

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 452 316**

51 Int. Cl.:

**C10M 129/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2011** **E 11183969 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014** **EP 2447346**

54 Título: **Lubricación de motores marinos**

30 Prioridad:

**28.10.2010 EP 10189226**

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

**31.03.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HARTLEY, JOSEPH PETER**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 452 316 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 motores marinos

**Campo de la invención**

5 Esta invención se refiere a una composición lubricante de motores marinos de pistón tubular para un motor marino (diésel) encendido por compresión de cuatro tiempos de velocidad media, y a la lubricación de tal motor.

**Antecedentes de la invención**

10 Los motores marinos de pistón tubular usan generalmente Combustible Pesado ("HFO", por sus siglas en inglés), para funcionar en alta mar. El Combustible Pesado es la fracción más pesada del destilado de petróleo, y comprende una mezcla compleja de moléculas que incluyen hasta 15% de asfaltenos, definidos como la fracción del destilado de petróleo que es insoluble en un exceso de hidrocarburo alifático (p.ej. heptano) pero que es soluble en disolventes aromáticos (p.ej. tolueno). Las asfaltenos pueden entrar en el lubricante del motor como contaminantes por el cilindro o bien por las bombas e inyectores de combustible, y se puede producir entonces la precipitación de asfaltenos, manifestada en "pintura negra" o "fango negro" en el motor. La presencia de tales depósitos carbonosos en la superficie de un pistón puede actuar como capa aislante, lo que puede dar como resultado la formación de grietas que se propagan después a través del pistón. Si una grieta recorre el pistón, pueden entrar gases calientes de combustión en el cárter, dando como resultado posiblemente una explosión del cárter.

15 Es por lo tanto sumamente deseable que los aceites para motores de pistón tubular ("TPEOs", por sus siglas en inglés) impidan o inhiban la precipitación de asfaltenos. La técnica anterior describe maneras de hacer esto.

20 La solicitud de patente internacional WO 96/26995 describe el uso de un fenol sustituido con hidrocarbilo para reducir la "pintura negra" en un motor diésel.

25 Las cáscaras de anacardo contienen aproximadamente 40% de compuestos fenólicos. Están fácilmente disponibles en todo el mundo y constituyen potencialmente una materia prima de bajo coste, ampliamente disponible y renovable para fenoles. "Stabilization of Asphaltenes by Phenolic Compounds Extracted from Ashew-Nut Shell Liquid" Moreira, Lucas y González, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 73, 29-34 (1999) (en lo sucesivo en la presente memoria "Moreira et al") describe el uso de compuestos fenólicos extraídos de líquido de corteza de anacardo (en la presente memoria "CNSL") para la estabilización de asfaltenos, pero en aceite bruto. Específicamente, Moreira et al muestran que el CNSL técnico (obtenido tostando las cortezas para extraer líquido) y el cardanol (obtenido destilando CNSL técnico) son ambos eficaces en estabilizar asfaltenos en mezclas de tolueno/heptano.

30 Moreira et al, sin embargo, no abordan el problema de la precipitación de asfaltenos en TPEOs, que tienen diferentes propiedades comparado con el aceite bruto. Ellos comentan que el CNSL técnico y el cardanol contienen compuestos fenólicos con cadenas alquílicas lineales largas que contienen 15 átomos de carbono con grados de insaturación variables, sustituidos en meta en el anillo aromático. Comentan además que la insaturación de cadenas laterales parece una posibilidad atractiva para mejorar la eficacia de compuestos fenólicos para dispersar dispersiones asfálticas.

35 "Chemistry and Technology of Lubricants" (Segunda Edición), editado por Mortier and Orszulik, discute las propiedades y formulación de lubricantes marinos (párrafo 10.6) y resume las propiedades típicas de los tres tipos de lubricantes de motores marinos diésel, es decir, aceite de sistema, aceite de cilindro y TPEO. Apunta que los tres tipos de aceites tienen requisitos de rendimiento muy diferentes, y resume estos también. El párrafo 10.9 discute los TPEOs en más detalle, tal como los problemas que surgen de su uso en motores que funcionan con HFO.

