

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 608 805**

51 Int. Cl.:

C10M 169/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.01.2014** **E 14150317 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016** **EP 2765179**

54 Título: **Lubricación de motor marino**

30 Prioridad:

07.02.2013 EP 13154467

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

17.04.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DODD, JAMES y
BRADLEY-SHAW, JOSHUA

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 608 805 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

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a la lubricación de un motor marino de pistón tubular para un motor marino de encendido por compresión (diesel) de cuatro tiempos de velocidad media.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los motores marinos de pistón tubular en general utilizan fuel-óleo pesado para navegar en alta mar. El fuel-óleo pesado es la fracción más pesada de la destilación del petróleo y comprende una compleja mezcla de moléculas que incluye hasta el 15% de asfaltenos, definida como la fracción de la destilación del petróleo que es insoluble en un exceso de hidrocarburos alifáticos (por ejemplo heptano) pero que es soluble en disolventes aromáticos (por ejemplo tolueno).

15 Los asfaltenos pueden entrar en el lubricante del motor como contaminantes ya sea a través del cilindro o de las bombas de combustible y los inyectores, y la precipitación de asfaltenos puede ocurrir a continuación, manifestada en el motor en forma de "pintura negra" o "lodo negro". La presencia de tales depósitos carbonosos en la superficie del pistón puede actuar como una capa aislante que puede ocasionar la formación de grietas que se propagan a continuación a través del pistón. Si una grieta se desplaza a través del pistón, los gases de combustión calientes puede entrar en el cárter, provocando posiblemente una explosión del cárter.

20 Por lo tanto, es muy deseable que los aceites para motores de pistón tubular ("TPEO's") impidan o inhiban la precipitación de asfaltenos, un problema que se vuelve más agudo cuando el aceite de viscosidad lubricante tiene un alto contenido en saturados. La técnica anterior describe maneras de hacer esto, incluyendo la utilización de detergentes de carboxilato de metal. Véase por ejemplo, WO 2008/128656, WO 2010/115594 y WO 2010/115595.

25 La técnica, sin embargo, no se ocupa en sí misma de la influencia del diluyente presente en los aditivos sobre el problema de la precipitación de asfaltenos a niveles de saturados más elevados en el aceite de viscosidad lubricante en un TPEO.

30 SUMARIO DE LA INVENCION

Es en la actualidad que se encontró sorprendente que, cuando el aceite diluyente en un aditivo ácido anhídrido carboxílico polialquénil tiene mayor que o igual al 90% de saturados y menor que o igual al 0,03% de azufre, un TPEO hecho del mismo y que incluye un aditivo detergente hidroxibenzoato, tiene mejora del rendimiento de dispersión de asfaltenos cuando el aceite de viscosidad lubricante en el TPEO es un aceite de alto contenido en saturados.

40 Por lo tanto, un primer aspecto de la invención es un método de preparación de la composición del aceite de lubricación de un motor marino de pistón tubular para un motor marino de encendido por compresión de cuatro tiempos de media velocidad que comprende mezclar (A) un aditivo lubricante, en una cantidad menor, que comprende un metal sobre-basificado sustituido con hidrocarbilo detergente hidroxibenzoato dispersado en el diluyente y (B) un aditivo que comprende un ácido anhídrido carboxílico polialquénil sustituido como ingrediente activo dispersado en un aceite diluyente que es un aceite de base que contiene mayor que o igual al 90% de saturados y menor que o igual al 0,03% de azufre con (C) un aceite de viscosidad lubricante en una cantidad mayor que comprende un 60% en masa de un aceite de base que contiene mayor que o igual al 90% de saturados y menor que o igual al 0,03% de azufre.

50 Un segundo aspecto de la invención es la composición del aceite de lubricación de un motor marino de pistón tubular para un motor marino de cuatro tiempos de encendido por compresión de velocidad media obtenible por el método del primer aspecto de la invención en el que todo el diluyente de (A) contiene mayor que o igual al 90% de saturados y menor que o igual al 0,03% de azufre; todo el diluyente de (B) contiene mayor que o igual al 90% de saturados y menor que o igual al 0,03% de azufre; y todo el aceite de viscosidad de lubricación (C) es el aceite de base del Grupo II, III, IV o V.

55 Un tercer aspecto de la invención es el uso de la composición del aceite de lubricación del motor marino de pistón tubular para un motor marino de encendido por compresión de cuatro tiempos de velocidad media, para mejorar, o proporcionar de forma similar, la manipulación de asfaltenos durante la operación del citado motor, alimentado por un fuel-óleo pesado, y su lubricación mediante la composición, en comparación con la operación análoga cuando el diluyente aditivo es un aceite de base del Grupo I.

Un cuarto aspecto de la invención es un método de operación de un motor marino de encendido por compresión de velocidad media de pistón tubular que comprende

- 5 (i) hacer una composición del aceite de lubricación mediante el método del primer aspecto de la invención;
 (ii) alimentar el motor con un fuel-óleo pesado; y
 (iii) lubricar el cárter del motor con la citada composición del aceite de lubricación.

10 Un quinto aspecto de la invención es un aditivo lubricante que comprende (B) tal como se define en el primer aspecto de la invención, en combinación con (A) tal como se define en el primer aspecto de la invención, en el que todo el diluyente para (A) y todo el diluyente para (B) contiene mayor que o igual al 90% de saturados y menor que o igual al 0,03% de azufre.

15 En esta memoria, las siguientes palabras y expresiones, siempre y cuando se usa, tienen los significados atribuidos a continuación:

- 20 “ingredientes activos” o “(a.i.)” se refiere a material aditivo que no es diluyente o disolvente;
 “comprendiendo” o cualquier otra palabra similar especifica la presencia de características, etapas o números enteros o componentes, pero no excluye la presencia o adición de una o más de otras características, pasos, números enteros, componentes o grupos de los mismos; las expresiones “consiste en” o “consiste esencialmente en” o similares, pueden estar comprendidos dentro de “comprende” o similares, en el que “consiste esencialmente en” permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente las características de la composición a la que se aplica;
 “cantidad principal” significa 50% en masa o más de una composición; preferiblemente 60 % en masa o más de una composición; más preferiblemente 70% en masa o más de una composición;
 25 “cantidad menor” significa menos del 50% en masa de una composición; preferiblemente menos del 40% en masa de una composición; más preferiblemente menos del 30% en masa de una composición;
 “TBN” significa el número base total medido según ASTM D2896.

