(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 425 957**

(51) Int. Cl.:

C10M 169/04 (2006.01)
C10N 10/04 (2006.01)
C10N 30/04 (2006.01)
C10N 40/25 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2010** **E 10713313 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013** **EP 2417234**

(54) Título: **Lubricación de motor marino**

(30) Prioridad:

07.04.2009 EP 09157524

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.10.2013

(73) Titular/es:

INFINEUM INTERNATIONAL LIMITED (100.0%)
PO Box 1 Milton Hill
Oxford OX13 6BB, GB

(72) Inventor/es:

GARNER, TERRY;
GREGORY, LAURA;
HARTLEY, JOSEPH y
WATTS, PETER

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 425 957 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

Lubricación de motor marino

Esta invención se refiere a una composición lubricante para motores marinos de pistón troncal para un motor marino (diesel) de encendido por compresión de cuatro tiempos de velocidad medida y a la lubricación de dicho motor.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Los motores marinos de pistón troncal usan Aceite Combustible Pesado (`HFO´ del inglés Heavy Fuel Oil) para funcionar en alta mar. El aceite combustible pesado es la fracción más pesada del destilado de petróleo y comprende una mezcla compleja de moléculas que incluyen hasta un 15% de asfaltenos , definidos como la fracción de destilado de petróleo que es insoluble en exceso de compuestos hidrocarbonados alifáticos (por ejemplo, heptano) pero que es soluble en disolventes aromáticos (por ejemplo, tolueno). Los asfaltenos pueden entrar en el lubricante de motores como contaminantes o bien por el cilindro o por las bombas de combustible e inyectores, y se puede producir la precipitación de asfalteno, manifestado como un “pintura negra” o un “lodo negro” en el motor. La presencia de dichos depósitos carbonosos en la superficie del pistón puede actuar como una capa aislante que puede dar lugar a la formación de grietas que luego se propagan por el pistón. Si una grieta se desplaza a través del pistón, los gases calientes pueden entrar en el cárter, lo que da lugar posiblemente a una explosión del cárter.

Es por lo tanto muy deseable que los aceites para motor de pistón troncal (“TPEO”) eviten o inhiban la precipitación de asfalteno. La técnica anterior describe maneras de hacer esto.

El documento WO 96/26995 describe el uso de un fenol sustituido con hidrocarbilo para reducir la “pintura negra” en un motor diesel. El documento WO 96/26996 describe el uso de un desemulsificante para emulsiones de agua en aceite, por ejemplo, un poliol de polioxialquileno, para reducir la “pintura negra” en motores diesel. El documento US-B2-7.053.027 describe el uso de uno o más detergentes de carboxilatos metálicos con exceso de base en combinación con un aditivo antidesgaste en un TPEO libre de dispersante.

El problema de la precipitación de asfalteno es más grave a niveles de compuestos saturados de existencia básica más altos. El documento WO 2008/128656 describe una solución mediante el uso de un detergente de hidroxibenzoato metálico sustituido con hidroxicarbilo con exceso de base, que tiene un índice de basicidad de menos de 2 y un grado de carbonatación de 80% o superior en un lubricante para motor marino de pistón troncal para reducir la precipitación de asfalteno en el lubricante. Se mencionan, pero no se ponen como ejemplo, los lubricantes que comprenden existencias básicas del Grupo III y Grupo IV, y se ponen como ejemplos lubricantes que contienen existencias básicas del Grupo II, teniendo todas las existencias básicas altos niveles de compuestos saturados.

Sin embargo, la solución descrita anteriormente está limitada a un tipo específico de detergentes. Se ha encontrado ahora, en la presente invención, que el problema en el documento WO 2008/128656 se resuelve para un intervalo diferente de detergentes de carboxilatos metálicos con exceso de base empleando, en combinación con los mismos, un ácido carboxílico, anhídrido, éster o amida sustituidos con hidrocarbilo en existencias básicas con alta cantidad de compuestos saturados.

El documento WO-A-2008/021737 describe la lubricación de un motor de combustión interna con una composición que incluye al menos 0,5% en peso de un ácido carboxílico o un anhídrido del mismo. Pone como ejemplo dichas composiciones que incluyen un fenato con exceso de base y un sulfonato con exceso de base y proporciona sus datos de ensayo de depósitos de coque sobre panel. Sin embargo, no aborda la presencia de aceite combustible pesado en la composición.

COMPENDIO DE LA INVENCIÓN

Un primer aspecto de la invención es una composición de aceite lubricante para un motor marino de pistón troncal para mejorar la manipulación de asfalteno en su uso, en el funcionamiento del motor cuando es alimentado con un aceite combustible pesado, y dicha composición comprende o se prepara mezclando un aceite de viscosidad de lubricación, en una cantidad mayoritaria, que contiene 50% en peso o más de una existencia básica que contiene más que o igual a 90% de compuestos saturados y menos que o igual a 0,03% de azufre o una de sus mezclas, y en cantidades minoritarias respectivas:

(A) un detergente de hidroxibenzoato metálico sustituido con hidrocarbilo con exceso de base que tiene:

(A1) un índice de basicidad de dos o más y un grado de carbonatación de 80% o más; o
(A2) un índice de basicidad de dos o más y un grado de carbonatación inferior a 80%; o(A3) un índice de basicidad de menos de dos y un grado de carbonatación de menos de 80%, en el que el grado de carbonatación es el porcentaje de carbonato presente en el detergente de

hidroxibenzoato metálico sustituido con hidrocarbilo con exceso de base, expresando como un porcentaje en moles con respecto al exceso de base total en el detergente; y

(B) un ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo o uno de sus anhídridos, en el que el grupo hidrocarbilo o al menos un grupo hidrocarbilo contiene al menos ocho átomos de carbono: constituyendo el ácido o el anhídrido al menos de 1 hasta 10 % en peso de la composición de aceite lubricante;

en el que el índice de tratamiento de los aditivos (A) y (B) en la composición de aceite lubricante está en el intervalo de 2 a 20% en peso.

Un segundo aspecto de la invención es el uso de un detergente (A) en combinación con un ácido o anhídrido carboxílico (B) como se define, y en las cantidades establecidas, en el primer aspecto de la invención en una composición de aceite lubricante para un motor marino de pistón troncal para un motor marino de encendido por compresión de velocidad media, y dicha composición comprende un aceite de viscosidad de lubricación en una cantidad mayoritaria y contiene 50% en peso o más de una existencia básica que contiene mas que o igual a 90% de compuestos saturados y menos que o igual a 0,03% de azufre o una de sus mezclas, para mejorar la manipulación de asfalteno durante el funcionamiento del motor, alimentado por un aceite combustible pesado, y su lubricación por dicha composición, en comparación con una operación análoga cuando se usa la misma cantidad de detergente (A) en ausencia de (B).

Un tercer aspecto de la invención es un método de funcionamiento de un motor marino de encendido por compresión de velocidad media de pistón troncal, que comprende:

(i) alimentar dicho motor con un aceite combustible pesado; y

(ii) lubricar el cárter del motor con una composición como la definida en el primer aspecto de la invención.

