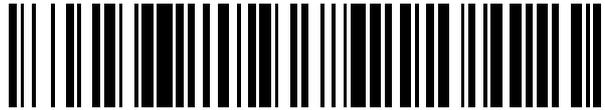


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 116**

51 Int. Cl.:

**C10M 159/22** (2006.01)

**C10N 30/04** (2006.01)

**C10N 40/25** (2006.01)

**C10N 70/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2007 E 07113742 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 1903093**

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

30 Prioridad:

**19.09.2006 EP 06120924**

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

**16.02.2018**

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:

**ARROWSMITH, STEPHEN;  
KOSIDOWSKI, LAURA;  
SPENCER, JEREMY y  
WATTS, PETER**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 655 116 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

La presente invención se refiere a una composición de aceite lubricante adecuada para ser utilizada como lubricante de cilindro diesel marino. En particular, la presente invención se refiere a un lubricante de cilindro diesel marino que exhibe un aumento en la tasa de neutralización de ácido.

5 Los combustibles usados en motores diesel marinos incluyen generalmente un alto contenido de azufre, tal como, por ejemplo, 2-3%. Por lo tanto, los gases de escape incluyen óxidos de azufre que reaccionan con la humedad para formar ácido sulfúrico que corroe y desgasta componentes en el motor diesel, tales como camisas de cilindro y anillos de pistón. Por lo tanto, cualquier ácido debe neutralizarse lo más rápidamente posible.

10 El documento EP 0 839 894A describe un lubricante de cilindro diesel marino que exhibe una tasa de neutralización rápida. El lubricante incluye (A) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sulfonatos sobrebasificados, fenatos o salicilatos de metales alcalinotérreos, y (B) un compuesto imida succínico de tipo bis que tiene una relación de absorción,  $\alpha/\beta$ , de picos de absorción en un espectro IR de no más que 0,005, en donde  $\alpha$  es la intensidad de un pico de absorción a  $1550 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  y  $\beta$  es la intensidad del pico de absorción a  $1700 \pm \text{cm}^{-1}$ .

15 El documento EP 1 051 467B también describe un lubricante de cilindro diesel marino que exhibe una tasa de neutralización rápida. El lubricante incluye 0,5 a 2,5% en peso de un dispersante de succinimida, 3,5 a 10% en peso de un detergente sulfonado sobrebasificado y 11 a 24,5% en peso de un detergente de fenato sobrebasificado

El objetivo de la presente invención es proporcionar una composición lubricante que presente un aumento en la tasa de neutralización de ácido.

20 En conformidad con la presente invención se proporciona una composición de aceite lubricante que incluye al menos un detergente de fenato de metal sobrebasificado sulfurado preparado a partir de un alquil fenol  $\text{C}_9\text{-C}_{15}$ , al menos un agente sulfurante, al menos un metal y al menos un agente de sobrebasificación; dond el detergente incluye menos que 6,0% en masa combinada de alquil fenol  $\text{C}_9\text{-C}_{15}$  no sulfurado y su sal de metal no sulfurada; en donde el detergente de fenato de metal sobrebasificado sulfurado también incluye al menos un tensioactivo adicional seleccionado de un ácido sulfónico o un ácido carboxílico.

La composición de aceite lubricante preferentemente tiene un número de base total ("TBN") de más que 30, preferentemente más que 35, mgKOH/g, según lo determinado por ASTM D2896. La composición de aceite lubricante preferentemente tiene un TBN de menos que 100 mgKOH/g, según lo determinado por ASTM D2896.

30 En conformidad con la presente invención también se proporciona uso del fenato de metal sobrebasificado sulfurado definido más arriba para aumentar la tasa de neutralización de ácido de una composición de aceite lubricante.

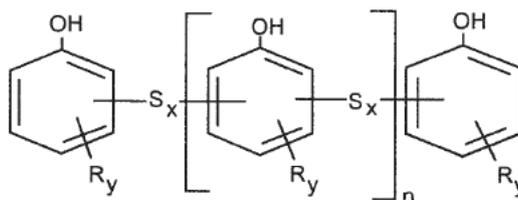
En conformidad con la presente invención también se proporciona un procedimiento para aumentar la tasa de neutralización de ácido de una composición de aceite lubricante. El procedimiento incluye la etapa de añadir el detergente de fenato de metal sobrebasificado sulfurado definido más arriba a la composición de aceite lubricante.

Por "alquil fenol" se entiende fenol que tiene un grupo alquilo lineal o ramificado unido a él.

35 El metal es preferentemente calcio.

El detergente de fenato sobrebasificado se prepara a partir de mono-, di- y polisulfuros de alquil fenol  $\text{C}_9\text{-C}_{15}$ . Los fenoles sustituidos con alquilo  $\text{C}_9\text{-C}_{15}$  pueden contener uno o más grupos alquilo  $\text{C}_9\text{-C}_{15}$  por anillo aromático. Preferentemente, el detergente de fenato sobrebasificado se prepara a partir de mono-, di- y polisulfuros de alquilfenoles  $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$ .

40 Los alquil fenoles  $\text{C}_9\text{-C}_{15}$  sulfurados pueden estar representados por la fórmula general I:



I

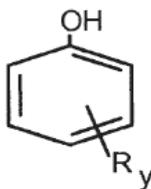
en donde R representa un radical alquilo  $C_9-C_{15}$ , n es un número entero de 0 a 20, y es un número entero de 0 a 4 y puede ser diferente para cada núcleo aromático y x es un número entero de 1 a 7, típicamente 1 a 4. Los grupos individuales representados por R pueden ser iguales o diferentes y pueden contener de 9 a 15, preferentemente 10 a 13, átomos de carbono. Preferentemente n es 0 a 4, y es 1 o 2 y puede ser diferente para cada núcleo aromático y x es 1 a 4.

Los fenoles sustituidos con alquilo  $C_9-C_{15}$  sulfurados pueden ser mezclas de la fórmula general anterior y pueden incluir material fenólico no sulfurado. Se prefiere que el nivel de material fenólico no sulfurado se mantenga al mínimo. Los fenoles sustituidos con alquilo  $C_9-C_{15}$  sulfurados pueden contener hasta un 15%, preferentemente hasta un 9% en peso de material fenólico no sulfurado. Un grupo preferente de fenoles sustituidos con alquilo  $C_9-C_{15}$  sulfurado son aquellos con un contenido de azufre entre 4 y 16% en masa, preferentemente 4 a 14%, y mucho más preferentemente 6 a 12 % en masa.

Los fenoles sulfurados, que normalmente comprenderán una mezcla de diferentes compuestos, típicamente contienen al menos un poco de azufre que está libre, o sólo está ligeramente unido; estando el azufre disponible para atacar sellos elastoméricos de nitrito y se denomina azufre activo. Este azufre activo puede estar presente en forma de polisulfuros, por ejemplo cuando x es tres o mayor en la fórmula I; en esta forma el azufre activo puede estar presente a niveles que son típicamente hasta 2 % en peso o más.

Los alquil fenol  $C_9-C_{15}$  sulfurados se preparan mediante la reacción de alquil fenol  $C_9-C_{15}$  en presencia de un agente sulfurante; siendo el agente sulfurante un agente que introduce grupos puente  $S_x$  entre fenoles donde x es 1 a 7. Por lo tanto, la reacción puede llevarse a cabo con azufre elemental o un haluro de los mismos tal como monocloruro de azufre o dicloruro de azufre. Preferentemente se utiliza monocloruro de azufre.

Los fenoles sustituidos con alquilo  $C_9-C_{15}$  pueden ser cualquier fenol de fórmula general II



II

en donde R e y son como se definió más arriba. Se pueden usar mezclas de fenoles de fórmula general 11.

Se prefiere que el fenol sulfurado soluble en aceite se obtenga del monocloruro de azufre y tenga bajos niveles de cloro, tales como menos de 1000 ppm de cloro. Preferentemente, el contenido de cloro es de 900 ppm o menos, por ejemplo 800 o menos y mucho más preferentemente 500 ppm o menos.

Se prefiere que el fenol sea una mezcla de fenoles y, como tal, tenga un peso molecular promedio entre 210 y 310, preferentemente entre 230 y 290, y mucho más preferentemente entre 250 y 270. Las mezclas más preferentes son mezclas de monoalquilfenoles para-sustituidos. Se prefiere que los fenoles de fórmula general II no sean fenoles impedidos, aunque pueden ser mezclas de fenoles que comprenden una proporción menor, tal como menos de 25% en peso, por ejemplo menos de 10% en peso, de fenol impedido. Por "fenoles impedidos" se entiende fenoles en los que todos los sitios reactivos orto y para están sustituidos, o fenoles estéricamente impedidos en los que, ambas posiciones orto están sustituidas o solo una posición orto y la posición para están sustituidas y, en cualquier caso, el sustituyente es un grupo alquilo terciario, por ejemplo t-butilo. Se prefiere que para una mezcla dada de fenoles mono y di-alquil sustituidos, por ejemplo sustituido con dodecilo, que el fenol monosustituido esté presente en al menos 80% en peso y preferentemente en el intervalo de 90 a 95% en peso. Se prefiere que la relación molar de fenol y monocloruro de azufre sea 2 o mayor y más preferentemente sea 2,2 o mayor.

El nivel de azufre, la conversión requerida de material fenólico para mantener el material no sulfurado al mínimo y los niveles de cloro están vinculados. Es difícil mantener bajos los niveles de cloro mientras se aumenta el contenido de azufre y lograr la conversión deseada, ya que generalmente se requiere más material de partida que contenga cloro, es decir  $S_2Cl_2$ , para alcanzar estos objetivos; la tarea es lograr un bajo nivel de cloro y, al mismo tiempo, no tener un efecto perjudicial en los otros dos factores. Se prefiere que la reacción se lleve a cabo en el intervalo de temperatura de  $-15$  o  $-10$  a  $150^\circ C$ , por ejemplo 20 a  $150^\circ C$  y preferentemente 60 a  $150^\circ C$ . Lo más preferente es que la reacción se lleve a cabo a menos de  $110^\circ C$ ; el uso de temperaturas de reacción inferiores a  $110^\circ C$  con ciertos fenoles da como resultado niveles más bajos de cloro. Típicamente, la temperatura de reacción está entre 60 y  $90^\circ C$ . Preferentemente, se agrega el monocloruro de azufre a la mezcla de reacción a una velocidad de  $4 \times 10^4$  a  $15^4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$  fenol. Si la mezcla de reacción no se mezcla adecuadamente durante esta adición, el contenido de cloro puede aumentar. El producto resultante tiene preferentemente un contenido de azufre de al menos 4%, por ejemplo

entre 4 y 16%, más preferentemente 4 a 14% y mucho más preferentemente al menos 6%, por ejemplo 7 a 12%. El proceso tiene la ventaja de no requerir etapas complicadas de purificación posteriores a la reacción para reducir los niveles de cloro en el producto intermedio.

