

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 463 417**

51 Int. Cl.:

C10M 143/06 (2006.01)
C10N 20/02 (2006.01)
C10N 20/04 (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: **12.12.2012 E 12196639 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2014 EP 2607462**

54 Título: **Lubricación de motores marinos**

30 Prioridad:

20.12.2011 EP 11194522

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

27.05.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DOAN, MINH y
GARNER, TERENCE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 463 417 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 la reducción de la formación de sedimentos en el sistema de centrifugación de un motor diesel de pistón tubular.

Antecedentes de la invención

10 Los motores diesel de pistón tubular se usan en aplicaciones marinas, generación de energía y tracción ferroviaria y pueden tener una velocidad nominal entre 300 y 1.000 rpm. En los motores diesel de pistón tubular se usa una única composición lubricante para la lubricación del cárter y el cilindro. Todas las partes móviles principales del motor, es decir, los cojinetes del cigüeñal y de la cabeza de las bielas, el árbol de levas y el mecanismo de distribución por válvulas, se lubrican mediante un sistema de circulación por bombeo. Las camisas interiores de los cilindros se lubrican en parte mediante lubricación por salpicadura y en parte mediante el aceite del sistema de circulación que se dirige a la pared del cilindro por unos orificios practicados en la faldilla del pistón, a través de la biela y la muñequilla del pistón.

15 Los motores diesel de pistón tubular usan un sistema de centrifugación para eliminar contaminantes de la composición lubricante, tales como, por ejemplo, el hollín o el agua. El sistema de centrifugación se basa en el uso de un medio de sellado que es más pesado que el lubricante. Generalmente, el medio de sellado es agua. Cuando la composición lubricante pasa a través del sistema de centrifugación, se pone en contacto con el agua. Por lo tanto, el lubricante debe ser capaz de desprender el agua y permanecer estable en presencia de agua. Si el lubricante es incapaz de desprender el agua, el agua se acumula en el lubricante formando una emulsión, que conduce a que se acumulen sedimentos en el sistema de centrifugación e impide que el sistema de centrifugación funcione correctamente. Normalmente, el sistema de centrifugación opera a temperaturas menores de 100°C, tales como menores de 95°C, p. ej., aproximadamente 90°C.

20 Las composiciones lubricantes tradicionales de motores diesel de pistón tubular tienen un índice de basicidad de 30-40. Sin embargo, el reciente desarrollo de motores diesel de pistón tubular que tienen un consumo de aceite muy bajo ha dado lugar a que los formuladores de lubricantes aumenten el índice de basicidad hasta, por ejemplo, 50-60. Desafortunadamente, este aumento del índice de basicidad afecta a la capacidad de la composición lubricante para desprender cualquier contaminación con el medio de sellado usado en los sistemas de centrifugación, dando lugar a que se acumulen sedimentos en el sistema de centrifugación.

25 El objetivo de la presente invención es hacer posible la reducción de la formación de sedimentos en el sistema de centrifugación de un motor diesel de pistón tubular.

30 La patente de EE.UU. 2005/0119140A se refiere a un método para reducir la formación de sedimentos en el sistema de centrifugación de un motor diesel de pistón tubular. El método incluye la etapa de lubricación del motor diesel de pistón tubular con una composición que incluye al menos un detergente y al menos 1,5% en masa de fenol, en base a la cantidad total de la composición lubricante.

35 La patente US-A-2008/0287329 A1 ("329") describe un aceite lubricante para un motor marino de cuatro tiempos que incluye 1 a 20% en peso de al menos un poliiisobutileno. La patente "329" establece que se reduce el aumento de la viscosidad de tales aceites lubricantes. Sin embargo, la patente "329" no hace mención alguna del problema de la formación de sedimentos antes mencionado en la centrifuga de los motores de pistón tubular.

40 Compendio de la invención

Ahora se ha encontrado que la aportación de un aditivo de poliiisobutileno al aceite lubricante de un motor de pistón tubular permite que se supere el problema anterior de formación de sedimentos.

45 De este modo, la presente invención proporciona el uso de un poliiisobutileno de peso molecular medio numérico en el intervalo de 400 a 8.000, tal como 1.300 a 2.225, y que tiene una viscosidad cinemática a 100°C en el intervalo de 50 a 50.000, tal como 630 a 2.500 mm²/s, como un aditivo que constituye 1-25% en masa de una composición lubricante de motor diesel de pistón tubular, para reducir la formación de sedimentos en la centrifuga de un motor diesel de pistón tubular cuando la composición lubrica el motor durante su funcionamiento.

50 Preferiblemente, la composición lubricante de motor diesel de pistón tubular contiene poco o nada de base lubricante "bright stock" (base lubricante de petróleo residual). Preferiblemente, la composición lubricante de motor diesel de pistón tubular está sustancialmente exenta de base lubricante bright stock. Incluso más preferiblemente, la composición lubricante de motor diesel de pistón tubular no contiene base lubricante bright stock.

En esta memoria descriptiva, las siguientes palabras y expresiones, en el caso de que se utilicen, tienen los significados atribuidos a continuación:

"ingredientes activos" o "(i.a.)" se refiere a un material aditivo que no es un diluyente o un solvente;

5 "que comprende", o cualquier palabra afín, especifica la presencia de las características, etapas, o números enteros o componentes establecidos, pero no descarta la presencia o la adición de una o más de otras características, etapas, números enteros, componentes o grupos de los mismos; las expresiones "consiste en" o "consiste esencialmente en", o similares, se pueden incluir dentro de "comprende" o similar, en donde "consiste esencialmente en" permite la inclusión de las sustancias que no afectan materialmente a las características de la composición a la que se aplica;

"cantidad importante" indica 50% en masa o más de una composición;

"cantidad menor" indica menos de 50% en masa de una composición;

10 "TBN" (siglas del inglés "Total Base Number") indica el índice de basicidad medido según la norma ASTM D2896.

