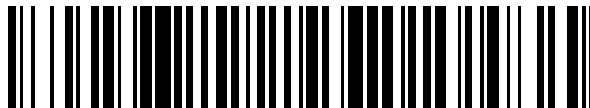


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 459**

51 Int. Cl.:

C10M 163/00 (2006.01)

C10M 129/76 (2006.01)

C10M 133/56 (2006.01)

C10M 137/10 (2006.01)

C10M 159/22 (2006.01)

C10M 159/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.05.2003 PCT/US2003/15065**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.12.2003 WO03099972**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2003 E 03728875 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 1509586**

54 Título: **Lubricante de motor de gas estacionario bajo en cenizas**

30 Prioridad:

24.05.2002 US 382963 P

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

15.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BARNES, W. PRESTON;
CARRICK, VIRGINIA A.;
POCINKI, SARA B. y
PATEL, JAYRAM D.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

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

ES 2 700 459 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

Lubricante de motor de gas estacionario bajo en cenizas

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de aceite lubricante que proporcionan estándares de alto rendimiento, particularmente en motores de gas estacionarios.

10 Existe una necesidad continua de mejorar las características de rendimiento de los motores, en particular los motores de gas estacionarios, y los aceites lubricantes utilizados en ellos. Los motores de gas estacionarios normalmente son motores estacionarios grandes y pesados, diseñados para funcionar con gas natural y otros combustibles similares. Las tendencias en dichos motores incluyen el desarrollo de motores más pequeños de cuatro tiempos y de combustión magra, para los cuales son importantes los lubricantes de alto rendimiento.

15 Se han realizado numerosas investigaciones sobre diversas formulaciones de lubricantes para resolver problemas específicos. Por ejemplo, la patente de EE. UU. 5.259.967, Ripple, 9 de noviembre de 1993, describe una composición de aceite lubricante que proporciona menos del 1 % de ceniza sulfatada, que comprende un paquete de aditivos de un dispersante carboxílico, una mezcla que inhibe la oxidación, un fenol sustituido con hidrocarbilo y un ácido neutralizado o fenol. El lubricante se puede utilizar en motores de gasolina y diésel.

20 La Publicación de Patente Europea EP 725129 A, del 7 de agosto de 1996, describe una composición de aceite lubricante de bajo contenido en ceniza sulfatada que comprende un aceite de viscosidad lubricante, un material ácido de calcio sobrebasificado, un material de magnesio sobrebasificado y una combinación de un antioxidante de fenol impedimento acoplado con alquileno y otro antioxidante, particularmente útil para lubricar motores de gas estacionarios.

25 La publicación de patente PCT WO 01/74978, del 11 de octubre de 2001, describe composiciones adecuadas para su uso como aditivos lubricantes que contienen un antioxidante de fenol impedido sustituido con éster y otros aditivos adecuados para lubricantes tales como un detergente o un dispersante.

30 La patente de EE. UU. 6.147.035, Sougawa et al., 24 de noviembre de 2000, describe una composición de aceite lubricante que contiene salicilato metálico sobrebasificado, antioxidante de amina, antioxidante de fenol, polialqueniilsuccinimida y dialquilditiofosfato de zinc. El lubricante es adecuado como aceite de motor de larga vida útil para bombas de calor de motores a gas.

35 El documento US5726133 describe un aceite de motor de gas natural con bajo contenido de cenizas que contiene un paquete de aditivos que incluye una combinación particular de detergentes y que también contiene otros aditivos convencionales tales como dispersantes, antioxidantes, agentes antidesgaste, desactivadores de metales, antiespumantes, depresores del punto de fluidez y mejoradores del índice de viscosidad.

40 El documento EP1195426A1 describe una composición lubricante para motores que funciona con gas que tiene un TBN en el intervalo de 2 a 20 y que comprende: (A) aceite de viscosidad lubricante; (B) un detergente de salicilato que tiene un TBN de 95 o menos; (C) un detergente que tiene un TBN superior a 250; (D) un dispersante sin cenizas; y (E) un aditivo antidesgaste.

El documento US5523007 se refiere a un aceite lubricante para motores diésel que se estabiliza con un éster de un compuesto de 3-(4-hidroxifenilo) estéricamente impedido.

50 El documento EP0686689A2 describe una composición de aceite lubricante que comprende (A) un agente de limpieza específico del tipo de metal alcalinotérreo, (B) un dialquilditiofosfato de zinc que tiene una fórmula específica, (C) un dispersante sin cenizas de tipo imida del ácido succínico y (D) un antioxidante sin cenizas de tipo fenol y/o tipo amina.

55 El documento EP0528610A1 describe una composición de aceite con bajo contenido de fósforo para motores de combustión interna que comprende un compuesto de alquiltiocarbamato que tiene una fórmula específica.

60 El documento US5744430 describe una composición que tiene en su interior un aceite base con una viscosidad cinemática específica y con una cantidad total especificada de compuestos aromáticos que comprende (b) un detergente de salicilato de metal alcalinotérreo; (c) un dialquilditio-fosfato de zinc; (d) un dispersante sin cenizas de succinimida que contiene un grupo polibutenilo que tiene un peso molecular promedio en número específico; (e) un antioxidante sin cenizas de fenol; (f) un modificador de fricción de ditiocarbamato de molibdeno; y (g) un mejorador del índice de viscosidad.

65 Muchas formulaciones de lubricantes de gas estacionarios producen una cantidad indeseable de depósitos de pistón durante el uso de campo. Se ha observado que existe una correlación entre los altos niveles de nitración del

lubricante durante el servicio y estos depósitos de pistón inaceptables. La presente invención se centra en mejorar los depósitos de pistón en dichos motores mediante la reducción del grado de nitración del lubricante.

