



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 329 573**

51 Int. Cl.:
C10M 135/18 (2006.01)
F01L 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04251370 .5**
96 Fecha de presentación : **10.03.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1462508**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.09.2004**

54 Título: **Uso de una composición que contiene un compuesto de organomolibdeno para la lubricación de superficies revestidas con carbono semejante a diamante.**

30 Prioridad: **26.03.2003 EP 03251902**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.11.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.11.2009

73 Titular/es: **Infineum International Limited**
P.O. Box 1, Milton Hill
Abingdon, Oxfordshire OX13 6BB, GB

72 Inventor/es: **Castle, Rebecca**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 329 573 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

Uso de una composición que contiene un compuesto de organomolibdeno para la lubricación de superficies revestidas con carbono semejante a diamante.

5 Esta invención se refiere a composiciones de aceite lubricante (también conocidas como lubricantes) particularmente útiles para lubricar superficies revestidas con películas o revestimientos de carbono semejante a diamante (DLC, en sus siglas en inglés).

10 El carbono semejante a diamante, en lo sucesivo (DLC), es un material de carbono amorfo conocido que se suministra normalmente en forma de una película o revestimiento y se llama así debido a que sus propiedades semejan, pero no duplican, a las del diamante. Algunas de estas propiedades son alta dureza (alrededor de 3 hasta alrededor de 22 GPa), un bajo coeficiente de fricción (aproximadamente 0,1) y transparencia a través de una mayor parte del espectro electromagnético. Al menos alguno de los átomos de carbono en el DLC están unidos en estructuras químicas similares a las del diamante, pero sin orden cristalino de hilera larga. El término DLC abarca no sólo material de carbono puro, sino que también se extiende a materiales de carbono duro, amorfos, que contienen hasta 50 por ciento atómico de hidrógeno. Tales materiales de DLC que contienen hidrógeno se denominan también de forma variada como “carbono hidrogenado amorfo”, “carbono semejante a diamante hidrogenado” e “hidrocarburo semejante a diamante”. Sin que se desee estar ligados por ninguna teoría, la estructura de estos materiales de carbono duro que contienen hidrógeno se puede describir como una red covalente al azar de estructuras de tipo grafitico interconectadas mediante uniones sp^3 , aunque tal estructura aún tiene que ser universalmente aceptada. Además, el DLC puede estar dopado con otros elementos o combinaciones de elementos. La adición de tales elementos, por ejemplo, silicio o germanio, puede proporcionar o aumentar propiedades del material útiles tales como resistencia al desgaste, adhesión, dureza, esfuerzo, y resistencia a la oxidación. El término “DLC”, como se usa en esta memoria descriptiva, incluye materiales de carbono duro no hidrogenado amorfo, materiales de carbono duro hidrogenado amorfo y modificaciones dopadas de los mismos.

En la técnica se conocen muchos métodos para depositar directamente películas o revestimientos de DLC, incluyendo (i) deposición por haz de iones directa, deposición por haz de iones doble, descarga luminiscente, plasmas de radiofrecuencia (RF), plasma de corriente continua (CC) o deposición por plasma de microondas a partir de un gas o vapor que contiene carbono que también puede estar mezclado con hidrógeno y/o gas inerte y/u otros gases que contengan elementos dopantes, (ii) evaporación por haz de electrones, evaporación ayudada por iones, pulverización catódica con magnetrón, pulverización por haz de iones, o deposición por pulverización asistida por iones a partir de un material objetivo de carbono sólido o carbono dopado, o (iii) combinaciones de (i) y (ii).

35 El uso de tales películas de DLC para revestir los componentes de motores de combustión interna está descrito, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos 5.771.873. La presente invención se basa en el descubrimiento de que superficies, tales como las de componentes de motor, revestidas con películas o revestimientos de DLC se pueden lubricar eficazmente.

40 De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto un método de lubricar una superficie revestida con una película o revestimiento de carbono semejante a diamante que comprende suministrar a dicha superficie una composición de aceite lubricante que comprende un aceite de viscosidad lubricante, preferiblemente en una mayor cantidad, y una cantidad eficaz que reduce la fricción de un compuesto de organo-molibdeno soluble en aceite. Se ha encontrado que el aditivo de organo-molibdeno reducirá sustancialmente la fricción sobre las superficies de DLC hasta un punto no observado sobre superficies de acero.

Típicamente, un aditivo de organo-molibdeno se usa para que proporcione 25 hasta 1000 ppm (partes por millón, en peso), preferiblemente 200 hasta 750 ppm, de molibdeno elemental en las composiciones de aceite lubricante (según se determina mediante ASTM D5185).

Un aspecto adicional de la invención se refiere al uso de una composición de aceite lubricante que comprende un aceite de viscosidad lubricante y una cantidad eficaz que reduce la fricción de un compuesto de organo-molibdeno soluble en aceite para lubricar una superficie revestida con película o revestimiento de carbono semejante a diamante.