Por otra parte, en esta memoria descriptiva en el caso de que se utilicen:

"contenido de calcio" se mide según la norma ASTM 4951;

"contenido de fósforo" se mide según la norma ASTM D5185;

15 "contenido de cenizas sulfatadas" se mide según la norma ASTM D874;

"contenido de azufre" se mide según la norma ASTM D2622;

"KV100" indica la viscosidad cinemática a 100°C medida según la norma ASTM D445.

20 Además, se entiende que varios de los componentes usados, tanto esenciales como óptimos y habituales, pueden reaccionar bajo las condiciones de formulación, almacenamiento o uso, y que la invención también proporciona un producto obtenible u obtenido como resultado de cualquier reacción tal.

También, se entiende que se puede combinar independientemente cualquiera de los límites superior e inferior de cantidad, intervalo y relación establecidos en esta memoria.

Descripción detallada de la invención

Ahora se comentan a continuación con más detalle las características de la invención.

25 Aceite de viscosidad lubricante

El lubricante de la composición contiene una proporción importante de un aceite de viscosidad lubricante. La viscosidad de tales aceites lubricantes puede variar desde los aceites minerales destilados ligeros hasta los aceites lubricantes pesados. Generalmente, la viscosidad del aceite varía de 2 a 40, tal como 3 a 15 mm²/s, medida a 100°C, y el índice de viscosidad de 80 a 100, tal como 90 a 95. El aceite lubricante puede comprender más de 60%, típicamente más de 70% en masa de la composición.

30 El aceite puede incluir 'base lubricante bright stock', que se refiere a aceites base que son productos desasfaltados extraídos con solventes procedentes de residuo de vacío que generalmente tienen una viscosidad cinemática a 100°C de 28 a 36 mm²s⁻¹. Sin embargo, se prefiere que incluya poco o nada de base lubricante bright stock, por ejemplo menos de 5, 4, 3, 2 ó 1% en masa, en base a la masa de la composición. La base lubricante bright stock puede estar completa o sustancialmente ausente.

35 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 hidro-refinados tratados con solventes o tratados con ácidos de los tipos parafínico, nafténico y parafínico-nafténico mixto. También sirven como aceites base útiles los aceites de viscosidad lubricante derivados del carbón o la pizarra.

40 Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites hidrocarbonados y aceites hidrocarbonados sustituidos con halógeno, tales como las 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., dodecibencenos, tetradecibencenos, dinonilbencenos, di(2-etilhexil)bencenos); polifenilos (p. ej., bifenilos, terfenilos, polifenoles alquilados); y éteres de difenilo alquilados y sulfuros de difenilo alquilados, y los derivados, análogos y homólogos de los mismos.

45 Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo y los derivados de los mismos, en donde los grupos hidroxilo terminales se han modificado mediante esterificación, eterificación, etc., constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Estos se ejemplifican mediante los polímeros de polioxilalquileo preparados por polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, y los éteres de alquilo y arilo de los polímeros de polioxilalquileo (p. ej., metil-poli(isopropilenglicol)-éter con un peso molecular de 1.000 o difenil éter de polietilenglicol con un peso

molecular de 1.000 a 1.500); y los ésteres mono y policarboxílicos de los mismos, por ejemplo, los ésteres de ácido acético, los ésteres mixtos de ácidos grasos de C₃-C₈ y el diéster de oxoácido de C₁₃ de tetraetilenglicol.

5 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 una variedad de alcoholes (p. ej., alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoéter de dietilenglicol, propilenglicol). Los 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 diisodécilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, el diéster de 2-etilhexilo de dímero del ácido linoleico, y el éster complejo formado por la reacción de un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.

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

15 Los aceites a base de silicio, tales como los aceites de polialquil, poliaryl, polialcoxi o poliariloxisilicona y los aceites de silicato, 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 de dietilo del ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos polímeros.

20 Como lubricantes de la presente invención se pueden usar aceites no refinados, refinados y re-refinados. Los aceites sin refinar son los obtenidos directamente a partir de una fuente natural o sintética sin un tratamiento de purificación adicional. Son aceites no refinados, por ejemplo, el aceite de pizarra obtenido directamente a partir de operaciones de destilación en retortas; el aceite de petróleo obtenido directamente a partir de destilación; o el aceite de éster obtenido directamente a partir de esterificación y que se usa sin tratamiento adicional.

Poliisobutileno

El aditivo de poliisobutileno puede estar presente en las siguientes proporciones: 1 a 20, ó 1 a 15, tal como 1-10, tal como 1-6, tal como 1-5, tal como 1-4 por ciento en masa.

30 Como se mencionó anteriormente, el poliisobutileno tiene un peso medio numérico en el intervalo de 400 a 8.000, tal como 1.300 a 2.225. Entre otros intervalos que se pueden usar, se pueden mencionar los siguientes: 900 - 3.000, 1.000 - 8.000, 1.500 - 6.000 y 2.000 - 5.000, así como un límite inferior de 500.

