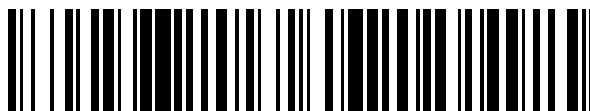


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 642**

51 Int. Cl.:

C10M 159/20	(2006.01)	C10M 169/04	(2006.01)
C10M 159/22	(2006.01)	C10M 129/10	(2006.01)
C10M 159/24	(2006.01)	C10M 129/40	(2006.01)
C10M 177/00	(2006.01)		
C10M 129/42	(2006.01)		
C10M 129/54	(2006.01)		
C10M 135/10	(2006.01)		
C10M 135/30	(2006.01)		
C07C 51/41	(2006.01)		
C10M 163/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.10.2008 PCT/EP2008/008509**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.04.2009 WO09046976**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2008 E 08802834 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2018 EP 2201089**

54 Título: **Aditivos que contienen cerio para composiciones lubricantes y método para la preparación de los mismos**

30 Prioridad:

09.10.2007 IT MI20071953

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.05.2018

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (100.0%)
PIAZZALE E. MATTEI 1
00144 ROME, IT**

72 Inventor/es:

**NOTARI, MARCELLO;
D'ELIA, LUIGI;
PIANTA, ORAZIO y
MANNI, MASSIMO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 668 642 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

Aditivos que contienen cerio para composiciones lubricantes y método para la preparación de los mismos

La presente invención se refiere a sales orgánicas con exceso de base dispersables en aceite que contienen cerio y un metal alcalinotérreo, su método de síntesis y uso en aceites lubricantes como aditivos de detergentes, aditivos
5 antifricción, aditivos para acoplamientos tribológicos a presión extrema y además como aditivos para mejorar la calidad de las emisiones de motores diesel.

El uso de compuestos con base de cerio se conoce bien en el estado de la técnica, como aditivos de mejora de combustión para combustibles, para reducir las emisiones de contaminantes, tales como partículas, hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno. En la patente de EE.UU. 4.474.580, por ejemplo, se describe el uso de una mezcla de enolato de cerio y enolato de hierro, y en las solicitudes de patente de EE.UU. 2005/0160663 y 2007/015656 se describe el uso de compuestos que contienen cerio, hierro o platino como aditivos de combustible.
10

La necesidad de satisfacer los límites cada vez más severos en relación a la emisión de sustancias contaminantes en los motores diesel, está llevando a una difusión en aumento del uso de filtros o trampas de partículas, a menudo indicadas con el acrónimo FAP (Filtro de partículas diesel). Las trampas anteriores ejercen una acción de filtrado físico de los gases de escape, que retienen casi todas las partículas suspendidas en el gas. Después de un breve periodo de uso se bloquean por la acumulación de las partículas, lo que provoca un aumento de contra-presión de gases de escape, poniendo en peligro los rendimientos del motor. Por consiguiente es necesario regenerar las trampas llevando la temperatura de los gases de escape a valores de temperatura que permitan la combustión de la parte carbonosa de las partículas. Esta temperatura puede disminuirse de forma adecuada con el uso de aditivos en el combustible que ejercen una acción catalítica. El uso de aditivos de combustible que contienen compuestos de cerio para la regeneración catalítica de los filtros de partículas en motores diesel, se conoce en el estado de la técnica. La solicitud de patente internacional WO 2005/012465 y la patente francesa FR 2873157, por ejemplo, describen respectivamente el uso de dispersiones que contienen óxido de cerio y disoluciones de nitrato de cerio como aditivos que se alimentan en el vehículo al combustible. La solicitud de patente EP 1344812-A1, por otro lado, describe el uso, como aditivo para combustibles diesel, de sales con exceso de base de varios metales, de los cuales los metales preferidos son hierro y cerio. Algunos de los productos con exceso de base descritos en la patente europea, que se dispersan en aceite o disolvente, son fenatos metálicos, fenatos de metal sulfurado, salicilatos metálicos, sulfonatos alquil-aril-metálicos y carboxilatos metálicos, de los cuales se prefieren los carboxilatos. El aditivo con exceso de base puede mezclarse anteriormente con el combustible o mezclarse con el combustible en el vehículo. En esa patente la síntesis de esos productos no se describe.
15
20
25
30

Hay solo unos pocos ejemplos en la técnica conocida, sin embargo, del uso de compuestos que contienen cerio como aditivos para lubricantes. Se sabe que algunos compuestos de cerio dan a los aceites lubricantes propiedades anti-desgaste y antifricción. Las patentes de EE.UU. 4.946.608 y 5.200.098, por ejemplo, describen el uso de una dispersión oleosa de fluoruro de cerio como aditivo anti-desgaste para aceites lubricantes y grasas, mientras la patente SU 1.721.077 describe el uso de una mezcla de oleato de cerio con otros oleatos metálicos como aditivo antifricción. La solicitud de patente JP 2004/182829 describe el uso de un aditivo para aceites lubricantes que contienen boro y una dispersión de óxidos metálicos, entre ellos óxido de cerio, para mejorar las propiedades antifricción del aceite y reducir el contenido de sustancias tóxicas en los gases de escape. La solicitud de patente de EE.UU. 2004/194454 describe un aceite lubricante con propiedades anti-desgaste, que contiene compuestos organometálicos de cerio, que cuando se alimentan al combustible de un motor diesel equipado con un filtro de partículas (FAP), facilita la regeneración del filtro promoviendo la oxidación catalítica de las partículas.
35
40

La patente alemana DE 3926817 describe el uso de aceites lubricantes que contienen cerio o aleaciones de cerio para reducir los contaminantes contenidos en los gases de escape.

La solicitud de patente internacional WO 2007/022962 describe un aceite lubricante que contiene un primer mejorador de la combustión, tal como por ejemplo, un sulfonato de alquilbenceno-cerio o un fenato de cerio y un segundo mejorador de combustión tal como, por ejemplo, un carboxilato de alquil-hierro o ferroceno. Los dos mejoradores de combustión, disueltos o dispersos en un disolvente, son efectivos cuando se usan en una concentración tal como para introducir una cantidad de aproximadamente 20 ppm de cerio y 200 ppm de hierro en el aceite. El uso de este aceite en un motor de combustión interna permite una reducción en los residuos carbonosos, un aumento en la vida del motor, una reducción en el consumo de combustible y aceite y en emisiones contaminantes.
45
50

Ninguna de las patentes de la técnica conocida describe aditivos para lubricantes basados en compuestos dispersables en aceite que contengan cerio que, además de mejorar la emisión de motores diesel, también tienen propiedades detergentes, anti-desgaste, antifricción, y además una acción en acoplamientos tribológicos a presión extrema.
55

La presente invención se refiere por lo tanto a sales de ácidos orgánicos con exceso de base dispersables en aceite que contienen cerio y un metal alcalinotérreo, su método de síntesis y uso en aceites lubricantes como aditivos detergentes, aditivos anti-desgaste, aditivos antifricción, aditivos para acoplamientos tribológicos a presión extrema y además como aditivos para mejorar la calidad de las emisiones de los motores diesel. En particular, el uso de estos

5 aditivos en aceites lubricantes para motores diesel permite que los compuestos que contienen cerio se lleven a la trampa de partículas para el tratamiento de los gases de escape mejorando su eficiencia.

La presente invención se refiere a sales de ácidos orgánicos con exceso de base, que contienen cerio y un metal alcalinotérreo, dispersable en aceite mineral.

Se describe aquí un proceso de síntesis de las sales con exceso de base anteriores, que consiste en:

- 10 i) tratar compuestos de cerio de ácidos orgánicos con un hidróxido u óxido de un metal alcalinotérreo y posterior carbonatación con dióxido de carbono; o
- ii) tratar una mezcla, que consiste en compuestos de cerio de ácidos orgánicos y un ácido orgánico, con un hidróxido u óxido de un metal alcalinotérreo y posterior carbonatación con dióxido de carbono; o
- 15 iii) tratar, en una única etapa, un ácido orgánico con un compuesto de cerio básico y con un hidróxido u óxido de un metal alcalinotérreo y posterior carbonatación con dióxido de carbono.