55 El método de esta invención es especialmente aplicable a la lubricación de motores de combustión interna de dos tiempos o de cuatro tiempos de ignición por chispa o ignición por compresión que tengan piezas o componentes con películas o revestimientos de DLC. Ejemplos de tales componentes incluyen el árbol de levas, especialmente los lóbulos de las levas; pistones, especialmente el faldón del pistón; las camisas de los cilindros; y válvulas.

60 Como ejemplos de tales compuestos de organo-molibdeno solubles en aceite se pueden mencionar ditiocarbamatos, diti fosfatos, diti fosfinatos, xantatos, tio xantatos y sulfuros de molibdeno y sus mezclas.

Adicionalmente, los compuestos de molibdeno pueden ser compuestos de molibdeno ácidos. Estos compuestos reaccionarán con un compuesto de nitrógeno básico, como se mide mediante el procedimiento de valoración ASTM ensayo D-644 o D-2896, y son típicamente hexavalentes. Se incluyen ácido molibdico, molibdato amónico, molibdato sódico, molibdato potásico y otros molibdatos de metal alcalino y otras sales de molibdeno, por ejemplo, hidrogeno-molibdato sódico, $MoOCl_4$, MoO_2Br_2 , $Mo_2O_3Cl_6$, trióxido de molibdeno o compuestos de molibdeno ácidos similares.

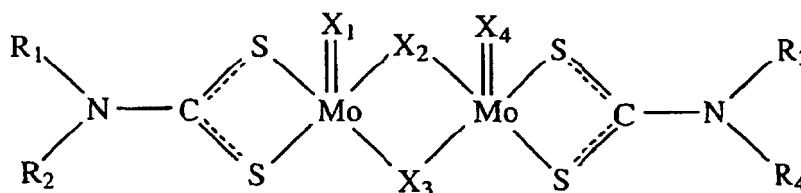
ES 2 329 573 T3

Entre los compuestos de molibdeno útiles en las composiciones de esta invención están los compuestos de organo-molibdeno de las fórmulas



en las que R es un grupo orgánico seleccionado del grupo que consiste en alquilo, arilo, aralquilo y alcoxilquilo, generalmente desde 1 hasta 30 átomos de carbono, y preferiblemente 2 hasta 12 átomos de carbono, y lo más preferiblemente alquilo de 2 hasta 12 átomos de carbono. Son especialmente preferidos los dialquilditiocarbamatos de molibdeno.

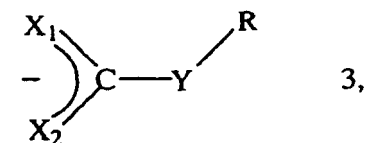
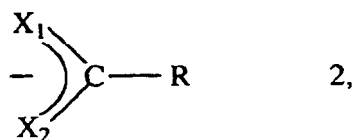
Una clase adicional de compuestos de organo-molibdeno está representada por la fórmula:

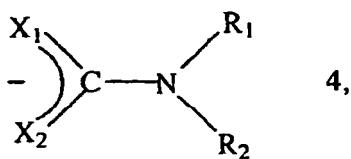


donde R_1 a R_4 indican independientemente un grupo hidrocarbilo de cadena lineal, cadena ramificada o aromático que tiene 1 hasta 24 átomos de carbono; X_1 a X_4 indican independientemente un átomo de oxígeno o un átomo de azufre. Los cuatro grupos hidrocarbilo, R_1 a R_4 , pueden ser idénticos o diferentes entre sí.

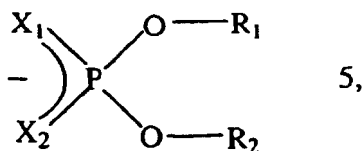
Otro grupo de compuestos de organo-molibdeno útiles en las composiciones lubricantes de esta invención son los compuestos de molibdeno trinucleares, especialmente los de la fórmula $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ y sus mezclas en las que L son ligandos independientemente seleccionados que tienen grupos orgánicos con un número suficiente de átomos de carbono para hacer el compuesto soluble o dispersable en el aceite, n es desde 1 hasta 4, k varía desde 4 hasta 7, Q se selecciona del grupo de compuestos donantes de electrones neutros, tales como agua, aminas, alcoholes, fosfinas y éteres, y z varía desde 0 hasta 5 e incluye valores no estequiométricos. En el caso de que n sea 3, 2 ó 1, se requiere una especie iónica apropiadamente cargada para conferir neutralidad eléctrica al compuesto de molibdeno trinuclear. La especie iónica puede ser de cualquier valencia, por ejemplo, monovalente o divalente. Además, la especie iónica puede estar cargada negativamente, es decir, una especie aniónica, o puede estar cargada positivamente, es decir, una especie catiónica, o una combinación de un anión y un catión. Tales expresiones son conocidas para una persona experta en la técnica. La especie iónica puede estar presente en el compuesto mediante unión covalente, es decir, coordinada a uno o más átomos de molibdeno en el núcleo, o mediante unión electrostática o interacción como en el caso de un contraión o mediante una forma de unión intermedia entre unión covalente y electrostática. Ejemplos de especie aniónica incluyen disulfuro, hidróxido, un alcóxido, una amida y un tiocianato, o sus derivados; preferiblemente la especie aniónica es ion disulfuro. Ejemplos de especies catiónicas incluyen un ion amonio y un ion metálico, tal como un metal alcalino, metal alcalino-térreo o metal de transición, ion, preferiblemente un ion amonio, tal como $[\text{NR}_4]^+$, donde R es independientemente H o un grupo alquilo, más preferiblemente R es H, es decir $[\text{NH}_4]^+$. Al menos 21 átomos de carbono totales deberían estar presentes entre los grupos orgánicos de los ligandos, tal como al menos 25, al menos 30 o al menos 35 átomos de carbono.