5 Las olefinas y los compuestos acetilénicos pueden usarse para eliminar el azufre activo de los fenoles sustituidos con alquilo C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub> sulfurados.

10 Las olefinas adecuadas incluyen mono-olefinas, di-olefinas, tri-olefinas u homólogos superiores. Por adecuado se entiende olefinas que son capaces de reaccionar con azufre activo y cuyas propiedades son tales que el exceso de tales olefinas usadas se puede eliminar de la mezcla de reacción sin dar como resultado una descomposición significativa del fenol sulfurado. Las olefinas preferentes son aquellas con un punto de ebullición de hasta 200°C y, lo más preferentemente, tienen un punto de ebullición en el intervalo de 150°C a 200°C.

15 Las monoolefinas pueden ser monoolefinas alifáticas no sustituidas, lo que significa que contienen únicamente átomos de carbono e hidrógeno, o pueden estar sustituidas con uno o más heteroátomos y/o grupos que contienen heteroátomos, por ejemplo hidroxilo, amino, ciano. Un ejemplo de una monoolefina sustituida con ciano adecuada es fumaronitrilo. Las monoolefinas también pueden estar sustituidas con una funcionalidad aromática como, por ejemplo, en estireno. Las monoolefinas pueden contener, por ejemplo, éster, amida, ácido carboxílico, carboxilato, alcarilo, amidina, sulfínico, sulfonilo u otros tales grupos. Se prefiere que las monoolefinas sean alifáticas y no estén sustituidas con heteroátomos y/o grupos que contengan heteroátomos distintos de los grupos hidroxilo o carboxilato. Las monoolefinas pueden ser ramificadas o no ramificadas.

20 La monoolefina tiene preferentemente de 4 a 36 átomos de carbono y más preferentemente de 8 a 20 átomos de carbono. La monoolefina puede ser, por ejemplo, una  $\alpha$ -olefina. Los ejemplos de  $\alpha$ -olefinas que pueden usarse incluyen: 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, 1-eicoseno, 1-henoicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno, 1-pentacoseno, 1-hexacoseno, 1-octacoseno y 1-nonacoseno. La  $\alpha$ -olefina puede ser una mezcla de  $\alpha$ -olefinas tales como las siguientes mezclas disponibles comercialmente: C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>, C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>, C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>, C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>, C<sub>18</sub>-C<sub>20</sub>, C<sub>22</sub>-C<sub>28</sub>, y C<sub>30+</sub> (Gulfteno disponible de la empresa Gulf Oil Company).

30 Otra clase de monoolefinas son las que contienen un anillo alicíclico saturado y un doble enlace, por ejemplo un doble enlace exocíclico. El anillo alicíclico contiene preferentemente al menos seis átomos de carbono, y, ventajosamente, el anillo alicíclico está sustituido por un grupo puente de metileno que forma un anillo de cuatro miembros con tres átomos de carbono del anillo. El átomo de carbono de metileno en dicho grupo puente puede estar sustituido, preferentemente por dos grupos metilo, por ejemplo como en el 13-pineno. Otros ejemplos de monoolefinas incluyen  $\beta$ -pineno, metileno ciclohexano, canfeno y metileno ciclopentano, etc. y compuestos insaturados tales como los diversos derivados de ácido acrílico tales como acrilato, metacrilato y derivados de acrilamida.

35 Un ejemplo de una monoolefina adecuada es el tetrámero C<sub>12</sub> de propileno. Otras monoolefinas adecuadas incluyen oligómeros de, por ejemplo, etileno. Típicamente, las olefinas oligoméricas son mezclas; por lo tanto, pueden usarse mezclas de mono-olefinas oligoméricas tales como mezclas de oligómeros de propileno.

Las diolefinas, tri-olefinas y homólogos superiores pueden ser cualesquiera olefinas tales que cumplan con el requisito de rendimiento identificado anteriormente para la olefina. Las diolefinas, las triolefinas y los homólogos superiores preferentes son los que se seleccionan de:

40 (a) una olefina acíclica que tiene al menos dos dobles enlaces, los dobles enlaces adyacentes están separados por dos átomos de carbono saturados; o

(b) una olefina que comprende un anillo alicíclico, cuyo anillo comprende al menos ocho átomos de carbono y al menos dos enlaces dobles, cada enlace doble está separado de el/los enlace/s doble/s adyacente/s más cercano/s por dos átomos de carbono saturados.

45 Las olefinas preferentes del grupo (a) son terpenos lineales sustituidos o no sustituidos. Los terpenos lineales no sustituidos para su uso en conformidad con la invención pueden representarse mediante la fórmula (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub> en donde n es al menos 2, es decir, un terpeno que contiene únicamente átomos de carbono e hidrógeno. Un ejemplo de un terpeno lineal no sustituido es escualeno (en el que n en la fórmula anterior es 6). Posibles sustituyentes para terpenos lineales a utilizar son, por ejemplo, grupos hidroxilo. Los terpenos sustituidos adecuados incluyen farnasol y geraniol, siendo preferente geraniol. Otros ejemplos de diolefinas adecuadas incluyen dicitropentadieno, dipenteno, 1,3-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, metilciclopentadieno, limoneno y 1,4-ciclohexadieno y polibutadieno, etc.

50 Si se desea, las olefinas del grupo (b) pueden contener al menos tres enlaces dobles, cada extremo de cada doble enlace está separado de cada doble enlace adyacente por dos átomos de carbono saturados. Un ejemplo de una olefina de grupo (b) adecuada que tiene tres dobles enlaces es 1,5,9-ciclododecatrieno. Un ejemplo de otra triolefina es cicloheptatrieno.

Los compuestos acetilénicos son compuestos que son capaces de reaccionar con azufre activo y cuyas propiedades

son tales que el exceso de tales compuestos se puede eliminar de la mezcla de reacción sin dar como resultado una descomposición significativa del fenol sulfurado. Un ejemplo de un material de acetileno adecuado es fenil acetileno.

Se prefieren olefinas en lugar de compuestos acetilénicos.

5 Por supuesto, se puede usar si se desea más de una olefina. Cuando se usan dos o más olefinas, no es necesario que sean compuestos del mismo grupo. Así, por ejemplo, pueden usarse mezclas de mono y diolefinas aunque esto no es preferente.

10 La olefina o el compuesto acetilénico y el fenol sulfurado que contiene azufre activo se pueden agregar en cualquier orden. Así, por ejemplo, la olefina o el compuesto acetilénico pueden introducirse en un recipiente que ya contiene el fenol sulfurado, o viceversa, o los dos materiales pueden introducirse simultáneamente en el recipiente. Este proceso puede llevarse a cabo en un disolvente adecuado para los reactivos y/o productos. Este es un disolvente que no causa problemas en la eliminación que afecta la estabilidad del producto. Un ejemplo de un disolvente adecuado que puede ser utilizado es la estructura principal SN150. En algunos casos, la olefina cuando se usa en una cantidad suficiente puede actuar como un disolvente para la reacción.

15 La relación de masa de fenol sulfurado y compuesto olefínico o acetilénico es tal que el compuesto olefínico o acetilénico siempre está por encima del requerido para reaccionar con el azufre activo presente en el intermedio. Los niveles exactos dependerán de la naturaleza de la olefina o compuesto acetilénico, es decir, si es o no, por ejemplo, una mono, di o tri olefina, su peso molecular y el peso molecular del fenol sulfurado utilizado, su nivel de azufre y nivel de azufre activo. Por ejemplo, cuando la olefina es un tetrámero de propileno C12, la relación está preferentemente en el intervalo de 1,3: 1 a 9: 1.

20 Se prefiere que la reacción entre el fenol sulfurado y el compuesto olefínico o acetilénico se lleve a cabo a una temperatura elevada mayor de 120°C y, lo más preferente entre 120°C a 250°C, y durante 0,5 a 60 horas.

25 Sustancialmente, todos el compuesto olefínico o acetilénico sin reaccionar se debe eliminar preferentemente mediante destilación al vacío, después de la reacción u otros procedimientos de separación. El procedimiento exacto utilizado dependerá de la naturaleza del compuesto olefínico o acetilénico utilizado. En algunas circunstancias, el compuesto olefínico o acetilénico sin reaccionar puede eliminarse simplemente aplicando un vacío al recipiente de reacción o puede requerir el uso de calentamiento aplicado para elevar la temperatura de la mezcla de reacción. Preferentemente, el material sin reaccionar se elimina mediante destilación al vacío y, cuando sea necesario, con el uso de calentamiento. Se puede eliminar otro material, tal como el material volátil cuando se usa la destilación al vacío, al mismo tiempo que el compuesto olefínico o acetilénico sin reaccionar. Por "sustancialmente todo el compuesto olefínico o acetilénico sin reaccionar" se entiende la proporción que se puede eliminar mediante el uso de técnicas tales como, por ejemplo, destilación al vacío. Habitualmente habrá menos de 3% en peso de compuesto olefínico o acetilénico sin reaccionar que permanezca en el producto y preferentemente entre 0 y 3% en peso y mucho más preferentemente 0,5% en peso o menos. Este material residual puede comprender como una proporción principal las fracciones de peso molecular superior presentes en la composición o mezcla de olefina original utilizada. Por ejemplo, en el caso de que la olefina sea un tetrámero de propileno, que es típicamente una mezcla de olefinas, el material residual después de eliminar el exceso de olefina puede comprender una alta proporción de, por ejemplo, pentámero y homólogos superiores de propileno.

40 Se ha descubierto que se requiere la eliminación de sustancialmente todo el compuesto olefínico o acetilénico sin reaccionar, de modo que la composición de aceites lubricantes que comprenden aditivos sometidos a reacción con compuestos olefínicos o acetilénicos logre un rendimiento aceptable en la prueba de Panel Coker. Esta es una prueba de banco estándar de la industria que se utiliza para filtrar aditivos en formulaciones de aceites lubricantes para evaluar su eficacia como, por ejemplo, antioxidantes y/o su capacidad para prevenir la deposición de depósitos carbonosos manteniendo tales depósitos en forma dispersa en el aceite. Si el exceso de compuesto olefínico o acetilénico no se elimina, se observa un rendimiento inferior del Panel Coker del aceite. Este es un problema particular con di-olefinas.

