

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 987**

51 Int. Cl.:

**C10M 141/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.05.2011 PCT/EP2011/057585**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.11.2011 WO11141495**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2011 E 11718753 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2020 EP 2569404**

54 Título: **Composición de aceite lubricante para motores diésel**

30 Prioridad:

**09.05.2011 JP 2011104510**  
**11.05.2010 JP 2010109425**

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

**03.08.2020**

73 Titular/es:

**SHELL LUBRICANTS JAPAN K.K. (100.0%)**  
**Daiba Frontier Building, 3-2, Daiba 2 chome,**  
**Minato-ku**  
**Tokyo 135-8074, JP**

72 Inventor/es:

**HANYUDA, KIYOSHI y**  
**WAKIZONO, TETSUO**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

ES 2 776 987 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 para motores diésel

**Campo técnico de la invención**

5 La presente invención se refiere a una composición de aceite lubricante para motores diésel y, en particular, se refiere a una composición de aceite lubricante para motores diésel que tiene una detergencia de motor (pistón) excelente y con bajo contenido de cenizas a pesar de que no incorpora detergentes metálicos.

**Antecedentes de la invención**

10 Un filtro de partículas diésel (en adelante, en la presente memoria, DPF), que se considera como una manera efectiva de limpiar la materia en partículas (en adelante PM) en los gases de escape de los motores diésel, puede estar expuesto a obstrucciones del filtro debidas a los componentes metálicos en el aceite de motor usado. Por ejemplo, se conoce que las cenizas que proceden de los aceites de motor diésel se acumulan en el DPF, y que esto da lugar a una reducción en la eficiencia de limpieza de la PM y a una reducción en la vida útil del DPF, de manera que se considera necesario reducir la ceniza sulfatada en el aceite de motor diésel, en otras palabras, reducir el contenido de ceniza.

15 Esto ha significado que los aceites de motor, y los aceites de motor diésel en particular, han tenido un historial de cambios debido a los cambios en el combustible. Por ejemplo, las emisiones de partículas, de monóxido de carbono y de NOx de la contaminación atmosférica debida a los gases de escape son ahora un problema y, en particular, el contenido de azufre en los aceites diésel ha disminuido drásticamente en los últimos diez años o más, desde no más de 500 ppm a no más de 10 ppm. Debido a estas contramedidas en los gases de escape, se ha instalado un dispositivo de postratamiento conocido como un DPF en los motores diésel. Pero con el fin de prevenir la obstrucción de los DPFs, ha surgido la necesidad de aceites de motor con bajo contenido de cenizas.

20

Además, en el caso del contenido de azufre, debido a que el ácido sulfúrico se forma por combustión y a que el ácido sulfúrico formado de esta manera tiene un efecto nocivo sobre la detergencia y el desgaste del pistón, y debido a que se conoce que el fósforo en los aceites de los motores envenena los catalizadores de purificación de los gases de escape, ahora es concebible una tendencia cada vez más fuerte a favor de los aceites de motor con bajo contenido de cenizas/bajo contenido de fósforo/bajo contenido de azufre, conocidos como aceites de motor con "bajo contenido en SAPS".

25

En este movimiento hacia contenidos más bajos de cenizas, que tiene un efecto importante sobre el rendimiento requerido de los aceites de motores diésel indicados anteriormente, es necesario reducir las cantidades mezcladas de aditivos que contienen metales, tales como detergentes metálicos que imparten detergencia de motor y dialquiltiofosfatos de zinc (ZnDTP), que imparten un rendimiento antidesgaste.

30

Con el fin de prevenir la obstrucción del DPF indicada anteriormente, puede considerarse una composición de aceite de motor con bajo contenido de cenizas que no contenga aditivos metálicos, pero si el componente metálico simplemente se reduce en comparación con las composiciones de aceite de motor de la técnica anterior, el resultado será una reducción en funciones importantes, concretamente, detergencia del motor, rendimiento antidesgaste y estabilidad oxidativa de la composición de aceite de motor.

35

Por ejemplo, la patente japonesa abierta a inspección pública 2007-254559 (Referencia de patente 1) tiene como objetivo una composición de aceite de motor diésel con bajo contenido de cenizas, pero la ceniza sulfatada todavía es considerable, hasta el 0,6% en masa, y contiene además un detergente metálico, de manera que siempre que use una cantidad pequeña de detergente metálico, la situación es que continúa la técnica anterior incluso con el objetivo de un aceite de motor con bajo contenido de cenizas.

40

Además, la patente japonesa abierta a inspección pública 2006-176672 (Referencia de patente 2) tiene como objetivo un aceite lubricante para motores de combustión interna con una estabilidad oxidativa superior debido a un componente con bajo contenido de cenizas. Intenta ofrecer una mayor viscosidad y un índice de acidez en este aceite con bajo contenido de cenizas, pero no se centra especialmente en la detergencia del pistón. Además, la ceniza sulfatada en los ejemplos es extremadamente grande, del 0,99 al 1,01% en masa.

45

La presente invención pretende obtener una composición de aceite lubricante para su uso en motores diésel de manera que se mantenga una excelente detergencia del motor (pistón) mientras se previenen obstrucciones del DPF y se reduce el desgaste en los trenes de válvulas, incluso sin la inclusión de un detergente metálico.

La presente invención, sin la inclusión de un detergente metálico, mantiene una excelente detergencia del pistón del motor mientras previene obstrucciones del DPF y el desgaste en los trenes de válvulas, mediante la creación de un equilibrio entre los ditiofosfatos de zinc, las succinimidias y los antioxidantes basados en amina añadidos al aceite base.

50

## Sumario de la invención

Según la presente invención, se proporciona una composición de aceite lubricante para su uso en motores diésel que comprende, en el aceite base, no más del 0,3% en masa de ceniza sulfatada, del 0,01 al 0,2% en masa de nitrógeno en succinimidias, del 0,05 al 0,12% en masa de zinc en ditiofosfatos de zinc, del 0,02 a 0,3% en masa de nitrógeno en antioxidantes basados en amina y del 0,01 al 0,08% en masa de boro, que además tiene un valor total de cantidad de zinc en ditiofosfato de zinc x (cantidad de nitrógeno en succinimida + cantidad de nitrógeno en antioxidante basado en amina) tal como se ha definido anteriormente del 0,015 al 0,06, preferentemente del 0,015 al 0,04 y más preferentemente del 0,015 al 0,04, y que no contiene detergentes metálicos de salicilato, fenato o sulfonato, y en la que el boro se deriva a partir de formas modificadas con boro de alquencil o alquil succinimidias.