30 Además en esta memoria:

- “contenido de calcio” es como se mide según ASTM 4951;
 “contenido en fósforo” es como se mide según ASTM D5185;
 “contenido en cenizas sulfatadas” es como se mide según ASTM D874;
 35 “contenido en azufre” es como se mide según ASTM D2622;
 “KV 100” significa viscosidad cinemática a 100° C según ASTM D445.

40 También, se entenderá que diversos componentes utilizados, esencialmente así como de forma óptima y habitualmente, pueden reaccionar en condiciones de formulación, almacenamiento o utilización y que la invención también proporciona el producto obtenible u obtenido como resultado de cualquiera de tales reacciones.

Además, se entiende que cualquier cantidad superior e inferior, límites de rango y relación establecidos en este documento se pueden combinar de forma independiente.

45 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Las características de la invención en sus diversos aspectos, siempre y cuando sean aplicables, se describirán ahora en más detalle a continuación.

50 (A) ADITIVO DETERGENTE METÁLICO SOBRE-BASIFICADO

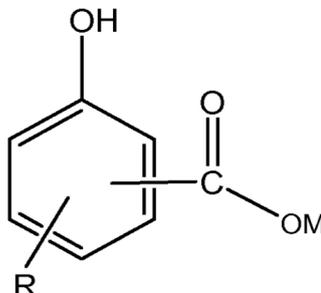
Un detergente metálico es un aditivo basado en metales llamados “jabones”, es decir sales metálicas de compuestos orgánicos ácidos, denominados a veces como agentes tensoactivos. En general constan de un cabezal polar con una cola hidrófoba larga. Los detergentes metálicos sobre-basificados, que comprenden detergentes metálicos neutralizados como la capa exterior de una base de metal (por ejemplo carbonato) micela, se pueden proporcionar mediante la inclusión de grandes cantidades de base metálica por reacción de un exceso de una base metálica, tal como un óxido o hidróxido, con un gas ácido tal como dióxido de carbono.

55 En la presente invención, los detergentes metálicos sobre-basificados (A) son de hidroxibenzoato metálico de hidrocarbilo sustituido sobre-basificado, preferiblemente detergentes de salicilato de hidrocarbilo sustituido.

60 “Hidrocarbilo” significa un grupo o radical que contiene átomos de carbono e hidrógeno y que está unido al resto de la molécula a través de un átomo de carbono. Puede contener heteroátomos, es decir átomos que no sean carbono e hidrógeno, siempre y cuando no alteren esencialmente la naturaleza del hidrocarburo y las características del

grupo. Como ejemplos de hidrocarbilos, se pueden citar alquilos y alqueniros. El hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo de metal sobre basificado típicamente tiene la estructura que se muestra:

5



en la que R es un grupo hidrocarbilo alifático ramificado o lineal 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 bencénico. 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; se prefiere de forma especial el calcio. 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 polivalente, se representa de forma fraccionada en la fórmula anterior.

15

Los ácidos hidroxibenzoicos se preparan normalmente mediante carboxilación, por el proceso de Kolbe-Schmitt, de fenóxidos, y en este caso, se obtendrá generalmente (normalmente en un diluyente), en una mezcla con fenol descarboxilado. Los ácidos hidroxibenzoicos pueden ser no sulfurados o sulfurados, y pueden ser modificados químicamente y/o contener sustituyentes adicionales. Los procesos para sulfurar un ácido hidroxibenzoico sustituido con hidrocarbilo son bien conocidos para los expertos en la técnica y se describen, por ejemplo, en el documento 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 de 5 a 100, preferiblemente de 9 a 30, especialmente de 14 a 24 átomos de carbono.

25

El término "sobre-basificado" se utiliza generalmente para describir detergentes metálicos en los que la relación del número de equivalentes del resto del metal con el número de equivalentes del resto de ácido es mayor que uno. El término "infra-basificado" se utiliza para describir detergentes metálicos en los que la relación de equivalentes de resto del metal al resto de ácido es mayor que 1, y hasta aproximadamente 2.

30

Por una "sal de calcio sobre-basificado de tensoactivos" se entiende un detergente sobre-basificado en el cual los cationes metálicos de la sal de metal insoluble en aceite son esencialmente cationes de calcio. Cantidades pequeñas de otros cationes pueden estar presentes en la sal de metal insoluble en aceite, pero normalmente al menos 80, más normalmente al menos 90, por ejemplo al menos 95, % en moles de los cationes en la sal de metal insoluble en aceite son iones de calcio. Los cationes distintos del calcio pueden derivarse, por ejemplo, del uso en la fabricación del detergente sobre-basificado de una sal tensoactiva en la que el catión es un metal distinto del calcio. Preferiblemente, la sal de metal del tensoactivo es también de calcio.

35

Detergentes metálicos sobre-basificados carbonatados comprenden típicamente nanopartículas amorfas. Además, hay descripciones de materiales de nanopartículas que comprenden carbonatos en las formas cristalinas de calcita y vaterita.

40

La basicidad de los detergentes se puede expresar como un número de base total (TBN). El número de base total es la cantidad de ácido necesario para neutralizar toda la basicidad del material sobre-basificado. El TBN se puede medir utilizando ASTM estándar D2896 o un procedimiento equivalente. El detergente puede tener un TBN bajo (es decir un TBN menor de 50), un TBN medio (es decir de 50 a 150) o un TBN alto (es decir un TBN mayor que 150, tal como de 150-500). En esta invención, se utiliza el Índice de Basicidad. El Índice de Basicidad es la proporción molar de base total a base jabón en el detergente sobre-basificado. El Índice de Basicidad del detergente (A) en la invención esta preferiblemente en el intervalo de 1 a 8, más preferiblemente de 3 a 8, tal como de 3 a 7, tal como de

50

3 a 6. El Índice de Basicidad puede ser por ejemplo mayor que 3.

Los hidroxibenzoatos sustituidos con hidrocarbilo de metal sobre-basificado se pueden preparar mediante cualquiera de las técnicas empleadas en la técnica. Un método general es el siguiente:

- 5 1. Neutralización de ácido hidroxibenzoico sustituido con hidrocarbilo con un exceso molar de base metálica para producir un complejo de metal hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo ligeramente sobre-basificado, en una mezcla disolvente que consta de un hidrocarburo volátil, un alcohol y agua;
- 10 2. Carbonatación para producir carbonato de metal dispersado coloidalmente seguido de un período posterior a la reacción;
3. Eliminación de sólidos residuales que no se dispersan coloidalmente; y
4. Separación para eliminar los disolventes del proceso.

