

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 475**

51 Int. Cl.:

C10M 163/00 (2006.01)

C10M 165/00 (2006.01)

C10N 30/04 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

C10N 40/26 (2006.01)

C10N 30/04 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

C10N 40/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2007 E 07111837 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2019 EP 1889896**

54 Título: **Composición de aceite lubricante que contiene aditivos detergentes**

30 Prioridad:

08.08.2006 US 500730

03.07.2007 US 772896

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

15.11.2019

73 Titular/es:

**INFINEUM INTERNATIONAL LIMITED (100.0%)
P.O. Box 1, Milton Hill Abingdon
Oxfordshire OX13 6BB, GB**

72 Inventor/es:

**DODD, JAMES CHRISTIAN;
SPENCER, JEREMY ROGER;
BERA, TUSHAR;
EMERT, JACOB;
GIRSHICK, FREDERICK WEIN y
HOEY, MICHAEL DENNIS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 731 475 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

Composición de aceite lubricante que contiene aditivos detergentes

5 Esta invención se refiere a composiciones de aceite lubricante. En particular, esta invención se refiere a composiciones de aceite lubricante para motores diésel, más específicamente a composiciones de aceite lubricante para motor diésel de pistón troncal (o aceite para motor de pistón troncal ("TPEO")) y a aceites de sistema para motores diésel de cruceta (denominados también de dos tiempos o de baja velocidad).

10 Los motores diésel de pistón troncal se usan en aplicaciones de marina, generación de energía y de tracción ferroviaria, y tienen una velocidad promedio de entre 300 y 1000 rpm. En los motores diésel de pistón troncal se usa una única composición lubricante para la lubricación del cárter y el cilindro. Todas las partes móviles principales del motor, es decir, los cojinetes de cabeza de biela principales y grandes, el árbol de levas y el engranaje de válvulas, están lubricados por un sistema de circulación bombeado. Los revestimientos del cilindro están lubricados parcialmente por lubricación por salpicadura y parcialmente por el aceite del sistema de circulación que encuentra su camino hacia la pared del cilindro a través de los orificios en la faldilla del pistón a través de la varilla de conexión y el muñón del pistón. Los motores diésel de cruceta, por otro lado, se lubrican usando dos lubricantes diferentes; los cilindros de motor se lubrican usando un lubricante de cilindro diésel marino (o "MDCL"), y el cárter del motor se lubrica usando un lubricante diferente denominado aceite de sistema.

20 Los motores diésel de pistón troncal usan un sistema centrífugo para retirar contaminantes tales como, por ejemplo, hollín o agua, de la composición de aceite lubricante. Se usan sistemas centrífugos similares para tratar el aceite del sistema de algunos motores diésel marinos de cruceta. El sistema centrífugo depende del uso de un medio de sellado que es más pesado que la composición de aceite lubricante. El medio de sellado generalmente es agua. Cuando la composición de efecto lubricante pasa a través del sistema centrífugo, esta entra en contacto con el agua. Por lo tanto, es necesario que la composición de aceite lubricante sea capaz de sustraer el agua y permanecer estable en presencia de agua. Si la composición de aceite lubricante es incapaz de sustraer el agua, el agua se acumula en la composición de aceite lubricante formando una emulsión, lo que conduce a depósitos que se acumulan en el sistema centrífugo y que impiden que el sistema centrífugo trabaje apropiadamente.

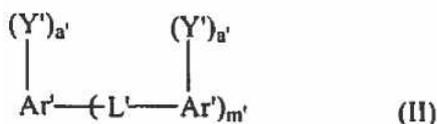
25 Un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de aceite lubricante que sea capaz de sustraer los medios usados en los sistemas centrífugos.

30 Los motores de pistón troncal marinos operan sobre combustibles residuales que contienen altas concentraciones de asfaltenos. Estos motores tienen colectores de aceite de motor integrales que introducen los asfaltenos en el aceite lubricante del motor. Los asfaltenos son compuestos de alto peso molecular con múltiples anillos aromáticos condensados y, generalmente, son insolubles en los aceites lubricantes. Como tales, forman una "placa" sobre las superficies del motor causando depósitos dañinos. Los motores de pistón troncal dan un mejor rendimiento cuando son capaces de solubilizar los asfaltenos.

35 Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar una composición de aceite lubricante que presente una capacidad mejorada de dispersión de asfalteno.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de aceite lubricante que tiene un número base total de al menos 15 mg KOH/g, según se determina mediante ASTM D2896, incluyendo la composición:

- al menos 40% en masa de un aceite de viscosidad lubricante;
- al menos un detergente de metal sobrebasado; y
- 40 - al menos un compuesto de fórmula (II):



en donde:

cada Ar' es naftaleno;

45 cada L' es independientemente un resto de unión que comprende un enlace sencillo carbono-carbono o un grupo de unión;

cada Y' es independientemente un resto de la fórmula Z(O(CR²)_n)_yO-, en donde Z se deriva de un agente acilante polialquil o polialqueniil succínico que tiene un \bar{M}_n de 100 a 5000, e y' es de 1 a 6; R² se selecciona de H, alquilo C₁ a C₆ y arilo; n' es de 2 a 10;

cada a' es independientemente de 0 a 3, con la condición de que al menos un resto Ar' lleve al menos un grupo Y' en el cual Z no sea H ; y

m' es de 1 a 100.

5 De acuerdo con la presente invención se proporciona también un método para hacer funcionar un motor diésel de pistón troncal que tiene un sistema centrífugo que incluye un medio de sellado, incluyendo el método la etapa de lubricar el motor con la composición de aceite lubricante definida anteriormente. El medio de sellado es preferiblemente agua.

10 De acuerdo con la presente invención se proporciona también un método para hacer funcionar un motor diésel de cruceta que tiene un sistema centrífugo que incluye un medio de sellado, incluyendo el método la etapa de lubricar el cárter del motor con la composición de aceite lubricante definida anteriormente. El medio de sellado es preferiblemente agua.

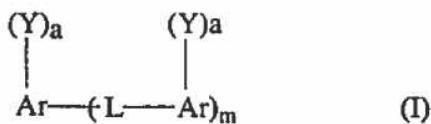
De acuerdo con la presente invención se proporciona también el uso de la composición de aceite lubricante definida anteriormente para lubricar un motor diésel de pistón troncal y reducir los depósitos.

15 De acuerdo con la presente invención se proporciona también el uso de la composición de aceite lubricante definida anteriormente para lubricar el cárter de un motor diésel de cruceta y reducir los depósitos.

De acuerdo con la presente invención se proporciona también el uso de la composición de aceite lubricante definida anteriormente para mejorar la capacidad de dispersión de asfalteno en un motor diésel de pistón troncal.

Los compuestos de Fórmula (II) se describen en el documento EP-A-1 693 434.

Los compuestos de Fórmula (I) que están representados por la siguiente fórmula:



20 en donde cada Ar representa independientemente un resto aromático que tiene de 0 a 3 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo, alcoxi, alcoxialquilo, hidroxi, hidroxialquilo, halo y combinaciones de los mismos; cada L es independientemente un resto de unión que comprende un enlace sencillo carbono-carbono o un grupo de unión; cada Y es independientemente un resto de la fórmula $H(O(CR^1)_2)_n)_yX-$, en donde X se selecciona del grupo que consiste en $(CR^1)_2)_z$, O y S ; cada R^1 y R^1 se selecciona independientemente de H , alquilo C_1 a C_6 y arilo; z es de 1 a 10; n es de 0 a 10 cuando X es $(CR^1)_2)_z$ y de 2 a 10 cuando X es O o S ; e y e es de 1 a 30, cada a es independientemente de 0 a 3, con la condición de que al menos un resto Ar lleve al menos un grupo Y ; y m es de 1 a 100.