## Descripción detallada de la invención

Lo que se entiende por no contiene detergentes metálicos en la presente memoria es una composición de aceite lubricante en la que el componente metálico derivado a partir de detergentes metálicos no es mayor del 0,01% en masa.

El aceite base indicado anteriormente es preferentemente uno que es un aceite base o una mezcla de aceites bases seleccionados de entre el Grupo II, Grupo III, Grupo IV y Grupo V y en el que el componente de azufre del aceite base no es más de 50 ppm.

Además, esta composición de aceite lubricante para su uso en motores diésel es tal que el TGF en el Procedimiento de ensayo de detergencia JASO M336:1998 no es mayor del 30%, y el desgaste de la protuberancia de la leva en el Procedimiento de ensayo de desgaste del tren de válvulas JASO M354:1998 no es mayor de 95  $\mu\text{m}$ .

Con la presente invención, es posible obtener una composición de aceite lubricante para su uso en motores diésel de manera que no incluya detergentes metálicos y tenga una baja cantidad de cenizas, mientras que al mismo tiempo se mantenga una excelente detergencia de pistón del motor, se prevengan obstrucciones del DPF y se reduzca el desgaste de los trenes de válvulas, de manera que se reduzcan los problemas relacionados con el medio ambiente.

Para el aceite base usado en la composición de aceite lubricante para motores diésel de la presente invención, es posible en particular usar como aceites minerales apropiados, aceites sintéticos y mezclas de los mismos tal como se usan normalmente para aceites lubricantes. En particular, es posible usar, individualmente o como mezclas, aceites que pertenecen a las categorías de aceites base del Grupo II, Grupo III, Grupo IV y Grupo V del API (American Petroleum Institute).

Los aceites base del Grupo II indicados anteriormente incluyen, por ejemplo, aceites minerales parafínicos obtenidos mediante el uso apropiado de una combinación adecuada de procedimientos de refinado tales como hidrocrqueo y desparafinado con respecto a las fracciones de aceite lubricante obtenidas mediante destilación atmosférica de petróleo crudo. Los aceites base del Grupo II refinados mediante procedimientos de hidrorrefinado, tales como el procedimiento de Gulf Company, tienen un contenido de azufre total menor de 10 ppm y un contenido aromático no mayor del 5% y, por lo tanto, pueden usarse para la presente invención.

La viscosidad de estos aceites base no está especialmente limitada, pero el índice de viscosidad debe ser de 80 a 120 y preferentemente de 100 a 120. La viscosidad cinemática a 40°C debe ser preferentemente de 2 a 680  $\text{mm}^2/\text{s}$  y más preferentemente de 8 a 220  $\text{mm}^2/\text{s}$ . Además, el contenido total de azufre debe ser menor de 300 ppm, preferentemente menor de 100 ppm y más preferentemente menor de 10 ppm. El contenido total de nitrógeno debe ser también menor de 10 ppm y preferentemente menor de 1 ppm. Además, deben usarse aceites con un punto de anilina de 80 a 150°C y preferentemente de 100 a 135°C.

Los aceites base del Grupo 2 Plus, que poseen un índice de viscosidad mayor de 115, pueden especificarse como un aceite base preferente del Grupo 2.

Los aceites base del Grupo III incluyen, por ejemplo, aceites minerales parafínicos fabricados mediante un alto grado de hidrorrefinado con respecto a fracciones de aceite lubricante obtenidas mediante destilación atmosférica de petróleo crudo, aceites base refinados mediante isodesparafinado que desparafina y sustituye con isoparafinas las ceras producidas mediante procedimientos de desparafinado, y aceites base refinados mediante el procedimiento de isomerización de cera Mobil. Estos son también adecuados para su uso en la presente invención.

La viscosidad de estos aceites base no está especialmente limitada, pero el índice de viscosidad debe ser de 120 a 160 y preferentemente de 120 a 150. La viscosidad cinemática a 40°C debe ser preferentemente de 2 a 680  $\text{mm}^2/\text{s}$  y más preferentemente de 8 a 220  $\text{mm}^2/\text{s}$ . Además, el contenido total de azufre debe ser menor de 300 ppm, preferentemente menor de 100 ppm y más preferentemente menor de 10 ppm. El contenido total de nitrógeno debe ser también menor de 10 ppm y preferentemente menor de 1 ppm. Además, deben usarse aceites con un punto de anilina de 80 a 150°C y preferentemente de 110 a 135°C.

Los aceites base del Grupo 3 Plus, que poseen un índice de viscosidad mayor de 130, pueden especificarse como un aceite base del Grupo 3 preferente.

Como ejemplos de aceites sintéticos, pueden mencionarse poliolefinas, alquilbencenos, alquilnaftalenos, ésteres, polioxialquilen glicoles, éteres polifenílicos, éteres dialquildifenílicos, compuestos que contienen flúor (perfluoropoliéteres, poliolefinas fluoradas, etc.) y siliconas.

Las poliolefinas indicadas anteriormente incluyen polímeros de diversas olefinas o hidruros de las mismas. Puede usarse cualquier olefina, y como ejemplos pueden mencionarse etileno, propileno, buteno y  $\alpha$ -olefinas con cinco o más carbonos. En la fabricación de poliolefinas, un tipo de las olefinas indicadas anteriormente puede usarse individualmente o dos o más tipos pueden usarse en combinación. Particularmente adecuadas son las poliolefinas denominadas poli- $\alpha$ -olefinas (PAO). Estos son aceites base del Grupo IV.

La viscosidad de estos aceites sintéticos no está especialmente limitada, pero la viscosidad cinética a 40°C debe ser preferentemente de 2 a 680 mm<sup>2</sup>/s y más preferentemente de 8 a 220 mm<sup>2</sup>/s.

Los GTLs (gas a líquido) sintetizados mediante el procedimiento Fischer-Tropsch de conversión de gas natural en combustible líquido tienen un contenido de azufre y un contenido aromático muy bajos en comparación con los aceites basados en aceite mineral refinados a partir de petróleo crudo y tienen una relación de constituyente de parafina muy alta, y de esta manera tienen una excelente estabilidad oxidativa, y debido a que tienen también pérdidas de evaporación extremadamente pequeñas, son adecuados como aceites base para la presente invención.

Las características de viscosidad de los aceites base GTL no están especialmente limitadas, pero normalmente el índice de viscosidad debe ser de 120 a 180, preferentemente de 130 a 175 y más preferentemente de 140 a 175. Además, la viscosidad cinemática a 40°C debe ser de 2 a 680 mm<sup>2</sup>/s y preferentemente de 5 a 120 mm<sup>2</sup>/s. Normalmente, el contenido total de azufre es también menor de 10 ppm y el contenido total de nitrógeno es menor de 1 ppm. Un ejemplo comercial de dicho aceite base GTL es Shell XHVI (marca registrada).