Un cuarto aspecto de la invención es un método para dispersar asfaltenos en una composición de aceite lubricante para un motor marino de pistón troncal durante la lubricación de las superficies de la cámara de combustión de un motor marino de encendido por compresión de velocidad media y el funcionamiento de dicho motor, comprendiendo dicho método:

(i) proporcionar una composición como la definida en el primer aspecto de la invención;

(ii) proporcionar la composición en la cámara de combustión;

(iii) proporcionar aceite combustible pesado en la cámara de combustión; y

(iv) quemar el aceite combustible pesado en la cámara de combustión,

En esta memoria, las siguientes palabras y expresiones, si se usan y cuando se usan, tienen los significados descritos a continuación:

“ingredientes activos” o “(a.i.)”· se refiere a un material aditivo que no es un diluyente o un disolvente;

“que comprende” o cualquier expresión similar especifica la presencia de características, etapas, o partes enteras o componentes establecidos, pero no excluye la presencia o adición de uno o más de otras características, etapas, partes enteras, componentes, o sus grupos; las expresiones “consiste en “ o “consiste esencialmente en“ o similares puede estar abarcadas en “comprende” o similares, donde “consiste esencialmente en” permite la inclusión de sustancias que no afecten sustancialmente a las características de la composición a la que se aplican:

“cantidad mayoritaria” significa en exceso de 50% en peso de una composición;

“cantidad minoritaria” significa menos que 50% en peso de una composición;

“TBN” significa un número base total medido mediante ASTM D2896.

Además en esta memoria:

“contenido de calcio” es como se mide por ASTM 4951;

“contenido de fósforo” es como se mide por ASTM D5185;

"contenido de cenizas sulfatadas" es como se mide por ASTM D874;

"contenido de azufre" es como se mide por ASTM D2622;

"KV100" significa viscosidad cinemática a 100ºC como se mide por ASTM D445.

Se entenderá también que los diversos componentes usados, esenciales así como óptimos y habituales, pueden reaccionar bajo las condiciones de formulación, almacenaje o uso y que la invención proporciona también el producto que se puede obtener o que se obtiene como resultado de cualquiera de dichas reacciones.

Además, se entiende que cualquier cantidad, intervalo y límites de relación superiores e inferiores descritos en esta memoria se pueden combinar independientemente.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Las características de la invención se discutirán ahora con más detalle a continuación.

Aceite de viscosidad de lubricación

Los aceites lubricantes pueden variar en viscosidad desde aceites minerales destilados ligeros a aceites lubricantes pesados. Generalmente, la viscosidad del aceite está comprendida en el intervalo de 2 a 40 mm^2/s, según se midió a 100ºC.

Aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino, aceite de manteca); aceites de petróleo líquido y aceites minerales hidrorefinados, tratados con disolvente o tratados con ácidos de los tipos parafínico, nafténico y parafínico-nafténico mixtos. Los aceites de viscosidad de lubricación procedentes de carbón y esquisto también sirven como aceites de base útiles.

Aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites hidrocarbonados, y aceites hidrocarbonados halo-sustituidos tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (por ejemplo, polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos)); alquilbencenos (por ejemplo, dodecilbencenos, tetradecilbencenos, dinonilbencenos, di(2-etilhexil)bencenos); polifenilos (por ejemplo, bifenilos, terfenilos; polifenoles alquilados); y difenil-éteres alquilados y difenil-sulfuros alquilados y sus derivados, análogos y homólogos.

Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquíleno y sus derivados en los que los grupos hidroxilo han sido modificados por esterificación, eterificación, etc., constituyen otro tipo de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Son ejemplos de éstos los polímeros de polioxialquileno preparados por polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, y los alquil- y aril-éteres de polímeros de polioxialquilenos (por ejemplo, metil-poliisopropilenglicol-éter que tiene un peso molecular de 1000 o difenil-éter de polietilenglicol que tiene un peso molecular de 1000 a 1500); y sus ésteres mono y policarboxílicos, por ejemplo, ésteres de ácido acético, ésteres mixtos de ácidos grasos de C_3-C_8 y diéster de oxoácido de C_{13} de tetraetilenglicol.

Otro tipo adecuado de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquil-succínicos y ácidos alquenilsuccínicos, ácido maleico, ácidos azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido linoleico, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos alquenilmalónicos) con una variedad de alcoholes (por ejemplo, alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, dietilenglicol-monoéter, propilenglicol). Ejemplos específicos de dichos ésteres incluyen dibutil-adipato, di(2-etilhexil)-sebacato, di-n-hexil-fumarato, dioctil-sebacato, diisooctil-azelato, diisodecil-azelato, dioctil-ftalato, didecil-ftalato, dieicosil-sebacato, el diéster de 2-etilhexil-diéster de 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.

Ésteres útiles como aceites sintéticos también incluyen los preparados a partir de ácidos monocarboxílicos de C_5 a C12 y polioles y ésteres de polioles tales como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritiol y tripentaeritritol.

Los aceites a base de silicona tales como los aceites de polialquil-, poliaril-, polialcoxi- o poliariloxisilicona y los aceites de silicato comprenden otro tipo útil de lubricantes sintéticos; dichos aceites incluyen tetraetil-silicato, tetraisopropil-silicato, tetra-(2-etilhexil)silicato, tetra-(4-metil-2-etilhexil)silicato, tetra-(p-terc-butil-fenil)-silicato, hexa-(4-metil-2-etilhexil)disiloxano, poli(metil)siloxanos y poli(metilfenil)siloxanos. Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contiene fósforo (por ejemplo, tricresil-fosfato, trioctil-fosfato, dietil-éster de ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos polímeros.

Se pueden usar aceites sin refinar, refinados y nuevamente refinados en los lubricantes de la presente invención. Los aceites sin refinar son los obtenidos directamente de una fuente natural o sintética sin tratamiento de purificación adicional. Por ejemplo, un aceite de esquisto obtenido directamente a partir de operaciones de destilado en retorta; un aceite de petróleo obtenido directamente de destilación; o un aceite de éster obtenido directamente de una esterificación y usado sin un tratamiento adicional sería un aceite sin refinar.

Los aceites refinados son similares a los aceites sin refinar excepto que el aceite se trata adicionalmente en una o más etapas de purificación para mejorar una o más propiedades. Son conocidas por los expertos en la técnica muchas de dichas técnicas de purificación tales como destilación, extracción con disolventes, extracción con ácidos o bases, filtración y percolación. Los aceites nuevamente refinados se obtienen mediante procedimientos similares a los usados para proporcionar aceites refinados pero partiendo de un aceite que ya ha sido usado en servicio. Dichos aceites refinados nuevamente son también conocidos como aceites recuperados o reprocesados y son a menudos sometidos a tratamientos adicionales que usan técnicas para retirar aditivos gastados y productos de descomposición del aceite.

La publicación de American Petroleum Institute (API) “Engine Oil Licensing and Certification System”, Industry Services Department, decimocuarta edición, diciembre de 1996, Addedum I, diciembre de 1998 clasifica las existencias básicas como sigue:

a) las existencias básicas del Grupo I contienen menos del 90 por ciento de compuestos saturados y/o más de 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor o igual a 80 y menos de 120, usando los métodos de ensayo especificados en la Tabla E-1.

b) las existencias básicas del Grupo II contienen más que o igual a 90 por ciento de compuestos saturados y menos que o igual a 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad superior o igual a 80 y menos que 120, usando los métodos de ensayo especificados en la Tabla E-1.

c) las existencias básicas del Grupo III contienen más que o igual a 90 por ciento de compuestos saturados y menos que o igual a 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad superior o igual a 120, usando los métodos de ensayo especificados en la Tabla E-1.

d) las existencias básicas del Grupo IV son polialfaolefinas (PAO).

e) las existencias básicas del Grupo V incluyen todas las otras existencias básicas no incluidas en los Grupos I, II, III ó IV.