Las sales de ácidos orgánicos con exceso de base, que contienen cerio y metal alcalinotérreo, objeto de la presente invención, tienen un contenido en cerio que corresponde a una relación entre los equivalentes de cerio y los de ácido orgánico que oscilan de 0,1 a 1,2, preferiblemente de 0,4 a 1 y un contenido del metal alcalinotérreo que

20 oscilan de 1 a 40, preferiblemente de 5 a 30. Los metales alcalinotérreos preferidos son magnesio y calcio. El metal alcalinotérreo preferido es calcio.

El objetivo de los métodos de síntesis no es solo preparar sales que contengan cerio, sino también obtener una dispersión coloidal estable de estas sales en una base lubricante. La consecución de este objetivo no es fácil; si la síntesis no se efectúa con todos los expedientes necesarios, el aditivo puede ser difícil de filtrar o la coagulación del coloide puede darse con la formación de gel.

25 La síntesis de los compuestos de cerio de ácidos orgánicos comprende la reacción en presencia de los siguientes componentes:

- A) un ácido orgánico o una mezcla de ácidos orgánicos;
- B) un compuesto básico de cerio;
- 30 C) opcionalmente un disolvente o mezcla de disolventes;
- D) un promotor o mezcla de promotores;
- E) opcionalmente aceite lubricante.

El componente A) puede ser:

A-1) un ácido sulfónico que tiene la fórmula



En donde R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 6 a 40 átomos de carbono o R^1 es un sustituyente alquilo que deriva de un polímero de una olefina C_2-C_6 ;

A es un hidrocarburo aromático C_6-C_{20} , un hidrocarburo alifático que tiene de 5 a 20 átomos de carbono. A es preferiblemente benceno, naftaleno, tolueno, xilenos y más preferiblemente benceno;

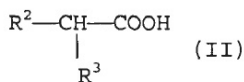
40 n es cero o un número entero que oscila de 1 a 5, preferiblemente 1, 2 o 3, más preferiblemente 1 o 2.

Ejemplos de ácidos sulfónicos que pueden usarse son ácidos di-alquilbencenosulfónicos y ácidos mono-alquilbencenosulfónicos. Ejemplos de ácidos di-alquilbencenosulfónicos son: ácido dinonilbencenosulfónico, ácido didecilbencenosulfónico, ácido diundecilbencenosulfónico, ácido didodecilbencenosulfónico, ácidos dialquilbencenosulfónicos que contienen sustituyentes alquilo que derivan de polipropileno, poliisobuteno y poli-1-buteno, o mezclas de los ácidos anteriores. Ejemplos de ácidos mono-alquilbencenosulfónicos que pueden usarse son los que contienen sustituyentes alquilo que derivan de polipropileno, poliisobuteno o mezclas de los ácidos anteriores.

45

Los ácidos sulfónicos preferidos tienen un contenido en ácido que oscila de 60 a 99% en peso, preferiblemente de 70 a 90% en peso y tienen una acidez inorgánica, expresada como ácido sulfúrico, preferiblemente menor que 5% en peso.

A-2) un ácido carboxílico que tiene la fórmula:



En donde R^2 es un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado, que contiene de 6 a 40 átomos de carbono y preferiblemente de 10 a 24;

R^3 es o bien hidrógeno, un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, o $-\text{CH}_2\text{COOH}$.

Ejemplos de ácidos carboxílicos saturados que tienen fórmula (II) son ácido cáprico, ácido laurico, ácido mirístico, ácido esteárico, ácido isoestearico, ácido araquídico, ácido behénico y ácido lignocérico.

Ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados que tienen fórmula (II) son ácido lauroleico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido gadoleico, ácido erúxico, ácido linoleico y ácido linolénico. Pueden usarse mezclas de ácidos, tales como mezclas de ácidos sintéticos y naturales, que contienen ácidos tanto saturados como insaturados.

A-3) un ácido salicílico opcionalmente sustituido con grupos alquilo lineales o ramificados, en un número que oscila de 1 a 3, preferiblemente 1 a 2, que contienen de 6 a 40 átomos de carbono.

Ejemplos de ácidos salicílicos sustituidos con alquilo son los que contienen sustituyentes alquilo que derivan de polipropileno, poliisobuteno y poli-1-buteno.

A-4) un fenol o fenol sulfurado, opcionalmente sustituido con grupos alquilo lineales o ramificados, en un número que oscila de 1 a 3, preferiblemente de 1 a 2, que contienen de 6 a 40 átomos de carbono. Ejemplos de fenoles o fenoles sulfurados sustituidos con alquilo son los que contienen sustituyentes alquilo que derivan de polipropileno, poliisobuteno y poli-1-buteno.

El componente (A) puede ser también una mezcla de ácidos orgánicos (A-1), (A-2), (A-3) y (A-4). El componente (A) es preferiblemente un ácido sulfónico.

El componente (B) es un compuesto básico de cerio en estado de oxidación (IV), tal como hidróxido de cerio (IV), óxido de cerio (IV) o una mezcla de los mismos; o un compuesto básico de cerio en estado de oxidación (III), tal como carbonato de cerio (III). La cantidad de compuesto de cerio básico usado corresponde a una relación entre los equivalentes del compuesto de cerio básico y los equivalentes de ácido orgánico que oscila de 0,2 a 2, preferiblemente de 0,5 a 1,5.

El componente (C) es un disolvente o mezcla de disolventes seleccionados de:

Un disolvente hidrocarbonado que puede ser tanto aromático como alifático. Ejemplos de disolventes hidrocarbonados adecuados incluyen benceno; benceno sustituido con alquilo, tal como por ejemplo, tolueno, xilenos, bencenos sustituidos con halógeno; parafinas alifáticas, tales como hexano y heptano; parafinas cicloalifáticas. El disolvente preferido es tolueno.

El disolvente, cuando se usa, se añade en una cantidad que corresponde a un porcentaje en peso, calculado con respecto al ácido orgánico, que oscila de 10 a 800, preferiblemente de 50 a 400.

El componente (D) es un promotor de la reacción de neutralización seleccionado de:

D-1) un alcohol que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, tal como por ejemplo metanol o 2-etilhexanol.

D-2) agua, que puede venir del disolvente, de otro promotor, puede ser el agua de reacción o puede añadirse.

D-3) un glicol, tal como por ejemplo etilenglicol o un polialquilenglicol.

D-4) una cetona que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, tal como ciclohexanona.

D-5) un éster de un ácido carboxílico, tal como acetato de etilo.

Los promotores preferidos son agua y metanol.

El promotor se añade en una cantidad que corresponde a un porcentaje en peso, calculado con respecto al compuesto de cerio básico, que oscila de 5 a 800, preferiblemente de 10 a 500.