Los aceites base especificados anteriormente pueden usarse solos o como mezclas, y su contenido de azufre debe ser menor de 50 ppm, preferentemente menor de 10 ppm y más preferentemente menor de 1 ppm.

Como ejemplos de los ditiofosfatos de zinc indicados anteriormente, pueden mencionarse en general los dialquil ditiofosfatos de zinc, los diaril ditiofosfatos de zinc y los arilalquil ditiofosfatos de zinc. Por ejemplo, pueden usarse los dialquil ditiofosfatos de zinc en los que los grupos alquilo de los dialquil ditiofosfatos de zinc tienen grupos alquilo primarios o secundarios de 3 a 22 carbonos o grupos alquilarilo sustituidos con grupos alquilo de 3 a 18 carbonos. Por ejemplo, los dialquil ditiofosfatos de zinc en los que los grupos alquilo de los dialquil ditiofosfatos de zinc tienen grupos alquilo primarios o secundarios de 3 a 12 carbonos o diaril ditiofosfatos de zinc en los que los grupos arilo son grupos fenilo o alquilarilo sustituidos con grupos alquilo de 1 a 18 carbonos.

Son preferentes los ditiofosfatos de zinc con grupos alquilo secundarios que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 8 átomos de carbono y más preferentemente de 3 a 6 átomos.

Como ejemplos específicos de dialquil ditiofosfatos de zinc, pueden mencionarse dipropil ditiofosfato de zinc, dibutil ditiofosfato de zinc, dipentil ditiofosfato de zinc, dihexil ditiofosfato de zinc, diisopentil ditiofosfato de zinc, dietilhexil ditiofosfato de zinc, dioctil ditiofosfato de zinc, dinonil ditiofosfato de zinc, didecil ditiofosfato de zinc, didodecil ditiofosfato de zinc, dipropilfenil ditiofosfato de zinc, dipentilfenil ditiofosfato de zinc, dipropilmetilfenil ditiofosfato de zinc, dinonilfenil ditiofosfato de zinc y didodecilfenil ditiofosfato de zinc.

Estos ditiofosfatos de zinc se incorporan de manera que la cantidad de zinc sea del 0,05 al 0,12% en masa, pero preferentemente del 0,06 al 0,12% en masa, de la composición de aceite lubricante. Los ditiofosfatos de zinc son, tal como se ha indicado anteriormente, aditivos antidesgaste efectivos, pero contienen fósforo (P). Se dice que los compuestos de fósforo envenenan los catalizadores de gases de escape y, si el contenido de fósforo en la composición aumenta, existe una mayor posibilidad de un efecto nocivo sobre el catalizador de limpieza de gases de escape. Por esta razón, si el ditiofosfato de zinc se incorpora de manera que la cantidad de zinc exceda el 0,12% en masa, habrá un aumento concomitante en la cantidad de fósforo en la composición, lo cual no es deseable. Además, si se excede el límite superior indicado anteriormente, el efecto de aditivo antidesgaste se saturará, de manera que no se obtendrá un efecto que se corresponda con el gasto y esto no será eficiente. Por otra parte, si la cantidad es menor del 0,05% en masa, el resultado en términos de aditivo antidesgaste puede no ser efectivo.

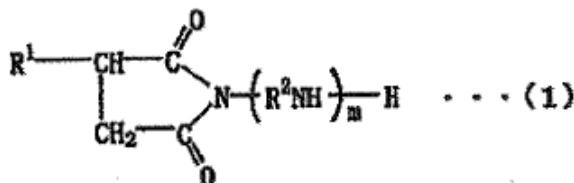
En la composición de aceite lubricante de la presente invención, se usa una alquenil succinimida o una alquil succinimida y/o un derivado modificado con boro de la misma para la succinimida indicada anteriormente. Tiene la función de ser un dispersante sin cenizas.

Como ejemplos adecuados de una alquenil o una alquil succinimida pueden mencionarse las monoimidadas alquenil o

alquil succínicas representadas por la Fórmula general (1) y las bisimidias alquenil o alquil succínicas representadas por la Fórmula general (2).

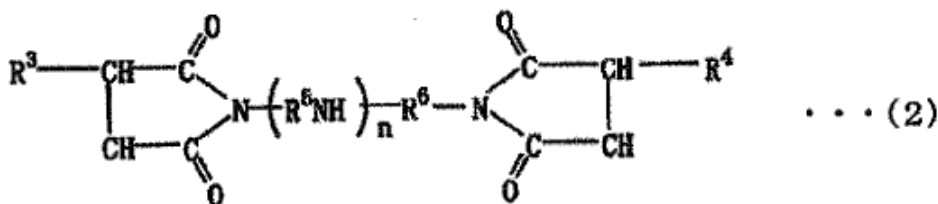
Fórmula general 1:

5



Fórmula general 2:

10



15

En la Fórmula general (1) y la Fórmula general (2) indicadas anteriormente, cada uno de entre R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> indica un grupo alquenilo o un grupo alquilo con un peso molecular promedio en peso de 500 a 3.000, y R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden ser iguales o diferentes. Cada uno de entre R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> indica un grupo alquileo que tiene de 2 a 5 carbonos, y R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> pueden ser iguales o diferentes. m es un número entero de 1 a 10 y n es 0 o un número entero de 1 a 10.

20

El peso molecular promedio en peso de cada uno de entre R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> en las Fórmulas generales (1) y (2) es, tal como se ha indicado anteriormente, de 500 a 3.000, pero preferentemente de 1.000 a 3.000. Si el peso molecular promedio en peso es menor de 500, la solubilidad en el aceite base se reducirá, y si excede 3.000, la detergencia se reducirá, de manera que habrá un riesgo de que no se consigan las funciones objetivo.

25

Además, m indicado anteriormente es un número entero de 1 a 10, pero preferentemente de 2 a 5, y más preferentemente de 3 a 4. Si m excede 2, habrá una buena detergencia. Si m es menor de 5, la solubilidad en el aceite base será buena.

En la Fórmula general (2), n es 0 o un número entero de 1 a 10, pero preferentemente de 1 a 4 y más preferentemente de 2 a 3. Si n excede 1, habrá buena detergencia, y si n es menor la solubilidad en el aceite base será buena.

30

Como ejemplos de los grupos alquenilo en las Fórmulas generales (1) y (2), pueden mencionarse los grupos polibutenilo, grupos poliisobutenilo y copolímeros de etileno-propileno. Los grupos alquilo incluyen formas hidrogenadas de los mismos. Como ejemplos típicos de grupos alquenilo adecuados, pueden mencionarse los grupos polibutenilo y grupos poliisobutenilo. Estos grupos polibutenilo se obtienen polimerizando mezclas de 1-buteno e isobuteno o isobuteno altamente refinado.