30 Los restos aromáticos Ar de Fórmula (I) pueden ser un resto carbocíclico mononuclear (fenilo) o un resto carbocíclico polinuclear. Los restos carbocíclicos polinucleares pueden comprender dos o más anillos condensados, teniendo cada anillo de 4 a 10 átomos de carbono (por ejemplo, naftaleno) o pueden ser restos aromáticos mononucleares unidos, tales como bifenilo, o pueden comprender anillos condensados unidos (por ejemplo, binaftilo). Algunos ejemplos de restos aromáticos carbocíclicos polinucleares adecuados incluyen naftaleno, antraceno, fenantreno, ciclopentenofenantreno, benzantraceno, dibenzantraceno, criseno, pireno, benzpireno y coroneno y dímeros, trímeros y polímeros superiores de los mismos. Ar puede representar también un resto heterocíclico mono- o polinuclear. Los restos heterocíclicos Ar incluyen aquellos que comprenden uno o más anillos cada uno de los cuales contiene de 4 a 10 átomos, incluyendo uno o más heteroátomos seleccionados de N , O y S . Los ejemplos de restos aromáticos heterocíclicos monocíclicos incluyen pirrol, furano, tiofeno, imidazol, oxazol, tiazol, pirazol, piridina, pirimidina y purina. Los restos heterocíclicos polinucleares adecuados Ar incluyen, por ejemplo, quinolina, isoquinolina, carbazol, dipiridilo, cinnolina, ftalazina, quinazolina, quinoxalina y fenantrolina. Cada resto aromático (Ar) puede seleccionarse independientemente de modo que todos los restos Ar sean iguales o diferentes. Se prefieren restos aromáticos carbocíclicos policíclicos. Los más preferidos son compuestos de Fórmula I en donde cada Ar es naftaleno. Cada resto aromático Ar puede estar no sustituido o sustituido independientemente con 1 a 3 sustituyentes seleccionados de alquilo, alcoxi, alcoxialquilo, hidroxilo, hidroxialquilo, halo y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, cada Ar está no sustituido (excepto por los grupos Y y grupos terminales).

40 Cada grupo de unión (L) puede ser igual o diferente, y puede ser un enlace sencillo carbono a carbono entre los átomos de carbono de restos Ar adyacentes, o un grupo de unión. Los grupos de unión adecuados incluyen uniones alquileno, uniones éter, uniones diacilo, uniones éter-acilo, uniones amino, uniones amido, uniones carbamido, uniones uretano y unión azufre. Los grupos de unión preferidos son uniones alquileno tales como $-CH_2CH(CH_3)_2-$ o $C(CH_3)_2-$; uniones diacilo tales como $-COCO-$ o $-CO(CH_2)_4CO-$; y uniones sulfuro, tales como $-S_1-$ o $-S_x-$. Los grupos de unión más preferidos son uniones alquileno, más preferiblemente $-CH_2-$.

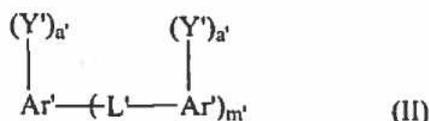
Preferiblemente, Ar de la Fórmula (I) representa naftaleno y más preferiblemente, Ar se deriva de 2-(2-naftiloxi)-etanol. Preferiblemente, cada Ar se deriva de 2-(2-naftiloxi)-etanol, y m es de 2 a 25. Preferiblemente, Y de Fórmula (I) es el grupo $H(O(CR_2)_2)_yO-$, en donde y es de 1 a 6. Más preferiblemente, Ar es naftaleno, Y es $HOCH_2CH_2O-$ y L es $-CH_2-$.

- 5 Los métodos para formar compuestos de Fórmula (I) deberían ser evidentes para los expertos en la materia. Un compuesto aromático de hidroxilo, tal como naftol, puede hacerse reaccionar con un alquileo carbonato (por ejemplo, etileno carbonato) para proporcionar un compuesto de la fórmula $AR-(Y)_a$. Preferiblemente, el compuesto aromático de hidroxilo y el alquileo carbonato se hacen reaccionar en presencia de un catalizador básico, tal como hidróxido sódico acuoso, y a una temperatura de aproximadamente 25 a aproximadamente 300°C, preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 50 a aproximadamente 200°C. Durante la reacción, el agua puede retirarse de la mezcla de reacción por destilación azeotrópica u otros medios convencionales. Si se desea la separación del producto intermedio resultante, una vez completada la reacción (indicado por el cese del desprendimiento de CO_2), el producto de reacción puede recogerse y enfriarse hasta que solidifica. Alternativamente, puede hacerse reaccionar un compuesto aromático de hidroxilo, tal como naftol, con un epóxido, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de butileno u óxido de estireno, en condiciones similares, para incorporar uno o más grupos oxialquileo.

Para formar un compuesto de Fórmula (I), el compuesto intermedio $Ar-(Y)_a$ resultante puede hacerse reaccionar adicionalmente con un hidrocarburo polihalogenado (preferiblemente dihalogenado) (por ejemplo, 1-4-diclorobutano, 2,2-dicloropropano, etc.) o una di- o poli-olefina (por ejemplo, butadieno, isopreno, divinilbenceno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, etc.) para producir un compuesto de Fórmula (I) que tenga grupos de unión alquileo. La reacción de los restos $Ar-(Y)_a$ y una cetona o aldehído (por ejemplo, formaldehído, acetona, benzofenona, acetofenona, etc.) proporciona un compuesto unido mediante alquileo. Puede formarse un compuesto unido a acilo haciendo reaccionar restos $Ar-(Y)_a$ con un diácido o anhídrido (por ejemplo, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, anhídrido succínico, etc.). Pueden proporcionarse uniones sulfuro, polisulfuro, sulfinilo y sulfonilo por reacción de los restos $Ar-(Y)_a$ con un agente sulfurante difuncional adecuado (por ejemplo, monocloruro de azufre, dicloruro de azufre, cloruro de tionilo ($SOCl_2$), cloruro de sulfurilo (SO_2Cl_2 , etc.)). Para proporcionar un compuesto de Fórmula (I) con una unión éter de alquileo, los restos $Ar-(Y)_a$ pueden hacerse reaccionar con un diviniléter. Pueden formarse compuestos de la Fórmula (I), en donde L es una unión directa carbono a carbono, por polimerización mediante acoplamiento oxidativo usando una mezcla de cloruro de aluminio y cloruro cuproso, como se describe, por ejemplo, en P. Kovacic, et al., *J. Polymer Science: Polymer Chem. Ed.*, 21, 457 (1983). Alternativamente, tales compuestos pueden formarse haciendo reaccionar restos $Ar-(Y)_a$ y un metal alcalino como se describe, por ejemplo, en "Catalytic Benzene Coupling on Caesium/Nanoporous Carbon Catalysts", M.G. Stevens, K.M. Sellers, S., Subramoney y H.C. Foley, *Chemical communications*, 2679-2680 (1988).

Para formar compuestos de Fórmula (I), que tengan un grupo de unión alquileo, más preferiblemente un grupo de unión metileno, la base restante en la mezcla de reacción $Ar-(Y)_a$ puede neutralizarse con ácido, preferiblemente con un exceso de ácido (por ejemplo, un ácido sulfónico) y hacerse reaccionar con un aldehído, preferiblemente formaldehído, y preferiblemente en presencia de ácido residual, para proporcionar un alquileo, preferiblemente un compuesto unido mediante puentes de metileno de Fórmula (I). El grado de polimerización de los compuestos de Fórmula I varía de 2 a 101 (correspondiendo a un valor de m de 1 a 100), preferiblemente de 2 a 50, más preferiblemente de 2 a 25.