**Compendio de la invención**

45 Se ha encontrado ahora que el CNSL técnico, usado en combinación con un detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado, preferiblemente un detergente de salicilato, no es eficaz en estabilizar asfaltenos en TPEOs, pero, sorprendentemente, que el líquido de corteza de anacardo destilado (es decir, cardanol) usado en combinación con un detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado, preferiblemente un detergente de salicilato, es eficaz, y que el líquido de corteza de anacardo destilado hidrogenado (es decir, no mencionado por Moreira et al) es incluso más eficaz.

50 Un primer aspecto de la invención es una composición de aceite lubricante para motores marinos de pistón tubular para mejorar el manejo de los asfaltenos en el uso de la misma en el funcionamiento del motor cuando es alimentado con un combustible pesado, composición que comprende o se prepara mezclando más que 50% en masa de la composición de un aceite de viscosidad lubricante y:

(A) uno o más compuestos fenólicos solubles en aceite que son líquido de corteza de anacardo destilado o líquido de corteza de anacardo destilado hidrogenado; y

(B) un detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado;

en donde la tasa de tratamiento de los aditivos (A) y (B) en la composición de aceite lubricante está en el intervalo de 1 a 25% en masa.

5 Un segundo aspecto de la invención es un método para dispersar asfaltenos en una composición de aceite lubricante para motores marinos de pistón tubular durante su lubricación de superficies de la cámara de combustión de un motor marino encendido por compresión de velocidad media y el funcionamiento del motor, método que comprende

(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 combustible pesado en la cámara de combustión; y

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

Un tercer aspecto de la invención es un método para hacer funcionar un motor marino encendido por compresión de pistón tubular de velocidad media, que comprende

(i) alimentar el motor con un combustible pesado; y

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

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

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

20 “que comprende” o cualquier palabra similar especifica la presencia de rasgos, etapas, o enteros o componentes establecidos, pero no excluye la presencia o adición de uno o más otros rasgos, etapas, enteros o componentes o grupos de los mismos; las expresiones “consiste en” o “consiste esencialmente en” o similares pueden ser abarcadas dentro de “comprende” o similares, en donde “consiste esencialmente en” permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente a las características de la composición a la que se aplica;

“cantidad mayor” significa más que 50% en masa de una composición;

“cantidad menor” significa menos que 50% en masa de una composición;

25 “TBN” significa número de base total medido por ASTM D2896.

Además, en esta memoria descriptiva:

“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;

30 “contenido de azufre” es como se mide por ASTM D2622;

“KV100” significa viscosidad cinemática a 100°C medida por ASTM D445.

También, se entenderá que diversos componentes usados, esenciales así como óptimos y habituales, pueden reaccionar bajo condiciones de formulación, almacenamiento o uso, y que la invención también proporciona el producto obtenible u obtenido como resultado de cualquier reacción tal.

35 Además, se entiende que cualesquiera límites de cantidad, intervalo y relación superiores e inferiores expuestos en la presente memoria pueden ser combinados independientemente.

### Descripción detallada de la invención

Los rasgos de la invención se discutirán ahora en más detalle a continuación.

Aceite de viscosidad lubricante

40 Los aceites lubricantes pueden variar en viscosidad desde aceites minerales destilados ligeros hasta aceites lubricantes pesados. De manera general, la viscosidad del aceite varía de 2 a 40 mm<sup>2</sup>/s, medida a 100°C.

Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (p.ej., aceite de ricino, aceite de manteca de cerdo); aceites de petróleo líquidos y aceites minerales hidrorrefinados, tratados con disolventes o tratados con ácidos de los tipos parafínico, nafténico y mixto parafínico-nafténico. Los aceites de viscosidad lubricante derivados

de carbón o esquisto también sirven como aceites base útiles.

Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites hidrocarbonados y aceites hidrocarbonados sustituidos con halógenos tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (p.ej., polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos)); alquilbencenos (p.ej. dodecilbencenos, tetradecilbencenos, dinonilbencenos, di(2-etilhexil)bencenos); polifenilos (p.ej. bifenilos, terfenilos, polifenoles alquilados); y éteres difenílicos alquilados y sulfuros difenílicos alquilados y derivados, análogos y homólogos de los mismos.

