

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 698**

51 Int. Cl.:

**C10M 159/22** (2006.01)

**C10M 163/00** (2006.01)

**C10N 30/06** (2006.01)

**C10N 30/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2008 E 08105209 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 2045313**

54 Título: **Una composición de aceite lubricante**

30 Prioridad:

**04.10.2007 EP 07117914**

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

**31.07.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DOWDING PETER y  
ADAMS CHRISTOPHER JOHN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU SLP, .**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques  
o Bemerkungen) en el folleto original publicado  
por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 627 698 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**

Una composición de aceite lubricante

Esta invención se refiere a una composición de aceite lubricante.

5 Actualmente hay un avance en términos de economía de combustible para los motores de gasolina y diésel, que ha producido niveles aumentados de modificadores de fricción orgánicos que se están utilizando en las composiciones de aceite lubricante; desafortunadamente, hay problemas de compatibilidad entre los modificadores de fricción y los  
10 detergentes de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado, tal como detergentes de salicilato, que se resuelven generalmente por el uso de un paquete de dos partes, añadiéndose el modificador de fricción como un aditivo de alto rendimiento. La presente invención tiene que ver por lo tanto con la superación de los problemas de compatibilidad entre los modificadores de fricción y los detergentes de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado en composiciones de aceite lubricante.

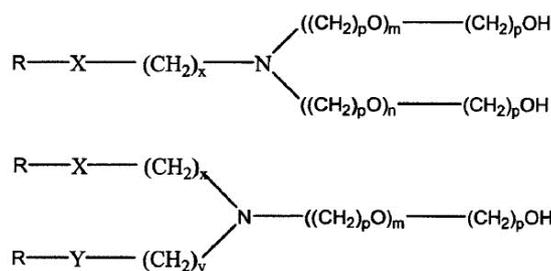
El documento US 2006/229216 describe un método para aumentar la compatibilidad de un detergente con un modificador de fricción. El método implica hacer reaccionar el detergente con ácido maleico.

15 Según la presente invención, se proporciona una composición de aceite lubricante que comprende aceite de viscosidad lubricante y un detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado que tiene incorporado en él un modificador de fricción que tiene: al menos un grupo amino que incluye al menos un átomo de oxígeno; o al menos un grupo éster; teniendo el modificador de fricción una cadena hidrocarbonada lineal que tiene de 10 a 40 átomos de carbono; en el que el detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado se elabora en presencia del modificador de fricción de forma que el modificador de fricción  
20 se incorpora en el detergente; en el que el modificador de fricción se añade a la carga inicial de la mezcla de reacción; y en el que el modificador de fricción se elige entre: monoaminas y diaminas sustituidas con hidrocarbilo alcoxilado, y las hidrocarbilo éter aminas; o entre los alcoholes polihídricos alifáticos parcialmente esterificados que tienen de dos a 30 átomos de carbono y que contienen de dos a seis grupos hidroxilo, en los que permanece al menos un grupo hidroxilo libre.

25 Los modificadores de fricción son moléculas pequeñas, generalmente largas, añadidas a los lubricantes con el objetivo de minimizar los contactos superficiales ligeros. Tienen un extremo polar (cabeza) y un extremo soluble en aceite (cola). La cola es generalmente una cadena hidrocarbonada lineal que incluye al menos 10 átomos de carbono, tal como 10-40 átomos de carbono, más preferiblemente 12-25 átomos de carbono e incluso más preferiblemente 15-22 átomos de carbono. Si la cola es demasiado larga o demasiado corta, la molécula no  
30 funcionará como modificador de fricción. Durante la utilización, las cabezas se unen a una superficie metálica y las colas se apilan una al lado de otra.

En la presente invención, el detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado se sintetiza en presencia de un modificador de fricción con base bien de amina o bien de éster con el fin de producir un sistema híbrido. El modificador de fricción con base de amina o de éster se añade a los componentes de la reacción  
35 al inicio de la elaboración del detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado, como parte de la carga inicial. Los resultados de los ensayos muestran que los detergentes de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado según la invención funcionan como detergentes y como modificadores de fricción, y sorprendentemente son más estables que las mezclas correspondientes de detergentes de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado y modificadores de fricción con base de  
40 amina o de éster. Por lo tanto, pueden usarse en composiciones de aceite lubricante como detergente y como modificador de fricción, lo que significa que pueden no ser necesarios modificadores de fricción adicionales separados.

El modificador de fricción con base de amina se elige preferiblemente entre: aminas de sebo alcoxiladas y éter aminas de sebo alcoxiladas, siendo las más preferidas las aminas alcoxiladas que contienen aproximadamente dos moles de óxido de alquileo por mol de nitrógeno. Se prefieren especialmente las aminas etoxiladas y las éter aminas etoxiladas. Dichos modificadores de fricción pueden contener grupos hidrocarbilo que se pueden elegir entre grupos hidrocarbilo de cadena lineal, cadena ramificada o aromáticos o mezclas de ellos y pueden ser saturados o insaturados o una mezcla de ellos. Los más preferidos son aquellos con grupos hidrocarbilo lineales. Los grupos hidrocarbilo están compuestos predominantemente de carbono e hidrógeno, pero pueden contener uno o más  
50 heteroátomos tales como azufre u oxígeno. Los grupos hidrocarbilo preferidos varían de 12 a 25 átomos de carbono, preferiblemente 15 a 22 átomos de carbono. Las estructuras preferidas están ilustradas (pero sin limitarse a ellas) por las dos figuras siguientes:



en las que R es un grupo alquilo de C<sub>6</sub> a C<sub>28</sub>, preferiblemente un grupo alquilo de C<sub>15</sub> a C<sub>22</sub>, X e Y son independientemente O o S o CH<sub>2</sub>, x e y son independientemente 1 a 6, p es 2 a 4 (preferiblemente 2), y m y n son independientemente 0 a 5. El grupo o grupos alquilo tienen un carácter suficientemente lineal para proporcionar propiedades de modificador de fricción.

El modificador de fricción con base de éster se elige entre los alcoholes polihídricos alifáticos parcialmente esterificados que tienen de dos a 30 átomos de carbono y que contienen de dos a seis grupos hidroxilo, en los que al menos queda un grupo hidroxilo libre. Preferiblemente, al menos un grupo hidroxilo debe estar sobre un átomo de carbono terminal, pero puede ser eliminado del átomo de carbono terminal por hasta tres o cuatro átomos de carbono. Los ésteres parciales de alcohol pueden ser derivados de, por ejemplo, alquilenglicoles (especialmente etilen- y propilenglicol), glicerol, eritritol, pentaeritritol y varios pentitoles y hexitoles isoméricos, tales como manitol, sorbitol, etc.

