o de 750 a 2500

25 (de ese modo, un poliisobutileno anhídrido succínico puede derivar de un poliisobutileno con cualquiera de los pesos moleculares anteriores). Ciertos polímeros de poliisobutileno disponibles en el mercado tienen un peso molecular promedio en número de 550, 750, 950-1000, 1550, 2000, o 2250. Algunos de los polímeros de poliisobutileno disponibles en el mercado pueden obtener los pesos moleculares promedio en número mostrados anteriormente por mezcla de uno o más polímeros de poliisobutileno de diferentes pesos. En una realización, el polímero

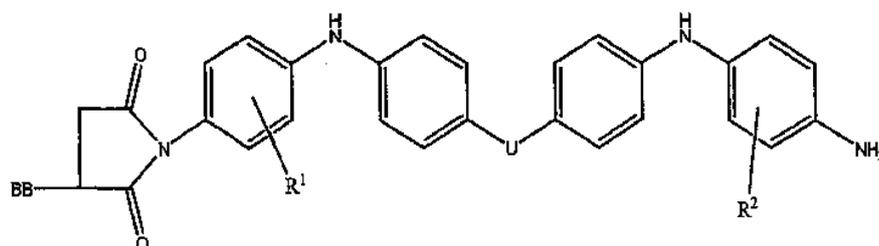
30 funcionalizado carboxílico comprende un poliisobutileno de peso molecular promedio en número de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000 que porta al menos un grupo succínico injertado (por lo general a partir de una reacción de poliisobutileno con anhídrido maleico).

35 En una realización, el producto se puede obtener o es obtenible por reacción de un polímero funcionalizado carboxílico con un aditivo funcionalizado con amina que tiene al menos 3 o 4 grupos aromáticos, al menos un grupo funcional -NH₂, y al menos 2 grupos amino secundario o terciario. El aditivo funcionalizado con amina que tiene al menos 3 o 4 grupos aromáticos se puede hacer reaccionar con el polímero funcionalizado carboxílico en condiciones

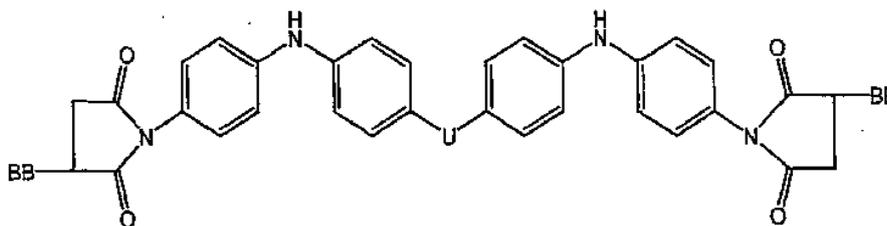
40 de reacción que conocerá bien el experto en la materia para formar imidas y/o amidas de los polímeros funcionalizados carboxílicos.

El polímero funcionalizado carboxílico funcionalizado con amina obtenido u obtenible por reacción de un polímero funcionalizado carboxílico con una amina que tiene al menos 3 o 4 grupos aromáticos, al menos un grupo funcional -NH₂, y al menos 2 grupos amino secundario o terciario, en ciertas realizaciones, se representa mediante las

45 Fórmulas (4) y/o (5):



Fórmula (4)

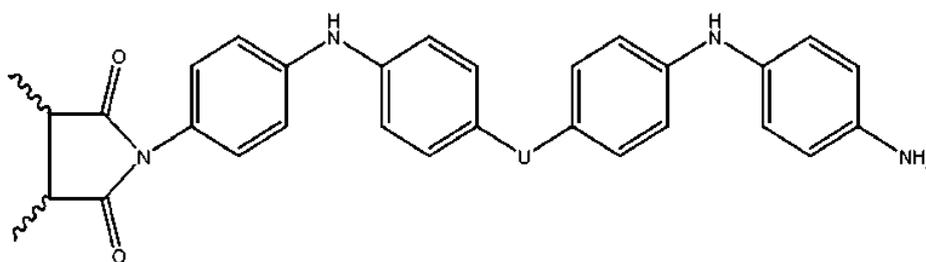


Fórmula (5)

en las que, independientemente, cada variable R^1 , R^2 y U son como se han descrito anteriormente. BB representa una cadena principal de polímero y puede ser poliisobutileno (PIB), o alternativamente copolímeros de (i) copolímeros de alquencil aril dieno conjugado hidrogenados (en particular copolímeros hidrogenados de estireno-butadieno), (ii) poliolefinas (en particular etileno- α olefinas tales como copolímeros de etileno-propileno), (iii) polímeros de isopreno hidrogenados (en particular copolímeros de estireno-isopreno hidrogenados), o (iv) un copolímero de isopreno e isobutileno. BB puede estar sustituido con un grupo succinimida como se muestra en las fórmulas (4) y (5), o puede estar sustituido con múltiples grupos succinimida. En una realización BB puede ser un copolímero de isopreno e isobutileno. También se pueden reemplazar los restos amina mostrados en las fórmulas (4) y (5), completamente, o en parte, por los correspondientes restos amina de las fórmulas (2a), (3), (3a), (3b), (3c), o las mezclas de los mismos.

Cuando la cadena principal de polímero BB es poliisobutileno, el polímero funcionalizado carboxílico resultante puede ser por lo general poliisobutileno anhídrido succínico. Por lo general w , como se define en la Fórmula (1), puede ser de 1 a 5, o de 1 a 3 (o como se define en la Fórmula (1a)), w puede ser de 0 a 4 o de 0 a 2). Cuando BB es distinto de poliisobutileno y tiene anhídrido maleico (u otra funcionalidad ácido carboxílico) injertada en el mismo, uno o más de los grupos anhídrido maleico injertados puede ser una succinimida formada por reacción con una o más de las aminas mencionadas anteriormente. El número de grupos succinimida puede ser de 1 a 40, o de 2 a 40, o de 3 a 20.

