

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 972 652**

51 Int. Cl.:

**C10M 129/38** (2006.01)

**C10M 139/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2017** E 20191100 (5)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2024** EP 3778837

54 Título: **Uso de composiciones lubricantes para motores de inyección directa**

30 Prioridad:

**24.02.2016 US 201662299166 P**

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

**13.06.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GIESELMAN, MATTHEW D.;  
DOHNER, BRENT R.;  
MIYOSHI, KAZAYOSHI;  
SAMMUT, ALEXANDER y  
MOSIER, PATRICK E.**

74 Agente/Representante:

**SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio**

**ES 2 972 652 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 composiciones lubricantes para motores de inyección directa

5 Descripción

Antecedentes de la invención

10 La tecnología descrita se refiere al uso de un carboxilato de titanio soluble en aceite para reducir los eventos de preignición a baja velocidad en motores de inyección directa de encendido por chispa como se define en la reivindicación 1.

15 Se están desarrollando diseños de motores modernos para mejorar la economía de combustible sin sacrificar el rendimiento o la durabilidad. Históricamente, la gasolina se inyectaba en puerto (PFI), es decir, se inyectaba a través de la entrada de aire y entraba en la cámara de combustión a través de la válvula de entrada de aire. La inyección directa de gasolina (GDI) implica la inyección directa de gasolina en la cámara de combustión.

20 En determinadas situaciones, el motor de combustión interna puede presentar una combustión anormal. La combustión anormal en un motor de combustión interna iniciado por chispa puede entenderse como una explosión incontrolada que ocurre en la cámara de combustión como resultado del encendido de los elementos combustibles en ella por una fuente distinta al encendedor.

25 El preencendido puede entenderse como una forma anormal de combustión resultante del encendido de la mezcla de aire y combustible antes del encendido por la fuente de encendido por chispa. Siempre que la mezcla de aire y combustible en la cámara de combustión se encienda antes del encendido por la fuente de encendido por chispa, esto puede entenderse como preencendido. También se entenderá que los eventos de encendido generalmente aumentan en probabilidad a medida que la relación entre aire y combustible se vuelve más pobre. Como tal, un enfoque para prevenir eventos de preencendido en motores GDI ha sido inyectar intencionalmente combustible adicional (es decir, sobrecombustible), lo que ajusta de este modo la relación entre aire y combustible a una mezcla más rica que es menos favorable para los eventos de preencendido. Este enfoque ha tratado con éxito el LSPI, pero los estándares más actuales de eficiencia y economía de combustible están provocando que los fabricantes de motores adopten mezclas de aire y combustible más pobres, lo que lleva a la necesidad de enfoques alternativos para prevenir o reducir los eventos de LSPI.

35 Sin estar ligado a una teoría en particular, tradicionalmente, el preencendido ha ocurrido durante el funcionamiento de alta velocidad de un motor cuando un punto particular dentro de la cámara de combustión de un cilindro puede calentarse lo suficiente durante el funcionamiento de alta velocidad del motor para funcionar efectivamente como una bujía incandescente (por ejemplo, punta de bujía sobrecalentada por chispa, rebaba de metal sobrecalentada) para proporcionar una fuente de encendido que provoque que la mezcla de aire y combustible se encienda antes de que la encienda el encendedor. Dicho preencendido puede denominarse más comúnmente como preencendido de punto caliente y puede inhibirse simplemente al localizar el punto caliente y eliminarlo.

45 Más recientemente, los fabricantes de vehículos han observado una combustión anormal intermitente en su producción de motores de gasolina turbocargados, particularmente a bajas velocidades y cargas medias a altas. Más particularmente, cuando el motor funciona a velocidades inferiores o iguales a 3000 rpm y bajo una carga con una presión efectiva media de frenado (BMEP) superior o igual a 10 bares, una condición que puede denominarse preencendido a baja velocidad (LSPI) puede ocurrir de una manera muy aleatoria y estocástica.

50 El documento US 2015/307802 describe un método para evitar o reducir la aparición de LSPI en un motor de combustión interna de encendido por chispa, impulsado y con inyección directa, que, en funcionamiento, genera un nivel de presión efectivo medio de freno superior a aproximadamente 15 bar, a una velocidad del motor de aproximadamente 1500 a aproximadamente 2500 rotaciones por minuto (rpm), en el que el cárter del motor se lubrica con una composición de aceite lubricante que contiene al menos aproximadamente 0,2 % en masa de ceniza sulfatada al magnesio.

55 La tecnología descrita proporciona el uso de un carboxilato de titanio soluble en aceite para reducir los eventos de LSPI en un motor de combustión interna de inyección directa de encendido por chispa.

60 Sumario de la invención

65 La tecnología descrita proporciona el uso de un compuesto de carboxilato de titanio soluble en aceite para reducir los eventos de preignición a baja velocidad en un motor de combustión interna de inyección directa de encendido por chispa como se define en la reivindicación 1. El motor funciona bajo una carga con una presión efectiva media de freno (BMEP) mayor o igual a 10 bares y a velocidades menores o iguales a 3.000 rpm, en donde el carboxilato de titanio soluble en aceite está presente en una composición lubricante que comprende un aceite base de viscosidad

lubricante, y en donde la composición lubricante comprende además un dispersante de polialqueniilsuccinimida en una cantidad de 0,5 a 4 % en peso de la composición.

5 Según una realización del uso, el carboxilato de titanio se selecciona del grupo que consiste en citrato de titanio, oleato de titanio, neodecanoato de titanio y mezclas de los mismos.

La invención proporciona además el uso descrito en la presente descripción en el que el motor se alimenta con un combustible de hidrocarburos líquido, un combustible sin hidrocarburos líquido o las mezclas de los mismos.

10 La invención proporciona además el uso descrito en la presente descripción en el que el motor se alimenta con gas natural, gas licuado de petróleo (GLP), gas natural comprimido (GNC) o las mezclas de los mismos.

15 La invención proporciona además el uso descrito en la presente descripción en el que la composición lubricante comprende además al menos otro aditivo seleccionado de un dispersante sin cenizas, un detergente sobrealcalinizado que contiene metal, un aditivo antidesgaste que contiene fósforo, un modificador de la fricción y un modificador de la viscosidad polimérico.

20 La invención proporciona además el uso descrito en la presente descripción en el que la composición lubricante comprende al menos 50 % en peso de un aceite base del Grupo II, un aceite base del Grupo III o mezclas de los mismos.

La invención proporciona además el uso descrito en la presente descripción en el que hay una reducción en el número de eventos de LSPI de al menos un 10 por ciento.

25 La invención proporciona además el uso descrito en la presente descripción en el que los eventos de preencendido a baja velocidad se reducen a menos de 20 eventos de LSPI por 100 000 eventos de combustión.

#### Descripción detallada

30 Diversas características y realizaciones preferidas se describirán a continuación a modo de ilustración no limitativa.

35 Como se indicó anteriormente, cuando el motor funciona a velocidades inferiores o iguales a 3000 rpm y bajo una carga con una presión efectiva media de frenado (BMEP) superior o igual a 10 bares, puede ocurrir un evento de preencendido a baja velocidad (LSPI) en el motor. Un evento de LSPI puede consistir en uno o más ciclos de combustión de LSPI y, por lo general, consiste en varios ciclos de combustión de LSPI que se producen de forma consecutiva o alterna con ciclos de combustión normales en el medio. Sin estar ligado a una teoría en particular, el LSPI puede resultar de una combustión de gotita(s) de aceite, o gotita(s) de una mezcla de combustible y aceite, o las combinaciones de las mismas, que pueden acumularse, por ejemplo, en el volumen de las grietas del área superior de un pistón, o en las grietas del área del anillo del pistón y de la grieta de las ranuras del anillo. El aceite lubricante puede transferirse desde debajo del anillo de control de aceite al área superior del pistón debido a movimientos inusuales del anillo del pistón. A baja velocidad, condiciones de alta carga, la dinámica de las presiones en el cilindro (presiones de compresión y de encendido) puede ser considerablemente diferente de las presiones en el cilindro a cargas más bajas, particularmente debido a la fase de combustión fuertemente retardada y a las presiones de compresión máxima y de sobrealimentación altas que pueden influir en las dinámicas de movimiento del anillo.

45 Con las cargas anteriores, el LSPI, que puede ir acompañado de una detonación posterior y/o detonación grave en el motor, puede provocar daños severos al motor muy rápidamente (a menudo dentro de 1 a 5 ciclos del motor). Pueden producirse detonaciones en el motor con LSPI dado que, después de que se proporciona la chispa normal del encendedor, pueden presentarse múltiples llamas. La presente invención tiene como objetivo proporcionar un uso para inhibir o reducir los eventos de LSPI, implicando el uso suministrar al motor un lubricante que comprende un carboxilato de titanio soluble en aceite, un aceite de viscosidad lubricante y un dispersante de polialqueniilsuccinimida en una cantidad de 0,5 a 4 % en peso de la composición.

50 En una realización de la invención, el motor funciona a velocidades entre 500 rpm y 3000 rpm, o de 800 rpm a 2800 rpm, o incluso de 1000 rpm a 2600 rpm. Además, el motor puede funcionar con una presión efectiva media de frenado de 10 bares a 30 bares, o de 12 bares a 24 bares.

55 Los eventos de LSPI, aunque comparativamente poco comunes, pueden ser de naturaleza catastrófica. Por lo tanto, es conveniente una reducción drástica o incluso la eliminación de los eventos de LSPI durante el funcionamiento normal o sostenido de un motor de inyección directa de combustible. En una realización, el uso de la invención es tal que hay menos de 20 eventos de LSPI por 100 000 eventos de combustión o menos de 10 eventos de LSPI por 100 000 eventos de combustión. En una realización, puede haber menos de 5 eventos de LSPI por 100.000 eventos de combustión, menos de 3 eventos de LSPI por 100.000 eventos de combustión; o puede haber 0 eventos de LSPI por cada 100.000 eventos de combustión.