Los ligandos se seleccionan independientemente del grupo de





y



20 y sus mezclas, en las que X, X₁, X₂ e Y se seleccionan independientemente del grupo de oxígeno y azufre, y en las que R₁, R₂ y R se seleccionan independientemente de hidrógeno y grupos orgánicos que pueden ser iguales o diferentes. Preferiblemente, los grupos orgánicos son grupos hidrocarbilo tales como grupos alquilo (por ejemplo, en los que el átomo de carbono unido al resto del ligando es primario o secundario), arilo, arilo sustituido y éter. Más preferiblemente, cada ligando tiene el mismo grupo hidrocarbilo.

25 El término “hidrocarbilo” indica un sustituyente que tiene átomos de carbono directamente unidos al resto del ligando y es de carácter predominantemente hidrocarbilo dentro del contexto de esta invención. Tales sustituyentes incluyen los siguientes:

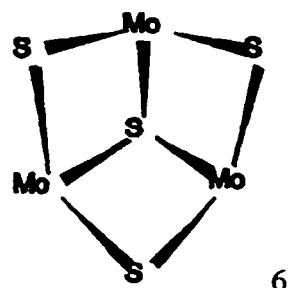
30 1. Sustituyentes hidrocarbonados, es decir, sustituyentes alifáticos (por ejemplo, alquilo o alqueno), alicíclicos (por ejemplo, cicloalquilo o cicloalqueno), núcleos aromáticos sustituidos con aromáticos, alifáticos y alicíclicos, y los similares, así como sustituyentes cíclicos en los que el anillo se completa a través de otra parte del ligando (es decir, cualquiera dos de los sustituyentes indicados pueden formar juntos un grupo alicíclico).

35 2. Sustituyentes hidrocarbonados sustituidos, es decir, aquellos que contienen grupos no hidrocarbonados que, en el contexto de esta invención, no alteran el carácter predominantemente de hidrocarbilo del sustituyente. Los expertos en la técnica conocerán grupos apropiados (por ejemplo, halo, especialmente cloro y flúor, amino, alcoxilo, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso y sulfoxi).

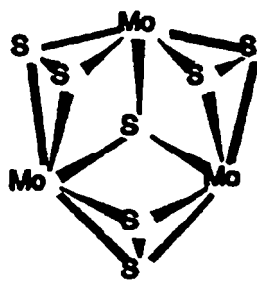
40 3. Heterosustituyentes, es decir, sustituyentes que, aunque sean de carácter predominantemente hidrocarbonado dentro del contexto de esta invención, contienen átomos distintos del carbono presente en una cadena o anillo, por lo demás compuesto de átomos de carbono.

45 De forma importante, los grupos orgánicos de los ligandos tienen un número suficiente de átomos de carbono para hacer el compuesto soluble o dispersable en el aceite. Por ejemplo, el número de átomos de carbono en cada grupo variará generalmente entre 1 hasta 100, preferiblemente desde 1 hasta 30 y más preferiblemente entre 4 hasta 20. Los ligandos preferidos incluyen dialquilditiofosfato, alquixantato y dialquilditiocarbamato, y de estos el dialquilditiocarbamato es más preferido. Los ligandos orgánicos que contienen dos o más de las anteriores funcionalidades también son capaces de servir como ligandos y unirse a uno o más de los núcleos. Los expertos en la técnica se darán cuenta de que la formación de los compuestos de la presente invención requiere selección de ligandos que tengan la carga apropiada para equilibrar la carga del núcleo.

50 Los compuestos que tienen la fórmula Mo₃S_kL_nQ_z tienen núcleos catiónicos rodeados por ligandos aniónicos y están representados por estructuras tales como



y



7,

y tienen cargas netas de +4. Consecuentemente, con el fin de solubilizar estos núcleos, la carga total entre todos los ligandos debe ser -4. Se prefieren cuatro ligandos monoaniónicos. Sin desear estar ligados por ninguna teoría, se cree que dos o más núcleos trinucleares pueden estar unidos o interconectados por medio de uno o más ligandos y los ligandos pueden ser multidentados. Tales estructuras entran dentro del alcance de esta invención. Esto incluye el caso de un ligando multidentado que tenga múltiples conexiones a un único núcleo. Se cree que el azufre puede ser sustituido por oxígeno y/o selenio en el(los) núcleo(s).