Los métodos analíticos para la existencia básica se etiquetan como sigue:

PROPIEDAD	MÉTODO DE ENSAYO
Compuestos saturados	ASTM D 2007
Índice de viscosidad	ASTM D 2270
Azufre	ASTM D 2622
	ASTM D 4294
	ASTM D 4927
	ASTM D 3120

A modo de ejemplo, la presente invención abarca las existencias básicas del Grupo II, del Grupo III y del Grupo IV y también las existencias básicas derivadas de los compuestos hidrocarbonados sintetizados mediante el procedimiento Fischer-Tropsh. En el procedimiento Fischer-Tropsh, se genera, en primer lugar, un gas de síntesis que contiene monóxido de carbono e hidrógeno (o “syngas”) y luego se transforma en compuestos hidrocarbonados usando un catalizador Fischer-Tropsh. Estos compuestos hidrocarbonados requieren típicamente tratamientos adicionales para poder ser útiles como un aceite de base. Por ejemplo, puede ser hidroisomerizados, mediante métodos conocidos en la técnica; hidrocraqueados e hidroisomerizados; descerados; o hidroisomerizados y descerados. El syngas se puede preparar, por ejemplo, a partir de un gas tal como un gas natural u otros compuestos hidrocarbonados gaseosos mediante reformado por vapor, cuando esto ocurre la existencia básica se puede denominar aceite de base gas en líquido (“GTL”); o a partir de la gasificación de biomasa, entonces la existencia básica se puede denominar aceite de base biomasa en líquido (“BTL” o “BMTL”); o a partir de la gasificación de carbón, entonces la existencia básica se puede denominar aceite de base de carbón en líquido (“CTL”).

Como se estableció, el aceite de viscosidad de lubricación en esta invención contiene 50% en peso o más de la existencia básica definida o una de sus mezclas. Preferiblemente, contiene 60, tal como 70, 80 ó 90 % en peso o

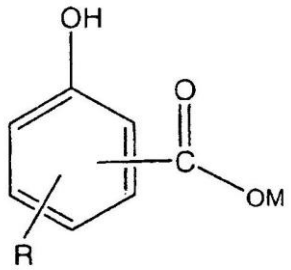
más de la existencia básica definida o una de sus mezclas. El aceite de viscosidad de lubricación puede ser sustancialmente toda la existencia básica definida o una de sus mezclas.

Detergente metálico con exceso de base (A)

Un detergente metálico es un aditivo basado en los denominados “jabones” metálicos, que son sales metálicas de compuestos orgánicos ácidos, en ocasiones denominados tensioactivos. Éstos comprenden generalmente una cabeza polar con una larga cola hidrófoba. Los detergentes metálicos con exceso de base, los cuales comprenden detergentes metálicos neutralizados como la capa externa de una micela de base metálica (por ejemplo, carbonato), se pueden proporcionar incluyendo grandes cantidades de base metálica haciendo reaccionar un exceso de una base metálica, tal como un óxido o hidróxido, con un gas ácido tal como dióxido de carbono.

En la presente invención, los detergentes metálicos con exceso de base (A), son detergentes metálicos de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo, preferiblemente salicilato sustituido con hidrocarbilo, con exceso de base.

“Hidrocarbilo” significa un grupo o radical que contiene átomos de carbono e hidrógeno y que está enlazado al resto de la molécula por un átomo de carbono. Puede contener heteroátomos, es decir, otros átomos diferentes al carbono e hidrógeno, con la condición de que no alteren la naturaleza esencialmente hidrocarbonada y las características del grupo. Como ejemplos de grupo hidrocarbilo, se pueden mencionar los grupos alquilo y alquenilo. El hidroxibenzoato metálico sustituido con hidrocarbilo con exceso de base tiene la estructura mostrada:



en la que R es un grupo hidrocarbilo alifático lineal o ramificado, y más preferiblemente un grupo alquilo, que incluye grupos alquilo de cadena lineal o ramificada. Puede haber más de un grupo R unido al anillo de benceno. M es un metal alcalino (por ejemplo litio, sodio o potasio) o un metal alcalinotérreo (por ejemplo, calcio, magnesio, bario o estroncio). Se prefiere calcio o magnesio; el calcio es especialmente preferido. El grupo COOM puede estar en la posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo; se prefiere la posición orto. El grupo R pude estar en la posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo.

Los ácidos hidroxibenzoicos se preparan típicamente por la carboxilación, mediante el proceso Kolben-Schmitt, de fenóxidos, y es ese caso, se obtendrán generalmente (normalmente en un diluyente) en una mezcla con fenol no carboxilado. Los ácidos hidroxibenzoicos pueden estar no sulfurados o sulfurados, y se pueden modificar químicamente y/o contener sustituyentes adicionales. Los procedimientos para la sulfuración de un ácido hidroxibenzoico sustituido con hidrocarbilo son bien conocidos por los expertos en la técnica, y se describen, por ejemplo, en el documento US 2007/0027057.

En los ácidos hidroxibenzoicos sustituidos con hidrocarbilo, el grupo hidrocarbilo es preferiblemente alquilo (incluyendo grupos alquilo de cadena lineal o ramificada) y los grupos alquilo contienen ventajosamente de 5 a 100, preferiblemente de 9 a 30, y especialmente de 14 a 24 átomos de carbono.

La expresión “con exceso de base” se usa generalmente para describir detergentes metálicos el los que la relación del número de equivalentes del resto metálico al número de equivalentes del resto ácido es superior a uno. La expresión “con defecto de base” se usa para describir detergentes metálicos en los que la relación de equivalentes del resto metálico al resto ácido es superior a 1, y hasta aproximadamente 2.

Por una “sal de calcio con exceso de base de tensioactivos” se entiende un detergente con exceso de base en el que los cationes metálicos de la sal metálica insoluble en aceite son esencialmente cationes de calcio. Pueden estar presentes pequeñas cantidades de otros cationes en la sal metálica insoluble en aceite, pero típicamente al menos el 80, más típicamente al menos el 90, por ejemplo al menos el 95 % en moles de los cationes de la sal metálica insoluble en aceite, son iones de calcio. Otros cationes diferentes al calcio pueden proceder, por ejemplo, del uso en la fabricación del detergente con exceso de base de una sal de tensioactivo en el que el catión es un metal diferente al calcio. Preferiblemente, la sal metálica del tensioactivo es también de calcio.

Los detergentes metálicos con exceso de base carbonatados comprenden típicamente nanopartículas amorfas. Adicionalmente, hay descripciones de materiales de nanopartículas que comprenden carbonato en las formas de calcita y vaterita cristalinas.