Los polímeros e interpolímeros de óxidos de alquileo y derivados de los mismos donde los grupos hidroxilo terminales han sido modificados por esterificación, eterificación, etc. constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Estos son ilustrados por polímeros de polioxialquileo preparados por polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, y los alquil- y aril- éteres de polímeros de polioxialquileo (p.ej., éter de metil-poliisopropilenglicol, que tiene un peso molecular de 1.000 a 5.000); y ésteres mono- y policarboxílicos de los mismos, por ejemplo, los ésteres de ácido acético, ésteres de ácidos grasos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> mixtos y diéster de oxoácido C<sub>13</sub> de tetraetilenglicol.

Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (p.ej., 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 diversos alcoholes (p.ej., alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoéter de dietilenglicol, propilenglicol). Ejemplos específicos de tales 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 éster 2-etilhexílico del dímero de ácido linoleico, y el éster complejo formado haciendo reaccionar un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.

Ésteres útiles como aceites sintéticos incluyen también los preparados a partir de ácidos monocarboxílicos C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub> y polioles y ésteres de poliol tales como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritrol, dipentaeritrol y tripentaeritrol.

Aceites basados en silicio tales como los aceites de polialquil-, poliaryl-, polialcoxi- o poliariloxisilicona comprenden otra clase útil de lubricantes sintéticos; tales aceites incluyen silicato de tetraetilo, silicato de tetraisopropilo, silicato de tetra-(2-etilhexilo), silicato de tetra-(4-metil-2-etilhexilo), silicato de tetra-(p-terc-butyl-fenilo), hexa-(4-metil-2-etilhexil)disiloxano, poli(metil)siloxanos y poli(metilfenil)siloxanos. Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo (p.ej., fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, éster dietílico de ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos poliméricos.

Se pueden usar aceites no refinados, refinados y re-refinados en los lubricantes de la presente invención. Los aceites no refinados son los obtenidos directamente a partir de una fuente natural o sintética sin tratamiento de purificación adicional. Por ejemplo, un aceite de esquisto obtenido directamente de operaciones de retorta; aceite de petróleo obtenido directamente de destilación; o aceite de éster obtenido directamente de una esterificación y usado sin tratamiento adicional sería un aceite no refinado. Los aceites refinados son similares a los aceites no refinados, excepto que el aceite se trata adicionalmente en una o más etapas de purificación para mejorar una o más propiedades. Muchas de tales técnicas de purificación, tales como destilación, extracción con disolventes, extracción con ácidos o bases, filtración y percolación son conocidas por los expertos en la técnica. Los aceites re-refinados se obtienen por procedimientos similares a los usados para proporcionar aceites refinados, pero empiezan con aceite que ya ha sido usado en servicio. Tales aceites re-refinados también se conocen como aceites reciclados o reprocesados, y a menudo son sometidos a un procesamiento adicional usando técnicas para retirar aditivos gastados y productos de la rotura del aceite.

Las definiciones para las materias primas base y aceites base en esta invención son las mismas que las encontradas en la publicación del American Petroleum Institute (API) "Engine oil Licensing and Certification System", Industry Services Department, Decimocuarta Edición, diciembre de 1996, Addendum 1, diciembre de 1998. Dicha publicación clasifica las materias primas base como sigue:

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

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

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

d) materias primas base del Grupo IV, son polialfaolefinas (PAO).

e) materias primas base del Grupo V, incluyen todas las demás materias base no incluidas en el Grupo I, II, III o IV.

Los métodos analíticos para la materia prima base se tabulan a continuación:

PROPIEDAD	MÉTODO DE ENSAYO
Saturados	ASTM D 2007
Indice de viscosidad	ASTM D 2270
Azufre	ASTM D 2622
	ASTM D 4294
	ASTM D 4927
	ASTM D 3120

5 Como se indicó, el aceite de viscosidad lubricante contiene preferiblemente 50% en masa o más de materia prima base que contiene más que o igual a 90% de saturados y menos que o igual a 0,03% de azufre o una mezcla del mismo. Puede contener 50% en masa o más de una materia prima base del Grupo II. Preferiblemente, contiene 60, tal como 70, 80 o 90, % en masa o más de una materia prima base del Grupo II. El aceite de viscosidad lubricante puede ser sustancialmente todo materia prima base del Grupo II. Se prefieren tales aceites porque el problema mencionado anteriormente de la precipitación de asfaltenos es más agudo a niveles de saturados de materias primas base más altos.