La parte de alcohol polihídrico de la molécula está unida preferiblemente a una parte predominantemente hidrocarbonada que contiene un número de átomos de carbono suficiente para dar a la molécula un contenido total de átomos de carbono mínimo de aproximadamente 12 y preferiblemente 12 a 40 átomos de carbono, más preferiblemente 15 a 22 átomos de carbono. Esta parte hidrocarbonada está unida generalmente a la parte alcohólica mediante un enlace éster que se puede formar entre un radical hidroxilo del alcohol polihídrico por una parte y un radical ácido de la parte hidrocarbonada por la otra. También es posible que el enlace éster esté invertido, es decir que esté formado entre un radical ácido unido al alcohol polihídrico por una parte y un radical hidroxilo unido a la parte hidrocarbonada por la otra.

Es deseable que los radicales hidroxilo y los enlaces éster de la parte de alcohol polihídrico del éster estén tan cercanos como sea posible, estando preferiblemente al menos dos radicales hidroxilo separados entre ellos por no más de tres átomos directamente conectados y estando más preferiblemente unidos a átomos de carbono vecinos. Es ventajoso si hay varios grupos polares unidos a átomos de carbono directamente conectados.

La parte hidrocarbonada del éster debe tener preferiblemente al menos cinco y más preferiblemente entre aproximadamente 10 y 40 átomos de carbono, más preferiblemente 15 a 22 átomos de carbono, y estar en forma de un radical de una cadena ramificada o lineal, alifático o cicloalifático (p. ej., naftalénico), prefiriéndose un radical alifático de cadena lineal. El grupo ácido de la parte hidrocarbonada (si existe) es preferiblemente un grupo ácido carboxílico. El ácido puede ser, por ejemplo, ácido caprílico, oleico, esteárico, láurico, linoleico o ricinoleico, etc.

Los ésteres parciales especialmente preferidos son el monooleato de sorbitán y el monolaurato de sorbitán y en particular mono- y dioleato de glicerol y sus mezclas.

Según la presente invención, también se proporciona el uso en una composición de aceite lubricante como detergente y modificador de fricción de un detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebásificado definido anteriormente.

El detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebásificado se prepara añadiendo al menos un modificador de fricción con base de amina o de éster a la carga inicial de la mezcla de reacción.

Según la presente invención, también se proporciona un método para preparar un detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebásificado que comprende un modificador de fricción que tiene: al menos un grupo amino que incluye al menos un átomo de oxígeno; o al menos un grupo éster; comprendiendo el método las siguientes etapas:

- proporcionar una mezcla de un ácido hidroxibenzoico sustituido con hidrocarbilo, un disolvente hidrocarbonado, un alcohol, al menos un modificador de fricción que tiene al menos un grupo amino que incluye al menos un átomo de oxígeno o al menos un grupo éster, y un exceso estequiométrico de una base de metal alcalino o de metal alcalinotérreo (p. ej., hidróxido metálico, óxido metálico, alcóxido metálico y similares) por encima del necesario para reaccionar con el ácido hidroxibenzoico; y
- sobrebásificar la mezcla con un agente sobrebásificante; y

en el que el modificador de fricción se elige entre: las monoaminas y diaminas sustituidas con hidrocarbilo alcoxilado

y las hidrocarbilo éter aminas; o entre los alcoholes polihídricos alifáticos parcialmente esterificados que tienen de dos a 30 átomos de carbono y que contienen de dos a seis grupos hidroxilo, en los que al menos permanece un grupo hidroxilo libre.

5 Según la presente invención, también se proporciona un método para reducir la fricción en un motor; comprendiendo el método la etapa de lubricar el motor con la composición de aceite lubricante definida anteriormente.

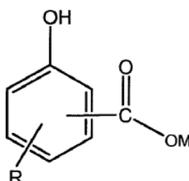
El motor es preferiblemente un motor de automoción, especialmente un motor de gasolina.

El detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebásificado es preferiblemente un detergente de alquilsalicilato metálico sobrebásificado, y más preferiblemente un detergente de alquilsalicilato de calcio sobrebásificado.

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

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

20 El tensioactivo de la presente invención es un ácido hidroxibenzoico sustituido con hidrocarbilo. El hidrocarbilo incluye alquilo o alqueno. El hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebásificado tiene habitualmente la estructura mostrada:



25 en la que R es un grupo alifático lineal o ramificado, preferiblemente un grupo hidrocarbilo y más preferiblemente un grupo alquilo, incluyendo grupos alquilo ramificados o, más preferiblemente, lineales. Puede haber más de un grupo R unido al anillo bencénico. M es un metal alcalino (p. ej., litio, sodio o potasio) o alcalinotérreo (p. ej., calcio, magnesio, bario o estroncio). Se prefieren el calcio o el 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 posición orto-, meta- o para- con respecto al grupo hidroxilo.

30 Los ácidos hidroxibenzoicos se preparan típicamente por carboxilación, mediante el procedimiento de Kolbe-Schmitt, de fenóxidos y, en este caso, se obtendrá generalmente (normalmente en un diluyente) en mezcla con un fenol no carboxilado. Los ácidos hidroxibenzoicos pueden estar sulfurados o no sulfurados y pueden estar químicamente modificados y/o contener sustituyentes adicionales. Los procedimientos para sulfurar un ácido hidroxibenzoico sustituido con hidrocarbilo son bien conocidos por los expertos en la técnica.

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

40 El término "sobrebásificado" se usa generalmente para describir detergentes metálicos en los que la relación entre el número de equivalentes del resto metálico y el número de equivalentes del resto ácido es mayor que uno. El término "infrabásificado" se usa para describir detergentes metálicos en los que la relación de equivalentes entre el resto metálico y el resto ácido es mayor que 1, y hasta aproximadamente 2. El término "sobrebásificado" se usa para describir detergentes metálicos en los que la relación de equivalentes entre el resto metálico y el resto ácido es mayor que 1.

45 Por una "sal de calcio sobrebásificada de tensioactivos" se indica un detergente sobrebásificado en el que los cationes metálicos de la sal metálica insoluble en aceite son esencialmente cationes de calcio. Puede haber presentes pequeñas cantidades de otros cationes en la sal metálica insoluble en aceite, pero habitualmente al menos 80, más habitualmente al menos 90, por ejemplo al menos 95% en moles de los cationes en la sal metálica insoluble en aceite son iones de calcio. Los cationes diferentes del de calcio pueden proceder, por ejemplo, del uso en la elaboración del detergente sobrebásificado de una sal de tensioactivo en la que el catión es un metal distinto del calcio. Preferiblemente, la sal metálica del tensioactivo también es de calcio.

Los detergentes metálicos sobrecarboxilados carbonatados comprenden habitualmente nanopartículas amorfas. Adicionalmente, hay descripciones de materiales en nanopartículas que comprenden carbonato en las formas de calcita cristalina y vaterita.

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

10 Los hidroxibenzoatos sustituidos con hidrocarbilo metálico sobrecarboxilado se pueden preparar por cualquiera de los métodos empleados en la técnica. Un método general es el siguiente:

1.- Neutralización del ácido hidroxibenzoico sustituido con hidrocarbilo con un exceso molar de base metálica para producir un complejo de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico ligeramente sobrecarboxilado, en una mezcla disolvente que consiste en un hidrocarburo volátil, un alcohol y agua;

15 2.- Carbonatación para producir un carbonato metálico coloidalmente disperso seguido por un periodo de post-reacción;

3.- Eliminación de los sólidos residuales que no están dispersos coloidalmente; y

4.- Extracción para eliminar los disolventes de procedimiento.