- Considerando el uso del producto, es preferible generalmente incorporar el componente (E), que es un aceite base del lubricante, como disolvente, en el producto. El aceite base del lubricante puede ser de origen animal, vegetal, mineral, o puede ser un aceite sintético. Se prefieren aceites base de lubricantes minerales y sintéticos. Los aceites base de lubricantes minerales adecuados son los que derivan de petróleo, tales como por ejemplo, aceites con base de nafteno, aceites con base de parafina o una mezcla de estos. Los aceites base de lubricantes sintéticos adecuados son ésteres, tales como adipato de dioctilo, sebacato de dioctilo, adipato de tri-decilo, o hidrocarburos poliméricos, tales como por ejemplo, poli-alfa-olefinas o poliisobutenos líquidos. Aceites base de lubricantes particularmente preferidos son los aceites con base mineral.
- El aceite base del lubricante, cuando se usa, se añade al comienzo de la reacción junto con los demás reactivos, o durante la reacción, o al final de la reacción, en una cantidad que corresponde a un porcentaje en peso, calculado con respecto al ácido orgánico (A), que oscila de 30 a 800, preferiblemente de 50 a 300.
- Otros componentes pueden añadirse opcionalmente para controlar la variación en la viscosidad y mejorar la capacidad de filtrado del producto, tal como por ejemplo, ácidos carboxílicos de cadena corta y haluros inorgánicos.
- La síntesis del compuesto de ácidos orgánicos que contienen cerio, puede realizarse añadiendo componentes (A), (B), (D), opcionalmente (C), y (E) a la reacción en cualquier orden. La síntesis se efectúa preferiblemente mezclando todos los componentes (A), (B), (D), opcionalmente (C), y (E) al comienzo, o puede realizarse añadiendo inicialmente el componente (B) a una mezcla que consiste en el componente (D) y opcionalmente componente (C) y añadir posteriormente el componente (A). En el último caso, el componente (E), cuando se usa, se añade al comienzo junto con los componentes (D) y (C), o posteriormente al componente (A), o una fracción de (E) se añade al comienzo junto con los componentes (D) y (C) y la fracción restante de (E) se añade posteriormente al componente (A).
- La temperatura a la que la reacción se realiza oscila de 15 a 200°C, preferiblemente de 30 a 150°C. La selección de la temperatura óptima depende de la clase de disolvente usado.
- Al final de la reacción, el producto se recupera separando, a través de destilación, el promotor (D), que incluye el agua de reacción, y el disolvente (C), si está presente. Si la síntesis se ha efectuado añadiendo el aceite base del lubricante (E), el producto al final se obtiene como una disolución oleosa.
- La destilación de los disolventes se realiza aumentando la temperatura a un valor máximo de 200°C, preferiblemente hasta 160°C y manteniendo el producto a esta temperatura durante el tiempo necesario para obtener la completa eliminación de los disolventes. La destilación de los disolventes puede efectuarse a presión atmosférica, o al vacío, o parcialmente a presión atmosférica y parcialmente al vacío.
- Al final el producto se filtra usando un auxiliar de filtración o, de forma alternativa, puede centrifugarse.
- El método de síntesis de las sales de ácidos orgánicos con exceso de base, que contienen cerio y un metal alcalinotérreo difiere dependiendo de si el compuesto a hacer con exceso de base es i) un compuesto de ácidos orgánicos que contienen cerio, o ii) una mezcla de un compuesto orgánico que contiene cerio con un ácido orgánico, o iii) un ácido orgánico.
- En los casos i) y ii), el método de síntesis comprende la reacción entre los siguientes componentes:
- A1) un compuesto de ácidos orgánicos que contiene cerio o una mezcla del compuesto anterior con un ácido orgánico;
- B1) un compuesto básico de un metal alcalinotérreo;
- C1) un disolvente o una mezcla de disolventes;
- D1) un promotor o una mezcla de promotores;
- E1) opcionalmente aceite base del lubricante;
- F1) dióxido de carbono.
- El compuesto de ácidos orgánicos que contienen cerio, que es parte del componente (A1) es el caracterizado por un contenido de cerio que corresponde a una relación entre los equivalentes de cerio y los de ácido orgánico, del que se deriva, que oscila de 0,1 a 1,2, preferiblemente de 0,4 a 1. El aumento de contenido en cerio lleva a una formación más difícil de una dispersión coloidal estable de la sal con exceso de base que contiene cerio y un metal alcalinotérreo. El ácido orgánico contenido opcionalmente en el componente (A1) es igual al componente (A), ya descrito. La mezcla que consiste en el compuesto de ácidos orgánicos que contienen cerio y un ácido orgánico puede contener un porcentaje en peso del compuesto que contiene cerio que varía de 10 a 99, preferiblemente de 40 a 90.

- El componente (B1) es un componente básico de un metal alcalinotérreo, preferiblemente un compuesto básico de calcio, magnesio, bario, más preferiblemente un compuesto básico de calcio. El compuesto básico es preferiblemente un óxido o hidróxido. Ejemplos de bases son óxido de calcio (CaO) o hidróxido de calcio (Ca(OH)₂). El componente B(1) puede añadirse completamente al comienzo de la reacción, o puede añadirse parcialmente al comienzo y parcialmente en diferentes puntos intermedios de la reacción. La cantidad de compuesto básico de metal alcalinotérreo usado corresponde a una relación entre los equivalentes del compuesto básico de metal alcalinotérreo y los del componente (A1), que oscila de 1 a 40, preferiblemente de 5 a 30.
- El componente (C1) es el disolvente, el mismo que el componente (C), ya descrito anteriormente. El disolvente se usa en una cantidad que corresponde a un porcentaje en peso, calculado con respecto al componente (A1), que oscila de 10 a 500, preferiblemente de 50 a 300.
- El componente (D1) es el promotor, el mismo que el componente (D), ya descrito anteriormente. El promotor se añade en una cantidad que corresponde a un porcentaje en peso, calculado con respecto al compuesto básico de metal alcalinotérreo, que oscila de 2 a 500, preferiblemente de 5 a 300.
- El componente (F1) es dióxido de carbono, usado para carbonatar el exceso de componente (B1) contenido en el producto y posteriormente añadido a cada adición de componente (B1).
- El dióxido de carbono puede añadirse como un gas o como un sólido, preferiblemente como un gas. La cantidad de dióxido de carbono usado corresponde a una relación entre los equivalentes de dióxido de carbono y los de base de metal alcalinotérreo, que oscila de 0,6 a 1,1, preferiblemente de 0,7 a 0,9. El dióxido de carbono se añade preferiblemente en defecto con respecto a la base a carbonatar (óxido o hidróxido) para estabilizar la dispersión coloidal del producto, facilitando su posterior filtración.
- Considerando el uso del producto, es preferible generalmente incorporar el componente (E1) en el producto, como disolvente, que es un aceite base del lubricante, el mismo que el componente (E), descrito anteriormente. El aceite base del lubricante, cuando se usa, se añade al comienzo de la síntesis junto con los demás reactivos, o durante la síntesis, o al final de la síntesis, en una cantidad que corresponde a un porcentaje en peso, calculado con respecto al componente (A1) que oscila de 30 a 800, preferiblemente de 50 a 300.
- Otros componentes pueden añadirse opcionalmente para promover la carbonatación, controlar la variación en la viscosidad y mejorar la capacidad de filtrado, tal como por ejemplo ácidos carboxílicos de cadena corta y haluros inorgánicos.
- La síntesis, objeto de la presente invención, de sales de ácidos orgánicos con exceso de base, que contienen cerio y un metal alcalinotérreo, realizada basificando en exceso un compuesto de ácidos orgánicos que contienen cerio, o una mezcla de dicho compuesto con un ácido orgánico, puede efectuarse añadiendo los componentes (A1), (B1), (C1), (D1), opcionalmente (E1) a la reacción en cualquier orden.
- El componente (F1) debe añadirse posteriormente al componente (B1). La síntesis puede realizarse de forma conveniente añadiendo inicialmente componente (B1) a una mezcla que consiste en componente (C1) y una parte de componente (E1) y posteriormente añadir el componente (A1). Después de añadir el componente (D1) la carbonatación se realiza con dióxido de carbono (componente F1), después de lo que se añade una segunda parte de componente (E1) y después de la maduración se añade la cantidad restante de (E1). La síntesis puede realizarse también añadiendo inicialmente el componente (B1) a una mezcla que consiste en componente (C1), componente (D1) y una parte de componente (E1) y añadir posteriormente el componente (A1). La carbonatación se realiza entonces con dióxido de carbono (componente F1), después de lo que se añade una segunda parte de componente (E1) y después de la maduración se añade la cantidad restante de (E1).
- La temperatura a la que se realiza la primera parte de la síntesis, que consiste en las reacciones de neutralización y basificado en exceso, oscila de 15°C a 200°C, preferiblemente de 30°C a 150°C. La selección de la temperatura óptima depende de la naturaleza del disolvente usado.
- La reacción de carbonatación, por otro lado, se realiza a una temperatura que oscila de 10°C a 150°C, preferiblemente de 15°C a 100°C. La adición del dióxido de carbono como gas se realiza durante un periodo de tiempo que oscila de 10 minutos a 6 horas, preferiblemente de 1 a 4 horas. La carbonatación se sigue por la maduración, que se realiza a una temperatura que oscila de 30°C a 150°C, durante un tiempo que oscila de 10 minutos a 4 horas, preferiblemente de 20 minutos a 3 horas.
- Al final de la reacción, el producto se recupera por separación a través de la destilación, el promotor (D1), que incluye el agua de reacción, y el disolvente (C1). Si la síntesis se ha realizado añadiendo aceite base del lubricante (E1), el producto final se obtiene como una disolución oleosa.
- La destilación de los disolventes se efectúa aumentando la temperatura a un valor máximo de 200°C, preferiblemente hasta 160°C y manteniendo el producto a esta temperatura durante el tiempo necesario para obtener la eliminación completa de los disolventes.

La destilación de los disolventes puede efectuarse a presión atmosférica, o al vacío, o parcialmente a presión atmosférica y parcialmente al vacío.

Al final, el producto se filtra usando un coadyuvante de filtración, o, de forma alternativa puede centrifugarse.