Los compuestos de Fórmula (II) pueden formarse haciendo reaccionar un compuesto de Fórmula (I) con un agente acilante, y están representados por la fórmula:



en donde:

45 cada Ar' es naftaleno;

cada L' es independientemente un resto de unión que comprende un enlace sencillo carbono-carbono o un grupo de unión;

50 cada Y' es independientemente un resto de fórmula $Z(O(CR_2)_2)_yO-$, en donde Z se deriva de un agente acilante polialquil o polialqueniil succínico que tiene un \bar{M}_n de 100 a 5000, e y' es de 1 a 6; R^2 se selecciona de H, alquilo C_1 a C_6 y arilo; n' es de 2 a 10;

cada a' es independientemente de 0 a 3, con la condición de que al menos un resto Ar' lleve al menos un grupo Y' en el cual Z no es H; y m' es de 1 a 100.

Los agentes acilantes preferidos son agentes acilantes polibutenil succínicos tales como anhídrido polibutenil o poliisobutenil succínico (PIBSA). Preferiblemente, el agente acilante hidrocarbilo succínico tendrá un peso molecular promedio en número (\bar{M}_n) de 200 a 3000, más preferiblemente de 450 a 2500.

5 Los agentes acilantes pueden prepararse por métodos convencionales conocidos por los expertos en la materia tales como métodos de injerto asistidos por cloro, térmicos y por radicales. Los agentes acilantes pueden ser mono- o polifuncionales. Preferiblemente, los agentes acilantes tienen una funcionalidad de menos de 1,3. Los agentes acilantes se usan en la fabricación de dispersantes, y se da una descripción más detallada de los métodos para formar agentes acilantes en la descripción de los dispersantes adecuados, presentada más abajo.

10 Las cantidades molares del compuesto de Fórmula (I) y el agente acilante pueden ajustarse de modo que todo, o solo una parte, tal como 25% o más, 50% o más o 75% o más de los grupos Y se convierten a grupos Y'. En el caso de que el compuesto de Fórmula (I) tenga sustituyentes hidroxilo y/o alquilo hidroxilo, y tales compuestos se hagan reaccionar con un grupo acilante, es posible que todos o una parte de tales sustituyentes hidroxilo y/o alquilo hidroxilo se conviertan en grupos aciloxilo o aciloxilo alquilo. Una forma de sal de los compuestos de Fórmula (II) en la que Z es un grupo acilante, sales que son el resultado de la neutralización con una base (como puede ocurrir, por ejemplo, debido a la interacción con un detergente metálico, ya sea en un paquete aditivo o un lubricante formulado), se considera también dentro del alcance de la invención.

20 Los compuestos de Fórmula (II) pueden derivarse de los compuestos de Fórmula (I) haciendo reaccionar los compuestos de Fórmula (I) con el agente acilante, preferiblemente en presencia de un catalizador ácido líquido, tal como ácido sulfónico, por ejemplo, ácido dodecil benceno sulfónico, ácido paratolueno sulfónico o ácido polifosfórico o un catalizador ácido sólido tal como Amberlyst-15, Amberlyst-36, zeolitas, arcilla de ácido mineral o ácido de volframio polifosfórico; a una temperatura de aproximadamente 0 a aproximadamente 300°C, preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 250°C. En las condiciones anteriores, los agentes acilantes de polibutenil succínico pueden formar diésteres, ésteres de ácido o ésteres de lactona con el compuesto de Fórmula (I).

25 Preferiblemente, las composiciones de aceite lubricante contienen de aproximadamente 0,005 a 15% en masa, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en masa, más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2% en masa de un compuesto de Fórmula (II).

30 El aceite de viscosidad lubricante útil en el contexto de la presente invención puede seleccionarse de aceites lubricantes naturales, aceites lubricantes sintéticos y mezclas de los mismos. El aceite lubricante puede variar en viscosidad de aceites minerales destilados ligeros a aceites lubricantes pesados tales como aceites de motor de gasolina, aceites lubricantes minerales y aceites diésel de altas prestaciones. Generalmente, la viscosidad del aceite varía de aproximadamente 2 centistokes a aproximadamente 40 centistokes, especialmente de aproximadamente 4 centistokes a aproximadamente 20 centistokes, según se mide a 100°C.

35 Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino, aceite de manteca); aceites de petróleo líquido y aceites minerales hidro-refinados tratados con disolventes o tratados con ácido de tipo parafínico, nafténico y mezclas parafínico-nafténico. Los aceites de viscosidad lubricante derivados de carbón o esquistos sirven también como aceites de base útiles.

40 Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites de hidrocarburo y aceites de hidrocarburo sustituidos con halo tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (por ejemplo, polibutilenos, polipropilenos, copolímeros propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos)); alquilbencenos (por ejemplo, dodecilbencenos, tetradecilbencenos, dinonilbencenos, di(2-etilhexil)bencenos); polifenilos (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, polifenoles alquilados); y difenil éteres alquilados y difenil sulfuros alquilados y derivados, análogos y homólogos de los mismos. Son útiles también los aceites sintéticos derivados de un proceso de gas a líquido de hidrocarburos sintetizados de Fischer-Tropsch, que se denominan comúnmente como aceites de base de gas a líquido o "GTL".

45 Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquilo, y derivados de los mismos, donde los grupos hidroxilo terminales se han modificado por esterificación, eterificación, etc., constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Estos se ejemplifican mediante polímeros de polioxilalquilo preparados por polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno y los alquilo y arilo éteres de polímeros de polioxilalquilo (por ejemplo, metil-poliiso-propilenglicol éter que tiene un peso molecular de 1000 o difenil éter de polietilenglicol que tiene un peso molecular de 1000 a 1500); y ésteres mono- y policarboxílicos de los mismos, por ejemplo, los ésteres de ácido acético, ésteres de ácido graso C₃-C₈ mixtos y diéster de oxo ácido C₁₃ de tetraetilenglicol.

55 Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquilo succínicos y ácidos alquenoil succínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido linoleico, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos alquenoil malónicos) con una diversidad de alcoholes (por ejemplo, alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoéter de dietilenglicol, propilenglicol). Los ejemplos específicos de tales ésteres incluyen dibutil adipato, di(2-etilhexil) sebacato, di-n-hexil fumarato, dioctil sebacato, diisooctil azelato, diisododecil azelato, dioctil ftalato, didodecil ftalato, dieicosil sebacato, el 2-etilhexil diéster del dímero

de ácido linoleico y el éster complejo formado haciendo reaccionar un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.

5 Los ésteres útiles como aceites sintéticos incluyen también aquellos fabricados a partir de ácidos monocarboxílicos C₅ a C₁₂ y polioles y poliol ésteres tales como neopentilglicol, trimetilpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.

10 Los aceites basados en silicio tales como aceites de polialquil-, poliaril-, polialcoxi- o poliariloxisilicona y aceites de silicato comprenden otra clase útil de lubricantes sintéticos; tales aceites incluyen tetraetil silicato, tetraisopropil silicato, tetra-(2-etilhexil)silicato, tetra-(4-metil-2-etilhexil)silicato, tetra-(p-terc-butil-fenil)silicato, hexa-(4-metil-2-etilhexil)disiloxano, poli(metil)siloxanos y poli(metilfenil)siloxanos. Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo (por ejemplo, tricresil fosfato, trioctil fosfato, dietil éster de ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos poliméricos.