50 Una vez completada la reacción entre el monocloruro de azufre y el fenol, la temperatura de la mezcla de reacción se aumenta a la temperatura de reacción del compuesto olefínico o acetilénico y se lleva a cabo la reacción. Este aumento de la temperatura se puede lograr por medio de un aumento de la temperatura en rampa a la temperatura de reacción. El compuesto olefínico o acetilénico se puede agregar a la mezcla de reacción intermedia antes, durante o después del aumento de la temperatura.

55 Se puede usar un catalizador para la reacción entre el compuesto olefínico o acetilénico y el fenol sulfurado. Los catalizadores adecuados incluyen catalizadores de sulfuración y bases de nitrógeno. Los catalizadores preferentes son bases de nitrógeno. Las bases de nitrógeno adecuadas incluyen dispersantes sin cenizas que contienen nitrógeno, que son materiales disponibles en el mercado tales como bases de Mannich y los productos de reacción de agentes acilantes de hidrocarbilo con aminas, en particular succinimidias de poliisobutenilo; estos pueden prepararse por cualquiera de las vías convencionales. Se prefiere usar una succinimida de poliisobutenilo en la que el anhídrido poliisobutenil succínico se prepara usando el llamado proceso térmico en el que se hace reaccionar poliisobuteno directamente con anhídrido maleico, sin el uso de cloro, antes de la reacción con la amina para

producir el dispersante final. Otras bases de nitrógeno adecuadas incluyen aminas simples tales como, por ejemplo, mono-, di- y tri-butilaminas, poliaminas tales como, por ejemplo, dietilentriamina (SETA), trietilentetramina (TETA) y tetraetilenpentamina (TEPA), aminas cíclicas por ejemplo morfolininas y aminas aromáticas tales como difenilarinas comerciales. Una amina particularmente adecuada es n-octilamina. También se ha descubierto sorprendentemente que la compatibilidad del sello de nitrilo mejora con el uso de niveles crecientes de catalizador para preparar los aditivos de la presente invención.

La reacción con compuesto olefínico o acetilénico tiene el beneficio de reducir el nivel de cloro en los compuestos sulfurados.

Los fenoles sustituidos con alquilo C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub> sulfurados se usan para preparar los fenatos de metal sobrebasificados por reacción con sales o compuestos de metales alcalinos o alcalinotérreos. Los fenatos de metal sobrebasificados también pueden tener niveles bajos de cloro, por ejemplo menos de 1000 ppm. Los fenatos de metal sobrebasificados comprenden detergente neutralizado como la capa externa de una micela de base metálica (por ejemplo, carbonato). Dicho fenato de metal sobrebasificado puede tener un TBN (número de base total según lo determinado por ASTM D 2896) de 50 o mayor, preferentemente 100 o mayor, más preferentemente 150 o mayor, y típicamente de 250 a 450 o más. Los metales son en particular los metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo, sodio, potasio, litio, calcio y magnesio. Los metales más utilizados son calcio y magnesio y mezclas de calcio y/o magnesio con sodio.

Los fenatos sobrebasificados pueden incluir al menos un tensioactivo adicional, tal como, por ejemplo, un ácido sulfónico o un ácido carboxílico alifático tal como, por ejemplo, el ácido esteárico, los ácidos sulfónicos se obtienen típicamente por sulfonación de hidrocarburos sustituidos, especialmente alquilsustituidos, hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, los obtenidos del fraccionamiento del petróleo por destilación y/o extracción, o mediante la alquilación de hidrocarburos aromáticos. Los ejemplos incluyen los obtenidos alquilando benceno, tolueno, xileno, naftaleno, bifenilo o sus derivados de halógeno, por ejemplo, clorobenceno, clorotolueno o cloronaftaleno. La alquilación de hidrocarburos aromáticos se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador con agentes alquilantes que tienen aproximadamente 3 a más de 100 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, haloparafinas, olefinas que se pueden obtener mediante deshidrogenación de parafinas y poliolefinas, por ejemplo, polímeros de etileno, propileno y/o butano. Los ácidos alquilaril sulfónicos habitualmente contienen de aproximadamente 7 a aproximadamente 100 o más átomos de carbono. Preferentemente contienen de aproximadamente 16 a aproximadamente 80 átomos de carbono, o 12 a 40 átomos de carbono, por resto aromático sustituido con alquilo, dependiendo de la fuente de la que se obtienen.

Otro tipo de ácido sulfónico que puede utilizarse comprende ácido sulfónico de alquil fenol. Tales ácidos sulfónicos pueden ser sulfurados. Se cree que estos ácidos sulfónicos sulfurados o no sulfurados tienen propiedades tensioactivas comparables a las de los ácidos sulfónicos, en lugar de propiedades tensioactivas comparables a las de los fenoles.

Los ácidos sulfónicos apropiados para su uso también incluyen ácidos alquil sulfónicos. En dichos compuestos el grupo alquilo contiene apropiadamente 9 a 100 átomos de carbono, ventajosamente 12 a 80 átomos de carbono, especialmente 16 a 60 átomos de carbono.

Los ácidos carboxílicos que pueden utilizarse incluyen ácidos mono- y di-carboxílicos. Los ácidos monocarboxílicos preferentes son aquellos que contienen 1 a 30 átomos de carbono, especialmente 8 a 24 átomos de carbono. Los ejemplos de ácidos monocarboxílicos son ácido isoocetanoico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido palmítico y ácido behénico. El ácido isoocetanoico puede utilizarse, si se desea, en forma de la mezcla de isómeros de ácido C8 vendida por Exxon Chemical bajo el nombre comercial "Cekanoic". Otros ácidos adecuados son aquellos con sustitución terciaria en el átomo de carbono  $\alpha$  y ácidos dicarboxílicos con más de 2 átomos de carbono separando los grupos carboxílicos. Además, también son adecuados los ácidos dicarboxílicos con más de 35 átomos de carbono, por ejemplo, 36 a 100 átomos de carbono. Los ácidos carboxílicos insaturados pueden ser sulfurados.

En otro aspecto de la invención, el ácido carboxílico/derivado, si se utiliza, tiene 8 a 11 átomos de carbono en el resto que contiene carboxílico.

En un aspecto adicional de la invención, donde se utiliza un ácido carboxílico/derivado, este no es un ácido monocarboxílico/derivado con más que 11 átomos de carbono en el resto que contiene carboxílico. En otro aspecto, el ácido carboxílico/derivado no es un ácido dicarboxílico/derivado con más que 11 átomos de carbono en el resto que contiene carboxílico. En un aspecto adicional, el ácido carboxílico/derivado no es un ácido policarboxílico/derivado con más que 11 átomos de carbono en el resto que contiene carboxílico. En otro aspecto, un tensioactivo de ácido carboxílico no es un ácido succínico sustituido con hidrocarbilo o un derivado del mismo.

Ejemplos de otros tensioactivos que pueden ser utilizados incluyen los siguientes compuestos y derivados de los mismos: ácidos nafténicos, especialmente ácidos nafténicos que contienen uno o más grupos alquilo, ácidos dialquiliofosfónicos, ácidos dialquiltiofosfónicos y ácidos dialquilditiofosfóricos, alcoholes de alto peso molecular (preferentemente etoxilados), ácidos ditiocarbámicos, tiofosfinas y dispersantes. Los tensioactivos de este tipo son bien conocidos por los expertos en la técnica.

Las sales metálicas de fenoles sulfurados se preparan por reacción con un compuesto metálico apropiado tal como un óxido o hidróxido y se pueden obtener productos neutros o sobrebasificados por procedimientos bien conocidos en la técnica.

5 Los ejemplos de agentes de sobrebasificación adecuados son el dióxido de carbono, una fuente de boro, por ejemplo, ácido bórico, dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno y amoníaco. Los agentes de sobrebasificación preferentes son el dióxido de carbono o el ácido bórico, o una mezcla de los dos. El agente de sobrebasificación más preferente es el dióxido de carbono y, por conveniencia, el tratamiento con un agente de sobrebasificación se referirá en general como "carbonización". A menos que el contexto claramente requiera lo contrario, se entenderá que las referencias de la presente a la carbonización incluyen referencias al tratamiento con otros agentes de sobrebasificación.

10 Ventajosamente, al completarse la etapa de carbonización, parte del compuesto básico de calcio permanece sin carbonizar. Ventajosamente, hasta 15% en masa del compuesto básico de calcio permanece sin carbonizar, especialmente hasta 11% en masa.

15 Carbonización se efectúa a menos que 100°C. Típicamente la carbonización se efectúa a al menos 15°C, preferentemente al menos 25°C. Ventajosamente, la carbonización se lleva a cabo a menos que 80°C, más ventajosamente menos que 60°C, preferentemente como mucho 50°C, más preferentemente como mucho 40°C, y especialmente como mucho 35°C. Ventajosamente, la temperatura se mantiene sustancialmente constante durante la o cada etapa de carbonización, con solo fluctuaciones menores. Donde hay más de una etapa de carbonización, los dos o todos los pasos de carbonización se llevan a cabo preferentemente a sustancialmente la misma temperatura, aunque se pueden usar temperaturas diferentes, si se desea, siempre que cada etapa se lleve a cabo a menos de 100°C.

20 La carbonización puede efectuarse a presiones atmosféricas, superatmosféricas o subatmosféricas. Preferentemente, la carbonización se lleva a cabo a presión atmosférica.

25 Ventajosamente, hay una primera etapa de carbonización que es seguida por una etapa de "saturación de calor" en la cual la mezcla se mantiene, sin la adición de ningún otro reactivo químico, en un intervalo de temperatura seleccionado (o a una temperatura seleccionada), que es normalmente mayor que la temperatura a la que se efectúa la carbonización, durante un período antes de que se lleven a cabo otras etapas de procesamiento. La mezcla normalmente se agita durante la saturación de calor. Típicamente, la saturación de calor puede llevarse a cabo durante un período de al menos 30 minutos, ventajosamente al menos 45 minutos, preferentemente al menos 60 minutos, especialmente al menos 90 minutos. Las temperaturas a las que se puede llevar a cabo la saturación de calor están típicamente en el intervalo de 15°C hasta justo debajo de la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción, preferentemente de 25°C a 60°C: la temperatura debe ser tal que sustancialmente no se elimine ningún material (por ejemplo, disolventes) del sistema durante la etapa de saturación de calor. Hemos descubierto que la saturación de calor tiene el efecto de ayudar a la estabilización del producto, la disolución de sólidos y la capacidad de filtración.