65

En una realización, el uso de la invención proporciona una reducción en el número de eventos de LSPI de al menos el 10 por ciento, o al menos el 20 por ciento, o al menos el 30 por ciento o al menos el 50 por ciento.

Combustible

5 El uso de la presente invención implica un motor de combustión interna de inyección directa encendido por chispa. Además de las condiciones de funcionamiento del motor y la composición lubricante, la composición del combustible puede afectar los eventos de LSPI. En una realización, el combustible puede comprender un combustible que es líquido a temperatura ambiente y es útil para alimentar un motor encendido por chispa, un combustible que es gaseoso a temperatura ambiente o las combinaciones de los mismos.

10 El combustible líquido es normalmente un líquido en condiciones ambientales, por ejemplo, temperatura ambiente (de 20 a 30 °C). El combustible puede ser un combustible de tipo hidrocarburo, un combustible no hidrocarburo o una mezcla de los mismos. El combustible de hidrocarburos puede ser una gasolina como se define en la especificación ASTM D4814. En una realización de la invención el combustible es una gasolina, y en otras realizaciones el combustible es una gasolina con plomo, o una gasolina sin plomo.

15 El combustible no hidrocarburo puede ser una composición que contiene oxígeno, que frecuentemente se denomina oxigenada, que incluye un alcohol, un éter, una cetona, un éster de un ácido carboxílico, un nitroalcano o una mezcla de los mismos. El combustible no hidrocarburo puede incluir, por ejemplo, metanol, etanol, éter metil t-butílico, metiletilcetona, aceites y/o grasas vegetales y animales transesterificados, tales como el éster metílico de colza y el éster metílico de soja y el nitrometano. Las mezclas de combustibles de hidrocarburos y sin hidrocarburos pueden incluir, por ejemplo, gasolina y metanol y/o etanol. En una realización de la invención, el combustible líquido es una mezcla de gasolina y etanol, en donde el contenido de etanol es al menos el 5 por ciento en volumen de la composición de combustible, o al menos el 10 por ciento en volumen de la composición, o al menos el 15 por ciento en volumen, o 20 25 15 a 85 por ciento en volumen de la composición. En una realización, el combustible líquido contiene menos del 15 % en volumen de contenido de etanol, menos del 10 % en volumen de contenido de etanol, menos del 5 % de contenido de etanol en volumen, o está sustancialmente libre (es decir, menos del 0,5 % en volumen) de etanol.

30 En varias realizaciones de esta invención, el combustible puede tener un contenido de azufre en base al peso de 5000 ppm o menos, 1000 ppm o menos, 300 ppm o menos, 200 ppm o menos, 30 ppm o menos, o 10 ppm o menos. En otra realización, el combustible puede tener un contenido de azufre en base al peso de 1 a 100 ppm. En una realización, el combustible contiene de aproximadamente 0 ppm a aproximadamente 1000 ppm, de aproximadamente 0 a aproximadamente 500 ppm, de aproximadamente 0 a aproximadamente 100 ppm, de aproximadamente 0 a aproximadamente 50 ppm, de aproximadamente 0 a aproximadamente 25 ppm, de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 ppm, o de aproximadamente 0 a 5 ppm de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición o las mezclas de los mismos. En otra realización el combustible contiene de 1 a 10 ppm en peso de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición o mezclas de los mismos.

40 El combustible gaseoso es normalmente un gas en condiciones ambientales, por ejemplo, temperatura ambiente (de 20 a 30 °C). Los combustibles de gas adecuados incluyen gas natural, gas licuado de petróleo (LPG), gas natural comprimido (CNG) o las mezclas de los mismos. En una realización, el motor se alimenta con gas natural.

45 Las composiciones de combustible pueden comprender además uno o más aditivos de rendimiento. Pueden añadirse aditivos de rendimiento a una composición de combustible en dependencia de varios factores, que incluyen el tipo de motor de combustión interna y el tipo de combustible que se usa en ese motor, la calidad del combustible y las condiciones de servicio bajo las cuales funciona el motor. En algunas realizaciones, los aditivos de rendimiento añadidos están libres de nitrógeno. En otras realizaciones, los aditivos de rendimiento adicionales pueden contener nitrógeno.

50 Los aditivos de rendimiento pueden incluir un antioxidante tal como un fenol impedido o un derivado del mismo y/o una diarilamina o un derivado de la misma; un inhibidor de la corrosión, tal como un ácido alquenilsuccínico; y/o un aditivo detergente/dispersante, tal como un detergente que contiene polietaramina o nitrógeno, incluido, aunque no de forma limitativa, dispersantes de poliisobutilen (PIB) amina, detergentes de Mannich, dispersantes de succinimida y sus respectivas sales de amonio cuaternario.

55 Los aditivos de rendimiento también pueden incluir un mejorador de flujo en frío, tal como un copolímero esterificado de anhídrido maleico y estireno y/o un copolímero de etileno y acetato de vinilo; un inhibidor de espuma, tal como un fluido de silicona; un desemulsionante, tal como un polioxialquileño y/o un alcohol de alquilpoliéter; un agente de lubricación tal como un ácido carboxílico graso, éster y/o derivados de amida de ácidos carboxílicos grasos, o derivados de éster y/o amida de anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarbilo; un desactivador de metales, tal como un triazol aromático o un derivado del mismo, incluido, aunque no de forma limitativa, un benzotriazol tal como toliitriazol; y/o un aditivo de recesión del asiento de válvula, tal como una sal de sulfosuccinato de metal alcalino. Los aditivos también pueden incluir un biocida; un agente antiestático, un descongelante, un fluidificante tal como un aceite mineral y/o una poli(alfaolefina) y/o un poliéter, y un mejorador de la combustión, tal como un mejorador de octano o cetano.

El fluidificante puede ser una poliéteramina o un compuesto de poliéter. La poliéteramina puede representarse por la fórmula  $R[-OCH_2CH(R^1)]_nA$ , donde R es un grupo hidrocarbilo,  $R^1$  se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, grupos hidrocarbilo de 1 a 16 átomos de carbono y las mezclas de los mismos, n es un número de 2 a aproximadamente 50, y A se selecciona del grupo que consiste en  $-OCH_2CH_2CH_2NR^2R^2$  y  $-NR^3R^3$ , donde cada  $R^2$  es independientemente hidrógeno o hidrocarbilo, y cada  $R^3$  es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo o  $[R^4N(R^5)]_pR^6$ , donde  $R^4$  es alquileo  $C_2-C_{10}$ ,  $R^5$  y  $R^6$  son independientemente hidrógeno o hidrocarbilo, y p es un número de 1-7.

El fluidificante puede ser un poliéter, que puede representarse mediante la fórmula  $R^7O[CH_2CH(R^8)O]_qH$ , donde  $R^7$  es un grupo hidrocarbilo,  $R^8$  se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, grupos hidrocarbilo de 1 a 16 átomos de carbono y las mezclas de los mismos, y q es un número de 2 a aproximadamente 50. El fluidificante puede ser un poli-(oxialquilen)aminocarbamato terminado en hidrocarbilo como se describe en la patente US-5.503.644. El fluidificante puede ser un alcoxilato, en donde el alcoxilato puede comprender: (i) un poliéter que contiene dos o más grupos terminales éster; (ii) un poliéter que contiene uno o más grupos éster y uno o más grupos éter terminales; o (iii) un poliéter que contiene uno o más grupos éster y uno o más grupos amino terminales, en donde un grupo terminal se define como un grupo ubicado a no más de cinco átomos de carbono u oxígeno que actúan como conexión desde el extremo del polímero. La conexión se define como la suma de los átomos de carbono y oxígeno que se conectan en el polímero o grupo final.

Los aditivos de rendimiento que pueden estar presentes en las composiciones de aditivos de combustible y composiciones de combustible también incluyen modificadores de fricción di-éster, di-amida, éster-amida y éster-imida preparados haciendo reaccionar un ácido dicarboxílico (tal como ácido tartárico) y/o un ácido tricarboxílico (tal como ácido cítrico), con una amina y/o alcohol, opcionalmente en presencia de un catalizador de esterificación conocido. Estos modificadores de la fricción, a menudo derivados del ácido tartárico, ácido cítrico, o los derivados de los mismos, pueden derivarse de aminas y/o alcoholes que están ramificados de modo que el modificador de la fricción en sí mismo tenga cantidades significativas de grupos hidrocarbilo ramificados presentes dentro de su estructura. Los ejemplos de alcoholes ramificados adecuados usados para preparar estos modificadores de la fricción incluyen 2-etilhexanol, isotridecanol, alcoholes de Guerbet o las mezclas de los mismos.

En diferentes realizaciones, la composición de combustible puede tener una composición como se describió en la siguiente tabla:

Aditivo	Realizaciones (ppm)		
	A	C	D
Detergente/dispersante	de 0 a 2500	de 25 a 150	de 500 a 2500
Fluidificante	de 0 a 5000	de 1 a 250	de 3000 a 5000
Desemulsionante	de 0 a 50	de 0,5 a 5	de 1 a 25
Inhibidor de la corrosión	de 0 a 200	de 0,5 a 10	de 20 a 200
Antioxidante	de 0 a 1000	de 5 a 125	de 500 a 1000
Modificador de la fricción	de 0 a 600	de 50 a 175	de 100 a 750
Combustible	Resto hasta el 100 %	Resto hasta el 100 %	Resto hasta el 100 %

Aceite de viscosidad lubricante

La composición lubricante comprende un aceite de viscosidad lubricante. Dichos aceites incluyen aceites naturales y sintéticos, aceite obtenido mediante hidrocrqueo, hidrogenación e hidroacabado, aceites sin refinar, refinados, rerrefinados o mezclas de los mismos. Se proporciona una descripción más detallada de aceites sin refinar, refinados, rerrefinados en la publicación internacional WO2008/147704, párrafos [0054] a [0056] (se proporciona una descripción similar en la solicitud de patente estadounidense 2010/197536, véase de [0072] a [0073]). Se describe una descripción más detallada de aceites lubricantes naturales y sintéticos en los párrafos [0058] a [0059] respectivamente del documento WO2008/147704 (se proporciona una descripción similar en la solicitud de patente estadounidense 2010/197536, véase de [0075] a [0076]). Los aceites sintéticos también pueden producirse mediante reacciones de Fischer-Tropsch y típicamente pueden ser hidrocarburos o ceras de Fischer-Tropsch hidroisomerizados. En una realización, los aceites pueden prepararse mediante un procedimiento sintético de gas a líquido Fischer-Tropsch, así como otros aceites gas a líquido.