15 El aceite de viscosidad lubricante puede comprender un material de base del Grupo I, Grupo II o Grupo III o combinaciones de aceite base de los materiales de base mencionados anteriormente. Preferiblemente, el aceite de viscosidad lubricante es un material de base del Grupo II o Grupo III, o una mezcla de los mismos, o una mezcla de un material de base del Grupo I y uno o más del Grupo II y Grupo III. Preferiblemente, una cantidad principal del aceite de viscosidad lubricante es un material de base del Grupo II, Grupo III, Grupo IV o Grupo V, o una mezcla de los mismos. El material de base, o combinación de material de base preferiblemente tiene un contenido de saturados de al menos 65%, más preferiblemente al menos 75%, tal como al menos 85%. Más preferiblemente, el material de base o combinación de material de base tiene un contenido de saturados mayor que 90%. Preferiblemente, el aceite o combinación de aceite tendrá un contenido de azufre menor que 1%, preferiblemente menor que 0,6%, más preferiblemente menor que 0,4% en peso.

20 Preferiblemente, la volatilidad del aceite o combinación de aceite, según se mide por el ensayo de volatilidad de Noack (ASTM D5880), es menor que o igual a 30%, preferiblemente menor que o igual a 25%, más preferiblemente menor que o igual a 20%, lo más preferiblemente menor que o igual a 16%. Preferiblemente, el índice de viscosidad (VI) del aceite o combinación de aceite es de al menos 85, preferiblemente al menos 100, más preferiblemente de aproximadamente 105 a 140.

25 Las definiciones para los materiales de base y los aceites de base en esta invención son las mismas que aquellas encontradas en la Publicación del Instituto de Petróleo Americano (API) "Engine Oil Licensing and Certification System", Industry Services Department, Decimocuarta Edición, diciembre 1996, Suplemento 1, diciembre 1998. Dicha publicación clasifica los materiales de base de la siguiente manera:

30 a) materiales de base del Grupo I, que contienen menos de 90 por ciento de saturados y/o más de 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor que o igual a 80 y menor que 120 usando los métodos de ensayo especificados en la Tabla 1.

35 b) materiales de base del Grupo II, que contienen menos de o igual a 90 por ciento de saturados y menos de o igual a 0,03 por ciento de azufre y que tienen un índice de viscosidad mayor que o igual a 80 y menor que 120 usando los métodos de ensayo especificados en la Tabla 1.

40 c) materiales de base del Grupo III, que contienen más de o igual a 90 por ciento de saturados y menos de o igual a 0,03 por ciento de azufre y que tienen un índice de viscosidad mayor que o igual a 120 usando los métodos de ensayo especificados en la Tabla 1.

d) materiales de base del Grupo IV, que son polialfaolefinas (PAO).

e) materiales de base del Grupo V, que incluyen todos los demás materiales de base no incluidos en los Grupos I, II, III o IV.

Tabla 1 - Método analíticos para el material de base

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

La composición de aceite lubricante incluye al menos un detergente de metal sobrepasado. Un detergente es un aditivo que reduce la formación de depósitos, por ejemplo, depósitos de barniz y laca a alta temperatura en motores; tiene propiedades de neutralización de ácido y es capaz de mantener en suspensión sólidos finamente divididos. Está basado en "jabones" metálicos; esto es, sales metálicas de compuestos orgánicos ácidos, en ocasiones denominados tensioactivos.

Un detergente comprende una cabeza polar con una larga cola hidrófoba. Se incluyen grandes cantidades de una base metálica haciendo reaccionar un exceso de un compuesto metálico, tal como un óxido o un hidróxido, con un gas ácido tal como dióxido de carbono, para dar un detergente sobrepasado que comprende detergente neutralizado como la capa externa de una micela de base metálica (por ejemplo, de carbonato).

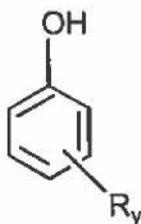
El detergente es preferiblemente un aditivo de metal alcalino o metal alcalinotérreo, tal como una sal sobrepasada de calcio, magnesio, sodio o bario soluble en aceite, o dispersable en aceite, de un tensioactivo seleccionado de fenol, ácido sulfónico, ácido carboxílico, ácido salicílico y ácido nafténico, en donde el sobrepasado se proporciona mediante una sal insoluble en aceite del metal, por ejemplo carbonato, carbonato básico, acetato, formiato, hidróxido u oxalato, que se estabiliza mediante la sal soluble en aceite del tensioactivo. El metal de la sal de tensioactivo soluble en aceite puede ser igual o diferente que la del metal de la sal insoluble en aceite. Preferiblemente, el metal, ya sea el metal de la sal soluble en aceite o insoluble en aceite, es calcio.

El TBN del detergente puede ser bajo, es decir, menor que 50 mg KOH/g, medio, es decir, 50-150 mg KOH/g, o alto, es decir, por encima de 150 mg KOH/g, según se determina mediante ASTM D2896. Preferiblemente, el TBN es medio o alto, es decir mayor que 50 TBN. Más preferiblemente, el TBN es al menos 60, más preferiblemente al menos 100, más preferiblemente al menos 150 y hasta 500, tal como hasta 350 mg KOH/g, según se determina mediante ASTM D2896.

Los tensioactivos para el sistema de tensioactivo del detergente sobrepasado preferiblemente contienen al menos un grupo hidrocarbilo, por ejemplo, como un sustituyente en un anillo aromático. El término "hidrocarbilo" como se usa en la presente memoria significa que el grupo en cuestión está compuesto principalmente de hidrógeno y átomos de carbono y está unido al resto de la molécula mediante un átomo de carbono pero que no excluye la presencia de otros átomos o grupos en una proporción insuficiente para menoscabar las características sustancialmente de hidrocarburo del grupo. Ventajosamente, los grupos hidrocarbilo en los tensioactivos para su uso de acuerdo con la invención son grupos alifáticos, preferiblemente grupos alquilo o alquileo, especialmente grupos alquilo, que pueden ser lineales o ramificados. El número total de átomos de carbono en los tensioactivos debería ser al menos suficiente para conferir la solubilidad en aceite deseada.

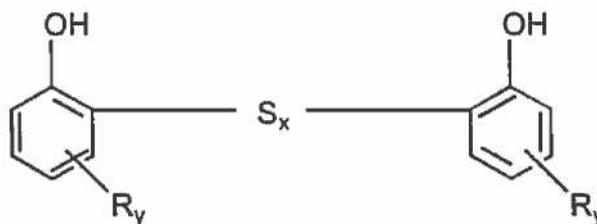
Los fenoles, para su uso en la preparación de detergentes, pueden estar no sulfurados o, preferiblemente sulfurados. Además, el término "fenol", como se usa en la presente memoria, incluye fenoles que contienen más de un grupo hidroxilo (por ejemplo, alquil catecoles) o anillos aromáticos condensados (por ejemplo, alquil naftoles) y fenoles que se han modificado por reacción química, por ejemplo, fenoles unidos mediante puentes de alquileo y fenoles condensados con base de Mannich; y fenoles de tipo saligenina (producidos por la reacción de un fenol y un aldehído en condiciones básicas).

Los fenoles preferidos pueden derivarse de la fórmula:



donde R representa un grupo hidrocarbilo e y representa de 1 a 4. Donde y es mayor que 1, los grupos hidrocarbilo pueden ser iguales o diferentes.

Los fenoles se usan frecuentemente en forma sulfurada. Los fenoles de hidrocarbilo sulfurados típicamente pueden estar representados por la fórmula:



donde x generalmente es de 1 a 4. En algunos casos, pueden unirse más de dos moléculas de fenol mediante enlaces tipo puente de S_x .

5 En las fórmulas anteriores, los grupos hidrocarbilo representados por R son ventajosamente grupos alquilo, que ventajosamente contienen de 5 a 100, preferiblemente de 5 a 40, especialmente de 9 a 12 átomos de carbono, siendo el número promedio de átomos de carbono en todos los grupos R de al menos 9 para asegurar una solubilidad adecuada en aceite. Los grupos alquilo preferidos son grupos nonilo (tripropileno).