35 Además, el poliisobutileno tiene una viscosidad cinemática a 100°C en el intervalo de 50 a 50.000, tal como 630 a 2.500 mm²/s. Entre otros intervalos que se pueden usar, se pueden mencionar los siguientes: 2.000 - 6.000, 2.000 - 5.000 y 3.000 - 4.500 mm²/s. El poliisobutileno también comprende las mezclas de varios poliisobutilenos, sintetizados por separado y, posiblemente, con pesos moleculares fuera de los intervalos de valores indicados anteriormente, a condición de que la mezcla de los diversos poliisobutilenos tenga un peso molecular comprendido dentro de dichos intervalos.

El poliisobutileno está disponible comercialmente.

Co-aditivos

40 También pueden estar indicados en la composición uno o más de los siguientes aditivos.

Detergentes

45 Un detergente es un aditivo que reduce la formación de sedimentos en los motores, por ejemplo, sedimentos de barniz y laca de alta temperatura; tiene propiedades neutralizantes de la acidez y es capaz de mantener en suspensión los sólidos finamente divididos. Se basa en los "jabones" metálicos, es decir en las sales metálicas de compuestos orgánicos ácidos, referidos a veces como tensioactivos.

Un detergente comprende una cabeza polar con una cola hidrófoba larga. Se incluyen grandes cantidades de una base metálica haciendo reaccionar un exceso de un compuesto metálico, tal como un óxido o un hidróxido, con un gas ácido, tal como el dióxido de carbono, para proporcionar un detergente sobrecapado que comprende el detergente neutralizado a modo de capa exterior de la micela de la base metálica (p. ej., un carbonato).

50 Preferiblemente, el detergente es un aditivo de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, tal como una sal sobrecapada soluble en aceite o dispersable en aceite de calcio, magnesio, sodio o bario de un tensioactivo seleccionado entre fenol, ácido sulfónico, ácido carboxílico, ácido salicílico y ácido nafténico, en donde la sobrecapación se proporciona mediante una sal insoluble en aceite del metal, p. ej., un carbonato, un carbonato básico, un acetato, un formiato, un hidróxido o un oxalato, que se estabiliza mediante la sal soluble en aceite del

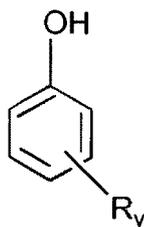
tensioactivo. El metal de la sal tensioactiva soluble en aceite puede ser el mismo o diferente del metal de la sal insoluble en aceite. Preferiblemente el metal de la sal, tanto de la sal soluble en aceite como de la sal insoluble en aceite, es el calcio.

5 El TBN del detergente puede ser bajo, es decir, menos de 50 mg de KOH/g, medio, es decir, 50-150 mg de KOH/g, o alto, es decir, por encima de 150 mg de KOH/g, según se determina por la norma ASTM D2896. Preferiblemente, el TBN es medio o alto, es decir, un TBN de más de 50. Más preferiblemente, el TBN es al menos 60, más preferiblemente al menos 100, más preferiblemente al menos 150, y hasta 500, tal como hasta 350 mg de KOH/g, según se determina por la norma ASTM D2896.

10 Los tensioactivos para el sistema de tensioactivo del detergente sobrebasificado contienen preferiblemente, por ejemplo, al menos un grupo hidrocarbilo como sustituyente en un anillo aromático. La expresión "hidrocarbilo" como aquí se usa indica que el grupo en cuestión está compuesto principalmente de átomos de hidrógeno y carbono y que está unido al resto de la molécula por medio de un átomo de carbono, pero no excluye la presencia de otros átomos o grupos en una proporción insuficiente para restar sustancialmente valor a las características hidrocarbonadas del grupo. Ventajosamente, los grupos hidrocarbilo de los tensioactivos para uso según la invención son grupos alifáticos, preferiblemente grupos alquilo o alquileo, especialmente grupos alquilo, que pueden ser lineales o ramificados. El número total de átomos de carbono en los tensioactivos debe ser al menos suficiente para comunicar la solubilidad en aceite deseada.

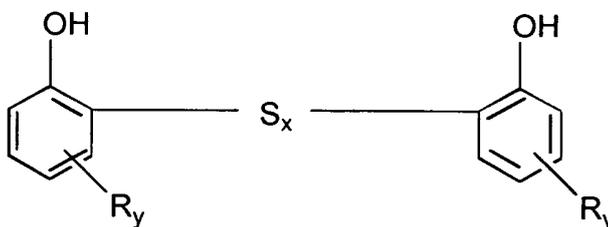
20 Los fenoles, para uso en la preparación de los detergentes pueden no estar sulfurados o, preferiblemente, estar sulfurados. Además, la expresión "fenol" como se emplea en esta memoria incluye fenoles que contienen más de un grupo hidroxilo (por ejemplo, los alquilatecoles) o anillos aromáticos fusionados (por ejemplo, los alquilnaftoles) y fenoles que se han modificado mediante reacción química, por ejemplo, los fenoles unidos por puente de alquileo y los fenoles condensados con una base de Mannich; y fenoles de tipo saligenina (producidos mediante la reacción de un fenol y un aldehído bajo condiciones básicas).

Los fenoles preferidos se pueden derivar de la fórmula:



25 donde R representa un grupo hidrocarbilo e y representa 1 a 4. Cuando y es mayor que 1, los grupos hidrocarbilo pueden ser iguales o diferentes.