Los aceites de viscosidad lubricante también pueden definirse como se especifica en la versión de abril de 2008 del "Apéndice E - Directrices de intercambiabilidad de aceites base API para aceites de motor de vehículos de pasajeros y aceites de motor diésel", sección 1.3 Subtítulo 1.3. "Base Stock Categories". Las Directrices API también se resumen en la patente estadounidense US-7.285.516 (véase la columna 11, línea 64 a la columna 12, línea 10). En una

## ES 2 972 652 T3

realización, el aceite de viscosidad lubricante puede ser un aceite API del Grupo II, Grupo III o Grupo IV o las mezclas de los mismos. Los cinco grupos de aceite base son los siguientes:

Categoría de aceite base	Azufre (%)	Saturados (%)	Índice de viscosidad
Grupo I	>0,03 y/o	<90	de 80 a 120
Grupo II	≤0,03 y	≥90	de 80 a 120
Grupo III	≤0,03 y	≥90	≥120
Grupo IV	Todas las polialfaolefinas (PAO)		
Grupo V	Todos los demás no incluidos en los Grupos I, II, III o IV		

La cantidad de aceite de viscosidad lubricante presente es típicamente el resto que queda después de restar del 100 % en peso (% en peso) la suma de la cantidad del compuesto de la invención y los otros aditivos de rendimiento.

La composición lubricante puede estar en forma de un concentrado y/o un lubricante completamente formulado. Si la composición lubricante de la invención (que comprende los aditivos que se describen en la presente descripción) está en la forma de un concentrado que puede combinarse con aceite adicional para formar, en su totalidad o en parte, un lubricante acabado, la relación de estos aditivos y el aceite de viscosidad lubricante y/o el aceite diluyente incluye los intervalos de 1:99 a 99:1 en peso o 80:20 a 10:90 en peso.

En una realización, el aceite base tiene una viscosidad cinemática a 100 °C de 2 mm<sup>2</sup>/s (centistokes - cSt) a 16 mm<sup>2</sup>/s, de 3 mm<sup>2</sup>/s a 10 mm<sup>2</sup>/s, o incluso de 4 mm<sup>2</sup>/s a 8 mm<sup>2</sup>/s.

La capacidad de un aceite base para actuar como un disolvente (es decir, solvencia) puede ser un factor que contribuye a aumentar la frecuencia de los eventos de LSPI durante el funcionamiento de un motor de inyección directa de combustible. La solvencia del aceite base puede medirse como la capacidad de un aceite base sin aditivos para actuar como un disolvente para los constituyentes polares. En general, la solvencia del aceite base disminuye a medida que el grupo de aceite base pasa del Grupo I al Grupo IV (PAO). Es decir, la solvencia del aceite base se puede clasificar de la siguiente manera para el aceite de una viscosidad cinemática dada: Grupo I > Grupo II > Grupo III > Grupo IV. La solvencia del aceite base también disminuye a medida que aumenta la viscosidad dentro de un grupo de aceite base; el aceite base de baja viscosidad tiende a tener una mejor solvencia que un aceite base similar de mayor viscosidad. La solvencia del aceite base puede medirse mediante el punto de anilina (ASTM D611).

En una realización, el aceite base comprende al menos el 30 % en peso de aceite base del Grupo II o del Grupo III. En otra realización, el aceite base comprende al menos el 60 % en peso de aceite base del Grupo II o Grupo III, o al menos el 80 % en peso de aceite base del Grupo II o Grupo III. En una realización, la composición lubricante comprende menos del 20 % en peso de aceite base del Grupo IV (es decir, polialfaolefina). En otra realización, el aceite base comprende menos del 10 % en peso de aceite base del Grupo IV. En una realización, la composición lubricante está sustancialmente libre (es decir, contiene menos del 0,5 % en peso) de aceite base del Grupo IV.

Los fluidos a base de éster, que se caracterizan como aceites del Grupo V, tienen altos niveles de solvencia como un resultado de su naturaleza polar. La adición de niveles bajos (normalmente menos del 10 % en peso) de éster a una composición lubricante puede aumentar significativamente la solvencia resultante de la mezcla de aceite base. Los ésteres pueden agruparse ampliamente en dos categorías: sintéticos y naturales. Un fluido a base de éster tendría una viscosidad cinemática a 100 °C adecuada para su uso en un lubricante de aceite de motor, tales como entre 2 cSt y 30 cSt, o de 3 cSt a 20 cSt, o incluso de 4 cSt a 12 cSt.

Los ésteres sintéticos pueden comprender 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 malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos alquenilmalónicos) con una variedad de alcoholes mohohídricos (por ejemplo, alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoéter de dietilenglicol y propilenglicol). Los ejemplos específicos de estos ésteres incluyen adipato de dibutilo, sebacato de di(2-etilhexilo), fumarato de di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, azelato de diisooctilo, azelato de diisodecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, el diéster de 2-etilhexilo del ácido linoleico dímero y el éster complejo formado al hacer reaccionar un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico. Otros ésteres sintéticos incluyen aquellos que se hacen a partir de ácidos monocarboxílicos de C5 a C12 y polioles y polioléteres tales como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol. Los ésteres también pueden ser monoésteres de ácidos monocarboxílicos y alcoholes monohídricos.

Los ésteres naturales (o bioderivados) se refieren a materiales derivados de un recurso biológico renovable, organismo o entidad, distintos de los materiales derivados del petróleo o materias primas equivalentes. Los ésteres naturales incluyen triglicéridos de ácidos grasos, triglicéridos hidrolizados o parcialmente hidrolizados o ésteres de triglicéridos

transesterificados, tales como éster metílico de ácidos grasos (o FAME). Los triglicéridos adecuados incluyen, pero no se limitan a, aceite de palma, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de linaza y materiales relacionados. Otras fuentes de triglicéridos incluyen, pero no se limitan a, algas, sebo animal y zooplancton. Los métodos para producir biolubricantes a partir de triglicéridos naturales se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente estadounidense 2011/0009300A1.

En una realización, la composición lubricante comprende al menos un 2 % en peso de un fluido a base de éster. En una realización, la composición lubricante comprende al menos el 4 % en peso de un fluido a base de éster, o al menos el 7 % en peso de un fluido a base de éster, o incluso al menos el 10 % en peso de un fluido a base de éster.

#### Compuestos de metal

Las composiciones de la tecnología descrita también incluirán un carboxilato de titanio soluble en aceite. El compuesto de carboxilato de titanio sirve para facilitar la reducción de los eventos de LSPI como se describe en la presente descripción, cuando está presente en una composición lubricante. Por "soluble en aceite" o "soluble en hidrocarburo" se entiende un material que se disolverá o dispersará en una escala macroscópica o grande en un aceite o hidrocarburo, según sea el caso, normalmente un aceite mineral, de modo que pueda prepararse una solución o dispersión práctica. Para preparar una formulación lubricante útil, el carboxilato de titanio no debe precipitar ni sedimentarse en el transcurso de varios días o semanas. Dichos materiales pueden exhibir una verdadera solubilidad a una escala molecular o pueden existir en la forma de aglomeraciones de tamaño o escala variable, siempre que se hayan disuelto o dispersado a gran escala.

Entre los compuestos de titanio que pueden usarse en la presente invención se encuentran el citrato de titanio o el oleato de titanio; Los compuestos de Ti también pueden existir en forma dimérica u oligomérica, que contienen estructuras de Ti-O-Ti. Dichos materiales de titanio están disponibles comercialmente o pueden prepararse fácilmente mediante técnicas de síntesis apropiadas que serán evidentes para el experto en la técnica. Pueden existir a temperatura ambiente como un sólido o un líquido, en dependencia del compuesto particular. También pueden proporcionarse en forma de solución en un disolvente inerte apropiado.

En una realización, el carboxilato de titanio soluble en aceite puede ser neodecanoato de titanio (IV) u otros carboxilatos donde el grupo carboxilato puede contener de 3 a 20 átomos de carbono o de 4 a 18 o de 6 a 16 o de 8 a 12 o 10 átomos de carbono. El grupo carboxilato puede ser ramificado o, alternativamente, lineal.

En una realización, el titanio no forma parte de, ni está fijado a, un polímero de cadena larga, es decir, un polímero de alto peso molecular. Por lo tanto, la especie de titanio puede, en estas circunstancias, tener un peso molecular promedio en número de menos de 150 000 o menos de 100 000 o 30 000 o 20 000 o 10 000 o 5000, o 3000 o 2000, por ejemplo, aproximadamente 1000 o menos de 1000. Las especies no poliméricas que proporcionan el titanio como se ha descrito anteriormente estarán típicamente por debajo del intervalo de peso molecular de dichos polímeros.

El carboxilato de titanio soluble en aceite puede estar presente en la composición lubricante en una cantidad para proporcionar de 10 a 1000 partes por millón, o de 20 a 500 ppm o de 50 a 400 ppm o de 10 a 250 ppm o de 50 a 250 o de 50 a 200 o de 100 a 200 ppm o de 75 a 500 ppm de titanio. En otras realizaciones, la cantidad de titanio suministrado a la composición lubricante por el compuesto o compuestos de titanio puede ser mayor de 1000 ppm tal como, hasta 1250 ppm o 1500 ppm o 2000 ppm o 2500 ppm o 5000 ppm. En otras realizaciones más, la cantidad de titanio puede ser relativamente baja, por ejemplo, 5-100 o 8-50 o 8-45 o 10-45 o 15-30 o 10-25 partes por millón de titanio o 1 a menos de 50 partes por millón, u 8 a menos de 50 partes por millón en peso de Ti, independientemente de la porción aniónica del compuesto.