Sumario de la invención

5 Por lo tanto, la presente invención proporciona una composición lubricante con bajo contenido de ceniza y bajo contenido de fósforo adecuada para su uso en un motor de gas estacionario, que comprende:

- (a) un aceite de viscosidad lubricante;
- 10 (b) del 1,5 al 8 por ciento en peso de un dispersante de succinimida en el que su resto derivado de amina es una poliamina condensada formada por una reacción de condensación entre al menos un hidroxilo compuesto con al menos un reactivo de poliamina que contiene al menos un grupo amino primario o secundario;
- (c) del 0,8 al 4,0 por ciento en peso de un antioxidante de fenol sustituido con éster e impedido; y
- 15 (d) al menos un detergente de sulfonato que contiene metal o un detergente de fenato que contiene metal, en una cantidad que proporcione del 1,2 al 2,1 por ciento en peso de dichos restos de sulfonato o fenato, excluyendo el peso de los restos de metal;

dicho lubricante contiene hasta el 0,06 por ciento en peso de fósforo y hasta el 1,25 por ciento de ceniza sulfatada, en donde el detergente de fenato no es un detergente de salicilato.

20 La presente invención también proporciona un método para lubricar un motor de gas estacionario, que comprende suministrar a dicho motor el lubricante definido anteriormente.

Descripción detallada de la invención

25 A continuación, se describirán varias características y realizaciones preferidas a modo de ilustración no limitante.

Los lubricantes de la presente invención incluyen aceites lubricantes de cárter para motores de combustión interna encendidos por chispa y por compresión, incluidos motores de automóviles y camiones, motores de dos tiempos, 30 motores de pistones de aviación y motores diésel marinos y ferroviarios. También se pueden utilizar en motores de gas, motores estacionarios y turbinas. Los fluidos de transmisión automática, lubricantes de transmisión, lubricantes para engranajes, lubricantes para trabajar metales, fluidos hidráulicos y otros aceites lubricantes y composiciones grasas también pueden beneficiarse de la incorporación en los mismos de las composiciones de la presente invención.

35 Aceite de viscosidad lubricante. Los aceites de viscosidad lubricante incluyen aceites lubricantes naturales y sintéticos y mezclas de los mismos.

Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino, aceite de manteca 40 de cerdo), así como aceites líquidos de petróleo y aceites lubricantes minerales tratados con disolventes o tratados con ácido de los tipos parafínicos, nafténicos o mixtos parafínicos-nafténicos. Los aceites de viscosidad lubricante derivados del carbón o el esquisto también son aceites base útiles. Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites hidrocarbonados tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (por ejemplo, polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, poli (1-hexenos), poli (1-octenos), poli (1-decenos), y mezclas 45 de los mismos); alquilbencenos (por ejemplo, dodecilbencenos, tetradecilbencenos, dinonilbencenos y di (2-etilhexil)-bencenos); polifenilos (por ejemplo, bifenilos, terfenilos y polifenilos alquilados), éteres de difenilo alquilados y sulfuros de difenilo alquilados, y sus derivados, análogos y homólogos.

Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo y sus derivados en los que los grupos hidroxilo terminales se han modificado por esterificación, eterificación o reacción similar constituyen otra clase de aceites lubricantes 50 sintéticos conocidos. Estos están ejemplificados por los aceites preparados a través de la polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, y los alquil y aril éteres de estos polímeros de polioxilalquileo.

Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, 55 ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquilsuccínicos y ácidos alquenilsuccínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adipico, dímero de ácido linoleico, ácido malónico, ácidos alquil malónicos y ácidos alquenil malónicos) con una variedad de alcoholes (por ejemplo, alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoéter de dietilenglicol, y propilenglicol). Los ejemplos específicos de estos ésteres incluyen adipato de dibutilo, sebacato de di (2-etilhexilo), fumarato de di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, azelato de diisooctilo, azelato de diisodecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, 60 sebacato de dieicosilo, el diéster 2-etilhexílico del dímero del ácido linoleico y el éster complejo formado por reacción de un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.

Los ésteres útiles como aceites sintéticos también incluyen aquellos hechos de ácidos monocarboxílicos C₅ a C₁₂ y polioles y éteres de polioliol, tales como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol. 65

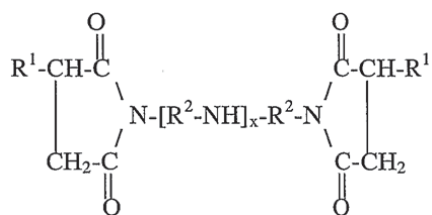
Los ésteres también pueden ser monoésteres, como los disponibles con el nombre comercial Priolube 1976™ (alquilo C₁₈-COO-alquilo C₂₀).

5 En las composiciones lubricantes de la presente invención se pueden usar aceites no refinados, refinados y rerrefinados (y mezclas entre sí) del tipo descrito anteriormente. Otros aceites que se pueden usar son los aceites preparados a partir de un proceso de gas a líquido, como los que involucran el procesamiento de Fischer-Tropsch.

10 La cantidad de aceite lubricante en un lubricante completamente formulado de la presente invención (incluidos los aceites diluyentes o portadores presentes en los paquetes de aditivos) normalmente es del 80 al 99,5 por ciento en peso, preferiblemente del 85 al 96 por ciento en peso, y más preferiblemente del 90 al 95 porcentaje de peso. El aceite lubricante también se puede usar para preparar concentrados que contienen los aditivos de la presente invención en concentraciones más altas. La cantidad de dicho aceite en un concentrado normalmente es del 20 al 80 por ciento en peso.

15 Dispersante de succinimida. Los dispersantes de succinimida son bien conocidos en el campo de los lubricantes e incluyen principalmente lo que a veces se denomina dispersantes "sin cenizas" porque (antes de mezclarlos en una composición lubricante) no contienen metales formadores de cenizas y normalmente no contribuyen con ningún metal de formación de cenizas cuando se añaden a un lubricante. Los dispersantes de succinimida son el producto de reacción de un agente de acilación succínico sustituido con hidrocarbilo con un hidroxí compuesto orgánico o, preferiblemente, una amina que contiene al menos un hidrógeno unido a un átomo de nitrógeno, o una mezcla de dicho hidroxí compuesto y amina. El término "agente de acilación succínico" se refiere a un ácido succínico sustituido con hidrocarburo o un compuesto productor de ácido succínico (término que también abarca el propio ácido). Dichos materiales normalmente incluyen ácidos succínicos sustituidos con hidrocarbilo, anhídridos, ésteres (incluidos los semiésteres) y haluros.

