

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 172**

51 Int. Cl.:

C10M 159/20 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

C10N 30/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.04.2008 PCT/EP2008/002837**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2008 WO08128656**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.04.2008 E 08735146 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2167620**

54 Título: **Un hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado para reducir la precipitación de asfalto**

30 Prioridad:

24.04.2007 EP 07106870

23.08.2007 EP 07114878

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.03.2017

73 Titular/es:

**INFINEUM INTERNATIONAL LTD (100.0%)
PO BOX 1 MILTON HILL
OXFORD OX13 6BB, GB**

72 Inventor/es:

**BERTRAM, RICHARD, DAVID;
DOWDING, PETER, JOHN y
WATTS, PETER**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 605 172 T3

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

DESCRIPCIÓN

Un hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado para reducir la precipitación de asfalto

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a un detergente, en particular, un hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado, preferiblemente un detergente de salicilato sustituido con hidrocarbilo. Esta invención también se refiere a un método para reducir la precipitación de asfaltenos que puede dar como resultado la formación de 'pintura negra' en un motor, en particular, un motor diésel marino.

Antecedentes de la invención

- 10 En los motores de pistón tubular marinos, generalmente se usa gasóleo pesado ('HFO') para la marcha en alta mar. El gasóleo pesado es la fracción más pesada de destilado de petróleo y comprende una mezcla compleja de moléculas incluyendo hasta 15% de asfaltenos, que se definen como la fracción de destilado de petróleo que es insoluble en un exceso de hidrocarburo alifático (p. ej. heptano) pero que muestra solubilidad en disolventes aromáticos (p. ej. tolueno). Los asfaltenos pueden entrar en el lubricante del motor como contaminantes bien a través del cilindro o bien de las bombas y los inyectores de combustible, y entonces se puede producir la precipitación de asfaltenos, manifestada en 'pintura negra' o 'lodo negro' en el motor. La presencia de tales depósitos carbonosos sobre la superficie del pistón puede actuar como una capa aislante, que puede dar como resultado la formación de grietas, que a continuación se propagan a través del pistón. Si una grieta traspasa totalmente, entonces los gases de combustión calientes pueden entrar en el cárter, lo que puede dar como resultado una explosión en el cárter.

- 20 Una característica de diseño clave de los aceites para motores de pistón tubular ('TPEO') es la prevención de la precipitación de asfaltenos, pero, con el uso actual de aceites de base del Grupo II, su eficacia a este respecto se ha reducido.

- 25 El documento WO 96/26995 divulga el uso de un fenol sustituido con hidrocarbilo para reducir la 'pintura negra' en un motor diésel. El documento WO 96/26996 divulga el uso de un desemulsionante para emulsiones de agua en aceite, por ejemplo, un polioxialquilenpoliol, para reducir la 'pintura negra' en motores diésel.

El documento EP 1233053A divulga detergentes sobrebasificados que tienen un TBN de 200 o más (ASTM D2896) un ingrediente activo de 70% en masa o más (siendo el ingrediente activo toda la materia distinta al aceite de base), una viscosidad cinemática a 100°C de menos de 1.000 mm²s⁻¹ y un índice de basicidad de menos de 13.

- 30 El objetivo de la presente invención es reducir la precipitación de asfaltenos o 'pintura negra' en un motor, en particular un motor diésel marino. El objetivo de la presente invención también es reducir la precipitación de asfaltenos o 'pintura negra' en un motor que usa una composición de aceite lubricante que comprende un material de base del Grupo II.

Compendio de la invención

- 35 Según la presente invención, se proporciona un detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado que tiene un índice de basicidad de menos de 2 y un grado de carbonatación de 80% o más, en donde el grado de carbonatación es el porcentaje de carbonato presente en el detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado expresado como el porcentaje molar con relación a la base en exceso total en el detergente.

Por 'índice de basicidad' se entiende la relación molar de base total a jabón total en el detergente sobrebasificado.

- 40 El detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado tiene preferiblemente un grado de carbonatación de 85% o más, preferiblemente al menos 86%, más preferiblemente al menos 87%, aún más preferiblemente al menos 90%, incluso más preferiblemente al menos 91% y lo más preferiblemente al menos 92%. El grado de carbonatación es preferiblemente como mucho 100%, y más preferiblemente como mucho 99%.

- 45 Según la presente invención, también se proporciona una composición de aceite lubricante que incluye un aceite de viscosidad lubricante y un detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado que tiene un índice de basicidad de menos de 2 y un grado de carbonatación de 80% o más, en donde el grado de carbonatación es el porcentaje de carbonato en el detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado expresado como un porcentaje molar con relación a la base en exceso total en el detergente. El aceite de viscosidad lubricante es preferiblemente un material de base del Grupo II.

- 50 La composición de aceite lubricante es preferiblemente un aceite para motores de pistón tubular ('TPEO').

Según la presente invención, también se proporciona un método para reducir la precipitación de asfaltenos o 'pintura negra' en un motor, incluyendo el método la etapa de lubricar el motor con una composición de aceite lubricante que incluye un aceite de viscosidad lubricante y un detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico

sobrebasificado que tiene un índice de basicidad de menos de 2 y un grado de carbonatación de 80% o más, en donde el grado de carbonatación es el porcentaje de carbonato presente en el detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado expresado como un porcentaje molar con relación a la base en exceso total en el detergente. El aceite de viscosidad lubricante es preferiblemente un material de base del Grupo II.

5 Por otra parte, según la presente invención, se proporciona el uso en una composición de aceite lubricante, para reducir la precipitación de asfaltenos o 'pintura negra' en un motor, de un detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado que tiene un índice de basicidad de menos de 2 y un grado de carbonatación de 80% o más, en donde el grado de carbonatación es el porcentaje de carbonato presente en el detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado expresado como un porcentaje molar con relación a la base en exceso total en el detergente.

El motor es preferiblemente un motor diésel marino.

El detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado es preferiblemente un detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo cálcico. El detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado es preferiblemente un detergente de salicilato metálico sobrebasificado, preferiblemente un detergente de salicilato cálcico sobrebasificado.

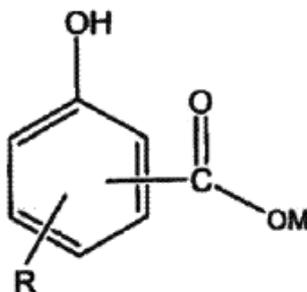
Descripción detallada de la invención

Detergentes

Un detergente es un aditivo que reduce la formación de depósitos en el pistón, por ejemplo depósitos de barniz y laca a alta temperatura, en motores; normalmente tiene propiedades neutralizadoras de ácido y es capaz de mantener sólidos finamente divididos en suspensión. La mayoría de los detergentes se basan en "jabones" metálicos: esto es sales metálicas de compuestos orgánicos ácidos, a veces denominadas tensioactivos.

Los detergentes comprenden generalmente una cabeza polar con una cola hidrófoba larga, comprendiendo la cabeza polar una sal metálica de un compuesto orgánico ácido. Se pueden incluir grandes cantidades de una base metálica al hacer reaccionar un exceso de una base metálica, tal como un óxido o hidróxido, con un gas ácido tal como dióxido de carbono para dar un detergente sobrebasificado que comprende detergente neutralizado como la capa externa de una micela de base metálica (p. ej. carbonato).

El tensioactivo de la presente invención es un ácido hidroxibenzoico sustituido con hidrocarbilo, preferiblemente un ácido salicílico sustituido con hidrocarbilo. El hidrocarbilo incluye alquilo o alqueno. El hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado tiene típicamente la estructura mostrada:



30 en la que R es un grupo alifático lineal o ramificado, preferiblemente un grupo hidrocarbilo, y más preferiblemente un grupo alquilo, incluyendo grupos alquilo de cadena lineal o ramificada. Puede haber más de un grupo R unido al anillo de benceno. M es un metal alcalino (p. ej. litio, sodio o potasio) o alcalinotérreo (p. ej. calcio, magnesio, bario o estroncio). Se prefiere calcio o magnesio; se prefiere especialmente el calcio. El grupo COOM puede estar en la posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo; se prefiere la posición orto. El grupo R puede estar en la posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo.

Los ácidos hidroxibenzoicos se preparan típicamente mediante la carboxilación, mediante el procedimiento de Kolbe-Schmitt, de fenóxidos, y, en ese caso, generalmente se obtendrán (normalmente en un diluyente) mezclados con fenol no carboxilado. Los ácidos hidroxibenzoicos pueden estar no sulfurizados o sulfurizados, y pueden estar químicamente modificados y/o contener sustituyentes adicionales. Procedimientos para sulfurizar un ácido hidroxibenzoico sustituido con hidrocarbilo son muy conocidos por los expertos en la técnica, y se describen, por ejemplo, en el documento US 2007/0027057.

En ácidos hidroxibenzoicos sustituidos con hidrocarbilo, el grupo hidrocarbilo es preferiblemente alquilo (incluyendo grupos alquilo de cadena lineal o ramificada), y los grupos alquilo contienen ventajosamente de 5 a 100, preferiblemente de 9 a 30, especialmente de 14 a 24, átomos de carbono.