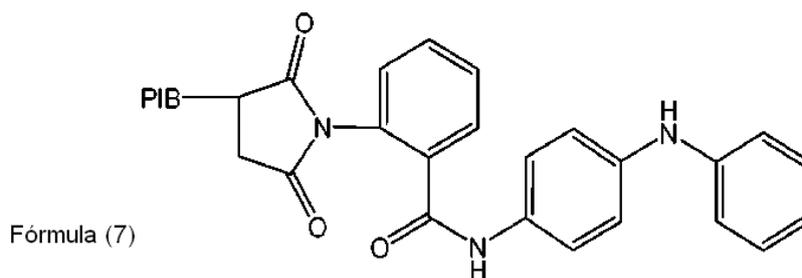
El polímero funcionalizado carboxílico funcionalizado con amina se puede obtener o es obtenible por reacción de un polímero funcionalizado carboxílico derivado de copolímeros de anhídrido maleico-estireno, ésteres de copolímeros de anhídrido maleico-estireno, copolímeros de alfa-olefina y anhídrido maleico; o las mezclas de los mismos con una amina que tiene al menos 3 o 4 grupos aromáticos, al menos un grupo funcional $-NH_2$, y al menos 2 grupos amino secundario o terciario. Por lo general, el producto de este tipo se puede describir como un copolímero alternante. En el copolímero alternante, uno o más de los grupos derivados de anhídrido maleico puede ser un grupo representado por la Fórmula (6):



Fórmula (6)

en la que R^1 , R^2 y U son como se han descrito anteriormente, y el grupo de Fórmula (6) puede estar unido a componentes adicionales de la cadena principal de polímero a través de uno o los dos enlaces ondulados mostrados en el anillo de succinimida de la estructura anterior. Alternativamente, solo un enlace ondulado puede unirse al polímero y el segundo enlace ondulado puede ser un átomo de hidrógeno u otro grupo no polimérico. El grupo derivado de amina de la fórmula (6) también se puede reemplazar por cualquiera de las aminas descritas anteriormente tal como la amina de la fórmula (3), o mezclas de las mismas.

A modo de ejemplo de estructuras adecuadas de un derivado antranílico derivado de poliisobutileno (indicado como "PIB" en la Fórmula (7)), el derivado antranílico y la 4-aminodifenilamina se pueden representar mediante la Fórmula (7):

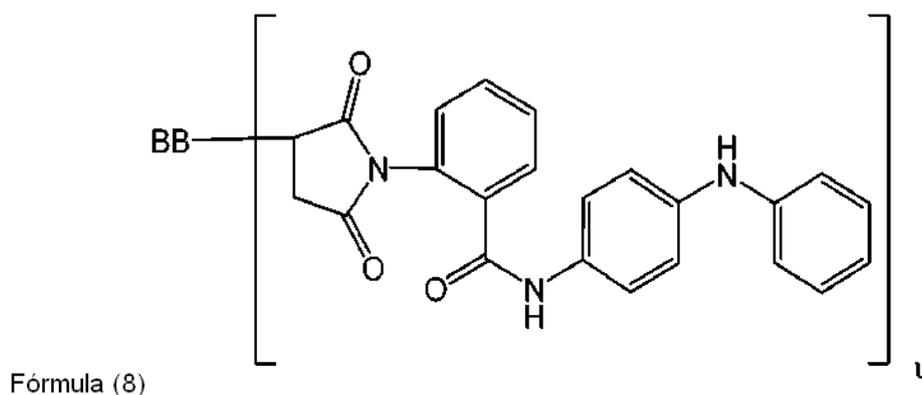


Se debería observar que aquí, como en otros dispersantes, existe una diversidad de tipos de uniones del resto de succinimida al poliisobutileno además de un enlace individual sencillo, incluyendo diversas estructuras de unión cíclicas, y la estructura ilustrada no se pretende que sea limitante.

5

En una realización, el polímero funcionalizado carboxílico funcionalizado con amina puede derivar de una de las aminas aromáticas y de una cadena principal de polímero que no es poliisobutileno. Algunos ejemplos de estructuras adecuadas del derivado antranílico derivado de 4-aminodifenilamina se pueden representar mediante la Fórmula (8):

10



en la que BB, como anteriormente, representa una cadena principal de polímero. Por lo general, BB puede ser un copolímero de etileno-propileno derivado de copolímeros de etileno-propileno. Como se muestra, BB esta injertado con anhídrido maleico y funcionalizado para formar el grupo imida, y u es el número de unidades injertadas mostradas entre corchetes, injertadas en diversas ubicaciones de la cadena principal. Por lo general u puede ser de 1 a 2000, o de 1 a 500, o de 1 a 250, o de 1 a 50, de 1 a 20, de 1 a 10, o de 1 a 4.

15

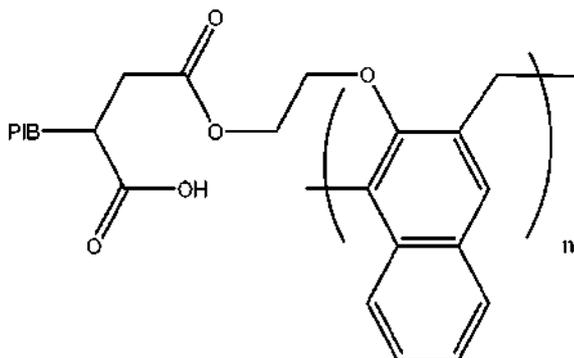
Una descripción más detallada del polímero funcionalizado carboxílico funcionalizado con amina se encuentra en el documento de Solicitud Internacional PCT/US2008/ 082944. En particular, véanse los párrafos [0013] a [0021], [0027] a [0091] y los ejemplos preparativos 1 a 25 que se desvelan en los párrafos [0111] a [0135].

20

Si el polímero funcionalizado carboxílico se hace reaccionar con un compuesto aromático que contiene un grupo hidroxilo, el grupo aromático se puede unir de ese modo al polímero a través de una unión éster. Un compuesto aromático que contiene hidroxilo puede tener el grupo hidroxilo ubicado directamente en un anillo aromático, tal como un grupo fenoxi, o alternativamente puede estar ubicado en un grupo que a su vez está unido a un grupo aromático, tal como un grupo hidroxilo alcohólico. El compuesto aromático puede contener al menos 2, 3, o 4 anillos aromáticos. El anillo puede ser cualquier tipo de anillo aromático que se ha descrito anteriormente y puede incluir compuestos aromáticos de anillos condensados. También se pueden usar compuestos aromáticos poliméricos u oligoméricos. En una realización, el producto se puede obtener o es obtenible por reacción de un polímero funcionalizado carboxílico con un aditivo funcionalizado con hidroxilo que tiene 2 o más grupos aromáticos como se describe en el documento de Publicación de Patente de Estados Unidos 2006-0189492, de Bera *et al.*, de 24 de agosto de 2006; véase, por ejemplo, el párrafo 0122. Tales materiales se pueden representar mediante la fórmula

25

30



donde PIB representa poliisobutileno y n es de 2 a 24.