La basicidad de los detergentes se puede expresar como un número base total (TBN). Un número base total es la cantidad de ácido necesario para neutralizar toda la basicidad del material con exceso de base. El TBN se puede medir usando la norma ASTM estándar D2896 o un procedimiento equivalente. El detergente puede tener un TBN bajo (a saber, un TBN de menos de 50), un TBN medio (a saber de 50 a 150) o un TBN alto (a saber, un TBN superior a 150, tal como 150-500). En esta invención, se pueden usar el Índice de Basicidad y Grado de Carbonatación. El Índice de Basicidad es la relación molar de base total a jabón total en el detergente con exceso de base. El Grado de Carbonatación es el porcentaje de carbonato presente en el detergente con exceso de base expresado como un porcentaje en moles con respecto al exceso total de base en el detergente.

Los hidroxibenzoatos metálicos sustituidos con hidrocarbilo con exceso de base se pueden preparar mediante cualquiera de las técnicas empleadas en la técnica anterior. Un método general es como sigue:

1. La neutralización de un ácido hidroxibenzoico sustituido con hidrocarbilo con un exceso molar de base metálica para producir un complejo de hidroxibenzoato metálico sustituido con hidrocarbilo con un ligero exceso de base, en una mezcla de disolventes que consiste en un compuesto hidrocarbonado volátil, un alcohol y agua;

2. La carbonatación para producir un carbonato metálico coloidalmente dispersado seguido de un periodo de reacción posterior;

3. La retirada de los sólidos residuales que no están coloidalmente dispersados, y

4. La extracción para retirar los disolventes del proceso.

Se pueden preparar hidroxibenzoatos metálicos sustituidos con hidrocarbilo con exceso de base mediante procedimientos de realización de exceso de basicidad o bien en tandas o continuos.

La base metálica (por ejemplo, hidróxido metálico, óxido metálico o alcóxido metálico), preferiblemente cal (hidróxido cálcico), se puede cargar en una o dos etapas. Las cargas pueden ser iguales o pueden ser diferentes, como lo pueden ser las cargas de dióxido de carbono que las siguen. Cuando se añade una carga adicional de hidróxido cálcico, no es necesario completar el tratamiento de dióxido de carbono de la etapa previa. A medida que prosigue la carbonatación, el hidróxido disuelto se transforma en partículas coloidales de carbonato dispersas en la mezcla de disolvente hidrocarbonado volátil y aceite hidrocarbonado no volátil.

La carbonatación se puede efectuar en una o más etapas en un intervalo de temperaturas hasta la temperatura de reflujo del los promotores de alcohol. Las temperaturas de adición pueden ser similares, o diferentes, o pueden variar durante cada etapa de adición. Las fases en las que se elevan las temperaturas, y opcionalmente luego se reducen, pueden preceder a las etapas de carbonatación adicionales.

El disolvente hidrocarbonado volátil de la mezcla de reacción es preferiblemente un compuesto hidrocarbonado aromático normalmente líquido que tiene un punto de ebullición no superior a aproximadamente 150ºC. Se han encontrado compuestos hidrocarbonados aromáticos que ofrecen ciertos beneficios, por ejemplo, velocidades de filtración mejoradas, y son ejemplos de disolventes adecuados tolueno, xileno y etil-benceno.

El alcanol es preferiblemente metanol aunque se pueden usar otros alcoholes tales como etanol. La correcta elección de la relación de alcanol a los disolventes hidrocarbonados, y el contenido de agua de la mezcla de reacción inicial, es importante para obtener el producto deseado.

Se puede añadir aceite a la mezcla de reacción; si es así, incluyen aceites adecuados aceites hidrocarbonados, particularmente los de origen mineral. Los aceites que tienen viscosidades de 15 a 30 mm^2/s a 38ºC son muy adecuados.

Después del tratamiento final con dióxido de carbono, la mezcla de reacción se calienta típicamente a una temperatura elevada, por ejemplo, por encima de 130ºC, para retirar los materiales volátiles (agua y cualquier otro alcanol y disolvente hidrocarbonado restante). Cuando se completa la síntesis, el producto en bruto es turbio como resultado de la presencia de sedimentos suspendidos. Se aclara, por ejemplo, por filtración o centrifugación. Estas medidas se pueden usar antes o en un punto intermedio, o después de retirar el disolvente.

Los productos se usan generalmente como una solución de aceite. Si la mezcla de reacción no contiene suficiente aceite para mantener una solución aceitosa después de retirar los compuestos volátiles, se debe añadir aceite adicional. Esto puede ocurrir antes, o en un punto intermedio, o después de la retirada del disolvente.

En esta invención (A) tiene:
(A1) un índice de basicidad de dos o más y un grado de carbonatación de 80% o más; o
(A2) un índice de basicidad de dos o más y un grado de carbonatación de menos de 80%; o
(A3) un índice de basicidad de menos de dos y un grado de carbonatación de menos de 80%.

Ácido carboxílico o su anhídrido (B)

Como se estableció, el ácido o su anhídrido constituyen al menos 1% en peso y hasta 10% en peso de la composición de aceite lubricante. Preferiblemente constituye de 1,5 hasta 10, tal como 2 a 10, por ejemplo 3 a 6 % en peso. (B) puede ser una mezcla.

El ácido puede ser mono o policarboxílico, preferiblemente dicarboxílico. El grupo hidrocarbilo tiene preferiblemente de 8 a 400, tale como 8 a 100, átomos de carbono.

Como (B), se prefiere un anhídrido de un ácido dicarboxílico.

Preferiblemente, el grupo hidrocarbilo es un grupo polialquenilo. Dicho resto polialquenilo puede tener un peso molecular medio numérico de 200 a 3000, preferiblemente de 350 a 950.

Compuestos hidrocarbonados o polímeros adecuados empleados en la formación del ácido/derivado de la presente invención incluyen homopolímeros, interpolímeros o compuestos hidrocarbonados de pesos moleculares más bajos. Una familia de dichos polímeros comprende polímeros de etileno y/o al menos una alfa-olefina de C_3 a C_{28} que tiene la fórmula $H_2C=CHR^1$, en laque R^1 es un radical alquilo de cadena lineal o ramificada que comprende de 1 a 26 átomos de carbono y en la que el polímero contiene insaturación carbono a carbono, preferiblemente un alto grado de insaturación de etenilideno terminal.

Preferiblemente, dichos polímeros comprenden interpolímeros de etileno y al menos una alfa-olefina de la fórmula anterior, en la que R^1 es un alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, y más preferiblemente es un alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, y aún más preferiblemente de 1 a 2 átomos de carbono. Por lo tanto, monómeros y comonómeros de alfa-olefina útiles incluyen, por ejemplo, propileno, buteno-1, hexeno-1, octeno-1, 4-metilpenteno-1, deceno-1, dodeceno-1, trideceno-1, tetradeceno-1, pentadeceno-1, hexadeceno-1, heptadeceno-1, octadeceno-1, nonadeceno-1, y sus mezclas (por ejemplo, mezclas de propileno y buteno-1 y similares). Son ejemplos de dichos polímeros homopolímeros de propileno, homopolímeros de buteno-1, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-buteno-1, copolímeros de propileno-buteno y similares, en los que el polímero contiene al menos alguna insaturación terminal y/o interna. Polímeros preferidos son copolímeros insaturados de etileno y propileno y etileno y buteno-1. Los interpolímeros de esta invención pueden contener una cantidad minoritaria, por ejemplo de 0,5 a 5 % en moles de un comonómero de diolefina no conjugado de C_4 a C_{18}. Sin embargo, se prefiere que los polímeros de esta invención comprendan sólo homopolímeros de alfa-olefina, interpolímeros de comonómeros de alfa-olefina e interpolímeros de etileno y comonómeros de alfa-olefina. El contenido en moles de etileno de los polímeros empleados en esta invención está preferiblemente comprendido en el intervalo de 0 a 80%, y más preferiblemente de 0 a 60%. Cuando se emplean propileno y/o buteno-1 como comonómero o comonómeros con etileno, el contenido de etileno de dichos comonómero está más preferiblemente entre 15 y 50%, aunque pueden estar presentes contenidos de etileno superiores o inferiores.