En esta invención el modificador de fricción se añade en la carga inicial.

20 Los hidroxibenzoatos sustituidos con hidrocarbilo metálico sobrecarboxilado se pueden elaborar por procedimientos de sobrecarboxilación bien en lotes o bien continuos.

25 La base metálica (p. ej., hidróxido metálico, óxido metálico, alcóxido metálico y similares), preferiblemente cal (hidróxido de calcio), se puede cargar en una o más etapas. Las cargas pueden ser iguales o pueden diferir, lo mismo que las cargas de dióxido de carbono que les siguen. Cuando se añade una carga de hidróxido de calcio adicional, el tratamiento con dióxido de carbono de la etapa previa no necesita ser completo. A medida que la carbonatación avanza, el hidróxido disuelto se convierte en partículas de carbonato coloidales dispersas en la mezcla de disolventes.

30 La carbonatación se puede realizar en una o más etapas, en un intervalo de temperatura hasta la temperatura de reflujo de los promotores alcohólicos. Las temperaturas de adición pueden ser similares o diferentes, o pueden variar durante cada etapa de adición. Las fases en las que las temperaturas se aumentan, y opcionalmente se reducen a continuación, pueden preceder 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 superior a aproximadamente 150°C. Se ha encontrado que los hidrocarburos aromáticos ofrecen algunos beneficios, p. ej. tasas de filtración mejoradas, y ejemplos de disolventes adecuados son tolueno, xileno y etilbenceno.

35 El alcohol es preferiblemente metanol, aunque se pueden usar otros alcoholes tal como etanol. La relación entre el alcohol y los disolventes hidrocarbonados es importante. Si hay demasiado alcohol el producto resultante será grasiento, mientras que con demasiado disolvente hidrocarbonado habrá excesiva viscosidad de la mezcla de reacción mientras que se añaden el dióxido de carbono y el hidróxido de calcio.

El contenido de agua de la mezcla de reacción inicial es importante para obtener el producto deseado.

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

45 Después del tratamiento final con dióxido de carbono, la mezcla de reacción se calienta habitualmente a una temperatura elevada, p. ej. por encima de 130°C, para eliminar los materiales volátiles (agua y cualquier alcohol y disolvente hidrocarbonado restante). Cuando la síntesis termina, el producto bruto es turbio como resultado de la presencia de sedimentos en suspensión. Se clarifica por ejemplo por filtración o centrifugación. Estas medidas se pueden usar antes o en un punto intermedio o después de la eliminación del disolvente.

50 El producto se usa generalmente como una disolución oleosa. Si hay insuficiente aceite presente en la mezcla de reacción para conservar una disolución oleosa después de la eliminación de los volátiles, se debería añadir aceite adicional. Esto puede ocurrir antes, o en un punto intermedio o después de la eliminación del disolvente.

Los materiales adicionales pueden formar una parte integral del detergente metálico sobrecarboxilado. Estos pueden incluir, por ejemplo, ácidos mono- o dicarboxílicos alifáticos de cadena larga. Los ácidos carboxílicos adecuados

incluyen ácidos esteáricos y oleicos y ácido poliisobutileno (PIB) succínico.

El detergente también puede contener un grupo tensioactivo adicional, tales como los grupos elegidos entre: fenol, ácido sulfónico, ácido carboxílico y ácido nafténico, que se pueden obtener por la elaboración de un material híbrido en el que dos o más grupos tensioactivos diferentes se incorporan durante el procedimiento de sobrebasificación.

- 5 Los ejemplos de materiales híbridos son una sal de calcio sobrebasificada de tensioactivos ácido salicílico y fenol; una sal de calcio sobrebasificada de tensioactivos ácido salicílico y ácido sulfónico; una sal de calcio sobrebasificada de tensioactivos ácido salicílico y ácido carboxílico; y una sal de calcio sobrebasificada de tensioactivos ácido salicílico, fenol y ácido sulfónico.

10 Preferiblemente, el NBT del detergente híbrido es al menos 300, tal como al menos 350, más preferiblemente al menos 400, lo más preferiblemente en el intervalo de 400 a 600, tal como hasta 500.

15 En el caso en el que estén presentes al menos dos compuestos metálicos sobrebasificados, se pueden usar cualquier proporción adecuada en masa, preferiblemente la proporción de masas entre cualquier compuesto metálico sobrebasificado y cualquier otro compuesto metálico sobrebasificado está en el intervalo de 5:95 a 95:5; tal como de 90:10 a 10:90; más preferiblemente de 20:80 a 80:20; especialmente de 70:30 a 30:70; ventajosamente 60:40 a 40:60.

Los ejemplos particulares de materiales híbridos incluyen, por ejemplo, los descritos en los documentos WO-A-97/46643; WO-A-46644; WO-A-97/46645; WO-A-97/46646; y WO-A-97/46647.

El detergente puede ser también, por ejemplo, una mezcla sulfurada y sobrebasificada de un alquilsalicilato de calcio y un alquilfenato de calcio: un ejemplo se describe en el documento EP-A-750.659, principalmente:

20 Un aditivo detergente-dispersante para aceite lubricante del tipo sulfurado y superalcalinizado, alquilsalicilato-alquilfenato de alcalinotérreo, caracterizado por:

- a) los sustituyentes alquilo de dicho alquilsalicilato-alquilfenato están en una proporción de al menos 35% en peso y como máximo 85% en peso de alquilo lineal en el que el número de átomos de carbono está entre 12 y 40, preferiblemente entre 18 y 30 átomos de carbono, con un máximo de 65% en peso de alquilo ramificado en el que el número de átomos de carbono está entre 9 y 24 y preferiblemente 12 átomos de carbono;
- 25 b) la proporción de alquilsalicilato en la mezcla de alquilsalicilato-alquilfenato es al menos 22% en moles y preferiblemente al menos 25% en moles, y
- 30 c) la proporción molar de base de alcalinotérreo con respecto al alquilsalicilato-alquilfenato en total está entre 1,0 y 3,5.

El modificador de fricción de base amina o éster se elige preferiblemente entre: monoésteres de glicerilo con ácidos grasos superiores, por ejemplo, monooleato de glicerilo; ésteres de ácidos policarboxílicos de cadena larga con dioles, por ejemplo, el butano diol éster de un ácido graso insaturado dimerizado; y monoaminas, diaminas y alquil éter aminas alquilsustituidas alcoxiladas, por ejemplo, amina de sebo etoxilada y éter amina de sebo etoxilada.