- 5 Se pueden usar múltiples especies de dispersantes poliméricos de los tipos descritos anteriormente en el presente documento en combinación, tales como mezclas de dispersantes basados en diferentes cadenas principales poliméricas (tales como una cadena principal de poliisobutileno y las basadas en una cadena principal de copolímero de olefina), y dispersantes que tienen diferentes tipos de materiales aromáticos condensados a los mismos, ya sea en la misma o en diferentes cadenas principales de polímero. De ese modo, por ejemplo, el componente dispersante puede comprender (i) un poliisobutileno de peso molecular promedio en número de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000 que porta al menos un grupo anhídrido succínico (opcionalmente, por polímero, promediado sobre la composición) condensado con una amina aromática que tiene al menos 3 anillos aromáticos y al menos un grupo amino primario o secundario y (ii) un producto de condensación de un copolímero de olefina que porta múltiples grupos carboxílicos (opcionalmente, por polímero, promediado sobre la composición) con una amina aromática nitrosustituída. En una realización, el número de grupos anhídrido succínico u otro grupo carboxílico en el grupo de polímero del dispersante se puede expresar como "por polímero, promediado sobre la composición". Cuando se expresan ese modo, cualquier parte sin reaccionar del polímero, es decir, que no está funcionalizada con un anhídrido succínico u otro grupo carboxílico, se incluye en el cálculo. En otra realización, el número de tales grupos en el grupo de polímero del dispersante se puede calcular excluyendo del cálculo cualquier cadena del polímero sin funcionalizar (sin reaccionar). Se pretende la última forma de cálculo en ausencia de la expresión "por polímero, promediado sobre la composición". Se puede usar cualquiera de las dos caracterizaciones.

La cantidad del dispersante polimérico en un lubricante completamente formulado es de un 0,2 a un 5 por ciento en peso, tal como de un 0,3 a un 5 por ciento o de un 0,5 a un 3 por ciento o de un 1 a un 2 por ciento. Alternativamente, si el dispersante polimérico se suministra en forma de un concentrado, la cantidad de dispersante presente en el concentrado será correspondientemente mayor, tal como de un 2 a un 30 por ciento o de un 5 a un 20 por ciento.

Las composiciones de la tecnología desvelada también incluirán un compuesto de titanio soluble en aceite, que puede servir para impartir efectos beneficiosos a propiedades tales como control de depósitos, oxidación, y filtrabilidad cuando se usa, por ejemplo, en un aceite para motor. "Soluble en aceite" o "soluble en hidrocarburos" pretende indicar un material que se disolverá o dispersará a escala macroscópica o a gran escala en un aceite o hidrocarburo, como puede ser el caso por lo general de un aceite mineral, de un modo tal que se pueda preparar una solución o dispersión práctica. Con el fin de preparar una formulación de lubricante útil, el material de titanio no debería precipitar o depositarse durante el curso de varios días o semanas. Tales materiales pueden exhibir una verdadera solubilidad a escala molecular y pueden existir en forma de aglomeraciones de tamaño o escala variable, siempre que, sin embargo, se disuelvan o dispersen a gran escala.

La naturaleza del material de titanio soluble en aceite puede ser diversa. Se desvelan diversos materiales que pueden ser útiles, así como métodos para su preparación, en el documento de Patente de Estados Unidos 7.727.943, de Brown *et al.*, de 1 de junio de 2010. Entre los compuestos de titanio que se pueden usar en la presente tecnología se encuentran diversos compuestos de Ti (IV) que contienen sustancias orgánicas tales como alcóxidos de titanio (IV) e incluyen metóxido de titanio, etóxido de titanio, propóxido de titanio, isopropóxido de titanio, butóxido de titanio, y 2-etilhexóxido de titanio; y otros compuestos o complejos de titanio que incluyen, pero no se limitan a, fenatos de titanio; carboxilatos de titanio tales como 2-etil-1-3-hexanodioato de titanio (IV) o citrato de titanio u oleato de titanio o tartrato de titanio; y (trietanolaminato)isopropóxido de titanio (IV). Otras formas de titanio soluble en aceite incluyen fosfatos de titanio tales como ditiofosfatos de titanio (por ejemplo, dialquilditiofosfatos) y sulfonatos de titanio (por ejemplo, alquilsulfonatos) o, generalmente, el producto de reacción de compuestos de titanio con diversos materiales ácidos para formar sales, especialmente sales solubles en aceite. Los compuestos de titanio pueden derivar de ese modo de, entre otros, ácidos orgánicos, alcoholes, y glicoles. Los compuestos de Ti también pueden existir en forma dimérica u oligomérica, conteniendo estructuras Ti-O-Ti. Tales materiales de titanio están disponibles en el mercado o se pueden preparar fácilmente mediante técnicas de síntesis apropiadas que

serán evidentes para el experto en la materia. Pueden existir a temperatura ambiente en forma de un sólido o un líquido, dependiendo del compuesto particular. También se pueden proporcionar en forma de una solución en un disolvente inerte apropiado.