25 Los dispersantes a base de ácido succínico tienen una amplia variedad de estructuras químicas, incluyendo normalmente estructuras como

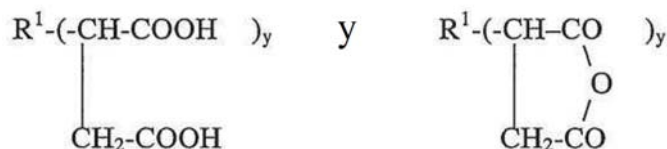


30 en la estructura anterior, cada R¹ es independientemente un grupo hidrocarbilo, preferiblemente un grupo derivado de poliolefina que tiene un Mn de 500 o 700 a 10.000. Normalmente, el grupo hidrocarbilo es un grupo alquilo, frecuentemente un grupo poliisobutilo con un peso molecular de 500 o 700 a 5000, preferiblemente de 1500 o 2000 a 5000. Expresado de manera alternativa, los grupos R¹ pueden contener de 40 a 500 átomos de carbono y preferiblemente al menos 50, por ejemplo, de 50 a 300 átomos de carbono, preferiblemente átomos de carbono alifáticos. El R² son grupos alquilenos, comúnmente grupos etileno (C₂H₄). Dichas moléculas se derivan comúnmente de la reacción de un agente de acilación de alqueno con una poliamina, y son posibles una amplia variedad de enlaces entre los dos restos junto a la estructura de imida simple mostrada anteriormente, que incluye una variedad de amidas y sales de amonio cuaternario. Los dispersantes de succinimida se describen más completamente en las patentes estadounidenses 4.234.435 y 3.172.892.

Los polialquenos de los que se derivan los grupos sustituyentes normalmente son homopolímeros e interpolímeros de monómeros de olefinas polimerizables de 2 a 16 átomos de carbono; normalmente de 2 a 6 átomos de carbono.

45 Los monómeros de olefina de los que se derivan los polialquenos son monómeros de olefina polimerizables caracterizados por la presencia de uno o más grupos etilénicamente insaturados (es decir, >C=C<); es decir, son monómeros mono-olefínicos como etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno y 1-octeno o monómeros poliolefínicos (generalmente monómeros diolefínicos) como el 1,3-butadieno e isopreno. Estos monómeros olefínicos habitualmente son olefinas terminales polimerizables; es decir, olefinas caracterizadas por la presencia en su estructura del grupo >C=CH₂. Pueden incluirse cantidades relativamente pequeñas de sustituyentes no hidrocarbonados en la poliolefina, siempre que dichos sustituyentes no interfieran sustancialmente con la formación de los agentes de acilación de ácido succínico sustituidos.

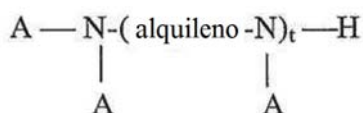
50 Cada grupo R¹ puede contener uno o más grupos reactivos, por ejemplo, grupos succínicos, estando así representados (antes de la reacción con la amina) por estructuras tales como



en las que y representa el número de dichos grupos succínicos unidos al grupo R¹. En un tipo de dispersante, y = 1. En otro tipo de dispersante, y es superior a 1, preferiblemente superior a 1,3 o superior a 1,4; y lo más preferiblemente y es igual a o superior a 1,5. Preferiblemente y es de 1,4 a 3,5, especialmente es de 1,5 a 3,5 y lo más especialmente de 1,5 a 2,5. Los valores fraccionarios de y, por supuesto, pueden surgir porque diferentes cadenas R¹ específicas pueden reaccionar con diferentes números de grupos succínicos.

Las aminas que reaccionan con los agentes de acilación succínicos para formar la composición de dispersante carboxílico son poliaminas.

Las poliaminas de las que se deriva el dispersante incluyen principalmente alquilenaminas que se ajustan, en su mayor parte, a la fórmula



en donde t es un número entero, preferiblemente inferior a 10, A es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene preferiblemente hasta 30 átomos de carbono, y el grupo alquileo es preferiblemente un grupo alquileo que tiene menos de 8 átomos de carbono. Las alquilenaminas incluyen principalmente metilenaminas, etilenaminas, hexilenaminas, heptilenaminas, octilenaminas, otras polimetilenaminas. Se ejemplifican específicamente por: etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, propilendiamina, decametilendiamina, octametilendiamina, di (heptametilenol) triamina, tripropilentetramina, tetraetilenpentamina, trimetilenamina, pentaetilenhexamina, di (trimetilen) triamina. Son útiles homólogos superiores tales como los obtenidos por condensación de dos o más de las alquilenaminas ilustradas anteriormente. Son particularmente útiles las tetraetilen pentaminas.

Las etilenaminas, también denominadas polietilen-poliaminas, son especialmente útiles. Se describen con cierto detalle bajo el título "Ethylene Amines" en Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk y Othmer, vol. 5, pp. 898-905, Interscience Publishers, Nueva York (1950).

También son útiles las alquilenaminas sustituidas con hidroxialquilo, es decir, las alquilenaminas que tienen uno o más sustituyentes hidroxialquilo en los átomos de nitrógeno. Los ejemplos de dichas aminas incluyen N-(2-hidroxietil) etilendiamina, N,N'-bis (2-hidroxietil) etilendiamina, 1-(2-hidroxietil)-piperazina, monohidroxipropil-piperazina, tetraetilen-pentamina dihidroxipropil sustituida, N-(3-hidroxipropil)-tetra-metilendiamina y 2-heptadecil-1-(2-hidroxietil)-imidazolina.

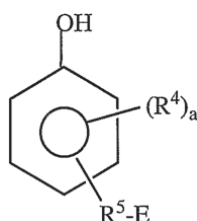
También son útiles los homólogos superiores, tales como los obtenidos por condensación de las alquilenaminas ilustradas anteriormente o las alquilenaminas sustituidas con hidroxialquilo a través de radicales amino o a través de radicales hidroxilo. Las poliaminas condensadas se forman mediante una reacción de condensación entre al menos un hidroxilo compuesto con al menos un reactivo de poliamina que contiene al menos un grupo amino primario o secundario y se describen en la patente de EE.UU. 5.230.714 (Steckel).

El dispersante de succinimida se conoce como tal, ya que normalmente contiene nitrógeno en gran parte en forma de funcionalidad imida, aunque puede estar en forma de sales de aminas, amidas, imidazolininas y mezclas de las mismas. Para preparar el dispersante de succinimida, se calientan uno o más de los compuestos productores de ácido succínico y una o más de las aminas, normalmente con eliminación de agua, opcionalmente en presencia de un disolvente/diluyente líquido orgánico normalmente líquido y esencialmente inerte, a una temperatura elevada, generalmente en el intervalo de 80 °C hasta el punto de descomposición de la mezcla o el producto; normalmente de 100 °C a 300 °C.