Los compuestos de molibdeno trinucleares solubles en aceite o dispersables en aceite se pueden preparar haciendo reaccionar en el(los) líquido(s) y/o disolvente(s) apropiado(s) una fuente de molibdeno, tal como $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}\cdot n(\text{H}_2\text{O})$, donde n varía entre 0 y 2 e incluye valores no estequiométricos, con una fuente de ligandos apropiada, tal como disulfuro de tetralquiltiuram. Otros compuestos de molibdeno trinucleares solubles en aceite o dispersables en aceite se pueden formar durante una reacción en el(los) disolvente(s) apropiado(s) de una fuente de molibdeno, tal como de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}\cdot n(\text{H}_2\text{O})$, una fuente de ligando, tal como disulfuro de tetralquiltiuram, dialquilditiocarbamato o dialquilditiofosfato, y un agente extractor de azufre, tal como iones cianuro, iones sulfito o fosfinas sustituidas. Por otra parte, una sal de haluro de azufre molibdeno trinuclear, tal como $[\text{M}']_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{A}_6]$, donde M' es un contraión y A es un halógeno tal como Cl, Br o I, se puede hacer reaccionar con una fuente de ligandos tal como dialquilditiocarbamato o dialquilditiofosfato en el(los) líquido(s) y/o disolvente(s) apropiado(s) para formar un compuesto de molibdeno trinuclear soluble en aceite o dispersable en aceite. El líquido y/o disolvente apropiado puede ser, por ejemplo, acuoso u orgánico.

La solubilidad o dispersabilidad en aceite de un compuesto puede estar influida por el número de átomos de carbono en los grupos orgánicos de los ligandos. En los compuestos empleados en la presente invención, deberían estar presentes al menos 21 átomos de carbono totales entre todos los grupos orgánicos de los ligandos. Preferiblemente, la fuente de ligandos elegida tiene un número suficiente de átomos de carbono en sus grupos orgánicos para hacer al compuesto soluble o dispersable en la composición lubricante.

El compuesto de molibdeno es preferiblemente un compuesto de organo-molibdeno. Además, el compuesto de molibdeno se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en un ditiocarbamato de molibdeno (DTCMo), ditioposfato de molibdeno, ditioposfinato de molibdeno, xantato de molibdeno, tioxantato de molibdeno y sus mezclas. Lo más preferiblemente, el compuesto de molibdeno está presente como ditiocarbamato de molibdeno. El compuesto de molibdeno es preferiblemente un compuesto de molibdeno trinuclear, tal como ditiocarbamato de molibdeno trinuclear.

Los aceites naturales útiles como el aceite de viscosidad lubricante (también conocidos como materias primas base) en esta invención incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino, aceite de tocino), aceites de petróleo líquido e hidrorrefinados, aceites lubricantes minerales tratados con disolvente o tratados con ácido de los tipos parafínicos, nafténicos y mixtos parafínicos-nafténicos. Los aceites de viscosidad lubricante derivados de carbón o pizarras bituminosas son también aceites de base útiles.

Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo y sus derivados donde los grupos hidroxilo terminales han sido modificados por esterificación o eterificación constituyen una clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos útiles como materias primas base en esta invención. Éstos se ejemplifican mediante polímeros de polioxilalquileo preparados por polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, los éteres de alquilo y arilo de estos polímeros de polioxilalquileo (por ejemplo, metil-poliisopropilenglicol-éter que tiene un peso molecular promedio de 1000, éter de difenilo de polietilenglicol que tiene un peso molecular de 500-1000, éter de dietilo de polipropilenglicol que tiene un peso molecular de 1000-1500); y sus ésteres mono y policarboxílicos, por ejemplo, ésteres de ácido acético, ésteres de ácido graso mixto de $\text{C}_3\text{-C}_8$ y diéster de oxoácido de C_{13} de tetraetilenglicol.

Otra clase apropiada de aceites lubricantes sintéticos útiles en esta invención comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquilsuccínicos y ácidos alquenilsuccínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido linoleico, ácido

ES 2 329 573 T3

malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos alquenalmalónicos) con una variedad de alcoholes (alcohol i-butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoéter de dietilenglicol, propilenglicol). Ejemplos específicos de estos ésteres incluyen adipato de dibutilo, sebacato de di(2-etilhexilo), fumarato de di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, azelato de diisooctilo, azelato de diisodécilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, el diéster de 2-etilhexilo 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.

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

Los aceites basados en silicio tales como los aceites de polialquil-, poliaryl-, polialcoxi-, o poliariloxisiloxano y aceites de silicato comprenden otra clase útil de lubricantes sintéticos; incluyen silicato de tetraetilo, silicato de tetrakispropilo, silicato de tetra-(2-etilhexilo), silicato de tetra-(4-metil-2-etilhexilo), silicato de tetra-(p-tercbutilfenilo), hexa-(4-metil-2-pentoxi)disiloxano, poli(metil)siloxanos y poli-(metilfenil)siloxanos. Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo (por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, éster de dietilo de ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos poliméricos.