En el siguiente análisis, los fenoles sustituidos con hidrocarbilo por conveniencia se denominarán alquilfenoles.

10 Un agente sulfurante para su uso en la preparación de fenol sulfurado o fenato puede ser cualquier compuesto o elemento que introduzca grupos en enlace tipo puente $-(S)_x-$ entre los grupos de monómero de alquil fenol, en donde x es generalmente de 1 a aproximadamente 4. De esta manera, la reacción puede realizarse con azufre elemental o un haluro del mismo, por ejemplo, dicloruro de azufre o, más preferiblemente, monocloruro de azufre. Si se usa azufre elemental, la reacción de sulfurización puede efectuarse por calentamiento del compuesto de alquil fenol de 50 a 250, preferiblemente de al menos 100°C. El uso de azufre elemental típicamente producirá una mezcla de grupos de unión $-(S)_x-$ como se ha descrito anteriormente. Si se usó un haluro de azufre, la reacción de sulfurización puede efectuarse tratando el alquilfenol de -10 a 120, preferiblemente a al menos 60°C. La reacción puede conducirse en presencia de un diluyente adecuado. El diluyente comprende ventajosamente un diluyente orgánico sustancialmente inerte, por ejemplo aceite mineral o un alcano. En cualquier caso, la reacción se conduce durante un periodo de tiempo suficiente para efectuar la reacción sustancial. Generalmente se prefiere emplear de 0,1 a 5 moles del material de alquilfenol por equivalente del agente sulfurante.

Donde se usa un sulfuro elemental como el agente sulfurante, puede ser deseable usar un catalizador básico, por ejemplo, hidróxido sódico o una amina orgánica, preferiblemente una amina heterocíclica (por ejemplo, morfina).

Los detalles de los procesos de sulfurización los conocen bien los expertos en la materia.

25 Independientemente del modo en el que se preparan, los alquilfenoles sulfurados útiles en la preparación de detergentes sobrecargados generalmente comprenden diluyente y alquilfenoles no reaccionados y generalmente contienen de 2 a 20% en masa, preferiblemente de 4 a 14% en masa y, más preferiblemente, de 6 a 12% en masa basado en azufre, con respecto a la masa del alquilfenol sulfurado.

Como se ha indicado anteriormente, el término "fenol", como se usa en la presente memoria, incluye fenoles que se han modificado por reacción química con, por ejemplo, un aldehído y fenoles condensados con base de Mannich.

30 Los aldehídos con los que pueden modificarse los fenoles incluyen, por ejemplo, formaldehído, propionaldehído y butiraldehído. El aldehído preferido es formaldehído. Los fenoles modificados con aldehído adecuados para su uso se describen, por ejemplo, en el documento US-A-5 259 967.

Los fenoles condensados con base de Mannich se preparan por reacción de un fenol, un aldehído y una amina. Los ejemplos de fenoles condensados con base de Mannich adecuados se describen en el documento GB-A-2 121 432.

35 En general, los fenoles pueden incluir sustituyentes distintos de aquellos mencionados anteriormente siempre y cuando tales sustituyentes no afecten significativamente a las propiedades tensioactivas de los fenoles. Son ejemplos de tales sustituyentes grupos metoxi y átomos de halógeno.

40 Los ácidos salicílicos usados de acuerdo con la invención pueden ser no sulfurados o sulfurados, y pueden estar modificados químicamente y/o contener sustituyentes adicionales, por ejemplo, como se ha analizado anteriormente para los fenoles. Pueden usarse también procesos similares a aquellos descritos anteriormente para sulfurar un ácido salicílico sustituido con hidrocarbilo y los conocen bien los expertos en la materia. Los ácidos salicílicos se preparan típicamente por carboxilación, por el proceso de Kolbe-Schmitt de fenóxidos y, en este caso, generalmente se obtendrán (normalmente en un diluyente) mezclados con fenol no carboxilado.

45 Los sustituyentes preferidos en los ácidos salicílicos solubles en aceite a partir de los cuales pueden derivarse los detergentes sobrecargados de acuerdo con la invención, son los sustituyentes representados por R en el análisis anterior de fenoles. En ácidos salicílicos sustituidos con alquilo, los grupos alquilo ventajosamente contienen de 5 a 100, preferiblemente de 9 a 30, especialmente de 14 a 20 átomos de carbono.

Los ácidos sulfónicos usados de acuerdo con la invención se obtienen típicamente por sulfonación de hidrocarburos aromáticos sustituidos con hidrocarbilo, especialmente sustituidos con alquilo, por ejemplo, aquellos obtenidos del fraccionamiento del petróleo por destilación y/o extracción, o por alquilación de hidrocarburos aromáticos. Los ejemplos incluyen aquellos obtenidos alquilando benceno, tolueno, xileno, naftaleno, bifenilo o sus derivados halógeno, por ejemplo, clorobenceno, clorotolueno o cloronaftaleno. La alquilación de hidrocarburos aromáticos puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador con agentes alquilantes que tienen de 3 a más de 100 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, haloparafinas, olefinas que pueden obtenerse por deshidrogenación de parafinas y poliolefinas, por ejemplo, polímeros de etileno, propileno y/o buteno. Los ácidos alquilaril sulfónicos normalmente contienen de 7 a 100 o más átomos de carbono. Preferiblemente contienen de 16 a 80, o de 12 a 40 átomos de carbono por resto aromático sustituido con alquilo, dependiendo de la fuente de la que se obtengan.

Cuando se neutralizan estos ácidos alquilaril sulfónicos para proporcionar sulfonatos, los disolventes de hidrocarburo y/o aceites diluyentes pueden incluirse también en la mezcla de reacción, así como promotores y agentes de control de la viscosidad.

Otro tipo de ácido sulfónico que puede usarse de acuerdo con la invención comprende ácidos alquil fenol sulfónicos. Tales ácidos sulfónicos pueden estar sulfurados. Estén sulfurados o no sulfurados, se cree que estos ácidos sulfónicos tienen propiedades tensioactivas comparables a aquellas de los ácidos sulfónicos, más que propiedades tensioactivas comparables con las de los fenoles.

Los ácidos sulfónicos adecuados para su uso de acuerdo con la invención incluyen también ácidos alquil sulfónicos, tales como ácidos alquenoil sulfónicos. En tales compuestos, el grupo alquilo contiene adecuadamente de 9 a 100, ventajosamente de 12 a 80, especialmente de 16 a 60 átomos de carbono.

Los ácidos carboxílicos que pueden usarse de acuerdo con la invención incluyen ácidos mono- y dicarboxílicos. Los ácidos monocarboxílicos preferidos son ácidos que contienen de 1 a 30, especialmente de 8 a 24 átomos de carbono. (Donde esta memoria descriptiva indica el número de átomos de carbono en un ácido carboxílico, el átomo o átomos de carbono en el grupo o grupos carboxílico están incluidos en ese número). Los ejemplos de ácidos monocarboxílicos son ácido iso-octanoico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido palmítico y ácido behémico. El ácido iso-octanoico, si se desea, puede usarse en forma de la mezcla de isómeros de ácido C₈ comercializada por Exxon Chemicals con el nombre comercial "Cekanoic". Otros ácidos adecuados son aquellos con sustitución terciaria en el átomo de carbono α y ácidos dicarboxílicos con más de 2 átomos de carbono que separan los grupos carboxílicos. Además, los ácidos dicarboxílicos con más de 35, por ejemplo, 36 a 100 átomos de carbono son adecuados también. Los ácidos carboxílicos insaturados pueden estar sulfurados. Aunque los ácidos salicílicos contienen un grupo carboxílico, con fines de la presente invención se consideran que son un grupo diferente de tensioactivos, no se considera que sean tensioactivos de ácido carboxílico. (Ni aunque contienen un grupo hidroxilo, se les considera tensioactivos de fenol).