Estos límites pueden variar con el sistema particular investigado y pueden verse influenciados en cierta medida por el anión o el agente formador de complejo asociado con el titanio. Además, la cantidad del compuesto de titanio particular a emplear dependerá del peso relativo de los grupos aniónicos o formadores de complejos asociados con el titanio. El isopropóxido de titanio, por ejemplo, típicamente se suministra comercialmente en una forma que contiene 16,8 % de titanio en peso. Por tanto, si se van a proporcionar cantidades de 20 a 100 ppm de titanio, se usarían de 119 a 595 ppm (es decir, de 0,01 a 0,06 por ciento en peso) de isopropóxido de titanio, y así sucesivamente.

Por lo tanto, se entenderá que se puede añadir una cantidad suficiente de compuesto de titanio (es decir, carboxilato de titanio soluble en aceite) a la composición lubricante para proporcionar la cantidad deseada de metal de titanio. A este respecto, el compuesto de titanio puede estar presente de 0,01 % en peso a 5 % en peso, o de 0,01 % en peso a 4 % en peso, o de 0,01 % en peso a 2 % en peso, o de 0,01 % en peso a 1,5 % en peso de la composición lubricante.

El compuesto de titanio se puede transmitir a la composición lubricante de cualquier manera conveniente, tal como mediante la adición al lubricante terminado de otra manera (tratamiento superior) o mediante la premezcla del compuesto de titanio en forma de un concentrado en un aceite u otro disolvente adecuado, opcionalmente junto con uno o más componentes adicionales tales como un antioxidante, un modificador de fricción tal como monooleato de glicerol, un dispersante tal como un dispersante de succinimida, o un detergente tal como un detergente de fenato

sulfurizado sobrealcalinizado. Dichos componentes adicionales, normalmente junto con el aceite diluyente, pueden incluirse normalmente en un paquete de aditivos, a veces denominado paquete DI (detergente-inhibidor).

5 El compuesto de metal soluble en aceite puede añadirse posteriormente a un lubricante que se suministra a un motor, mediante la adición de un suplemento de lubricante añadido al lubricante existente, en donde el suplemento de lubricante comprende uno o más compuestos de metal como se describe en la presente descripción. De esta manera, si bien el presente uso puede practicarse mediante el suministro a un motor de una composición lubricante que contiene un compuesto de titanio como se describe en la presente descripción, como lubricante único o sustancialmente completo, se entenderá que en una realización alternativa, el lubricante existente suministrado al motor puede suplementarse con un suplemento lubricante que comprende un compuesto de titanio, de modo que la eliminación de todo o sustancialmente todo el lubricante existente no es necesaria para tratar un motor para reducir los eventos de LSPI.

15 A este respecto, un uso para reducir eventos de LSPI subsiguientes en un motor que ha experimentado al menos un evento de LSPI puede comprender la etapa de añadir un suplemento lubricante a un lubricante suministrado al motor, en donde el suplemento lubricante añadido comprende no más del 20 %, o 15 %, o 10 % o 5 % en volumen con respecto al volumen del lubricante, y en donde el suplemento lubricante comprende un compuesto de titanio.

20 Alternativamente, un uso para reducir eventos de LSPI subsiguientes en un motor que ha experimentado al menos un evento de LSPI, puede comprender la etapa de añadir una cantidad de un suplemento lubricante que comprende un compuesto de titanio a un lubricante suministrado al motor, en donde la cantidad del suplemento lubricante es suficiente para aportar de 1 a 1000 partes por millón, o de 10 a 500 ppm o de 10 a 400 ppm o de 10 a 250 ppm en peso de titanio al lubricante.

25 Otros aditivos de rendimiento

30 Las composiciones descritas en la presente descripción incluyen un dispersante de polialqueniilsuccinimida en una cantidad de 0,5 a 4 % en peso de la composición y pueden comprender opcionalmente uno o más aditivos de rendimiento adicionales. Estos aditivos de rendimiento adicionales incluyen uno o más de los desactivadores de metales, modificadores de la viscosidad, detergentes, modificadores de la fricción, agentes antidesgaste, inhibidores de la corrosión, dispersantes, modificadores de la viscosidad del dispersante, agentes de extrema presión, antioxidantes, inhibidores de la espuma, desemulsionantes, depresores del punto de fluidez, agentes de hinchamiento de sellos y cualquier combinación o mezcla de los mismos. Normalmente, el aceite lubricante completamente formulado contendrá uno o más de estos aditivos de rendimiento, y a menudo un paquete de múltiples aditivos de rendimiento.

35 En una realización, la composición lubricante puede comprender además un dispersante, un agente antidesgaste, un modificador de la viscosidad del dispersante, un modificador de la fricción, un modificador de la viscosidad, un antioxidante, un detergente sobrealcalinizado o una combinación de los mismos, donde cada uno de los aditivos enumerados puede ser una mezcla de dos o más de ese tipo de aditivo. En una realización, la composición lubricante puede comprender además un agente antidesgaste, un modificador de la viscosidad del dispersante, un modificador de la fricción, un modificador de la viscosidad (normalmente un copolímero de olefina tal como un copolímero de etileno-propileno), un antioxidante (que incluye antioxidantes fenólicos y amínicos), un detergente sobrealcalinizado (que incluye los sulfonatos y fenatos sobrealcalinizados), o una combinación de los mismos, donde cada uno de los aditivos enumerados puede ser una mezcla de dos o más de ese tipo de aditivo.

40 En una realización, el dispersante puede estar presente como un único dispersante. En una realización, el dispersante puede estar presente como una mezcla de dos o tres dispersantes diferentes, en donde al menos uno es el dispersante de succinimida.

45 El dispersante es succinimida de poliisobutileno. Típicamente, el poliisobutileno del que se deriva el anhídrido succínico de poliisobutileno tiene un peso molecular promedio en número de 350 a 5000, o 550 a 3000 o 750 a 2500. Los dispersantes de succinimida y su preparación se describen, por ejemplo, en las patentes US-3.172.892, 3.219.666, 3.316.177, 3.340.281, 3.351.552, 3.381.022, 3.433.744, 3.444.170, 3.467.668, 3.501.405, 3.542.680, 3.576.743, 3.632.511, 4.234.435, Re 26.433 y 6.165.235, 7.238.650 y la patente EP 0 355 895B1.

50 El dispersante también puede tratarse posteriormente mediante métodos convencionales mediante una reacción con cualquiera de diversos agentes. Entre estos son compuestos de boro, urea, tiourea, dimercaptotiadiazoles, disulfuro de carbono, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarburos, anhídrido maleico, nitrilos, epóxidos y compuestos de fósforo. La succinimida borada puede conocerse por el experto en la técnica y puede prepararse al hacer reaccionar un agente de boración tal como ácido bórico, con una succinimida de poliisobutileno. Normalmente el poliisobutileno del que puede derivarse la succinimida succínica de poliisobutileno tiene un peso molecular promedio numérico de 350 a 5000, o de 550 a 3000 o de 750 a 2500.

65

La poliisobutileno succinimida borada puede tener una relación de carbonilo a nitrógeno de 1:1 a 1:5, o 1:1 a 1:4, o 1:1,3 a 3: o 1:1,5 a 1:2, o 1:1,4 a 1:0,6. El dispersante borado puede estar presente en una cantidad para suministrar al menos 125 ppm a 250 ppm, o de 150 ppm a 200 ppm de boro a la composición lubricante

5 En una realización, la composición lubricante comprende además un modificador de la viscosidad dispersante. El modificador de la viscosidad del dispersante puede estar presente de 0 % en peso a 5 % en peso, o de 0 % en peso a 4 % en peso, o de 0,05 % en peso a 2 % en peso de la composición lubricante.

10 Los modificadores de la viscosidad dispersantes adecuados incluyen poliolefinas funcionalizadas, por ejemplo, copolímeros de etileno-propileno que se han funcionalizado con un agente de acilación tal como anhídrido maleico y una amina; polimetacrilatos funcionalizados con una amina, o copolímeros de anhídrido estirenomaleico esterificados que han reaccionado con una amina. La descripción más detallada de modificadores de la viscosidad dispersantes se describen en la publicación internacional WO 2006/015130 o las patentes US-4.863.623; 6.107.257; 6.107.258; y 6.117.825. En una realización, el modificador de la viscosidad dispersante puede incluir los descritos en la patente 15 US-4.863.623 (véase la columna 2, línea 15 a columna 3, línea 52) o en la publicación internacional WO 2006/015130 (véase la página 2, párrafo [0008] y ejemplos preparativos se describen en los párrafos [0065] a [0073]).

20 En una realización, la composición lubricante incluye además un agente antidesgaste, que puede ser un agente antidesgaste que contiene fósforo. Los ejemplos de agentes antidesgaste pueden incluir tiofosfatos de metal, ésteres de ácido fosfórico y sales de los mismos, ácidos carboxílicos que contienen fósforo, ésteres, éteres y amidas; y fosfitos. Típicamente, el agente antidesgaste que contiene fósforo puede ser un dialquilditiofosfato de cinc, o mezclas de los mismos. Los dialquilditiofosfatos de cinc son conocidos en la técnica. El agente antidesgaste puede estar presente de 0,01 % en peso a 3 % en peso, o de 0,1 % en peso a 1,5 % en peso, o de 0,5 % en peso a 0,9 % en peso de la 25 composición lubricante. En determinadas realizaciones, un agente antidesgaste de fósforo puede estar presente en una cantidad para suministrar de 0,01 a 0,2 o de 0,015 a 0,15 o de 0,02 a 0,1 o de 0,025 a 0,08 por ciento de fósforo. Los agentes antidesgaste que no contienen fósforo incluyen los ésteres de borato (que incluye epóxidos borados), los compuestos de ditiocarbamato, los compuestos que contienen molibdeno, y las olefinas sulfuradas.