En las composiciones de aceite lubricante de la presente invención se pueden usar aceites no refinados, refinados y re-refinados. Los aceites no refinados son los obtenidos directamente de una fuente natural o sintética sin tratamiento de purificación adicional. Por ejemplo, un aceite de pizarras bituminosas obtenido directamente de operaciones de destilación en retorta, un aceite de petróleo obtenido directamente de destilación o el aceite éster obtenido directamente de un proceso de esterificación y usado sin tratamiento adicional sería un aceite no refinado. Los aceites refinados son similares a los aceites no refinados excepto que han sido tratados adicionalmente en una o más etapas de purificación para mejorar una o más propiedades. Muchas de tales técnicas de purificación, tales como destilación, extracción con disolventes, extracción con ácido o base, filtración y percolación, son conocidas para los expertos en la técnica. Los aceites re-refinados se obtienen por procedimientos similares a los usados para obtener aceites refinados aplicados a aceites refinados que han sido usados ya en servicio. Tales aceites re-refinados se conocen también como aceites regenerados o reprocesados y a menudo se procesan adicionalmente por técnicas para la eliminación de aditivos gastados y productos de descomposición del aceite.

Las composiciones de aceite lubricante que contienen molibdeno para uso en la presente invención pueden contener también cualquiera de los aditivos convencionales listados más adelante (incluyendo cualquier modificador de fricción adicional) que se usan típicamente en una cantidad menor, por ejemplo, una cantidad tal como para proporcionar sus funciones normales para las que sirven. Las cantidades típicas para los componentes individuales también se exponen más adelante. Todos los valores listados están expresados como porcentaje en masa de ingrediente activo en la composición de aceite lubricante total.

ADITIVO	% EN MASA (AMPLIO)	% EN MASA (PREFERIDO)
Dispersante sin cenizas	0,1-20	1-8
Detergentes metálicos	0,1-15	0,2-9
Inhibidores de corrosión	0-5	0-1,5
Dihidrocarbilitiofosfato de metal	0,1-6	0,1-4
Antioxidante	0-5	0,01-3
Reductor del punto de fluidez	0,01-5	0,01-1,5
Agente antiespumante	0-5	0,001-0,15
Agentes antidesgaste suplementarios	0-5	0-2
Modificador de la fricción adicional	0-5	0-1,5
Modificador de la viscosidad	0-6	0,01-4

Los aditivos individuales se pueden incorporar en un materia prima base de cualquier forma conveniente. Así, cada uno de los componentes se puede añadir directamente a la materia prima base dispersándolo o disolviéndolo en la

ES 2 329 573 T3

materia prima base al nivel de concentración deseado. Tal mezcla se puede producir a temperatura ambiente o a una temperatura elevada.

Preferiblemente, todos los aditivos, excepto el modificador de la viscosidad y el reductor del punto de fluidez, se mezclan en un concentrado (o paquete de aditivos) que posteriormente se mezcla en el materia prima base para hacer una composición de aceite lubricante terminada. El uso de tales concentrados es convencional. El concentrado se formulará típicamente para que contenga el(los) aditivo(s) en las cantidades apropiadas para proporcionar la concentración deseada en la composición de aceite lubricante final cuando el concentrado se combine con una cantidad predeterminada de aceite base.

El concentrado se hace convenientemente de acuerdo con el método descrito en el documento U.S. 4.938.880. Esa patente describe hacer una mezcla previa de dispersante sin cenizas y detergentes metálicos que se mezcla previamente a una temperatura de al menos alrededor de 200°C. Después, la mezcla previa se enfría hasta al menos 85°C y se añaden los componentes adicionales.

La composición de aceite lubricante de cárter final puede emplear desde 2 hasta 20% en masa, y preferiblemente 4 hasta 15% en masa, del concentrado (o paquete de aditivos), siendo el resto aceite base.

Los dispersantes sin cenizas mantienen en suspensión la materia insoluble en aceite que resulta de la oxidación del aceite durante el uso o la combustión. Son particularmente ventajosos para impedir la precipitación de fango y la formación de barniz, particularmente en motores de gasolina.

Los dispersantes sin cenizas comprenden una cadena principal de hidrocarburo polimérico soluble en aceite que porta uno o más grupos funcionales que son capaces de asociarse con partículas para ser dispersadas. Típicamente, la cadena principal de polímero se funcionaliza mediante restos polares de amina, alcohol, amida o éster, a menudo por medio de un grupo puente. El dispersante sin cenizas se puede seleccionar, por ejemplo, de sales, ésteres, aminoésteres, amidas, imidas y oxazolinas de ácidos mono y dicarboxílicos, o sus anhídridos, sustituidos con hidrocarburo de cadena larga solubles en aceite; derivados de tiocarboxilato de hidrocarburos de cadena larga; hidrocarburos alifáticos de cadena larga que tienen una poliamina directamente unida a ellos; y productos de condensación de Mannich formados condensando un fenol sustituido con cadena larga con formaldehído y polialquilen-poliamina.