Compuesto fenólico (A)

15 Un rasgo estructural característico de los compuestos fenólicos usados en la invención es la sustitución de hidrocarbilo en meta del anillo aromático, donde el sustituyente está unido al anillo en su primer átomo de carbono (C1). Este rasgo estructural no está disponible por síntesis química de alquilfenoles, tales como la reacción de Friedel-Crafts de fenol con olefinas. Esta última da típicamente mezclas de orto- y para- alquilfenoles (pero sólo alrededor de 1% de meta- alquilfenoles), y donde la unión del grupo alquilo al anillo aromático es en el segundo átomo de carbono (C2) o superior.

20 El cardanol, el producto obtenido destilando CNSL comercial, contiene típicamente 3-pentadecilfenol (3%); 3-(8-pentadecenil)fenol (34-36%); 3-(8,11-pentadecadienil)fenol (21-22%); y 3-(8,11,14-pentadecatrienil)fenol (40-41%), más una pequeña cantidad de 5-(pentadecil)resorcinol (aprox. 10%), también denominado cardol. El CNSL técnico contiene principalmente cardanol más algo de material polimerizado. El cardanol puede por lo tanto ser expresado como que contiene cantidades significativas de fenol sustituido con hidrocarbilo lineal en meta, donde el grupo hidrocarbilo tiene la fórmula  $C_{15}H_{25-31}$  y está unido al anillo aromático en su primer átomo de carbono (C1).

25 Por tanto, el cardanol contiene cantidades significativas de material que tiene cadenas laterales insaturadas lineales largas y sólo pequeñas cantidades de material con cadenas laterales saturadas lineales largas. La presente invención emplea, como aditivo, cardanol o, lo más preferiblemente, material donde una mayor proporción, preferiblemente todo el fenol, contiene material con cadenas laterales saturadas lineales largas. Tal último material es obtenible hidrogenando cardanol; un ejemplo preferido es el 3-(pentadecil)fenol, donde el grupo pentadecilo es lineal y está unido al anillo aromático en su primer átomo de carbono. Puede constituir 50 o más, 60 o más, 70 o más, 80 o más, o 90 o más, % en masa de compuesto aditivo (A). Puede contener pequeñas cantidades de 5-(pentadecil)resorcinol. La invención no incluye CNSL técnico, que se encuentra que es ineficaz como dispersante de asfaltenos.

Otros aditivos

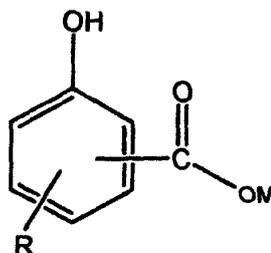
35 Detergente metálico sobrebásificado (B)

40 Un detergente metálico es un aditivo basado en los llamados "jabones" metálicos, esto es, sales metálicas de compuestos orgánicos ácidos, denominadas a veces tensioactivos. Comprenden generalmente una cabeza polar con una larga cola hidrófoba. Los detergentes metálicos sobrebásificados, que comprenden detergentes metálicos neutralizados como capa exterior de una micela básica metálica (p.ej. carbonato), pueden ser proporcionados 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, se pueden usar detergentes metálicos sobrebásificados tales como hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebásificado, preferiblemente salicilato sustituido con hidrocarbilo, en

cantidades menores en combinación con los compuestos fenólicos (A). Los detergentes de salicilato pueden ser particularmente útiles a este respecto.

- 5 “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, átomos distintos a carbono e hidrógeno, a condición de que no alteren la naturaleza esencialmente hidrocarbonada y las características del grupo. Como ejemplos de hidrocarbilo, se pueden mencionar alquilo y alqueno. El hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado tiene típicamente la estructura mostrada:



- 10 en donde R es un grupo hidrocarbilo alifático lineal o ramificado, y más preferiblemente un grupo alquilo, incluyendo grupos alquilo de cadena lineal o ramificada. Puede haber más que un grupo R unido al anillo de benceno. M es un metal alcalino (p.ej., litio, sodio o potasio) o metal alcalinotérreo (p.ej., 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 puede estar en la posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo. Cuando M es divalente, representa “medio” átomo en la fórmula anterior.