15 Los hidroxibenzoatos sustituidos con hidrocarbilo de metal sobre-basificado se pueden hacer ya sea por un proceso de lotes discontinuo o un proceso de sobrebasificación continuo.

20 La base de metal (por ejemplo hidróxido metálico, óxido metálico o alcóxido metálico) preferiblemente cal (hidróxido cálcico), se pueden cargar en una o más etapas. Las cargas pueden ser iguales o pueden ser diferentes, así como las cargas de dióxido de carbono que les siguen. Cuando se añade una carga adicional de hidróxido de calcio, el tratamiento con dióxido de carbono de la etapa previa no necesita completarse. A medida que avanza la carbonatación, el hidróxido disuelto se convierte en partículas de carbonato coloidales dispersadas en la mezcla de disolvente de hidrocarburo volátil y aceite de hidrocarburo no volátil.

25 La carbonatación se puede efectuar en una o más etapas en un intervalo de temperaturas de hasta la temperatura de reflujo de 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 suben las temperaturas, y opcionalmente luego se reducen, pueden preceder a otras etapas de carbonatación.

30 El disolvente de hidrocarburo volátil de la mezcla de reacción es preferiblemente un hidrocarburo aromático normalmente líquido que tiene un punto de ebullición no mayor que 150°C aproximadamente. Se han encontrado hidrocarburos aromáticos que ofrecen ciertas ventajas, por ejemplo mejora de las tasas de filtración, y ejemplos de disolventes adecuados son el tolueno, xileno y etilbenceno.

35 El alcohol es preferiblemente metanol aunque se pueden utilizar otros alcoholes como el etanol. La correcta elección de la relación del alcohol a los disolventes de hidrocarburos, y el contenido de agua de la mezcla de reacción inicial, son importantes para obtener el producto deseado.

40 El aceite se puede añadir a la mezcla de reacción; si es así, los aceites adecuados incluyen aceites de hidrocarburos, particularmente aquellos de origen mineral. Los aceites que tienen viscosidades de 15 a 30 mm²/s a 38°C son muy adecuados.

45 Después del tratamiento final con dióxido de carbono, la mezcla de reacción se calienta normalmente a una temperatura elevada, por ejemplo por encima de 130°C, para eliminar los materiales volátiles (agua y cualquier alcohol e hidrocarburo disolvente restante). Cuando la síntesis se completa, el producto bruto es turbio como resultado de la presencia de sedimentos en suspensión. Se clarifica mediante, por ejemplo, filtración o centrifugación. Estas medidas se pueden utilizar antes, o en un punto intermedio, o después de la eliminación del disolvente.

50 Los productos se utilizan como una dispersión diluyente (o aceite). Si la mezcla de reacción contiene aceite insuficiente para mantener una solución de aceite después de la eliminación de los volátiles, se debe añadir más aceite. Esto puede ocurrir antes, en un punto intermedio, o después de la eliminación del disolvente.

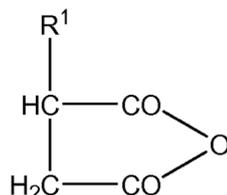
55 Preferiblemente, el disolvente utilizado para (A) comprende un material base que contiene mayor que o igual a un 90% de saturados y menor que o igual a un 0,03% de azufre. (A) puede contener hasta un 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 o 90% en masa o más (tal como todos) de dicho material base. Un ejemplo de dicho material base es un material base del Grupo II.

(B) Ácido anhídrido carboxílico con sustitución de polialqueno

60 El anhídrido puede constar al menos de 1 a 7, tal como 1,5 a 5, de % en masa de la composición de aceite lubricante. Preferiblemente consta de 2 a 5, por ejemplo de 3 a 5 de % en masa.

El anhídrido puede ser mono o poli-carboxílico, preferiblemente di-carboxílico. El grupo polialqueno tiene preferiblemente de 8 a 400, tal como de 8 a 100, átomos de carbono.

La fórmula general de ejemplos de anhídridos se puede representar como



donde R^1 representa un grupo polialqueno lineal o ramificado de C_8 a C_{100} :

El resto de polialqueno puede tener un peso molecular promedio en número desde 200 a 3.000, preferiblemente de 350 a 950.

Los hidrocarburos o polímeros adecuados empleados en la formación de los anhídridos de la presente invención para generar los restos de polialquenos incluyen homopolímeros, interpolímeros o hidrocarburos de bajo peso molecular. Una familia de tales polímeros comprende polímeros de etileno y/o al menos una C_3 a C_{28} alfa-olefinas que tiene la fórmula $H_2C=CHR^1$ en la que 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 instauración carbono-carbono, preferiblemente un alto grado de instauración terminal etenilideno. Preferiblemente, tales polímeros contienen interpolímeros de etileno y al menos una alfa-olefinas 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 más preferiblemente todavía de 1 a 2 átomos de carbono. Por lo tanto, los monómeros y co-monómeros útiles de alfa-olefinas 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 mezclas de los mismos (por ejemplo, mezclas de propileno y buteno-1, y similares). Ejemplos de tales polímeros son 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 algunos terminales y/o instauración interna. Los polímeros preferidos son copolímeros insaturados de etileno y propileno y etileno y buteno-1. Los interpolímeros pueden contener una cantidad menor, por ejemplo, 0,5 a 5% en moles de un C_4 a C_{18} comonómero de diolefina no conjugado. Sin embargo, se prefiere que los polímeros comprendan solamente homopolímeros de alfa-olefinas, interpolímeros de comonómeros de alfa-olefinas e interpolímeros de etileno y comonómeros de alfa-olefinas. El contenido molar de etileno de los polímeros empleados está preferiblemente en el intervalo de 0 a 80%, y más preferiblemente de 0 a 60%. Cuando se emplean propileno y/o buteno-1 como comonómero(s) con etileno, el contenido de etileno de tales copolímeros es más preferiblemente entre 15 y 50%, aunque pueden estar presentes mayores o menores contenidos de etileno.