La cadena principal de hidrocarburo polimérico soluble en aceite de estos dispersantes se deriva típicamente de un polímero de olefina o polieno, especialmente polímeros que comprenden una cantidad molar mayor (es decir, mayor que 50% en moles) de una olefina de C₂ a C₁₈ (por ejemplo, etileno, propileno, butileno, isobutileno, penteno, 1-octeno, estireno), y típicamente una olefina de C₂ a C₅. La cadena principal de hidrocarburo polimérico soluble en aceite puede ser un homopolímero (por ejemplo, polipropileno o poliisobutileno) o un copolímero de dos o más de tales olefinas (por ejemplo, copolímeros de etileno y una alfa-olefina tal como propileno o butileno, o copolímeros de dos alfa-olefinas diferentes). Otros copolímeros incluyen aquellos en los que una cantidad molar menor de los monómeros del copolímero, por ejemplo, 1 hasta 10% en moles, es un α,ω -dieno, tal como una diolefina no conjugada de C₃ a C₂₂ (por ejemplo, un copolímero de isobutileno y butadieno, o un copolímero de etileno, propileno y 1,4-hexadieno o 5-etilidén-2-norborneno). Los preferidos son los dispersantes de poliisobutenil (Mn 400-2500, preferiblemente 950-2200) succinimida.

El modificador de la viscosidad (MV) funciona impartiendo operabilidad a alta y baja temperatura a una composición de aceite lubricante. El MV usado puede tener esa única función o puede ser multifuncional.

También son conocidos los modificadores de la viscosidad multifuncionales que también funcionan como dispersantes. Los modificadores de la viscosidad apropiados con poliisobutileno, copolímeros de etileno y propileno y alfa-olefinas superiores, polimetacrilatos, poli(metacrilatos de alquilo), copolímeros de metacrilato, copolímeros de un ácido dicarboxílico insaturado y un compuesto de vinilo, interpolímeros de estireno y éster acrílico, y copolímeros parcialmente hidrogenados de estireno/isopreno, estireno/butadieno e isopreno/butadieno, así como los homopolímeros parcialmente hidrogenados de butadieno e isopreno e isopreno/divinilbenceno.

Los detergentes que contienen metal o que forman cenizas pueden estar presentes y estos funcionan tanto como detergentes para reducir o eliminar depósitos como como neutralizadores de ácidos o inhibidores de la corrosión, reduciendo por ello el desgaste y la corrosión y prolongando la vida del motor. Los detergentes comprenden generalmente una cabeza polar con una larga cola hidrófoba, comprendiendo la cabeza polar una sal de metal de un compuesto orgánico ácido. Las sales pueden contener una cantidad sustancialmente estequiométrica del metal en las que se describen normalmente como sales normales o neutras, y tendrían típicamente un valor de alcalinidad total (VAT), según se puede medir por ASTM D-2896 desde 0 hasta 80. Es posible incluir grandes cantidades de una base metálica haciendo reaccionar un exceso de un compuesto metálico, tal como un óxido o hidróxido, con un gas ácido tal como dióxido de carbono. El detergente sobrebásificado resultante comprende detergente neutralizado como capa exterior de una micela de base metálica (por ejemplo, carbonato). Tales detergentes sobrebásificados pueden tener un VAT de 150 o mayor, y típicamente desde 250 hasta 450 o más. Detergentes que se pueden usar incluyen sulfonatos, fenatos, fenatos sulfurados, tiofosfonatos, salicilatos y naftenatos neutros y sobrebásificados solubles en aceite y otros carboxilatos de un metal, particularmente los alcalinos, por ejemplo, sodio, potasio, litio y magnesio, solubles en aceite. Los preferidos son los fenatos y sulfonatos de calcio y magnesio, especialmente calcio, neutros o sobrebásificados.

ES 2 329 573 T3

Otros modificadores de la fricción incluyen aminas, amidas, imidazolinas, óxidos de amina, amidoaminas, nitrilos, alcanolamidas, aminas alcoxiladas y éteraminas solubles en aceite; ésteres de poliol; y ésteres de ácidos policarboxílicos.

5 Las sales metálicas de dihidrocarbilditiofosfato se usan frecuentemente como agentes antidesgaste y antioxidantes. El metal puede ser un metal alcalino o alcalino-térreo, o aluminio, plomo, estaño, molibdeno, manganeso, níquel o cobre. Se pueden preparar de acuerdo con técnicas conocidas formando primero un ácido dihidrocarbilditiofosfórico (ADDT), normalmente por reacción de uno o más alcoholes o un fenol con P_2S_5 y después neutralizando el ADDT formado con un compuesto de cinc. Por ejemplo, se puede hacer un ácido ditioposfórico haciendo reaccionar mez-
10 clas de alcoholes primarios y secundarios. Por otra parte, se pueden preparar múltiples ácidos ditioposfóricos donde los grupos hidrocarbilo sobre uno sean de carácter enteramente secundario y los grupos hidrocarbilo sobre los otros sean de carácter enteramente primario. Para hacer la sal de cinc, se puede usar cualquier compuesto de cinc básico o neutro, pero los más comúnmente empleados son óxidos, hidróxidos y carbonatos. Los aditivos comerciales contienen frecuentemente un exceso de cinc debido al uso de un exceso del compuesto de cinc básico en la reacción de
15 neutralización.