- 15 Los ácidos hidroxibenzoicos se preparan típicamente por la carboxilación, mediante el procedimiento de Kolbe-Schmitt, de fenóxidos, y en ese caso, se obtendrán generalmente (normalmente en un diluyente) en mezcla con fenol no carboxilado. Los ácidos hidroxibenzoicos pueden ser no sulfurados o sulfurados, y pueden ser modificados químicamente y/o contener sustituyentes adicionales. Los procedimientos para sulfurar un ácido hidroxibenzoico sustituido con hidrocarbilo son bien conocidos en la técnica, y se describen por ejemplo, en la solicitud de patente de EE.UU. 2007/0027057.

- 20 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 5 a 100, preferiblemente 9 a 30, especialmente 14 a 24, átomos de carbono.

- 25 El término “sobrebasificado” se usa generalmente para describir detergentes metálicos en los que la relación del número de equivalentes del resto metálico al número de equivalentes del resto ácido es mayor que uno. El término “de basificación baja” se usa generalmente para describir detergentes metálicos en los que la relación del número de equivalentes del resto metálico al resto ácido es mayor que 1, y hasta aproximadamente 2.

- 30 Mediante una “sal de calcio sobrebasificada de tensioactivos” se quiere decir un detergente sobrebasificado 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 80, más típicamente al menos 90, por ejemplo al menos 95, % en moles de los cationes en la sal metálica insoluble en aceite son iones de calcio. Los cationes distintos al calcio pueden proceder, por ejemplo, del uso en la fabricación del detergente sobrebasificado de una sal tensioactiva en la que el catión es un metal distinto al calcio. Preferiblemente, la sal metálica del tensioactivo es también calcio.

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

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

- 45 Los hidroxibenzoatos sustituidos con hidrocarbilo metálicos sobrebasificados se pueden preparar por cualquiera de las técnicas empleadas en la técnica. Un método general es como sigue:

1. Neutralización de ácido hidroxibenzoico sustituido con hidrocarbilo con un exceso molar de base metálica para producir un complejo de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico ligeramente sobrebasificado, en una mezcla de disolventes que consiste en un hidrocarburo volátil, un alcohol y agua;
2. Carbonatación para producir carbonato metálico dispersado coloidalmente, seguido de un periodo de post-reacción;
3. Retirada de sólidos residuales que no están dispersados coloidalmente; y
4. Purificación para retirar los disolventes del proceso.

Los hidroxibenzoatos sustituidos con hidrocarbilo metálicos sobrebasificados se pueden preparar por un procedimiento de sobrebasificación discontinuo o bien continuo.

- 30 Se puede cargar una base metálica (p.ej., hidróxido metálico, óxido metálico o alcóxido metálico), preferiblemente cal (hidróxido de calcio), en una o más etapas. Las cargas pueden ser iguales o pueden diferir, como pueden diferir las cargas de dióxido de carbono que las siguen. Cuando se añade una carga de hidróxido de calcio adicional, el tratamiento con dióxido de carbono de la etapa previa no necesita estar completo. Según continúa la carbonatación, el hidróxido disuelto es convertido en partículas de carbonato coloidales dispersadas en la mezcla de disolvente hidrocarbonado volátil y aceite hidrocarbonado no volátil.

La carbonatación se puede efectuar en una o más etapas sobre un intervalo de temperaturas hasta la temperatura de reflujo de los promotores alcohólicos. Las temperaturas de adición pueden ser similares, o diferentes, o pueden variar durante cada etapa de adición. Fases en las que las temperaturas son elevadas, y opcionalmente reducidas después, pueden preceder a etapas de carbonatación adicionales.

- 20 El disolvente hidrocarbonado volátil de la mezcla de reacción es preferiblemente un hidrocarburo aromático normalmente líquido que tiene un punto de ebullición no mayor que aproximadamente 150°C. Se ha encontrado que los hidrocarburos aromáticos ofrecen ciertos beneficios, p.ej. velocidades de filtración mejoradas, y los ejemplos de disolventes adecuados son tolueno, xileno y etilbenceno.

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

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

- 30 Después del tratamiento final con dióxido de carbono, la mezcla de reacción se calienta típicamente a una temperatura elevada, p.ej. por encima de 130°C, para retirar los materiales volátiles (agua y cualquier alcohol y disolvente hidrocarbonado remanentes). Cuando la síntesis está completa, el producto bruto es turbio debido a la presencia de sedimentos suspendidos. Es aclarado, por ejemplo, por filtración o centrifugación. Estas medidas se pueden usar antes, o en un punto intermedio, o después de la retirada del disolvente.