El término "sobrebásificado" se usa generalmente para describir detergentes metálicos en los que la relación del número de equivalentes del resto metálico al número de equivalentes del resto ácido es mayor de uno. El término 'poco básificado' se usa para describir detergentes metálicos en los que la relación de equivalentes del resto metálico al resto ácido es mayor de 1, y hasta aproximadamente 2. El hidroxibenzoato metálico de la presente invención está poco básificado.

Por una "sal cálcica sobrebásificada de tensioactivos" se entiende un detergente sobrebásificado en el que los cationes metálicos de la sal metálica insoluble en aceite son esencialmente cationes calcio. Pequeñas cantidades de otros cationes pueden estar presentes en la sal metálica insoluble en aceite, pero típicamente al menos 80, más típicamente al menos 90, por ejemplo al menos 95% en moles, de los cationes en la sal metálica insoluble en aceite, son iones calcio. Cationes distintos al calcio se pueden derivar, por ejemplo, del uso en la fabricación del detergente sobrebásificado de una sal de tensioactivo en la que el catión es un metal distinto de calcio. Preferiblemente, la sal metálica del tensioactivo también es calcio.

Los detergentes metálicos sobrebásificados carbonatados comprenden típicamente nanopartículas amorfas. Adicionalmente, existen divulgaciones de materiales en forma de nanopartículas que comprenden carbonato en las formas cristalinas de calcita y vaterita.

La basicidad de los detergentes preferiblemente se expresa como un número de base total (TBN). Un número de base total es la cantidad de ácido necesaria para neutralizar toda la basicidad del material sobrebásificado. El TBN se puede medir usando el patrón de ASTM D2896 o un procedimiento equivalente. El detergente puede tener un TBN bajo (es decir, un TBN de menos de 50), un TBN medio (es decir, un TBN de 50 a 150) o un TBN alto (es decir, un TBN de más de 150, tal como 150-500). Los detergentes preferidos según la invención tienen un TBN de hasta 150.

Los hidroxibenzoatos sustituidos con hidrocarbilo metálicos sobrebásificados se pueden preparar mediante cualquiera de las técnicas empleadas en la especialidad. Un método general es como sigue:

1. Neutralización de ácido hidroxibenzoico sustituido con hidrocarbilo con exceso molar de base metálica para producir un complejo de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico ligeramente sobrebásificado, en una mezcla de disolventes que consiste en un hidrocarburo volátil, un alcohol y agua;
2. Carbonatación para producir un carbonato metálico dispersado coloidalmente seguido por un período de postreacción;
3. Retirada de sólidos residuales que no están dispersados coloidalmente; y
4. Separación por arrastre para retirar los disolventes del procedimiento.

Los hidroxibenzoatos sustituidos con hidrocarbilo metálicos sobrebásificados se pueden elaborar mediante un procedimiento de sobrebásificación bien discontinuo o bien continuo.

La base metálica (p. ej. hidróxido metálico, óxido metálico, alcóxido metálico y similares), preferiblemente cal (hidróxido cálcico) se puede cargar en uno o más pasos. Las cargas pueden ser iguales o pueden diferir, como también las cargas de dióxido de carbono que las siguen. Cuando se añade una carga de hidróxido cálcico adicional, no se necesita finalizar el tratamiento con dióxido de carbono del paso previo. A medida que avanza la carbonatación, el hidróxido disuelto se convierte en partículas de carbonato coloidales dispersadas en la mezcla de disolvente hidrocarbonado y aceite hidrocarbonado no volátil.

La carbonatación se puede efectuar en uno o más pasos, a lo largo de un intervalo de temperaturas hasta la temperatura de reflujo de los promotores de alcohol. Las temperaturas de adición pueden ser similares, o diferentes, o pueden variar durante cada paso de adición. Fases en las que las temperaturas se elevan y opcionalmente a continuación se reducen pueden preceder a las etapas de carbonatación adicionales.

El disolvente hidrocarbonado volátil de la mezcla de reacción es preferiblemente un hidrocarburo aromático normalmente líquido que tiene un punto de ebullición no mayor de aproximadamente 150°C. Se ha encontrado que los hidrocarburos aromáticos ofrecen ciertos beneficios, p. ej. grados de filtración mejorados, y ejemplos de disolventes adecuados son tolueno, xileno y etilbenceno.

El alcohol es preferiblemente metanol aunque se pueden usar otros alcoholes tales como etanol. La elección correcta de la relación de disolventes de alcohol a hidrocarburo y el contenido de agua de la mezcla de reacción inicial son importantes para obtener el producto deseado.

Se puede añadir aceite a la mezcla de reacción; si es así, aceites adecuados incluyen aceites hidrocarbonados, particularmente los de origen mineral. Son muy adecuados aceites que tienen viscosidades de 15 a 30 cSt a 38°C.

Después del tratamiento final con dióxido de carbono, la mezcla de reacción se calienta típicamente hasta una temperatura elevada, p. ej. por encima de 130°C, para retirar materiales volátiles (agua y cualquier disolvente de alcohol e hidrocarburo restante). Cuando la síntesis es completa, el producto en bruto es turbio como resultado de la

presencia de sedimentos suspendidos. Se clarifica, por ejemplo, mediante filtración o centrifugación. Estas medidas se pueden usar antes o en un punto intermedio o después de la retirada del disolvente.

- 5 Los productos se usan generalmente como una solución oleosa. Si hay insuficiente aceite presente en la mezcla de reacción para retener una solución oleosa después de la retirada de las materias volátiles, se debe añadir aceite adicional. Esto se puede producir antes o en un punto intermedio o después de la retirada del disolvente.

Materiales adicionales pueden formar una parte integral del detergente metálico sobrebasificado. Estos pueden incluir, por ejemplo, ácidos mono- o di-carboxílicos alifáticos de cadena larga. Ácidos carboxílicos adecuados incluían ácidos esteárico y oleico, y ácidos poliisobutilen(PIB)succínicos.

Grado de carbonatación ('DOC')

- 10 Alcanzar el nivel del grado de carbonatación ('DOC') deseado requiere experiencia práctica para determinar el exceso necesario de dióxido de carbono. En estas circunstancias, son esenciales determinaciones analíticas para determinar los niveles del grado de carbonatación ('DOC').

Determinación del Grado de carbonatación ('DOC')

Contenido de carbonato metálico mediante liberación de dióxido de carbono

- 15 Los carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos liberan cuantitativamente dióxido de carbono durante el tratamiento con muchos ácidos fuertes. La absorción de dióxido de carbono liberado por un reactivo adecuado, seguida por valoración, permite el cálculo del contenido de carbonato metálico del detergente. Un enfoque adecuado hierva una muestra de detergente (0,2-5,0 g) con ácido clorhídrico (p. ej. 2 molar) en exceso. El dióxido de carbono liberado se absorbe en una mezcla de monoetanolamina en dimetilformamida (de 1 a 40 partes en volumen) y simultáneamente se valora con solución alcohólica de hidróxido de tetrabutilamonio estándar (p. ej. 0,1 molar), usando azul de timol (de 3 a 1 partes de monoetanolamina, gramos por litro) como el indicador. Opcionalmente, la interferencia del sulfuro de hidrógeno se evita mediante la absorción en un tubo que contiene un reactivo adecuado, p. ej., ortovanadato de plata. Se debe tener cuidado de excluir el dióxido de carbono atmosférico del valorante, mediante el uso de tubos de seguridad que contienen absorbente de dióxido de carbono comercial (p. ej. malla 20).
- 20 Para asegurar que la mezcla absorbente esté libre de dióxido de carbono, se neutraliza antes de cada reacción/valoración usando la solución alcohólica de hidróxido de tetrabutilamonio estándar, hasta que aparece el color azul persistente del indicador (azul de timol). Es aconsejable una buena circulación de la mezcla absorbente para asegurar la absorción completa del dióxido de carbono liberado. Un flujo de nitrógeno ayuda a la transferencia de dióxido de carbono liberado del recipiente de reacción a la mezcla absorbente. La propia valoración se continúa hasta que aparece el color azul persistente del indicador. Se aconsejable una determinación del blanco.
- 25
- 30

Cálculo:

$$\text{Dióxido de carbono liberado} = \frac{[(\text{vol. TBAH (ml)} \times (\text{conc.}^n \text{ TBAH (moles/l)}) \times 10^3)]}{\text{masa de muestra de detergente}}$$

(TBAH = hidróxido de tetrabutilamonio)

Entonces:

Metal como carbonato (mmoles/kg) = Dióxido de carbono liberado (mmoles/(kg))

- 35 Un procedimiento similar se describe en 'Rapid Method of Determining Carbonates in Sulphonate Additives' de A.F. Lyashenko, V.I. Borisova y A.U. Mazurenko In Trudy-Vsesoyuznyi Nauchno-Issledovatel' skii Institut po Pererabotke Nefti (1976), 14, 217~20.