35 La composición de aceite lubricante también puede incluir al menos un modificador de fricción. El modificador de fricción se puede elegir entre los modificadores de presión mencionados anteriormente. Otros modificadores de fricción conocidos también pueden estar presentes en la composición de aceite lubricante, tal como, por ejemplo, compuestos de organo-molibdeno solubles en aceite. Dichos modificadores de fricción de órgano-molibdeno también proporcionan propiedades como antioxidante y antidesgaste a una composición de aceite lubricante. Como ejemplo

40 de dichos compuestos de órgano-molibdeno solubles en aceite, se pueden mencionar los ditiocarbamatos, ditiolfosfatos, ditiolfosfinatos, xantatos, tioantatos, sulfuros y similares, y sus mezclas. Particularmente preferidos son los ditiocarbamatos, dialquilditiolfosfatos, alquiltioantatos y alquiltioantatos de molibdeno.

Adicionalmente, el compuesto de molibdeno puede ser un compuesto de molibdeno ácido. Estos compuestos reaccionarán con un compuesto de nitrógeno básico, medido por el ensayo D-664 de la ASTM o el procedimiento de titulación D-2896 y son típicamente hexavalentes. Se incluyen ácidos molíbdico, molibdato de amonio, molibdato de sodio, molibdato de potasio y otros molibdatos de metales alcalinos y otras sales de molibdeno, p. ej., hidrógenomolibdato de sodio,  $\text{MoOCl}_4$ ,  $\text{MoO}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ , trióxido de molibdeno o compuestos ácidos de molibdeno similares.

45

Los compuestos de molibdeno pueden ser de la fórmula:

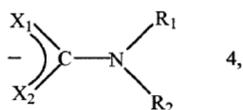
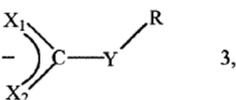
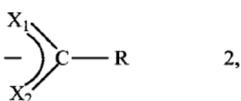


en la que R es un grupo orgánico elegido entre el grupo que consiste en alquilo, arilo, aralquilo y alcoxialquilo,

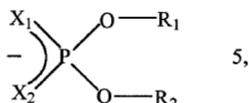
generalmente de 1 a 30 átomos de carbono, y preferiblemente 2 a 12 átomos de carbono y lo más preferible alquilo de 2 a 12 átomos de carbono. Especialmente preferidos son los dialquiltiocarbamatos de molibdeno.

Otro grupo de compuestos de órgano-molibdeno son compuestos de molibdeno trinucleares, especialmente los de la fórmula  $Mo_3S_kL_nQ_z$  y sus mezclas en la que los L son ligandos elegidos independientemente que tienen grupos orgánicos con un número suficiente de átomos de carbono para hacer que el compuesto sea soluble o dispersable en el aceite, n es de 1 a 4, k varía de 4 a 7, Q se elige entre el 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 en total deben estar presentes entre todos los grupos orgánicos de los ligandos, tales como al menos 25, al menos 30 o al menos 35 átomos de carbono.

10 Los ligandos se eligen independientemente entre el grupo de



y



15 y sus mezclas, en las que X,  $X_1$ ,  $X_2$  e Y se eligen independientemente entre el grupo de oxígeno y azufre, y en las que  $R_1$ ,  $R_2$  y R se eligen independientemente entre hidrógeno y grupos orgánicos que pueden ser el mismo o diferente. Preferiblemente, los grupos orgánicos son grupos hidrocarbilo tales como alquilo (p. ej., en los que el átomo de carbono unido al resto del ligando es primario o secundario), arilo, arilo sustituido y grupos éter. Más preferiblemente, cada ligando tiene el mismo grupo hidrocarbilo.

20 El término "hidrocarbilo" indica un sustituyente que tiene átomos de carbono unidos directamente al resto del ligando y tiene carácter predominantemente hidrocarbilo en el contexto de esta invención. Dichos sustituyentes incluyen los siguientes:

1.- Sustituyentes hidrocarbonados, es decir, sustituyentes alifáticos (por ejemplo alquilo o alqueno), alicíclicos (por ejemplo cicloalquilo o cicloalqueno), núcleos aromáticos sustituidos con grupos aromáticos, alifáticos y alicíclicos y similares, así como sustituyentes cíclicos en los que el anillo se completa con otra parte del ligando (es decir, dos sustituyentes indicados cualesquiera pueden formar juntos un grupo alicíclico).

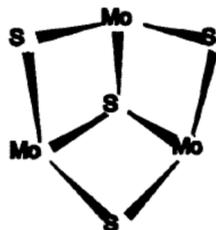
2.- Sustituyentes hidrocarbonados sustituidos, es decir los que contienen grupos no hidrocarbonados que, en el contexto de esta invención, no alteren el carácter predominantemente hidrocarbilo del sustituyente. Los expertos en la técnica están informados de grupos adecuados (p. ej., halógeno, especialmente cloro y fluoro, amino, alcoilo, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso, sulfoxi, etc.).

30 3.- Heterosustituyentes, es decir sustituyentes que, teniendo carácter predominantemente hidrocarbonado, en el contexto de esta invención, contienen átomos distintos del carbono presentes en una cadena o anillo compuesto en lo demás por átomos de carbono.

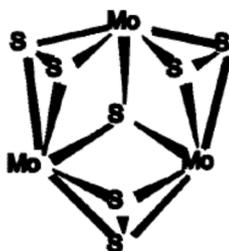
De forma importante, los grupos orgánicos de los ligandos tienen un número de átomos de carbono suficiente para hacer que el compuesto sea soluble o dispersable en aceite. Por ejemplo, el número de átomos de carbono en cada grupo variará generalmente entre aproximadamente 1 a aproximadamente 100, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 y más preferiblemente entre aproximadamente 4 a aproximadamente 20. Los ligandos preferidos incluyen dialquilditiofosfato, alquixantato y dialquiltiocarbamato, y de estos el

dialquilditiocarbamato es el más preferido. Los ligandos orgánicos que contienen dos o más de las funcionalidades anteriores también son capaces de servir como ligandos y enlazarse con uno o más de los núcleos. Los expertos en la técnica sabrán que la formación de los compuestos requiere la elección de ligandos que tienen la carga apropiada para equilibrar la carga del núcleo.

- 5 Los compuestos que tienen la fórmula  $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$  tienen núcleos catiónicos rodeados por ligandos aniónicos y se representan por estructuras tales como:



y



- 10 y tienen cargas netas de +4. Consecuentemente, con el fin de solubilizar estos núcleos la carga total entre todos los ligandos debe ser -4. Se prefieren cuatro ligandos monoaniónicos. Sin pretender estar sujeto por ninguna teoría, se cree que dos o más núcleos 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 a un núcleo sencillo. Se cree que el oxígeno y/o el selenio pueden ser sustituidos por azufre en el(los) núcleo(s).
- 15

Los compuestos de molibdeno trinucleares solubles o dispersables en aceite se pueden preparar haciendo reaccionar en el(los) líquido(s)/disolvente(s) adecuado(s) 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(los) disolvente(s) apropiado(s) de una fuente de molibdeno, tal como  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ , una fuente de ligando tal como disulfuro de tetraalquiltiuram, ditiocarbamato de dialquilo o ditiotiofosfato de dialquilo, y un agente de abstracción de azufre, tal como iones cianuro, iones sulfito o fosfinas sustituidas. Alternativamente, una sal de halogenuro de molibdeno-azufre trinuclear, tal como  $[\text{M}']_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{A}_6]$  donde  $\text{M}'$  es un contraión y  $\text{A}$  es un halógeno, tal como Cl, Br o I, puede hacerse reaccionar con una fuente de ligando, tal como ditiocarbamato de dialquilo o ditiotiofosfato de dialquilo, en el(los) líquido(s)/disolvente(s) adecuados para formar un compuesto de molibdeno trinuclear soluble o dispersable en aceite. El líquido/disolvente adecuado 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 en total deben estar presente entre los grupos orgánicos del ligando. Preferiblemente, la fuente de ligando tiene un número suficiente de átomos de carbono en sus grupos orgánicos para hacer que el compuesto sea soluble o dispersable en la composición lubricante.