30 Otros materiales que pueden usarse como agentes antidesgaste (también denominados agentes antidesgaste sin cenizas) incluyen ésteres de tartrato, tartramidas y tartrimidas. Los ejemplos incluyen tartrimidada de oleilo (la imida que se forma de oleilamina y ácido tartárico) y diésteres de oleilo (de, por ejemplo, alcoholes C 12-16 mixtos). Otros materiales relacionados que pueden ser útiles incluyen ésteres, amidas e imidas de otros ácidos hidroxicarboxílicos en general, incluidos ácidos hidroxipolicarboxílicos, por ejemplo, ácidos tales como ácido tartárico, ácido málico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido hidroxipropiónico, ácido hidroxiglutarico y mezclas de los mismos. Estos 35 materiales también pueden impartir una funcionalidad adicional a un lubricante más allá del rendimiento antidesgaste. Estos materiales se describen con mayor detalle en la publicación estadounidense 2006-0079413 y la publicación PCT WO2010/077630. Tales derivados de (o compuestos derivados de) un ácido hidroxicarboxílico, si están presentes, pueden estar presentes normalmente en la composición lubricante en una cantidad de 0,1 % en peso a 5 % en peso, o de 0,2 % en peso a 3 % en peso, o mayor de 0,2 % en peso a 3 % en peso.

40 En una realización, la composición lubricante comprende además un compuesto de molibdeno. El compuesto de molibdeno puede seleccionarse del grupo que consiste en dialquilditiofosfatos de molibdeno, ditiocarbamatos de molibdeno, sales de amina de compuestos de molibdeno y mezclas de los mismos. El compuesto de molibdeno puede proporcionar a la composición lubricante de 10 a 1000 ppm, o de 20 a 1000 ppm, o de 20 a 750 ppm, de 20 ppm a 300 ppm o de 20 ppm a 250 ppm de molibdeno.

45 En otra realización, la composición lubricante puede estar libre o sustancialmente libre de compuestos que contienen molibdeno. Para los presentes fines, el término "libre o sustancialmente libre de" significa que no hay una cantidad intencionalmente añadida de material presente en la composición, pero permite cantidades diminutas (menos de 50 10 ppm) de molibdeno, que pueden considerarse como contaminante.

55 En una realización, la composición lubricante comprende además un detergente que contiene metal. El detergente que contiene metal puede ser un detergente sobrealcalinizado. Los materiales sobrealcalinizados, denominados de cualquier otra manera como sales sobrealcalinizadas o superalcalinizadas, se caracterizan por un contenido de metal en exceso de lo que estaría presente para la neutralización de acuerdo con la estequiometría del metal y el compuesto orgánico ácido particular que reacciona con el metal. El detergente sobrealcalinizado puede seleccionarse del grupo que consiste en fenatos que no contienen azufre, fenatos que contienen azufre, sulfonatos, salixaratos, salicilatos y 60 mezclas de los mismos.

60 Los detergentes de fenato típicamente se obtienen de p-hidrocarbifenoles. Los alquifenoles de este tipo pueden acoplarse con azufre y sobrealcalinizarse, acoplarse con aldehído y sobrealcalinizarse, o carboxilarse para formar detergentes de salicilato. Los detergentes de salicilatos típicos son salicilatos sobrealcalinizados metálicos que tienen un sustituyente de hidrocarburos suficientemente largo para promover la solubilidad en aceite. Los ácidos salicílicos sustituidos con hidrocarbilo pueden prepararse mediante la reacción del fenol correspondiente mediante la reacción 65 de una sal de metal alcalino del mismo con dióxido de carbono. El sustituyente de hidrocarburos del detergente puede comprender de 1 a 60 carbonos, o de 1 a 50, o de 6 a 30, o de 8 a 24, o de 10 a 20 carbonos.

Los alquilfenoles adecuados incluyen aquellos alquilados con oligómeros de propileno, es decir, tetrapropenilfenol (es decir, p-dodecilfenol o PDDP) y pentapropenilfenol. Otros alquilfenoles adecuados incluyen los alquilados con alfa-olefinas, alfa-olefinas isomerizadas y poliolefinas como el poliisobutileno. En una realización, la composición lubricante comprende menos del 0,2 % en peso, o menos del 0,1 % en peso, o incluso menos del 0,05 % en peso de un detergente de fenato obtenido de PDDP. En una realización, la composición lubricante comprende un detergente de fenato que no se obtiene de PDDP.

El detergente que contiene metal también puede incluir detergentes “híbridos” formados con sistemas tensioactivos mixtos que incluyen componentes de fenato y/o sulfonato, por ejemplo, fenato/salicilatos, sulfonato/fenatos, sulfonato/salicilatos, sulfonatos/fenatos/salicilatos, como se describe, por ejemplo, en las patentes US-6.429.179; 6.429.179; 6.153.565; y 6.281.179. Cuando, por ejemplo, se emplea un detergente híbrido de sulfonato/fenato, el detergente híbrido se consideraría equivalente a cantidades de distintos detergentes de fenato y sulfonato que introducen cantidades similares de jabones de fenato y sulfonato, respectivamente.

El detergente que contiene metal sobrealcalinizado puede ser sales de sodio, sales de calcio, sales de magnesio o las mezclas de las mismas de los fenatos, fenatos que contienen azufre, sulfonatos, salixaratos y salicilatos. Los fenatos y los salicilatos sobrealcalinizados típicamente tienen un número de base total de 180 a 450 TBN. Los sulfonatos sobrealcalinizados tienen típicamente un número de base total de 250 a 600, o de 300 a 500. Los detergentes sobrealcalinizados son conocidos en la técnica. En una realización, el detergente de sulfonato puede ser predominantemente un detergente de sulfonato de alquilbenceno lineal que tiene una relación de metal de al menos 8 como se describe en los párrafos [0026] a [0037] de la Publicación de Patente de Estados Unidos 2005065045 (y concedida como US-7.407.919). El detergente de sulfonato de alquilbenceno lineal puede ser particularmente útil para ayudar a mejorar la economía de combustible. El grupo alquilo lineal puede unirse al anillo de benceno en cualquier lugar a lo largo de la cadena lineal del grupo alquilo, pero a menudo en la posición 2, 3 o 4 de la cadena lineal, y en algunos casos, predominantemente en la posición 2, lo que resulta en el detergente de sulfonato de alquilbenceno lineal. Los detergentes sobrealcalinizados son conocidos en la técnica. El detergente sobrealcalinizado puede estar presente en del 0 % en peso al 15 % en peso, o del 0,1 % en peso al 10 % en peso, o del 0,2 % en peso al 8 % en peso, o del 0,2 % en peso al 3 % en peso. Por ejemplo, en un motor diésel de servicio pesado, el detergente puede estar presente de 2 % en peso a 3 % en peso de la composición lubricante. Para el motor de un automóvil de pasajeros, el detergente puede estar presente de 0,2 % en peso a 1 % en peso de la composición lubricante.

Los detergentes que contienen metales aportan ceniza sulfatada a una composición lubricante. La ceniza sulfatada puede determinarse mediante la norma ASTM D874. En una realización, la composición lubricante comprende un detergente que contiene metal en una cantidad para suministrar al menos 0,4 por ciento en peso de ceniza sulfatada a la composición total. En otra realización, el detergente que contiene metal está presente en una cantidad para suministrar al menos 0,6 por ciento en peso de ceniza sulfatada, o al menos 0,75 por ciento en peso de ceniza sulfatada, o incluso al menos 0,9 por ciento en peso de ceniza sulfatada a la composición lubricante.

En una realización, la composición lubricante comprende además un modificador de la fricción. Los ejemplos de modificadores de fricción incluyen derivados de ácidos grasos de cadena larga de aminas, ésteres grasos o epóxidos; imidazolininas grasas tales como productos de condensación de ácidos carboxílicos y polialquilenpoliaminas; sales de amina de ácidos alquilfosfóricos; tartratos de alquilo graso; tartrimidas de alquilo graso; o tartramidas de alquilo graso. El término graso, como se usa en la presente descripción, puede significar que tiene un grupo alquilo lineal C8-22.

Los modificadores de la fricción también pueden abarcar materiales tales como compuestos grasos sulfurados y olefinas, dialquilditiofosfatos de molibdeno, ditiocarbamatos de molibdeno, aceite de girasol o monoéster de un poliol y un ácido carboxílico alifático.

En una realización, el modificador de la fricción puede seleccionarse del grupo que consiste en derivados de ácidos grasos de cadena larga de aminas, ésteres grasos de cadena larga o epóxidos grasos de cadena larga; imidazolininas grasas; sales de amina de ácidos alquilfosfóricos; tartratos de alquilo graso; tartrimidas de alquilo graso; y tartramidas de alquilo graso. El modificador de la fricción puede estar presente a del 0 % en peso al 6 % en peso, o del 0,05 % en peso al 4 % en peso, o del 0,1 % en peso al 2 % en peso de la composición lubricante.

En una realización, el modificador de la fricción puede ser un éster de ácido graso de cadena larga. En otra realización, el éster de ácido graso de cadena larga puede ser un monoéster o un diéster o una mezcla de los mismos, y en otra realización, el éster de ácido graso de cadena larga puede ser un triglicérido.

Otros aditivos de rendimiento tales como inhibidores de la corrosión incluyen los descritos en los párrafos 5 a 8 de la solicitud estadounidense US05/038319, publicada como WO 2006/047486, octiloctanamida, productos de condensación de ácido o anhídrido dodecenilsuccínico y un ácido graso tal como ácido oleico con una poliamina. En una realización, los inhibidores de la corrosión incluyen el inhibidor de la corrosión Synalox<sup>®</sup> (una marca comercial registrada de The Dow Chemical Company). El inhibidor de la corrosión Synalox<sup>®</sup> puede ser un homopolímero o copolímero de óxido de propileno. El inhibidor de corrosión Synalox<sup>®</sup> se describe con más detalle en un folleto del producto con el formulario n.º 118-01453-0702 AMS, publicado por The Dow Chemical Company. El folleto del producto se titula “Lubricantes SYNALOX, Poliglicoles de Alto Rendimiento para Solicitudes Exigentes”.