5 En otra realización, el titanio se puede suministrar en forma de un dispersante modificado con Ti, tal como un dispersante de succinimida. Tales materiales se pueden preparar formando un anhídrido mixto de titanio entre una fuente de titanio tal como un alcóxido y un anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo, tal como un alquencil (o alquil) anhídrido succínico. El compuesto intermedio de titanato-succinato resultante se puede usar directamente o se puede hacer reaccionar con cualquiera de diversos materiales, tales como (a) un dispersante de succinimida/amida basado en poliamina que está exento de funcionalidad -NH condensable; (b) los componentes de un dispersante de succinimida/amida basado en poliamina, es decir, un alquencil (o alquil) anhídrido succínico y una poliamina, (c) un dispersante de poliéster que contiene hidroxil preparado mediante la reacción de un anhídrido succínico sustituido con un poliol, aminoalcohol, poliamina, o las mezclas de los mismos. Alternativamente, el compuesto intermedio de titanato-succinato se puede hacer reaccionar con otros agentes tales como alcoholes, aminoalcoholes, éter alcoholes, poliéter alcoholes o polioles, o ácidos grasos, y el producto de los mismos se usa directamente o para impartir Ti a un lubricante, o bien se hace reaccionar además con dispersantes succínicos como se han descrito anteriormente. A modo de ejemplo, 1 parte (por mol) de titanato de tetraisopropilo se puede hacer reaccionar con 2 partes (por mol) de un anhídrido succínico sustituido con poliisobutileno a 140-150 °C durante 5 a 6 horas para proporcionar un dispersante o compuesto intermedio modificado con titanio. El material resultante (30 g) se puede hacer reaccionar además con un dispersante de succinimida a partir de un anhídrido succínico sustituido con poliisobutileno y una mezcla de polietileno-poliamina (127 g + aceite diluyente) a 150 °C durante 1,5 horas, para producir un dispersante de succinimida modificado con titanio. En ciertas realizaciones, se pueden hacer reaccionar o combinar compuestos de titanio tales como carboxilatos de Ti (por ejemplo, citrato, tartrato) con un dispersante. Tal tratamiento puede mejorar las propiedades de solubilidad del compuesto de Ti.

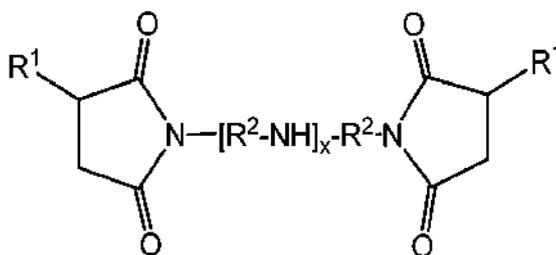
25 En una realización, el compuesto de titanio soluble en aceite puede comprender un alcóxido o carboxilato de titanio (IV). Un alcóxido adecuado es 2-etilhexóxido de titanio (IV) u otros alcóxidos en los que el grupo alcoxi puede contener de 3 a 20 átomos de carbono o de 4 a 15 o de 6 a 12 u 8 átomos de carbono. Los grupos alcoxi pueden ser lineales o ramificados. Un carboxilato adecuado es neodecanoato de titanio (IV) u otros carboxilatos en los que el grupo carboxilato puede contener de 3 a 20 átomos de carbono o de 4 a 18 o de 6 a 16 o de 8 a 12 o 10 átomos de carbono. El grupo carboxilato puede ser ramificado o, alternativamente, lineal.

35 El compuesto de titanio soluble en aceite está presente en la composición de lubricante en una cantidad para proporcionar de 5 a 10.000 o a 5000 o a 1000 partes por millón en peso (ppm) de titanio, alternativamente de 10 a 500 ppm o de 20 a 400 ppm o de 50 a 200 ppm. En otras realizaciones la cantidad de titanio puede ser de 5 a 45 ppm. Se cree que se pueden obtener beneficios de limpieza/antiincrustación/antioxidación con concentraciones relativamente bajas de titanio, por ejemplo, 5 - 100 u 8 - 50 u 8 - 45 o 10 - 45 o 15 - 30 o 10 - 25 partes por millón de titanio o de 1 a menos de 50 partes por millón, o de 8 a menos de 50 partes por millón en peso de Ti, independientemente de la parte aniónica del compuesto. Se cree que cantidades en exceso de 50 o 70 o 100 partes por millón también serán eficaces.

45 El compuesto de titanio se puede impartir a la composición de lubricante de cualquier forma conveniente, tal como por adición al lubricante acabado de otro modo (tratamiento superficial) o por mezcla previa del compuesto de titanio en forma de un concentrado en un aceite u otro disolvente adecuado en cualquier forma conveniente, opcionalmente junto con uno o más componentes adicionales tales como un antioxidante, un modificador de fricción tal como monooleato de glicerol, un dispersante tal como un dispersante de succinimida, o un detergente tal como un detergente de fenato sulfurado superbásico. Tales componentes adicionales, por lo general junto con aceite diluyente, se pueden incluir por lo general en un paquete de aditivo denominado en ocasiones paquete DI (detergente y un inhibidor).

50 Se pueden usar componentes convencionales adicionales en la preparación de un lubricante de acuerdo con la presente invención, por ejemplo, los aditivos empleados por lo general en un lubricante de cárter. Los lubricantes de cárter pueden contener por lo general cualquiera o la totalidad de los siguientes componentes descritos a continuación en el presente documento. Un aditivo tal es un dispersante sin cenizas o dispersante polimérico distinto del producto de condensación que se ha descrito anteriormente, es decir, distinto de un producto de condensación de un polímero funcionalizado carboxílico con un resto aromático. Los dispersantes se conocen bien en el campo de los lubricantes e incluyen principalmente lo que se conoce como dispersantes sin cenizas y dispersantes poliméricos. Los dispersantes sin cenizas se denominan de ese modo debido a que, tal como se suministran, no contienen metal y de ese modo no contribuyen normalmente a la ceniza sulfatada cuando se añaden a un lubricante. Sin embargo, por supuesto, pueden interactuar con metales ambientales una vez se añaden a un lubricante que incluye especies que contienen metales. Los dispersantes sin cenizas se caracterizan por un grupo polar unido a una cadena de hidrocarburo de peso molecular relativamente alto. Los dispersantes sin cenizas habituales incluyen alquencil succinimidias de cadena larga N-sustituidas, que tienen una diversidad de estructuras químicas incluyendo por lo general