30

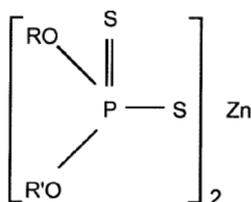
Los términos "soluble en aceite" o "dispersable" usados en la presente memoria no indican necesariamente que los compuestos o aditivos sean solubles, disolubles, miscibles o capaces de ser puestos en suspensión en el aceite en todas las proporciones. Significan sin embargo que son, por ejemplo, solubles o dispersables de forma estable en aceite hasta un grado suficiente para ejercer el efecto pretendido en el medio en el que el aceite se emplea. Sin embargo, la incorporación adicional de otros aditivos también puede permitir, si se desea, la incorporación de niveles más altos de un aditivo particular.

35

El compuesto de molibdeno es preferiblemente un compuesto de órgano-molibdeno. Sin embargo, el compuesto de molibdeno se elige preferiblemente entre el grupo que consiste en un ditiocarbamato de molibdeno ( $\text{MoDTC}$ ), ditiotiofosfato de molibdeno, ditiotiofosfinato de molibdeno, xantato de molibdeno, tioxantato de molibdeno, sulfuro de molibdeno y sus mezclas. 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.

40

- La composición de aceite lubricante puede incluir al menos un agente antidesgaste o un agente antioxidante. Frecuentemente se usan sales metálicas de ditiofosfato de dihidrocarbilo como agentes antidesgaste y antioxidante. El metal puede ser un metal alcalino o alcalinotérreo, o aluminio, plomo, estaño, molibdeno, manganeso, níquel o cobre. Las sales de zinc se usan más habitualmente en aceites lubricantes en cantidades de 0,1 a 10, preferiblemente 0,2 a 2% en peso, con respecto al peso total de la composición de aceite lubricante. Se pueden preparar según técnicas conocidas, en primer lugar formando un ácido dihidrocarbilditiofosfórico (DDPA), usualmente por reacción de uno o más alcoholes o fenoles con  $P_2S_5$  y a continuación neutralizando el DDPA formado con un compuesto de zinc. Por ejemplo, se puede elaborar un ácido ditiofosfórico haciendo reaccionar mezclas de alcoholes primarios y secundarios. Alternativamente, se pueden preparar múltiples ácidos ditiofosfóricos en los que los grupos hidrocarbilo en uno son de carácter totalmente secundario y los grupos hidrocarbilo en los otros son de carácter totalmente primario. Para elaborar la sal de zinc puede usarse cualquier compuesto neutro o básico de zinc pero los óxidos, hidróxidos y carbonatos son los más empleados habitualmente. Los aditivos comerciales contienen frecuentemente un exceso de zinc debido al uso de un exceso del compuesto básico de zinc en la reacción de neutralización.
- Los dihidrocarbilditiofosfatos de zinc preferidos son sales solubles en aceite de ácidos dihidrocarbilditiofosfóricos y pueden representarse por la siguiente fórmula:



- en la que R y R' pueden ser los mismos o diferentes radicales hidrocarbilo que contienen de 1 a 18, preferiblemente 2 a 12, átomos de carbono y que incluyen radicales tales como los radicales alquilo, alquenoilo, arilo, arilalquilo, alcarilo y cicloalifáticos. Particularmente preferidos con grupos R y R' son los 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-octilo, decilo, dodecilo, octadecilo, 2-etilhexilo, fenilo, butilfenilo, ciclohexilo, metilciclopentilo, propenilo y butenilo. Con el fin de obtener solubilidad en aceite, el número total de átomos de carbono (es decir, R y R') en el ácido ditiofosfórico será generalmente aproximadamente 5 o mayor. El dihidrocarbilditiofosfato de zinc puede por lo tanto comprender dialquilditiofosfatos de zinc. La presente invención puede ser particularmente útil cuando se usa con composiciones lubricantes que contienen niveles de fósforo de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,12% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,10% en peso. Más preferiblemente, el nivel de fósforo de la composición de aceite lubricante será menos de aproximadamente 0,08% en peso, tal como de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,08% en peso.

- La composición de aceite lubricante puede incluir al menos un inhibidor de la oxidación. Los inhibidores de la oxidación y los antioxidantes reducen la tendencia de los aceites minerales a deteriorarse durante el servicio. La deterioración oxidativa puede ponerse de manifiesto por barros en el lubricante, depósitos similares al barniz sobre las superficies metálicas, y por un aumento de la viscosidad. Dichos inhibidores de la oxidación incluyen fenoles impedidos, sales de alquilfenoltioésteres con metales alcalinotérreos que tienen preferiblemente cadenas laterales de  $C_5$  a  $C_{12}$ , sulfuros de alquilfenol, fenatos solubles en aceite y fenatos sulfurados, hidrocarburos o ésteres fosfosulfurados o sulfurados, ésteres fosforosos, tiocarbamatos de metal, compuestos de cobre solubles en aceite como se describen en la patente estadounidense N° 4.867.890 y compuestos que contienen molibdeno.

- Las aminas aromáticas que tienen al menos dos grupos aromáticos unidos directamente al nitrógeno constituyen otro tipo de compuestos que se usan frecuentemente como antioxidantes. Preferiblemente se usan solo en cantidades pequeñas, es decir hasta 0,4% en peso o más preferiblemente se evita totalmente, aparte de que dicha cantidad puede resultar como una impureza de otro componente de la composición.

- Las aminas aromáticas solubles en aceite típicas que tienen al menos dos grupos aromáticos unidos directamente a un nitrógeno de amina 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 unidos por un enlace covalente o por un átomo o grupo (p. ej., un átomo de oxígeno o de azufre, o un  $-CO-$ ,  $-SO_2-$  o grupo alquilenos) y dos están directamente unidos a un nitrógeno de amina también se consideran aminas aromáticas que tienen al menos dos grupos aromáticos unidos directamente al nitrógeno. Los anillos aromáticos están habitualmente sustituidos con uno o más sustituyentes elegidos entre los grupos alquilo, cicloalquilo, alcoxi, ariloxi, acilo, acilamino, hidroxilo y nitro. La cantidad de cualquiera de dichas aminas aromáticas solubles en aceite que tienen al menos dos grupos aromáticos unidos directamente a un nitrógeno de amina no deben exceder preferentemente 0,4% en peso de ingrediente activo.