Contenido de hidróxido metálico mediante un índice de base fuerte

- 40 Un método analítico para determinar un índice de base fuerte (o "directo") implica la valoración hasta el punto neutro de fenilftaleína de una muestra disuelta en isopropanol/tolueno; con solución de agua/azúcar añadida (p. ej. según se describe en el documento US 5259966, y también se cita posteriormente en el documento US 20060183650A1, US 6310009, US 6268318 y US 6015778). Bases fuertes incluyen óxido de calcio, hidróxido de calcio y también diversos alcóxidos de calcio. En el procesamiento, el hidróxido de calcio reacciona con ácido sulfúrico y fenoles para formar sulfonato cálcico y fenato cálcico, respectivamente. Ni el sulfonato cálcico ni el fenato cálcico dan una medida del índice de base fuerte, es decir, estas sales no se valoran hasta el indicador de fenolftaleína. El hidróxido cálcico también reacciona con dióxido de carbono para crear carbonato cálcico coloidal. Esto tampoco da una medida del índice de base fuerte. Este índice de base fuerte en los productos de esta invención se refiere a hidróxido cálcico no consumido.
- 45

$$\text{Metal como Base Fuerte (mmoles/kg)} = \frac{\text{SBN} \times 10^2}{\text{Valencia del Metal} \times \text{Peso Mol KOH}}$$

Calculo del grado de carbonatación ('DOC')

Usando las determinaciones anteriores, el DOC se puede calcular como sigue:

$$\text{DOC (\% en moles)} = \frac{(\text{Metal como Carbonato})}{[(\text{Metal como Carbonato}) + (\text{Metal como Base Fuerte})]} \times 10^2$$

5

La composición de aceite lubricante puede incluir al menos otro aditivo seleccionado de modificadores de la fricción, agentes antidesgaste, dispersantes, inhibidores de la oxidación, modificadores de la viscosidad, reductores del punto de fluidez, inhibidores de la herrumbre, inhibidores de la corrosión, componentes desemulsionantes y agentes para el control de la espuma.

10 Modificadores de la fricción

Modificadores de la fricción incluyen monoésteres glicéricos de ácidos grasos superiores, por ejemplo, monooleato de glicerilo; ésteres de ácidos policarboxílicos de cadena larga con dioles, por ejemplo, el éster butanodiólico de un ácido graso insaturado dimerizado; compuestos de oxazolina; y monoaminas sustituidas con alquilo alcoxiladas, diaminas y alquileteraminas, por ejemplo, amina de sebo etoxilada y eteramina de sebo alcoxilada.

15 Otros modificadores de la fricción conocidos comprenden compuestos de organomolibdeno solubles en aceite. Tales modificadores de la fricción de organomolibdeno también proporcionan influencias antioxidantes y antidesgaste a una composición de aceite lubricante. Como un ejemplo de tales compuestos de organomolibdeno solubles en aceite, se pueden mencionar los ditiocarbamatos, ditiolfosfatos, ditiolfosfinatos, xantatos, tioxantatos, sulfuros y similares y mezclas de los mismos. Se prefieren particularmente ditiocarbamatos, dialquilditiolfosfatos, alquixantatos y alquiltioxantatos de molibdeno.

20

Adicionalmente, el compuesto de molibdeno puede ser un compuesto de molibdeno ácido. Estos compuestos reaccionarán con un compuesto de nitrógeno básico según se mide mediante el procedimiento de valoración de la prueba de ASTM D-664 o D-2896 y típicamente son hexavalentes. Se incluyen ácido molíbdico, molibdato amónico, molibdato sódico, molibdato potásico y otros molibdatos de metales alcalinos y otras sales de molibdeno, p. ej., hidrogenomolibdato sódico, MoOCl_4 , MoO_2Br_2 , $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$, trióxido de molibdeno o compuestos de molibdeno ácidos similares.

25

Los compuestos de molibdeno pueden ser de la fórmula



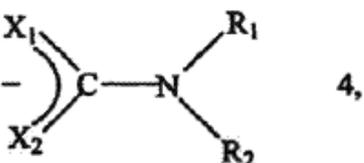
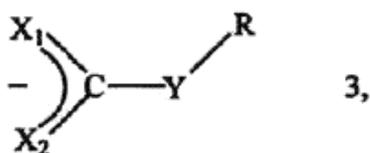
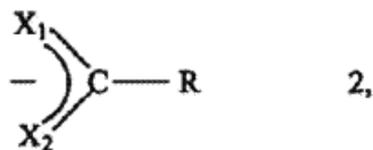
30 en la que R es un grupo orgánico seleccionado del grupo que consiste en alquilo, arilo, aralquilo y alcoialquilo, generalmente de 1 a 30 átomos de carbono, y preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono y lo más preferiblemente alquilo de 2 a 12 átomos de carbono. Especialmente preferidos son los dialquilditiocarbamatos de molibdeno.

35

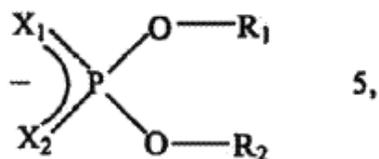
Otro grupo de compuestos de organomolibdeno son compuestos de molibdeno trinucleares, especialmente los de la fórmula $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ y mezclas de los mismos en los que las L son ligandos seleccionados independientemente que tienen grupos orgánicos con un número suficiente de átomos de carbono para hacer al compuesto soluble o dispersable en el aceite, n es de 1 a 4, k varía de 4 a 7, a se selecciona del grupo de compuestos donantes de electrones neutros tales como agua, aminas, alcoholes, fosfinas y éteres, y z varía de 0 a 5 e incluye valores no estequiométricos. Al menos 21 átomos de carbono totales deben estar presentes entre todos los grupos orgánicos de los ligandos, tal como al menos 25, al menos 30 o al menos 35 átomos de carbono.

40

Los ligandos se seleccionan independientemente del grupo de



y

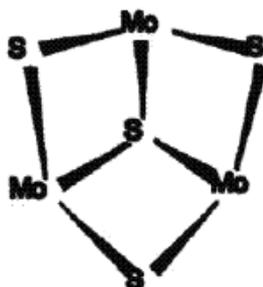


- 5 y mezclas de los mismos, en donde X, X₁, X₂ e Y se seleccionan independientemente del grupo de oxígeno y azufre, y en donde R₁, R₂ y R se seleccionan independientemente de hidrógeno y grupos orgánicos que pueden ser iguales o diferentes. Preferiblemente, los grupos orgánicos son grupos hidrocarbilo tales como grupos alquilo (p. ej., en los que el átomo de carbono unido al resto del ligando es primario o secundario), arilo, arilo sustituido y éter. Más preferiblemente, cada ligando tiene el mismo grupo hidrocarbilo.
- 10 El término "hidrocarbilo" indica un sustituyente que tiene átomos de carbono unidos directamente al resto del ligando y es predominantemente de carácter hidrocarbilo en el contexto de esta invención. Tales sustituyentes incluyen los siguientes:
1. Sustituyentes hidrocarbonados, esto es, sustituyentes alifáticos (por ejemplo alquilo o alquenilo), alicíclicos (por ejemplo cicloalquilo o cicloalquenilo), núcleos aromáticos sustituidos con grupos aromáticos, alifáticos y alicíclicos y similares, así como sustituyentes cíclicos en los que el anillo se completa a través de otra porción del ligando (esto es, cualquiera de dos sustituyentes indicados pueden formar juntos un grupo alicíclico).
 2. Sustituyentes hidrocarbonados sustituidos, esto es, los que contienen grupos no hidrocarbonados que, en el contexto de esta invención, no alteran el carácter predominantemente de hidrocarbilo del sustituyente. Los expertos en la especialidad conocerán grupos adecuados (p. ej., halo, especialmente cloro y fluoro, amino, alcoxilo, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso, sulfoxi, etc.).
 3. Sustituyentes hetero, esto es, sustituyentes que, aunque son predominantemente de carácter hidrocarbonado dentro del contexto de esta invención, contienen átomos distintos al carbono presentes en una cadena o anillo compuesto por lo demás de átomos de carbono.
- 25 De forma importante, los grupos orgánicos de los ligandos tienen un número suficiente de átomos de carbono para hacer el compuesto soluble o dispersable en el aceite. Por ejemplo, el número de átomos de carbono en cada grupo variará generalmente entre 1 y 100, preferiblemente de 1 a 30, y más preferiblemente entre 4 y 20. Ligandos

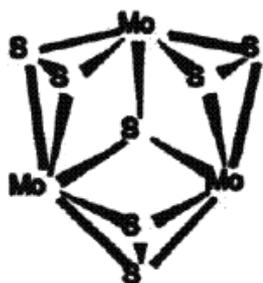
preferidos incluyen dialquilditiofosfato, alquixantato y dialquilditiocarbamato, y de estos se prefiere más el dialquilditiocarbamato. Ligandos orgánicos que contienen dos o más de las funcionalidades anteriores también son capaces de servir como ligandos y enlace a uno o más de los centros. Los expertos en la especialidad apreciarán que la formación de los compuestos requiere la selección de ligandos que tienen la carga apropiada para equilibrar la carga del centro.