Frecuentemente, los fenoles se usan en forma sulfurada. Típicamente, los fenoles de hidrocarbilo sulfurados se pueden representar mediante la fórmula:



30 donde x generalmente es 1 a 4. En algunos casos, pueden estar unidas por puentes S_x más de dos moléculas de fenol.

35 En las fórmulas anteriores, los grupos hidrocarbilo representados por R son ventajosamente grupos alquilo, que contienen ventajosamente 5 a 100, preferiblemente 5 a 40, especialmente 9 a 12, átomos de carbono, siendo el número medio de átomos de carbono en todos los grupos R al menos 9 con el fin de asegurar la adecuada solubilidad en aceite. Los grupos alquilo preferidos son los grupos nonilo (tripropileno).

En la exposición siguiente, los fenoles sustituidos con hidrocarbilo por conveniencia se refieren como alquilfenoles.

Un agente de sulfuración para uso en la preparación de un fenol o un fenato sulfurado puede ser cualquier compuesto o elemento que introduce grupos puente $-(S)_x-$ entre los grupos monómeros de alquilfenol, en donde

5 generalmente x es 1 a aproximadamente 4. De este modo, la reacción se puede llevar a cabo con azufre elemental o uno de sus haluros, por ejemplo, dicloruro de azufre o, más preferiblemente, monocloruro de azufre. Si se usa azufre elemental, la reacción de sulfuración se puede efectuar calentando el compuesto de alquilfenol de 50 a 250°C, preferiblemente al menos 100°C. El uso de azufre elemental proporciona típicamente una mezcla de grupos puente - (S)_x como se describió anteriormente. Si se usa un haluro de azufre, la reacción de sulfuración se puede efectuar tratando el alquilfenol de -10 a 120°C, preferiblemente al menos 60°C. La reacción se puede llevar a cabo en presencia de un diluyente adecuado. Ventajosamente, el diluyente comprende un diluyente orgánico sustancialmente inerte, por ejemplo un aceite mineral o un alcano. En cualquier caso, la reacción se lleva a cabo durante un período de tiempo suficiente para efectuar la reacción sustancial. Generalmente se prefiere emplear 0,1 a 10 5 moles de material de alquilfenol por equivalente de agente de sulfuración.

Cuando se usa azufre elemental como agente de sulfuración, puede ser deseable usar un catalizador básico, por ejemplo, hidróxido de sodio o una amina orgánica, preferiblemente una amina heterocíclica (p. ej., la morfolina).

Los detalles de los procedimientos de sulfuración son bien conocidos por los expertos en la técnica.

15 Independientemente de la manera en que se preparen, los alquilfenoles sulfurados útiles para la preparación de los detergentes sobrebásicos generalmente comprenden un diluyente y alquilfenoles sin reaccionar, y generalmente contienen de 2 a 20% en masa, preferiblemente 4 a 14% en masa, y lo más preferiblemente 6 a 12% en masa, de azufre en base a la masa del alquilfenol sulfurado.

20 Como se indicó anteriormente, la expresión "fenol" como se emplea en esta memoria incluye los fenoles que se han modificado por reacción química con, por ejemplo, un aldehído, y los fenoles condensados con una base de Mannich.

Los aldehídos con los que se pueden modificar los fenoles incluyen, por ejemplo, el formaldehído, el propionaldehído y el butiraldehído. El aldehído preferido es el formaldehído. Los fenoles modificados con aldehído adecuados para su uso se describen en, por ejemplo, la patente US-A-5.259.967.

25 Los fenoles condensados con una base de Mannich se preparan mediante la reacción de un fenol, un aldehído y una amina. Los ejemplos de fenoles condensados con una base de Mannich adecuados se describen en la patente GB-A-2.121.432.

En general, los fenoles pueden incluir sustituyentes distintos de los mencionados anteriormente, a condición de que tales sustituyentes no desvirtúen significativamente las propiedades tensioactivas de los fenoles. Son ejemplos de tales sustituyentes los grupos metoxi y los átomos halógenos.

30 Los ácidos salicílicos usados según la invención pueden estar o no sulfurados, y pueden estar modificados químicamente y/o contener sustituyentes adicionales, por ejemplo, como se comentó anteriormente para los fenoles. También se pueden usar procedimientos similares a los descritos anteriormente para sulfurar un ácido salicílico sustituido con hidrocarbilo, y son bien conocidos por los expertos en la técnica. Típicamente, los ácidos salicílicos se preparan por carboxilación de fenóxidos mediante el procedimiento Kolbe-Schmitt y, en ese caso, generalmente se obtienen (normalmente en un diluyente) en mezcla con un fenol no carboxilado. 35

Los sustituyentes preferidos en los ácidos salicílicos solubles en aceite, a partir de los cuales se pueden derivar los detergentes sobrebásicos según la invención, son los sustituyentes representados por R en la exposición anterior sobre los fenoles. En los ácidos salicílicos sustituidos con alquilo, los grupos alquilo contienen ventajosamente 5 a 100, preferiblemente 9 a 30, especialmente 14 a 20, átomos de carbono.