La composición de aceite lubricante puede incluir al menos un modificador de viscosidad. Ejemplos representativos de modificadores de viscosidad adecuados son poliisobutileno, copolímeros de etileno y propileno, polimetacrilatos, copolímeros de metacrilato, copolímeros de ácido dicarboxílico insaturado y un compuesto vinílico, interpolímeros de

estireno y ésteres acrílicos y copolímeros de estireno/isopreno, estireno/butadieno e isopreno/butadieno parcialmente hidrogenados, así como homopolímeros de butadieno e isopreno parcialmente hidrogenados.

5 La composición de aceite lubricante puede incluir al menos un mejorador del índice de viscosidad. Un dispersante mejorador del índice de viscosidad funciona como mejorador de índice de viscosidad y como dispersante. Los 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 suficiente longitud para proporcionar propiedades mejoradoras del índice de viscosidad a los compuestos. En general, el dispersante mejorador del índice de viscosidad puede ser, por ejemplo, un polímero de un éster de vinil alcohol insaturado de C<sub>4</sub> a C<sub>24</sub> o un ácido monocarboxílico insaturado de C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub> o un ácido dicarboxílico de C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub> con un monómero que contiene nitrógeno insaturado que tiene 4 a 20 átomos de carbono; un polímero de una olefina de C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub> con un ácido mono- o dicarboxílico de C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub> insaturado neutralizado con una amina, hidroxiamina o un alcohol; o un polímero de etileno con una olefina de C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub> que se hace reaccionar adicionalmente bien injertando sobre él un monómero que contiene nitrógeno insaturado de C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub> o bien injertando un ácido insaturado sobre el esqueleto polimérico y a continuación haciendo reaccionar los grupos ácido carboxílico del ácido injertado con una amina, hidroxiamina o alcohol.

15 La composición de aceite lubricante puede incluir al menos un aditivo para rebajar el punto de congelación. Los aditivos para rebajar el punto de congelación, también conocidos como mejoradores de flujo del aceite lubricante (abreviado como LOFI por sus iniciales en inglés), disminuyen la temperatura mínima a la que el fluido fluirá o puede fluir. Dichos aditivos son bien conocidos. Ejemplos típicos de dichos aditivos que mejoran la fluidez a baja temperatura del fluido son los copolímeros de fumarato de dialquilo de C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub>/acetato de vinilo y los polimetacrilatos. El control de espuma puede ser proporcionado por un antiespumante de tipo polisiloxano, por ejemplo, aceite de silicona o siloxano de polidimetilo.

20 Algunos de los aditivos mencionados anteriormente pueden proporcionar varios efectos; así, por ejemplo, un único aditivo puede actuar como dispersante-inhibidor de la oxidación. Este enfoque es bien conocido y no necesita ser desarrollado adicionalmente en la presente memoria.

25 En la composición de aceite lubricante, puede ser necesario incluir un aditivo que mantenga la estabilidad de la viscosidad de la mezcla. Por lo tanto, aunque los aditivos que contienen grupos polares consiguen una baja viscosidad adecuada en la etapa de pre-mezcla, se ha observado que algunas composiciones aumentan su viscosidad cuando se almacenan durante periodos prolongados. Los aditivos que son eficaces en el control de este aumento de la viscosidad incluyen los hidrocarburos de cadena larga funcionalizados por reacción con ácidos mono- o dicarboxílicos o anhídridos que se usan en la preparación de los dispersantes sin cenizas como se ha descrito previamente en la presente memoria.

30 Cuando las composiciones de aceite lubricante contienen uno o más de los aditivos mencionados anteriormente, cada aditivo se mezcla habitualmente en el aceite base en una cantidad que permite que el aditivo proporcione su función deseada. Las cantidades eficaces representativas de dichos aditivos, cuando se usan en lubricantes de cárter, se indican a continuación. Todos los valores indicados se dan como porcentaje en masa del ingrediente activo.

Aditivo	% en masa (amplio)	% en masa (preferido)
Detergentes de metal	0,1-15	0,2-9
Inhibidor de la corrosión	0-5	0-1,5
Ditiofosfato de dihidrocarbilo metálico	0,1-6	0,1-4
Antioxidante	0-5	0,01-2
Aditivo para disminuir el punto de congelación	0,01-5	0,01-1,5
Agente antiespumante	0-5	0,001-0,15
Agentes antidesgaste suplementario	0-1,0	0-0,5
Modificador de la fricción	0-5	0,01-1,5
Modificador de la viscosidad	0,01-10	0,25-3
Material base	Resto	Resto

35 Preferiblemente, la volatilidad de Noack de la composición de aceite lubricante totalmente formulada (aceite de viscosidad lubricante más todos los aditivos) no será mayor de 12, tal como no mayor de 10, preferiblemente no

mayor de 8.

Puede ser deseable, aunque no esencial, preparar uno o más concentrados de aditivos que comprendan aditivos (concentrados a veces denominados paquetes de aditivos) en los que se puedan añadir simultáneamente varios aditivos al aceite para formar la composición de aceite lubricante.

- 5 La composición final puede emplear de 5 a 25% en masa, preferiblemente de 5 a 18% en masa, habitualmente 10 a 15% en masa del concentrado, siendo el resto aceite de viscosidad lubricante.

10 La viscosidad de los aceites lubricantes puede variar de la de los aceites minerales destilados ligeros a la de los aceites lubricantes pesados tales como los aceites para motores de gasolina, aceites lubricantes minerales y aceites de alta resistencia para diésel. Generalmente, la viscosidad del aceite varía de aproximadamente 2 mm<sup>2</sup>/s (centistokes) a aproximadamente 40 mm<sup>2</sup>/s, especialmente de aproximadamente 4 mm<sup>2</sup>/s a aproximadamente 20 mm<sup>2</sup>/s, medida a 100°C.

15 Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (p. ej. aceite de ricino, aceite de manteca de cerdo); aceites líquidos de petróleo y aceites minerales hidrorrefinados, tratados con disolventes o tratados con ácidos de los tipos parafínicos, naftalénicos y mezcla parafínicos-naftalénicos. Los aceites de viscosidad lubricante derivados del carbón o de pizarras bituminosas también sirven como aceites base útiles.

20 Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites hidrocarbonados y aceites hidrocarbonados halo-sustituídos tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (p. ej., polibutenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos)); alquilbencenos (p. ej., dodecilbencenos, tetradecilbencenos, dinonilbencenos, di(2-etilhexil)bencenos); polifenilos (p. ej., bifenilos, terfenilos, polifenoles alquilados) y difenil éteres alquilados y sulfuros de difenilo alquilados y sus derivados, análogos y homólogos.