Estos polímeros se pueden preparar mediante polimerización de monómero de alfa-olefina, o mezclas de monómeros de alfa-olefina, o mezclas que comprenden etileno y al menos un monómero de alfa-olefina de C_3 a C_{28}, en presencia de un sistema catalítico que comprende al menos un metaloceno (por ejemplo, un compuesto de ciclopentadienilo-metal de transición) y un compuesto de alumoxano. Usando este procedimiento, se puede proporcionar un polímero en el que el 95% o más de las cadenas polímeras tienen insaturación de tipo etenilideno terminal. El porcentaje de cadenas polímeras que presentan insaturación de etenilideno terminal se puede determinar mediante análisis espectroscópico de FTIR, valoración o C^{13}NMR. Los interpolímeros de este último tipo se puede caracterizar por la fórmula POLY-$C(R^1)=CH_2$, en la que R^1 es un alquilo de C_1 a C_{26}, preferiblemente un alquilo de C_1 a C_{18}, más preferiblemente un alquilo de C_1 a C_8 y lo más preferido un alquilo de C_1 a C_2 (por ejemplo, metilo o etilo) y en laque POLY representa la cadena polímera. La longitud de cadena del grupo alquilo R^1 variará dependiendo del comonómero o los comonómeros seleccionados para usar en la polimerización. Una cantidad minoritaria de las cadenas polímeras contienen insaturación de etenilo terminal, es decir, vinilo, es decir POLY-$CH=CH_2$, y una parte de los polímeros pueden contener monoinsaturación interna, por ejemplo POLY-$CH=CH(R^1)$, en la que R^1 es como se definió anteriormente. Estos interpolímeros terminalmente insaturados se pueden preparar mediante la química del metaloceno conocida y se pueden preparar también como se describe en las Patentes de EE.UU. Nº 5.498.809; 5.663.130; 5.705.577; 5.814.715; 6.022.929 y 6.030.930.

Otro tipo útil de polímeros son los polímeros preparados mediante la polimerización catiónica de isobuteno, estireno y similar. Polímeros comunes de este tipo incluyen poliisobutenos obtenidos mediante la polimerización de una corriente de refinería de C_4 que tiene un contenido de buteno de aproximadamente 35 a aproximadamente 75% en peso, y un contenido de isobuteno de aproximadamente 30 a aproximadamente 60% en peso, en presencia de un catalizador ácido de Lewis, tal como tricloruro de aluminio o trifluoruro de boro. Una fuente preferida de monómero para preparar poli-n-butenos son materias primas del petróleo tales como Refinados II. Estas materias primas se describen en la técnica tal como en la Patente de EE.UU. Nº 4.952.739. El poliisobutileno es una cadena principal más preferida de la presente invención debido que está fácilmente disponible mediante polimerización catiónica a partir de corrientes de buteno (por ejemplo usando catalizadores $AlCl_3$ o BF_3) Dichos poliisobutilenos contienen generalmente insaturación residual en cantidades de aproximadamente un enlace doble etilénico por cadena polímera, colocado a lo largo de la cadena. Una realización preferida utiliza poliisobutileno preparado a partir de una corriente pura de isobutileno o una corriente de Refinados I para preparar los polímeros de isobutileno reactivo con vinilideno-olefinas terminales. Preferiblemente, estos polímeros, denominados poliisobutilenos altamente reactivos (HR-PIB), tienen un contenido de vinilideno terminal de al menos 65%, por ejemplo, 70% más preferiblemente al menos 80%, más preferiblemente, al menos 85%. La preparación de dichos polímeros se describe, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. Nº 4.152.499. Se conoce el HR-PIB y este HR-PIB se encuentra comercialmente disponible bajo la marcas comerciales Glissopal™ (de BASF) y Ultravis™ (de BP-Amoco).

Los polímeros de poliisobutileno que se pueden emplear están generalmente basados en una cadena hidrocarbonada de 400 a 3000. Se conocen métodos para preparar poliisobutileno. El poliisobutileno se puede funcionalizar mediante halogenación (por ejemplo, cloración), la reacción “eno” térmica, o mediante injerto de radicales libres usando un catalizador (por ejemplo, peróxido), como se describe más adelante.

Para producir (B) la cadena principal hidrocarbonada o polímera se puede funcionalizar, con ácido carboxílico que producen restos (restos de ácido o de anhídrido) selectivamente en sitios de insaturación carbono-carbono en las cadenas polímeras o hidrocarbonadas, o aleatoriamente a lo largo de cadenas que utilizan cualquiera de los tres procedimientos mencionados anteriormente o sus combinaciones, en cualquier secuencia.

Se describen procedimientos para hacer reaccionar compuestos hidrocarbonados polímeros con ácidos o anhídridos carboxílicos insaturados y la preparación de derivados a partir de dichos compuestos en las Patentes de EE. UU. Nº 3.087.936; 3,172,892; 3.215.707; 3.231.587; 3.272.746; 3.275.554; 3.381.022; 3.442.808; 3.565.804; 3.912.764; 4.110.349; 4.234.435; 5.777.025; 5.891.953; así como en los documentos EP 0 382 450 B1; CA-1.335.895 y GB-A-1.440.219. El polímero o compuesto hidrocarbonado puede estar funcionalizado con ácido carboxílico que produce restos (ácido o anhídrido) haciendo reaccionar el polímero o el compuesto hidrocarbonado en condiciones que dan lugar a la adición de restos o agentes funcionales , a saber, restos ácidos, anhídrido etc., en el polímero o las cadenas hidrocarbonadas fundamentalmente en sitios de insaturación carbono-carbono (también denominada insaturación etilénica u olefínica) usando el proceso de funcionalización asistida con halógeno (por ejemplo, cloración) o la reacción “eno” térmica.

Se puede realizar funcionalización selectiva mediante halogenación, por ejemplo, cloración o bromación del polímero de α-olefina insaturado a aproximadamente 1 a 8 % en peso, preferiblemente 3 a 7 % en peso de cloro o bromo, basado en el peso del polímero o del compuesto hidrocarbonado, haciendo pasar cloro o bromo a través del polímero a una temperatura de 60 a 250ºC, preferiblemente de 110 a 160ºC, por ejemplo, 120 a 140ºC, durante aproximadamente 0,5 a 10, preferiblemente 1 a 7 horas. El polímero o compuesto hidrocarbonado halogenado (en adelante cadena principal) luego se hace reaccionar con suficiente reactivo monoinsaturado capaz de añadir el número requerido de restos funcionales a la cadena principal, por ejemplo un reactivo carboxílico monoinsaturado, a 100 a 250ºC, usualmente a aproximadamente 180ºC a 235ºC, durante aproximadamente 0,5 a 10, por ejemplo 3 a 8 horas, de manera que el producto obtenido contendrán el número deseado de moles del reactivo carboxílico monoinsaturado por mol de las cadenas principales halogenadas. De manera alternativa, la cadena principal y el reactivo carboxílico monoinsaturado se mezclan y se calientan mientras se añade el cloruro al material caliente.