- 5 En el caso iii) en que la síntesis de las sales de ácidos orgánicos con exceso de base, que contienen cerio y un metal alcalinotérreo se realiza en una única etapa usando el ácido orgánico, el método de síntesis comprende la reacción entre los siguientes componentes:

A2) un ácido orgánico o una mezcla de ácidos orgánicos;

B2) un compuesto básico de cerio;

C2) un compuesto básico de un metal alcalinotérreo;

- 10 D2) un disolvente o mezcla de disolventes;

E2) un promotor o mezcla de promotores;

F2) opcionalmente aceite lubricante;

G2) dióxido de carbono.

El componente (A2) es un ácido orgánico, el mismo que el componente (A), descrito anteriormente.

- 15 El componente (B2) es un compuesto básico de cerio el mismo que el componente (B), descrito anteriormente. La cantidad de compuesto básico de cerio usado corresponde a una relación entre los equivalentes del compuesto básico de cerio y los de ácido orgánico que oscila de 0,2 a 2, preferiblemente de 0,5 a 1,5.

- 20 El componente (C2) es un compuesto básico de un metal alcalinotérreo, el mismo que el componente (B1), descrito anteriormente. La cantidad de compuesto básico de metal alcalinotérreo usado corresponde a una relación entre los equivalentes del compuesto básico de metal alcalinotérreo y los de componente (A2), que oscila de 1 a 40, preferiblemente 5 a 30.

El componente (D2) es el disolvente, el mismo que el componente (C), descrito anteriormente. El disolvente se usa en una cantidad que corresponde a un porcentaje en peso, calculado con respecto al componente (A2), que oscila de 10 a 500, preferiblemente de 50 a 300.

- 25 El componente (E2) es el promotor de las reacciones de neutralización y carbonatación, el mismo que el componente (D), descrito anteriormente. El promotor se añade en una cantidad que corresponde a un porcentaje en peso, calculado con respecto a la suma de los compuestos básicos (B2) y (C2), que oscila de 2 a 500, preferiblemente de 5 a 300.

- 30 El componente (G2) es dióxido de carbono, que se usa como el componente (F1), descrito anteriormente. La cantidad de dióxido de carbono usado corresponde a una relación entre los equivalentes de dióxido de carbono y los de la base en exceso con respecto al ácido orgánico, que oscila de 0,6 a 1,1, preferiblemente de 0,7 a 0,9. El dióxido de carbono se añade preferiblemente en defecto con respecto a la base a carbonatar (óxido o hidróxido) para estabilizar la dispersión coloidal del producto, facilitando su posterior filtración.

- 35 Considerando el uso del producto, es preferible generalmente incorporar el componente (F2), que es un aceite lubricante, en el producto, como disolvente, el mismo que el componente (E), descrito anteriormente. El aceite base del lubricante, cuando se usa, se añade al comienzo de la síntesis junto con los demás reactivos, o durante la síntesis, o al final de la síntesis, en una cantidad que corresponde a un porcentaje en peso, calculado con respecto al componente (A2) que oscila de 30 a 800, preferiblemente de 50 a 300.

- 40 Otros componentes pueden añadirse opcionalmente para promover la carbonatación, controlar la variación en la viscosidad y mejorar la capacidad de filtración, tal como por ejemplo ácidos carboxílicos de cadena corta y haluros inorgánicos.

- 45 La síntesis, objeto de la presente invención, de sales de ácidos orgánicos con exceso de base, que contienen cerio y un metal alcalinotérreo, realizada en una única etapa tratando un ácido orgánico con compuestos básicos de cerio y compuestos básicos de metal alcalinotérreo, puede efectuarse añadiendo los componentes (A2), (B2), (C2), (D2), (E2), opcionalmente (F2), a la reacción en cualquier orden.

- 50 El componente (G2) debe añadirse posteriormente a los componentes (B2) y (C2). La síntesis puede realizarse de forma conveniente, por ejemplo, añadiendo inicialmente el componente (B2) a una mezcla que consiste en el componente (D2) y una parte de componente (F2) y añadiendo posteriormente el componente (A2). El componente (C2) se añade después seguido por el componente (E2) y la carbonatación se realiza posteriormente con dióxido de carbono (componente G2), después de lo que se añade una segunda parte de componente (F2) y después de la

maduración se añade la cantidad restante de (F2). La síntesis puede realizarse también añadiendo inicialmente el componente (B2) a una mezcla que consiste en el componente (D2), el componente (E2) y una parte del componente (F2) y añadiendo posteriormente el componente (A2). El componente (C2) se añade entonces y se efectúa posteriormente la carbonatación con dióxido de carbono (componente G2), después de lo cual se añade una segunda parte del componente (F2) y, después de la maduración, se añade la cantidad restante de (F2).

Las condiciones de temperatura y tiempo de las diversas fases de neutralización, basificado en exceso, carbonatación y maduración, son las mismas que las descritas anteriormente en los casos i) y ii) de la síntesis de sales con exceso de base que contienen cerio y metal alcalinotérreo.

Al final de la reacción, el producto se recupera separando por destilación, el promotor (E2), que incluye el agua de reacción, y el disolvente (D2). Si la síntesis se ha realizado añadiendo aceite base del lubricante (F2), el producto final se obtiene como una disolución oleosa.

La destilación de los disolventes se efectúa como ya se ha descrito en los casos i) y ii) de la síntesis de sales con exceso de base de cerio y metal alcalinotérreo. Al final, el producto se filtra usando un auxiliar de filtración, o, de forma alternativa, puede centrifugarse.

Las dispersiones oleosas de compuestos de ácidos orgánicos que contienen cerio y sales de ácidos orgánicos con exceso de base que contienen cerio y metales alcalinotérreos, objeto de la presente invención, pueden usarse en composiciones lubricantes como aditivos con propiedades detergentes, capaces de limitar la formación de depósitos. Las sales de ácidos orgánicos con exceso de base que contienen cerio y metales alcalinotérreos, que contienen una gran reserva de basicidad, también son capaces de neutralizar los productos ácidos formados en el aceite lubricante de un motor de combustión interna evitando los fenómenos de corrosión.

Los compuestos, objeto de la presente invención, pueden usarse también en composiciones lubricantes como aditivos capaces de mejorar las propiedades de antifricción y anti-desgaste y como aditivos para los acoplamientos tribológicos a presión extrema.

Los compuestos anteriores pueden usarse también en composiciones lubricantes para mejorar la calidad de las emisiones del motor de combustión interna. En particular, el uso de estos aditivos en aceites lubricantes para motores diesel permite que los compuestos que contienen cerio se lleven a la trampa de partículas para el tratamiento de gases de escape mejorando su eficacia.

Un objeto adicional de la presente invención se refiere por lo tanto a composiciones lubricantes que contienen uno o más aceites base de lubricantes de un origen sintético, mineral, vegetal o animal y los compuestos, objeto de la presente invención. Los compuestos de ácidos orgánicos que contienen cerio, y las sales de ácidos orgánicos con exceso de base que contienen cerio y metal alcalinotérreo pueden usarse en composiciones lubricantes en una combinación, a una concentración expresada como porcentaje en peso con respecto al aceite lubricante, que oscila de 0,2 a 10, preferiblemente de 0,5 a 7. Estas composiciones lubricantes, usadas por ejemplo como aceites para vehículos de motor, pueden contener también, además de los aditivos anteriores, otros aditivos detergentes, antifricción, anti-desgaste y aditivos suplementarios para acoplamientos tribológicos a presión extrema, antioxidantes, agentes de dispersión, aditivos para mejorar el índice de viscosidad, aditivos para disminuir el punto de deslizamiento y otros.

Los siguientes ejemplos se proporcionan por propósitos puramente ilustrativos y no limitantes de la presente invención.

Síntesis de aditivos que contienen cerio

En los ejemplos 1-4 proporcionados a continuación, el parámetro NTB (número total de bases) se mide en mg de KOH/g, como se describe en el método ASTM D2896. En estos ejemplos, las reacciones de síntesis de los aditivos que contienen cerio se realizan en un calorímetro Mettler RC-1 que consiste en un reactor de cristal con camisa de 5 cuellos, que tiene un volumen de 2 litros, regulado por termostato mediante circulación de un fluido que viene de un termocriostato y equipado con: un agitador de cuchilla mecánico; un condensador Claisen enfriado con agua corriente, conectado a una tubería de vacío y equipado con un matraz para recoger el destilado; una salida en la parte inferior con un tapón de teflón a través del que se burbujea dióxido de carbono en la masa de reacción; un termopar para medir la temperatura. El sistema se controla por un ordenador, que permite ajustar los programas de calentamiento y enfriamiento deseados. La alimentación del dióxido de carbono se efectúa mediante un cilindro, colocado en una balanza, que está conectado a la parte inferior del reactor por medio de un tubo de goma.