Estos polímeros se pueden preparar mediante polimerización de monómeros de alfa-olefinas, o mezclas de monómeros de alfa-olefinas, o mezclas que comprenden etileno y al menos un monómero de alfa-olefinas de C_3 a C_{28} , en presencia de un sistema catalizador que comprende al menos un metaloceno (por ejemplo, un compuesto de metal ciclopentadienilo de transición) y un compuesto de alumoxano. Utilizando este proceso, un polímero en el que un 95% o más de las cadenas poliméricas poseen terminales de tipo no saturación de etenilideno puede proporcionarse. El porcentaje de cadenas poliméricas que muestran no saturación de etenilideno se puede determinar mediante análisis espectroscópico FTIR, valoración, o C^{13} NMR. Interpolímeros de este último tipo se pueden caracterizar mediante la fórmula $POLY-C(R^1)=CH_2$ en la que R^1 un alquilo C_1 a C_{26} , preferiblemente alquilo C_1 a C_{18} , más preferiblemente alquilo C_1 a C_8 , y más preferiblemente alquilo C_1 a C_2 , (por ejemplo, metilo o etilo) y en el que POLY representa la cadena polimérica. La longitud de cadena del grupo alquilo R^1 variará dependiendo del comonómero(s) seleccionado para utilizar en la polimerización. Una cantidad menor de las cadenas del polímero puede contener etileno terminal, es decir, vinilo, no saturación, es decir $POLY-CH=CH_2$, y una parte de los polímeros pueden contener monoinsaturación interna, por ejemplo $POLY-CH(R^1)$, en el que R^1 es como se ha definido anteriormente. Estos interpolímeros insaturados terminalmente se pueden preparar mediante la conocida química de los metalocenos y también se pueden preparar como se describe en Patente de EE. UU. números 5.498.809; 5.663.130; 5.705.577; 5.814.715; 6.022.929 y 6.030.930.

Otra clase útil de polímeros es la de los polímeros preparados mediante polimerización catiónica de isobutano,

5 estireno y similares. Polímeros comunes de esta clase incluyen poli-isobutanos obtenidos mediante polimerización de una corriente de C₄ de refinería que tiene un contenido en buteno de aproximadamente 35 a aproximadamente 75% en masa, y un contenido en isobuteno de aproximadamente 30 a aproximadamente 60% en masa, en presencia de un catalizador ácido de Lewis, tal como tricloruro de aluminio o trifluoruro de boro. Una fuente preferida de monómero para producir poli-n-butenos es la de las corrientes de alimentación de petróleo como el Refinado II. Estos productos de alimentación se describen en la técnica tal como en la Patente de EE. UU. n° 4.952.739. El poli-isobutileno es la cadena principal, el más preferido de la presente invención porque es fácilmente disponible mediante polimerización catiónica a partir de corrientes de buteno (por ejemplo, utilizando los catalizadores AlCl₃ o BF₃). Tales poli-isobutilenos contienen generalmente no saturación residual en cantidades de aproximadamente un doble enlace etilénico por cadena polimérica, colocados a lo largo de la cadena.

15 Una realización preferente utiliza poli-isobutileno preparado a partir de una corriente de isobutileno puro o una corriente de Refinado I para preparar polímeros de isobutileno reactivos con olefinas de vinilideno terminal. Preferiblemente, estos polímeros, se refiere a la alta reactividad del poliisobutileno (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 tales polímeros se describe, por ejemplo, en la Patente de EE. UU. n° 4.152.499. HR-PIB es conocido y HR-PIB está disponible comercialmente bajo los nombres comerciales de Glissopal™ (de BASF) y Ultravis™ (de BP-Amoco).

20 Los polímeros de poli-isobutileno que pueden ser empleados se basan generalmente en una cadena de hidrocarburos de 400 a 3.000. Los métodos para producir poli-isobutileno son conocidos. El poli-isobutileno puede hacerse operativo por halogenación (por ejemplo cloración), por reacción térmica "eno", o por injerto de radicales libres utilizando un catalizador (por ejemplo peróxido), como se describe a continuación.

25 Para producir (B) el hidrocarburo o polímero principal puede hacerse operativo, con restos que producen anhídrido carboxílico de forma selectiva en sitios de no saturación carbono-carbono en las cadenas de polímero o de hidrocarburos, o de forma aleatoria a lo largo de cadenas utilizando cualquiera de los tres procesos mencionados anteriormente o combinaciones de los mismos, en cualquier secuencia.

30 Los procesos para la reacción de los hidrocarburos poliméricos con carboxílico no saturado, anhídridos y la preparación de derivados a partir de tales compuestos se describen en las Patentes de EE. UU. números 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 EP 0 382 450 B1; CA-1.335.895 y GB-A-1.440.219. El polímero o hidrocarburo se pueden funcionalizar, con restos anhídridos de ácido carboxílico por reacción del polímero o hidrocarburo bajo condiciones que dan como resultado la adición de restos funcionales o agentes, es decir, ácido, anhídrido, a las cadenas de polímero o hidrocarburo principalmente en los sitios de no saturación carbono-a-carbono (también referido como no saturación etilénica u olefínica) utilizando la activación asistida halogénica (por ejemplo cloración) de proceso o la reacción térmica "eno".

40 La activación selectiva se puede llevar a cabo mediante halogenación, por ejemplo, cloración o bromación del polímero α -olefina insaturada hasta aproximadamente 1 a 8% en masa, preferiblemente de 3 a 7% en masa de cloro o bromo, basado en el peso del polímero o hidrocarburo, haciendo pasar cloro o bromo a través del polímero a una temperatura de 60 a 250°C, preferiblemente 110-160°C, por ejemplo, de 120 a 140°C, durante aproximadamente 0,5 a 10, preferiblemente de 1 a 7 horas. El polímero halogenado o hidrocarburo (en adelante cadenas principales) se hace reaccionar con suficiente reactivo monoinsaturado capaz de añadir el número requerido de restos funcionales a la cadena principal, por ejemplo, reactivo carboxílico monoinsaturado, de 100 a 250°C, normalmente alrededor de 180°C a 235°C, durante aproximadamente 0,5 a 10, por ejemplo, de 3 a 8 horas, de tal manera que el producto obtenido contendrá el número de moles deseado del reactivo carboxílico monoinsaturado por mol de las cadenas principales halogenadas. Alternativamente, la cadena principal y el reactivo carboxílico monoinsaturado se mezclan y calientan al tiempo que se añade cloro al material caliente.

45 Aunque la cloración normalmente ayuda a incrementar la reactividad de iniciar polímeros de olefina con reactivo de activación monoinsaturado, no es necesario con alguno de los polímeros o hidrocarburos contemplados para utilizar en la presente invención, en particular aquellos polímeros preferidos o hidrocarburos que poseen un alto contenido de enlace terminal y reactividad. Preferiblemente, por lo tanto, la cadena principal y el reactivo de funcionalidad monoinsaturado, (reactivo carboxílico), se ponen en contacto a temperatura elevada para provocar que tenga lugar una reacción "eno" inicial térmica. Las reacciones "eno" son conocidas.