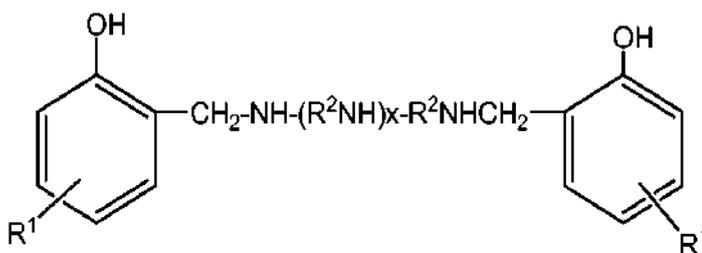
65



5 donde cada R¹ es independientemente un grupo alquilo, frecuentemente un grupo poliisobutileno con un peso molecular (M_n) de 500-5000 basado en el precursor de poliisobutileno, y R² son grupos alquilenos, habitualmente grupos etileno (C₂H₄). Cuando x es 1, la parte derivada de amina de la molécula puede corresponder a dietilentriamina; cuando x es 2, trietilentetraamina; cuando x es 3, tetraetilenpentaamina. Los valores de x pueden ser de 1 a 8 o de 2 a 6 o de 3 a 4. Tales moléculas derivan habitualmente de la reacción de un agente acilante de alqueno con una poliamina, y es posible una amplia diversidad de uniones entre los dos restos además de la estructura imida individual mostrada anteriormente, incluyendo una diversidad de amidas y sales de amonio cuaternario. Además, es posible una diversidad de modos de unión de los grupos R¹ en la estructura de la imida, incluyendo diversas uniones cíclicas. La relación de los grupos carbonilo del agente acilante con respecto a los átomos de nitrógeno de la amina puede ser de 1:0,5 a 1:3, y en otros casos de 1:1 a 1:2,75 o de 1:1,5 a 1:2,5. Ciertos de estos materiales también se pueden describir como el producto de condensación de un anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo o un equivalente reactivo del mismo con una poli(alquilenamina). Los dispersantes de succinimida se describen con mayor detalle en los documentos de Patente de Estados Unidos 4.234.435 y 3.172.892 y en el documento de Patente EP 0355895. Estos dispersantes pueden ser similares a los descritos anteriormente excepto porque por lo general no comprenderán un resto aromático.

20 Otras clases de dispersantes sin cenizas son ésteres de alto peso molecular. Estos materiales son similares a las succinimidias descritas anteriormente excepto porque se puede observar que se han preparado por reacción de un agente de acilación de hidrocarbilo y un alcohol alifático polihídrico tal como glicerol, pentaeritritol, o sorbitol. Tales materiales se describen con más detalle en el documento de Patente de Estados Unidos 3.381.022.

25 Otra clase de dispersantes sin cenizas son las bases de Mannich. Se trata de materiales que se forman mediante la condensación de un fenol sustituido con alquilo, de peso molecular más elevado, una alquilenpoliamina, y un aldehído tal como formaldehído. Tales materiales pueden tener la estructura general



30 (incluyendo una diversidad de isómeros y similares) y se describen con más detalle en el documento de Patente de Estados Unidos 3.634.515.

35 Otros dispersantes incluyen aditivos dispersantes poliméricos, que por lo general son polímeros basados en hidrocarburos que contienen funcionalidad polar para impartir características de dispersión al polímero. De nuevo, estos pueden ser similares a los dispersantes de la tecnología desvelada anteriormente, excepto porque por lo general no comprenderán el componente aromático requerido.

40 Algunos dispersantes también se pueden tratar después por reacción con cualquiera de una diversidad de agentes. Entre estos se encuentran urea, tiourea, dimercaptotiadiazoles, disulfuro de carbono, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarburo, nitrilos, epóxidos, compuestos de boro, y compuestos de fósforo. Algunas referencias que detallan un tratamiento de este tipo se enumeran en el documento de Patente de Estados Unidos 4.654.403.

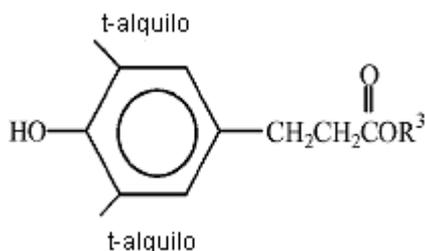
45 La cantidad de cualquiera de tales dispersantes o dispersantes suplementarios, si estuvieran presentes, puede ser de un 0,1 a un 8 por ciento en peso del lubricante, o de un 0,5 a un 5, o de un 1 a un 4, o de un 2 a un 3 por ciento.

Otro aditivo que puede estar presente es un detergente, por lo general, un detergente que contiene metal. Los detergentes más convencionales, como se usan en el campo de lubricación de motores, proporcionan basicidad o TBN al lubricante, debido a la presencia de compuestos metálicos básicos (hidróxidos, óxidos, o carbonatos metálicos, por lo general basados en materiales tales como calcio, magnesio o sodio). Tales detergentes metálicos sobrebásicos, también conocidos como sales sobrebásicas o superbásicas, son por lo general sistemas newtonianos homogéneos, de una sola fase caracterizados por un contenido de metal en exceso con respecto al que estaría presente para la neutralización de acuerdo con la estequiometría del metal y el compuesto orgánico ácido particular que reacciona con el metal. La cantidad en exceso de metal normalmente se expresa en términos de proporción de metal. La expresión "proporción de metal" es la proporción de los equivalentes totales de 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 4,5 veces más metal del que está presente en una sal normal tendrá un exceso de metal de 3,5 equivalentes, o una proporción de 4,5. En una realización, la composición de lubricante puede comprender un detergente sobrebásico que tiene una proporción de metal de al menos 3, al menos 5, al menos 8, o al menos 10 y hasta, por ejemplo, 20 o 15 o 12 o 10.

Los materiales sobrebásicos se preparan por lo general por reacción de un material ácido (por lo general un ácido inorgánico o ácido carboxílico inferior tal como dióxido de carbono) con una mezcla de un compuesto orgánico ácido (también denominado sustrato), un exceso estequiométrico de una base de metal, por lo general en un medio de reacción de un disolvente orgánico, inerte (por ejemplo, aceite mineral, nafta, tolueno, xileno) para el sustrato orgánico ácido. Opcionalmente, está presente una pequeña cantidad de promotor tal como un fenol o alcohol. El sustrato orgánico ácido tendrá normalmente un número de átomos de carbono suficientes para proporcionar un grado de solubilidad en aceite.