El agente de acilación succínico y la poliamina condensada normalmente se hacen reaccionar en cantidades suficientes para proporcionar al menos medio equivalente, por equivalente de compuesto productor de ácido, de la poliamina condensada. En general, la cantidad máxima de amina presente será de aproximadamente 2 moles de amina por equivalente de agente de acilación succínico. Para los fines de esta invención, un equivalente de la amina es la cantidad de la amina correspondiente al peso total de la amina dividida por el número total de átomos de nitrógeno presentes. El número de equivalentes de compuesto productor de ácido succínico variará con el número de grupos succínicos presentes en el mismo, y en general, hay dos equivalentes de reactivo de acilación para cada

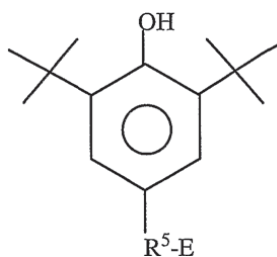
grupo succínico en los reactivos de acilación. Detalles adicionales y ejemplos de los procedimientos para preparar los dispersantes de succinimida se incluyen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. n.º 3.172.892; 3.219.666; 3.272.746; y 4.234.435.

- 5 Los dispersantes pueden ser materiales borados. Los dispersantes borados son materiales bien conocidos y pueden prepararse por tratamiento con un agente de boración tal como ácido bórico. Las condiciones típicas incluyen calentar el dispersante con ácido bórico a una temperatura de 100 a 150 °C. Los dispersantes también pueden tratarse por reacción con anhídrido maleico como se describe en el documento WO 00/26327.
- 10 La cantidad de dispersante de succinimida en un lubricante completamente formulado normalmente será del 1,5 al 8 por ciento en peso, preferiblemente del 1,75 al 7 por ciento en peso o del 2 al 6 por ciento en peso, y más preferiblemente del 2,2 al 5,5 por ciento en peso. Su concentración en un concentrado aumentará correspondientemente a, por ejemplo, del 15 al 80 por ciento en peso.
- 15 El antioxidante de fenol impedido. Los antioxidantes fenólicos sustituidos con éster impedido normalmente son alquilfenoles de fórmula

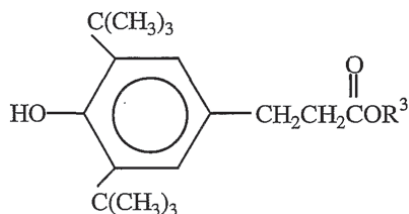


- 20 en la que R^4 es un grupo alquilo que contiene de 1 a 24 átomos de carbono y a es un número entero de 1 a 5. Preferiblemente, R^4 contiene de 4 a 18 átomos de carbono y más preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono. R^4 puede ser de cadena lineal o de cadena ramificada; generalmente se prefiere la cadena ramificada. El valor preferido para a es de 1 a 4 y el más preferido de 1 a 3 o, particularmente, 2. Preferiblemente, el fenol es un fenol sustituido con butilo que contiene 2 o 3 grupos t-butilo. R^5 es un grupo alquileo, preferiblemente de 1 a 8 o de 2 a 4 átomos de carbono, y E es un grupo éster, es decir, $-C(O)OR^3$ donde R^3 es hidrocarbilo como se describe más adelante.

Cuando a es 2, los grupos t-butilo preferiblemente ocupan las posiciones 2,6, es decir, el fenol está impedido estéricamente:



Un antioxidante particularmente preferido es un fenol sustituido con éster impedido, representado por la fórmula



en donde R^3 es un grupo alquilo de cadena lineal o cadena ramificada que contiene de 2 a 22 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 8, de 2 a 6, o de 4 a 8 átomos de carbono y más preferiblemente 4 u 8 átomos de carbono. R^3 es deseablemente un grupo 2-etilhexilo o un grupo n-butilo.

Los fenoles sustituidos con éster e impedidos pueden prepararse calentando un 2,6-dialquilfenol con un éster de acrilato en condiciones de catálisis básica, como KOH acuoso. Dichos materiales y su preparación se describen con mayor detalle en la publicación de patente PCT WO 01/74978.

La cantidad del antioxidante de fenol sustituido con éster impedido es del 0,8 al 4,0 por ciento en peso de la composición, preferiblemente del 0,85 o 0,9 o 1 o 1,2 por ciento, al 3,75 o 3,5 o 3,0 o 2,0 por ciento. Por lo tanto, un intervalo preferido podría ser del 1 al 3,75 por ciento en peso. Cuando se usa en un concentrado, las cantidades serán proporcionalmente más altas, por ejemplo, del 8 al 40 por ciento en peso.

Detergente que contiene metal. La presente invención también incluye un detergente de sulfonato que contiene metal o un detergente de fenato que contiene metal. Los detergentes generalmente son sales, y generalmente sales básicas de metales alcalinos o alcalinotérreos de un compuesto orgánico ácido (es decir, el ácido sulfónico o fenol). Estas sales generalmente son, pero no necesariamente, materiales sobrebasificados. Los materiales sobrebasificados son sistemas newtonianos homogéneos de una sola fase, caracterizados por un contenido de metal superior al que estaría presente según la estequiometría del metal y el compuesto orgánico ácido particular que reacciona con el metal. La cantidad de metal en exceso en un detergente sobrebasificado se expresa comúnmente en términos de relación de metal. El término "relación de metal" es la relación de los equivalentes totales del metal a los equivalentes del compuesto orgánico ácido. Una sal de metal neutro tiene una relación de metal de uno. Una sal que tenga 4,5 veces más metal que la presente en una sal normal tendrá un exceso de metal de 3,5 equivalentes, o una relación de 4,5.

La basicidad de los materiales sobrebasificados de la presente invención se puede expresar en términos de índice básico total (ASTM D-2896). El índice básico total es la cantidad de ácido (perclórico o clorhídrico) necesario para neutralizar toda la basicidad del material sobrebasificado. La cantidad de ácido se expresa como equivalentes de hidróxido de potasio (mg de KOH por gramo de muestra).