35

Además, las formas hidrogenadas de grupos polibutenilo o grupos poliisobutenilo son ejemplos típicos de grupos alquilo adecuados.

Las alquenil o alquil succinimidias indicadas anteriormente pueden prepararse normalmente haciendo reaccionar con una poliamina una alquenil succinimida anhidra obtenida mediante una reacción entre una poliolefina y anhídrido maleico, o una alquil succinimida anhidra obtenida mediante hidrogenación de la misma.

40

Las monoimidias y bisimidias succínicas indicadas anteriormente pueden prepararse variando las proporciones de reacción de los ácidos alquenil succínicos anhidros o los ácidos alquil succínicos anhidros y las poliaminas.

Para el monómero de olefina que forma la poliolefina indicada anteriormente, es posible usar mezclas de uno o dos o más tipos de α-olefinas que tienen de 2 a 8 carbonos, y es posible usar satisfactoriamente mezclas de isobuteno y buteno-1.

Como ejemplos de las poliaminas indicadas anteriormente, pueden mencionarse diaminas unitarias tales como etilen

diamina, propilen diamina, butilen diamina y pentilen diamina, y polialquilen poliaminas tales como dietilen triamina, trietilen tetramina, tetraetilen pentamina, pentaetilen hexamina, di(metiletilen) triamina, dibutilen triamina, tributilen tetramina y pentapentilen hexamina.

5 Además, para los derivados modificados con boro de alqueniil o alquil succinimidadas, es posible usar los preparados mediante los procedimientos habituales. Por ejemplo, pueden obtenerse después de convertir las poliolefinas indicadas en alqueniil succinimidadas anhídras haciéndolas reaccionar con ácido maleico, mediante imidificación adicional haciéndolas reaccionar con un producto intermedio obtenido haciendo reaccionar las poliaminas indicadas anteriormente y un compuesto de boro tal como óxido de boro, un haluro de boro, un ácido bórico, un anhídrido bórico, un éster bórico o una sal de amonio de un ácido bórico.

10 La composición de aceite lubricante de la presente invención contiene, en términos de la composición, del 0,01 al 0,2% en masa, calculada en términos de contenido de nitrógeno, de una monoimida o bisimida alqueniil o alquil succínica y/o un derivado modificado con boro de la misma como un dispersante sin cenizas, pero preferentemente contiene del 0,05 al 0,15% en masa.

15 Si el contenido de la monoimida o bisimida alqueniil o alquil succínica y/o derivado modificado con boro de la misma es menor del 0,01% en masa, el efecto como dispersante sin cenizas no se mostrará satisfactoriamente, y si excede el 0,2% en masa, puede observarse una influencia perjudicial sobre las piezas de goma, tales como elastómeros, usadas en los motores.

20 Además, el contenido de un derivado modificado con boro de una monoimida alqueniil o alquil succínica en dicho dispersante sin cenizas será, calculado en términos de boro, del 0,01 al 0,08% en masa y preferentemente del 0,04 al 0,07% en masa.

Incluso si el contenido convertido en boro de la monoimida alqueniil o alquil succínica y/o el derivado modificado con boro de la misma en el dispersante sin cenizas es menor del 0,01% en masa, el efecto del rendimiento de antidesgaste y de detergencia a alta temperatura no es suficiente y si excede el 0,08% en masa, el rendimiento efectivo se saturará y la eficiencia económica disminuirá.

25 Además, el boro se deriva a partir de formas de succinimidadas modificadas con boro, y para que la cantidad de succinimida añadida esté en dentro del intervalo indicado anteriormente, frecuentemente no es deseable que el componente de boro se añada en exceso, ya que el exceso del componente de boro puede causar la obstrucción del DPF al aumentar la ceniza sulfatada derivada la mayor cantidad de boro en la formulación.

30 Para los antioxidantes basados en amina usados en la presente invención, los usados generalmente para aceites lubricantes son preferentes para su uso práctico, y es posible usar los mismos solos o en múltiples combinaciones en la composición de aceite lubricante dentro del intervalo del 0,02 al 0,3% en masa en términos del contenido de nitrógeno.

Los antioxidantes basados en amina son estructuralmente propensos a la adsorción superficial, y debido a que el ditiofosfato de zinc, el agente antidesgaste, se descompone y a que los intermedios ácidos se adsorben en la superficie, una vez más una cantidad añadida en exceso no es deseable, de manera que es mejor controlar el límite superior.

35 Como ejemplos de los antioxidantes basados en amina indicados anteriormente, pueden mencionarse las dialquildifenilaminas tales como p,p'-dioctildifenilamina (Nonflex OD-3, fabricada por Seiko Chemical Ltd), p,p'-di- $\alpha$ -metilbencildifenilamina y N-p-butilfenil-N-p'-octilfenilamina, monoalquildifenilaminas tales como mono-t-butildifenilamina y monoocitildifenilamina, bis(dialquifenil)aminas tales como di(2,4-dietilfenil)amina y di(2-etil-4-nonilfenil)amina, alquilfenil-1-naftilaminas tales como octilfenil-1-naftilamina y N-t-dodecilfenil-1-naftilamina, 1-naftilamina, arilnaftilaminas tales como fenil-1-naftilamina, fenil-2-naftilamina, N-hexilfenil-2-naftilamina y N-octilfenil-2-naftilamina, fenilendiaminas tales como N,N'-diisopropil-p-fenilendiamina y N,N'-difenil-p-fenilendiamina, y fenotiazinas tales como Fenotiazina (fabricada por Hodogaya Chemical Ltd.) y 3,7-dioctilfenotiazina.

40 Además de los antioxidantes basados en amina usados en la presente invención, es posible usar antioxidantes fenólicos. En los ejemplos indicados a continuación, los antioxidantes fenólicos y los antioxidantes basados en amina se usan en combinación. Estos antioxidantes pueden usarse individualmente o en combinaciones múltiples dentro del intervalo del 0,01 al 5% en masa en la composición de aceite lubricante.

La combinación de los antioxidantes basados en amina y los antioxidantes fenólicos usados en los Ejemplos se muestra en la Tabla 1.

50 Como ejemplos de antioxidantes basados en azufre, pueden mencionarse los sulfuros de dialquilo tales como sulfuro de didodecilo, los ésteres de tiodipropionato tales como tiodipropionato de dioctadecilo, tiodipropionato de dimiristilo y tiodipropionato de dodeciloctadecilo y 2-mercaptobenzimidazola.