40 Típicamente los ácidos sulfónicos usados según la invención se obtienen por sulfonación de hidrocarburos aromáticos sustituidos con hidrocarbilo, y especialmente sustituidos con alquilo, por ejemplo, los obtenidos por fraccionamiento de petróleo mediante destilación y/o extracción, o mediante alquilación de hidrocarburos aromáticos. Los ejemplos incluyen los obtenidos mediante la alquilación de benceno, tolueno, xileno, naftaleno, bifenilo o sus derivados halogenados, por ejemplo, clorobenceno, clorotolueno o cloronaftaleno. La alquilación de hidrocarburos aromáticos puede llevarse a cabo, en presencia de un catalizador, con agentes alquilantes que tienen de 3 a más de 45 100 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, las haloparafinas, las olefinas que se pueden obtener mediante deshidrogenación de parafinas, y las poliolefinas, por ejemplo, los polímeros de etileno, propileno y/o buteno. Los ácidos alquilaril-sulfónicos generalmente contienen de 7 a 100 o más átomos de carbono. Preferiblemente, contienen 16 a 80, ó 12 a 40 átomos de carbono por resto aromático sustituido con alquilo, dependiendo de la fuente de la que se obtienen. 50

Durante la neutralización de estos ácidos alquilaril-sulfónicos para proporcionar sulfonatos, en la mezcla de reacción también se pueden incluir solventes hidrocarbonados y/o aceites diluyentes, así como promotores y agentes de control de la viscosidad.

55 Otro tipo de ácido sulfónico que se puede usar según la invención comprende los ácidos sulfónicos de alquilfenol. Tales ácidos sulfónicos se pueden sulfurar. Estén o no sulfurados, se cree que estos ácidos sulfónicos tienen

propiedades tensioactivas comparables a las de los ácidos sulfónicos, en lugar de propiedades tensioactivas comparables a las de los fenoles.

5 Los ácidos sulfónicos adecuados para uso según la invención también incluyen los ácidos alquil-sulfónicos, tales como los ácidos alquenil-sulfónicos. En tales compuestos el grupo alquilo adecuadamente contiene 9 a 100, ventajosamente 12 a 80, especialmente de 16 a 60, átomos de carbono.

10 Los ácidos carboxílicos que se pueden usar según la invención incluyen los ácidos mono y dicarboxílicos. Los ácidos monocarboxílicos preferidos son los que contienen 1 a 30, especialmente 8 a 24, átomos de carbono. (Donde en esta memoria descriptiva se indica el número de átomos de carbono de un ácido carboxílico, el(los) átomo(s) de carbono en el(los) grupo(s) carboxílico(s) está(n) incluido(s) en ese número. Los ejemplos de ácidos monocarboxílicos son el ácido iso-octanoico, el ácido esteárico, el ácido oleico, el ácido palmítico y el ácido behénico. El ácido iso-octanoico, si se desea, se puede usar en forma de la mezcla de isómeros de ácidos de C₈ comercializada por Exxon Chemicals bajo el nombre comercial "Cekanoic". Otros ácidos adecuados son aquellos con sustitución terciaria en el átomo de carbono α y los ácidos dicarboxílicos con más de 2 átomos de carbono que separan los grupos carboxílicos. Además, también son adecuados los ácidos dicarboxílicos con más de 35, por ejemplo 36 a 100 átomos de carbono. Los ácidos carboxílicos insaturados pueden estar sulfurados. Aunque los ácidos salicílicos contienen un grupo carboxílico, para los propósitos de la presente invención se consideran como un grupo separado de tensioactivos, y no se considera que sean tensioactivos del tipo ácido carboxílico. (Aunque contienen un grupo hidroxilo, tampoco se considera que sean tensioactivos del tipo fenol).

20 Los ejemplos de otros tensioactivos que se pueden usar según la invención incluyen los siguientes compuestos y derivados de los mismos: ácidos nafténicos, especialmente ácidos nafténicos que contienen uno o más grupos alquilo, ácidos dialquilo-fosfónicos, ácidos dialquiltiofosfónicos y ácidos dialquilditiofosfóricos, alcoholes de alto peso molecular (preferiblemente etoxilados), ácidos ditiocarbámicos, tiofosfinas y dispersantes. Los tensioactivos de estos tipos son bien conocidos por los expertos en la técnica. También pueden ser adecuados para uso en la presente invención los tensioactivos del tipo fenol unido con un carboxilalquileo sustituido con hidrocarbilo, o los ésteres de dihidrocarbilo de ácidos dicarboxílicos de alquileo, estando el grupo alquileo sustituido con un grupo hidroxilo y un grupo ácido carboxílico adicional, o las moléculas poliaromáticas unidas con alquileo, comprendiendo los restos aromáticos de las cuales al menos un fenol sustituido con hidrocarbilo y al menos un carboxifenol; tales agentes tensioactivos se describen en la patente EP-A-708171.

30 Otros ejemplos de detergentes útiles en la presente invención son los fenatos de hidrocarbilo de metal alcalinotérreo, opcionalmente sulfurados, que se han modificado mediante ácidos carboxílicos tales como el ácido esteárico, como se describe por ejemplo en la patente EP-A-271262 (LZ-Adibis); y los fenolatos como se describe en la patente EP-A-750659 (Chevron).

35 También son adecuados para uso en la presente invención los compuestos metálicos sobrebasificados, preferiblemente los detergentes sobrebasificados de calcio, que contienen al menos dos grupos tensioactivos, tales como el fenol, el ácido sulfónico, el ácido carboxílico, el ácido salicílico y el ácido nafténico, que se pueden obtener por la fabricación de un material híbrido en donde dos o más grupos tensioactivos diferentes se incorporan durante el procedimiento de sobrebasificación.