25 Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo y sus derivados en los que los grupos hidroxilo terminales han sido modificados por esterificación, eterificación, etc. constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Estos se ejemplifican por los polímeros de polioxialquileo preparados por polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno y los alquil y aril éteres de los polímeros de polioxialquileo (p. ej., metil-poliisopropilenglicol éter que tiene un peso molecular de 1.000 o difenil éter de polietilenglicol que tienen un peso molecular de 1.000 a 1.500); y sus ésteres mono- y policarboxílicos, por ejemplo, los ésteres de ácido acético, ésteres de ácido graso mixto de C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> y diéster de oxoácido de C<sub>13</sub> de tetraetilenglicol.

30 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 azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido linoleico, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos alquenilmalónicos) con varios alcoholes (p. ej., alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoéter de dietilenglicol, propilenglicol). Ejemplos específicos de dichos ésteres incluyen el adipato de dibutilo, sebacato de di-(2-etilhexilo), fumarato de di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, azelato de diisooctilo, azelato de diisodecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, el diéster de 2-etilhexilo del dímero de ácido linoleico, y el éster complejo formado haciendo reaccionar un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.

35 Los ésteres útiles como aceites sintéticos también incluyen los elaborados a partir de ácidos monocarboxílicos de C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub> y polioles y éteres de poliol, tales como neopentilglicol, trimetilopropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.

40 Los aceites basados en silicio tales como los aceites de polialquil-, poliaryl-, polialcoxi-, o poliariloxisilicona y aceites de silicato comprenden otra clase útil de lubricantes sintéticos; dichos aceites incluyen el silicato de tetraetilo, silicato de tetraisopropilo, silicato de tetra-(2-etilhexilo), silicato de tetra-(4-metil-2-etilhexilo), silicato de tetra-(p-terc-butilfenilo), hexa-(4-metil-2-etilhexil)disiloxano, poli(metil)siloxanos y poli-(metilfenil)siloxanos. Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo (por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, dietil éster del ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos poliméricos.

45 En los lubricantes de la presente invención se pueden usar aceites no refinados, refinados y re-refinados. Los aceites no refinados son los obtenidos directamente a partir de una fuente natural o sintética sin tratamiento de purificación adicional. Por ejemplo, un aceite de pizarras bituminosas obtenido directamente a partir de operaciones de destilación en retorta; un aceite de petróleo obtenido directamente por destilación; o el aceite éster obtenido directamente por 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 ha sido tratado adicionalmente en una o más etapas de purificación para mejorar una o más propiedades. Muchas de dichas técnicas de purificación, tales como destilación, extracción con disolventes, extracción con ácido o base, filtración y percolación, son conocidas por los expertos en la técnica. Los aceites re-refinados se obtienen por procedimientos similares a los usados para obtener aceites refinados pero comenzando con aceite que ya ha sido usado en servicio. Dichos aceites re-refinados también se conocen como aceites regenerados o reprocesados y a menudo se someten a un procesamiento adicional usando técnicas para la eliminación de los aditivos gastados y productos de descomposición del aceite.

5 El aceite de viscosidad lubricante puede comprender materiales base del Grupo I, Grupo II, Grupo III, Grupo IV o Grupo V o aceite base mezcla de los materiales base mencionados anteriormente. Preferiblemente, el aceite de viscosidad lubricante es un material base del Grupo III, Grupo IV o Grupo V, o una mezcla de ellos con tal de que la volatilidad del aceite o de la mezcla de aceites, medida mediante el ensayo NOACK (ASTM D5880), sea menor o igual a 13,5%, preferiblemente menor o igual a 12%, más preferiblemente menor o igual a 10%, lo más preferiblemente menor o igual a 8%, y un índice de viscosidad (IV) de al menos 120, preferiblemente al menos 125, lo más preferiblemente de aproximadamente 130 a 140.

10 Las definiciones de los materiales base y aceites base en esta invención son las mismas que las encontradas en la publicación del 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 base como sigue:

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

Métodos analíticos para los materiales base

Propiedad	Método de ensayo
Compuestos saturados	ASTM D 2007
Índice de viscosidad	ASTM D 2270
Azufre	ASTM D 2622
	ASTM D 4294
	ASTM D 4927
	ASTM D 3120

25 La presente invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos; sin embargo, la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos.

**Ejemplos**

30 Los métodos para la síntesis del ácido alquilsalicílico y la formación de detergentes sobrebasificados obtenidos a partir de él, son bien conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, dichos métodos se describen en el documento US 2007/0027043 y las referencias citadas en él. El ácido alquilsalicílico usado en estos ejemplos se elaboró a partir de alfaolefinas lineales de C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>, tal como las comercializadas por Shell Chemicals con el nombre SHOP. Contiene aproximadamente 10% en moles de alquilfenol sin convertir y tiene un contenido ácido de 2,62 meq/g.

35 Los detergentes de salicilato metálico sobrebasificados se prepararon usando el siguiente método.

Tabla 1

Cargas (g)

Ejemplo	Detergente de salicilato sobrebasificado	Detergente de salicilato sobrebasificado elaborado en presencia de un modificador de fricción
Ácido alquilsalicílico	300	300
Xileno	386,4	386,4
Hidróxido de calcio	72,47	72,47
Metanol	73,98	73,98
Agua destilada	2,29	2,29
Dióxido de carbono	18,57	18,57
Aceite base SN 150	150	150
Modificador de fricción	0	45

*Método:*

- 5 - Se mezclaron juntos en un matraz agitado a 600 rpm xileno y ácido alquilsalicílico (y un modificador de fricción si es según la invención) y se calentaron a 40°C durante 20 minutos.
- Se añadió cal al matraz y la mezcla se agitó a 600 rpm y 55°C durante 60 minutos.
- Se añadieron metanol y agua al matraz y la mezcla se agitó a 600 rpm y 55°C durante 40 minutos.
- Se añadió dióxido de carbono con un caudal de 0,52 litros/minuto a 55°C.
- 10 - 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 2.500 rpm durante 30 minutos.
- Después de centrifugación el metanol/agua formó una fase turbia sobre la superficie, la cual se eliminó usando una bomba de vacío.
- 15 - Se añadió el aceite de base.
- Se extrajeron el xileno y todo el metanol y agua residuales usando un evaporador rotatorio a 135°C durante dos horas.