La composición lubricante puede incluir además desactivadores de metales, incluidos derivados de benzotriazoles (típicamente toliltriazol), derivados de dimercaptotriazol, 1,2,4-triazoles, bencimidazoles, 2-alkiliditiobencimidazoles o 2-alkiliditiobenzotriazoles; inhibidores de espuma, incluidos copolímeros de acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo y copolímeros de acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo y acetato de vinilo; desemulsionantes que incluyen fosfatos de trialquilo, polietilenglicoles, poli(óxidos de etileno), poli(óxidos de propileno) y polímeros de (óxido de etileno-óxido de propileno); y reductores de punto de goteo, incluidos ésteres de anhídrido maleico-estireno, polimetacrilatos, poliacrilatos o poliacrilamidas.

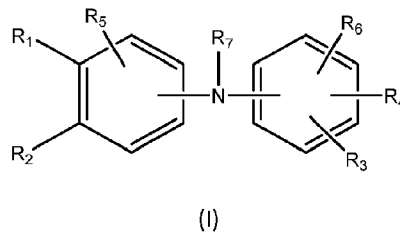
Los reductores de punto de goteo que pueden ser útiles en las composiciones incluyen además polialfaolefinas, ésteres de anhídrido maleico-estireno, poli(met)acrilatos, poliacrilatos o poliacrilamidas.

En una realización, la composición puede comprender uno o más antioxidantes, que pueden incluir uno o más antioxidantes sin cenizas. Los antioxidantes proporcionan y/o mejoran el rendimiento antioxidante de las composiciones orgánicas, incluidas las composiciones lubricantes que contienen componentes orgánicos, al prevenir o retardar la descomposición oxidativa y térmica. Los antioxidantes adecuados pueden tener actividad catalítica o estequiométrica e incluyen cualquier compuesto capaz de inhibir o descomponer los radicales libres, que incluye el peróxido.

Los antioxidantes sin cenizas pueden incluir una o más arilaminas, diarilaminas, arilaminas alquiladas, diarilaminas alquiladas, fenoles, fenoles impedidos, olefinas sulfuradas o las mezclas de los mismos. En una realización, la composición lubricante incluye un antioxidante, o mezclas de los mismos. El antioxidante puede estar presente en una cantidad de 0 % en peso a 15 % en peso, o de 0,1 % en peso a 10 % en peso, o de 0,5 % en peso a 5 % en peso, o de 0,5 % en peso a 3 % en peso, o de 0,3 % en peso a 1,5 % en peso de la composición lubricante.

La diarilamina o diarilamina alquilada puede ser una fenil- $\alpha$ -naftilamina (PANA), una difenilamina alquilada o una fenilnaftilamina alquilada o mezclas de las mismas. La difenilamina alquilada puede incluir difenilamina dinonilada, nonildifenilamina, octildifenilamina, difenilamina dioctilada, difenilamina didecilada, decildifenilamina y mezclas de los mismos. En una realización, la difenilamina puede incluir nonil difenilamina, dinonil difenilamina, octil difenilamina, dioctil difenilamina o las mezclas de las mismas. En una realización, la difenilamina alquilada puede incluir nonildifenilamina o dinonildifenilamina. La diarilamina alquilada puede incluir octil, dioctil, nonil, di-nonil, decil o di-decil fenilnaftilaminas.

Las diarilaminas de la invención también pueden representarse mediante la fórmula (I):



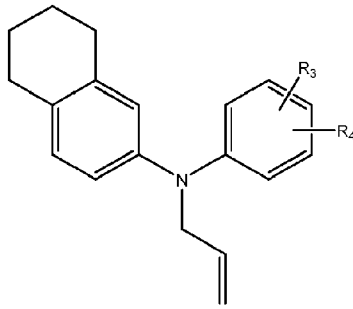
en donde  $R_1$  y  $R_2$  son restos que, junto con los átomos de carbono a los que están unidos, se unen para formar un anillo de 5, 6 o 7 miembros (tal como un anillo carbocíclico o un anillo de hidrocarbilo cíclico);  $R_3$  y  $R_4$  son independientemente hidrógeno, grupos hidrocarbilo o son restos que, tomados junto con los átomos de carbono a los que están unidos, forman un anillo de 5, 6 o 7 miembros (tal como un anillo carbocíclico o un anillo de hidrocarbilo cíclico);  $R_5$  y  $R_6$  son independientemente hidrógeno, grupos hidrocarbilo o son restos (típicamente restos hidrocarbilo) que, tomados junto con los átomos de carbono a los que están unidos, forman un anillo o representan un enlace de cero carbonos o directo entre los anillos; y  $R_7$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo

En una realización, la diarilamina es una N-fenil-naftilamina (PNA).

En otra realización, la diarilamina puede estar representada por la Fórmula (Ia):

5

10



(Ia)

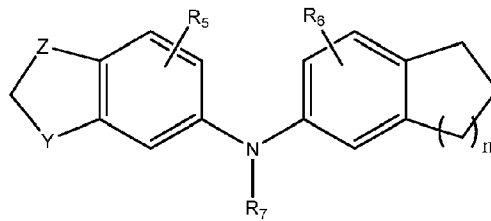
15

en donde  $R_3$  y  $R_4$  se definen como anteriormente.

En otra realización, los compuestos de diarilamina incluyen aquellos que tienen la Fórmula general (Ib)

20

25



(Ib)

30

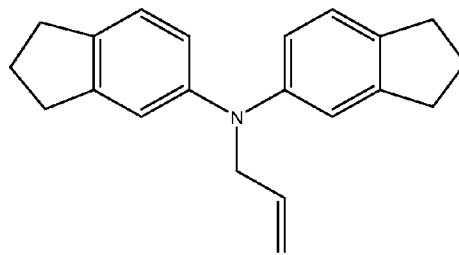
en donde  $R_7$  se define como anteriormente;  $R_5$  y  $R_6$  son independientemente hidrógeno, grupos hidrocarbilo o tomados juntos pueden formar un anillo, tal como un dihidroacridano;  $n = 1$  o  $2$ ; e  $Y$  y  $Z$  representan independientemente carbono o heteroátomos tales como  $N$ ,  $O$  y  $S$ .

35

En una realización particular, los compuestos de Fórmula (Ib) comprenden además un grupo N-aliilo, por ejemplo el compuesto de Fórmula (Ic)

40

45



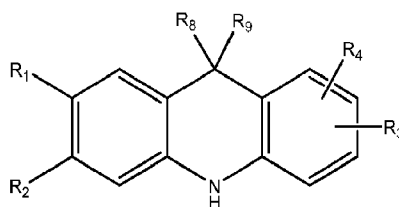
(Ic)

50

En una realización, la diarilamina es un derivado de dihidroacridano de Fórmula (Id)

55

60

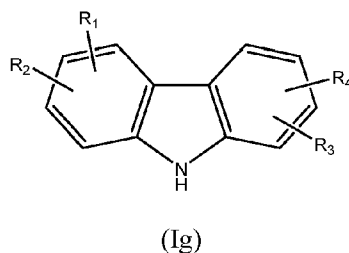


(Id)

en donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  se han definido anteriormente;  $R_5$  y  $R_9$  son independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono.

65

En una realización, la diarilamina de fórmula (I) se elige de modo que  $R_5$  y  $R_6$  representen un enlace directo (o cero carbono) entre los anillos arilo. El resultado es un carbazol de Fórmula (Ig)



en donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  se definen como anteriormente.

15 El antioxidante de diarilamina puede estar presente en una base en peso de la composición lubricante en 0,1 % a 10 %, 0,35 % a 5 %, o incluso 0,5 % a 2 %.

20 El antioxidante fenólico puede ser un alquilfenol simple, un fenol impedido o compuestos fenólicos acoplados.

25 El antioxidante de fenol impedido contiene frecuentemente un butilo secundario y/o un grupo butilo terciario como grupo de impedimento estérico. El grupo fenol puede sustituirse adicionalmente con un grupo hidrocarbilo (normalmente alquilo lineal o ramificado) y/o un grupo en puente que se une a un segundo grupo aromático. Los ejemplos de antioxidantes fenólicos impedidos adecuados incluyen 2,6-di-terc-butilfenol, 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol, 4-etil-2,6-di-terc-butilfenol, 4-propil-2,6-di-terc-butilfenol o 4-butil-2,6-di-terc-butilfenol, 4-dodecil-2,6-di-terc-butilfenol, o 3-(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)propanoato de butilo. En una realización, el antioxidante de fenol impedido puede ser un éster y puede incluir, por ejemplo, Irganox™ L-135 de Ciba.

30 Los fenoles acoplados a menudo contienen dos alquilfenoles acoplados con grupos alquileo para formar compuestos de bisfenol. Los ejemplos de compuestos de fenol acoplados adecuados incluyen 4,4'-metilénbis-(2,6-di-terc-butilfenol), 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol, 2,2'-bis-(6-t-butil-4-heptilfenol); 4,4'-bis(2,6-di-t-butil fenol), 2,2'-metilénbis(4-metil-6-t-butilfenol) y 2,2'-metilénbis(4-etil-6-t-butilfenol).

35 Los fenoles también incluyen compuestos aromáticos polihídricos y sus derivados. Los ejemplos de compuestos aromáticos polihídricos adecuados incluyen ésteres y amidas de ácido gálico, ácido 2,5-dihidroxibenzoico, ácido 2,6-dihidroxibenzoico, ácido 1,4-dihidroxi-2-naftoico, ácido 3,5-dihidroxinaftoico, ácido 3,7-ácido dihidroxinaftoico y las mezclas de los mismos.

40 En una realización, el antioxidante fenólico comprende un fenol impedido. En otra realización, el fenol impedido se deriva del 2,6-diterbutilfenol.