Los antioxidantes fenólicos incluyen 2-t-butilfenol, 2-t-butil-4-metilfenol, 2-t-butil-5-metilfenol, 2,4-di-t-butilfenol, 2,4-dimetil-

6-t-butilfenol, 2-t-butil-4-metoxifenol, 3-t-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-t-butilhidroquinona (Antage DBH, fabricado por Kawaguchi Chemical Industry Co. Ltd.), 2,6-di-t-butilfenol, 2,6-di-t-butil-4-alquilfenoles tales como 2,6-di-t-butil-4-metilfenol y 2,6-di-t-butil-4-etilfenol y 2,6-di-t-butil-4-alcoxilfenoles tales como 2,6-di-t-butil-4-metoxifenol y 2,6-di-t-butil-4-etoxifenol.

5 Además, están 3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencilmercapto-octilacetato, alquil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionatos tales como n-octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato (Yoshinox SS, fabricado por Yoshitomi Fine Chemicals Ltd.), n-dodecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato y éster 2'-etilhexil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato, 3,5-bis(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxi-alquílico C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> de cadena lateral de ácido bencenopropanoico (Irganox L135, fabricado por Ciba Specialty Chemicals Ltd.), 2,6-di-t-butil- $\alpha$ -dimetilamino-p-cresol y 2,2'-metilénbis(4-alquil-6-t-butilfenoles) tales como 2,2'-metilénbis(4-metil-6-t-butilfenol) (Antage W-400, fabricado por Kawaguchi Chemical Industry Ltd.) y 2,2'-metilénbis(4-etil-6-t-butilfenol) (Antage W-500, fabricado por Kawaguchi Chemical Industry Ltd).

10 Además, están los bisfenoles tales como 4,4'-butilidenebis(3-metil-6-t-butilfenol) (Antage W-300, fabricado por Kawaguchi Chemical Industry Ltd.), 4,4'-metilénbis(2,6-di-t-butilfenol) (Ionox 220AH, fabricado por Shell Japan Ltd.), 4,4'-bis(2,6-di-t-butilfenol), 2,2-(di-p-hidroxifenil)propano (bisfenol A, fabricado por Shell Japan Ltd.), 2,2-bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propano, 4,4'-ciclohexilidenebis(2,6-t-butilfenol), hexametilen glicol bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] (Irganox L109, fabricado por Ciba Specialty Chemicals Ltd.), trietilen glicol bis[3-(3-t-butil-4-hidroxifenil)-5-metilfenil]propionato] (Tominox 917, fabricado por Yoshitomi Fine Chemicals Ltd.), 2,2'-tio-[diel-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] (Irganox L115, fabricado por Ciba Specialty Chemicals Ltd.), 3,9-bis[1,1-dimetil-2-[3-(3-t-butil-4-hidroxifenil)-5-metilfenil]propioniloxi]etil]2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano (Sumilizer GA80, fabricado por Sumitomo Chemicals), 4,4'-tiobis(3-metil-6-t-butilfenol) (Antage RC, fabricado por Kawaguchi Chemical Industry Ltd.) y 2,2'-tiobis(4,6-di-t-butil-resorcinol).

25 Pueden mencionarse también los polifenoles tales como tetraquis[metilén-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato]metano (Irganox L101, fabricado por Ciba Specialty Chemicals Ltd.), 1,1,3-tris (2-metil-4-hidroxifenil-5-t-butilfenil)butano (Yoshinox 930, fabricado por Yoshitomi Fine Chemicals Ltd.), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)benzeno (Ionox 330, fabricado por Shell Japan Ltd.), éster glicólico de bis-[ácido 3,3'-bis-(4'-hidroxifenil-3'-t-butilfenil)butírico], 2-(3',5'-di-t-butil-4-hidroxifenil) metil-4-(2'',4''-di-t-butil-3''-hidroxifenil)metil-6-t-butilfenol y 2,6-bis(2'-hidroxifenil-3'-t-butil-5'-metil-bencil)-4-metilfenol, y condensados de fenol-aldehído tales como condensados de p-t-butilfenol y formaldehído y condensados de p-t-butilfenol y acetaldehído.

30 Además de los constituyentes indicados anteriormente, cuando las aplicaciones o el rendimiento lo requieran, es posible también usar como desactivadores de metales, inhibidores de corrosión, mejoradores del índice de viscosidad, depresores del punto de fluidez, agentes antiespumantes y otros aditivos en la composición de aceite lubricante para motores diésel de la presente invención.

35 Los desactivadores de metales que pueden usarse junto con la composición de aceite lubricante para motores diésel de la presente invención incluyen benzotriazol y derivados de benzotriazol que son 4-alquil-benzotriazoles tales como 4-metil-benzotriazol y 4-etil-benzotriazol, 5-alquil-benzotriazoles tales como 5-metil-benzotriazol y 5-etil-benzotriazol, 1-alquil-benzotriazoles tales como 1-dioctilaminometil-2,3-benzotriazol y 1-alquil-tolutriazoles tales como 1-dioctilaminometil-2,3-tolutriazol y benzoimidazol y derivados de benzoimidazol que son 2-(alquilditio)-benzoimidazoles tales como 2-(octilditio)-benzoimidazol, 2-(decilditio)-benzoimidazol y 2-(dodecilditio)-benzoimidazol y 2-(alquilditio)toluimidazoles tales como 2-(octilditio)-toluimidazol, 2-(decilditio)-toluimidazol y 2-(dodecilditio)toluimidazol.

40 Puede mencionarse también el indazol, los derivados de indazol que son toluindazoles, tales como 4-alquil-indazoles y 5-alquil-indazoles, benzotiazol y derivados de benzotiazol que son derivados de 2-mercaptobenzotiazol (Thiolite B-3100, fabricado por Chiyoda Chemical Industries Ltd.), 2-(alquilditio)benzotiazoles tales como 2-(hexilditio)benzotiazol y 2-(octilditio)benzotiazol, 2-(alquilditio)tolutiazoles tales como 2-(hexilditio)tolutiazol y 2-(octilditio)tolutiazol, 2-(N,N-dialquiladitiocarbamil)-benzotiazoles tales como 2-(N,N-dietilditiocarbamil)-benzotiazol, 2-(N,N-dibutilditiocarbamil)-benzotiazol y 2-(N,N-dihexilditiocarbamil)-benzotiazol, y 2-(N,N-dialquilditiocarbamil)-tolutiazoles tales como 2-(N,N-dietilditiocarbamil)-tolutiazol, 2-(N,N-dibutilditiocarbamil)-tolutiazol y 2-(N,N-dihexilditiocarbamil)-tolutiazol.