5

Compuestos que tienen la fórmula $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ tienen centros catiónicos rodeados por ligandos aniónicos y se representan por estructuras tales como



y



10

y tienen cargas netas de +4. Por consiguiente, a fin de solubilizar estos centros, la carga total entre todos los ligandos debe ser -4. Se prefieren cuatro ligandos monoaniónicos. Sin querer limitarse por ninguna teoría, se cree que dos o más centros trinucleares pueden estar enlazados o interconectados por medio de uno o más ligandos y los ligandos pueden ser multidentados. Esto incluye el caso de un ligando multidentado que tiene múltiples conexiones con un solo centro. Se cree que el oxígeno y/o el selenio pueden sustituir al azufre en el centro o los centros.

15

Compuestos de molibdeno trinucleares solubles o dispersables en aceite se pueden preparar al hacer reaccionar en el líquido o los líquidos/el disolvente o los disolventes apropiados una fuente de molibdeno tal como $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}\cdot n(\text{H}_2\text{O})$, donde n varía entre 0 y 2 e incluye valores no estequiométricos con una fuente de ligando adecuada tal como disulfuro de tetraalquiltiuram. Otros compuestos de molibdeno trinucleares solubles o dispersables en aceite se pueden formar durante una reacción en el disolvente o los disolventes apropiados de una fuente de molibdeno tal como de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}\cdot n(\text{H}_2\text{O})$, una fuente de ligando tal como disulfuro de tetraalquiltiuram, dialquilditiocarbamato o dialquilditiofosfato y un agente extractor de azufre tal como iones cianuro, iones sulfuro o fosfinas sustituidas. Alternativamente, una sal de haluro de molibdeno-azufre trinuclear tal como $[\text{M}']_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{A}_6]$, donde M' es un ion conjugado y A es un halógeno tal como Cl, Br o I, se puede hacer reaccionar con una fuente de ligando tal como dialquilditiocarbamato o dialquilditiofosfato en el líquido o los líquidos/el disolvente o los disolventes apropiados para formar un compuesto de molibdeno trinuclear soluble o dispersable en aceite. El líquido/disolvente apropiado puede ser, por ejemplo, acuoso u orgánico.

20

25

La solubilidad o dispersabilidad en aceite de un compuesto puede estar influida por el número de átomos de carbono en los grupos orgánicos del ligando. Al menos 21 átomos de carbono totales deben estar presentes entre todos los grupos orgánicos del ligando. Preferiblemente, la fuente de ligando elegida tiene un número suficiente de átomos de carbono en sus grupos orgánicos para hacer al compuesto soluble o dispersable en la composición lubricante.

30

Los términos "soluble o dispersable en aceite" usados en la presente memoria no indican necesariamente que los compuestos o aditivos sean solubles, disolubles, miscibles o capaces de ser suspendidos en el aceite en todas las proporciones. Esto significa, sin embargo, que son, por poner un ejemplo, solubles o establemente dispersables en aceite hasta una extensión suficiente para ejercer su efecto pretendido en el ambiente en el que se emplea el aceite. Por otra parte, la incorporación adicional de otros aditivos también puede permitir la incorporación de niveles superiores de un aditivo particular, si es necesario.

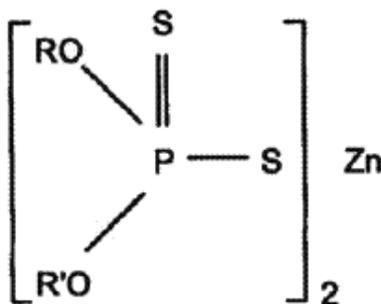
35

El compuesto de molibdeno es preferiblemente un compuesto de organomolibdeno. Por otra parte, el compuesto de molibdeno se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en un ditiocarbamato de molibdeno (MoDTC), ditioposfato de molibdeno, ditioposfinato de molibdeno, xantato de molibdeno, tioxantato de molibdeno, sulfuro de molibdeno y mezclas de los mismos. Lo más preferiblemente, el compuesto de molibdeno está presente como ditiocarbamato de molibdeno. El compuesto de molibdeno también puede ser un compuesto de molibdeno trinuclear.

Sales metálicas de dihidrocarbilditiofosfato

Las sales metálicas de dihidrocarbilditiofosfato se usan frecuentemente como agentes antidesgaste y antioxidantes. El metal puede ser un metal alcalino o alcalinotérreo, o aluminio, plomo, estaño, molibdeno, manganeso, níquel o cobre. Las sales de cinc son las más comúnmente usadas en aceites lubricantes en cantidades de 0,1 a 10, preferiblemente de 0,2 a 2% en peso, basado en el peso total de la composición de aceite lubricante. Se pueden preparar según técnicas conocidas al formar en primer lugar un ácido dihidrocarbilditiofosfórico (DDPA), habitualmente mediante la reacción de uno o más alcoholes o un fenol con P_2S_5 y a continuación neutralizar el DDPA formado con un compuesto de cinc. Por ejemplo, un ácido ditioposfórico se puede elaborar al hacer reaccionar mezclas de alcoholes primarios y secundarios. Alternativamente, se pueden preparar múltiples ácidos ditioposfóricos en los que los grupos hidrocarbilo sobre uno son de carácter totalmente secundario y los grupos hidrocarbilo sobre los otros son de carácter totalmente primario. Para elaborar la sal de cinc, se podría usar cualquier compuesto de cinc básico o neutro, pero los más generalmente empleados son los óxidos, hidróxidos y carbonatos. Los aditivos comerciales contienen frecuentemente un exceso de cinc debido al uso de un exceso del compuesto de cinc básico en la reacción de neutralización.

Los dihidrocarbilditiofosfatos de cinc preferidos son sales solubles en aceite de ácidos dihidrocarbilditiofosfóricos y se pueden representar mediante la siguiente fórmula:



en la que R y R' pueden ser radicales hidrocarbilo iguales o diferentes que contienen de 1 a 18, preferiblemente de 2 a 12, átomos de carbono e incluyendo radicales tales como radicales alquilo, alquenoilo, arilo, arilalquilo, alcarilo y cicloalifáticos. Particularmente preferidos como grupos R y R' son grupos alquilo de 2 a 8 átomos de carbono. Así, los radicales pueden ser, por ejemplo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, amilo, n-hexilo, i-hexilo, n-cetilo, decilo, dodecilo, octadecilo, 2-etilhexilo, fenilo, butilfenilo, ciclohexilo, metilciclopentilo, propenilo, butenilo. A fin de obtener solubilidad en aceite, el número total de átomos de carbono (es decir, R y R') en el ácido ditioposfórico será generalmente 5 o más. El dihidrocarbilditiofosfato de cinc puede comprender por lo tanto dialquilditiofosfatos de cinc. La presente invención puede ser particularmente útil cuando se usa con composiciones lubricantes que contienen niveles de fósforo de 0,02 a 0,12% en peso, preferiblemente de 0,03 a 0,10% en peso. Más preferiblemente, el nivel de fósforo de la composición de aceite lubricante será menor de 0,08% en peso, tal como de 0,05 a 0,08% en peso.

Dispersantes sin cenizas

Los dispersantes sin cenizas mantienen en suspensión materias insolubles en aceite resultantes de la oxidación del aceite durante el uso o la combustión. Son particularmente ventajosos para prevenir la precipitación de lodo y la formación de barniz, particularmente en motores de gasolina. Los dispersantes sin cenizas comprenden un esqueleto hidrocarbonado polimérico soluble en aceite que tiene uno o más grupos funcionales que son capaces de asociarse con partículas que se van a dispersar. Típicamente, el esqueleto de polímero se funcionaliza mediante restos polares amina, alcohol, amida o éster, a menudo a través de un grupo de puente. El dispersante sin cenizas se puede seleccionar, por ejemplo, de sales, ésteres, aminoésteres, amidas, imidas y oxazolinias solubles en aceite de ácidos mono- y dicarboxílicos sustituidos con hidrocarburos de cadena larga o sus anhídridos; derivados de tiocarboxilato de hidrocarburos de cadena larga; hidrocarburos alifáticos de cadena larga que tienen una poliamina unida directamente a los mismos; y productos de condensación de Mannich formados al condensar un fenol sustituido de cadena larga con formaldehído y polialquilenpoliamina.