Los materiales sobrebasificados se preparan haciendo reaccionar un material ácido (normalmente un ácido inorgánico o ácido carboxílico inferior, preferiblemente dióxido de carbono) con una mezcla que comprende un compuesto orgánico ácido, un medio de reacción que comprende al menos un disolvente orgánico inerte (tal como aceite mineral, nafta, tolueno o xileno) para el ácido sulfónico o fenol, un exceso estequiométrico de una base metálica y un promotor.

Los ácidos sulfónicos útiles para preparar los detergentes de la invención incluyen los ácidos sulfónicos y tiosulfónicos. Generalmente son sales de ácidos sulfónicos. Los ácidos sulfónicos incluyen los compuestos mono o polinucleares aromáticos o cicloalifáticos. Los sulfonatos solubles en aceite pueden representarse en su mayor parte mediante una de las siguientes fórmulas: $R_2-T-(SO_3)_a$ y $R_3-(SO_3)_b$, en donde T es un núcleo cíclico como, por ejemplo, benceno o naftaleno; R_2 es un grupo alifático tal como alquilo, alqueno, alcoxi o alcoxilalquilo; y R_3 es un grupo hidrocarbilo alifático que contiene al menos 15 átomos de carbono.

Los ejemplos ilustrativos de estos ácidos sulfónicos incluyen ácidos naftalensulfónicos sustituidos con monoéicosanilo, ácidos dodecibencenosulfónicos, ácidos didodecibenceno sulfónicos, ácidos dinonilbencenosulfónicos, ácidos dilauril-betanafta-sulfónicos, y el ácido sulfónico derivado por el tratamiento del polibuteno con un peso molecular promedio en número (M_n) en el intervalo de 500 a 5000 con ácido clorosulfónico. Otro grupo de ácidos sulfónicos son ácidos benceno y naftaleno sulfónicos mono, di y tri-alquilados.

Ejemplos específicos de ácidos sulfónicos solubles en aceite son los ácidos sulfónicos de caoba; ácidos sulfónicos de stock brillante; otros ácidos sulfónicos sustituidos, tales como ácidos alquilbencenosulfónicos; y ácidos alcarilsulfónicos tales como ácidos sulfónicos de "fondos" de dodecibenceno. Los "fondos" de dodecibenceno son el material que queda después de la eliminación de los dodecibencenos que se usan para hacer ácido dodecibencenosulfónico para detergentes domésticos. Estos materiales generalmente son bencenos dialquilados o bencenos alquilados con oligómeros superiores. Los fondos pueden ser alquilatos de cadena lineal o ramificada, siendo preferido un dialquilato de cadena lineal.

La producción de sulfonatos a partir de productos derivados de detergentes fabricados por reacción con, por ejemplo, SO_3 , es bien conocida por los expertos en la materia. Véase, por ejemplo, el artículo "Sulfonates" en Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", segunda edición, vol. 19, pp. 291 y ss. publicado por John Wiley & Sons, N.Y. (1969).

Los fenoles útiles para preparar los detergentes de la presente invención pueden representarse por la fórmula $(R^1)_a-Ar-(OH)_b$, en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo que está directamente unido al grupo aromático Ar. R^1 contiene preferiblemente de 6 a 80 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 30 o de 8 a 15 o 25 átomos de carbono. Los grupos R^1 pueden derivarse de uno o más de los polialquenos descritos anteriormente. Ejemplos de los grupos R^1 incluyen butilo, isobutilo, pentilo, octilo, nonilo, dodecilo y sustituyentes derivados de los polialquenos descritos anteriormente tales como polietilenos, polipropilenos, poliisobutilenos, copolímeros de etileno-propileno y copolímeros de etileno-propileno oxidados.

En la fórmula anterior, Ar es un grupo aromático, y a y b son números independientes de al menos otro, la suma de a y b que se encuentra en el intervalo de dos hasta el número de hidrógenos desplazables en el núcleo aromático o núcleos de Ar. Preferiblemente, a y b son cada uno de 1 a 4, más preferiblemente de 1 a 2. Preferiblemente hay un promedio de al menos 8 átomos de carbono alifáticos para cada compuesto de fenol.

Si bien el término "fenol" se usa en el presente documento, debe entenderse que este término no pretende limitar el grupo aromático del fenol al benceno. Por consiguiente, debe entenderse que el grupo aromático representado por "Ar", así como en otras partes de esta memoria descriptiva, puede ser mononuclear, tal como un fenilo, un piridilo o un tienilo, o polinuclear de tipo condensado o unido (por puente). En particular, "fenol" pretende abarcar estructuras fenólicas sustituidas y sustituidas con hidrocarbilo formando puentes descritas con mayor detalle en la Patente de EE. UU. 6.310.009 (detergentes derivados de saligenina) y en la Patente de EE. UU. 6.200.936 y la publicación PCT WO 01/56968 (detergentes de salixarato), ambos tipos que generalmente comprenden múltiples anillos aromáticos fenólicos sustituidos con hidrocarbilo formando puentes con grupos puente de alquileo (por ejemplo, metileno).

Los compuestos metálicos útiles para preparar las sales metálicas básicas preferiblemente son cualquier compuesto metálico del Grupo 1 o Grupo 2 (versión CAS de la Tabla Periódica de los Elementos). Los metales del Grupo 1 del compuesto metálico incluyen los metales alcalinos del Grupo 1a (sodio, potasio, litio, etc.), así como los metales del Grupo 1b, como el cobre. Los metales del Grupo 1 preferiblemente son sodio, potasio, litio y cobre, más preferiblemente sodio o potasio, y más preferiblemente sodio. Los metales del grupo 2 de la base metálica incluyen los metales alcalinotérreos del grupo 2a (como el magnesio, el calcio y el bario), así como los metales del grupo 2b, como el zinc o el cadmio. Preferiblemente, los metales del Grupo 2 son magnesio, calcio, bario o zinc, preferiblemente magnesio o calcio, más preferiblemente calcio. Generalmente los compuestos metálicos se proporcionan como sales metálicas. La porción aniónica de la sal puede ser hidróxido, óxido, carbonato, borato o nitrato.