Ejemplo 1

Los siguientes reactivos se añaden al reactor descrito anteriormente: 853 g (1,333 moles) de ácido dialquilbencenosulfónico (SP1270 de Sasol Italy S.p.A.), caracterizado por un peso molecular = 480, un contenido de sustancia activa (contenido de ácido sulfónico) = 75% y una acidez inorgánica (H_2SO_4) = 1,8% en peso; 98 g (0,471 moles) de hidróxido de cerio (IV); 80 g de metanol. La agitación se inicia y se observa que después de la adición de

metanol se desarrolla calor de neutralización que aumenta la temperatura interna a aproximadamente 38-40°C. La temperatura interna se aumenta a 60°C manteniéndola en este valor durante 2 horas. Después de este periodo, se efectúa el análisis infrarrojo de una muestra tomada del reactor, que revela que la neutralización del ácido sulfónico no está completa (banda a 898,5 cm⁻¹). En este punto el metanol y el agua de reacción se eliminan por destilación usando el siguiente programa de calentamiento a presión atmosférica:

- De 60°C a 110°C en 180 minutos
- De 110°C a 160°C en 60 minutos

Cuando la temperatura ha alcanzado los 160°C, la destilación se continua, reduciendo la presión a 100 mbar, durante un tiempo total de 60 minutos, para eliminar las sustancias volátiles residuales. La cantidad de destilado recogido es igual a 101,7 g. Al final de la extracción, el producto tiene un contenido de sedimentos, medido en heptano según el método ASTM D96, igual a 1,8% en volumen.

El producto se trata con una cantidad de tierra de filtración igual a 3% en peso y se filtra en un filtro de acero con camisa que tiene un volumen de 1 litro, con una superficie de filtrado que consiste en una red de acero de malla 80. Una torta de tierra de filtrado se prepara en el filtro antes de la filtración. La filtración se efectúa a una temperatura de 160°C y con una presión de 5 atmósferas de nitrógeno.

Después de la filtración, el producto tiene las siguientes características:

- Apariencia: líquido transparente negruzco
- Contenido en cerio: 4,73% en peso
- Viscosidad a 100°C: 61,56 cSt
- Sedimentos (método ASTM D2273): 0,1% en volumen

Junto con sulfonato de cerio (IV), se forma también una pequeña cantidad de sulfato de cerio (IV), que deriva de la neutralización del ácido sulfúrico presente como impureza en el ácido sulfónico. Asumiendo que el sulfato de cerio (IV) permanece disperso en el producto, se calculan los siguientes parámetros:

- Rendimiento de neutralización de ácido sulfónico = 67,3%
- Contenido en jabón = 51,9% en peso
- Eficiencia de incorporación de cerio = 64,2%

Ejemplo 2

Los siguientes productos se cargan en el reactor descrito anteriormente: 444 g de tolueno, 177 g de metanol y 10 g de agua. La agitación se inicia, se cargan 45 g de hidróxido de cerio (IV), la temperatura interna se lleva a 50°C y después de 30 minutos se añaden 350,3 g de ácido sulfónico (0,5473 moles), igual al usado en el ejemplo 1, por medio de un embudo de goteo. Durante la adición del ácido, que se efectúa durante un periodo de 30 minutos, se desarrolla calor que lleva a la temperatura de 50 a 60°C. La misma temperatura se deja durante una hora para permitir que la reacción se complete (maduración) y se dosifican 352 g de aceite lubricante mineral SN150 de ENI/AGIP y los sedimentos se determinan con el método ASTM D96, que prueba que son 2,8% en volumen. En este punto las sustancias volátiles se eliminan por destilación usando el siguiente programa de calentamiento a presión atmosférica:

- De 60°C a 70°C en 30 minutos
- De 70°C a 125°C en 90 minutos
- De 125°C a 160°C en 60 minutos

Cuando la temperatura ha alcanzado 160°C, la destilación se continúa, reduciendo la presión a 100 mbar, durante un tiempo total de 60 minutos, para eliminar las sustancias volátiles residuales. La cantidad de destilado recogido es igual a 641,9 g. Al final de la extracción, el producto tiene un contenido de sedimentos, medido en heptano según el método ASTM D96, igual a 2% en volumen.

El producto se trata con una cantidad de tierra de filtración igual al 3% en peso y se filtra en un filtro de acero con camisa, como se describe en el ejemplo 1. La filtración se efectúa a una temperatura de 160°C y con una presión de 5 atmósferas de nitrógeno.

Después de la filtración, el producto tiene las siguientes características:

- Apariencia: líquido transparente negruzco
- Contenido en cerio: 2,94% en peso
- Turbidez (instrumento Hach 4100): 4,43 NTU (unidades nefelométricas)
- Viscosidad a 100°C: 14,72 cSt
- Sedimentos iniciales (método ASTM D2273): 0,1% en volumen

Junto con el sulfonato de cerio (IV), se forma también una pequeña cantidad de sulfato de cerio (IV) que se deriva de la neutralización del ácido sulfúrico presente como impureza en el ácido sulfónico. Asumiendo que el sulfato de cerio (IV) permanece disperso en el producto, se calculan los siguientes parámetros:

- Rendimiento de neutralización de ácido sulfónico = 87,5%
- 5 • Contenido en jabón = 34% en peso
- Eficiencia de incorporación de cerio = 70,3%

Ejemplo 3

Los siguientes productos se cargan en el reactor descrito anteriormente: 528,1 g de tolueno, 256,53 g de cal (pureza = 96%, 3,328 moles), la temperatura se lleva a 40°C y la mezcla se agita a esta temperatura durante 15 minutos. Se añaden posteriormente 402,7 g del compuesto de ácidos orgánicos que contienen cerio del Ejemplo 1 por medio de un embudo de goteo. Al final de la adición, que se efectúa en aproximadamente 30 minutos, se añaden 396 g de metanol y 23,3 g de agua, manteniendo la temperatura a 40°C durante 10 minutos. En este punto la temperatura se baja a 28°C y el reactor se prepara para la fase de carbonatación, en que se introduce dióxido de carbono en la mezcla de reacción, a través de la válvula situada en la parte inferior del reactor, a un caudal de 15 NI/hora, para dosificar 113,5 g de dióxido de carbono en 165 minutos. Al final de la fase de carbonatación, la mezcla de reacción se calienta de 28°C a 50°C en 30 minutos para permitir la maduración de la dispersión coloidal. La temperatura se mantiene a 50°C durante 20 minutos y se añaden entonces 145,8 g de aceite lubricante SN150. La temperatura se lleva de 50°C a 65°C en 40 minutos y los sedimentos posteriores a la maduración se determinan con el método ASTM D96, probando que son 1,6% en volumen. En este punto las sustancias volátiles se eliminan por destilación usando el siguiente programa de calentamiento:

- De 65°C a 73°C en 90 minutos a presión atmosférica.
 - De 73°C a 125°C en 60 minutos a presión atmosférica, después de lo cual se añade otra fracción de aceite SN150, igual a 145,8 g
 - De 125°C a 160°C en 60 minutos, al vacío, a una presión residual de 500 mbar.
- 25 Cuando la temperatura ha alcanzado 160°C, la destilación se continúa, reduciendo la presión a 100 mbar, durante un tiempo total de 60 minutos, para eliminar las sustancias volátiles residuales. La cantidad de destilado recogido es igual a 997,3 g. Al final de la extracción, el producto tiene un contenido de sedimentos, medido en heptano según el método ASTM D96, igual a 1% en volumen.

30 El producto se trató con una cantidad de tierra de filtración igual a 3% en peso y se filtra en un filtro de acero como se describe en el ejemplo 1. La filtración se efectúa a una temperatura de 160°C y con una presión de 5 atmósferas de nitrógeno.