- 35 Los productos se usan generalmente como una solución en aceite. Si la mezcla de reacción contiene insuficiente aceite para retener una solución en aceite después de la retirada de los 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, (B) puede tener:

- (B1) un índice de basicidad menor que dos y un grado de carbonatación de 80% o mayor; o
- 40 (B2) un índice de basicidad de dos o mayor y un grado de carbonatación de 80% o mayor; o
- (B3) un índice de basicidad de dos o mayor y un grado de carbonatación menor que 80%; o
- (B4) un índice de basicidad menor que dos y un grado de carbonatación menor que 80%.

- 45 La tasa de tratamiento de aditivo (A), o aditivos (A) y (B), contenidos en la composición de aceite lubricante está en el intervalo de 1 a 25, preferiblemente 2 a 20, más preferiblemente 5 a 18, % en masa, sujeta a cualesquiera limitaciones indicadas en la presente memoria.

Co-aditivos

- 50 La composición de aceite lubricante de la invención puede comprender aditivos adicionales, diferentes de y adicionales a (A) y (B). Tales aditivos adicionales pueden incluir por ejemplo dispersantes sin cenizas, otros detergentes metálicos, agentes antidesgaste tales como dihidrocarbilditiofosfatos de cinc, antioxidantes y desemulsionantes.

Puede ser deseable, aunque no esencial, preparar uno o más paquetes o concentrados de aditivos que comprenden los aditivos, por lo cual los aditivos (A) y (B) se pueden añadir simultáneamente al aceite base para formar la composición de aceite lubricante. La disolución del (de los) paquete(s) de aditivo(s) en el aceite lubricante puede ser facilitada mediante disolventes y por mezcla acompañada de calentamiento suave, pero esto no es esencial. El paquete(s) de aditivo(s) será(n) formulado(s) típicamente para contener el (los) aditivo(s) en cantidades apropiadas para proporcionar la concentración deseada, y/o para llevar a cabo la función pretendida en la formulación final cuando el paquete(s) de aditivo(s) se combine(n) con una cantidad predeterminada de lubricante base. Así, los aditivos (A) y (B), de acuerdo con la presente invención, se pueden mezclar con pequeñas cantidades de aceite base u otros disolventes compatibles junto con otros aditivos deseables para formar paquetes de aditivos que contienen ingredientes activos en una cantidad, basada en el paquete de aditivo, de, por ejemplo, 2,5 a 90, preferiblemente de 5 a 75, lo más preferiblemente de 8 a 60, % en masa de aditivos en las proporciones apropiadas, siendo el resto aceite base.

Las formulaciones finales como aceite de motor de pistón tubular pueden contener típicamente 3 o 5 a 30, preferiblemente 10 a 28, más preferiblemente 12 a 24, % en masa del (de los) paquete(s) de aditivo(s), siendo el resto aceite base. El aceite de motor de pistón tubular tiene un TBN composicional (usando ASTM D2896) de 20 a 60, tal como 25 a 55. Cuando (B) está presente, las proporciones relativas masa:masa de (A) a (B) pueden estar, por ejemplo, en el intervalo de 10:1 a 1:10, tal como 5:1 a 1:5, tal como 3:1 a 1:3.

### Ejemplos

La presente invención es ilustrada, pero de ninguna manera está limitada, por los siguientes ejemplos.

#### 20 Componentes

Se usaron los siguientes componentes:

Componente (A1): 3-pentadecilfenol (de Sigma Aldrich);

Componente (A2): CNSL técnico destilado o "cardanol" (de Palmer International);

25 Componente (B): un detergente de salicilato de calcio que tiene un TBN de 350 (índice de basicidad de dos o mayor; un grado de carbonatación de 80 % o mayor) y que contiene 6% en masa de alquilfenol;

Aceite base II: un aceite base del Grupo II de API conocido como CHEV600R

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

#### Lubricantes

30 Se mezclaron selecciones de los componentes anteriores para dar un intervalo de lubricantes de motor marino de pistón tubular. Algunos de los lubricantes son ejemplos de la invención; otros son ejemplos de referencia para fines de comparación. Las composiciones de los lubricantes ensayadas con cada HFO contenido se muestran en las tablas más adelante bajo el encabezamiento "Resultados".