Se pueden usar mezclas de detergentes de sulfonato y detergentes de fenato y, de hecho, también pueden estar presentes detergentes a base de otros sustratos ácidos (como los ácidos carboxílicos). Ciertos tipos de sustratos pueden contener funcionalidades tanto carboxílicas como fenólicas en el mismo anillo aromático, por ejemplo, salicilatos. Los salicilatos pueden incluirse en las composiciones de la presente invención, pero no deben considerarse como el detergente de fenato.

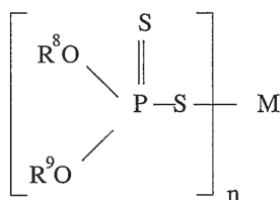
Las patentes que describen específicamente técnicas para preparar sales básicas de los ácidos sulfónicos y otros ácidos descritos anteriormente incluyen las patentes de EE.UU. 2.501.731; 2.616.905; 2.616.911; 2.616.925; 2.777.874; 3.256.186; 3.384.585; 3.365.396; 3.320.162; 3.318.809; 3.488.284; y 3.629.109.

El detergente sobrebasificado también puede ser un complejo borado. Los complejos borados de este tipo pueden prepararse calentando el detergente metálico básico con ácido bórico a 50-100 °C, siendo el número de equivalentes de ácido bórico aproximadamente igual al número de equivalentes de metal en la sal. La Patente de Estados Unidos 3.929.650 describe complejos borados y su preparación.

La cantidad de detergente en las composiciones de la presente invención se expresa convenientemente como la cantidad del sustrato ácido (el ácido sulfónico o el resto fenol), excluyendo el peso del metal y otros componentes tales como CO₃²⁻ que normalmente será parte de un detergente sobrebasificado. Por consiguiente, la cantidad de sustrato debe ser al menos el 1,2 por ciento en peso de la formulación lubricante, preferiblemente al menos el 1,3 por ciento. El límite superior no excederá el 2,1 por ciento. Por lo tanto, un intervalo preferido puede ser del 1,2 al 2 por ciento en peso, o, por ejemplo, alrededor del 1,32 por ciento. En un concentrado, las cantidades correspondientes se incrementarán a, por ejemplo, al menos el 10 por ciento. Para calcular la cantidad de sustrato ácido presente, no se incluye la cantidad del antioxidante de fenol impedido.

La cantidad relativamente grande de sustrato para el detergente en la presente invención se puede proporcionar, si se desea, de manera que no proporcione un exceso indeseable de metal a la composición. Es decir, el detergente se puede suministrar en una formulación de TBN relativamente baja, es decir, con una proporción de metal relativamente baja. En una realización, el detergente (en su forma comercial, que incluye la cantidad convencional de aceite diluyente, que normalmente es el 40-50 % de la formulación del detergente) exhibirá un TBN de menos de 210. A veces es deseable que la cantidad de metal en la formulación (expresada como ceniza sulfatada, ASTM D-874) sea del 1,25 o 1,2 o 1,1 o 1,0 por ciento en peso, e incluso tan bajo como el 0,8 o 0,5 por ciento en peso. Los límites inferiores razonables para la ceniza sulfatada pueden ser del 0,2 o 0,3 por ciento, por lo tanto, los intervalos preferidos serían del 0,2 al 1,2 por ciento y del 0,3 al 1,0 por ciento. El contenido de ceniza sulfatada dependerá de la cantidad de detergente que contenga metal, así como de todas las demás fuentes de metal.

Materiales opcionales. Las composiciones de la presente invención también pueden incluir, o excluir, otros componentes que se encuentran comúnmente en composiciones lubricantes. Uno de dichos materiales es una sal metálica de un ácido de fósforo. Las sales metálicas de la fórmula



en la que R⁸ y R⁹ son independientemente grupos hidrocarbilo que contienen de 3 a 30 átomos de carbono se pueden obtener fácilmente mediante la reacción de pentasulfuro de fósforo (P₂S₅ o P₄S₁₀) y un alcohol o fenol para formar un ácido O,O-dihidrocarbilo-fosforoditioico correspondiente a la fórmula



La reacción consiste en mezclar a una temperatura de 20 °C a 200 °C, cuatro moles de un alcohol o un fenol con un mol de pentasulfuro de fósforo. Se libera sulfuro de hidrógeno en esta reacción. Luego, el ácido se hace reaccionar con un compuesto metálico básico para formar la sal. El metal M, que tiene una valencia n, generalmente es aluminio, estaño, manganeso, cobalto, níquel, zinc o cobre, y lo más preferiblemente zinc. El compuesto metálico básico es, por lo tanto, preferiblemente óxido de zinc, y el compuesto metálico resultante se representa mediante la fórmula



Los grupos R⁸ y R⁹ son independientemente grupos hidrocarbilo que están preferiblemente libres de insaturación acetilénica y habitualmente también de insaturación etilénica. Normalmente son grupos alquilo, cicloalquilo, aralquilo o alcarilo y tienen de 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 16 átomos de carbono y lo más preferiblemente de hasta 13 átomos de carbono, por ejemplo, de 3 a 12 átomos de carbono. Los alcoholes que reaccionan para proporcionar los grupos R⁸ y R⁹ pueden ser uno o más alcoholes primarios, uno o más alcoholes secundarios, una mezcla de uno o más alcoholes secundarios y uno o más alcoholes primarios. A menudo es deseable una mezcla de dos alcoholes secundarios tales como isopropanol y 4-metil-2-pentanol.

Dichos materiales a menudo se denominan dialquilditiofosfatos de zinc o simplemente ditiofosfatos de zinc. Son bien conocidos y están fácilmente disponibles para los expertos en la materia de la formulación de lubricantes.

La cantidad de sal metálica de un ácido de fósforo en un lubricante completamente formulado, si está presente, normalmente será del 0,1 al 5 por ciento en peso, preferiblemente del 0,3 al 2 por ciento en peso, y más preferiblemente del 0,5 al 1,5 por ciento en peso. Su concentración en un concentrado se incrementará correspondientemente, por ejemplo, del 5 al 60 por ciento en peso. En la formulación final, la cantidad total de fósforo es como máximo del 0,06 por ciento en peso.

Normalmente, un lubricante puede no estar completamente libre de fósforo, con un contenido, por ejemplo, del 0,005 o 0,01 por ciento de fósforo. Por lo tanto, una realización de la presente invención puede contener del 0,005 al 0,06 por ciento de fósforo, por ejemplo, del 0,02 al 0,06 por ciento.