40 Los ejemplos de materiales híbridos son una sal de calcio sobrebasificada de tensioactivos de fenol y ácido sulfónico; una sal de calcio sobrebasificada de tensioactivos de fenol y ácido carboxílico; una sal de calcio sobrebasificada de tensioactivos de fenol, ácido sulfónico y ácido salicílico; y una sal de calcio sobrebasificada de tensioactivos de fenol y ácido salicílico.

45 En el caso en que estén presentes al menos dos compuestos metálicos sobrebasificados, se pueden usar unas proporciones en masa adecuadas cualquiera, preferiblemente la proporción en masa a masa de un compuesto metálico sobrebasificado cualquiera a otro compuesto metálico sobrebasificado cualquiera está en el intervalo de 5:95 a 95:5; tal como de 90:10 a 10:90; más preferiblemente de 20:80 a 80:20; especialmente de 70:30 a 30:70; ventajosamente de 60:40 a 40:60.

50 Preferiblemente, el detergente híbrido incluye al menos 5% en masa de salicilato, más preferiblemente al menos 10% en masa de salicilato. Preferiblemente, el detergente híbrido incluye al menos 5% en masa de fenato. La cantidad de salicilato y fenato en el detergente híbrido se puede determinar usando técnicas bien conocidas por los expertos en la técnica, tales como cromatografía, espectroscopia y/o valoración. El detergente híbrido también puede incluir otros tensioactivos, tales como sulfonato, fenato sulfurado, tiofosfato, naftenato, o carboxilato soluble en aceite. El detergente híbrido puede incluir al menos 5% en masa de sulfonato. Los grupos tensioactivos se incorporan durante el procedimiento de sobrebasificación.

55 Los ejemplos particulares de materiales híbridos incluyen, por ejemplo, los descritos en las patentes WO-A-97/46643, WO-A-97/46644, WO-A-97/46645, WO-A-97/46646 y WO-A-97/46647.

Por una "sal de calcio sobrebasificada de tensioactivos" se indica un detergente sobrebasificado en donde los cationes metálicos de la sal metálica insoluble en aceite son esencialmente cationes calcio. En la sal metálica insoluble en aceite pueden estar presentes pequeñas cantidades de otros cationes, pero típicamente al menos 80,

más típicamente al menos 90, por ejemplo al menos 95% en moles de los cationes de la sal metálica insoluble en aceite son iones calcio. Los cationes distintos del calcio pueden provenir, por ejemplo, del uso de una sal tensioactiva en la fabricación del detergente sobrebasificado, en la que el catión es un metal distinto del calcio. Preferiblemente, la sal metálica del tensioactivo también es de calcio.

- 5 Preferiblemente, el TBN del detergente híbrido es al menos 300 mg de KOH/g, tal como al menos 330 mg de KOH/g, más preferiblemente al menos 350 mg de KOH/g, más preferiblemente al menos 400 mg de KOH/g, lo más preferiblemente en el intervalo de 400 a 600 mg de KOH/g, tal como hasta 500 mg de KOH/g, según se determina mediante la norma ASTM D2896.

- 10 Preferiblemente, la cantidad de detergente metálico sobrebasificado en el lubricante es al menos 0,5, preferiblemente en el intervalo de 5 a 50, más preferiblemente de 10 a 50% en masa, en base a la cantidad total de la composición lubricante.

Los detergentes metálicos sobrebasificados pueden estar o no borados, y típicamente se considera que el compuesto que aporta el boro, p. ej. el borato del metal, forma parte de la sobrebasificación. El detergente puede incluir, tanto un detergente no borado como un detergente borado.

- 15 Preferiblemente, los detergentes metálicos sobrebasificados tienen un contenido de cenizas sulfatadas de al menos 0,85% (según se determina mediante la norma ASTM D874), más preferiblemente al menos 1,0% e incluso más preferiblemente al menos 1,2%.

- 20 El detergente o los detergentes pueden incluir como componente sin reaccionar fenol y, si es así, la cuantía de fenol contribuye al contenido total de fenol presente en la composición lubricante de motor diesel de pistón tubular. Todo el fenol presente en la composición lubricante de motor diesel de pistón tubular puede proceder del detergente o los detergentes.

Preferiblemente, el aceite de motor de pistón tubular también incluye al menos un dispersante, un aditivo antidesgaste o un antioxidante.

Dispersantes

- 25 La composición lubricante de motor diesel de pistón tubular puede incluir al menos un dispersante. Un dispersante es un aditivo de la composición lubricante cuya función principal es mejorar la limpieza del motor.

- 30 Una clase notable de dispersantes son los "sin cenizas", lo que indica un material orgánico no metálico que sustancialmente no forma cenizas en la combustión, a diferencia de los materiales que contienen un metal, que forman cenizas por ello. Los dispersantes sin cenizas comprenden un hidrocarburo de cadena larga con una cabeza polar, derivándose la polaridad de la inclusión de, p. ej., un átomo de O, P o N. El hidrocarburo es un grupo oleófilo que confiere solubilidad en aceite con, por ejemplo, 40 a 500 átomos de carbono. De este modo, los dispersantes sin cenizas pueden comprender un soporte hidrocarbonado polímero soluble en aceite que tiene grupos funcionales que son capaces de asociarse con las partículas a dispersar.

- 35 Los ejemplos de dispersantes sin cenizas son las succinimidas, p. ej., el anhídrido de ácido poliisobuten-succínico, y los productos de condensación de poliaminas que pueden estar o no borados.