45 En una realización, la composición lubricante comprende un antioxidante fenólico en un intervalo de 0,01 % en peso a 5 % en peso, o 0,1 % en peso a 4 % en peso, o 0,2 % en peso a 3 % en peso, o 0,5 % en peso a 2 % en peso de la composición lubricante.

50 Las olefinas sulfuradas son materiales comerciales bien conocidos, y las que están sustancialmente libres de nitrógeno, es decir, que no contienen funcionalidad nitrógeno, están fácilmente disponibles. Los compuestos olefinicos que pueden sulfurarse son de naturaleza diversa. Contienen al menos un doble enlace olefínico, que se define como un doble enlace no aromático; es decir, uno que conecta dos átomos de carbono alifáticos. Estos materiales generalmente tienen enlaces sulfuro de 1 a 10 átomos de azufre, por ejemplo, de 1 a 4, o de 1 o 2. En una realización, la composición lubricante comprende una olefina sulfurada en un intervalo de 0,2 por ciento en peso a 2,5 por ciento en peso, o 0,5 por ciento en peso a 2,0 por ciento en peso, o 0,7 por ciento en peso a 1,5 por ciento en peso.

55 Los antioxidantes sin cenizas se pueden usar por separado o en combinación. En una realización de la invención, se usan dos o más antioxidantes diferentes en combinación, de modo que hay al menos 0,1 por ciento en peso de cada uno de los al menos dos antioxidantes y en donde la cantidad combinada de los antioxidantes sin cenizas es de 0,5 a 5 por ciento en peso. En una realización, puede haber al menos de 0,25 a 3 por ciento en peso de cada antioxidante sin cenizas. En una realización, la cantidad combinada de antioxidantes sin cenizas puede ser de 1,0 a 5,0 por ciento en peso, o de 1,4 a 3,0 por ciento en peso de uno o más antioxidantes.

60 En diferentes realizaciones, la composición lubricante puede tener una composición como se describió en la siguiente tabla:

65

Aditivo	Realizaciones (% en peso)		
	A	B	C

	Compuesto de metal del Grupo (IV)	de 0,01 a 2,0	de 0,01 a 1,5	de 0,02 a 1,0
5	Dispersante	de 0,05 a 12	0,75 a 8	de 0,5 a 6
	Modificador de la viscosidad del dispersante	de 0 o 0,05 a 5	de 0 o 0,05 a 4	de 0,1 a 2
	Detergente sobrealcalinizado	de 0 o 0,05 a 15	de 0,1 a 10	de 0,2 a 8
	Antioxidante	de 0 o 0,05 a 15	de 0,1 a 10	de 0,5 a 5
10	Agente antidesgaste	de 0 o 0,05 a 15	de 0,1 a 10	de 0,3 a 5
	Modificador de la fricción	de 0 o 0,05 a 6	de 0,05 a 4	de 0,1 a 2
	Modificador de la viscosidad	de 0 o 0,05 a 10	de 0,5 a 8	de 1 a 6
15	Cualquier otro aditivo de rendimiento	de 0 o 0,05 a 10	de 0 o 0,05 a 8	de 0 o 0,05 a 6
	Aceite de viscosidad lubricante	Resto hasta el 100 %	Resto hasta el 100 %	Resto hasta el 100 %

La presente invención proporciona una capacidad sorprendente para evitar daños a un motor en funcionamiento debido a eventos de preencendido que resultan de la inyección directa de gasolina en la cámara de combustión. Esto se logra mientras se mantiene el rendimiento de la economía de combustible, los niveles bajos de ceniza sulfatada, y otras limitaciones, requeridas por las regulaciones gubernamentales cada vez más estrictas.

#### Aplicación industrial

Como se ha descrito anteriormente, la invención proporciona el uso de un carboxilato de titanio soluble en aceite para reducir los eventos de preignición a baja velocidad en un motor de combustión interna de inyección directa de encendido por chispa, en donde el carboxilato de titanio soluble en aceite está presente en una composición lubricante como se describe en la presente descripción. Generalmente, el lubricante se añade al sistema lubricante del motor de combustión interna, que suministra entonces la composición lubricante a las partes críticas del motor, durante su funcionamiento, que requieren lubricación.

Las composiciones lubricantes descritas anteriormente se usan en un motor de combustión interna de inyección directa encendido por chispa. Los componentes del motor pueden tener una superficie de acero o aluminio (normalmente una superficie de acero) y también pueden estar recubiertos, por ejemplo, con un recubrimiento de carbono tipo diamante (DLC).

Una superficie de aluminio puede estar compuesta por una aleación de aluminio que puede ser una aleación de aluminio eutéctica o hipereutéctica (tales como las derivadas de silicatos de aluminio, óxidos de aluminio u otros materiales cerámicos). La superficie de aluminio puede estar presente en un orificio de cilindro, bloque de cilindro, pistón o anillo del pistón que tiene una aleación de aluminio o un compuesto de aluminio.

El motor de combustión interna de inyección directa encendido por chispa puede estar equipado con un sistema de control de emisiones o un turbocargador. Los ejemplos del sistema de control de emisiones incluyen filtros de partículas diésel (DPF), o sistemas que emplean reducción catalítica selectiva (SCR).

El motor de combustión interna de inyección directa de encendido por chispa es distinto de una turbina de gas. En un motor de combustión interna, los eventos de combustión individuales se trasladan de una fuerza recíproca lineal en un par de rotación a través de la biela y el cigüeñal. Por el contrario, en una turbina de gas (que también puede denominarse motor a reacción) un proceso de combustión continua genera un par de rotación de forma continua sin traslación, y también puede desarrollar un empuje en la salida del escape. Estas diferencias en las condiciones de funcionamiento de una turbina de gas y un motor de combustión interna dan lugar a entornos de funcionamiento y tensiones diferentes.

La composición lubricante para un motor de combustión interna de inyección directa de encendido por chispa puede ser adecuada para cualquier lubricante de motor independientemente del contenido de azufre, fósforo o ceniza sulfatada (ASTM D-874). El contenido de azufre del lubricante de aceite de motor puede ser del 1 % en peso o menos, o del 0,8 % en peso o menos, o del 0,5 % en peso o menos, o del 0,3 % en peso o menos. En una realización, el contenido de azufre puede estar en el intervalo del 0,001 % en peso al 0,5 % en peso, o del 0,01 % en peso al 0,3 % en peso. El contenido de fósforo puede ser del 0,2 % en peso o menor, o del 0,12 % en peso o menor, o del 0,1 % en peso o menor, o del 0,085 % en peso o menor, o del 0,08 % en peso o menor, o incluso del 0,06 % en peso o menor, del 0,055 % en peso o menor, o del 0,05 % en peso o menor. En una realización, el contenido de fósforo puede ser de 100 ppm a 1000 ppm, o de 200 ppm a 600 ppm. El contenido total de cenizas sulfatadas puede ser del 2 % en peso o menos, o del 1,5 % en peso o menos, o del 1,1 % en peso o menos, o del 1 % en peso o menos, o del 0,8 % en peso o menos, o del 0,5 % en peso o menos, o del 0,4 % en peso o menos. En una realización, el contenido de cenizas sulfatadas puede ser del 0,05 % en peso al 0,9 % en peso, o del 0,1 % en peso al 0,2 % en peso o al 0,45 % en peso.

En una realización, la composición lubricante puede ser un aceite de motor, en donde la composición lubricante puede caracterizarse por tener al menos uno de (i) un contenido de azufre del 0,5 % en peso o menos, (ii) un contenido de fósforo del 0,1 % en peso o menos, (iii) un contenido de cenizas sulfatadas del 1,5 % en peso o menos, o combinaciones de los mismos.

**Ejemplos**

La invención se ilustrará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que exponen realizaciones particularmente ventajosas. Aunque los ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, no se pretende que la limiten.

**Composiciones lubricantes**

Puede prepararse una serie de lubricantes de motor en aceite base del Grupo III o del Grupo II de viscosidad lubricante que contiene uno o más compuestos de titanio descritos anteriormente, así como también aditivos convencionales que incluyen un modificador de la viscosidad polimérico, un dispersante de succinimida sin cenizas, detergentes sobrealcalinizados, antioxidantes (combinación de éster fenólico y diarilamina), dialquilditiofosfato de zinc (ZDDP), así como también otros aditivos de rendimiento, como se indica a continuación (Tabla 1 y Tabla 2). Los contenidos de fósforo, azufre y cenizas de cada uno de los ejemplos también se presentan en la tabla en parte para mostrar que cada ejemplo tiene una cantidad similar de estos materiales y así proporcionar una comparación adecuada entre los ejemplos comparativo y de la invención.