Aunque la cloración normalmente ayuda a aumentar la reactividad de los polímeros de olefina de partida con un reactivo de funcionalización monoinsaturado, no es necesario con alguno de los polímeros o compuestos hidrocarbonados contemplados para su uso en la presente invención, particularmente los polímeros o compuestos hidrocarbonados preferidos que poseen un alto contenido de enlace terminal y reactividad. Preferiblemente, por lo tanto, la cadena principal y reactivo de funcionalidad monoinsaturada, por ejemplo reactivo carboxílico, se ponen en contacto a elevada temperatura para hacer que tenga lugar una reacción “eno” terminal inicial. Se conocen las eno reacciones.

La cadena principal hidrocarbonada o polímera se puede funcionalizar mediante la unión aleatoria de restos funcionales a lo largo de las cadenas polímeras mediante diversos métodos. Por ejemplo, el polímero, en solución o en forma sólida, se puede injertar con el reactivo carboxílico monoinsaturado, como se describió anteriormente, en presencia de un iniciador de radicales libres. Cuando se realiza en solución, el injerto tiene lugar a una temperatura elevada en el intervalo de aproximadamente 100 a 260ºC, preferiblemente 120 a 240ºC. Preferiblemente, el injerto

iniciado con radicales libres sería realizado en una solución de aceite lubricante mineral que contiene, por ejemplo, de 1 a 50 % en peso, preferiblemente de 5 a 30 % en peso de polímero basado en la solución de aceite total inicial.

Los iniciadores de radicales libres que se pueden usar son peróxidos, hidroperóxidos, y compuestos azo, preferiblemente los que tienen un punto de ebullición superior a aproximadamente 100ºC y se descomponen térmicamente dentro del intervalo de la temperaturas de injerto para proporcionar radicales libres. Compuestos representativos de estos iniciadores de radicales libres son azobutironitrilo, 2,5-dimetilhex-3-eno-2-5-bis-terciario-butil-peróxido y peróxido de dicumeno. El iniciador, cuando se usa, se utiliza típicamente en una cantidad de entre 0,005% a 1% en peso basado en el peso de la solución de mezcla de reacción. Típicamente, el material reactivo carboxílico monoinsaturado y el iniciador de radicales libres anteriormente mencionados se usan en un intervalo de relaciones en peso de aproximadamente 1,0:1 a 30:1, preferiblemente de 3:1 a 6:1. El injerto se realiza preferiblemente en una atmósfera inerte, tal como bajo una camisa de nitrógeno. El polímero injertado resultante se caracteriza por tener restos de ácido carboxílico (o derivado) aleatoriamente unidos a lo largo de las cadenas polímeras; se entiende, por supuesto, que algunas de las cadenas polímeras permanecen sin injertar. El injerto de radicales libres descrito anteriormente se puede usar para los otros polímeros y compuestos hidrocarbonados de la presente invención.

Los reactivos monoinsaturados preferidos que se usan para funcionalizar la cadena principal comprenden material de ácido mono y dicarboxílico, es decir, un material ácido o derivado de ácido, que incluye (i) un ácido dicarboxílico de C_4 a c_{10} en el que (a) los grupos carboxilos son vicinilo (es decir, localizados en átomos de carbono adyacentes) y (b) al menos uno, preferiblemente ambos, de dichos átomos de carbono adyacentes son parte de dicha monoinsaturación; (ii) derivados de (i) tales como anhídridos; e (iii) ácido monocarboxílico de C_3 a C_{10} monoinsaturado en el que el enlace doble carbono-carbono está conjugado con el grupo carboxi, es decir, de la estructura –C=C-CO-. Se pueden usar también mezclas de materiales carboxílicos monoinsaturadas (i) - (iii). Durante la reacción con la cadena principal, la monoinsaturación del reactivo carboxílico monoinsaturado se vuelve saturada. Así, por ejemplo, el anhídrido maleico se transforma en anhídrido succínico sustituido en la cadena principal, y el ácido acrílico se transforma en ácido propiónico sustituido en la cadena principal. Ejemplos de dichos reactivos carboxílicos monoinsaturados son ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido cloromaleico, anhídrido cloromaleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico y ácido cinámico.

Para proporcionar la funcionalidad requerida, el reactivo carboxílico monoinsaturado, preferiblemente anhídrido maleico, típicamente se usará en una cantidad comprendida en el intervalo de aproximadamente la cantidad equimolar a aproximadamente 1000 % en peso en exceso, preferiblemente de 5 a 50% en peso en exceso, basado en los moles de polímero o compuesto hidrocarbonado. El reactivo carboxílico monoinsaturado en exceso sin reaccionar se puede retirar del producto dispersante final, mediante, por ejemplo, extracción, usualmente en vacío, si se requiere.

El índice de tratamiento de los aditivos (A) y (B) contenidos en la composición de aceite lubricante está comprendido en el intervalo de 2, preferiblemente 2,5, a 20, más preferiblemente de 5 a 18 % en peso.

Co-aditivos

La composición de aceite lubricante de la invención puede comprender aditivos adicionales, diferentes de y adicionales a (A) y (B). Dichos aditivos adicionales pueden, por ejemplo, incluir dispersantes sin cenizas, otros detergentes metálicos, agentes antidesgaste tales como dihidrocarbilo-ditiofosfatos de zinc, antioxidantes y desemulsificantes.

Puede resultar deseable, aunque no esencial, preparar uno o más empaquetamientos o concentrados de aditivos que comprenden los aditivos, mediante los cuales los aditivos (A) y (B) se pueden añadir simultáneamente al aceite de base para formar la composición de aceite lubricante. La disolución del empaquetamiento o los empaquetamientos de aditivos en el aceite lubricante puede estar facilitada por disolventes o por un mezclamiento adicional acompañado de suave calentamiento, pero esto no es esencial. El empaquetamiento o los empaquetamientos de aditivos se formularán típicamente para contener el aditivo o los aditivos en cantidades apropiadas para proporcionar la concentración deseada, y/o efectuar la función pretendida en la formulación final cuando dicho o dichos empaquetamientos de aditivos se combinan con una cantidad predeterminada de lubricante base. De este modo, los aditivos (A) y (B), según la presente invención, se pueden mezclar con pequeñas cantidades de aceite base u otros disolventes compatibles con otros aditivos deseables para formar empaquetamientos de aditivos que contienen ingredientes activos en una cantidad, basada en el empaquetamiento de aditivo, de, por ejemplo, de 2,5 a 90, preferiblemente de 5 a 75, más preferiblemente de 8 a 60 % en peso de aditivos en las proporciones adecuadas, siendo el resto aceite de base.

Las formulaciones finales como un aceite para motor de pistón troncal pueden contener típicamente 30, preferiblemente 10 a 28, más preferiblemente 12 a 24 % en peso del empaquetamiento o los empaquetamientos de aditivos, siendo el resto aceite de base. Preferiblemente, el aceite para motor de pistón troncal tiene una TBN composicional (usando la norma ASTM D2896) de 20 a 60, tal como 25 a 55.