50 Las cadenas principales de hidrocarburo o polímero se pueden funcionalizar mediante la unión aleatoria de restos funcionales a lo largo de las cadenas de polímero mediante una variedad de métodos. Por ejemplo, el polímero, en solución o en forma sólida, se puede injertar con el reactivo carboxílico monoinsaturado, como se ha descrito

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 260°C, preferiblemente de 120 a 240°C. Preferiblemente, el injerto de radicales libres iniciado se lleva a cabo en una solución de aceite mineral lubricante que contiene, por ejemplo, del 1 al 50% en masa, preferiblemente del 5 al 30% en masa del polímero basado en la solución de aceite total inicial.

Los iniciadores de radicales libres que se pueden utilizar son los peróxidos, hidroperóxidos, y compuestos azoicos, preferiblemente aquellos que tienen un punto de ebullición mayor que 100°C y se descomponen térmicamente dentro del intervalo de temperatura de injerto para proporcionar radicales libres. Representantes de estos iniciadores de radicales libres son azobutironitrilo, 2,5-dimetilhex-3-eno-2, el peróxido de 5-bis-terc-butilo y peróxido de dicumene. El iniciador, cuando se usa, por lo general se utiliza en una cantidad de entre 0,005% y 1% en peso basado en el peso de la solución de mezcla de reacción. Típicamente, el material reactivo carboxílico monoinsaturado antes mencionado y el iniciador de radicales libres se utilizan en un intervalo de relaciones en peso de aproximadamente 1,0:1 a 30:1, preferiblemente 3:1 a 6:1. El injerto se lleva a cabo preferiblemente en una atmósfera inerte, tal como bajo inertización con nitrógeno. El polímero injertado resultante se caracteriza por tener ácido carboxílico (o derivado) restos unidos aleatoriamente a lo largo de las cadenas de polímero: en el bien entendido de, por supuesto, que algunas de las cadenas de polímero permanecen sin injertar. El injerto de radical libre que se ha descrito anteriormente se puede utilizar para los otros polímeros y los hidrocarburos de la presente invención.

Los reactivos monoinsaturados preferidos que se utilizan para funcionalizar la cadena principal comprenden material de ácido mono y dicarboxílico, es decir, el ácido, o el ácido de material derivado, incluyendo (i) monoinsaturados de C₄ a C₁₀ de ácido dicarboxílico en el que (a) los grupos carboxilo son vicinil, (es decir, situados en átomos de carbono adyacentes) y (b) al menos uno, preferiblemente ambos, de dichos átomos de carbono son parte de dicha no saturación mono; (ii) derivados de (i) tales como anhídridos o C₁ a C₅ monoalcohol derivado o diésteres de (i); (iii) monoinsaturados C₃ a C₁₀ de ácido monocarboxílico en el que el doble enlace carbono-carbono está conjugado con el grupo carboxilo, es decir, de estructura -C=C-CO-; y (iv) derivados de (iii) tal como C₁ a C₅ alcohol derivado mono o diésteres de (iii). Las mezclas de materiales carboxílicos monoinsaturados (i) - (iv) también se pueden utilizar. Tras la reacción con la cadena principal, la monoinsaturación del reactivo carboxílico monoinsaturado se convierte en saturada. Así, por ejemplo, el anhídrido maleico se convierte en anhídrido succínico, y el ácido acrílico se convierte en ácido propiónico cadena principal sustituida. Ejemplos de tales reactivos carboxílicos monoinsaturados son el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido maleico, anhídrido maleico, el ácido cloromaleico, anhídrido cloromaleico, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico, el ácido cinámico, y alquilo inferior (por ejemplo, C₁ a alquilo C₄) ésteres de ácidos de los anteriores, por ejemplo, maleato de metilo, fumarato de etilo y fumarato de metilo.

Para proporcionar la funcionalidad requerida, el reactivo carboxílico monoinsaturado, preferiblemente anhídrido maleico, normalmente se utilizará en una cantidad que varía desde aproximadamente una cantidad equimolar a aproximadamente % de exceso sobre 100 en masa, preferiblemente de 5 a 50% de exceso en masa, basado en los moles de polímero o hidrocarburo. El exceso sin reaccionar del reactivo carboxílico monoinsaturado puede eliminarse del producto final dispersante mediante, por ejemplo, extracción, usualmente al vacío, si se requiere.

El diluyente utilizado para (B) es un material base que contiene mayor que o igual al 90% de saturados y menos que o igual al 0,03% de azufre. Un ejemplo de dicho material base es un material base del Grupo II.

ACEITE DE VISCOSIDAD LUBRICANTE (C)

Los aceites lubricantes pueden variar la viscosidad desde aceites minerales destilados ligeros hasta aceites lubricantes pesados. Generalmente, la viscosidad del aceite varía de 2 a 40 mm²/s, medida a 100°C.

Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino, aceite de manteca de cerdo); aceites de petróleo líquidos e hidrorefinados, aceites minerales tratados con disolvente o tratados con ácido de los parafínicos, nafténicos y tipos mixtos parafínicos-nafténicos. Los aceites de viscosidad lubricante derivados del carbón o pizarra también sirven como aceites base útiles.

Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites de hidrocarburos y aceites de hidrocarburos halo-sustituídos tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (por ejemplo, polibutilenos, polipropilenos, copolímeros propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos)); alquilbencenos (por ejemplo, dodecibencenos, tetradecibencenos, didonibencenos, di(2-etilhexil)bencenos); polifenilos (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, polifenoles alquilados); y ésteres de difenilo alquilados y sulfuros de difenilo alquilado y los derivados, análogos y homólogos de los mismos.