Ejemplos de otros tensioactivos que pueden usarse de acuerdo con la invención incluyen los siguientes compuestos y derivados de los mismos: ácidos nafténicos, especialmente ácidos nafténicos que contienen uno o más grupos alquilo, ácidos dialquifosfónicos, ácidos dialquiltiofosfónicos, y ácidos dialquiltiofosfóricos, alcoholes de alto peso molecular (preferiblemente etoxilados), ácidos ditiocarbámicos, tiofosfinas y dispersantes. Los tensioactivos de estos tipos los conocen bien los expertos en la materia. Tensioactivos de tipo fenol unido mediante carboxialquileno sustituido con hidrocarbilo o ésteres de dihidrocarbilo de ácidos alquilenos dicarboxílicos, estando el grupo alquilenos sustituido con un grupo hidroxilo y un grupo ácido carboxílico adicional, o moléculas poliaromáticas unidas mediante alquilenos, cuyos restos aromáticos comprenden al menos un fenol sustituido con hidrocarbilo y al menos un carboxi fenol, pueden ser adecuados también para su uso en la presente invención; tales tensioactivos se describen en el documento EP-A-708 171.

Otros ejemplos de detergentes útiles en la presente invención son hidrocarbilo fenatos de metal alcalinotérrico, opcionalmente sulfurados, que se han modificado mediante ácidos carboxílicos tales como ácido esteárico, por ejemplo como se describe en el documento EP-A- 271 262 (LZ-Adibis); y fenolatos como se describe en el documento EP-A- 750 659 (Chevron).

Son adecuados también para su uso en la presente invención los compuestos de metal sobrepasado, preferiblemente detergentes de calcio sobrepasado que contienen al menos dos grupos tensioactivos, tales como fenol, ácido sulfónico, ácido carboxílico, ácido salicílico y ácido nafténico, que pueden obtenerse por fabricación de un material híbrido en el que dos o más grupos tensioactivos diferentes se incorporan durante el proceso de sobrepasado.

Son ejemplos de materiales híbridos una sal de calcio sobrepasada de tensioactivos de fenol y ácido sulfónico; una sal de calcio sobrepasada de tensioactivos de fenol y ácido carboxílico; una sal de calcio sobrepasada de tensioactivos de fenol, ácido sulfónico y ácido salicílico; y una sal de calcio sobrepasada de tensioactivos de fenol y ácido salicílico.

En el caso donde al menos dos compuestos de metal sobrepasados están presentes, puede usarse cualquier proporción adecuada en masa, preferiblemente la proporción masa a masa de uno cualquiera del compuesto de

metal sobrepasado a otro cualquiera compuesto de metal sobrepasado está en el intervalo de 5:95 a 95:5; tal como de 90:10 a 10:90; más preferiblemente de 20:80 a 80:20; especialmente de 70:30 a 30:70; ventajosamente de 60:40 a 40:60.

5 El detergente híbrido preferiblemente incluye al menos 5% en masa de salicilato, más preferiblemente al menos 10% en masa de salicilato. El detergente híbrido preferiblemente incluye al menos 5% en masa de fenato. La cantidad de salicilato y fenato en el detergente híbrido puede determinarse usando técnicas tales como cromatografía, espectroscopia y/o valoración, bien conocidas por los expertos en la materia. El detergente híbrido puede incluir también otros tensioactivos tales como sulfonato, fenato sulfurado, tiofosfato, naftenato o carboxilato soluble en aceite. El detergente híbrido puede incluir al menos 5% en masa de sulfonato. Los grupos tensioactivos se
10 incorporan durante el proceso de sobrepasado.

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

15 Mediante la expresión "sal de calcio sobrepasada de tensioactivos" se entiende un detergente sobrepasado en el que los cationes metálicos de la sal de metal insoluble en aceite son esencialmente cationes calcio. Pueden estar presentes pequeñas cantidades de otros cationes en la sal de metal insoluble en aceite, pero típicamente al menos 80, más típicamente al menos 90, por ejemplo al menos 95% en moles de los cationes en la sal de metal insoluble en aceite son iones calcio. Cationes distintos de calcio pueden derivarse, por ejemplo, del uso en la fabricación del detergente sobrepasado de una sal de tensioactivo en la que el catión es un metal distinto de calcio. Preferiblemente, la sal de metal del tensioactivo también es calcio.

20 Preferiblemente, el TBN del detergente híbrido es al menos 300 mg KOH/g, tal como al menos 330 mg KOH/g, más preferiblemente al menos 350 mg KOH/g, más preferiblemente al menos 400 mg KOH/g, lo más preferiblemente en el intervalo de 400 a 600 mg KOH/g, tal como hasta 500 mg KOH/g, según se determina mediante ASTM D2896.

25 Preferiblemente, la cantidad de detergente en la composición de aceite lubricante es de al menos 0,5, preferiblemente está en el intervalo de 5 a 50, más preferiblemente de 8 a 50% en masa basado en la cantidad total de la composición de aceite lubricante.

Los detergentes pueden estar o no borados, y típicamente el compuesto que contribuye al boro, por ejemplo, borato metálico, se considera que forma parte del sobrepasado. El detergente puede incluir tanto un detergente no borado como un detergente borado.

30 Los detergentes preferiblemente tienen un contenido de cenizas sulfatadas (según determinada por ASTM D874) de al menos 0,85%, más preferiblemente al menos 1,0% e incluso más preferiblemente al menos 1,2%.

La composición de aceite lubricante puede incluir al menos un dispersante. Un dispersante es un aditivo para una composición lubricante cuya función principal es mejorar la limpieza del motor.

35 Una clase destacada de dispersantes es la de "sin cenizas", que se refiere a un material orgánico no metálico que no forma sustancialmente cenizas en la combustión, a diferencia de materiales que forman cenizas que contienen metal. Los dispersantes sin cenizas comprenden un hidrocarburo de cadena larga con una cabeza polar, derivándose la polaridad de la inclusión de, por ejemplo, un átomo de O, P o N. El hidrocarburo es un grupo oleófilo que confiere solubilidad en aceite, que tiene por ejemplo de 40 a 500 átomos de carbono. De esta manera, los dispersantes sin cenizas pueden comprender una estructura básica de hidrocarburo polimérico soluble en aceite que tiene grupos funcionales que son capaces de asociarse con las partículas a dispersar.

40 Los ejemplos de dispersantes sin cenizas son succinimidas, por ejemplo, anhídrido poliisobuteno succínico; y productos de condensación de poliamina que pueden estar borados o no borados.

Si está presente, el dispersante está presente preferiblemente en una cantidad de 0,5 a 5% en masa, basado en la cantidad total de la composición lubricante.

45 La composición de aceite lubricante puede incluir también al menos un aditivo anti-desgaste. El aditivo anti-desgaste puede ser metálico o no metálico, preferiblemente del primer tipo.