Se pueden usar otros aditivos comunes. Estos incluyen inhibidores de la corrosión, agentes de presión extrema y agentes antidesgaste, que incluyen hidrocarburos alifáticos clorados; compuestos que contienen boro, incluidos ésteres de borato; y compuestos de molibdeno. Los mejoradores de la viscosidad incluyen poliisobutenos, ésteres ácidos de polimetacrilato, ésteres ácidos de poliacrilato, polímeros de dieno, polialquilestirenos, copolímeros de dieno conjugado con alqueniil arilo, poliolefinas tales como copolímeros de etileno/propileno y mejoradores de viscosidad multifuncionales, incluidos modificadores de viscosidad dispersantes (que confieren mejora de la dispersión y la viscosidad). Los depresores del punto de vertido son un tipo de aditivo particularmente útil, a menudo incluido en los aceites lubricantes, y generalmente comprenden sustancias tales como polimetacrilatos, polímeros a base de estireno, alquilfenoles reticulados o alquilnaftalenos. Véase, por ejemplo, la página 8 de "Lubricant Additives" por C. V. Smalheer y R. Kennedy Smith (Lesius-Hiles Company Publishers, Cleveland, Ohio, 1967). Los modificadores de la fricción son aditivos conocidos, que pueden incluir aminas grasas, ésteres, especialmente ésteres de glicerol tales como monooleato de glicerol, ésteres de glicerol borados, fosfitos grasos, amidas de ácidos grasos, epóxidos grasos, epóxidos grasos borados, aminas grasas alcoxiladas, aminas grasas alcoxiladas boradas, sales metálicas de ácidos grasos, olefinas sulfuradas, imidazolininas grasas, productos de condensación de ácidos carboxílicos, polialquilenopoliaminas, sales de aminas de ácidos alquifosfóricos y ditiocarbamatos de molibdeno (Mo IV, V o VI). Los agentes antiespumantes utilizados para reducir o prevenir la formación de espuma estable incluyen siliconas o polímeros orgánicos. Ejemplos de estas y otras composiciones antiespumantes se describen en "Foam Control Agents", de Henry T. Kerner (Noyes Data Corporation, 1976), páginas 125-162. Muchos de estos y otros aditivos que pueden usarse en combinación con la presente invención se describen con mayor detalle en la Patente de Estados Unidos 4.582.618 (columna 14, línea 52 a columna 17, línea 16, inclusive).

Tal como se usa en el presente documento, el término "sustituyente hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" se usa en su sentido habitual, que es bien conocido por los expertos en la materia. Específicamente, se refiere a un grupo que

tiene un átomo de carbono directamente unido al resto de la molécula y que tiene un carácter predominantemente hidrocarburo. Ejemplos de grupos hidrocarbilo incluyen:

5 sustituyentes hidrocarbonados, es decir, sustituyentes alifáticos (por ejemplo, alquilo o alqueno), alicíclicos (por ejemplo, cicloalquilo, cicloalqueno) y sustituyentes aromáticos sustituidos aromática, alifática y alicíclicamente, así como sustituyentes cíclicos en los que el anillo se completa a través de otra porción de la molécula (por ejemplo, dos sustituyentes forman un anillo);

10 sustituyentes hidrocarbonados sustituidos, es decir, sustituyentes que contienen grupos no hidrocarbonados que, en el contexto de esta invención, no alteran la naturaleza predominantemente hidrocarbonada del sustituyente (por ejemplo, halo (especialmente cloro y flúor), hidroxilo, alcoxi, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso y sulfoxi);

15 hetero sustituyentes, es decir, sustituyentes que, aunque tienen un carácter predominantemente hidrocarbonado, en el contexto de esta invención, contienen un átomo distinto al carbono en un anillo u otra cadena compuesta de átomos de carbono. Los heteroátomos incluyen azufre, oxígeno, nitrógeno y abarcan sustituyentes como piridilo, furilo, tienilo e imidazolilo. En general, no estarán presentes más de dos, preferiblemente no más de un sustituyente no hidrocarbonado por cada diez átomos de carbono en el grupo hidrocarbilo; normalmente, no habrá sustituyentes no hidrocarbonados en el grupo hidrocarbilo.

20 Se sabe que algunos de los materiales descritos anteriormente pueden interactuar en la formulación final, por lo que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de los que se añadieron inicialmente. Por ejemplo, los iones metálicos (de, por ejemplo, un detergente) pueden migrar a otros sitios ácidos o aniónicos de otras moléculas. Los productos formados de este modo, incluyendo los productos formados al emplear la composición de la presente invención en su uso pretendido, pueden no ser susceptibles de describir fácilmente. La presente invención abarca la
25 composición preparada mezclando los componentes descritos anteriormente.

Ejemplos

30 Ejemplo 1. Se prepara una formulación en un aceite de base mineral 145N, que comprende los siguientes componentes aditivos, en las cantidades expresadas en porcentaje en peso:

4,24 % de dispersante de amina succinimida condensada, que contiene el 40 % de aceite
1,24 % de detergente de fenato de Ca, TBN 145, que contiene el 27 % de aceite, el 63 % de sustrato
35 (contribuyendo así al 0,78 % de sustrato a la formulación),
1,24 % de detergente de alquilbencenosulfonato de Ca, TBN 85, que contiene el 47 % de aceite, el 38 % de sustrato (contribuyendo así con el 0,47 % de sustrato a la formulación),
1,0 % de antioxidante de éster de fenol impedido, producto disponible en el mercado
0,3 % de di (sec-alquil) ditioposfato de zinc, que contiene el 9 % de aceite
40 <0,01 % de desespumante comercial de silicona

La formulación contiene el 0,03 por ciento en peso de fósforo y el 1,3 por ciento de sustrato.

45 La formulación anterior se somete a la prueba de coquización de panel. Esta es una prueba que consiste en salpicar aceite de prueba a 105 °C durante 4 horas en un panel de aluminio mantenido a 325 °C. Las imágenes digitales de los depósitos resultantes proporcionan una Clasificación Universal en una escala de 0 a 100, con calificaciones más altas que indican un mejor rendimiento. La formulación anterior tiene una Clasificación Universal de 100. Para fines de referencia, la misma formulación se reformula agregando dialquilditioposfato de zinc adicional para proporcionar un total del 0,09 por ciento en peso de fósforo en la formulación. Esta formulación de referencia muestra una
50 Clasificación Universal de 79, lo que ilustra que las formulaciones que contienen menos del 0,08 por ciento de fósforo pueden ser particularmente deseables.