Después de la filtración, el producto tiene las siguientes características:

- Apariencia: líquido transparente oscuro
- Contenido en calcio: 12,71% en peso
- 35 • Contenido en cerio: 1,71% en peso
- NTB (mg de KOH/g): 351
- Sedimentos iniciales (método ASTM D2273): 0,08% en volumen
- Sedimentos extendidos (método ASTM D2273): 0,08% en volumen
- Turbidez (instrumento Hach 4100): 19 NTU (unidades nefelométricas)
- 40 • Viscosidad a 100°C: 58 cSt

A partir de los resultados analíticos, fue posible calcular los siguientes parámetros:

- Contenido en jabón = 30,8% en peso
- Contenido en CaCO_3 = 26,02% en peso
- Contenido en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ = 3,55% en peso
- 45 • Eficiencia de incorporación de calcio = 94,8%

Ejemplo 4

Los siguientes productos se cargan en el reactor descrito anteriormente: 528,1 g de tolueno, 38,2 g de aceite lubricante SN 150, 258,3 g de cal (pureza = 96%, 3,3509 moles), la temperatura se lleva a 40°C y la mezcla se agita a esta temperatura durante 15 minutos. Se añaden posteriormente 256 g del compuesto de ácidos orgánicos que contienen cerio del Ejemplo 1 por medio de un embudo de goteo junto con 109,7 g de un ácido sulfónico PARABAR C9310 de INFINEUM INT Ltd, caracterizado por un peso molecular = 673, un contenido de sustancia activa (contenido de ácido sulfónico) = 83,6% en peso y que tiene una acidez inorgánica (H_2SO_4) = 0,1% en peso. Al final de la adición, que se efectúa en aproximadamente 30 minutos, se añaden 396 g de metanol y 20,8 g de agua, manteniendo la temperatura a 40°C durante 10 minutos. En este punto la temperatura se baja a 28°C y el reactor se

prepara para la fase de carbonatación, en que se introduce dióxido de carbono en la mezcla de reacción, a través de la válvula situada en la parte inferior del reactor, a un caudal de 15 NI/hora, para dosificar 113,5 g de dióxido de carbono en 165 minutos. Al final de la fase de carbonatación, la mezcla de reacción se calienta de 28°C a 50°C en 30 minutos para permitir la maduración de la dispersión coloidal. La temperatura se mantiene a 50°C durante 20 minutos y después se añaden 148,6 g de aceite lubricante SN150. La temperatura se lleva de 50°C a 65°C en 40 minutos y los sedimentos posteriores a la maduración se determinan con el método ASTM D96, probando que son 1,6% en volumen. En este punto las sustancias volátiles se eliminan por destilación usando el procedimiento descrito en el ejemplo 3. La cantidad de destilado recogido es igual a 996 g. Al final de la extracción, el producto tiene un contenido de sedimentos, medido en heptano según el método ASTM D96, igual a 1,8% en volumen.

- 10 El producto se trata con una cantidad de tierra de filtración igual a 3% en peso y se filtra en un filtro de acero, como se describe en el ejemplo 1. La filtración se efectúa a una temperatura de 160°C y con una presión de 5 atmósferas de nitrógeno.

Después de la filtración, el producto tiene las siguientes características:

- Apariencia: líquido transparente oscuro
- Contenido en calcio: 13,15% en peso
- Contenido en cerio: 1,12% en peso
- NTB (mg de KOH/g): 358
- Sedimentos iniciales (método ASTM D2273): 0,1% en volumen
- Turbidez (instrumento Hach 4100): 11 NTU (unidades nefelométricas)
- Viscosidad a 100°C: 102,9 cSt

A partir de los resultados analíticos, fue posible calcular los siguientes parámetros:

- Contenido en jabón = 28,62 en peso
- Contenido en CaCO_3 = 25,6% en peso
- Contenido en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ = 4,4% en peso
- Eficiencia de incorporación del calcio = 98,9%

Pruebas de motor para la acumulación de ceniza en el filtro

La prueba del motor, ilustrada a continuación, es adecuada para evaluar el impacto del lubricante en los sistemas de después del tratamiento de partículas de los motores de combustión interna diesel. Esta evaluación se efectúa a través de la recogida y análisis de la ceniza acumulada en el filtro. El ensayo se acelera de forma adecuada con el aumento forzado en el consumo de aceite, obtenido con un método descrito en la patente de EE.UU. 5.913.253. Este método prevé la inyección de aceite en el colector de succión para simular un aumento en la extracción desde las válvulas de succión, desde los sellos en el eje del turbocompresor y a través del circuito de ventilación de la base del motor. Este método permite alcanzar los siguientes objetivos de experimentación:

- Corta duración del ensayo con respecto a los tiempos de evidencia normales del fenómeno en examen;
- Posibilidad de mejora del fenómeno recogiendo, en este caso, una cantidad de ceniza en el filtro de partículas (FAP) suficiente para el análisis;

El método seleccionado también tiene las siguientes ventajas:

- Es suficientemente representativo de la realidad ya que reproduce un fenómeno real con suficiente aproximación;
- La posibilidad de dosificar con exactitud la cantidad de aceite hacia la cámara de combustión y totalmente independientemente de las condiciones de funcionamiento del motor.

A un nivel de planta, los ensayos del motor ilustrados se realizaron usando el equipo, ilustrado en la Figura incluida, que consiste en los siguientes elementos:

1. Tanque de aceite suplementario
2. Válvula de regulador de caudal
3. Bomba de suministro de aceite
4. Calentador de aceite
5. Inyector de aceite
6. Colector de succión del motor
7. Motor

8. Colector de descarga del motor

9. Filtro de partículas (FAP)

5 El tanque de aceite está conectado a una célula de carga para medir la cantidad de aceite consumido. El calentador tiene la función de aumentar la temperatura del aceite para disminuir la viscosidad y garantizar un aerosol suficientemente pulverizado.

El inyector es del tipo de orificio único normalmente usado en motores diesel para la inyección del combustible.

El banco de pruebas se equipó con un sistema de detección continuo de la cantidad de aceite inyectado. La detección de la cantidad de aceite consumido por el motor se obtuvo pesando el aceite descargado del motor cada 120 horas.

10 La selección de las condiciones de operación pretende reflejar el funcionamiento efectivo en el coche cuando está en marcha: por lo tanto se seleccionaron condiciones en régimen bajo, medio y alto, acopladas con diferentes cargas para cubrir un uso relativamente amplio del motor.

El periodo de funcionamiento a alta carga se estableció específicamente para asegurar una regeneración suficiente del elemento de filtrado mediante reacción entre el oxígeno presente y las partículas.

15 El ciclo de ensayo se muestra en la Tabla 1, que indica los tiempos de funcionamiento, condiciones de régimen, carga de motor y temperatura de los gases de escape (que, como puede verse, representan el parámetro principal capaz de controlar la regeneración), durante un periodo de ensayo de 2 horas, para repetirse de forma adecuada para cubrir una acumulación de 120 horas, que se probó óptimo para la rápida revisión de diferentes aceites en periodos de tiempo limitados.

20 Tabla 1

Fase	Tiempo	Carga del motor	Régimen del motor	Temperatura de descarga
Acumulación a baja carga	45 min	20%	3.000 rpm	300°C
Regeneración	15 min	80%	4.000 rpm	550°C
Acumulación a media carga	45 min	40%	2.000 rpm	350°C
Regeneración	15 min	80%	4.000 rpm	550°C

Ejemplo 5

25 Se realizó un ensayo de motor, usando el aparato descrito anteriormente e ilustrado en la Figura incluida y bajo las condiciones de operación indicadas en la Tabla 1, usando como aceite lubricante (aceite 1) un aceite semi-sintético de grado SAE 10W-40, que contiene el aditivo del ejemplo 2 a una concentración igual a 0,9% en peso y el aditivo del ejemplo 3 a una concentración igual a 2% en peso, además de otros aditivos usados normalmente en un aceite lubricante. Un ensayo de referencia se efectuó también bajo las mismas condiciones de operación para propósitos comparativos, usando un segundo aceite lubricante (aceite 2), que solo difiere del aceite anterior en la sustitución de los aditivos que contienen cerio con detergentes tradicionales que contienen calcio.

30 El contenido de los diversos elementos presentes en el aceite 1 y el aceite 2 se indican en la Tabla 2.

Se usó un aceite gaseoso de referencia, como combustible, para la experimentación, caracterizado por un contenido en azufre muy bajo ($S < 10$ ppm) y sin aditivos.

	Aceite 1	Aceite 2
Fósforo (ppm)	1070	1040
Zinc (ppm)	1180	1120
Calcio (ppm)	2560	2540
Magnesio (ppm)	270	250
Cerio (ppm)	550	0

	Aceite 1	Aceite 2
Azufre (ppm)	8000	8000
Cenizas sulfatadas (% en peso)	1,20	1,26

El depósito acumulado en los filtros de partículas se quitó de los filtros y se caracterizó posteriormente.