30 Preferentemente, después de la primera etapa de carbonización (y la etapa de saturación de calor, si se usa), se agrega una cantidad adicional de compuesto básico de calcio a la mezcla y la mezcla se carboniza de nuevo, donde la segunda etapa de carbonización ventajosamente es seguida por una etapa de saturación de calor.

40 Los compuestos básicos de calcio para usar en la fabricación de los detergentes sobrebasificados incluyen óxido de calcio, hidróxido, alcóxidos y carboxilatos. Se usan preferentemente óxido de calcio y, más especialmente, hidróxido. Se puede usar una mezcla de compuestos básicos, si se desea.

La mezcla sobrebasificada por los agentes de sobrebasificación normalmente debe contener agua, y también pueden contener uno o más disolventes, promotores u otras sustancias comúnmente utilizadas en procesos de sobrebasificación.

45 Los ejemplos de disolventes adecuados son disolventes aromáticos, por ejemplo, benceno, bencenos sustituidos con alquilo, por ejemplo, tolueno o xileno, bencenos sustituidos con halógeno y alcoholes inferiores (con hasta 8 átomos de carbono). Los disolventes preferentes son tolueno y metanol. La cantidad de tolueno utilizada es ventajosamente de manera que el porcentaje en masa de tolueno, en base al detergente sobrebasificado de calcio (excluido el aceite) sea al menos 1,5, preferentemente al menos 15, más preferentemente al menos 45, especialmente al menos 60, más especialmente al menos 90. Por razones prácticas/económicas, dicho porcentaje de tolueno es típicamente como mucho 1200, ventajosamente como mucho 600, preferentemente como mucho 500, especialmente como mucho 150. La cantidad de metanol utilizado es ventajosamente de manera que el porcentaje en masa de metanol, en base al detergente de calcio (excluido el aceite) sea al menos 1,5, preferentemente al menos 15, más preferentemente al menos 30, especialmente al menos 45, más especialmente al menos 50. Por razones prácticas/económicas, dicho porcentaje de metanol (como disolvente) es típicamente como mucho 800, ventajosamente como mucho 400, preferentemente como mucho 200, especialmente como mucho 100. Los porcentajes anteriores se aplican si el tolueno y el metanol se usan juntos o por separado.

55 Los ejemplos de promotores adecuados son alcoholes inferiores (con hasta 8 átomos de carbono) y agua. Los

promotores preferentes para su uso en conformidad con la invención son metanol y agua. La cantidad de metanol utilizada es ventajosamente de manera que el porcentaje en masa de metanol, en base a la carga inicial de compuesto básico de calcio, por ejemplo, hidróxido de calcio (es decir, excluyendo cualquier compuesto básico de calcio añadido en una segunda etapa o etapa posterior) es al menos 6, preferentemente al menos 60, más preferentemente al menos 120, especialmente al menos 180, más especialmente al menos 210. Por razones prácticas/económicas, dicho porcentaje de metanol (como promotor) es típicamente como mucho 3200, ventajosamente como mucho 1600, preferentemente como mucho 800, especialmente como mucho 400. La cantidad de agua en la mezcla de reacción inicial (antes del tratamiento con el agente de sobrecapacitación) es ventajosamente de manera que el porcentaje en masa de agua, en base a la carga inicial de compuestos básicos de calcio, por ejemplo, hidróxido de calcio (es decir, excluyendo cualquier compuesto o compuestos básicos de calcio añadidos en una segunda etapa o etapa posterior) es al menos 0,1, preferentemente al menos 1, más preferentemente al menos 3, especialmente al menos 6, más especialmente al menos 12, particularmente al menos 20. Por razones prácticas/económicas, dicho porcentaje de agua es típicamente como mucho 320, ventajosamente como mucho 160, preferentemente como mucho 80, especialmente como mucho 40. Si los reactivos utilizados no son anhidros, la proporción de agua en la mezcla de reacción debe tener en cuenta el agua en los componentes y también el agua formada por la neutralización de los tensioactivos. En particular, se debe tener en cuenta cualquier agua presente en los surfactantes.

Ventajosamente, el medio de reacción comprende metanol, agua (al menos una parte de la cual se puede generar durante la formación de sal), y tolueno.

Si se desea, pueden usarse ácidos carboxílicos de bajo peso molecular (con 1 a aproximadamente 7 átomos de carbono), por ejemplo, ácido fórmico, haluros inorgánicos, o compuestos de amonio para facilitar la carbonización, para mejorar la capacidad de filtración, o como agentes de viscosidad para detergentes sobrecapacitados. Sin embargo, el procedimiento no requiere el uso de un haluro inorgánico o un catalizador de sal de amonio, por ejemplo, sales de amonio de ácidos carboxílicos inferiores o de alcoholes, y los detergentes sobrecapacitados producidos están preferentemente libres de grupos derivados de dicho catalizador de haluro o amonio. (Cuando se utiliza un haluro inorgánico o sal de amonio en un proceso de sobrecapacitación, el catalizador estará normalmente presente en el detergente sobrecapacitado final.)

Soluble en aceite, disoluble, o establemente dispersable, tal como se usa en este documento, no indica necesariamente que los aditivos o productos intermedios sean solubles, disolubles, miscibles, o capaces de suspenderse en aceite en todas las proporciones. Significa, sin embargo, que son, por ejemplo, solubles o establemente dispersables en aceite en una medida suficiente para ejercer su efecto deseado en el ambiente en el que se emplea el aceite. Además, la incorporación adicional de otros aditivos también puede permitir la incorporación de niveles más altos de un aditivo o producto intermedio particular, si se desea.

Los fenatos sobrecapacitados se pueden incorporar en el aceite base de cualquier forma conveniente. Por lo tanto, pueden agregarse directamente al aceite dispersando o disolviéndolos en el aceite al nivel de concentración deseado, opcionalmente con la ayuda de un disolvente adecuado tal como, por ejemplo, tolueno, ciclohexano o tetrahidrofurano. En algunos casos, la mezcla puede efectuarse a temperatura ambiente: en otros casos, las temperaturas elevadas son ventajosas, tales como hasta 100°C.

Los aceites base incluyen aquellos apropiados para su uso en motores diesel marinos.

Los aceites base sintéticos incluyen ésteres alquílicos de ácidos dicarboxílicos, poliglicoles y alcoholes: poli- $\alpha$ -olefinas, polibutenos, alquilbencenos, ésteres orgánicos de ácidos fosfóricos y aceites de polisilicona.

Los aceites base naturales incluyen aceites lubricantes minerales que pueden variar ampliamente en cuanto a su fuente bruta, por ejemplo, en cuanto a si son parafínicos, nafténicos, mixtos o parafínicos-nafténicos, así como en cuanto al procedimiento utilizado en su producción, por ejemplo, intervalo de destilación, de primera destilación o craqueados, hidroforenado, disolvente extraído y similar.

Más específicamente, las reservas base de aceite lubricante natural que se pueden usar pueden ser aceite lubricante mineral directo o destilados derivados de aceites crudos parafínicos, nafténicos, asfálticos o de base mixta. Alternativamente, si se desea, se pueden emplear diversos aceites mezclados así como aceites residuales, particularmente aquellos a partir de los cuales se han eliminado los constituyentes asfálticos. Los aceites se pueden refinar mediante cualquier procedimiento adecuado, por ejemplo, usando agentes ácidos, alcalinos y/o arcilla u otros agentes tales como, por ejemplo, como cloruro de aluminio, o pueden ser aceites extraídos producidos, por ejemplo, mediante extracción en disolvente con disolventes, por ejemplo, fenol, dióxido de azufre, furfural, diclorodietil éter, nitrobenceno o crotonaldehído.

El material base de aceite lubricante tiene convenientemente una viscosidad de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 12 cSt o mm<sup>2</sup> Jsec y preferentemente aproximadamente 3,5 a aproximadamente 9 cSt o mm<sup>2</sup> Jsec a 100°C.

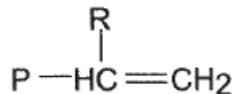
Se pueden incorporar aditivos adicionales a la composición de aceite lubricante para permitirle cumplir requisitos particulares. Los ejemplos de aditivos que pueden incluirse en la composición de aceites lubricantes son otros

detergentes, dispersantes, agentes antidesgaste y depresores del punto de fluidez.

Los dispersantes sin cenizas comprenden una estructura principal de hidrocarburo polimérico soluble en aceite que tiene grupos funcionales que son capaces de asociarse con partículas a dispersar. Típicamente, los dispersantes comprenden restos polares de amina, alcohol, amida o éster unidos a la estructura principal del polímero a menudo a través de un grupo puente. El dispersante sin cenizas puede ser, por ejemplo, seleccionado de sales solubles en aceite, ésteres, aminoésteres, amidas, imidas y oxazolinas de ácidos mono y di-carboxílicos 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 por la condensación de un fenol sustituido de cadena larga con formaldehído y polialquilen poliamina.

La estructura principal de hidrocarburo polimérico soluble en aceite es típicamente un polímero de olefina o polieno, especialmente polímeros que comprenden una cantidad molar mayor (es decir, mayor que 50% en moles) de una olefina C2 a C18 (por ejemplo, etileno, propileno, butileno, isobutileno, penteno, octeno-1, estireno), y típicamente una olefina C2 a C5. La estructura principal de hidrocarburo polimérico soluble en aceite puede ser un homopolímero (por ejemplo, polipropileno o poliisobutileno) o un copolímero de dos o más de tales olefinas (por ejemplo, copolímeros de etileno y una alfa-olefina tal como propileno o butileno, o copolímeros de dos alfa-olefinas). Otros copolímeros incluyen aquellos en los que una cantidad molar menor de los monómeros de copolímero, por ejemplo 1 a 10% en moles, es un  $\alpha,\omega$ -dieno, 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). El oligómero de propileno atáctico que tiene típicamente un porcentaje de 700 a 5000 también se puede usar, como se describe en el documento EP-A-490454, así como también heteropolímeros tales como poliepóxidos.