EJEMPLOS

La presente invención se ilustrará, pero no a modo de limitación, mediante los siguientes ejemplos.

Componentes

Se usaron los siguientes componentes:

Componente (A):

(A1) un detergente de salicilato cálcico que tiene un TBN de 350 (índice de basicidad de dos o más; un grado de carbonatación de 80% o más)

(A2) un detergente de salicilato cálcico que tiene un TBV de 225 (índice de basicidad de dos o más; un grado de carbonatación de menos de 80%)

(A3) un detergente de salicilato cálcico que tiene un TBN de 65 (índice de basicidad de menos de dos, un grado de carbonatación de menos de 80%).

Componente (B):

un anhídrido succínico de poliisobuteno ("PIBSA") derivado de un poliisobuteno de peso molecular medio numérico 950 (72% de ai)

Aceite de base II: una existencia básica API Grupo II 600R de Chevron

Aceite de base III: un aceite de base API Grupo III conocido como XHV 182

Aceite de base IV (1): un aceite de base API Grupo IV conocido como DURASYN82

Aceite de base IV (2): un aceite de base API Grupo IV conocido como SPECTRAPA0100

HFO: un aceite combustible pesado, ISO-F-RMK 380.

Lubricantes

Las selecciones de los componentes anteriores se mezclan para dar una gama de lubricantes para motores marinos de pistón troncal. Algunos de los lubricantes son ejemplos de la invención; otros son ejemplos de referencia para fines comparativos. Estas composiciones de los lubricantes ensayados cuando cada uno contenía HFO se muestran en las tablas siguientes bajo el encabezamiento "Resultados".

Ensayos

Ensayo de depósitos de coque sobre panel

El ensayo de depósitos de coque sobre panel se usó para evaluar los rendimientos de los lubricantes de ensayo. El método de ensayo implicaba salpicar el aceite que se va ensayar sobre una placa metálica caliente girando un dispositivo similar a un peine dentro de un cárter que contiene el aceite. Al final del periodo de ensayo, se analizaron los depósitos formados por el peso y mediante inspección visual de la apariencia de la placa.

El ensayo se realizó usando un dispositivo de ensayo de depósitos de coque sobre panel, modelo PK-S, suministrado por Yoshida Kagaku Kikai Co., de Osaka, Japón. Los paneles de ensayo se limpiaron en profundidad y se pesaron antes de insertarlos en el aparato. El aceite de ensayo se mezcló con 2,5% de HFO y 225 g de la mezcla resultante se añadió al cárter del aparato. Cuando la temperatura del aceite estaba a 100ºC y la placa de ensayo estaba a 320ºC, el dispositivo de peine metálico se giró automáticamente haciendo que el aceite salpicara sobre la placa de ensayo.

La secuencia de ensayo duró 120 ciclos, consistiendo cada ciclo en 15 segundos en los cuales el aceite salpicó la placa y 45 segundos sin salpicar.

El final del ensayo, la placa se lavó con n-heptano, se secó, se volvió a pesar y se examinó visualmente. Se registró el peso del depósito.

Dispersión de luz

Se evaluaron también lubricantes de ensayo para determinar la dispersancia del asfalteno usando dispersión de luz según el Método de Reflectancia de Haz Focalizado ("FBRM" del inglés Focused Beam Reflectance Method), que predice la aglomeración de asfalteno y por lo tanto la formación de "lodo negro".

El método de ensayo de FBRM se describió en el 7th Internacional Symposium on Marine Engineering, Tokio, del 24 a 28 de Octubre del 2005, y se publicó en "The Benefits of Salicylate Detergents in TPEO Applications with a Variety of Base Stocks", en las Actas de la Conferencia. Se describen detalles adicionales en el Congreso CIMAC en Viena del 21 al 24 de Mayo del 2007 y publicados en "Meeting the Challenge of New Base Fluids for the Lubrication of Medium Speed Marine Engines- An Additive Approach" en la Actas del Congreso. En la última publicación se describe que usando el método FBRM es posible obtener resultados cuantitativos para la dispersancia del asfalteno que predicen el rendimiento para sistemas lubricantes basados en existencias básicas que contienen más de o menos de 90% de compuestos saturados, y más de o menos de 0,03% de azufre. Las predicciones del rendimiento relativo obtenidas a partir de FBRM se confirmaron por los ensayos de motor en motores diesel marinos.

La sonda de FBRM contiene cables de fibra óptica a través de los cuales se desplaza luz láser para alcanzar el extremo de la sonda. En el extremo, un dispositivo óptico focaliza la luz láser a un punto pequeño. El dispositivo óptico se gira de manera que el haz focalizado barre un camino circular entre la ventana de la sonda y la muestra. A medida que las partículas fluyen a su paso por la ventana se cruzan con el camino de barrido produciendo luz retrodispersada procedente de las partículas individuales.

El haz del láser de barrido se desplaza mucho más rápido que las partículas; esto significa que las partículas están efectivamente estacionarias. Cuando el haz focalizado alcanza un borde de la partícula se produce un aumento en la cantidad de luz retrodispersada; la cantidad disminuirá cuando el haz focalizado alcance el otro borde de la partícula.

El instrumento mide el tiempo de la retrodispersión aumentada. El periodo de tiempo de la retrodispersión desde una partícula se multiplica por la velocidad de barrido y el resultado es la distancia o longitud de la cuerda. Una longitud de la cuerda es una línea recta entre dos puntos cualesquiera en el borde de una partícula. Esto se representa como una distribución de longitudes de cuerdas, una gráfica de números de longitudes de cuerdas (partículas) medidas como una función de las dimensiones de las longitudes de cuerdas en micrómetros. Como las medidas se realiza en tiempo real se pueden calcular y hacer un seguimiento de los parámetros estadísticos de una distribución. El FBRM mide típicamente decenas de miles de cuerdas por segundo, dando lugar a una distribución robusta del número por longitud de la cuerda. El método da una medida absoluta de la distribución de tamaños de partículas de las partículas de asfalteno.

La Sonda de Reflectancia de haz Focalizado (FBRM), modelos Lasantec D600L, fue suministrada por Mettler Toledo, Leicester, UK. El instrumento se usó en una configuración para dar una resolución de tamaños de partículas de 1 µm a 1 mm. Los datos de FBRM se pueden presentar de varias formas. Los estudios han sugerido que se pueden usar recuentos medios por segundo como una determinación cuantitativa de la dispersancia del asfalteno. Este valor es una función tanto del tamaño medio como del nivel de aglomeración. En esta aplicación, el ritmo de recuento medio (sobre todo el intervalo de tamaños) se monitorizó usando un tiempo de medida de 1 segundo por muestra.

Las formulaciones de lubricantes de ensayo se calentaron hasta 60ºC y se agitaron a 400 rpm; cuando la temperatura alcanzó los 60ºC se insertó la sonda de FBRM en la muestra y se hicieron medidas durante 15 minutos. Se introdujo un parte alícuota de aceite combustible pesado (10% en peso) en la formulación de lubricante con agitación usando un agitador de cuatro paletas (a 400 rpm) Se tomó un valor para los recuentos medios por segundo cuando el ritmo de recuentos hubo alcanzado un valor de equilibrio (típicamente durante toda la noche).