El ZDDP proporciona excelente protección al desgaste a un coste comparativamente bajo y también funciona como un antioxidante. No obstante, hay ciertas evidencias de que el fósforo en el lubricante puede acortar la vida efectiva de los catalizadores de emisión de automoción. Por consiguiente, las composiciones de aceite lubricante de la invención contiene preferiblemente no mayor que 0,8% en peso, tal como desde 50 ppm hasta 0,06% en peso, de fósforo. Independientemente de la cantidad de fósforo, la composición de aceite lubricante tiene preferiblemente no mayor que 0,5% en peso, preferiblemente desde 50 ppm hasta 0,3% en peso, de azufre, siendo medidas las cantidades de azufre y de fósforo de acuerdo con ASTM D5185.

25 Los inhibidores de la oxidación o antioxidantes reducen la tendencia de las materias primas base a deteriorarse durante el servicio, el cual deterioro se puede evidenciar por los productos de oxidación tales como depósitos de fango y similares a barniz sobre las superficies metálicas y por el crecimiento de la viscosidad. Tales inhibidores de la oxidación incluyen fenoles con impedimento estérico, sales de metal alcalino-térreo de alquifenoltioésteres que tengan preferiblemente cadenas laterales de alquilo de C_5 a C_{12} , nonilfenol sulfuro cálcico, fenatos y fenatos sulfurados
30 solubles en aceite sin cenizas, hidrocarburos fosfosulfurados o sulfurados, ésteres fosforosos, tiocarbamatos de metal, compuesto de cobre soluble en aceite como el descrito en el documento U.S. 4.867.890 y compuestos que contienen molibdeno.

Se pueden usar inhibidores de la corrosión seleccionados del grupo que consiste en polioxialquilen-poliolios y sus ésteres, polioxialquilen-fenoles, y ácidos alquilsulfónicos aniónicos.

Se pueden usar inhibidores de la corrosión que lleven cobre y plomo, pero no se requieren típicamente en las composiciones de aceite lubricante de la presente invención. Típicamente, tales compuestos son polisulfuros de tiadiazol que contienen desde 5 hasta 50 átomos de carbono, sus derivados y sus polímeros. Son típicos los derivados de 1,3,4-tiadiazoles, tales como los descritos en las Patentes de Estados Unidos números 2.719.125; 2.719.126 y 3.087.932. Otros materiales similares están descritos en las Patentes de Estados Unidos números 3.821.236; 3.904.537; 4.097.387; 4.107.059; 4.136.043; 4.188.299 y 4.193.882. Otros aditivos son tio y politio sulfenamidas de tiadiazoles tales como los descritos en el documento GB-A-1.560.830. Los derivados de benzotriazoles también entran dentro de esta clase de aditivos. Cuando estos compuestos se incluyen en las composiciones de aceite lubricante, preferiblemente están
45 presentes en una cantidad que no excede de 0,2% en peso de ingrediente activo.

Se puede usar una pequeña cantidad de un componente desemulsionador. Un componente desemulsionador preferido está descrito en el documento EP-A-330 522. Se obtiene haciendo reaccionar un óxido de alquileno con un aducto obtenido haciendo reaccionar un bis-epóxido con un alcohol polihidroxilado. El desemulsionador debería usarse a un nivel que no exceda de 0,1% en masa de ingrediente activo. Es conveniente una tasa de tratamiento de 0,001 hasta 0,05% en masa de ingrediente activo.

Los reductores del punto de fluidez, conocidos de otra forma como mejoradores del aceite lubricante, reducen la temperatura mínima a la que el fluido fluirá o puede ser vertido. Tales aditivos son muy conocidos. Típicos de estos aditivos que mejoran la fluidez a baja temperatura del fluido son copolímeros de fumarato de dialquilo de C_8 y C_{18} /acetato de vinilo y poli(metacrilatos de alquilo).

El control de la espuma se puede proporcionar mediante muchos compuestos, incluyendo un antiespumante del tipo polisiloxano, por ejemplo, aceite de silicona o polidimetilsiloxano.

60 En esta memoria descriptiva, la expresión “que comprende” (o palabras afines tales como “comprende”) significa la presencia de características, números enteros, etapas o componentes declarados, pero no excluye la presencia o adición de uno o más características, números enteros, etapas, componentes o grupos del mismo distintos. Si la expresión “que comprende” (o palabras afines) se usa en esta invención, la expresión “que consiste esencialmente en” (y sus palabras afines) está dentro de su alcance y es una realización preferida; consecuentemente la expresión “que consiste en” (y sus palabras afines) está dentro del alcance de “que consiste esencialmente en” y es una realización preferida de la misma.

ES 2 329 573 T3

Las expresiones “soluble en aceite” o “dispersable en aceite” no significan que los compuestos sean solubles, disolubles, miscibles o capaces de estar suspendidos en el aceite en todas las proporciones. Significan, sin embargo, que los compuestos son, por ejemplo, solubles o establemente dispersables en el aceite hasta un punto suficiente para ejercer su efecto pretendido en el ambiente en el que se emplea la composición. Además, la incorporación adicional de otros aditivos, tales como los descritos anteriormente, puede afectar a la solubilidad o dispersabilidad de los compuestos.