El sustrato orgánico ácido puede comprender un ácido sulfónico tal como, por ejemplo, un ácido bencenosulfónico sustituido con hidrocarbilo, que proporciona un detergente de sulfonato, un ácido carboxílico, que proporciona un detergente de carboxilato (una especie de la que son detergentes de salicilato), un fenol o un fenol unido con puente de azufre, que proporciona un detergente de fenato, o un ácido fosfónico, que proporciona un detergente de fosfonato. Otros tipos de detergentes incluyen detergentes de salixarato y saligenina. Tales materiales sobrebásicos y sus métodos o preparación son bien conocidos por los expertos en la materia. Algunos documentos de patente que describen técnicas para preparar sales metálicas básicas de ácidos sulfónicos, ácidos carboxílicos, fenoles, ácidos fosfónicos, y mezclas de cualquiera de dos o más de estos incluyen los documentos de Patente de Estados Unidos 2.501.731; 2.616.905; 2.616.911; 2.616.925; 2.777.874; 3.256.186; 3.384.585; 3.365.396; 3.320.162; 3.318.809; 3.488.284; y 3.629.109. Algunos detergentes de salixarato se describen en el documento de Patente de Estados Unidos 6.200.936 y en el documento de Publicación PCT WO 01/56968. Algunos detergentes de saligenina se describen en el documento de Patente de Estados Unidos 6.310.009. En algunas realizaciones, el detergente puede comprender un detergente de fenato sulfurado sobrebásico, que puede estar presente en una cantidad de un 0,1 a un 2 por ciento en peso o de un 0,2 a un 1 por ciento o de un 0,4 a un 0,8 por ciento. En algunas realizaciones, el detergente puede comprender un detergente de sulfonato, que puede estar presente en una cantidad de de un 0,1 a un 2 por ciento en peso o de un 0,2 a un 1 por ciento o de un 0,5 a un 0,9 por ciento. En ciertas realizaciones puede estar presente tanto un detergente de fenato sulfurado como un detergente de sulfonato, en una cantidad total de un 0,2 a un 4 por ciento en peso, o de un 0,5 a un 2,5 por ciento o de un 1,0 a un 1,5 por ciento.

Otro componente puede ser un antioxidante. Los antioxidantes incluyen antioxidantes fenólicos, que pueden comprender un fenol sustituido con butilo que contiene 2 o 3 grupos t-butilo. La posición para también puede estar ocupada por un grupo hidrocarbilo o un grupo que une con puente dos anillos aromáticos. Los últimos antioxidantes se describen con mayor detalle en el documento de Patente de Estados Unidos 6.559.105. Un tipo específico y útil de antioxidante fenólico es un éster fenólico impedido, que puede tener la estructura general



en la que R^3 es un grupo hidrocarbilo tal como un grupo alquilo que contiene, por ejemplo, de 1 a 18 o de 2 a 12 o de 2 a 8 o de 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, 4 o 8 átomos de carbono; y el t-alquilo puede ser t-butilo. Tales antioxidantes y su preparación se describen con mayor detalle en el documento de Patente de Estados Unidos 6.559.105.

Los antioxidantes también incluyen aminas aromáticas, tales como difenilaminas alquiladas y fenilnaftilaminas alquiladas, incluyendo fenil- α -naftilamina ("PANA") y PANA alquilada. Algunas difenilaminas alquiladas habituales

incluyen difenilamina nonilada. Los antioxidantes de amina aromática, como se describen en el presente documento, serán por lo general antioxidantes no poliméricos, que se distinguen de los materiales que contienen compuesto aromático polimérico de la tecnología descrita anteriormente en el presente documento, algunos de los cuales pueden presentar una cierta actividad antioxidante. Otros antioxidantes incluyen olefinas sulfuradas, compuestos de titanio, y compuestos de molibdeno. El documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.285.822, por ejemplo, desvela composiciones lubricantes de aceite que contienen una composición que contiene molibdeno y azufre. La Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos 2006-0217271 desvela una diversidad de compuestos de titanio, incluyendo alcóxidos de titanio y dispersantes titanados, materiales que también pueden impartir mejoras en el control y la capacidad de filtración de depósitos. Algunas cantidades de antioxidantes habituales dependerán, por supuesto, del antioxidante específico y su eficacia individual, pero algunas cantidades totales ilustrativas pueden ser de un 0,01 a un 5 por ciento en peso o de un 0,05 a un 3 por ciento o de un 0,1 a un 1 por ciento o de un 0,2 a un 0,5 por ciento o de un 0,15 a un 4,5 por ciento o de un 0,2 a un 4 por ciento. Además, puede estar presente más de un antioxidante, y ciertas combinaciones de estos pueden ser sinérgicas en su efecto global combinado.

En las composiciones de esta tecnología se pueden incluir algunos mejoradores de la viscosidad (en ocasiones también denominados mejoradores del índice de viscosidad o modificadores de la viscosidad). Los mejoradores de la viscosidad son por lo general polímeros, incluyendo poliisobutenos, ésteres del ácido polimetacrílico, polímeros de dieno hidrogenado, polialquilestirenos, copolímeros esterificados de estireno-anhídrido maleico, copolímeros hidrogenados de alquenilareno-dieno conjugado, y poliolefinas. Se conocen algunos mejoradores de la viscosidad multifuncionales, que también tienen propiedades dispersantes y/o antioxidantes y se pueden usar opcionalmente.

Otro posible aditivo es un agente antidesgaste. Algunos ejemplos de agentes antidesgaste incluyen agentes antidesgaste/de presión extrema que contienen fósforo tales como tiofosfatos metálicos, ésteres de ácido fosfórico y sales de los mismos, ácidos carboxílicos que contienen fósforo, ésteres, éteres, y amidas; y fosfitos. En ciertas realizaciones, un agente antidesgaste de fósforo puede estar presente en una cantidad para proporcionar de un 0,01 a un 0,2 o de un 0,015 a un 0,15 o de un 0,02 a un 0,1 o de un 0,025 a un 0,08 por ciento de fósforo. A menudo, el agente antidesgaste es un dialquilditiofosfato de cinc (ZDP). Para un ZDP habitual, que puede contener un 11 por ciento de P (calculado sobre una base sin aceite), algunas cantidades adecuadas pueden incluir de un 0,09 a un 0,82 o a un 1,0 por ciento. Algunos agentes antidesgaste que contienen fósforo incluyen ésteres de borato (incluyendo epóxidos borados), compuestos de ditiocarbamato, compuestos que contienen molibdeno, y olefinas sulfuradas.