El esqueleto hidrocarbonado polimérico soluble en aceite de estos dispersantes típicamente se deriva de un polímero olefínico o polieno, especialmente polímeros que comprenden una cantidad molar principal (es decir, mayor de 50% en moles de una olefina C_2 a C_{18} (p. ej., etileno, propileno, butileno, isobutileno, penteno, octeno-1, estireno) y típicamente una olefina C_2 a C_5 . El esqueleto hidrocarbonado polimérico soluble en aceite puede ser un

homopolímero (p. ej., polipropileno o poliisobutileno) o un copolímero de dos o más de tales olefinas (p. ej., copolímeros de etileno y una α -olefina tal como propileno o butileno, o copolímeros de dos α -olefinas diferentes). Otros copolímeros incluyen aquellos en los que una cantidad molar menor de los monómeros del copolímero, por ejemplo, de 1 a 10% en moles, es un dieno no conjugado, tal como una diolefina no conjugada C₃ a C₂₂ (por ejemplo, un copolímero de isobutileno y butadieno, o un copolímero de etileno, propileno y 1,4-hexadieno o 5-etiliden-2-norborneno). Se prefieren dispersantes de poliisobutenil (Mn 400-2.500, preferiblemente 950-2.200) succinimida. Preferiblemente, las composiciones de aceite lubricante para motores diésel de gran potencia (HDD) de la presente invención contienen una cantidad de un dispersante que contiene nitrógeno que introduce de 0,08 a 0,25% en masa, preferiblemente de 0,09 a 0,18% en masa, más preferiblemente de 0,10 a 0,15% en masa, de nitrógeno en la composición.

Inhibidores de la oxidación

Los inhibidores de la oxidación o antioxidantes reducen la tendencia de los aceites minerales a deteriorarse durante el uso. El deterioro oxidativo se puede evidenciar por lodo en el lubricante, depósitos similares a barniz sobre las superficies metálicas y por aumento de la viscosidad. Tales inhibidores de la oxidación incluyen fenoles impedidos, sales de metales alcalinotérreos de alquilfenoltioésteres que tienen preferiblemente cadenas laterales alquílicas C₅ a C₁₂, alquilfenolsulfuros, fenatos y fenatos sulfurizados solubles en aceite, hidrocarburos o ésteres fosfosulfurizados o sulfurizados, ésteres fosforosos, tiocarbamatos metálicos, compuestos de cobre solubles en aceite como los descritos en la Patente de EE. UU. N° 4.867.890, y compuestos que contienen molibdeno.

Inhibidores de la oxidación complementarios libres de fósforo distintos a los antioxidantes de fenol impedido descritos previamente, adecuados para el uso en la presente invención, incluyen sales de metales alcalinotérreos de alquilfenoltioésteres que tienen preferiblemente cadenas laterales alquílicas C₅ a C₁₂, nonilfenolsulfuro cálcico, fenatos y fenatos sulfurizados solubles en aceite sin cenizas e hidrocarburos fosfosulfurizados o sulfurizados.

Las aminas aromáticas que tienen al menos dos grupos aromáticos unidos directamente al nitrógeno constituyen otra clase de compuestos que se usa frecuentemente para la antioxidación. Preferiblemente, se usan solo en pequeñas cantidades, es decir, hasta 0,4% en peso, o más preferiblemente se evitan completamente aparte de la cantidad que pueda resultar como una impureza de otro componente de la composición.

Aminas aromáticas solubles en aceite típicas que tienen al menos dos grupos aromáticos unidos directamente a un nitrógeno amínico contienen de 6 a 16 átomos de carbono. Las aminas pueden contener más de dos grupos aromáticos. Los compuestos que tienen un total de al menos tres grupos aromáticos en los que dos grupos aromáticos están conectados mediante un enlace covalente o mediante un átomo o grupo (p. ej., un átomo de oxígeno o azufre, o un grupo -CO-, SO₂- o alquileo) y dos están unidos directamente a un nitrógeno amínico, también consideradas aminas aromáticas que tienen al menos dos grupos aromáticos unidos directamente al nitrógeno. Los anillos aromáticos típicamente están sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de grupos alquilo, cicloalquilo, alcoxi, ariloxi, acilo, acilamino, hidroxilo y nitro. La cantidad de cualquiera de tales aminas aromáticas solubles en aceite que tienen al menos dos grupos aromáticos unidos directamente a un nitrógeno amínico preferiblemente no debe superar 0,4% en peso de ingrediente activo.

Modificadores de la viscosidad

Los modificadores de la viscosidad (VM) funcionan para impartir capacidad operativa a alta y baja temperatura a un aceite lubricante. El VM usado puede tener esa única función, o puede ser multifuncional. Ejemplos representativos de modificadores de la viscosidad adecuados son poliisobutileno, copolímeros de etileno y propileno, polimetacrilatos, copolímeros de metacrilato, copolímeros de un ácido dicarboxílico insaturado y un compuesto vinílico, interpolímeros de estireno y ésteres acrílicos, y copolímeros parcialmente hidrogenados de estireno/isopreno, estireno/butadieno e isopreno/butadieno, así como los homopolímeros parcialmente hidrogenados de butadieno e isopreno. También se conocen modificadores de la viscosidad multifuncionales que funcionan además como dispersantes.

Un dispersante mejorador del índice de viscosidad funciona como un mejorador del índice de viscosidad y como un dispersante. Ejemplos de dispersantes mejoradores del índice de viscosidad incluyen productos de reacción de aminas, 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 a los compuestos propiedades mejoradoras del índice de viscosidad. 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 que reacciona además bien al injertar en el mismo un monómero insaturado C₄ a C₂₀ que contiene nitrógeno o bien al injertar un ácido insaturado en el esqueleto de polímero y a continuación hacer reaccionar grupos ácido carboxílico del ácido injertado con una amina, una hidroxiamina o un alcohol.

Reductores del punto de fluidez

Los reductores del punto de fluidez, conocidos de otro modo como mejoradores del flujo de aceites lubricantes (LOFI), disminuyen la temperatura mínima a la que el fluido fluirá o se puede verter. Tales aditivos son muy conocidos. Típicos de esos aditivos que mejoran la fluidez a baja temperatura del fluido son copolímeros de fumarato de dialquilo C₈ a C₁₈/acetato de vinilo, y polimetacrilatos.

Inhibidores de la herrumbre

Se pueden usar inhibidores de la herrumbre seleccionados del grupo que consiste en polioxialquilenpolioles no iónicos y ésteres de los mismos, polioxialquilenfenoles, y ácidos alquilsulfónicos aniónicos.

Inhibidores de la corrosión

Se pueden usar inhibidores de la corrosión de cobre y plomo, pero típicamente no se requieren con la formulación de la presente invención. Típicamente, tales compuestos son los polisulfuros de tiadiazol que contienen de 5 a 50 átomos de carbono, sus derivados y polímeros de los mismos. Son típicos derivados de 1,3,4-tiadiazoles tales como los descritos en las Patentes de EE. UU. N° 2.719.125, 2.719.126 y 3.087.932. Otros materiales similares se describen en las Patentes de EE. UU. N° 3.821.236, 3.904.537, 4.097.387, 4.107.059, 4.136.043, 4.188.299 y 4.193.882. Otros aditivos son las tio- y politio-sulfenamidas de tiadiazoles tales como las descritas en la Memoria Descriptiva de Patente del Reino Unido N° 1.560.830. Los derivados de benzotriazoles también están dentro de esta clase de aditivos. Cuando estos compuestos se incluyen en la composición lubricante, preferiblemente están presentes en una cantidad que no supera 0,2% en masa de ingrediente activo.

Componente desemulsionante

Se puede usar una pequeña cantidad de un componente desemulsionante. Un componente desemulsionante preferido se describe en el documento EP 330.522. Se obtiene al hacer reaccionar un óxido de alquileo con un aducto obtenido al hacer reaccionar un bisepóxido con un alcohol polihidroxilado. El desemulsionante se debe usar a un nivel que no supere 0,1% en masa de ingrediente activo. Es conveniente una dosis de tratamiento de 0,001 a 0,05% en masa de ingrediente activo.

Control de la espuma

El control de la espuma puede ser proporcionado por muchos compuestos incluyendo un antiespumante del tipo del polisiloxano, por ejemplo, un aceite silicónico o polidimetilsiloxano.

Puede ser necesario incluir un aditivo que mantenga la estabilidad de la viscosidad de la combinación. Así, aunque los aditivos que contienen grupos polares alcanzan una viscosidad adecuadamente baja en el paso de precombinación, se ha observado que algunas composiciones aumentan la viscosidad cuando se almacenan durante períodos prolongados. Aditivos que son eficaces para controlar este incremento de viscosidad incluyen los hidrocarburos de cadena larga funcionalizados mediante una reacción con ácidos o anhídridos mono- o dicarboxílicos que se usan en la preparación de los dispersantes sin cenizas que se divulgan anteriormente en la presente memoria.

No es inusual añadir un aditivo a un aceite lubricante, o concentrado de aditivos, en un diluyente, de modo que solo una porción del peso añadido represente un ingrediente activo (I.A.). Por ejemplo, se puede añadir dispersante junto con un peso igual de diluyente, en cuyo caso el "aditivo" es dispersante de I.A. al 50%. Por otra parte, convencionalmente se forman detergentes en diluyente para proporcionar un TBN especificado y a menudo no se refieren a una base de I.A. Según se usa en la presente memoria, el término porcentaje en masa (% en masa) cuando se aplica a un detergente se refiere a la cantidad total de detergente y diluyente a menos que se indique otra cosa, y cuando se aplica a todo el otro aditivo se refiere al peso de ingrediente activo a menos que se indique otra cosa.