45 Además, pueden mencionarse los derivados de benzooxazol que son 2-(alquilditio)benzooxazoles tales como 2-(octilditio)benzooxazol, 2-(decilditio)benzooxazol y 2-(dodecilditio)benzooxazol o que son 2-(alquilditio)toluoxazoles tales como 2-(octilditio)toluoxazol, 2-(decilditio)toluoxazol y 2-(dodecilditio)toluoxazol, derivados de tiadiazol que son 2,5-bis(alquilditio)-1,3,4-tiadiazoles tales como 2,5-bis(heptilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(nonilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(dodecilditio)-1,3,4-tiadiazol y 2,5-bis(octadecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(N,N-dialquilditiocarbamil)-1,3,4-tiadiazoles tales como 2,5-bis(N,N-dietilditiocarbamil)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(N,N-dibutilditiocarbamil)-1,3,4-tiadiazol y 2,5-bis(N,N-dihexilditiocarbamil)-1,3,4-tiadiazol y 2-N,N-dialquilditiocarbamil-5-mercapto-1,3,4-tiadiazoles tales como 2-N,N-dibutilditiocarbamil-5-mercapto-1,3,4-tiadiazol y 2-N,N-dioctilditiocarbamil-5-mercapto-1,3,4-tiadiazol, y derivados de triazol que son, por ejemplo, 1-alquil-2,4-triazoles tales como 1-di-octilaminometil-2,4-triazol.

55 Estos desactivadores de metales pueden usarse solos o en combinaciones múltiples dentro del intervalo del 0,01 al 0,5%

en masa en la composición de aceite lubricante.

5 Como ejemplos de los inhibidores de corrosión indicados anteriormente, pueden mencionarse ácidos grasos, semiésteres alquénilsuccínicos, jabones de ácidos grasos, sales de ácido alquilsulfónico, sulfonatos y naftenatos de metales alcalinotérreos (calcio (Ca), magnesio (Mg), bario (Ba), etc.), ésteres de ácidos grasos de alcohol polihídrico, aminas de ácidos grasos, óxido de parafina y éteres de alquiltolioxietileno, y normalmente la cantidad de los mismos en la mezcla estará dentro del intervalo del 0,01 al 5% en masa en base a la cantidad total de la composición.

Con el fin de mejorar las características de flujo y las características de viscosidad a baja temperatura, pueden añadirse también depresores del punto de fluidez y mejoradores del índice de viscosidad a la composición de aceite lubricante de la presente invención.

10 Como ejemplos de mejoradores del índice de viscosidad, pueden mencionarse los mejoradores del índice de viscosidad de tipo no dispersante, tales como polimetacrilatos, así como copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de estireno-dieno, tales como estireno-butadieno u polímeros de olefina tales como poliisobutileno y poliestireno, y mejoradores del índice de viscosidad de tipo dispersante en los que los monómeros que contienen nitrógeno se han copolimerizado con los mismos. En cuanto a la cantidad a añadir, pueden usarse dentro del intervalo del 0,05 al 20% en masa de la composición de aceite lubricante.

15 Como ejemplos de depresores del punto de fluidez, pueden mencionarse los polímeros basados en polimetacrilato. En cuanto a la cantidad a añadir, pueden usarse dentro del intervalo del 0,01 al 5% en masa de la composición de aceite lubricante. En los ejemplos de la presente invención se incorporó un depresor de punto de fluidez basado en polimetacrilato.

20 Pueden añadirse también agentes antiespumantes con el fin de impartir características antiespumantes a la composición de aceite lubricante de la presente invención. Como ejemplos de agentes antiespumantes preferidos, pueden mencionarse los organosilicatos tales como polidimetilsiloxano, dietilsilicato y fluorosilicona, y agentes antiespumantes de tipo no silicona tales como polialquilacrilatos. En cuanto a la cantidad a añadir, pueden usarse individualmente o en combinaciones múltiples dentro del intervalo del 0,0001 al 0,1% en masa en la composición de aceite lubricante.

25 A continuación, se proporcionan explicaciones adicionales mediante la provisión de ejemplos y ejemplos comparativos, pero la invención no está limitada por los mismos.

En la preparación de los ejemplos y los ejemplos comparativos, se usaron las composiciones y los materiales siguientes.

#### 1. Aceites base

30 (1-1) Aceite base A: Aceite base derivado de Fischer-Tropsch (XHVI 5.2) [Características: viscosidad cinemática a 100°C, 5,2 mm<sup>2</sup>/s; índice de viscosidad, 140; contenido de azufre, no mayor de 10 ppm en masa]

(1-2) Aceite base B: Aceite base derivado de Fischer-Tropsch (XHVI 8.2) [Características: viscosidad cinemática a 100°C, 8,2 mm<sup>2</sup>/s; índice de viscosidad, 144; contenido de azufre, no mayor de 10 ppm en masa]

(1-3) Aceite base C: Co-oligómero de etileno y  $\alpha$ -olefinas (Lucant HC40) [Características: viscosidad cinemática a 100°C, 40 mm<sup>2</sup>/s; índice de viscosidad, 155; contenido de azufre, no mayor de 10 ppm en masa]

#### 35 2. Ditiósfatos de zinc

(2-1) ZnDTP-1: Dialquilditiósfato de zinc que tiene grupos alquilo secundarios con entre 3 y 6 carbonos [Constituyentes (valores para análisis elemental): Zn 11,1% en masa, P 10,0% en masa, S 21% en masa]

(2-2) ZnDTP-2: Dialquilditiósfato de zinc que tiene grupos alquilo secundarios con entre 4 y 6 carbonos [Constituyentes (valores para el análisis elemental): Zn 7,7% en masa, P 7,2% en masa, S 15% en masa]

#### 40 3. Dispersantes sin cenizas

(3-1) Succinimida-1: Polibutenil succinimida borada (mono) [Constituyentes (valores para análisis elemental): N 2,2% en masa, B 1,96% en masa]

(3-2) Succinimida-2: Polibutenil succinimida (bis) [Constituyentes (valores para el análisis elemental): N 1,2% en masa]

45 (3-3) Succinimida-3: Polibutenil succinimida borada (bis) [Constituyentes (valores para el análisis elemental): N 1,5% en masa, B 0,47% en masa]

#### 4. Antioxidantes



## ES 2 776 987 T3

(4-1) Antioxidante-1: Antioxidante basado en amina (Irganox L57) [Componentes: contenido de nitrógeno 4,5% en masa]

(4-2) Antioxidante-2: Antioxidante basado en fenol impedido (Irganox L135)

5. Desactivador de metales: Derivado de benzotriazol (Irgamet 39)

5 6. Mejorador del índice de viscosidad: mejorador del índice de viscosidad basado en estireno-butadieno

7. Depresor del punto de fluidez: Depresor de punto de fluidez basado en polimetacrilato

8. Agente antiespumante: Agente antiespumante basado en polidimetilsiloxano

### Ejemplos y ejemplos comparativos

10 Los materiales componentes se mezclaron en las proporciones mostradas en las Tablas 1 y 2, y se obtuvieron composiciones de aceite lubricante para su uso en aceites de motor diésel. Las proporciones mostradas en las Tablas 1 y 2 son % en masa a menos que se especifique lo contrario.