La expresión “cantidad mayor” significa superior a 50% en masa de la composición.

La expresión “cantidad menor” significa menor que 50% en masa de la composición.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que no son para ser considerados como limitativos de su alcance. Todos los porcentajes son en peso de contenido de ingrediente activo de un aditivo sin tener en cuenta el aceite de soporte o diluyente.

Ejemplos

Los coeficientes de fricción para la lubricación de superficies de acero sobre acero se midieron y compararon con los coeficientes de fricción para superficies de acero revestido de DLC usando los mismos lubricantes. El revestimiento de DLC se vende como “Dymon-iC”, la marca registrada para un revestimiento de carbono hidrogenado suministrado por Teer Coatings Ltd. Ambos tipos de superficies fueron lubricadas con:

1. un aceite base que tiene una viscosidad de $4 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ a 100°C
2. una composición que contiene el aceite base de (1) y 550 ppm de molibdeno como ditiocarbamato de molibdeno trinuclear; y
3. una composición que contiene el aceite base de (1) y 0,3% en peso de monooleato de glicerol (MOG), un agente reductor de la fricción convencional usado en lubricantes de cárter de motor.

Los resultados se exponen en las Tablas 1 y 2 siguientes y se obtuvieron usando un tribómetro de punzón sobre placa de vaivén Cameron Plint, usando el siguiente protocolo de ensayo:

Duración del ensayo	8 horas
Carga (N)	185
Longitud del recorrido (mm)	10
Frecuencia (Hz)	1
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	100

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 329 573 T3

TABLA 1

Lubricación de acero sobre acero - Coeficientes de fricción

Tiempo (min)	Aceite base	Aceite base + 550 ppm de Mo	Aceite base + 0,3% de MOG
0	0,154	0,130	0,134
30	0,123	0,089	0,119
60	0,130	0,091	0,118
90	0,137	0,092	0,118
120	0,146	0,095	0,119
150	0,161	0,098	0,120
180	0,149	0,099	0,122
210	0,157	0,099	0,123
240	0,159	0,101	0,124
270	0,156	0,101	0,125
300	0,164	0,099	0,126
330	0,164	0,101	0,127
360	0,172	0,101	0,128
390	0,166	0,101	0,128
420	0,164	0,099	0,129
450	0,172	0,100	0,130
480	0,175	0,102	0,131

ES 2 329 573 T3

TABLA 2

Lubricación de DLC sobre DLC - Coeficientes de fricción

5

10

15

20

25

30

35

Tiempo (min)	Aceite base	Aceite base + 550 ppm de Mo	Aceite base + 0,3% de MOG
0	0,111	0,113	0,111
30	0,118	0,080	0,115
60	0,119	0,76	0,109
90	0,120	0,073	0,108
120	0,120	0,071	0,109
150	0,120	0,069	0,109
180	0,119	0,068	0,109
210	0,119	0,068	0,109
240	0,119	0,067	0,109
270	0,120	0,066	0,109
300	0,120	0,066	0,110
330	0,120	0,066	0,111
360	0,121	0,067	0,112
390	0,120	0,067	0,113
420	0,121	0,067	0,114
450	0,121	0,066	0,114
480	0,121	0,067	0,112

40

La Tabla 2 indica que, en la lubricación de superficies de DLC en contacto, la composición de aceite lubricante que contiene molibdeno, es sustancialmente mejor al aumentar la reducción de la fricción que la composición que contiene un agente reductor de la fricción convencional, monooleato de glicerol.

45

50

55

60

65

ES 2 329 573 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Un método de lubricar una superpie revestida con una película o revestimiento de carbono semejante a diamante que comprende aportar a dicha superficie una composición de aceite lubricante que comprende un aceite de viscosidad lubricante y una cantidad eficaz que reduce la fricción de un compuesto de organo-molibdeno soluble en aceite.

10 2. El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto de organo-molibdeno está presente en la composición de aceite lubricante en una cantidad de 25 hasta 1000 ppm de molibdeno elemental, basado en la masa de la composición de aceite lubricante.

15 3. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el compuesto de molibdeno es un ditiocarbamato de molibdeno.

20 4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el compuesto de molibdeno es un compuesto de molibdeno trinuclear.

25 5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la composición de aceite lubricante comprende además uno o más aditivos adicionales seleccionados del grupo que consiste en dispersantes sin cenizas, detergentes metálicos, inhibidores de la corrosión, dihidrocarbilditiofosfatos de metal, antioxidantes, reductores del punto de fluidez, agentes antiespumantes, modificadores de la fricción adicionales, agentes antidesgaste y modificadores de la viscosidad.

30 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la superficie revestida es la de una pieza componente de un motor de combustión interna y la composición de aceite lubricante se suministra al motor.

35 7. El uso de una composición de aceite lubricante que comprende un aceite de viscosidad lubricante y una cantidad eficaz que reduce la fricción de un compuesto de organo-molibdeno soluble en aceite para lubricar una superficie revestida con una película o revestimiento de carbono semejante a diamante.

40

45

50

55

60

65