Los aditivos individuales se pueden incorporar a un material de base de cualquier modo conveniente. Así, cada uno de los componentes se puede añadir directamente al material de base o la combinación de aceite de base al dispersarlo o disolverlo en el material de base o la combinación de aceite de base al nivel deseado de concentración. Tal combinación se puede producir a temperatura ambiente o a temperatura elevada. Cuando las composiciones lubricantes contienen uno o más de los susodichos aditivos, cada aditivo se combina típicamente en el aceite de base en una cantidad que permita que el aditivo proporcione su función deseada. Cantidades representativas de tales aditivos, usados en lubricantes para el cárter, se listan posteriormente. Todos los valores listados se indican como porcentaje en masa de ingrediente activo.

ES 2 605 172 T3

ADITIVO	% EN MASA (Amplio)	% EN MASA (Preferido)
Dispersante sin cenizas	0,1-20	1-8
Detergentes metálicos	0,1-6	0,2-4
Inhibidor de la corrosión	0-5	0-1,5
Dihidrocarbilitiofosfato metálico	0,1 - 6	0,1 -4
Antioxidante	0-5	0,01-1,5
Reductor del punto de fluidez	0,01 - 5	0,01 -1,5
Agente antiespumante	0-5	0,001 - 0,15
Agentes antidesgaste complementarios	0-0,5	0-0,2
Modificador de la fricción	0-5	0-1,5
Modificador de la viscosidad	0-6	0,01 - 4
Material de base	Resto	Resto

5 Preferiblemente, todos los aditivos excepto el modificador de la viscosidad y el reductor del punto de fluidez se combinan en un concentrado o un paquete de aditivos descrito en la presente memoria como el paquete de aditivos que posteriormente se combina en el material de base para formar el lubricante acabado. El concentrado se formulará típicamente para contener el aditivo o los aditivos en cantidades apropiadas para proporcionar la concentración deseada en la formulación final cuando el concentrado se combina con una cantidad predeterminada de un lubricante de base.

10 El concentrado se elabora preferiblemente según el método descrito en la Patente de EE. UU. N° 4.938.880. Esa patente describe elaborar una premezcla de dispersante sin cenizas y detergentes metálicos que se combina previamente a una temperatura de al menos aproximadamente 100°C. Posteriormente, la premezcla se enfría hasta al menos 85°C y se añaden los componentes adicionales.

Formulación de aceite lubricante para el cárter

15 Una formulación de aceite lubricante para el cárter puede emplear de 2 a 25% en masa, preferiblemente de 4 a 20% en masa y lo más preferiblemente de aproximadamente 5 a 18% en masa del concentrado o el paquete de aditivos, siendo el resto material de base. Preferiblemente, la volatilidad de la formulación de aceite lubricante para el cárter final, según se mide mediante la prueba de volatilidad de Noack (ASTM D5880), es menor de o igual a 15% en masa, preferiblemente menor de o igual a 13% en masa, más preferiblemente menor de o igual a 12% en masa, lo más preferiblemente menor de o igual a 10% en masa. Preferiblemente, las composiciones de aceite lubricante de la
20 presente invención tienen un TBN de la composición (usando ASTM D4739) de menos de aproximadamente 10,5, tal como entre 7,5 y 10,5, preferiblemente menor de o igual a aproximadamente 9,5, tal como de 8,0 a 9,5.

Lubricantes para cilindros marinos

25 Una formulación de aceite lubricante para cilindros marinos puede emplear de 10 a 35% en masa, preferiblemente de 13 a 30% en masa y lo más preferiblemente de 16 a 24% en masa del concentrado o paquete de aditivos, siendo el resto material de base. Preferiblemente, las composiciones de aceite lubricante para cilindros marinos tienen un TBN de la composición (usando ASTM D2896) de 40 a 100, tal como entre 50 y 90.

Aceites para motores de pistón tubular

30 Un aceite para motores de pistón tubular puede emplear de 7 a 35% en masa, preferiblemente de 10 a 28% en masa y lo más preferiblemente de 12 a 24% en masa del concentrado o paquete de aditivos, siendo el resto material de base. Preferiblemente, los aceites para motores de pistón tubular tienen un TBN de la composición (usando ASTM D2896) de 20 a 60, tal como entre 25 y 55.

Aceites lubricantes

Los aceites lubricantes pueden variar en viscosidad de aceites minerales de destilado ligero a aceites lubricantes pesados tales como aceites para motores de gasolina, aceites lubricantes minerales y aceites para motores diésel de gran potencia. Generalmente, la viscosidad de los aceites varía de 2 mm²/s (centistokes) a 40 mm²/s, especialmente de 4 mm²/s a 20 mm²/s, según se mide a 100°C.

Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (p. ej., aceite de ricino, aceite de manteca de cerdo); crudos de petróleo líquidos y aceites minerales hidrorrefinados, tratados con disolvente o tratados con ácido de los tipos parafínico, nafténico y parafínico-nafténico mixto. Los aceites de viscosidad lubricante derivados de hulla o esquisto también sirven como aceites de base útiles.

Aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites hidrocarbonados y aceites hidrocarbonados sustituidos con halo tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (p. ej., polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos)); alquilbencenos (p. ej. dodecibencenos, tetradecibencenos, dinonilbencenos, di(2-etilhexil)bencenos); polifenilos (p. ej. bifenilos, terfenilos, polifenoles alquilados); y éteres difenílicos alquilados y sulfuros de difenilo alquilados y derivados, análogos y homólogos de los mismos.

Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo y derivados de los mismos en los que los grupos hidroxilo terminales se han modificado mediante esterificación, eterificación, etc., constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Estos se ejemplifican por polímeros de polioxialquileo preparados mediante la polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, y los éteres alquílicos y arílicos de polioxialquileo (p. ej., metilpoliisopropilenglicol-éter que tiene un peso molecular de 1.000 o éter difenílico de polietilenglicol que tiene un peso molecular de 1.000 a 1.500); y ésteres mono- y policarboxílicos de los mismos, por ejemplo, los ésteres de ácido acético, ésteres de ácidos grasos C₃-C₈ mixtos y diéster de oxoácido C₁₃ de tetraetilenglicol.

Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (p. ej., ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquilsuccínicos y ácidos alquenilsuccínicos, ácido maleico, ácido acelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido linoleico, ácido malónico, ácido alquilmalónico, ácidos alquenilmalónicos) con una variedad de alcoholes (p. ej., alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoéter de dietilenglicol, propilenglicol). Ejemplos específicos de tales ésteres incluyen adipato de dibutilo, sebacato de di(2-etilhexilo), fumarato de di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, acelato de diisooctilo, acelato de diisododecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, el diéster 2-etilhexílico de dímero de ácido linoleico, y el éster complejo formado al hacer reaccionar un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.

Ésteres útiles como aceites sintéticos también incluyen los elaborados a partir de ácidos monocarboxílicos C₅ a C₁₂ y polioles y ésteres poliólicos tales como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.

Los aceites a base de silicio tales como los aceites de polialquil-, poliaril-, polialcoxi- o poliariloxisilicona y aceites de silicato comprenden otra clase útil de lubricantes sintéticos; tales aceites incluyen silicato de tetraetilo, silicato de tetraisopropilo, silicato de tetra-(2-etilhexilo), silicato de tetra-(4-metil-2-etilhexilo), silicato de tetra-(p-terc-butyl-fenilo), hexa-(4-metil-2-etilhexil)disiloxano, poli(metil)siloxanos y poli(metilfenil)siloxanos. Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo (p. ej., fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, éster dietílico de ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos poliméricos.

Se pueden usar aceites no refinados, refinados y rerrefinados en los lubricantes de la presente invención. Los aceites no refinados son los obtenidos directamente de una fuente natural o sintética sin un tratamiento de purificación adicional. Por ejemplo, un aceite de esquisto obtenido directamente de operaciones en retorta; crudo de petróleo obtenido directamente de destilación; o un aceite de éster obtenido directamente de una esterificación y usado sin tratamiento adicional serían un aceite no refinado. Los aceites refinados son similares a los aceites no refinados, excepto que el aceite se trata adicionalmente en una o más etapas de purificación para mejorar una o más propiedades. Muchas de estas técnicas de purificación, tales como destilación, extracción con disolvente, extracción con ácido o base, filtración o percolación, son conocidas por los expertos en la especialidad. Los aceites rerrefinados se obtienen mediante procedimientos similares a los usados para proporcionar aceites refinados pero empezando con un aceite que ya se ha utilizado. Tales aceites rerrefinados también se conocen como aceites reciclados o reprocesados y a menudo se someten a un procesamiento adicional usando técnicas para retirar aditivos agotados y productos de descomposición del aceite.