Una clase preferente de polímeros de olefinas son polibutenos y específicamente poliisobutenos (PIB) o poli-n-butenos, tales como los que pueden prepararse por polimerización de una corriente de refinería C<sub>4</sub>. Otras clases preferentes de polímeros de olefina son copolímeros de etileno alfa-olefina (EAO) y homo- y copolímeros de alfa-olefina que tienen en cada caso un alto grado (por ejemplo, > 30%) de insaturación de vinilideno terminal. Es decir, el polímero tiene la siguiente estructura:



en donde P es la cadena polimérica y R es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, típicamente metilo o etilo. Preferentemente, los polímeros tendrán al menos el 50% de las cadenas de polímero con insaturación de vinilideno terminal. Los copolímeros de EAO de este tipo contienen preferentemente de 1 a 50% en peso de etileno, y más preferentemente de 5 a 48% en peso de etileno. Dichos polímeros pueden contener más de una alfa-olefina y pueden contener una o más diolefinas C3 a C22. También son utilizables las mezclas de EAO de diferente contenido de etileno. Diferentes tipos de polímeros, por ejemplo EAO y PIB, también pueden mezclarse o combinarse, así como polímeros que difieren en  $\overline{M}_n$ ; los componentes derivados de estos también pueden mezclarse o combinarse.

Los polímeros y copolímeros de olefinas adecuados se pueden preparar mediante diversos procesos de polimerización catalítica. En un procedimiento, las corrientes de alimentación de hidrocarburos, típicamente monómeros C3-C5, se polimerizan catiónicamente en presencia de un catalizador de ácido de Lewis y, opcionalmente, un promotor catalítico, por ejemplo, un catalizador de organoaluminio tal como dicloruro de etilaluminio y un promotor opcional tal como HCl. Más comúnmente, los polímeros de poliisobutileno se obtienen de las corrientes de alimentación de refinería Raffinate I. Se pueden utilizar varias configuraciones de reactor, por ejemplo reactores de tanque agitado o tubulares, así como sistemas catalizadores de lecho fijo, además de catalizadores homogéneos. Dichos procesos de polimerización y catalizadores se describen, por ejemplo, en el documento US-A 4.935.576; 4.952.739; 4.982.445; y UK-A 2.661.662.

Los procedimientos convencionales de polimerización de Ziegler-Natta también pueden emplearse para proporcionar polímeros de olefina apropiados para su uso en la preparación de dispersantes y otros aditivos. Sin embargo, los polímeros preferidos pueden prepararse polimerizando los monómeros apropiados en presencia de un tipo particular de sistema catalizador Ziegler-Natta que comprende al menos un metaloceno (por ejemplo, un compuesto de metal de transición de ciclopentadienilo) y, preferiblemente, un cocatalizador o un activador, por ejemplo, un compuesto de alumoxano o un activador iónico ionizante tal como tetra (pentafluorofenil) boro de tri (n-butil) amonio.

Los catalizadores de metalloceno son, por ejemplo, compuestos de metal de transición de ligando voluminoso de la fórmula:



5 donde L es un ligando voluminoso; A es un grupo saliente, M es un metal de transición y m y n son tales que la valencia total del ligando corresponde a la valencia del metal de transición. Preferentemente, el catalizador tiene cuatro coordenadas tales que el compuesto es ionizable a un estado de valencia 1+. Los ligandos L y A pueden puentearse entre sí, y si dos ligandos A y/o L están presentes, pueden puentearse. El compuesto de metalloceno puede ser un compuesto tipo sándwich completo que tiene dos o más ligandos L que pueden ser ligandos de ciclopentadienilo o ligandos derivados de ciclopentadienilo, o pueden ser compuestos tipo medio sándwich que  
10 tienen uno de tales ligandos L. El ligando puede ser mono- o polinuclear o cualquier otro ligando capaz de unir η-5 al metal de transición.

Uno o más de los ligandos pueden π-unirse al átomo de metal de transición, que puede ser un metal de transición de grupo 4, 5 o 6 y/o un metal de transición lantánido o actínido, siendo particularmente preferente zirconio, titanio y hafnio.

15 Los ligandos pueden estar sustituidos o no sustituidos, y es posible la mono-, di-, tri-, tetra- y penta-sustitución del anillo de ciclopentadienilo. Opcionalmente, el/los sustituyente/s puede/n actuar como uno o más puentes entre los ligandos y/o los grupos salientes y/o el metal de transición. Dichos puentes típicamente comprenden uno o más de un radical que contiene átomo de carbono, germanio, silicio, fósforo o nitrógeno, y preferentemente el puente coloca un enlace de un átomo entre las entidades que se puentean, aunque ese átomo puede llevar y con frecuencia lleva  
20 otros sustituyentes.

El metalloceno también puede contener un ligando adicional desplazable, preferentemente desplazado por un cocatalizador - un grupo saliente - que generalmente es seleccionado de una amplia variedad de grupos hidrocarbilo y halógenos.

25 Tales polimerizaciones, catalizadores y cocatalizadores o activadores se describen, por ejemplo, en el documento US 4.530.914; 4.665.208; 4.808.561; 4.871.705; 4.897.455; 4.937.299; 4.952.716; 5.017.714; 5.055.438; 5.057.475; 5.064.802; 5.096.867; 5.120.867; 5.124.418; 5.153.157; 5.198.401; 5.227.440; 5.241.025; EP-A-129.368; 277.003; 277.004; 420436; 520.732; W091/04257; 92100333; 93/08199 y 93/08221; y 94/07928.

La estructura principal de hidrocarburo polimérico soluble en aceite habitualmente tendrá un peso molecular promedio en número ( $\bar{M}_n$ ) dentro del intervalo de 300 a 20,000. La  $\bar{M}_n$  de la estructura principal del polímero está preferentemente dentro del intervalo de 500 a 10.000, más preferentemente de 700 a 5.000, donde se usa para preparar un componente que tiene la función primaria de dispersancia. Los polímeros de peso molecular relativamente bajo (por ejemplo  $\bar{M}_n = 500$  a 1500) y peso molecular relativamente alto (por ejemplo,  $\bar{M}_n = 1500$  a 5,000 o mayor) son útiles para producir dispersantes.  
30

Los polímeros de olefinas particularmente útiles para uso en dispersantes tienen  $\bar{M}_n$  dentro del intervalo de 1500 a 3000. Cuando también está previsto que el componente de aditivo de aceite tenga un efecto de modificación de la viscosidad, es deseable usar un polímero de mayor peso molecular, típicamente con  $\bar{M}_n$  de 2,000 a 20,000; y si el componente está destinado a funcionar principalmente como un modificador de la viscosidad, entonces el peso molecular puede ser incluso mayor, por ejemplo,  $\bar{M}_n$  de 20.000 hasta 500.000 o mayor. Además, los polímeros de olefina usados para preparar dispersantes preferiblemente tienen aproximadamente un doble enlace por cadena de polímero, preferiblemente como doble enlace terminal.  
40

El peso molecular del polímero, específicamente  $\bar{M}_n$ , se puede determinar mediante diversas técnicas conocidas. Un procedimiento conveniente es la cromatografía de permeación en gel (GPC), que proporciona adicionalmente información de distribución de peso molecular (véase W. W. Yau, J. J. Kirkland y D. D. Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography", John Wiley and Sons, Nueva York, 1979). Otro procedimiento útil, particularmente para polímeros de peso molecular más bajo, es la osmometría de presión de vapor (véase, por ejemplo, ASTM D3592). La estructura principal de hidrocarburo polimérico soluble en aceite se puede funcionalizar para incorporar un grupo funcional en la estructura principal del polímero, o como uno o más grupos colgantes de la estructura principal del polímero. El grupo funcional típicamente será polar y contendrá uno o más heteroátomos tales como P, O, S, N, halógeno, o boro. Se puede unir a una parte hidrocarbonada saturada de la estructura principal del hidrocarburo polimérico soluble en aceite mediante reacciones de sustitución o a una porción olefínica mediante reacciones de adición o cicloadición. Alternativamente, el grupo funcional se puede incorporar al polímero junto con la oxidación o escisión del extremo de la cadena del polímero (por ejemplo, como en ozonólisis).  
45  
50

Las reacciones de funcionalización útiles incluyen: halogenación del polímero en un enlace olefínico y posterior