Resultados

Ensayos de depósitos de coque sobre paneles

Los resultados de los ensayos de depósitos de coque sobre panel se resumen en la siguiente tabla en la que los números son % en peso, a menos que se indique de otro modo.

Tabla 1

Ej.	Salicilato de Ca (A1)	PIBSA (B)	Aceite de base III	Aceite de base IV (1)	Aceite de base IV (2)	Depósitos (g)
1	5,71	6,1	72,21		15,98	0,0484
X	5,71		77,59		16,71	0,0916
2	5,71	6,1		70,96	17,23	0,0738
Y	5,71			75,43	18,56	0,1062

Cada lubricante contenía 44,6 mM de jabón y tenía un TBN de 30. También, cada lubricante contenía 0,5% en peso de HFO.

Los resultados muestran que los ejemplos de la invención (Ej. 1 y 2) dan lugar a depósitos mucho más bajos, es decir, dispersancia de asfalteno mejorada, que los ejemplos correspondientes que carecen de PIBSA (Ej. X e Y, respectivamente) y también que un ejemplo en un aceite de base del Grupo IV que carece de PIBSA (Ej. Y).

Dispersión de luz

Los resultados de los ensayos de FBRM se resumen en las siguientes tablas (TABLAS 2-4).

Tabla 2 (Aceite de base II)

Ej.	Salicilato de Ca (A) (% en peso de a.i.)	Componente (B) (% en peso de a.i.)	Recuentos de partículas
Ref.	-	2,6	13.710
	A1(2,6)	-	15.888
	A1 (2,6)	2,6	4.355
Ref.	-	2,1	15.191
	A2 (2,1)	-	8.782
	A2 (2,1)	2,1	6.149
	A2 (2,1)	2,6	3.438
Ref.	-	1,8	15.564
	A3 (1,8)	-	10.748
	A3 (1,8)	1,8	5.803
	A3 (1,8)	2,6	3.629

Tabla 3 (Aceite de base III)

Ej.	Salicilato de Ca (A) (% en peso de a.i.)	Componente (B) (% en peso de a.i.)	Recuentos de partículas
Ref.	-	6,1	19.478
	A1 (5,2)	-	24.647
	A1 (5,2)	6,1	11.889
Ref.	A2 (4,2)	-	22.953
	A2 (4,2)	6,1	13.168
Ref.	A3 (3,6)	-	20.170
	A3 (3,6)	6,1	13.724

Tabla 4 (Aceite de base IV(I))

Ej.	Salicilato de Ca (A) (% en peso de a.i.)	Componente (B) (% en peso de a.i.)	Recuentos de partículas
Ref.	-	6,1	15.386
	A1 (5,2)	-	20.585
	A1 (5,2)	6,1	10.094
Ref.	A2 (4,2)	-	22.366
	A2 (4,2)	6,1	9.385
Ref.	A3 (3,6)	-	16.440
	A3 (3,6)	6,1	7.528

Los resultados muestran que, en cada una de los aceites de base II, III y IV(I), (A), representados por cada A1, A2 y A3, en combinación con (B) es mejor que (A) solo y mejor que (B) solo.

REIVINDICACIONES

1.- Una composición lubricante para motores marinos de pistón troncal para mejorar la manipulación de asfalteno en el uso de los mismos, en el funcionamiento del motor cuando se llena con un aceite combustible pesado, y dicha composición comprende o se prepara mezclando un aceite de viscosidad de lubricación, en una cantidad mayoritaria, que contiene 50 % en peso o más de una existencia básica que contiene más que o igual a 90% de compuestos saturados y menos que o igual a 0,03% de azufre o una de sus mezclas, y, en cantidades minoritarias respectivas:

(A) un detergente de hidroxibenzoato metálico sustituido con hidrocarbilo con exceso de base que tiene:
(A1) un índice de basicidad de dos o más y un grado de carbonatación de 80% o más; o
(A2) un índice de basicidad de dos o más y un grado de carbonatación de menos de 80%; o
(A3) un índice de basicidad de menos de dos y un grado de carbonatación de menos de 80%; en el que el grado de carbonatación es un porcentaje de carbonato presente en el detergente de hidroxibenzoato metálico sustituido con hidrocarbilo con exceso de base expresado como un porcentaje en moles con respecto al exceso total de base en el detergente; y

(B) un ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo o uno de sus anhídridos, en el que el grupo hidrocarbilo o al menos uno grupo hidrocarbilo contiene al menos ocho átomos de carbono; constituyendo el ácido o el anhídrido al menos 1 y hasta 10% en peso de la composición de aceite lubricante;

en el que el índice de tratamiento de los aditivos (A) y (B) en la composición de aceite lubricante está comprendido en el intervalo de 2 a 20% en peso

2.- La composición según la reivindicación 1, en la que el metal en (A) es calcio.

3.- La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que el hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo en (A) es salicilato.

4.- La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el aceite de viscosidad de lubricación contiene más de 60% en peso de una existencia básica que contiene más que o igual a 90% de compuestos saturados y menos que o igual a 0,03% de azufre o una de sus mezclas.

5.- La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el grupo hidrocarbilo en (B) tiene de 8 a 400, tal como de 12 a 100, especialmente de 16 a 64, átomos de carbono.

6.- La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que en el ácido o derivado (B), el sustituyente hidrocarbilo se deriva de una poliolefina.

7.- La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que (B) es un ácido succínico o un anhídrido succínico.

8.- La composición según la reivindicación 7, en la que (B) es un ácido o anhídrido poliisobuteno-succínico.

9.- La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que tienen un TBN de 20 a 60, tal como 25 a 55.

10.- El uso de un detergente (A) como el definido en la reivindicación 1 en combinación con un ácido o anhídrido carboxílico (B) como el definido en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, y en una cantidad establecida en la reivindicación 1, en una composición de aceite lubricante para motores marinos de pistón troncal para un motor marino de encendido por compresión de velocidad media, cuya composición comprende un aceite de viscosidad lubricante en una cantidad mayoritaria y contiene 50% en peso o más de una existencia básica que contiene más que o igual a 90% de compuestos saturados y menos que o igual a 0,03% de azufre o una de sus mezclas, para mejorar la manipulación de asfalteno durante el funcionamiento del motor, que utiliza como combustible un aceite combustible pesado, y su lubricación mediante la composición, en comparación con un funcionamiento análogo cuando se usa la misma cantidad de detergente (A) en ausencia de (B).

11.- Un método para hacer funcionar un motor marino de encendido por compresión de velocidad media, que comprende

(i) llenar el motor con un aceite combustible pesado,

(ii) lubricar el cárter del motor con una composición como la definida en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

12. Un método para dispersar asfaltenos en una composición de aceite lubricante para motores marinos de pistón troncal durante su lubricación de las superficies de la cámara de combustión de un motor marino de encendido por compresión de velocidad media y el funcionamiento de dicho moto, comprendiendo dicho método:

(i) proporcionar una composición como la definida en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9;

(ii) proporcionar la composición en la cámara de combustión;

(iii) proporcionar aceite combustible pesado en la cámara de combustión; y

(iv) quemar el aceite combustible pesado en la cámara de combustión.