El aceite de viscosidad lubricante puede comprender materiales de base del Grupo I, Grupo II, Grupo III, Grupo IV o Grupo V o combinaciones de aceites de base de los susodichos materiales de base. Preferiblemente, el aceite de viscosidad lubricante es un material de base del Grupo III, Grupo IV o Grupo V, o una mezcla de los mismos, con la condición de que la volatilidad del aceite o la mezcla de aceites, según se mide mediante la prueba NOACK (ASTM D5880), sea menor de o igual a 13,5%, preferiblemente menor de o igual a 12%, más preferiblemente menor de o igual a 10%, lo más preferiblemente menor de o igual a 8%; y un índice de viscosidad (IV) de al menos 120,

preferiblemente al menos 125, lo más preferiblemente de 130 a 140.

Las definiciones para los materiales de base y aceites de base en esta invención son las mismas que las encontradas en la publicación de American Petroleum Institute (API) - Engine Oil licensing and Certification System", Industry Services Department, Decimocuarta Edición, diciembre de 1996, Apéndice 1, diciembre de 1998. Dicha publicación clasifica los materiales de base como sigue:

- 5
- a) Los materiales de base del Grupo I contienen menos de 90 por ciento de materiales saturados y/o más de 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor que o igual a 80 y menor que 120 usando los métodos de prueba especificados en la Tabla E-1.
- 10
- b) Los materiales de base del Grupo II contienen más de o igual a 90 por ciento de materiales saturados y menos de o igual a 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor que o igual a 80 y menor que 120 usando los métodos de prueba especificados en la Tabla E-1.
- c) Los materiales de base del Grupo III contienen más de o igual a 90 por ciento de materiales saturados y menos de o igual a 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor que o igual a 120 usando los métodos de prueba especificados en la Tabla E-1.
- 15
- d) Los materiales de base del Grupo IV son polialfaolefinas (PAO).
- e) Los materiales de base del Grupo V incluyen todos los otros materiales de base no incluidos en el Grupo I, II, III o IV.

El material de base es preferiblemente un material de base del Grupo II.

Métodos analíticos para el material de base

Propiedad	Método de Prueba
Materiales saturados	ASTM D2007
Índice de viscosidad	ASTM D2270
Azufre	ASTM D2622
	ASTM D4294
	ASTM D4927
	ASTM D3120

20

Ejemplos

La presente invención se ilustra mediante pero de ningún modo se limita a los siguientes ejemplos. Los Ejemplos 1-3 son ejemplos comparativos y los Ejemplos 4-7 son ejemplos de la invención.

Se prepararon los siguientes detergentes de salicilato metálico sobrebasificados:

Ejemplos	Índice de basicidad	Grado de carbonatación 'DOC' %
Ejemplo 1	1,3	69
Ejemplo 2	1,3	71
Ejemplo 3	1,4	75
Ejemplo 4	1,4	85
Ejemplo 5	1,3	100
Ejemplo 6	1,3	100
Ejemplo 7	1,4	100

25

5 Métodos para la síntesis de ácido alquilsalicílico y la formación de detergentes sobrebásicos derivados del mismo son muy conocidos por los expertos en la especialidad. Por ejemplo, tales métodos se describen en el documento US 2007/0027043 y las referencias citadas en el mismo. El ácido alquilsalicílico usado en estos Ejemplos se elaboró a partir de α -olefinas lineales C₁₄-C₁₈, tales como las comercializadas por Shell Chemicals bajo el nombre SHOP. Contenía aproximadamente 10% en moles de alquilfenol no convertido y tenía un contenido de ácido de 2,62 meq./g.

10 Para obtener detergentes con bajo contenido de base que estaban completamente carbonatados (Ejemplos 5-7), el ácido alquilsalicílico se trató con un exceso (al menos 2 equivalentes por equivalente de ácido) de hidróxido cálcico. Después de la neutralización, el exceso de cal que no se estabilizaba coloidalmente se retiró mediante centrifugación. A continuación, la mezcla de reacción se trató con un exceso (al menos 2 equivalentes por equivalente de ácido) de dióxido de carbono. Después de la carbonatación, el producto se centrifugó de nuevo para retirar cualquier material sólido adicional que no estuviera coloidalmente estabilizado.

Los detergentes de salicilato metálico sobrebásicos se prepararon usando los siguientes métodos.

Cargas (g)

Ejemplo	2	3	4	5	6	7
Ácido alquilsalicílico	290	290	7,04	6,00	6,00	6,00
Xileno	1321	1321	196,8	190,5	190,5	190,5
Hidróxido cálcico	37,6	37,6	0,95	3,50	1,46	1,46
Metanol	99,7	99,7	14,9	21,2	21,2	21,2
Agua destilada	3,1	3,1	0,46	0,65	0,65	0,65
Dióxido de carbono	3,1	4,0	0,39	5,89	8,05	8,05
Aceite de base SN150	150	150	4,2	4,0	3,0	3,0

15 Métodos
El Ejemplo 1 es un producto comercial, disponible de Infineum UK Limited bajo el nombre comercial Infineum M7102.

Ejemplo 2

- 20
- Se mezclaron entre sí xileno y ácido alquilsalicílico en un matraz agitado a 600 rpm, y se calentaron hasta 40°C en 20 minutos.
 - Se añadió cal al matraz y la mezcla se agitó a 600 rpm y 40°C durante 60 minutos.
 - Se añadieron metanol y agua al matraz y la mezcla se agitó a 600 rpm y se calentó hasta 55°C a lo largo de 40 minutos.
- 25
- Se añadió dióxido de carbono a una velocidad de 0,73 litros/minuto a 55°C
 - La mezcla se agitó a 600 rpm y 55°C durante 20 minutos.
 - La mezcla se dejó a temperatura ambiente durante cinco minutos.
 - La mezcla se centrifugó a 1.800 rpm durante 30 minutos.
- 30
- Después de la centrifugación, el metanol/agua formaba una capa turbia sobre la superficie, que se retiró usando una bomba de vacío.
 - Se añadió aceite de base.
 - El xileno, y cualquier metanol y agua residuales, se separó por arrastre usando un evaporador giratorio a 125°C durante dos horas.

Ejemplo 3

- 35
- Se mezclaron entre sí xileno y ácido alquilsalicílico en un matraz agitado a 600 rpm y se calentaron

ES 2 605 172 T3

hasta 60°C en 20 minutos.

- Se añadió cal al matraz y la mezcla se agitó a 600 rpm y 60°C durante 60 minutos.
- Se añadieron metanol y agua al matraz y la mezcla se agitó a 600 rpm y 60°C durante 40 minutos.
- Se añadió dióxido de carbono a una velocidad de 0,73 litros/minuto a 55°C.

- 5
- La mezcla se agitó a 600 rpm y 55°C durante 20 minutos.
 - La mezcla se dejó a temperatura ambiente durante cinco minutos.
 - La mezcla se centrifugó a 1.800 rpm durante 30 minutos.
 - Después de la centrifugación, el metanol/agua formaba una capa turbia sobre la superficie que se retiró usando una bomba de vacío.
- 10
- Se añadió aceite de base.
 - El xileno, y cualquier metanol y agua residuales, se separaron por arrastre usando un evaporador giratorio a 125°C durante dos horas.

Ejemplo 4

- 15
- Se pesó xileno (40 g) en el matraz al que se añadía ácido alquilsalicílico y cal, y a continuación el matraz se cargó con el xileno restante (157 g) y se calentó hasta 40°C.
 - Después de 135 minutos, la temperatura se incrementó hasta 55°C y el promotor se añadió como 16,52 g de una mezcla de metanol:agua 97:3.
 - Después de 75 minutos, se inició la carbonatación. Un total de 0,20 l de dióxido de carbono fue absorbido por la mezcla de reacción.
- 20
- Después de 15 minutos la carbonatación se detuvo y la reacción se dejó agitar a 50°C bajo nitrógeno durante 30 minutos más.
 - El matraz se retiró del baño de agua, se transfirió a una centrifuga y se centrifugó a 2.500 rpm durante 30 minutos.
- 25
- El bote se retiró de la centrifuga y se encontró que contenía un líquido transparente amarillo claro con una pequeña cantidad de sólido en el fondo. El líquido se decantó cuidadosamente a un vaso de precipitados. El disolventes se retiró al purgar el líquido a un evaporador giratorio que contenía aceite de base bajo vacío completo a 90°C para dejar un líquido pardo transparente.

Ejemplos 5-7

- 30
- El reactor se cargó con xileno (100 g), seguido por ácido alquilsalicílico y cal, y a continuación el xileno restante. La agitación se inició a 400 rpm y se hizo pasar nitrógeno a través de la mezcla a 60 ml/min. El reactor se calentó hasta 40°C.
 - El promotor se ha elaborado previamente al mezclar 97 g de metanol con 3 g de agua. Una vez que la mezcla del reactor ha alcanzado aprox. 40°C, el promotor se introdujo en el reactor. La temperatura de reacción caía hasta -35°C. La mezcla se calentó de nuevo hasta 40°C y se mantuvo a esa temperatura durante 60 minutos para neutralizar.
- 35
- Después de 1 hora, el calentamiento se cortó, la agitación se detuvo y la mezcla se decantó en cuatro tubos de centrifuga de ASTM de 100 ml de boca roma. Los tubos se hicieron girar en una centrifuga a 1.500 rpm durante una hora. Mientras la mezcla se hacía girar, el reactor se limpió a fondo con ácido para retirar cualquier cal sin reaccionar.
- 40
- Después de centrifugar, la mezcla se decantó cuidadosamente de nuevo al reactor. Se tuvo cuidado de no decantar ningún sedimento.
 - La agitación se inició a 400 rpm, se hizo pasar nitrógeno a través de la mezcla a 60 ml/min. y el reactor se calentó.
- 45
- Cuando el reactor alcanzaba 55°C, la carbonatación se inició a una velocidad de 50 ml/min. durante 60 minutos. Después de este tiempo, el dióxido de carbono se cortó y el nitrógeno se hizo pasar a través de la mezcla a 60 ml/min.