- reacción del polímero halogenado con un compuesto funcional etilénicamente insaturado (por ejemplo, maleación donde el polímero se hace reaccionar con ácido o anhídrido maleico); reacción del polímero con un compuesto funcional insaturado por halogenación en ausencia de reacción "ene"; reacción del polímero con al menos un grupo fenol (esto permite la derivación en una condensación de tipo base Mannich); reacción del polímero en un punto de insaturación con monóxido de carbono usando una reacción del tipo Koch para introducir un grupo carbonilo en una posición iso o neo; reacción del polímero con el compuesto funcionalizante por adición de radicales libres usando un catalizador de radicales libres; reacción con un derivado de ácido tiocarboxílico; y la reacción del polímero mediante procedimientos de oxidación con aire, epoxidación, cloroaminación, u ozonólisis. Se prefiere que el polímero no esté halogenado.
- 5
- 10 La estructura principal de hidrocarburo polimérico soluble en aceite funcionalizado se derivatiza luego adicionalmente con un reactivo nucleofílico tal como una amina, aminoalcohol, alcohol, compuesto metálico o una mezcla de los mismos para formar un derivado correspondiente.
- Los compuestos de amina útiles para derivatizar polímeros funcionalizados comprenden al menos una amina y pueden comprender una o más aminas adicionales u otros grupos polares o reactivos. Estas aminas pueden ser hidrocarbilaminas o pueden ser predominantemente hidrocarbilaminas en las que el grupo hidrocarbilo incluye otros grupos, por ejemplo grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos amida, nitrilos, grupos imidazolina, y similares. Los compuestos de amina particularmente útiles incluyen mono- y poliaminas, por ejemplo polialquileno y polioxialquilen poliaminas de aproximadamente 2 a 60, convenientemente de 2 a 40 (por ejemplo, de 3 a 20), átomos de carbono totales y aproximadamente 1 a 12, convenientemente 3 a 12, y preferiblemente 3 a 9 átomos de nitrógeno en la molécula. Las mezclas de compuestos de amina pueden usarse ventajosamente como las preparadas por reacción de dihaluro de alquilen con amoniaco. Las aminas preferidas son aminas saturadas alifáticas, que incluyen, por ejemplo, 1,2-diaminoetano; 1,3-diaminopropano; 1,4-diaminobutano; 1,6-diaminohexano; polietilen aminas tales como dietilentriamina; trietilentetramina; tetraetilenpentamina; y polipropilenas aminas tales como 1,2-propilendiamina; y di- (1,2-propilen) triamina.
- 15
- 20
- 25 Otros compuestos de amina útiles incluyen: diaminas alicíclicas tales como 1,4-di(aminometil)ciclohexano, y compuestos de nitrógeno heterocíclico tales como imidazolininas. Una clase particularmente útil de aminas son el poliamido y las amidoaminas relacionadas como se describe en el documento US 4.857.217; 4.956.107; 4.963.275; y 5.229.022. También es utilizable tris (hidroximetil) amino metano (THAM) como se describe en el documento US 4.102.798; 4.113.639; 4.116.876; y Reino Unido 989.409. También se pueden usar dendrímeros, aminas similares a estrellas y aminas con estructura tipo peine. De forma similar, se pueden usar las aminas condensadas descritas en el documento US 5.053.152. El polímero funcionalizado se hace reaccionar con el compuesto de amina de acuerdo con las técnicas convencionales como se describe en el documento EP-A 208.560; US 4.234.435 y US 5.229.022.
- 30
- 35 Las estructuras principales de hidrocarburos poliméricos solubles en aceite funcionalizados también se pueden derivar con compuestos hidroxilo tales como alcoholes monohídricos y polihídricos o con compuestos aromáticos tales como fenoles y naftoles. Se prefieren los alcoholes polihidroxilados, por ejemplo alquilenglicoles en los que el radical alquilen contiene de 2 a 8 átomos de carbono. Otros alcoholes polihídricos útiles incluyen glicerol, mono-oleato de glicerol, monoestearato de glicerol, monometil éter de glicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol y mezclas de los mismos. Un dispersante de éster también puede derivarse de alcoholes insaturados tales como alcohol alílico, alcohol cinamilo, alcohol propargílico, 1-ciclohexan-3-ol y alcohol oleílico. Todavía otras clases de alcoholes capaces de producir dispersantes sin cenizas comprenden los éter-alcoholes y que incluyen, por ejemplo, el oxi-alquilen, oxi-arileno. Están ejemplificados por éter-alcoholes que tienen hasta 150 radicales oxi-alquilen en los que el radical alquilen contiene de 1 a 8 átomos de carbono. Los dispersantes de éster pueden ser diésteres de ácidos succínicos o ésteres ácidos, es decir, ácidos succínicos parcialmente esterificados; así como fenoles o alcoholes polihídricos parcialmente esterificados, es decir, ésteres que tienen alcoholes libres o radicales hidroxilo fenólicos. Un dispersante de éster puede prepararse mediante uno de varios procedimientos conocidos como se ilustra, por ejemplo, en el documento US 3.381.022.
- 40
- 45
- Un grupo preferente de dispersantes sin cenizas incluye aquellos derivados de poliisobutileno sustituido con grupos anhídrido succínico y se hacen reaccionar con polietilenaminas (por ejemplo, tetraetilen pentamina, pentaetilen (di)pentamina, polioxipropilendiamina) aminoalcoholes tales como trismetilolaminometano y opcionalmente reactivos adicionales tales como alcoholes y metales reactivos, por ejemplo pentaeritritol y combinaciones de los mismos). También son útiles los dispersantes en los que una poliamina está unida directamente al hidrocarburo alifático de cadena larga como se muestra en los documentos US 3.275.554 y 3.565.804 en donde un grupo halógeno en un hidrocarburo halogenado es desplazado con diversas alquilen poliaminas.
- 50
- Otra clase de dispersantes sin cenizas comprende productos de condensación de base de Mannich. Generalmente, estos se preparan condensando aproximadamente un mol de un mono- o polihidroxibenceno sustituido con alquilo con aproximadamente 1 a 2,5 moles de compuestos de carbonilo (por ejemplo, formaldehído y paraformaldehído) y aproximadamente 0,5 a 2 moles de polialquilenpoliamina como se describe, por ejemplo, en Estados Unidos 3.422.808. Dichos productos de condensación de Mannich pueden incluir un hidrocarburo de alto peso molecular de cadena larga (por ejemplo,  $\bar{M}_n$  de 1.500 o mayor) en el grupo benceno o se puede hacer reaccionar con un compuesto que contiene dicho hidrocarburo, por ejemplo, anhídrido polialquilen succínico, como se muestra en US
- 55
- 60

3.442.808.

Los ejemplos de polímeros de olefina funcionalizados y/o derivatizados basados en polímeros sintetizados usando sistemas catalíticos de metaloceno se describen en el documento US 5.128.056; 5.151.204; 5.200.103; 5.225.092; 5.266.223; EP-A-440.506; 513.157; 513211. La funcionalización y/o derivatizaciones y/o tratamientos posteriores descritos en las siguientes patentes también pueden adaptarse para funcionalizar y/o derivar los polímeros preferidos descritos anteriormente: US 3.087.936; 3.254.025; 3.275.554; 3.442.808 y 3.565.804.

El dispersante se puede seguir tratando posteriormente además mediante una variedad de tratamientos posteriores convencionales tales como la boración, como se enseña generalmente en los documentos US 3.087.936 y 3.254.025. Esto se logra fácilmente tratando un dispersante que contiene acilo y nitrógeno con un compuesto de boro seleccionado del grupo que consiste en óxido de boro, haluros de boro, ácidos de boro y ésteres de ácidos de boro, en una cantidad para proporcionar de aproximadamente 0,1 proporción atómica de boro por cada mol de la composición de nitrógeno acilado a aproximadamente 20 proporciones atómicas de boro para cada proporción atómica de nitrógeno de la composición de nitrógeno acilado. De manera útil, los dispersantes contienen de aproximadamente 0,05 a 2,0% en peso, por ejemplo 0,05 a 0,7% en peso de boro en base al peso total del compuesto de nitrógeno acilado borado. El boro, que parece estar en el producto como polímeros de ácido bórico deshidratado (principalmente  $(\text{HBO}_2)_3$ ), se cree que se une a las imidas dispersantes y diimidas como sales de amina, por ejemplo la sal de metaborato de la diimida. La boración se lleva a cabo fácilmente mediante la adición de aproximadamente 0,05 a 4, por ejemplo 1 a 3 % en peso (en base al peso del compuesto de nitrógeno de acilo) de un compuesto de boro, preferiblemente ácido bórico, generalmente como una suspensión, al compuesto de nitrógeno de acilo y calentando con agitación a de 135 a 190°C, por ejemplo 140 ° -170°C, durante 1 a 5 horas seguido de extracción de nitrógeno. Alternativamente, el tratamiento de boro se puede llevar a cabo mediante la adición de ácido bórico a una mezcla de reacción caliente del material ácido dicarboxílico y amina mientras se elimina el agua.

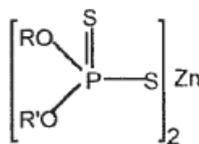
Los detergentes que contienen metal o que forman cenizas funcionan tanto como detergentes para reducir o eliminar los depósitos y como neutralizadores de ácidos o inhibidores de la oxidación, reduciendo así el desgaste y la corrosión y prolongando la vida útil del motor. Los detergentes generalmente comprenden una cabeza polar con una cola hidrofóbica larga, con la cabeza polar que comprende una sal metálica de un compuesto orgánico ácido. Las sales pueden contener una cantidad sustancialmente estequiométrica del metal, en cuyo caso generalmente se describen como sales normales o neutras, y típicamente tienen un número base total o TBN (como puede medirse con ASTM D2896) de 0 a 80. Es posible incluir grandes cantidades de una base metálica haciendo reaccionar un exceso de un compuesto metálico tal como un óxido o hidróxido con un gas ácido tal como el dióxido de carbono. El detergente sobrebásificado resultante comprende detergente neutralizado como la capa externa de una micela de base metálica (por ejemplo, carbonato). Dichos detergentes sobrebásificados pueden tener un TBN de 150 o mayor, y típicamente de 250 a 450 o más.

Los detergentes que se pueden usar incluyen sulfonatos neutros y sobrebásificados solubles en aceite, fenatos, fenatos sulfurados, tiosulfonatos, salicilatos y naftenatos y otros carboxilatos solubles en aceite de un metal, particularmente los metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo, sodio, potasio, litio, calcio y magnesio. Los metales más utilizados son el calcio y el magnesio, que pueden estar presentes tanto en los detergentes utilizados en un lubricante como en las mezclas de calcio y/o magnesio con sodio. Los detergentes metálicos particularmente convenientes son sulfonatos de calcio neutros y sobrebásificados que tienen TBN de 20 a 450 TBN y fenatos de calcio neutros y sobrebásificados y fenatos sulfurados que tienen TBN de 50 a 450.

Las sales metálicas de ditiofosfato de dihidrocarbilo se usan con frecuencia 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 zinc se usan más comúnmente en aceite lubricante en cantidades de 0,1 a 10, preferiblemente de 0,2 a 2% en peso, en base al peso total de la composición de aceite lubricante. Pueden prepararse de acuerdo con técnicas conocidas formando primero un ácido dihidrocarbilo ditiofosfórico (DDPA), usualmente por reacción de uno o más alcoholes o un fenol con  $\text{P}_2\text{S}_5$  y luego neutralizando el DDPA formado con un compuesto de zinc. Los ditiofosfatos de dihidrocarbilo de zinc pueden prepararse a partir de DDPA mezclados, que a su vez pueden fabricarse a partir de alcoholes mixtos. Alternativamente, se pueden hacer múltiples ditiofosfatos de dihidrocarbilo de zinc y posteriormente mezclarse.

Por lo tanto, el ácido ditiofosfórico que contiene grupos hidrocarbilo secundarios usados en esta invención se puede hacer haciendo reaccionar mezclas de alcoholes primarios y secundarios. Alternativamente, se pueden preparar múltiples ácidos ditiofosfóricos donde los grupos hidrocarbilo en uno son completamente secundarios y los grupos hidrocarbilo en los otros son completamente primarios. Para preparar la sal de zinc, se podría usar cualquier compuesto de zinc neutro o básico, pero generalmente se emplean óxidos, hidróxidos y carbonatos. Los aditivos comerciales con frecuencia contienen un exceso de zinc debido al uso de un exceso del compuesto básico de zinc en la reacción de neutralización.

Los ditiofosfatos de dihidrocarbilo de zinc preferidos útiles en la presente invención son sales solubles en aceite de ácidos dihidrocarbilo ditiofosfóricos y pueden representarse mediante la siguiente fórmula:



5 en donde R y R' pueden ser radicales hidrocarbilo iguales o diferentes que contienen de 1 a 18, preferiblemente 2 a 12, átomos de carbono y que incluyen radicales tales como radicales alquilo, alqueniilo, arilo, arilalquilo, alcarilo y cicloalifáticos. Son particularmente preferidos como grupos R y R' los grupos alquilo de 2 a 8 átomos de carbono. Por lo tanto, 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, butenilo. Para obtener solubilidad en aceite, el número total de átomos de carbono (es decir, R y R') en el ácido ditiofosfórico será generalmente de aproximadamente 5 o mayor. El ditiofosfato de dihidrocarbilo de zinc puede comprender, por lo tanto, ditiofosfatos de dialquilo de zinc. Al menos 50 % (moles) de los alcoholes utilizados para introducir grupos hidrocarbilo en los ácidos ditiofosfóricos son alcoholes secundarios.