Tabla 1 - Formulaciones de composición de aceite lubricante

Ejemplo	EJ1 COMP	EJ1 INV	EJ2 COMP	EJ2 INV	EJ3 COMP	EJ3 INV	EJ4 COMP	EJ4 INV
Grado visible	5W-30	5W-30	5W-30	5W-30	5W-30	5W-30	0W-20	0W-20
Aceite base del Grupo III o Grupo II	Resto a = 100 %							
Compuesto de titanio	0	0,028	0	0,06	0	0,2	0,06	0,96
Fenol impedido <sup>2</sup>	0	0	0	0	0	0	0,5	0,5
Diarilamina <sup>3</sup>	1,2	1,2	1,2	1,2	1,1	1,1	1	1
Detergente de Ca <sup>4</sup>	0,65	0,65	0,44	0,44	0,49	0,49	0,97	0,97
Detergente de Mg <sup>5</sup>	0,29	0,34	0,29	0,37	0,4	0,4	0	0
Sulfonato de Na	0	0	0,16	0,16	0	0	0	0
Dispersante	2,8	3,2	2,8	3,2	2,3	2,3	1,9	1,9
ZDDP	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	1,01	1,01
Mejorador VI	0,56	0,59	0,56	0,53	0,6	0,6	2,2	2,2
Aditivos adicionales <sup>6</sup>	1,5	1,6	1,5	3,1	2,4	2,4	1,5	1,5
% de Fósforo	0,076	0,076	0,076	0,076	0,076	0,076	0,077	0,077
% de Calcio	0,135	0,135	0,09	0,09	0,12	0,12	0,2	0,2
% de Sodio	0	0	0,049	0,049	0	0	0	0
% de Molibdeno (ppm)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,04
TBN	7,8	7,9	7,8	7,9	7,6	7,6	7,3	7,3
% de Ceniza	0,85	0,85	0,84	0,88	0,84	0,87	0,93	0,93
<p>1 - Todas las cantidades que se muestran arriba son en porcentaje en peso y están libres de aceite salvo que se indique lo contrario.</p> <p>2 - Fenol impedido - 3-(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)propanoato de butilo</p> <p>3 - Diarilamina - mezcla de difenilamina nonilada y dinonilada</p> <p>4 - El detergente de Ca es uno o más ácidos alquilbencenosulfónicos de calcio sobrealcalinizados con TBN de al menos 300 y una relación de metal de al menos 10</p> <p>5 - El detergente de Mg es uno o más ácidos alquilbencenosulfónicos de magnesio sobrealcalinizados con TBN de al menos 100</p> <p>6 - Los aditivos adicionales utilizados en los ejemplos incluyen modificadores de la fricción, reductores de punto de goteo, agentes antiespumantes, inhibidores de la corrosión e incluyen una cierta cantidad de aceite diluyente.</p>								

**Ensayos**

Los eventos de preencendido a baja velocidad se miden en dos motores, un motor Ford 2.0L Ecoboost y un GM 2.0L Ecotec. Ambos motores son motores de inyección directa de gasolina (GDI) turbocargados. El motor Ford Ecoboost funciona a 1750 rpm y 17,0 bar BMEP. El motor funciona en estas condiciones durante un total de 175 000 ciclos de combustión y se cuentan los eventos de LSPI. Las dos etapas se repiten cuatro veces y el número de eventos de preencendido se informa como un promedio.

El motor GM Ecotec funciona a 2000 rpm y 22,0 bar BMEP con una temperatura del cárter de aceite de 100 °C. La prueba consiste en nueve fases de 15 000 ciclos de combustión con cada fase separada por un periodo de inactividad. Así, los eventos de combustión se cuentan en 135 000 ciclos de combustión.

Los eventos de LSPI se determinan al monitorear la presión máxima del cilindro (PP) y la quema de fracción de masa (MFB) de la carga de combustible en el cilindro. Cuando se cumplen ambos criterios, se determina que se ha producido un evento de LSPI. El umbral para la presión máxima del cilindro suele ser de 9000 a 10 000 kPa. El umbral para MFB es normalmente tal que al menos el 2 % de la carga de combustible se quema tarde, es decir, antes de los 5,5 grados después del punto muerto superior (ATDC). Los eventos de LSPI pueden informarse como eventos por 100 000 ciclos de combustión, eventos por ciclo y/o ciclos de combustión por evento.

Tabla 4 - Pruebas de LSPI

	EJ1 COMP	EJ1 INV	EJ2 COMP	EJ2 INV	EJ3 COMP	EJ3 INV	EJ4 COMP	EJ4 INV
Motor	GM	GM	GM	GM	GM	GM	Ford	Ford
Eventos de PP	4	1	6	1	1	0	-	-
Eventos de MFB	6	1	8	1	1	0	-	-
Eventos totales	4	1	6	1	1	0	31	0,75
Ciclos totales	135 000	135 000	135 000	135 000	135 000	135 000	175 000	175 000

Los datos indican que la adición de compuesto de titanio soluble en aceite reduce significativamente la probabilidad de que se produzcan eventos de preignición en los motores GDi Ford y GM.

Efectividad residual en lubricante envejecido

La efectividad de las composiciones lubricantes descritas en la presente descripción para reducir o inhibir los eventos de preencendido puede evaluarse y caracterizarse, como se describe anteriormente. La eficacia residual para reducir o inhibir los eventos de preignición también se puede evaluar para composiciones lubricantes que hayan envejecido más de 50 horas de funcionamiento o 75 horas de funcionamiento o 100 horas de funcionamiento o 150 horas de funcionamiento; es decir, horas de lubricación de un motor GDi en funcionamiento en condiciones de conducción simulada (u otras condiciones operativas simuladas).

En un ejemplo, los lubricantes pueden envejecerse al hacer funcionar el motor con el lubricante a velocidades y cargas convencionales que simulan uno o más ciclos de conducción durante un número deseado de horas de funcionamiento. Para evaluar la efectividad residual en la reducción o inhibición de LSPI, las muestras de aceite fresco y envejecido de la misma formulación pueden analizarse posteriormente, según lo dispuesto en los procedimientos de prueba de LSPI descritos anteriormente, o de cualquier otra manera en un modelo de motor de funcionamiento que replique las condiciones de carga y velocidad donde los eventos de LSPI serían anticipados y detectables. El número de eventos de LSPI detectados para las muestras de aceite frescas y envejecidas puede compararse entre sí o con otras formulaciones para determinar la medida en que el lubricante retiene la capacidad de reducir o inhibir los eventos de LSPI después del envejecimiento.

Se sabe que algunos de los materiales descritos anteriormente pueden interactuar en la formulación final, de modo que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de los que se añaden inicialmente. Los productos formados de este modo, incluidos los productos formados al emplear la composición lubricante en su uso previsto, pueden no ser susceptibles de una descripción fácil. Sin embargo, todas esas modificaciones y productos de reacción se incluyen dentro del alcance de la presente invención.

Excepto en los Ejemplos, o cuando se indique explícitamente de cualquier otra manera, todas las cantidades numéricas en esta descripción que especifican cantidades de materiales, condiciones de reacción, pesos moleculares, número de átomos de carbono y similares, deben entenderse como modificadas por la palabra "aproximadamente". Salvo que se indique lo contrario, cada sustancia química o composición a la que se hace referencia en la presente descripción debe interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales tales como los que normalmente se entiende que están presentes en la calidad comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta exclusiva de cualquier disolvente o aceite diluyente, que puede estar habitualmente presente en el material comercial, a menos que se indique lo contrario.

Como se usa en la presente descripción, la expresión “sustituyente hidrocarbilo” o “grupo hidrocarbilo” se usa en su sentido ordinario, que es bien conocido por los expertos en la técnica. Específicamente, se refiere a un grupo que tiene un átomo de carbono unido directamente al resto de la molécula y que tiene predominantemente carácter de hidrocarburo. Los ejemplos de grupos hidrocarbilo incluyen:

5 (i) sustituyentes hidrocarburos, es decir, sustituyentes alifáticos (por ejemplo, alquilo o alquenilo), alicíclicos (por ejemplo, cicloalquilo, cicloalquenilo), y sustituyentes aromáticos sustituidos con aromáticos, alifáticos y alicíclicos, así como sustituyentes cíclicos en donde el anillo se completa a través de otra porción de la molécula (por ejemplo, dos sustituyentes juntos forman un anillo);

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

15 (iii) sustituyentes hetero, es decir, sustituyentes que, aunque tienen un carácter predominantemente hidrocarbonado, en el contexto de esta invención, contienen distintos de carbono en un anillo o cadena compuesta de otro modo por átomos de carbono.

20 Los heteroátomos incluyen azufre, oxígeno, nitrógeno y abarcan sustituyentes como piridilo, furilo, tienilo e imidazolilo. En general, no más de dos, preferiblemente no más de un sustituyente no hidrocarbonado estará presente por cada diez átomos de carbono en el grupo hidrocarbilo; normalmente, no habrá sustituyentes no hidrocarbonados en el grupo hidrocarbilo.

25 Si bien la invención se ha explicado en relación con sus realizaciones preferidas, debe entenderse que las diversas modificaciones de la misma resultarán evidentes para los expertos en la técnica al leer la memoria descriptiva. Por lo tanto, debe entenderse que la invención divulgada en la presente descripción está destinada a cubrir las modificaciones que pertenecen al alcance de las reivindicaciones adjuntas.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Uso de un carboxilato de titanio soluble en aceite para reducir los eventos de preignición a baja velocidad en un motor de combustión interna de inyección directa encendido por chispa que funciona bajo una carga con una presión efectiva media de freno (BMEP) mayor o igual que 10 bares y a velocidades menores o iguales que 3.000 rpm, en donde el compuesto de carboxilato de titanio soluble en aceite está presente en una composición lubricante que comprende un aceite base de viscosidad lubricante, y en donde la composición lubricante comprende además un dispersante de polialqueniilsuccinimida en una cantidad de 0,5 a 4 % en peso de la composición.
- 10 2. El uso de la reivindicación 1, en donde el motor se alimenta con un combustible de hidrocarburos líquido, un combustible sin hidrocarburos líquido o las mezclas de los mismos.
- 15 3. El uso de la reivindicación 2, en donde el motor se alimenta con gas natural, gas licuado de petróleo (GLP), gas natural comprimido (GNC) o las mezclas de los mismos.
- 20 4. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el carboxilato de titanio se selecciona del grupo que consiste en citrato de titanio, oleato de titanio, neodecanoato de titanio y mezclas de los mismos.
- 25 5. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la composición lubricante comprende además al menos otro aditivo que se selecciona de un dispersante sin cenizas, un detergente sobrealcalinizado que contiene metal, un aditivo antidesgaste que contiene fósforo, un modificador de la fricción, un antioxidante y un modificador de la viscosidad polimérico.
- 30 6. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el carboxilato de titanio está presente en una cantidad para suministrar a la composición lubricante de 10 a 1000 partes por millón, o de 20 a 500 ppm o de 50 a 400 ppm o de 10 a 250 ppm, en peso de titanio.
- 35 7. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la composición lubricante comprende al menos 50 % en peso de un aceite base del Grupo II, un aceite base del Grupo III o mezclas de los mismos.
8. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde hay una reducción en el número de eventos de LSPI de al menos un 10 por ciento.
9. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde los eventos de preignición a baja velocidad se reducen a menos de 20 eventos de LSPI por 100.000 eventos de combustión.