- La mezcla se dejó en remojo en caliente a 55°C durante 30 minutos.
 - Al final del remojo en caliente, el calentamiento y la agitación se detuvieron y la mezcla se decantó en tubos de centrifuga de ASTM de 100 ml de boca roma. La mezcla se hizo girar de nuevo en una centrifuga a 1.500 rpm durante 1 hora.
- 5
- Después de la centrifugación, los tubos se retiraron de la centrifuga. Se apreció que había una pequeña cantidad de sedimento en los tubos. También era visible una pequeña capa de aprox. 0,1% de un líquido transparente por encima del sedimento pero por debajo de la mayoría del líquido. La capa superior (la mayoría del tubo) era un líquido pardo/púrpura transparente. La fase superior se decantó a un vaso de precipitados que contenía el aceite de base.
- 10
- A continuación, el producto se purgó a un evaporador giratorio bajo vacío a 125°C y se retiraron el xileno y cualesquiera metanol y agua residuales.

Método de la reflectancia del haz enfocado (FBRM)

Los detergentes de salicilato metálico sobrebasificados se probaron con respecto a su dispersancia de asfaltenos usando dispersión de luz láser según el método de la reflectancia del haz enfocado ('FBRM'), que predice la aglomeración de asfaltenos y de ahí la formación de 'lodo negro'. El método de prueba de FBRM se divulgó en el 7th International Symposium on Marine Engineering, Tokio, 24 - 28 de octubre de 2005 y se publicó en 'The Benefits of Salicylate Detergents in TPEO Applications with a Variety of Base Stocks', en las actas del seminario. Detalles adicionales se divulgaron en the CIMAC Congress, Viena, 21 - 24 de mayo de 2007 y se publicaron en "Meeting the Challenge of New Base Fluids for the Lubrication of Medium Speed Marine Engines - An Additive Approach" en las actas del congreso. En el último documento, se divulga que al usar el método de FBRM es posible obtener resultados cuantitativos para la dispersancia de asfaltenos que predicen el comportamiento de sistemas lubricantes basados en materiales de base del Grupo I y el Grupo II. Las predicciones del comportamiento relativo obtenidas del FBRM se confirmaron mediante pruebas de motor en motores marinos diésel.

La sonda de FBRM contiene cables de fibra óptica a través de los cuales se desplaza luz láser para alcanzar la punta de la sonda. En la punta, una lente enfoca la luz láser en un pequeño punto. La lente se hace girar de modo que el haz enfocado barra una trayectoria circular entre la ventana de la sonda y la muestra. A medida que las partículas fluyen por la ventana, cortan la trayectoria de barrido, dando luz retrodispersada procedente de las partículas individuales.

El haz láser que se dispersa se traslada mucho más rápidamente que las partículas; esto significa que las partículas son efectivamente estacionarias. A medida que el haz enfocado alcanza un borde de la partícula, hay un incremento en la cantidad de luz retrodispersada; la cantidad disminuirá cuando el haz enfocado alcance el otro borde de la partícula.

El instrumento mide el tiempo de la retrodispersión incrementada. El período de tiempo de retrodispersión desde una partícula se multiplica por la velocidad de dispersión y el resultado es una distancia o longitud de cuerda. Una longitud de cuerda es una línea recta entre dos puntos cualesquiera en los bordes de una partícula. Esto se representa como una distribución de longitudes de cuerda, una gráfica de números de longitudes de cuerda (partículas) medidos como una función de las dimensiones de las longitudes de cuerda en micras. Como las medidas se realizan en tiempo real, la estadística de una distribución se puede calcular y seguir. El FBRM mide típicamente decenas de miles de cuerdas por segundo, dando como resultado una distribución robusta de número por longitud de cuerda. El método da una medida absoluta de la distribución del tamaño de partícula de las partículas de asfalto.

La sonda de reflectancia del haz enfocado (FBRM), modelo Lasentec D600L, fue suministrada por Mettler Toledo, Leicester, Reino Unido. El instrumento se usó en una configuración para dar una resolución del tamaño de partícula de 1 µm a 1 mm. Los datos procedentes del FBRM se pueden presentar de varios modos. Los estudios han sugerido que los recuentos medios por segundo se pueden usar como una determinación cuantitativa de la dispersancia de asfaltenos. Este valor es una función tanto del tamaño medio como del nivel de aglomerado. En esta aplicación, el grado de recuento medio (a lo largo de todo el intervalo de tamaño) se verificó usando un tiempo de medida de 1 segundo por muestra.

Se combinaron entre sí detergente sobrebasificado (10% p/p) y aceite de base durante quince minutos mientras se calentaba hasta 60°C y se agitaba a 400 rpm; cuando la temperatura alcanzaba 60°C, la sonda de FBRM se insertó en la muestra y se realizaron medidas durante 15 minutos. Una parte alícuota de gasóleo pesado (10% p/p) se introdujo en la formulación lubricante bajo agitación usando un agitador de cuatro álabes (a 400 rpm). Un valor para los recuentos medios por segundo se tomaba cuando el grado de recuento había alcanzado un valor de equilibrio (típicamente después de 1 hora).

Los detergentes de salicilato metálico sobrebasificados se probaron en material de base del Grupo II Chevron 600 RLOP.

Resultados de la prueba de FBRM

Ejemplo	DOC, %	Recuentos de Partículas, por s
1	69	345
2	71	247
3	75	215
4	85	61
5	100	60
6	100	67
7	100	51

5 Según se muestra en la Tabla anterior, los detergentes de salicilato metálico sobrebásificados que tenían un grado de carbonatación de 80% o más exhiben menos recuentos medios por segundo. Este valor es una función tanto del tamaño medio como del nivel de aglomerado. Por lo tanto, el uso de un detergente de salicilato metálico sobrebásificado que tiene un grado de carbonatación de 80% o más mejora la dispersancia de asfaltenos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado que tiene un índice de basicidad de menos de 2 y un grado de carbonatación de 80% o más, en el que el grado de carbonatación es el porcentaje de carbonato presente en el detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado expresado como un porcentaje molar con relación a la base en exceso total en el detergente, y el índice de basicidad es la relación molar de base total a jabón total en el detergente sobrebasificado.
2. El detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado según la reivindicación 1, en el que el grado de carbonatación es 85% o más, preferiblemente al menos 90%, aún más preferiblemente al menos 95% y lo más preferiblemente 100%.
- 10 3. El detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el metal es calcio.
4. El detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado según las reivindicaciones 1, 2 o 3, en el que el hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo es alquilsalicilato.
- 15 5. Una composición de aceite lubricante que incluye un aceite de viscosidad lubricante y un detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado que tiene un índice de basicidad de menos de 2 y un grado de carbonatación de 80% o más, en la que el grado de carbonatación es el porcentaje de carbonato presente en el detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado expresado como un porcentaje molar con relación a la base en exceso total en el detergente, y el índice de basicidad es la relación molar de base total a jabón total en el detergente sobrebasificado.
- 20 6. La composición de aceite lubricante según la reivindicación 5, en la que el aceite de viscosidad lubricante es un material de base del Grupo II.
7. La composición de aceite lubricante según las reivindicaciones 5 o 6, en la que la composición de aceite lubricante es preferiblemente un aceite para motores de pistón tubular.
- 25 8. Un método para reducir la precipitación de asfaltenos o 'pintura negra' en un motor, incluyendo el método la etapa de lubricar el motor con una composición de aceite lubricante que incluye un detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado que tiene un índice de basicidad de menos de 2 y un grado de carbonatación de 80% o más, en el que el grado de carbonatación es el porcentaje de carbonato presente en el detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado expresado como un porcentaje molar con relación a la base en exceso total en el detergente, y el índice de basicidad es la relación molar de base total a jabón total en el detergente sobrebasificado.
- 30 9. Uso en una composición de aceite lubricante, para reducir la precipitación de asfaltenos o 'pintura negra' en un motor, de un detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado que tiene un índice de basicidad de menos de 2 y un grado de carbonatación de 80% o más, en el que el grado de carbonatación es el porcentaje de carbonato presente en el detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado expresado como un porcentaje molar con relación a la base en exceso total en el detergente, y el índice de basicidad es la relación molar de base total a jabón total en el detergente sobrebasificado.
- 35