15 Típicamente se incorporan aditivos adicionales en las composiciones de la presente invención. Los ejemplos de tales aditivos son antioxidantes, agentes antidesgaste, modificadores de fricción, inhibidores de óxido, agentes antiespumantes, desemulsionantes y depresores del punto de fluidez.

Los depresores del punto de fluidez, también conocidos como mejoradores del flujo del aceite del tubo, reducen la temperatura mínima a la que el fluido fluirá o se puede verter. Dichos aditivos son bien conocidos. Son típicos de aquellos aditivos que mejoran la fluidez a baja temperatura del fluido son copolímeros de fumarato de dialquilo C3 a C8/acetato devinilo y metacrilatos de polialquilenos.

20 El control de la espuma puede proporcionarse mediante muchos compuestos que incluyen un antiespumante del tipo de polisiloxano, por ejemplo, aceite de silicona o polidimetilsiloxano.

25 Cuando las composiciones lubricantes contienen uno o más de los aditivos mencionados anteriormente, cada aditivo se mezcla típicamente en el aceite base en una cantidad que permite que el aditivo proporcione su función deseada. Las cantidades efectivas representativas de dichos aditivos, cuando se usan en un lubricante diésel marino son las siguientes:

<b>Aditivo</b>	<b>% en masa de principio activo *</b> <b>(Ancho)</b>	<b>% en masa de principio activo *</b> <b>(Preferente)</b>
Detergente/s	1-18	3-12
Dispersante/s	0,5-5	1-3
Agente/s antidesgaste	0,1-1,5	0,5-1,3
Depresor del punto de fluidez	0,03-0,15	0,05-0,1
Aceite base sintético o mineral	Resto	Resto

\*% en masa de principio activo en base al aceite final.

Los componentes pueden incorporarse en un aceite base de cualquier manera conveniente. Por lo tanto, cada uno de los componentes se puede agregar directamente al aceite dispersándolo o disolviéndolo en el aceite al nivel deseado de concentración. Tal mezcla puede ocurrir a temperatura ambiente o a una temperatura elevada.

30 Preferentemente, todos los aditivos, excepto el depresor del punto de fluidez, se mezclan en un concentrado o paquete de aditivos, que se mezcla posteriormente en el material base para obtener un lubricante acabado. El uso de tales concentrados es convencional. El concentrado típicamente se formulará para que contenga los aditivos en cantidades adecuadas para proporcionar la concentración deseada en la formulación final cuando el concentrado se combina con una cantidad predeterminada de lubricante base.

35 Preferentemente, el concentrado se prepara de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento US 4.938.880. Esa patente describe la fabricación de una premezcla de dispersante sin ceniza y detergentes metálicos que se premezcla a una temperatura de al menos aproximadamente 100°C. Posteriormente, la premezcla se enfría hasta al menos 85°C y se agregan los componentes adicionales.

## ES 2 655 116 T3

Las formulaciones finales pueden emplear de 2 a 30% en masa y preferiblemente de 10 a 25% en masa, típicamente de aproximadamente 15 a 23% en masa del concentrado o paquete de aditivos, siendo el resto aceite base.

La invención se describirá ahora a modo de ilustración solamente con referencia a los siguientes ejemplos. En los ejemplos, a menos que se indique lo contrario, todas las tasas de tratamiento de todos los aditivos se informan como porcentaje en masa de ingrediente activo.

5

Síntesis de dodecilfenol sulfurado

### Cargas:

Los pesos de carga (g) para fabricar aproximadamente 1 Kg. de dodecilfenol sulfurado :

Reactor	Carga (g)
Dodecilfenol	1102
<b>Cilindro de medición</b>	
Monocloruro de azufre	275
<b>Trampa cáustica</b>	
Hidróxido de sodio (50% acuoso)	800
Agua	<b>800</b>
<b>Adición de reactor</b>	
Dec-1-eno	202

### 10 Perfil de calentamiento

Día 1:

Temperatura de inicio	Temperatura objetivo	Tiempo de rampa	Tiempo de permanencia
(°C)	(°C)	(min.)	(min.)
Ambiente	60	10	2
60	80	120	90
80	85	30	2
85	110	30	180

Días 2 y 3:

Temperatura de inicio	Temperatura objetivo	Tiempo de rampa	Tiempo de permanencia
(°C)	(°C)	(min.)	(min.)
Ambiente	110	40	2
110	175	50	Retención

### 15 Procedimiento

Día 1

Monocloruro de azufre (SMC) es corrosivo y tóxico, y por lo tanto el siguiente procedimiento de carga se utilizó para minimizar el riesgo de exposición. Una carga de SMC, cerca del peso propuesto, se vertió primero en un vaso de precipitados de 150 ml y desde allí a un cilindro de medición de 100 ml que se había colocado en una balanza. Se registró el peso exacto a partir del cual se calculó la carga de dodecilfenol (DDP). La trampa cáustica se configuró en

20

esta etapa mediante la carga de un vaso de precipitados de 3 litros con solución de hidróxido de sodio.

5 El DDP luego se pesó en un matraz con un filtro de 1 litro. El matraz se preparó para reflujo y se calentó a 60°C bajo una capa de nitrógeno usando el perfil anterior. A 60°C, la adición de monocloruro de azufre se inició a través de una bomba peristáltica durante 4 horas utilizando dos agujas de acero inoxidable de extremo plano de calibre 16 unidas por tubos Viton. La pérdida de peso a lo largo del tiempo se observó variando la tasa de adición según era necesario. Durante este tiempo, mientras se permitía que la temperatura siguiera la rampa programada dada anteriormente, el agitador se ajustó para mantener la mezcla bajo rápida agitación. La mezcla espesó durante la adición; se inició la agitación a aproximadamente 270 rpm y se había aumentado a 500 rpm al final de la adición.

10 Al final de la adición, se retiraron la aguja inoxidable y el tabique, se colocó un burbujeo de nitrógeno en el recipiente y se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla a 200 ml min<sup>-1</sup>. La temperatura se elevó a 110°C siguiendo el perfil y luego la mezcla se mantuvo a 110°C durante 3 horas. El agitador se bajó a 240 rpm a 110°C porque la mezcla se volvió mucho más delgada.

15 Finalmente, se detuvo el calentamiento, el embudo de la trampa se elevó fuera de la solución, la mezcla se enfrió con aire por debajo de 60°C (elevando la aspersion de la solución a 85°C) y se detuvo el flujo de nitrógeno. Se dejó reposar durante toda la noche.

Día 2

La aspersion de nitrógeno y la agitación se reiniciaron como antes. La mezcla viscosa se calentó suavemente hasta que se activara la agitación mecánica. La preparación se calentó luego a 110°C en 40 minutos. A 110°C se añadió deceno (17% del DDP sulfurado estimado) y la mezcla se calentó hasta 175°C en otros 50 minutos.

20 La preparación se mantuvo a 175°C durante hasta 6 horas hasta que se alcanzó la relación UV requerida (véase más abajo) y luego se desconectó el calentamiento, pero se continuó la agitación y el nitrógeno hasta que la preparación se había enfriado por debajo de 60°C. La preparación después se desconectó.

25 Relación UV: se midió la relación UV de las absorbancias a 291: 325 nm en muestras de DDP sulfurado para determinar el grado de degradación de polisulfuro de la reacción inicial. Se esperaba que el pico a 325 nm disminuyera durante una desulfurización exitosa para producir una relación final superior a 3,0.

Día 3:

30 La trampa cáustica se eliminó y el matraz se preparó para la destilación. La capa de nitrógeno y la agitación se iniciaron y la preparación se calentó a 175°C usando el mismo perfil que en el Día 2. La mezcla fue mucho más delgada que el día 2 debido a la adición de deceno y la agitación se pudo iniciar de inmediato. A 175°C se aplicó alto vacío y se mantuvo durante 2 horas. Al cabo de 2 horas, el calentamiento se desconectó y la preparación se enfrió por debajo de 60°C bajo vacío con agitación y nitrógeno todavía encendido. Una vez por debajo de los 60°C, la preparación se desconectó. En el caso de A (véase la tabla a continuación), el DDP sulfurado se usó entonces como tal. En el caso de B (véase la tabla a continuación), el producto obtenido se mezcló con aceite SN 150 (14%) a 60°C durante 1 hora.

35 Síntesis de fenatos sobrebásificados

Ejemplos A (Fenato/Estearato) y B (Fenato/Sulfonato/Estearato)

**Cargas:**

Reactor	Masa (g)	
	Ejemplo A	Ejemplo B
Tolueno	695	632
Metanol	397	361
Agua	26	24
Aceite, SN 150	30	30
Dodecilfenol sulfurado	622	
Dodecilfenol sulfurado		457
ácido sulfónico de alquilbenceno (Peso en moles aproximadamente 660, materia activa 83%)	0	39

<b>Adiciones de reactor</b>		
Hidróxido de calcio	212	195
Dióxido de carbono	65	66
Aceite, SN 150 (segunda carga de aceite)	144	178
Ácido esteárico	93	84
<b>Adición de centrifuga</b>		
Tolueno (carga de tolueno adicional)	1072	431

**Perfil de calentamiento:**

<b>Temperatura de inicio</b>	<b>Temperatura final</b>	<b>Tiempo de rampa</b>	<b>Tiempo de permanencia</b>
( C)	( C)	(min.)	(min.)
Ambiente	40	10	2
40	28	10	2
28	60	60	2
60	65	15	-
65	70	90	-
70	75	15	-
75	110	50	-
110	120	15	Retención

**Procedimiento:**

5 El tolueno, metanol, agua y aceite inicial se pesaron en un recipiente de reacción de 2 litros. El recipiente se instaló para reflujo y se calentó hasta 40°C usando el perfil de calentamiento anterior. La mezcla se agitó a 200 rpm. Se añadió hidróxido de calcio a 33°C. A 40°C, la agitación se aumentó a 400 rpm y el dodecilfenol sulfurado (y el ácido alquilbenzeno sulfónico, si se requirió) se introdujeron durante un periodo de aproximadamente 25 minutos. La preparación se enfrió nuevamente hasta 28°C.

10 A 28°C se inició la carbonización a una velocidad de aproximadamente 150 ml min<sup>-1</sup>. El tiempo de carbonización fue de 180 minutos.