Si está presente, el dispersante preferiblemente está presente en una cantidad de 0,5 a 5% en masa en base a la cantidad total de la composición lubricante.

Aditivo antidesgaste

- 40 La composición lubricante de motor diesel de pistón tubular puede incluir al menos un aditivo antidesgaste. El aditivo antidesgaste puede ser metálico o no metálico, preferiblemente el primero.

- 45 Son ejemplos de aditivos antidesgaste las sales metálicas de ditiofosfato de dihidrocarbilo. En el ditiofosfato de dihidrocarbilo el metal puede ser un metal alcalino o alcalinotérreo, o aluminio, plomo, estaño, molibdeno, manganeso, níquel o cobre. Se prefieren las sales de cinc, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 1,5, preferiblemente 0,5 a 1,3% en masa en base a la masa total de la composición de aceite lubricante. Estas se pueden preparar de acuerdo con técnicas conocidas mediante formar en primer lugar un ácido ditiofosfórico de dihidrocarbilo (DDPA), normalmente mediante la reacción de uno o más alcoholes o un fenol con P_2S_5 y, luego, neutralizando con un compuesto de cinc el DDPA formado. Por ejemplo, se puede fabricar un ácido ditiofosfórico haciendo reaccionar mezclas de alcoholes primarios y secundarios. Alternativamente, se pueden preparar ácidos ditiofosfóricos múltiples que comprendan, tanto grupos hidrocarbilo que sean completamente secundarios, como grupos hidrocarbilo que sean completamente primarios. Para fabricar la sal de cinc se puede usar cualquier compuesto de cinc básico o neutro, pero lo más generalmente se emplean óxidos, hidróxidos y carbonatos. Frecuentemente, los aditivos comerciales contienen un exceso de cinc debido al uso de un exceso del compuesto de cinc básico en la reacción de neutralización.

Los ditiofosfatos de dihidrocarbilo de cinc preferidos son las sales solubles en aceite de los ácidos ditiofosfóricos de dihidrocarbilo, y se pueden representar mediante la siguiente fórmula:



- 5 donde R y R¹ pueden ser radicales hidrocarbilo iguales o diferentes que contienen de 1 a 18, preferiblemente 2 a 12 átomos de carbono, y que incluyen radicales tales como el radical alquilo, alqueno, arilo, arilalquilo, alcarilo y radicales cicloalifáticos. Como grupos R y R¹ son particularmente preferidos los grupos alquilo de 2 a 8 átomos de carbono. De este modo, los radicales pueden ser, por ejemplo, el radical etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, amilo, n-hexilo, i-hexilo, n-octilo, decilo, dodecilo, octadecilo, 2-etilhexilo, fenilo, butilfenilo, ciclohexilo, metilciclopentilo, propenilo, butenilo. Con el fin de obtener solubilidad en aceite, el número total de átomos de carbono en el ácido ditiofosfórico (es decir, en R y R¹) generalmente es 5 o más. Por lo tanto, el ditiofosfato de dihidrocarbilo de cinc puede comprender ditiofosfatos de dialquilo de cinc.

Si está presente, el aditivo antidesgaste preferiblemente está presente en una cantidad de 0,10 a 3,0% en masa, en base a la cantidad total de la composición lubricante.

Antioxidantes

- 15 La composición lubricante de motor diesel de pistón tubular puede incluir al menos un antioxidante. El antioxidante puede ser amínico o fenólico. Como ejemplos de aminas se puede mencionar las aminas aromáticas secundarias, tales como las diarilaminas, por ejemplo las difenilaminas en donde cada grupo fenilo está sustituido con alquilo, con un grupo alquilo que tiene 4 a 9 átomos de carbono. Como ejemplos de antioxidantes se pueden mencionar los fenoles impedidos, incluyendo los monofenoles y bisfenoles.
- 20 Preferiblemente, si está presente, el antioxidante se proporciona en la composición en una cantidad de hasta 3% en masa, en base a la cantidad total de la composición lubricante.

Si fueran necesarios se puede proporcionar otros aditivos, tales como depresores del punto de fluidez, antiespumantes, inhibidores de herrumbre de metales, depresores del punto de fluidez y/o demulsificantes.

- 25 Las expresiones "soluble en aceite" o "dispersable en aceite", como en esta memoria se emplean no indican necesariamente que los compuestos o aditivos sean solubles, disolubles, miscibles o susceptibles de ser suspendidos en todas las proporciones en el aceite. Sin embargo, ello sí indica que, por ejemplo, son solubles o dispersables establemente en aceite en suficiente medida para ejercer el efecto pretendido en el entorno en donde el aceite se emplea. Por otra parte, si se desea, la incorporación adicional de otros aditivos también puede permitir la incorporación de niveles más altos de un aditivo particular.

- 30 Las composiciones lubricantes de esta invención comprenden unos componentes individuales (es decir, separados) definidos que pueden o no permanecer siendo químicamente iguales, antes y después de la mezcla.

- Puede ser deseable, aunque no esencial, preparar uno o más paquetes o concentrados de aditivos que comprendan los aditivos, por lo que los aditivos se pueden añadir al aceite de viscosidad lubricante simultáneamente para formar la composición de aceite lubricante. La disolución del(de los) paquete(s) de aditivos en el aceite lubricante se puede facilitar mediante solventes y mediante mezcla acompañada de calentamiento suave, pero esto no es esencial.
- 35 Típicamente, el(los) paquete(s) de aditivos se formula(n) 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 se combina(n) el(los) paquete(s) de aditivos con una cantidad predeterminada de base lubricante.