Otros tipos de agentes antidesgaste incluyen ésteres de tartrato, tartramidas, y tartrimidas, tales como tartrímida de oleilo, así como ésteres, amidas, e imidas de ácidos hidroxi-policarboxílicos en general. Estos materiales también pueden impartir funcionalidad adicional a un lubricante más allá del rendimiento antidesgaste. Estos materiales se describen con mayor detalle en el documento de Publicación Estados Unidos 2006-0079413 y en el documento de Publicación PCT WO2010/077630.

El lubricante también puede contener una sal metálica de un ácido fosforoso. Las sales metálicas de fórmula $[(R^8O)(R^9O)P(=S)-S]_n-M$ en la que R^8 y R^9 son independientemente grupos hidrocarbilo que contienen de 3 a 30 átomos de carbono, se pueden obtener fácilmente mediante calentamiento de pentasulfuro de fósforo (P_2S_5) y un alcohol o fenol para formar un ácido O,O-dihidrocarbilo fosforoditioico. El alcohol que reacciona para proporcionar los grupos R^8 y R^9 puede ser una mezcla de alcoholes, por ejemplo, una mezcla de isopropanol y 4-metil-2-pentanol, y en algunas realizaciones, una mezcla de un alcohol secundario y un alcohol primario, tal como isopropanol y 2-etilhexanol. El ácido resultante se puede hacer reaccionar con un compuesto de metal básico para formar la sal. El metal M, que tiene una valencia n, por lo general es aluminio, plomo, estaño, manganeso, cobalto, níquel, cinc, o cobre, y en muchos casos, cinc, para formar dialquilditiofosfatos de cinc. Tales materiales se conocen bien y están fácilmente disponibles para los expertos en la materia de la formulación de lubricantes. Algunas variaciones adecuadas para proporcionar una buena retención de fósforo en un motor se desvelan, por ejemplo, en el documento de solicitud publicada de Estados Unidos 2008-0015129; véanse, por ejemplo, las reivindicaciones.

Otros aditivos que se pueden usar opcionalmente en aceites lubricantes incluyen depresores del punto de fluencia, agentes de presión extrema, agentes antidesgaste, estabilizantes del color, y agentes antiespumantes.

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 a los que se añaden inicialmente. Por ejemplo, algunos iones metálicos (por ejemplo, de un detergente) pueden migrar a otros sitios ácidos o aniónicos de otras moléculas. Los productos formados de este modo, incluyendo los productos formados después de usar la composición de la presente invención en su uso destinado, pueden no ser susceptibles de fácil descripción. Sin embargo, todas las modificaciones y productos de reacción de este tipo están incluidos dentro del alcance de la presente invención; la presente invención incluye la composición preparada por mezcla de los componentes descritos anteriormente.

Los lubricantes descritos en el presente documento se pueden usar para lubricar un dispositivo mecánico, proporcionando el lubricante al dispositivo. El dispositivo puede ser un motor de combustión interna tal como un motor de automóvil de gasolina o diesel, un motor diesel de gran potencia, un motor diesel marino, o un motor

estacionario. Tales motores se pueden lubricar en el cárter, y el lubricante se puede proporcionar al cárter desde donde puede lubricar las partes móviles del motor. Alternativamente, el lubricante se puede suministrar desde una fuente separada, no una parte de un cárter.

5 Ejemplos

Se prepara una serie de formulaciones de lubricante que contiene los siguientes componentes, dados como porcentaje en peso:

- 10 2,19 % de detergentes de sulfonato y fenato de calcio sobrebásico (incluyendo aproximadamente un 40 % de aceite diluyente)
- 1,1 % de dialquilditiofosfato de cinc (incluyendo un 9 % de aceite)
- 1,5 % de dispersante modificador de la viscosidad, que contiene un componente de compuesto de nitrógeno aromático (incluyendo un 66,5 % de aceite diluyente)
- 15 0,5 % de antioxidante de éster fenólico impedido
- 0,3 % de antioxidante de amina aromática
- 0,1 % de anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo
- Cantidades menores de inhibidor(es) de la corrosión y agente(s) antiespumante. Componentes adicionales - véase a continuación
- 20 Aceite base de viscosidad lubricante - aceite base del Grupo II en una cantidad hasta = 100 %

Se preparan seis formulaciones de lubricante específicas mediante inclusión, junto con los componentes mencionados anteriormente, de los materiales enumerados en la tabla que sigue a continuación, en las cantidades indicadas. Cada formulación de lubricante se somete a un ensayo de Tiempo de Inducción de la Oxidación mediante Calorimetría de Barrido Diferencial Presurizado ACEA E-5. En este ensayo, una muestra de lubricante se calienta en una celda de presión capaz de presurización hasta 700 kPa (100 psi), a la que se suministra aire comprimido. Después del equilibrio a 50 °C, la temperatura aumenta hasta 210 °C, a 40 °C por minuto y se mantiene a 210 °C hasta que se detecta un suceso de oxidación mediante flujo de calor. El tiempo de inducción de oxidación es el tiempo, que comienza cuando se alcanzan 100 °C, hasta el inicio del suceso de oxidación. Los resultados se informan en minutos en el inicio de la oxidación. Los periodos de tiempo más largos indican una estabilidad mayor.

Ejemplo	Componente(s) adicional	% del componente	OIT (min)
C1	Dispersante de succinimida, de poli(etilenaminas), incl. un 50 % de aceite	4 %	90
C2	Dispersante de succinimida, de poli(etilenaminas), incl. un 50 % de aceite	7 %	82
C3	Dispersante de succinimida, de poli(etilenaminas), incl. un 50 % de aceite	4 %	96
	Dispersante de succinimida, de amina aromática, incl. un 50 % de aceite	3 %	
C4	Dispersante de succinimida, de poli(etilenaminas), incl. un 50 % de aceite	4 %	127
	Titanato de tetra(2-etilhexilo)	0,12 %	
C5	Dispersante de succinimida, de poli(etilenaminas), incl. un 50 % de aceite	7 %	122
	Titanato de tetra(2-etilhexilo)	0,12 %	
6	Dispersante de succinimida, de poli(etilenaminas), incl. un 50 % de aceite	4 %	164
	Dispersante de succinimida, de amina aromática, incl. un 50 % de aceite	3 %	
	Titanato de tetra(2-etilhexilo)	0,12 %	

En la tabla anterior, los ejemplos C1 a C5 son ejemplos comparativos o de referencia. El dispersante de succinimida de la amina aromática es un producto de condensación de succinimida sustituida con poliisobuteno con una amina aromática que comprende, en gran parte, moléculas de las que se cree que tienen la estructura de Fórmula (2), mencionada anteriormente, incluyendo isómeros de las mismas. El titanato de tetra(2-etilhexilo) se usa en una cantidad para proporcionar 100 ppm de Ti al lubricante.