50 Las sales de metal de dihidrocarbilo ditiofosfato son ejemplos de aditivos anti-desgaste. El metal en el dihidrocarbilo ditiofosfato puede ser un metal alcalino o alcalinotérreo o aluminio, plomo, estaño, molibdeno, manganeso, níquel o cobre. Se prefieren sales de zinc, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 1,5, preferiblemente de 0,5 a 1,3% en masa, basado en la masa total de la composición de aceite lubricante. Pueden prepararse de acuerdo con técnicas conocidas formando en primer lugar un ácido dihidrocarbilo ditiofosfórico (DDPA), normalmente por reacción de uno o más alcoholes o un fenol con P₂S₅ y neutralizando después el DDPA formado con un compuesto de zinc. Por ejemplo, el ácido ditiofosfórico puede prepararse haciendo reaccionar mezclas de alcoholes primarios y secundarios. Alternativamente, pueden prepararse múltiples ácidos ditiofosfóricos que comprenden ambos grupos hidrocarbilo que son enteramente secundarios y grupos hidrocarbilo que son enteramente primarios. Para crear la sal de zinc,
55 puede usarse cualquier compuesto de zinc básico o neutro, aunque los óxidos, hidróxidos y carbonatos son los que

se emplean de manera general. Los aditivos comerciales frecuentemente contienen un exceso de zinc debido al uso de un exceso del compuesto de zinc básico en la reacción de neutralización.

Los dihidrocarbilo ditiofosfatos de zinc preferidos son sales solubles en aceite de ácidos de dihidrocarbilo ditiofosfóricos y pueden estar representados por la siguiente fórmula:



donde R y R¹ pueden ser radicales hidrocarbilo iguales o diferentes que contienen de 1 a 18, preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono e incluyen radicales tales como alquilo, alquenilo, arilo, arilalquilo, alcarilo y radicales cicloalifáticos. Los grupos R y R¹ particularmente preferidos son grupos alquilo de 2 a 8 átomos de carbono. De esta manera, los radicales, por ejemplo, pueden ser etilo, n-propilo, l-propilo, n-butilo, l-butilo, sec-butilo, amilo, n-hexilo, l-hexilo, n-octilo, decilo, dodecilo, octadecilo, 2-etilhexilo, fenilo, butilfenilo, ciclohexilo, metilciclopentilo, propenilo, butenilo. Para obtener solubilidad en aceite, el número total de átomos de carbono (es decir, en R y R¹) en el ácido ditiofosfórico, generalmente será de 5 o mayor. El dihidrocarbilo ditiofosfato de zinc, por lo tanto, puede comprender dialquil ditiofosfatos de zinc.

Si está presente, el aditivo anti-desgaste está presente preferiblemente en una cantidad de 0,10 a 3,0% en masa, basado en la cantidad total de la composición lubricante.

La composición de aceite lubricante puede incluir también al menos un antioxidante. El antioxidante puede ser amínico o fenólico. Como ejemplos de aminas pueden mencionarse aminas aromáticas secundarias tales como diarilaminas, por ejemplo difenilaminas, en donde cada grupo fenilo está sustituido con alquilo con un grupo alquilo que tiene de 4 a 9 átomos de carbono. Como ejemplos de antioxidantes pueden mencionarse fenoles con impedimentos estéricos, incluyendo mono-fenoles y bis-fenoles.

Preferiblemente, el antioxidante, si está presente, se proporciona en la composición en una cantidad de hasta 3% en masa, basado en la cantidad total de la composición lubricante.

Pueden proporcionarse otros aditivos tales como reductores del punto de congelación, antiespumantes, inhibidores del óxido metálico, reductores del punto de congelación y/o desemulsionantes, si fuera necesario.

Las expresiones "soluble en aceite" o "dispersable en aceite", como se usan en la presente memoria, no indican necesariamente que los compuestos o aditivos sean solubles, disolubles, miscibles o capaces de ser suspendidos en aceite en todas las proporciones. Esto no significa, sin embargo, que sean, por ejemplo, dispersables de forma soluble o estable en aceite en una extensión suficiente para ejercer su efecto pretendido en el entorno en el que se emplea el aceite. Además, la incorporación adicional de otros aditivos puede permitir también la incorporación de niveles más altos de un aditivo particular, si se desea.

Las composiciones lubricantes de esta invención comprenden componentes individuales definidos (es decir, diferentes) que pueden permanecer o no químicamente iguales antes y después del mezclado.

Puede ser deseable, aunque no esencial, preparar uno o más paquetes de aditivos o concentrados que comprenden los aditivos, de modo que los aditivos pueden añadirse simultáneamente al aceite de viscosidad lubricante para formar la composición de aceite lubricante. La disolución del paquete o paquetes de aditivos en el aceite lubricante puede facilitarse mediante disolventes y mezclando a la vez con calentamiento moderado, pero esto no es esencial. El paquete o paquetes de aditivos típicamente se formularán para que contengan el aditivo o aditivos en las cantidades apropiadas para proporcionar la concentración deseada y llevar a cabo la función pretendida en la formulación final cuando el paquete o paquetes de aditivos se combinan con una cantidad predeterminada de lubricante base.

De esta manera, los aditivos pueden mezclarse con pequeñas cantidades de aceite base u otros disolventes compatibles junto con otros aditivos deseables para formar paquetes de aditivos que contienen ingredientes activos en una cantidad, basada en el paquete de aditivo de, por ejemplo, de 2,5 a 90, preferiblemente de 5 a 75, más preferiblemente de 8 a 60% en masa de aditivos en las proporciones apropiadas, siendo el resto aceite base.

Las formulaciones finales pueden contener típicamente aproximadamente de 5 a 40% en masa del paquete o paquetes de aditivos, siendo el resto aceite base.

La presente invención se ilustra, aunque no se limita, mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1 de Síntesis

50 Preparación de un compuesto de Fórmula (II):

Etapas 1 - Preparación de 2-(2-naftiloxi) etanol

5 Se cargó un recipiente de resina de dos litros, equipado con agitador mecánico, condensador/trampa de Dean-Stark y entradas para nitrógeno, con 2-naftol (600 g, 4,16 moles), etilen carbonato (372 g, 4,22 moles) y xileno (200 g), y la mezcla se calentó a 90°C en atmósfera de nitrógeno. Se añadió hidróxido sódico acuoso (50% en masa, 3,0 g) y el agua se retiró por destilación azeotrópica a 165°C. La mezcla de reacción se mantuvo a 165°C durante 2 horas. El CO₂ se desprendió a medida que progresaba la reacción y se determinó que la reacción casi se había completado cuando cesó el desprendimiento de CO₂. El producto se recogió y solidificó mientras se enfriaba a temperatura ambiente. Se confirmó que se había completado la reacción por FT-IR y HPLC. La estructura del producto 2-(2-naftiloxi) etanol se confirmó por RMN de ¹H y ¹³C.

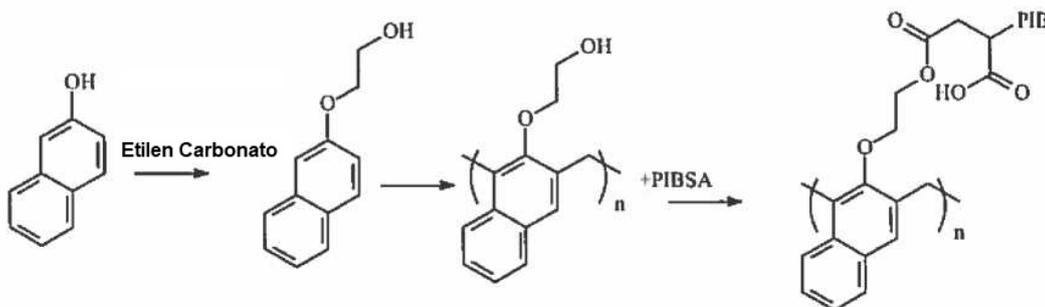
Etapa 2 - Oligomerización de 2-(2-naftiloxi) etanol

10 Se cargó un recipiente de resina de dos litros equipado con agitador mecánico, condensador/trampa de Dean-Stark y entradas para nitrógeno, con 2-(2-naftiloxi) etanol de la Etapa 1, tolueno (200 g), SA 117 (60,0 g) y la mezcla se calentó a 70°C en atmósfera de nitrógeno. Se añadió para-formaldehído durante 15 min a 70-80°C y se calentó a 90°C y la mezcla de reacción se mantuvo a esa temperatura durante de 30 min a 1 hora. La temperatura aumentó gradualmente de 110°C a 120°C durante 2-3 horas y se retiró el agua (75-83 ml) por destilación azeotrópica. El polímero se recogió y solidificó mientras se enfriaba a temperatura ambiente. Se determinó el \bar{M}_n por GPC usando un patrón de poliestireno corregido con el volumen de elución de 2-(2-naftiloxi) etanol como patrón interno. Se usó THF como eluyente. (\bar{M}_n de 1000 dalton). La RMN de ¹H y ¹³C confirmó la estructura. FDMS y MALDI-TOF indican que el producto contiene una mezcla de oligómero de 2-(2-naftiloxi) etanol unido mediante metileno de Fórmula (I) que contiene de 2 a 24 unidades 2-(2-naftiloxi) etanol (m es de 1 a 23).