15 Saturación de calor: después de la carbonización, la mezcla se elevó de 28°C a 60°C usando el perfil anterior. El ácido esteárico se añadió a 60°C al final de la saturación de calor. Después de agregar el ácido esteárico, el recipiente de reacción se reordenó para la destilación y se aplicó una capa de nitrógeno. La mezcla se eliminó de acuerdo con el perfil anterior. La segunda carga de aceite se añadió a 120°C.

Centrifugación: el producto se decantó en un vaso de precipitados de 3 litros y se pesó. Se añadió una carga adicional de tolueno al vaso de precipitados y se agitó. La mezcla se transfirió a latas de centrifuga y se centrifugó en una centrifuga a 2500 rpm durante 30 minutos. Después del centrifugado, las mezclas se decantaron para separarlas en un evaporador rotatorio.

20 Separación de evaporador giratorio: el baño de aceite se precalentó a 160°C y se mantuvo a esta temperatura ± 10°C. Se colocó un matraz vacío de 2 litros en forma de pera sobre el rotovap, se hizo girar bruscamente y se aplicó un vacío de aproximadamente 400 mbar. El líquido sobrenadante se purgó luego lentamente durante aproximadamente 40 min. y el disolvente se dejó evaporar. Después de que se había agregado toda la mezcla, el vacío se aumentó a vacío total y se mantuvo durante 1 hora. Después de 1 hora, se liberó el vacío y el producto se enfrió.

25

El detergente sobrebasificado producido tenía las siguientes características:

	Ejemplo A	Ejemplo B	Ejemplo Comparativo - OLOA 219*
TBN	258	258	250
Alquilfenol no sulfurado y su sal de calcio no sulfurada, % en masa	5,58	3,84	6,15

\* OLOA 219 es un fenato de calcio 250 BN comercialmente disponible.

Los detergentes en la tabla anterior se analizaron para determinar sus tasas de neutralización utilizando el siguiente procedimiento de prueba:

5 Procedimiento de banco de ensayo de neutralización ácida

Un matraz de fondo redondo de dos bocas de 100 ml se equipó con un manómetro digital (Digitron modelo 2083) y un puerto de inyección que consistía en una tapa de vidrio y un adaptador de ajuste rápido. El matraz se cargó con 30 g de muestra (a 0,1 mg) y se añadió un agitador magnético. El matraz se colocó en un baño de aceite a 40°C ± 1°C y se permitió que la muestra alcanzara el equilibrio. Se cargaron 0,182 g de ácido sulfúrico 18 M en una jeringa e inyectaron en el matraz a través del puerto de inyección y se registró la presión del gas CO<sub>2</sub> desprendido como una función del tiempo. Los resultados se muestran en la tabla a continuación y también en el gráfico adjunto.

La cantidad de dodecil fenol (DDP) y su sal de calcio se midió de la siguiente manera:

Procedimientos de análisis del contenido de DDP (Ca)

15 La determinación de dodecilfenol (DDP) y su contenido de sal de calcio se realizó mediante HPLC de fase inversa usando un detector UV. Las especies de alquilfenol se eluyeron de manera diferente en diez minutos. Las impurezas restantes de la muestra se lavaron de la columna con metanol puro. Se prepararon una serie de cuatro estándares de calibración disolviendo cantidades conocidas de DDP de referencia en la fase móvil (84% metanol-16% agua), las concentraciones se seleccionaron de acuerdo con el intervalo más apropiado de factor de respuesta del detector y linealidad. Los análisis de las muestras de prueba se llevaron a cabo dentro del intervalo de respuesta de calibración.

20 Se disolvieron aproximadamente 0,3 g de solución de muestra en aproximadamente 3 g de diclorometano (grado AR). La solución se agitó suavemente. Un matraz volumétrico de 20 ml se llenó a la mitad con la fase móvil y, en el mismo, se pesaron directamente aproximadamente 2,6 g de la solución de diclorometano (hasta 0,1 mg más cercano). La muestra se homogeneizó mediante agitación o mediante sonicación en un baño de agua durante 2 minutos. El matraz se diluyó hasta el volumen con la fase móvil y luego, mediante una jeringa de plástico de 5 ml y un filtro de acetato de celulosa desechable de 0,45 µm, la muestra se filtró directamente en el vial de HPLC. Las muestras y las soluciones de calibración se sometieron a cromatografía utilizando las siguientes condiciones de HPLC. La integración de los picos se llevó a cabo entre 4 y 9 minutos, siendo la evaluación basal plana (la pendiente es inferior al 5%) sin desviación del detector u.v. El punto de referencia para la evaluación basal se tomó a los 9 minutos. Se generó una curva de calibración lineal al trazar las áreas integradas de los estándares frente a la

30 cantidad de DDP utilizado para preparar los estándares. Esta curva de calibración se utilizó para determinar el contenido de DDP y su sal de calcio por % de masa combinado en la muestra.

La HPLC se ejecutó con las siguientes condiciones:

Columna: C8 (2) 150 mm x 4,6 mm, tamaño de partículas 5 µm (columna Luna 100A Phenomex o equivalente);

Caudal: 1,2 ml/min;

35 Fase móvil: metanol 84% y agua 16%;

Volumen de inyección típico: 5 µl;

Tiempo total de ejecución: 38 min;

0 - 10 min 84% de metanol - 16% de agua;

10,10 - 20,00 min 100% metanol (lavado en columna);

40 20,10 --- 38,00 min 84% de metanol - 16% de agua;

Temperatura del compartimiento de la columna: 40°C;

Configuración del detector UV: Longitud de onda: 230 nm (referencia a 360 nm para sistemas DAD).

ES 2 655 116 T3

	<b>Ejemplo 1</b>	<b>Ejemplo 2</b>	<b>Ejemplo 3</b>	<b>Ejemplo Comparativo 4</b>
<b>Ejemplo A</b>	8,00		16,00	
<b>Ejemplo B</b>		16,00		
<b>OLOA 219</b>				16,00
<b>Sulfonato de calcio 425 BN, Infineum M7117</b>	7,10	7,10	7,10	7,10
<b>ExxonMobil 5N600</b>	64,90	56,90	56,90	56,90
<b>ExxonMobil BS 2500</b>	20,00	20,00	20,00	20,00
<b>TBN</b>	50	70	70	70
<b>VK @ 40°C</b>	180,2	196,6	211,8	209,7

<b>Prueba de neutralización de ácido, cambios de presión de CO<sub>2</sub></b>				
Tiempo, minutos	<b>Ejemplo 1</b>	<b>Ejemplo 2</b>	<b>Ejemplo 3</b>	<b>Ejemplo Comparativo 4</b>
0	0	0	0	0
1	28,0	26,5	27,0	10,8
2	35,0	29,8	27,8	12,5
3	38,7	32,0	29,2	13,3
4	41,7	34,3	31,0	13,5
5	45,0	36,0	32,0	13,5
6	47,0	37,0	33,0	13,8
7	49,0	38,3	33,8	13,8
8	50,3	39,8	35,0	14,0
9	51,7	41,0	35,4	14,3
10	53,2	41,8	35,6	14,3
11	53,7	42,3	35,8	14,5
12	54,3	42,5	36,2	14,0
13	55,7	42,8	36,4	14,5
14	56,7	42,5	36,0	14,3
15	57,0	43,5	36,0	14,5
16	56,7	43,8	36,0	14,0
17	57,3	44,5	36,0	14,0
18	57,7	44,0	35,8	13,8
19	57,7	43,8	35,8	14,0
20	57,7	43,8	35,8	14,3

## ES 2 655 116 T3

Los resultados anteriores muestran que el uso de un fenato de metal sulfurado sobrebásificado que incluye menos de 6,0% en masa de alquil fenol C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub> no sulfurado y su sal de metal no sulfurada inesperadamente produce una mayor tasa de neutralización de ácido que el uso de un fenato de metal sulfurado sobrebásificado que incluye más de 6,0% en masa de alquil fenol C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub> no sulfurado y su sal de metal no sulfurada.

5

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una composición de aceite lubricante que incluye al menos un detergente de fenato de metal sobrebasificado sulfurado preparado a partir de un alquil fenol C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub>, al menos un agente sulfurante, al menos un metal y al menos un agente de sobrebasificación; donde el detergente incluye menos que 6,0% en masa combinada de alquil fenol C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub> no sulfurado y su sal de metal no sulfurada; en donde el detergente de fenato de metal sobrebasificado sulfurado también incluye al menos un tensioactivo adicional seleccionado de un ácido sulfónico o un ácido carboxílico.
- 10 2. La composición según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el detergente de fenato de metal sobrebasificado sulfurado e prepara a partir de un alquil fenol C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>.
3. La composición según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el detergente de fenato de metal sobrebasificado sulfurado incluye ácido esteárico como el tensioactivo adicional.
4. La composición según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el agente sulfurante es monocloruro de azufre.
- 15 5. La composición según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el metal es calcio.
6. La composición según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el detergente de fenato de metal sobrebasificado se ha preparado utilizando una temperatura de carbonización de menos que 100°C, preferentemente menos que 80°C.
- 20 7. La composición según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el agente de sobrebasificación es dióxido de carbono.
8. Uso para aumentar la tasa de neutralización de ácido de una composición de aceite lubricante de al menos un detergente de fenato de metal sobrebasificado sulfurado preparado a partir de un alquil fenol C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub>, al menos un agente sulfurante, al menos un metal y al menos un agente de sobrebasificación; donde el detergente de fenato de metal sobrebasificado sulfurado incluye menos que 6,0% en masa combinada de alquil fenol C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub> no sulfurado y su sal de metal no sulfurada; en donde el detergente de fenato de metal sobrebasificado sulfurado también incluye al menos un tensioactivo adicional seleccionado de un ácido sulfónico o un ácido carboxílico.
- 25 9. Un procedimiento para aumentar la tasa de neutralización de ácido de una composición de aceite lubricante, donde el procedimiento incluye la etapa de añadir a la composición de aceite lubricante al menos un detergente de fenato de metal sobrebasificado sulfurado preparado a partir de un alquil fenol C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub>, al menos un agente sulfurante, al menos un metal y al menos un agente de sobrebasificación; donde el detergente de fenato de metal sobrebasificado sulfurado incluye menos que 6,0% en masa combinada de alquil fenol C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub> no sulfurado y su sal de metal no sulfurada; en donde el detergente de fenato de metal sobrebasificado sulfurado también incluye al menos un tensioactivo adicional seleccionado de un ácido sulfónico y un ácido carboxílico.
- 30