### Ensayos

Se llevaron a cabo los siguientes ensayos sobre los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos comparativos 1 a 6 con el fin de comparar sus características.

15 (1) Cálculo de parámetros

Valor total de  $[(\text{cantidad de zinc en dialquilditiofosfato de zinc}) \times (\text{cantidad de nitrógeno en polibutenil succinimida})]$  y  $[(\text{cantidad de zinc en dialquilditiofosfato de zinc}) \times (\text{cantidad de nitrógeno en antioxidante basado en amina})]$

La cantidad de zinc y de nitrógeno descrita en la presente memoria se expresa mediante % en masa.

Criterio de evaluación:

0,015 o más	Aceptable
Por debajo de 0,015	Inaceptable

20 Si este valor es menor que 0,015, el TGF excederá el 30% o la cantidad de desgaste del saliente de la leva excederá los 95  $\mu\text{m}$ , lo cual no es deseable. Si está entre 0,015 y 0,06, tanto el TGF como la cantidad de desgaste del saliente de la leva serán pequeños, lo que significa que es posible conseguir resultados deseables. Si el valor es mayor que 0,06, no es favorable en términos de eficiencia económica.

(2) Ensayo de detergencia basado en el valor de TGF (valor de TGF medido después del ensayo del motor Nissan TD25)

25 Se realizó un ensayo para evaluar la detergencia del pistón basado en el procedimiento de ensayo de motor según JASO M336:1998, que es un ensayo de detergencia del pistón de motor diésel adoptado también para JASO M355 (Automotive Diesel Engine Oil Standard).

Criterio de evaluación:

30% o menos	Aceptable
Más del 30%	Inaceptable

(3) Ensayos de desgaste del tren de válvulas

Los ensayos de desgaste del tren de válvulas se llevaron a cabo según JASO M354:1999 (usando un motor térmico Mitsubishi 4D34T4).

Criterio de evaluación:

Desgaste de saliente de leva de 95 $\mu\text{m}$ o menos	Aceptable
Más del 95 30%	Inaceptable

30 El límite del valor de desgaste del saliente de la leva se basa en los criterios de aprobación para el DH-2 de JASO.

En el caso de los valores de desgaste del saliente de la leva usados en la presente memoria, se llevaron a cabo

investigaciones usando los propios valores medidos reales y no se realizaron conversiones de ningún tipo.

#### Resultados del ensayo

Los resultados del ensayo para los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos comparativos 1 a 6 se proporcionan en las Tablas 1 y 2.

#### 5 Discusión

10 El Ejemplo 1 no contenía ningún detergente metálico. El dispersante sin cenizas de succinimida-3 proporcionó una cantidad de nitrógeno del 0,15% en masa, el antioxidante basado en amina proporcionó una cantidad de nitrógeno del 0,08% en masa, y el dispersante basado en succinimida proporcionó una cantidad de boro del 0,047% en masa, mientras que el ZnDTP proporcionó una cantidad de Zn del 0,10% en masa, de manera que el parámetro para la cantidad de zinc x (cantidad de nitrógeno en succinimida + cantidad de nitrógeno en antioxidante basado en amina) tenía un valor de 0,023, y el TGF fue del 12% y el desgaste del saliente de la leva fue de 7  $\mu\text{m}$ . Además, la ceniza sulfatada fue del 0,23% en masa, cumpliendo con el criterio, de manera que se obtuvo un rendimiento satisfactorio.

15 El Ejemplo 2 no usó un detergente metálico. Los puntos principales fueron que la cantidad total de nitrógeno de la mezcla de succinimida-1, succinimida-2 y succinimida-3 proporcionó una cantidad total de nitrógeno del 0,12% en masa, y el valor del parámetro fue por lo tanto de 0,020. El TGF fue del 12%, y el desgaste del saliente de la leva fue de 18  $\mu\text{m}$ , lo cual significó que se había conseguido un rendimiento satisfactorio.

20 En el caso del Ejemplo 3, la cantidad de nitrógeno de las succinimidias fue del 0,15% en masa, y fue una mezcla de succinimida-1 y succinimida-2. La cantidad de Zn fue del 0,1% en masa, y el antioxidante basado en amina proporcionó una cantidad de nitrógeno del 0,0396% en masa, lo cual significó que el valor del parámetro fue de 0,019. El valor de TGF fue del 9% y el desgaste del saliente de la leva fue de 24,7  $\mu\text{m}$ .

Cuando la cantidad de nitrógeno antioxidante basado en amina fue del 0,022% en masa, tal como en el Ejemplo 4, el valor del parámetro fue de 0,015, el TGF fue del 7% y el desgaste del saliente de la leva fue de 84,9  $\mu\text{m}$ , pero esto estaba dentro del intervalo de rendimiento satisfactorio.

25 Por otra parte, en el caso del Ejemplo comparativo 1, el dispersante basado en succinimida proporcionó una cantidad de nitrógeno del 0,075% en masa. Además, la cantidad de Zn fue del 0,077% en masa, y no se añadió antioxidante basado en amina, de manera que el valor del parámetro se redujo considerablemente en 0,006, el valor de TGF fue del 47% y hubo un aumento sustancial en el desgaste del saliente de la leva. En el Ejemplo comparativo 2, la cantidad de nitrógeno desde el dispersante basado en succinimida fue del 0,12% en masa, y la cantidad de nitrógeno desde el antioxidante basado en amina fue del 0,08% en masa, mientras que la cantidad de Zn fue del 0,05% en masa. Esto significó que el valor del parámetro estaba fuera del intervalo de 0,010, y el TGF fue del 39%, pero el desgaste del saliente de la leva excedió los 95  $\mu\text{m}$  a 217  $\mu\text{m}$ .