#### Ensayo

##### Dispersión de la luz

35 Los lubricantes de ensayo fueron evaluados en cuanto a la dispersancia de asfaltenos usando dispersión de la luz según el Método de Reflectancia de Haz Focalizado ("FBRM", por sus siglas en inglés), que predice la aglomeración de asfaltenos y de ahí la formación de "fango negro".

40 El método de ensayo FBRM fue descrito en el 7<sup>th</sup> International Symposium on Marine Engineering, Tokyo, 24-28 de octubre de 2005, y fue publicado en "The Benefits of Salicylate Detergents in TPEO Applications with a Variety of Base Stocks", en el Conference Proceedings. Se describieron detalles adicionales en el CIMAC Congress, Viena, 21-24 de mayo de 2007, y se publicaron en "Meeting the Challenge of New Base Fluids for the Lubrication of Medium Speed Marine Engines - An Additive Approach" en el Congress Proceedings. En este último documento se describe que usando el método FBRM es posible obtener resultados cuantitativos para la dispersancia de asfaltenos que predicen el rendimiento para sistemas lubricantes basados en materias primas base que contienen más que o menos que 90% de saturados, y más que o menos que 0,03% de azufre. Las predicciones del rendimiento relativo obtenidas a partir de FBRM fueron confirmadas por ensayos de motor en motores diésel marinos.

50 La sonda FBRM contiene cables de fibra óptica a través de los cuales viaja luz láser para alcanzar la punta de la sonda. En la punta, una óptica enfoca la luz láser a un pequeño punto. La óptica es rotada para que el rayo focalizado barra un camino circular entre la ventana de la sonda y la muestra. Según fluyen las partículas pasando la ventana, intersecan el camino de barrido, dando luz retrodispersada desde las partículas individuales.

El rayo láser de barrido viaja mucho más rápido que las partículas; esto significa que las partículas son

efectivamente estacionarias. Según alcanza el rayo focalizado un borde de la partícula, hay un aumento en la cantidad de luz retrodispersada; la cantidad disminuirá cuando el rayo focalizado alcance el otro borde de la partícula.

5 El instrumento mide el tiempo de la retrodispersión aumentada. El periodo de tiempo de retrodispersión desde una partícula es multiplicado por la velocidad de barrido y el resultado es una distancia o longitud de cuerda. Una longitud de cuerda es una línea recta entre cualesquiera dos puntos en el borde de la partícula. Esto se representa como una distribución de longitudes de cuerda, un gráfico de números de longitudes de cuerda (partículas) medidos en función de las dimensiones de la longitud de cuerda en micrómetros. Como las medidas se realizan en tiempo real, se puede calcular y rastrear la estadística de una distribución. El FBRM mide típicamente decenas de miles de cuerdas por segundo, dando como resultado una distribución número por longitud de cuerda robusta. El método da una medida absoluta de la distribución de tamaños de partícula de las partículas de asfalto.

10 La Sonda de Reflectancia de haz Focalizado (FBRM), modelo Lasentec D600L, fue suministrada por Mettler Toledo, Leicester, UK. El instrumento se usó en una configuración para dar una resolución de tamaños de partícula de 1 µm a 1 mm. Los datos de FBRM se pueden presentar de varias maneras. Estudios han sugerido que se pueden usar los recuentos medios por segundo como determinación cuantitativa de la dispersancia de asfalto. Este valor es función tanto del tamaño medio como del nivel de aglomerado. En esta aplicación, la tasa de recuento media (sobre el intervalo de tamaños entero) fue seguida usando un tiempo de medida de 1 segundo por muestra.

15 Las formulaciones de lubricantes de ensayo fueron calentadas a 60°C y agitadas a 400 rpm, cuando la temperatura alcanzó 60°C se insertó la sonda FBRM en la muestra y se hicieron medidas durante 15 minutos. Se introdujo una alícuota de combustible pesado (10% en peso) en la formulación lubricante bajo agitación usando un agitador de cuatro cuchillas (a 400 rpm). Se tomó un valor para los recuentos medios por segundo cuando la tasa de recuento hubo alcanzado un valor de equilibrio (típicamente durante una noche).

Resultados

Dispersión de la luz

25 Los resultados de los ensayos FBRM se resumen en la TABLA 1 a continuación. En la TABLA 1, cada uno de los fenoles A1 y A2 fueron mezclados por separado con salicilato de Ca sobrebasificado (B).