20 Etapa 3 - Reacción del oligómero de 2-(2-naftiloxi) etanol unido mediante etileno y un agente acilante (PIBSA)

25 Se cargó un recipiente de resina de cinco litros equipado con agitador mecánico, condensador/trampa de Dean-Stark, entradas para nitrógeno y embudo adicional con poli (2-(2-naftiloxi) etanol)-co-formaldehído de la Etapa 2, tolueno (200 g), y la mezcla se calentó a 120°C en atmósfera de nitrógeno. Se añadió anhídrido poliisobutenil succínico (PIBSA \bar{M}_n de 450, 2.500 g) se añadió en porciones (~250 g a intervalos de 30 min) y la temperatura se mantuvo a 120°C durante 2 horas seguido de calentamiento a 140°C con purga de nitrógeno durante 2 horas adicionales para separar todos los disolventes a un peso constante. Se añadió aceite base (AMEXOM 100 N, 1100 g) y el producto se recogió a temperatura ambiente. GPC y FT-IR confirmaron la estructura deseada.

A continuación se muestra el esquema de reacción que representa la síntesis anterior:



30

Ejemplo 1 de Funcionamiento

35 Los siguientes ejemplos usan un ensayo centrífugo de sustracción de agua que evalúa la capacidad de un aceite para sustraer el agua de una mezcla de ensayo preparada de aceite y agua. El ensayo usa una centrífuga Alfa Laval MAB103B 2.0 acoplada a una bomba peristáltica Watson Marlow. La centrífuga se sella con 800 ml de agua. Se realiza una medición de la cantidad de depósitos formados en la centrífuga durante el ensayo. Se mezclan entre sí cantidades medidas previamente de agua y aceite de ensayo, y después se hacen pasar a través de la centrífuga a una velocidad de 2 litros/min. El ensayo se ejecuta durante una hora y media, permitiendo que la mezcla pase a través de la centrífuga aproximadamente 10 veces. La centrífuga se pesa antes y después del ensayo. Un lubricante para motor diésel de pistón troncal pobre producirá una mayor cantidad de depósitos en el sistema centrífugo.

	Ejemplo 1 Comparativo	Ejemplo 2 Comparativo	Ejemplo 3
Salicilato de calcio 225 BN	6,35	6,35	6,35

ES 2 731 475 T3

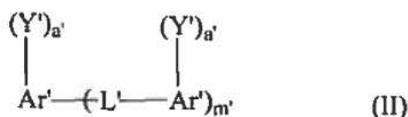
Salicilato de calcio 350 BN	4,48	4,48	4,48
ZDDP	0,36	0,36	0,36
Diluyente	0,73	0,73	0,73
Compuesto de Fórmula (II)	-	-	1,00
PIBSA-PAM	-	1,00	-
Aceite base GP II	70,46	69,66	69,66
Material de base brillante GP I	17,62	17,42	17,42
Resultados del Ensayo de Sustracción Alfa Laval			
Diferencia en la cubeta	7	88	7
Tasa	Película fina de depósito blanco/amarillo	Emulsión pesada	Depósitos de color marrón claro irregular
Diferencia en la campana	1	1	1
Tasa	Película de aceite	Película de aceite	Película de aceite
Disco superior	2	16	2
Tasa	Película fina amarilla	Emulsión pesada	Depósitos de color marrón claro en el borde
Diferencia disco y distancia	28	35	30
Tasa	Película de aceite	Emulsión pesada	Puntos de depósitos marrones
Masa total de depósitos medida, gramos	38	140	40

5 El Ejemplo 1 Comparativo no incluye un dispersante y, por lo tanto, muestra una buena separación de agua. El Ejemplo 2 Comparativo incluye un dispersante de PIBSA-PAM y demuestra que este provoca que se forme una emulsión entre el agua y la composición de aceite lubricante, que da como resultado la producción de una mayor cantidad de depósitos. El Ejemplo 3, que está de acuerdo con la invención, muestra que el uso del compuesto fórmula (II) tiene un pequeño efecto emulsionante y es comparable con cuando no se usa ningún dispersante. Por lo tanto, el Ejemplo 3 produce una menor cantidad de depósitos que el Ejemplo 2 Comparativo. De esta manera, se prefiere el compuesto de fórmula (II) sobre el uso de PIBSA-PAM.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de aceite lubricante que tiene un número base total de al menos 15 mg KOH/g, según se determina mediante ASTM D2896, incluyendo la composición:

- al menos 40% en masa de un aceite de viscosidad de lubricante;
- 5 - al menos un detergente de metal sobrepasado; y
- al menos un compuesto de Fórmula (II)



en donde

- cada Ar' es naftaleno;
- 10 cada L' es independientemente un resto de unión que comprende un enlace sencillo carbono-carbono o un grupo de unión;
- cada Y' es independientemente un resto de la fórmula $Z(O(CR^2)_n)_yO-$, en donde Z se deriva de un agente acilante polialquilo o polialquenoil succínico que tiene un \bar{M}_n de 100 a 5000, e y' es de 1 a 6; R² se selecciona de H, alquilo C₁ a C₆ y arilo; n' es de 2 a 10;
- 15 cada a' es independientemente de 0 a 3, con la condición de que al menos un resto Ar' lleve al menos un grupo Y' en el cual Z no sea H; y
- m' es de 1 a 100.
- 2. La composición de aceite lubricante según la reivindicación 1, en donde Y' es ZOCH₂CH₂O-, Z es un grupo acilo y L' es CH₂.
- 20 3. La composición de aceite lubricante según la reivindicación 2, en donde Ar' se deriva de 2-(2-naftiloxi)-etanol y m' es de 2 a 25.
- 4. Un método para hacer funcionar un motor diésel de pistón troncal, incluyendo el método la etapa de lubricar el motor con la composición de aceite lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3.
- 25 5. Un método para reducir los depósitos en un motor diésel de pistón troncal, incluyendo el método las etapas de lubricar el motor con la composición de aceite lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 y hacer funcionar el motor.
- 6. Un método para mejorar la capacidad de dispersión de asfalteno en un motor diésel de pistón troncal, incluyendo el método la etapa de lubricar el motor con la composición de aceite lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3.
- 30 7. Un método para hacer funcionar un motor diésel de cruceta, incluyendo el método la etapa de lubricar el cárter del motor con la composición de aceite lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3.
- 8. Un método para reducir los depósitos en un motor diésel de cruceta, incluyendo el método las etapas de lubricar el motor con la composición de aceite lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, y hacer funcionar el motor.
- 35 9. Los métodos según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en donde dicho motor tiene un sistema centrífugo que incluye un medio de sellado.
- 10. Los métodos según la reivindicación 9, en donde dicho medio de sellado es agua.