- 5 Los polímeros de óxido de alquileo e interpolímeros 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 se ejemplifican mediante polímeros polioxialquilenos preparados por polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, y los ésteres de alquilo y arilo de polímeros de polioxialquileo (por ejemplo, metil-poliiso-propileno glicol éter que tiene un peso molecular de 1000 o difenil éter de polietilen-glicol que tiene un peso molecular de 1000 a 1500); y ésteres de mono y policarboxílicos de los mismos, por ejemplo, los desterré de ácido acético mezclados C₃-C₈ de ésteres de ácidos grasos y C₁₃ diéster de ácido Oxo de tetraetilenglicol.
- 10 Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácidos succínicos de alquilo y alqueno de ácidos succínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido linoleico dímero, ácido malónico, ácidos alquimalónicos, ácidos alquencil malónicos) con una variedad de alcoholes (por ejemplo, alcohol butílico, alcohol hexilo, alcohol de dodecilo, 2-etilhexil alcohol, etilenglicol, monoéter dietilenglicol, propilenglicol). Ejemplos específicos de dichos ésteres incluyen adipato de dibutilo, di(2-etilhexil) sebacato, di-n-hexil fumarato, sebacato de dioctilo, azelato de diisooctilo, azelato de diisododecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, el diéster 2-etilhexilo de ácido linoleico dímero, y el éster complejo formado por reacción de un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.
- 15 Los ésteres útiles como aceites sintéticos incluyen también aquellos hechos a partir de C₅ a C₁₂ ácidos monocarboxílicos y polioles y poliésteres tales como neopentil glicol, trimetilpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.
- 20 Aceites basados en silicio tales como los aceites de polialquil-, poliaril-, polialcoxi- o poliariloxisilicona y aceites de silicato comprenden otra clase útil de lubricantes sintéticos; tales aceites incluyen silicato de tetraetilo, silicato de tetraisopropilo, silicato de tetra-(2-etilhexil), silicato de tetra-(4-metil-2-etilhexil), silicato de tetra-(p-terc-butil-fenil), disiloxano de hexa-(4-metil-2-etilhexil), poli (metil) siloxanos y poli (metilfenil) siloxanos. Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo (por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, éster de dietilo de ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos poliméricos.
- 25 Los aceites sin refinar, refinados y vueltos a refinar se pueden utilizar en 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 pizarra obtenido directamente de operaciones de retorta; aceite del petróleo obtenido directamente de la destilación; o aceite de éster obtenido directamente de una esterificación y utilizado sin tratamiento adicional sería un aceite sin refinar. Los aceites refinados son similares a los aceites no refinados excepto en 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 ácido o base, filtración y percolación son conocidas para los expertos en la técnica. Los aceites vueltos a refinar son obtenidos por proceso similares a aquellos utilizados para proporcionar aceites refinados pero empezando con aceite que ya ha sido utilizado en el servicio. Dichos aceites vueltos a refinar son también conocidos como aceites recuperados o reprocesados y con frecuencia se someten a técnicas de procesos adicionales utilizando técnicas para eliminar aditivos gastados y productos de descomposición del aceite.
- 30 La publicación del American Petroleum Institute (API) "Licencia de aceite de motor y sistema de certificación", Departamento de Servicios de Industria, decimocuarta edición, diciembre de 1996, anexo 1 de diciembre de 1998 clasifica los aceites base de la siguiente manera:
- 35 a) los aceites de base Grupo I contienen menor que el 90 por ciento de saturados y/o mayor que el 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.
- 40 b) los aceites base del Grupo II contienen mayor que o igual al 90 por ciento de saturados y menor 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.
- 45 c) los aceites base del Grupo III contienen más de o igual al 90 por ciento de saturados y menos de o igual al 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor que o igual a 120 usando los métodos especificados en la Tabla E-1.
- 50 d) los aceites base del Grupo IV son polialfaolefinas (PAO).
- 55 e) los aceites base del Grupo V incluyen todos los demás materiales base no incluidos en los Grupos I, II, III o IV.
- 60 Los métodos analíticos para los aceites base se tabulan a continuación:

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

5 La presente invención abarca los aceites anteriores que contienen mayor que o igual al 90% de saturados y menor que o igual al 0,03% de azufre como el aceite de viscosidad lubricante, por ejemplo, Grupo II, III, IV o V. También incluyen materiales base derivados de hidrocarburos sintetizados mediante el proceso de Fischer-Tropsch. En el proceso de Fischer-Tropsch, se genera primero el gas de síntesis que contiene monóxido de carbono e hidrógeno (o "singas") y luego se convierte en hidrocarburos utilizando un catalizador de Fischer-Tropsch. Estos hidrocarburos normalmente requieren procesamiento adicional con el fin de ser útiles como un aceite de base. Por ejemplo, pueden, mediante métodos conocidos en la técnica, ser hidroisomerizados; hidrocraqueados e hidroisomerizados; desparafinados; o hidroisomerizados y desparafinados. El gas de síntesis puede, por ejemplo, obtenerse a partir de un gas tal como gas natural u otros hidrocarburos gaseosos por reformado con vapor, cuando el material base puede ser denominado como conversión de gas a líquido ("GTL") de aceite de base; o a partir de la gasificación de la biomasa, cuando el material base puede ser denominado como biomasa a líquido ("BTL" o "BMTL") de aceite de base; o de la gasificación del carbón, cuando el material base puede ser denominado como carbón a líquido ("CTL") de aceite de base.

10 Preferiblemente, el aceite de viscosidad lubricante en esta invención contiene un 60% en masa o más de dichos materiales de base. Puede contener 70, 80 o 90 % en masa o más de dicho material de base o una mezcla de los mismos. El aceite de viscosidad lubricante puede ser sustancialmente todo de dicho material de base o una mezcla de los mismos.

15 Puede ser deseable, aunque no esencial, preparar uno o más paquetes de aditivos o concentrados que comprenden aditivos, por lo que los aditivos (A) y (B) pueden ser añadidos simultáneamente al aceite de viscosidad lubricante (C) para formar el TPEO.

20 Las formulaciones finales de un aceite de motor de pistón tubular pueden contener típicamente 30, preferiblemente 10 a 28, más preferiblemente 12 a 24, % en masa del paquete(s) de aditivos, siendo el resto el aceite de viscosidad lubricante. El aceite de motor de pistón tubular puede tener un TBN de composición (utilizando ASTM D2896) de 20 a 60, o 30 a 55. Por ejemplo, puede ser de 40 a 55 o de 35 a 50. Cuando el TBN es alto, por ejemplo, 45-55, la concentración de (A) puede ser mayor. Cuando el TBN es bajo, por ejemplo 30 a menos de 45, la concentración de (A) puede ser menor.

25 La tasa de tratamiento de los aditivos (A) y (B) contenidos en la composición de aceite lubricante puede por ejemplo estar en el intervalo de 1 a 2,5, preferiblemente de 2 a 20, más preferiblemente de 5 a 18, % en masa.

CO-ADITIVOS

30 La composición de aceite lubricante de la invención puede comprender aditivos adicionales, diferentes de y adicionales para (A) y (B). Tales aditivos adicionales pueden ser, por ejemplo incluir dispersantes sin cenizas, otros detergentes de metal, agentes antidesgaste tales como ditiofosfatos de dihidrocarbilo de zinc, antioxidantes y desemulsionantes.