Ejemplo 2. El Ejemplo 1 se repite sustancialmente, excepto que se utiliza el 0,95 por ciento de una mezcla de
55 detergentes de fenato de Ca, TBN 216 promedio, el 35 % de aceite y el 47 % de sustrato; se utiliza el 1,63 por ciento de una mezcla de detergentes de alquilbencenosulfonato de Ca, TBN 217 promedio, el 44 % de aceite y el 32 % de sustrato, y adicionalmente se usa el 1,0 % de un detergente de fenato de Mg acoplado a formaldehído (un detergente de saligenina), TBN 69, que contiene el 50 % de aceite y el 47 % de sustrato. Esta formulación contiene un 1,5 por ciento de sustrato.

60 Ejemplo 3. El Ejemplo 1 se repite sustancialmente, excepto que se usa el 1,19 por ciento de una mezcla de detergentes de fenato de Ca, TBN 215 promedio, el 35 % de aceite y el 47 % de sustrato; se utiliza el 1,83 por ciento de una mezcla de detergentes de alquilbencenosulfonato de Ca, TBN 207 promedio, el 44 % de aceite y el 32 % de sustrato. Esta formulación contiene un 1,2 % de sustrato.

65 Ejemplo 4. El Ejemplo 1 se repite sustancialmente, excepto que los detergentes de fenato de Ca y sulfonato de Ca se reemplazan por un detergente de fenato de Mg al 2,1 %, acoplado a formaldehído, TBN 69, que contiene el 50 % de aceite y 47 % de sustrato; el 0,6 % de detergente de alquilbencenosulfonato de Ca, TBN 400, que contiene el

42 % de aceite y el 19 % de sustrato; y el 1,04 % de detergente de sulfuro de alquifenato de Ca, TBN 255, que contiene el 39 % de aceite y el 38 % de sustrato. Esta formulación contiene un 1,5 por ciento de sustrato.

5 A menos que se indique lo contrario, cada producto químico o composición a la que se hace referencia en el presente documento debe interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales similares que normalmente se consideran presentes en la categoría comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta excluyendo cualquier disolvente o
10 aceite diluyente, que pueda estar presente habitualmente en el material comercial, a menos que se indique lo contrario. Debe entenderse que los límites superior e inferior de la cantidad, intervalo y relación establecidos en el presente documento pueden combinarse independientemente. De manera similar, los intervalos y cantidades para cada elemento de la invención pueden usarse junto con intervalos o cantidades para cualquiera de los otros elementos. Como se usa en este documento, la expresión "que consiste esencialmente en" permite la inclusión de
15 sustancias que no afectan materialmente las características básicas y novedosas de la composición en consideración.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición lubricante con bajo contenido de ceniza y bajo contenido de fósforo adecuada para su uso en un motor de gas estacionario, que comprende:
- (a) un aceite de viscosidad lubricante;
 - (b) del 1,5 al 8 por ciento en peso de un dispersante de succinimida en el que el resto derivado de amina es una poliamina condensada, formada por una reacción de condensación entre al menos un hidroxí compuesto con al menos un reactivo de poliamina que contiene al menos un grupo amino primario o secundario;
 - 10 (c) del 0,8 al 4,0 por ciento en peso de un antioxidante de fenol sustituido con éster e impedido; y
 - (d) al menos un detergente de sulfonato que contiene metal o un detergente de fenato que contiene metal, en una cantidad que proporciona del 1,2 al 2,1 por ciento en peso de dichos restos de sulfonato o fenato, excluyendo el peso de los restos de metal;
- 15 dicho lubricante que contiene hasta el 0,06 por ciento en peso de fósforo y hasta el 1,25 por ciento de ceniza sulfatada, en el que el detergente de fenato no es un detergente de salicilato.
- 20 2. La composición de la reivindicación 1, en la que la cantidad de dispersante de succinimida es del 2 al 6 por ciento en peso.
3. La composición de la reivindicación 1, en la que el metal en el componente (d) es calcio o magnesio o mezclas de los mismos.
- 25 4. La composición de la reivindicación 1, en la que el detergente de (d) es un detergente sobrebasificado.
5. La composición de la reivindicación 1, en la que el valor de ceniza sulfatada de la composición es de 0,2 a 1,2.
6. La composición de la reivindicación 1, que comprende además un dialquilditiofosfato metálico.
- 30 7. La composición de la reivindicación 1, en la que el contenido de fósforo de la composición es del 0,02 al 0,06 por ciento en peso.
8. La composición de la reivindicación 1, que comprende además al menos un modificador de la viscosidad o un depresor del punto de vertido.
- 35 9. La composición de la reivindicación 1, que comprende además al menos un modificador de fricción.
10. La composición preparada combinando los componentes de la reivindicación 1 en las cantidades indicadas en la misma.
- 40 11. Un método para lubricar un motor de gas estacionario, que comprende suministrar a dicho motor una composición lubricante con bajo contenido de ceniza y bajo contenido de fósforo que comprende:
- (a) un aceite de viscosidad lubricante;
 - 45 (b) del 1,5 al 8 por ciento en peso de un dispersante de succinimida en el que el resto derivado de amina es una poliamina condensada, formada por una reacción de condensación entre al menos un hidroxí compuesto con al menos un reactivo de poliamina que contiene al menos un grupo amino primario o secundario;
 - (c) del 0,8 al 4,0 por ciento en peso de un antioxidante de fenol sustituido con éster e impedido; y
 - 50 (d) al menos un detergente de sulfonato que contiene metal o un detergente de fenato que contiene metal, en una cantidad que proporciona del 1,2 al 2,1 por ciento en peso de dichos restos de sulfonato o fenato, excluyendo el peso de los restos de metal;
- dicho lubricante que contiene hasta el 0,06 por ciento en peso de fósforo y hasta el 1,25 por ciento de ceniza sulfatada, en el que el detergente de fenato no es un detergente de salicilato.
- 55