La identificación de los elementos y compuestos presentes en el depósito se efectuó por análisis con microscopio de barrido electrónico (SEM) equipado con un módulo EDX (Energía dispersiva de rayos X). La Tabla 3 muestra la lista de elementos identificados y el porcentaje relativo determinado.

De la Tabla 3, puede deducirse que, con respecto al aceite 1, el cerio presente en el depósito del filtro de partículas representa el 10% en peso de la suma de los elementos P, Zn, Ca, Mg, Ce procedentes del lubricante, que es la misma concentración a la que está presente el cerio, con respecto a los mismos elementos, en el aceite 1 (Tabla 2).

Tabla 3

	Filtro FAP Aceite 1	Filtro FAP Aceite 2
Fósforo (% en peso)	9,2	8,3
Zinc (% en peso)	11,9	11,2
Calcio (% en peso)	16,3	18,9
Magnesio (% en peso)	1,6	1,6
Cerio (% en peso)	4,4	0
Azufre (% en peso)	8,1	9,5

Por lo tanto puede afirmarse que el cerio se transporta por el aceite lubricante al filtro FAP, donde está disponible para catalizar la combustión de las partículas, permitiendo la regeneración del filtro.

En estas evaluaciones, el azufre se ha omitido ya que este elemento es característico tanto del lubricante como del combustible y además porque se ha verificado que la mayoría del azufre no se recoge en el filtro, sino que pasa a través de él en forma gaseosa.

Después de caracterizar la naturaleza de los compuestos depositados en el filtro y observar tanto el peso de los depósitos acumulados en el filtro como la cantidad de aceite consumido durante el ensayo, fue posible cuantificar los compuestos presentes, expresados en unidades en peso del depósito con respecto a la unidad en peso del aceite consumido. La Tabla 4 indica la distribución de peso de los diferentes compuestos identificados.

Tabla 4

		Aceite 1	Aceite 2
CaSO ₄	g de depósito/g de consumo de aceite	2,55E-03	2,29E-03
CaZn ₂ (PO ₄) ₂	g de depósito/g de consumo de aceite	2,05E-03	2,03E-03
Ce	g de depósito/g de consumo de aceite	3,25E-04	0,00E+00
Zn ₂ P ₂ O ₇	g de depósito/g de consumo de aceite	1,03E-03	2,98E-04
Mg ₂ P ₂ O ₇	g de depósito/g de consumo de aceite	5,47E-04	4,29E-04
Otros	g de depósito/g de consumo de aceite	0,00E+00	2,92E-04
TOTAL	g de depósito/g de consumo de aceite	6,50E-03	5,34E-03

Evaluación de las propiedades detergentes

El ensayo del motor descrito anteriormente se efectuó en un motor Volkswagen TDI usado normalmente para evaluar los rendimientos detergentes del lubricante, según el procedimiento CEC L-78-T-99 que prevé la marcha durante 54 horas en condiciones predominantes de alta potencia.

- 5 El lubricante denominado Aceite 1 se evaluó en este motor en el ensayo descrito de 120 horas en condiciones de funcionamiento mixto (30 horas a alta potencia + 90 horas a potencia intermedia) sin revelar variaciones significativas de rendimientos del motor. El consumo de aceite, que se considera un índice de salud del motor, ya que tiende a elevarse en presencia de desgaste o la formación de depósitos que impiden el correcto movimiento de las tiras elásticas, no mostró ninguna variación significativa con respecto al ensayo comparativo efectuado en el
- 10 Aceite 2, que contenía los detergentes con base de calcio clásicos, y con respecto al consumo promedio del motor calculado en los valores adquiridos durante 6 ensayos diferentes (Tabla 5).

Tabla 5

Aceite 1	Aceite 2	Consumo promedio del motor de ensayo
1,67 kg	1,51 kg	1,40 ± 0,25 kg

- 15 El posterior desmantelamiento del motor no mostró la presencia de anomalías, confirmando su buen estado de salud. En conclusión, puede afirmarse que el aceite lubricante denominado Aceite 1, que contiene los aditivos con base de cerio del Ejemplo 2 y del Ejemplo 3, probó que ejercía una acción de conservación correcta de la buena condición del motor de problemas de desgaste y suciedad.

Ejemplo 6

Evaluación de las propiedades de antifricción y anti-desgaste

- 20 Las propiedades de antifricción y anti-desgaste de los sulfonatos con exceso de base que contienen cerio y calcio se evaluaron según el método DIN 51384, usando el equipo de ensayo SRV. El aditivo probado es el del Ejemplo 3 que tiene las siguientes características principales:

- Contenido en cerio: 1,71% en peso
 - Contenido en calcio: 12,71% en peso
 - NTB (mg de KOH/g): 351
- 25

El comportamiento con el ensayo SRV de este aditivo se comparó con el del sulfonato con exceso de base tradicional que contiene calcio, que tiene las siguientes características:

- Contenido en calcio: 12% en peso
- NTB (mg de KOH/g): 308

- 30 El ensayo se realizó en disoluciones al 5% en peso de los aditivos en aceite lubricante mineral SN 150.

Las condiciones de operación usadas son las siguientes:

- Amplitud de oscilación (mm) 1
- Frecuencia de oscilación (Hz) 50
- Carga aplicada (N) 200
- 35 • Temperatura (°C) 100
- Tiempo (minutos) 120
- Repetibilidad (coeficiente de fricción) 0,005

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 6 y se expresan como:

- Coeficiente de fricción
- 40 • Diámetro de desgaste (mm): diámetro promedio de la marca de desgaste en la bola
- Amplitud del desgaste (µm): grado de desgaste promedio en el disco.

A partir de los resultados indicados en la Tabla 6, puede observarse que el detergente que contiene cerio y calcio tiene un comportamiento mucho mejor en términos de desgaste con respecto al que contiene solo calcio. Este comportamiento es evidente a partir de los valores inferiores del diámetro, aunque sobre todo del grado de desgaste.

Tabla 6

	Coeficiente de fricción promedio	Diámetro de desgaste (mm)	Grado de desgaste (µm)
Detergente que contiene cerio/calcio	0,098	0,418	0,54
Detergente que contiene calcio	0,111	0,664	3,28

Ejemplo 7

Evaluación de las propiedades a presión extrema

- 5 Las propiedades a presión extrema de los sulfonatos con exceso de base que contienen cerio y calcio se evaluaron según el método ASTM D3233 (método de Falex Pin y Vee Block). El aditivo probado es el del Ejemplo 3, cuyo comportamiento se comparó con el de un sulfonato con exceso de base que contiene calcio tradicional, cuyas características ya se han descrito en el Ejemplo 6.

El ensayo se realizó en disoluciones al 5% en peso de aditivos en aceite lubricante mineral SN 150.

Las condiciones de operación usadas son las siguientes:

- 10
- Temperatura al comienzo del ensayo: $51,7 \pm 3^{\circ}\text{C}$
 - Velocidad de rotación: 290 ± 10 rpm
 - Aumentos de carga: 1,89 kg/s (250 lb/min)

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 7 y se expresan como:

- Carga de fallo (kg (lb))

- 15 A partir de los resultados indicados en la tabla, puede observarse que el detergente que contiene cerio y calcio tiene un comportamiento mucho mejor con respecto al del que contiene solo calcio.