30 El Ejemplo comparativo 3 proporcionó una cantidad de Zn del 0,05% en masa, una cantidad de nitrógeno en succinimida del 0,10% en masa, una cantidad de nitrógeno en antioxidante basado en amina del 0,0792% en masa y un valor de parámetro de 0,009, que estaba fuera del intervalo. El valor de TGF fue de 55 y el desgaste del tren de válvulas se deterioró adicionalmente a 300  $\mu\text{m}$ . En el caso del Ejemplo comparativo 4, cuando la cantidad de Zn fue del 0,06% en masa, la cantidad de nitrógeno en succinimida fue del 0,15% en masa, y la cantidad de nitrógeno antioxidante basado en amina fue del 0,0396% en masa, el valor del parámetro fue de 0,011, el TGF fue del 14% y el desgaste del saliente de la leva excedió los 95  $\mu\text{m}$  a 130,7  $\mu\text{m}$ .

35 En el Ejemplo comparativo 5, cuando la cantidad de Zn fue del 0,07% en masa y la cantidad de nitrógeno en succinimida fue del 0,12% en masa, el valor del parámetro fue de 0,011, y el TGF fue satisfactorio al 24%, pero el desgaste del saliente de la leva aumentó sustancialmente para proporcionar 235,6  $\mu\text{m}$ . En el Ejemplo comparativo 6, la cantidad de succinimida-3 se hizo igual que en el Ejemplo 1, y la cantidad de Zn fue del 0,07% en masa, mientras que la cantidad de nitrógeno en antioxidante basado en amina fue del 0,0396% en masa, lo cual significó el valor del parámetro fue de 0,013, el TGF fue del 11% y el desgaste del saliente de la leva fue de 99  $\mu\text{m}$ , excediendo ligeramente el límite de  
45 desgaste del árbol de levas de 95  $\mu\text{m}$ .

ES 2 776 987 T3

Tabla 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
Constituyente				
Aceite base A	16,5	16,1	35	36,3
Aceite base B	65,6	68,4	36,8	36,2
Aceite base C			14	14
ZnDTP-1		0,9	0,9	
ZnDTP-2	1,3			1,15
Succinimida-1		1,2	2,4	
Succinimida-2		1,6	8,1	
Succinimida-3	10	5		10
Antioxidante-1	1,8	1,8	0,9	0,5
Antioxidante-2	0,5	0,5	1,5	1,5
Desactivador de metales		0,2	0,1	0,05
Mejorador del índice de viscosidad	4	4		
Depresor de punto de fluidez	0,3	0,3	0,3	0,3
Agente antiespumante	10ppm	0,02ppm	0,03ppm	0,03ppm
Análisis elemental (% en masa)				
Ca	0	0	0	0
Zn	0,1001	0,0999	0,0999	0,08855
P	0,0936	0,09	0,09	0,0828
S	0,195	0,20151	0,20151	0,1725
N en succinimidias	0,15	0,1206	0,15	0,15
N en antioxidante	0,0792	0,0792	0,0396	0,022
S en aceite base	0	0	0	0
B en succinimidias	0,047	0,047	0,047	0,047
Cenizas sulfatadas	0,23	0,22	0,22	0,22
Resultados del ensayo				
Cálculo de parámetro	0,023	0,020	0,019	0,015
Detergencia (TGF)%	12	25	9	7
Desgaste del tren de válvulas $\mu\text{m}$	7,0	18,0	24,7	84,9

ES 2 776 987 T3

Tabla 2

	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	Ej. Comp. 5	Ej. Comp. 6
Constituyente						
Aceite base A	37,8	16,1	16	16	36,53	16
Aceite base B	40,35	69,05	69,55	66,32	38	66,28
Aceite base C	14				14	
ZnDTP-1		0,45				
ZnDTP-2	1		0,65	0,78	0,92	0,92
Succinimida-1		1,2	1,2		1,2	
Succinimida-2		1,6			1,6	
Succinimida-3	5	5	5	10	5	10
Antioxidante-1		1,8	1,8	0,9	0,9	0,9
Antioxidante-2	1,5	0,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Desactivador de metales	0,05			0,2	0,05	0,1
Mejorador del índice de viscosidad		4	4	4		4
Depresor de punto de fluidez	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Agente antiespumante	0,03ppm	10ppm	0,02ppm	0,03ppm	0,03ppm	0,03ppm
Análisis elemental (% en masa)						
Ca	0	0	0	0	0	0
Zn	0,077	0,04995	0,05005	0,06006	0,07084	0,07084
P	0,072	0,045	0,0468	0,05616	0,06624	0,06624
S	0,15	0,10075	0,0975	0,117	0,138	0,138
N en succinimidias	0,075	0,1206	0,1014	0,15	0,1206	0,15
N en antioxidante	0	0,0792	0,0792	0,0396	0,0396	0,0396
S en aceite base	0	0	0	0	0	0
B en succinimidias	0,0235	0,047	0,047	0,047	0,047	0,047
Cenizas sulfatadas	0,21	0,19	0,19	0,20	0,02	0,20
Resultados del ensayo						
Cálculo de parámetro	0,006	0,010	0,009	0,011	0,011	0,013
Detergencia (TGF)%	47	39	55	14	24	11
Desgaste del tren de válvulas µm	478,6	217,4	300,8	130,7	235,6	99,1

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Composición de aceite lubricante para su uso en motores diésel que comprende, en el aceite base, no más del 0,3% en masa de ceniza sulfatada, del 0,01 al 0,2% en masa de nitrógeno en succinimidas, del 0,05 al 0,12% en masa de zinc en ditiofosfatos de zinc, del 0,02 al 0,3% en masa de nitrógeno en antioxidantes basados en amina, y del 0,01 al 0,08% en masa de boro, que tiene además un valor total de la cantidad de zinc en ditiofosfato de zinc x (cantidad de nitrógeno en succinimida + cantidad de nitrógeno en antioxidante basado en amina) como se ha definido anteriormente de 0,015 a 0,06, y que no contiene detergentes metálicos de salicilato, fenato o sulfonato, y en el que el boro se deriva de formas modificadas con boro de alquenil o alquil succinimidas.
- 10 2. Composición de aceite lubricante para su uso en motores diésel según la reivindicación 1, en la que el aceite indicado anteriormente es un único aceite base o una mezcla seleccionada de entre el Grupo II, Grupo III, Grupo IV y Grupo V, y en la que el componente de azufre del aceite base no es mayor de 50 ppm.
3. Composición de aceite lubricante para su uso en motores diésel según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, de manera que el TGF en el procedimiento de ensayo de detergencia JASO M336:1998 no sea mayor del 30% y el procedimiento de ensayo de desgaste del tren de válvulas JASO M354:1999 no sea mayor de 95  $\mu\text{m}$ .
- 15 4. Composición de aceite lubricante para su uso en motores diésel según la reivindicación 1, la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en la que el aceite indicado anteriormente contiene alquil ditiofosfatos de zinc secundarios, en los que los grupos alquilo tienen de 3 a 12 átomos de carbono.