EJEMPLOS

35 La presente invención se ilustra mediante, pero no limitada a los siguientes ejemplos.

COMPONENTES

Se utilizaron los siguientes componentes y aceites:

Componente (A):

40 Un conjunto de detergentes de salicilato cálcico sobrebasificado que comprende una mezcla de un detergente que tiene un índice de basicidad de 8,0 y un detergente que tiene un índice de basicidad de 3,0 donde los diluyentes fueron respectivamente SN 150 (Grupo I, como referencia), y varios materiales de base del Grupo II como los identificados en la tabla de resultados de más adelante.

Los detergentes fueron obtenidos mediante intercambio de disolvente entre el disolvente presente en la producción (por ejemplo xileno) y los diluyentes mencionados anteriormente.

Componente (B):

5 Un conjunto de anhídridos de poliisobuteno succínico ("PIBSA") derivados de un poliisobuteno que tiene un peso molecular promedio en número de 950, que comprende un 20% de diluyente en forma de SN 150 (Grupo I, como referencia) y varios materiales de base del Grupo II identificados en las tablas de RESULTADOS de más adelante.

Aceites de viscosidad lubricante (C):

10 Aceite I: un aceite base del Grupo I API conocido como XOM 600
Aceite II: un material base 600R del Grupo II API de Chevron

Fuel-óleo pesado:

15 Un fuel-óleo pesado, ISO-F-RMK 380.

LUBRICANTES

Una selección de los componentes anteriormente indicados se mezclaron con una proporción importante de aceite de viscosidad lubricante (C) para proporcionar una gama de lubricantes de motores marinos de pistón tubular. Algunos de los lubricantes son ejemplos de la invención; otros son ejemplos de referencia con fines comparativos.
20 Las composiciones de los lubricantes ensayados en cuanto a cada contenido de HFO se muestran en las tablas a continuación con el encabezamiento de "Resultados".

PRUEBAS

25 Dispersión de la luz

Los ensayos de lubricantes fueron evaluados por la capacidad de dispersión de los asfaltenos utilizando la dispersión de la luz de acuerdo con el "Método de Reflectancia de Haz Enfocado" ("FBRM"), que predice la aglomeración de asfalto y por lo tanto la formación de "lodo negro".

30 El método de ensayo FBRM se dio a conocer en el 7º Simposio Internacional de Ingeniería Naval, Tokio, 24-28 de octubre de 2005, y se publicó en "Los beneficios de detergentes de salicilato en aplicaciones TPEO con una variedad de materiales de base", en las Actas del Congreso. Detalles adicionales se dieron a conocer en el Congreso de CIMAC, Viena, 21-24 de mayo de 2007 y publicado en la "Reunión del desafío de los nuevos fluidos de base para la lubricación de motores marinos de velocidad media – un enfoque aditivo" en las Actas del Congreso. En este último documento se describe que utilizando el método FBRM es posible obtener resultados cuantitativos de la capacidad de dispersión del asfalto que predicen el funcionamiento para los sistemas lubricantes basados en aceites de base que contienen mayor que o menor que 90% de saturados, y mayor que o menor que 0,03% de azufre. Las predicciones del funcionamiento relativo obtenido a partir del FBRM fueron confirmadas por pruebas de motor en motores diesel marinos.

40 La sonda del FBRM consta de cables de fibra óptica a través de los cuales se desplaza el rayo láser para llegar al extremo de la sonda. En el extremo, una lente concentra el rayo láser en un pequeño punto. La lente se hace girar de tal manera que el haz enfocado escanea una trayectoria circular entre la ventana de la sonda y la muestra. A medida que las partículas fluyen más allá de la ventana cruzan la trayectoria escaneada, proporcionando una luz de retrodispersión a partir de las partículas individuales.
45

El rayo láser de escaneo viaja mucho más deprisa que las partículas; esto significa que las partículas son efectivamente estacionarias. A medida que el haz enfocado alcanza un borde de la partícula existe un incremento de la cantidad de luz retrodispersada; la cantidad disminuirá cuando el haz concentrado alcanza el otro borde de la partícula.
50

El instrumento mide el tiempo del aumento de la retrodispersión. El período de tiempo de retrodispersión de una partícula se multiplica por la velocidad de escaneo y el resultado es una longitud de la distancia o cuerda. Una longitud de la cuerda es una línea recta entre dos puntos cualquiera en el borde de una partícula. Esto se representa como una distribución de longitud de la cuerda, un gráfico de número de longitudes de cuerda (partículas) medidas como una función de las dimensiones de longitud de la cuerda en micras. Como las medidas se realizan en tiempo real las estadísticas de una distribución se pueden calcular y rastrear. El FBRM mide normalmente decenas de miles de cuerdas por segundo, lo que da como resultado una distribución de número de longitud-por-cuerda importante. El método proporciona una medida absoluta de la distribución del tamaño de partícula de las partículas de asfalto.
55
60

La Sonda de Reflectancia de Haz Enfocado (FBRM), modelo Lasentec D600L, fue suministrada por Mettler Toledo, Leicester, Reino Unido. El instrumento fue utilizado en una configuración para proporcionar una resolución de tamaño de partícula de 1 µm a 1 mm. los datos de FBRM se pueden presentar de varias maneras. Los estudios han sugerido que los recuentos por segundo se pueden utilizar como una determinación cuantitativa de la capacidad de dispersión del asfalteno. Este valor es una función tanto del tamaño promedio como del nivel de aglomerado. En esta aplicación, la tasa de recuento promedio (para todo el intervalo de tamaño) se controló utilizando un tiempo de medición de 1 segundo por muestra.

Las formulaciones de lubricantes de prueba se calentaron a 60°C y se agitaron a 400 rpm; cuando la temperatura alcanzó 60°C la sonda FBRM se insertó en la muestra y se tomaron medidas durante 15 minutos. Una parte alícuota del fuel-óleo pesado (10% de peso por peso) se introdujo en la formulación lubricante con agitación utilizando un agitador de cuatro palas (a 400 rpm). Se tomó un valor de los conteos promedio por segundo cuando la tasa de recuento había alcanzado un valor de equilibrio (normalmente durante la noche).

15 RESULTADOS

Dispersión de la luz

Los resultados de las pruebas FBRM se resumen en las siguientes tablas (Tablas 1 y 2).

20 En la Tabla 1, cada TPEO tenía un BN de 30 y comprendía 0,56% de salicilato cálcico de BI 8,0, 0,51% de salicilato cálcico de BI 3,0, 0,73% de un diluyente del Grupo I (para el detergente), y 0,03 de Zn.