El aceite base fue aceite Base II.

Los valores en peso son % en masa de i.a. Los resultados son valores de recuento de partículas. A modo de comparación, también se indican los valores para el salicilato solo.

30 TABLA 1

% de fenol A / % de salicilato B	Identidad del fenol	
	A1 (3-pentadecilfenol)	A2 (cardanol)
0/0	27.920	-
3,84/0	33.027	37.933
7,68/0	13.980	-
0/5,73	13.123	13.278
1,92/5,73	2.467*	11.697*
3,84/5,73	28*	5.430*
7,68/5,73	13*	18*
11,52/5,73	14*	15*

\* = ejemplos inventivos

Los resultados bajo la barra muestran que, en combinación con el salicilato, A1 (un fenol de la invención) da beneficios de rendimiento, y que A2 (también un fenol de la invención) también exhibe beneficios de rendimiento.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una composición de aceite lubricante para motores marinos de pistón tubular para mejorar el manejo de asfaltenos en uso de la misma en el funcionamiento del motor cuando es alimentado por un combustible pesado, composición que comprende o se prepara mezclando más de 50% en masa de la composición de un aceite de viscosidad lubricante y:
- (A) uno o más compuestos fenólicos solubles en aceite que son líquido de corteza de anacardo destilado o líquido de corteza de anacardo destilado hidrogenado; y
- (B) un detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado;
- 10 en donde la tasa de tratamiento de los aditivos (A) y (B) en la composición de aceite lubricante está en el intervalo de 1 a 25% en masa.
2. La composición según la reivindicación 1, donde (A) es cardanol hidrogenado.
3. La composición según las reivindicaciones 1 o 2, donde los compuestos fenólicos son 3-pentadecilfenol y 3-pentadecilresorcinol.
- 15 4. La composición según la reivindicación 1, en donde los compuestos fenólicos comprenden 50 o más, tal como 60 o más, tal como 70 o más, tal como 80 o más, tal como 90 o más, % en masa de 3-pentadecilfenol, donde el grupo pentadecilo es lineal y está unido al anillo aromático en su primer átomo de carbono.
5. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde (B) tiene
- (B1) un índice de basicidad menor que dos y un grado de carbonatación de 80% o mayor; o
- (B2) un índice de basicidad de dos o mayor y un grado de carbonatación de 80% o mayor; o
- 20 (B3) un índice de basicidad de dos o mayor y un grado de carbonatación menor que 80%; o
- (B4) un índice de basicidad menor que dos y un grado de carbonatación menor que 80%,
- donde el grado de carbonatación es el porcentaje de carbonato presente en el detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado expresado como porcentaje en moles relativo al exceso total de base en el detergente.
- 25 6. La composición según la reivindicación 5, donde el metal en (B) es calcio.
7. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, donde el hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo en (B) es un salicilato, preferiblemente sustituido con alquilo C<sub>9</sub> a C<sub>30</sub>.
8. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el aceite de viscosidad lubricante contiene 50% en masa o más, tal como más que 60% en masa, de una materia prima base que contiene más que o igual a 90% de saturados y menos que o igual a 0,03% de azufre o una mezcla del mismo.
- 30 9. La composición según la reivindicación 8, donde la materia prima base que contiene más que o igual a 90% de saturados y menos que o igual a 0,03% de azufre es una materia prima base del Grupo II.
10. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que tiene un TBN de 20 a 60, tal como 25 a 55.
- 35 11. Un método para hacer funcionar un motor marino encendido por compresión de velocidad media de pistón tubular, que comprende
- (i) alimentar el motor con un combustible pesado; y
- (ii) lubricar el cárter del motor con una composición como la definida en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 40 12. Un método para dispersar asfaltenos en una composición de aceite lubricante para motores marinos de pistón tubular durante su lubricación de superficies de la cámara de combustión de un motor marino encendido por compresión de velocidad media y el funcionamiento del motor, método que comprende
- (i) proporcionar una composición como la definida en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10;
- (ii) proporcionar la composición en la cámara de combustión;
- (iii) proporcionar combustible pesado en la cámara de combustión; y
- 45 (iv) quemar el combustible pesado en la cámara de combustión.