Se prepararon los siguientes detergentes de salicilato de calcio sobrebasificado:

Ejemplos	Detergentes de salicilato de calcio sobrebasificado modificados
Ejemplo 1	Detergente de salicilato de calcio TBN 168 elaborado en presencia de 7,7% de modificador de fricción de monooleato de glicerol (Atsurf 594, disponible en Uniqema)
Ejemplo 2	Detergente de salicilato de calcio TBN 168 elaborado en presencia de 7,7% de amina de sebo etoxilada (Ethomeen T/12, disponible en Akzo Nobel)
Ejemplo comparativo 3	Detergente de salicilato de calcio TBN 168 elaborado en presencia de 7,7% de modificador de fricción de oleamida (Armid O, disponible en Akzo Nobel)

- 20 Los detergentes de salicilato de calcio sobrebasificado de la tabla 1 y un salicilato de calcio TBN 168 se mezclaron en las siguientes mezclas:

Tabla 3

	Mezcla 1 Comp.	Mezcla 2	Mezcla 3 comp.	Mezcla 4	Mezcla 5 comp.	Mezcla 6 comp.	Mezcla 7 comp.
Salicilato de calcio TBN 168, disponible en Infineum UK Ltd.	40		40		40		40
Ejemplo 1 de la tabla 1		40					
Ejemplo 2 de la tabla 2				40			
Ejemplo comp. 3 de la tabla 1						40	
Dispersante, disponible de Infineum UK Ltd.	87,5	87,5	87,5	87,5	87,5	87,5	87,5
ZDDP, disponible de Infineum UK Ltd.	12,2	12,2	12,2	12,2	12,2	12,2	12,2
Modificador de fricción de monooleato de fricción, Atsurf 594, disponible de Uniqema	-	-	4,0	-	-	-	-
Modificador de fricción de amina de sebo etoxilada, Ethomeen T/12 disponible de Akzo Nobel	-	-	-	-	4,0	-	-
Modificador de fricción de oleamida Armid O, disponible de Akzo Nobel	-	-	-	-	-	-	4,0
Total	139,7	139,7	143,7	139,7	143,7	139,7	143,7

5 Se ensayó la estabilidad de las mezclas almacenándolas a 60°C durante 12 semanas y observándolas en intervalos semanales. Los resultados se refieren al número de semanas después de las cuales se manifestó la inestabilidad como turbidez y/o sedimento. Se consideró un resultado fallido con niveles de sedimento > 0,15%. Los resultados se muestran a continuación.

Tabla 4

	<b>Resultado del ensayo de estabilidad, semanas</b>
Mezcla comparativa 1	3
Mezcla 2	5
Mezcla comparativa 3	0
Mezcla 4	5
Mezcla comparativa 5	0
Mezcla comparativa 6	0
Mezcla comparativa 7	0

10 La tabla 4 muestra que la presencia de modificadores de fricción como componentes de una mezcla, produce una estabilidad pobre (compárese la mezcla comparativa 1 que no incluye un modificador de fricción con la mezcla comparativa 3 que incluye un modificador de fricción). Sin embargo, si el modificador de fricción es suministrado mediante un sistema híbrido como en las mezclas 2 y 4, que son según la presente invención, los híbridos son sorprendentemente más estables que las mezclas correspondientes de detergentes de salicilato metálico sobrebásificado y los modificadores de fricción con base de amina o éster.

15

## REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición lubricante que comprende un aceite de viscosidad lubricante y un detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado que tiene incorporado en él un modificador de fricción que tiene: al menos un grupo amino que incluye al menos un átomo de oxígeno; o al menos un grupo éster;
- 5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50
- 2.- La composición de aceite lubricante según la reivindicación 1, en la que el detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo es un alquilsalicilato.
- 3.- La composición de aceite lubricante según las reivindicaciones 1 ó 2, en la que el metal en el detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado es calcio.
- 4.- La composición de aceite lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el modificador de fricción incluye una cadena hidrocarbonada lineal que tiene 12 a 25 átomos de carbono, preferiblemente 15 a 22 átomos de carbono.
- 5.- La composición de aceite lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el modificador de fricción se elige entre aminas de sebo alcoxiladas y éter aminas de sebo alcoxiladas; preferiblemente aminas alcoxiladas que contienen aproximadamente dos moles de óxido de alquileo por mol de nitrógeno; y más preferiblemente aminas etoxiladas y éter aminas etoxiladas.
- 6.- La composición de aceite lubricante según la reivindicación 1, en la que el modificador de fricción se elige entre ésteres parciales de monooleato de sorbitán y monolaurato de sorbitán, mono- y dioleato de glicerol y sus mezclas.
- 7.- Un método de preparación del detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6; comprendiendo el método las siguientes etapas:
- proporcionar una mezcla de un ácido hidroxibenzoico sustituido con hidrocarbilo, un disolvente hidrocarbonado, un alcohol, al menos un modificador de fricción que tiene al menos un grupo amino que incluye al menos un átomo de oxígeno o al menos un grupo éster, y un exceso estequiométrico de una base de metal alcalino o de metal alcalinotérreo por encima del necesario para reaccionar con el ácido hidroxibenzoico; y
  - sobrebasificar la mezcla con un agente sobrebasificante;
- en el que el modificador de fricción se elige entre: las monoaminas y diaminas sustituidas con hidrocarbilo alcoxlado y las hidrocarbilo éter aminas; o entre los alcoholes polihídricos alifáticos parcialmente esterificados que tienen de dos a 30 átomos de carbono y que contienen de dos a seis grupos hidroxilo, en los que al menos permanece un grupo hidroxilo libre.
- 8.- Un método de preparación de una composición de aceite lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, comprendiendo el método las siguientes etapas:
- proporcionar una mezcla de un ácido hidroxibenzoico sustituido con hidrocarbilo, un disolvente hidrocarbonado, un alcohol, al menos un modificador de fricción que tiene al menos un grupo amino que incluye al menos un átomo de oxígeno o al menos un grupo éster, y un exceso estequiométrico de una base de metal alcalino o de metal alcalinotérreo por encima del necesario para reaccionar con el ácido hidroxibenzoico; y
  - sobrebasificar la mezcla con un agente sobrebasificante; y
  - añadir un aceite de viscosidad lubricante;
- en el que el modificador de fricción se elige entre: las monoaminas y diaminas sustituidas con hidrocarbilo alcoxlado y las hidrocarbilo éter aminas; o entre los alcoholes polihídricos alifáticos parcialmente esterificados que tienen de dos a 30 átomos de carbono y que contienen de dos a seis grupos hidroxilo, en los que al menos permanece un grupo hidroxilo libre.
- 9.- Un método para reducir la fricción en un motor, comprendiendo el método la etapa de lubricar el motor con la composición de aceite lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 10.- Uso en una composición de aceite lubricante como un detergente y un modificador de fricción del detergente de

hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

11.- Una composición de aceite lubricante que comprende un aceite de viscosidad lubricante y un detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado que se puede obtener por:

- 5           - proporcionar una mezcla de un ácido hidroxibenzoico sustituido con hidrocarbilo, un disolvente hidrocarbonado, un alcohol, al menos un modificador de fricción que tiene al menos un grupo amino que incluye al menos un átomo de oxígeno o al menos un grupo éster, y un exceso estequiométrico de una base de metal alcalino o de metal alcalinotérreo por encima del necesario para reaccionar con el ácido hidroxibenzoico; y
- 10           - sobrebasificar la mezcla con un agente sobrebasificante;

en el que el modificador de fricción se elige entre: las monoaminas y diaminas sustituidas con hidrocarbilo alcoxilado y las hidrocarbilo éter aminas; o entre los alcoholes polihídricos alifáticos parcialmente esterificados que tienen de dos a 30 átomos de carbono y que contienen de dos a seis grupos hidroxilo, en los que al menos permanece un grupo hidroxilo libre.

15