Tabla 7

	Carga de fallo (kg (lb))
Detergente que contiene cerio/calcio	793,78 (1750)
Detergente que contiene calcio	566,99 (1250)

REIVINDICACIONES

1. Un aditivo para aceites lubricantes que comprende una sal con exceso de base metálica de un ácido orgánico, o una mezcla de ácidos orgánicos, que contienen cerio y un metal alcalinotérreo con un contenido en cerio que corresponde a una relación entre los equivalentes de cerio y los de ácido orgánico que oscila de 0,1 a 1,2 y un contenido de metal alcalinotérreo que corresponde a una relación entre los equivalentes del metal alcalinotérreo y los de ácido orgánico que oscila de 1 a 40.
2. Un aditivo para aceites lubricantes según la reivindicación 1 que comprende una dispersión de aceite estable, homogénea y transparente, que consiste esencialmente en:
- i. 5-99,9% en peso de un aceite, y
- ii. 0,1-95% en peso de la sal con exceso de base metálica.
3. Un aditivo para aceites lubricantes según la reivindicación 1 o 2, en donde el ácido orgánico se selecciona de al menos uno de:
- Un ácido sulfónico que tiene la fórmula
- $$(R^1)_n-A-SO_3H \quad (I)$$
- En donde R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 6 a 40 átomos de carbono, o R^1 es un sustituyente alquilo que deriva de un polímero de una olefina C_2-C_6 ; A es un hidrocarburo aromático C_6-C_{20} , un hidrocarburo alifático que tiene de 5 a 20 átomos de carbono; n es cero o un número entero que oscila de 1 a 5;
- Un ácido carboxílico que tiene la fórmula:
- $$\begin{array}{c} R^2-CH-COOH \\ | \\ R^3 \end{array} \quad (II)$$
- En donde R^2 es un grupo alquilo o alqueno lineal o ramificado, que contiene de 6 a 40 átomos de carbono; R^3 es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, o el radical $-CH_2COOH$;
- Un ácido salicílico opcionalmente sustituido con grupos alquilo lineales o ramificados, en un número que oscila de 1 a 3, que contienen de 6 a 40 átomos de carbono;
- Un fenol o fenol sulfurado, opcionalmente sustituido con grupos alquilo lineales o ramificados, en un número que oscila de 1 a 3, que contienen de 6 a 40 átomos de carbono.
4. El aditivo para aceites lubricantes según la reivindicación 1, 2 o 3, en donde las relaciones entre los equivalentes de cerio y los de ácido orgánico oscilan de 0,4 a 1 mientras las relaciones entre los equivalentes del metal alcalinotérreo y los equivalentes de ácido orgánico oscilan de 5 a 30.
5. El aditivo para aceites lubricantes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el cerio en la sal con exceso de base está en el estado de oxidación (III) o (IV).
6. El aditivo para aceites lubricantes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el metal alcalinotérreo es calcio, magnesio o bario.
7. El aditivo para aceites lubricantes según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en donde el aceite del componente (i) es un aceite lubricante seleccionado de los de origen animal, vegetal, mineral o sintético.
8. Un proceso para la síntesis de aditivos para aceites lubricantes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores de 1 a 7, que comprende la reacción entre los siguientes componentes:
- A1. Un compuesto de ácidos orgánicos que contienen cerio o una mezcla del compuesto anterior con un ácido orgánico;
- B1. Un compuesto básico de un metal alcalinotérreo;
- C1. Un disolvente o una mezcla de disolventes;
- D1. Un promotor o una mezcla de promotores de reacción;
- E1. Opcionalmente un aceite;
- F1. Dióxido de carbono;

En donde la adición de componentes (A1), (B1), (C1), (D1), opcionalmente (E1), se efectúa en cualquier orden mientras la adición del componente (F1) se efectúe posteriormente, después del componente (B1).

9. El proceso según la reivindicación 8, en donde la síntesis comprende:

- 5 - añadir inicialmente el componente (B1) a una mezcla que consiste en componente (C1) y una parte de componente (E1), añadiendo posteriormente el componente (A1);
- añadir el componente (D1);
- carbonatar la mezcla obtenida con componente (F1);
- añadir, al final de la carbonatación, una segunda alícuota de componente (E1); y
- añadir, después de la maduración, la cantidad restante de (E1).

10 10. El proceso según la reivindicación 8, en donde la síntesis comprende:

- añadir inicialmente el componente (B1) a una mezcla que consiste en componente (C1), componente (D1) y una alícuota de componente (E1);
- añadir posteriormente el componente (A1);
- carbonatar la mezcla obtenida con el componente (F1);

15 - añadir una segunda parte del componente (E1);

- añadir, después de la maduración, la cantidad restante de (E1).

11. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones de 8 a 10, en donde el aditivo se recupera a través de la separación, por medio de destilación, del producto de reacción del promotor de reacción y del disolvente y mediante posterior separación, por medio de filtración o centrifugado, de los subproductos insolubles.

20 12. Un proceso para la síntesis de aditivos para aceites lubricantes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores de 1 a 7, que comprende la reacción entre los siguientes componentes:

A2. Un ácido orgánico o una mezcla de ácidos orgánicos;

B2. Un compuesto básico de cerio;

C2. Un compuesto básico de un metal alcalinotérreo;

25 D2. Un disolvente o mezcla de disolventes;

E2. Un promotor o una mezcla de promotores de reacción;

F2. Opcionalmente un aceite;

G2. Dióxido de carbono.

30 En donde la adición de componentes (A2), (B2), (C2), (D2), (E2), opcionalmente (F2), se efectúa en cualquier orden mientras la adición del componente (G2) se efectúa posteriormente, después del componente (C2).

13. El proceso según la reivindicación 12, en donde la síntesis comprende:

- añadir inicialmente el componente (B2) a una mezcla que consiste en componente (D2) y una alícuota de componente (F2), añadiendo posteriormente el componente (A2);

- añadir el componente (C2) y el componente (E2);

35 - carbonatar la mezcla obtenida con el componente (G2);

- añadir, al final de la carbonatación, una segunda alícuota de componente (F2); y

- añadir, después de la maduración, la cantidad restante de (F2).

14. El proceso según la reivindicación 12, en donde la síntesis comprende:

40 - añadir inicialmente el componente (B2) a una mezcla que consiste en componente (D2), componente (E2) y una parte de componente (F2);

- añadir posteriormente el componente (A2);
 - añadir el componente (C2);
 - carbonatar la mezcla obtenida con el componente (G2);
 - añadir una segunda parte de componente (F2);
- 5 - añadir, después de la maduración, la cantidad restante de (F2).
15. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones de 12 a 14, en donde el aditivo se recupera por separación, por medio de la destilación, del producto de reacción del promotor de reacción y del disolvente y por separación posterior, por medio de filtración o centrifugado, de los subproductos insolubles.
- 10 16. El proceso según la reivindicación 8 a 11, en donde la mezcla que consiste en el compuesto de ácidos orgánicos que contienen cerio y un ácido orgánico contiene un porcentaje en peso del compuesto que contiene cerio que oscila de 10 a 99.
17. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 16, en donde el compuesto básico de metal alcalinotérreo se selecciona de un óxido o hidróxido del metal alcalinotérreo.
- 15 18. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones de 8 a 17, en donde el disolvente se usa en una cantidad que oscila de 10 a 500% en peso, calculado con respecto al componente (A1) o (A2), y se selecciona a partir de hidrocarburos aromáticos o alifáticos.
19. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones de 8 a 18, en donde el promotor de reacción se usa en una cantidad que oscila de 2 a 500% en peso, calculado con respecto al componente B1 o la suma de componentes B2 y C2, y se selecciona de un alcohol, agua, un glicol, una cetona, un éster de un ácido carboxílico.
- 20 20. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 19, en donde la fase de carbonatación del compuesto básico del metal alcalinotérreo se efectúa con dióxido de carbono en una cantidad tal como para tener una relación entre los equivalentes de dióxido de carbono y los de la base del metal alcalinotérreo en exceso con respecto al ácido orgánico, que oscila de 0,6 a 1,1.
- 25 21. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones de 8 a 20, en donde el aceite lubricante, cuando se usa, se añade en una cantidad que oscila de 30 a 800% en peso, calculado con respecto a los componentes (A1) o (A2).
22. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones de 8 a 21, en donde la reacción entre los componentes (A1)-(E1) o entre los componentes (A2)-(F2) tiene lugar a una temperatura que oscila de 15 a 200°C.
23. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones de 8 a 22, en donde la fase de carbonatación tiene lugar a una temperatura que oscila de 10 a 150°C.
- 30 24. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones de 8 a 23, en donde la fase de separación del producto de reacción por destilación del promotor de reacción y del disolvente se efectúa aumentando la temperatura al final de la carbonatación a un valor máximo de 200°C.
- 35 25. Composiciones lubricantes que comprenden un aceite base que consiste en un aceite lubricante de un origen animal, vegetal, mineral o sintético, y un aditivo que comprende una sal con exceso de base que contiene cerio y un metal alcalinotérreo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores de 1 a 7, usado en una cantidad que oscila de 0,2 a 10% en peso, calculado con respecto al aceite lubricante.
26. Un método para reducir las emisiones de sustancias contaminantes presentes en los gases de escape de un motor de combustión interna y/o para llevar a los compuestos de cerio al filtro de partículas en un motor de combustión interna que comprende usar la composición lubricante según la reivindicación 25.