Los resultados muestran que la presencia o ausencia de cualquiera del dispersante de succinimida aromática o del dispersante de succinimida basado en poli(etilenamina) convencional tiene poco efecto en la estabilidad oxidativa (comparar los Ejemplos C1, C2, y C3). La adición de 100 ppm de titanio soluble a los lubricantes de C1 y C2 conduce a un aumento de la estabilidad discreto de aproximadamente un 41 a un 49 %, en términos de OIT (comparar C4 con C1 y C5 con C2). Sin embargo, cuando se añaden 100 ppm de titanio a un lubricante que también contiene el dispersante de succinimida aromática, el OIT aumenta en aproximadamente un 70 % con respecto a un valor en exceso de 160 minutos (comparar el Ejemplo 6 con C2). Esto representa un aumento significativo e inesperado de la estabilidad oxidativa.

5 La mención de cualquier documento no es una admisión de que tal documento se clasifique como técnica anterior o que constituya el conocimiento general de la persona experta en cualquier jurisdicción. Se debe entender que los límites superior e inferior de cantidad, intervalo y proporción establecidos en el presente documento se pueden combinar de forma independiente. Del mismo modo, los intervalos y cantidades para cada elemento de la invención se pueden usar junto con los intervalos o cantidades para cualquiera de los otros elementos. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "que consiste esencialmente en" permite la inclusión de sustancias que no influyen materialmente en las características básicas y novedosas de la composición en consideración.

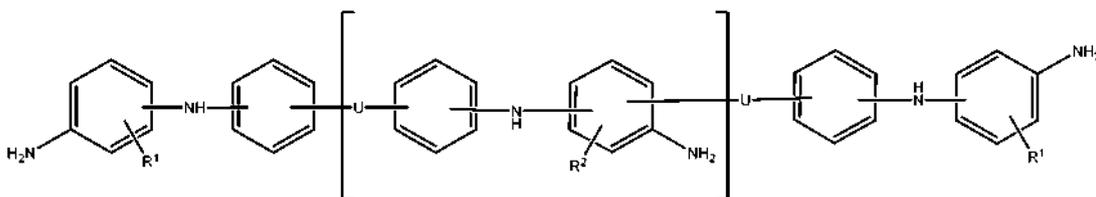
REIVINDICACIONES

1. Composición de lubricante, que comprende:

- 5 (a) un aceite de viscosidad lubricante;
 (b) de un 0,2 a un 5 por ciento en peso de un dispersante que comprende el producto de condensación de un polímero funcionalizado carboxílico con un resto aromático a través de una unión amida, imida, o éster; en la que el dispersante comprende un producto de condensación con una amina aromática que tiene al menos 3 anillos aromáticos y al menos un grupo amino primario o secundario; y
 10 (c) un compuesto de titanio soluble en aceite, en la que el compuesto de titanio soluble en aceite está presente en una cantidad para proporcionar de 5 a 10.000 partes por millón en peso de titanio.

2. La composición de lubricante de la reivindicación 1 en la que la amina aromática está representada por la estructura

15



en la que independientemente cada variable

- 20 R^1 y R^2 son hidrógeno o grupos alquilo C1-5;
 U es un grupo alifático, alicíclico, o aromático; y
 w es de cero a 9.

3. La composición de lubricante de la reivindicación 1 en la que el dispersante comprende un producto de condensación con una amina aromática nitrosustituida.

4. La composición de lubricante de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en la que el polímero funcionalizado carboxílico comprende un resto de poliisobutileno de peso molecular promedio en número de 500 a 10.000 que porta al menos un grupo anhídrido succínico.

5. La composición de lubricante de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en la que el dispersante de (b) comprende (i) un resto de poliisobutileno de peso molecular promedio en número de 500 a 10.000 que porta al menos un grupo anhídrido succínico condensado con una amina aromática que tiene al menos 3 anillos aromáticos y que tiene al menos un grupo amino primario o secundario y (ii) un producto de condensación de un copolímero de olefina que porta múltiples grupos carboxílicos con una amina aromática nitrosustituida.

6. La composición de lubricante de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en la que el compuesto de titanio soluble en aceite comprende un alcóxido o carboxilato de titanio (IV).

7. La composición de lubricante de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en la que el compuesto de titanio soluble en aceite comprende 2-etilhexóxido de titanio (IV).

8. La composición de lubricante de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en la que el compuesto de titanio soluble en aceite comprende neodecanoato de titanio.

9. La composición de lubricante de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 de comprende además de un 0,5 a un 5 por ciento en peso de un dispersante sin cenizas o un dispersante polimérico distinto de un producto de condensación de un polímero funcionalizado carboxílico con un resto aromático.

10. La composición de lubricante de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que comprende además de un 0,05 a un 3 por ciento en peso de un antioxidante de amina aromática no polimérico.

11. La composición de lubricante de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 que comprende además al menos un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en modificadores de la viscosidad, depresores del punto de fluencia, detergentes que contienen metales, dialquilditiocarbamatos de cinc, y agentes antidesgaste.

12. Un método para lubricar un dispositivo mecánico que comprende suministrar a dicho dispositivo la composición de lubricante de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

- 5 13. Un método para mejorar la estabilidad oxidativa de un lubricante para un dispositivo mecánico, que comprende incluir en dicho lubricante (b) de un 0,2 a un 5 por ciento en peso de un dispersante que comprende el producto de condensación de un polímero funcionalizado carboxílico con un resto aromático a través de una unión amida, imida, o éster; en el que el dispersante comprende un producto de condensación con una amina aromática que tiene al menos 3 anillos aromáticos y al menos un grupo amino primario o secundario; y (c) un compuesto de titanio soluble en aceite, en el que el compuesto de titanio soluble en aceite está presente en una cantidad para proporcionar de 5 a 10.000 partes por millón en peso de titanio.