- 40 De este modo, los aditivos 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, en base al paquete de aditivos, de por ejemplo 2,5 a 90, preferiblemente 5 a 75, lo más preferiblemente 8 a 60% en masa de aditivos en las proporciones apropiadas, siendo el resto aceite base.

Típicamente, las formulaciones finales pueden contener aproximadamente 5 a 40% en masa del(de los) paquete(s) de aditivos, siendo el resto aceite base.

45 Ejemplos

La presente invención se ilustra, pero de ninguna manera se limita, mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

- Los siguientes ejemplos usaron un ensayo de desprendimiento de agua por centrifugación que evalúa la capacidad de un aceite para desprender el agua de una mezcla de ensayo preparada con aceite y agua. El ensayo usó una centrífuga Alfa Laval MAB103B 2.0 acoplada a una bomba peristáltica Watson Marlow. La centrífuga se selló con 2 litros de agua. Se hizo una medición de la cantidad de sedimentos formados en la centrífuga durante el ensayo. El ensayo se llevó a cabo a 87°C. Las cantidades previamente medidas de agua y el aceite de ensayo se mezclaron entre sí y luego se hicieron pasar a través de la centrífuga a una velocidad de 2 litros/min. El ensayo se prolongó

durante una hora y media, dejando que la mezcla pasara a través de la centrífuga aproximadamente 10 veces. Se pesó la centrífuga, antes y después del ensayo. La composición lubricante de motor diesel de pistón tubular de mala calidad produjo una cantidad mayor de sedimentos en el sistema de centrifugación.

- 5 Se prepararon unos aceites de motor de pistón tubular (TPEO, siglas del inglés “Trunk Piston Engine Oil”) que tenían un TBN de aproximadamente 40. Los TPEO se sometieron al ensayo de desprendimiento de agua por centrifugación. En la Tabla 1 se muestran a continuación los detalles de los TPEO y los resultados de los ensayos.

TABLA 1

Ejemplo	Referencia	1	2
Co-aditivos (% en masa)	16	16	16
Aceite lubricante (% en masa)	75,5	82,3	80,94
Base lubricante bright stock (% en masa)	8,5	-	-
PIB 2225 (% en masa)	-	1,7	-
PIB 450 (% en masa)	-	-	3,06
TBN	41,17	40,46	40,63
IV	104	105	104
Sedimentos (g)			
Cubeta	4	8	5
Tapa	3	0	0
Disco superior	1	0	0
Distribuidor y disco	37	4	28
Sedimentos totales (g)	45	12	33

PIB = poliisobutileno (peso molecular medio numérico dado).

- 10 Los resultados muestran que los Ejemplos 1 y 2, que contenían PIB y no contenían base lubricante bright stock, se comportan mejor en el ensayo de desprendimiento de agua que el Ejemplo de Referencia que contenía base lubricante bright stock, pero no contenía PIB.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- El uso de un poliisobutileno de peso molecular medio numérico en el intervalo de 400 a 8.000 y que tiene una viscosidad cinemática a 100°C en el intervalo de 50 a 50.000 mm²/s, como un aditivo que constituye 1-25% en masa de una composición lubricante de motor diesel de pistón tubular para reducir la formación de sedimentos en la centrífuga de un motor diesel de pistón tubular cuando la composición está lubricando el motor durante su funcionamiento.
- 2.- El uso según la reivindicación 1, en donde la composición incluye menos de 0,5% en masa de base lubricante bright stock.
- 10 3.- El uso según la reivindicación 2, en donde la composición incluye menos de 0,1% en masa de base lubricante bright stock.
- 4.- El uso según la reivindicación 1, en donde la composición está sustancialmente exenta de base lubricante bright stock.
- 5.- El uso según la reivindicación 1, en donde la composición no contiene base lubricante bright stock.
- 15 6.- El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el peso molecular medio numérico del poliisobutileno está en el intervalo de 900 - 8.000.
- 7.- El uso según la reivindicación 6, en donde el peso molecular medio numérico del poliisobutileno está en el intervalo de 1.000 a 6.000.
- 8.- El uso según la reivindicación 7, en donde el peso molecular medio numérico del poliisobutileno está en el intervalo de 1.300 a 5.000.
- 20 9.- El uso según la reivindicación 8, en donde el peso molecular medio numérico del poliisobutileno está en el intervalo de 1.500 a 2.225.
- 10.- El uso según la reivindicación 9, en donde la viscosidad cinemática a 100°C del poliisobutileno está en el intervalo de 200 - 6.000 mm²/s.
- 25 11.- El uso según la reivindicación 10, en donde la viscosidad cinemática a 100°C del poliisobutileno está en el intervalo de 630 - 5.000 mm²/s.
- 12.- El uso según la reivindicación 11, en donde la viscosidad cinemática a 100°C del poliisobutileno está en el intervalo de 2.000 - 5.000 mm²/s.
- 13.- El uso según la reivindicación 12, en donde la viscosidad cinemática a 100°C del poliisobutileno está en el intervalo de 3.000 - 4.500 mm²/s.
- 30 14.- El uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el TBN de la composición es 30 o mayor.
- 15.- El uso según la reivindicación 14, en donde el TBN es 35 o mayor.
- 16.- El uso según la reivindicación 15, en donde el TBN es 45 o mayor.
- 17.- El uso según la reivindicación 16, en donde el TBN es 50 o mayor.