TABLA 1

Ejemplo	PIBSA (% de materia activa)	PIBSA Diluyente y % de saturados	Aceite de viscosidad lubricante (C) (Grupo II)	Lasentec (Conteos)
1	4,00	RLOP 100/96	83,10	1894,94
2	4,00	Etro 4/96	83,10	1903,50
3	4,00	Nexbase 3043/95	83,10	2026,35
4	4,00	Durasyn 41/98	83,10	2144,54
5	4,00	Yubase 4/98	83,10	2222,15
6	4,00	Jurong 150/95	83,10	2862,79
7	4,00	Spectrasyn 4/98	83,10	2913,87
8	4,00	Priolube 3970/100	83,10	2982,07
Ref 1	4,00	SN 150/70	83,10	3233,67
Control 1	-	-	88,10	6793,31

25 Los resultados se dan en conteos de partículas en los que un valor más bajo indica un mejor rendimiento. El Control 1 (que carece de PIBSA) obtuvo el peor resultado. El Ref 1, utilizando PIBSA en un diluyente del Grupo I, dio un resultado mejor. Los mejores resultados fueron exhibidos por los ejemplos 1-8, cada uno de los cuales utilizó PIBSA en un alto diluyente saturado.

30 En la Tabla 2, cada TPEO tenía un BN de 40 y comprendía 0,75% de salicilato cálcico de B1 8,0, 0,68% de salicilato cálcico de B1 3,0, y 0,04 de Zn. El diluyente aditivo total fue 0,98% y era totalmente del Grupo I (SN 150) o totalmente de alta saturación (Jurong 150 o Chevron 100).

TABLA 2

Ejemplo	PIBSA (% materia activa)	Aceite de lubricación (C)	Lasentec (conteos)	
			Diluyente del Grupo I	Diluyente de alta saturación
Ref 2	0	84,10	7578,11	4027,04
9	0,80	83,10	8231,84	4096,64
10	1,60	82,10	6248,28	1544,63
11	2,40	81,10	3608,86	2338,28
12	3,20	80,10	2704,36	907,70

ES 2 608 805 T3

13	4,00	79,10	2395,59	484,70
14	4,80	78,10	1972,86	262,10

Los resultados muestran que el rendimiento mejora en general a medida que el PIBSA % materia activa aumenta, pero la mejora es mucho más significativa cuando el aditivo diluyente es un aceite de alta saturación.

5

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un método de preparación de una composición de aceite lubricante para un motor marino de pistón tubular para un motor marino de ignición por compresión de cuatro tiempos de velocidad media que consiste en mezclar (A) un aditivo lubricante, en una cantidad menor, que comprende un hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo de metal sobrebásificado dispersado en detergente diluyente y (B) un aditivo que comprende un anhídrido de ácido carboxílico sustituido por polialqueno como ingrediente activo dispersado en un aceite diluyente que es un material de base que contiene mayor que o igual al 90% de saturados y menor que o igual al 0,03% de azufre con (C) un aceite de viscosidad lubricante en una cantidad principal que comprende 60% en masa o más de un material base que contiene mayor que o igual al 90% de saturados y menor que o igual al 0,03% de azufre.
- 10 2.- El método de la reivindicación 1 en el que el metal es calcio.
- 15 3.- El método de la reivindicación 1 o 2 en el que el hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo es un salicilato.
- 4.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que el grupo hidrocarbilo tiene de 8 a 400, tal como de 12 a 100, especialmente de 16 a 64 átomos de carbono.
- 20 5.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que el material de base es un material de base del Grupo II, III, IV o V.
- 6.- El método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que el sustituyente polialqueno en (B) tiene de 8 a 400, tal como de 12 a 100, especialmente de 16 a 64 átomos de carbono.
- 25 7.- El método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que el sustituyente polialqueno en (B) tiene un peso molecular promedio numérico de 350 a 1.000, tal como de 500 a 1.000.
- 8.- El método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en el que el derivado de anhídrido de ácido carboxílico de polialqueno sustituido, (B), es un anhídrido succínico.
- 30 9.- El método como se reivindica en la reivindicación 8 en el que (B) es un anhídrido o ácido succínico poliisobuteno.
- 10.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en el que el diluyente en (A) comprende 50, o 60, % en masa o más de un material de base que contiene mayor que o igual al 90% de saturados y menor que o igual al 0,03% de azufre.
- 35 11.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el que la composición tiene un TBN de 20 a 60, tal como 25 a 55, utilizando ASTM D2896.
- 40 12.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en el que el material base en el aceite de viscosidad lubricante (C) es un material base del Grupo II, III, IV o V.
- 45 13.- Una composición de aceite de lubricación de motor marino de pistón tubular para un motor marino de ignición por compresión de cuatro tiempos de velocidad media obtenible mediante el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que todo el diluyente de (A) contiene mayor que o igual al 90% de saturados y menor que o igual al 0,03% de azufre; todo el diluyente de (B) contiene mayor que o igual al 90% de saturados y menor que o igual al 0,03% de azufre; y todo el aceite de viscosidad de lubricación (C) es un material base del Grupo II, III, IV o V.
- 50 14.- El uso de la composición de un aceite lubricante de motor marino de pistón tubular para un motor marino de ignición por compresión de cuatro tiempos de velocidad media como se define en la reivindicación 13 para proporcionar el manejo de asfaltenos durante el funcionamiento de dicho motor.
- 55 15.- El uso de la composición de un aceite lubricante de motor marino de pistón tubular para un motor marino de ignición por compresión de cuatro tiempos de velocidad media como se define en la reivindicación 13 para proporcionar el manejo de asfaltenos durante el funcionamiento de dicho motor, alimentado por un fuel-óleo pesado, y su lubricación mediante la composición, en comparación con la operación análoga cuando el aditivo diluyente es un material de base del Grupo I.
- 60 16.- Un método de funcionamiento de un motor marino de ignición por compresión de velocidad media de pistón tubular que comprende

(i) preparar una composición de aceite lubricante mediante el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12;

5 (ii) alimentar el motor con un fuel-óleo pesado; y

(iii) lubricar el cárter del motor con dicha composición de aceite de lubricación.

10 17.- Un aditivo lubricante (B) como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1, 6, 7, 8, o 9, en combinación o mezcla con un aditivo lubricante (A) como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que todo el diluyente para (A) y todo el diluyente para (B) contiene mayor que o igual al 90% de saturados y menor que o igual al 0,03% de azufre.